

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

CATALISE MICELAR ESPECÍFICA NUMA REAÇÃO DE ELIMINAÇÃO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

ADEMIR NEVES

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
ABRIL - 1980

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FI
NAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.
ORIENTADOR

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

Prof. Rosendo Augusto Yunes

PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Ph.D.

Lavinel G. Ionescu

PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.

A minha esposa Rosely e
minha filha Priscilla

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk Jose Nome Aguilera, por sua perspicaz e segura orientação, por seu constante apoio durante a elaboração deste trabalho;
- Ao Professor Lavinel G. Ionescu, pelas preciosas orientações para o bom desenvolvimento do trabalho;
- Aos colegas do Departamento de Química, pela sincera amizade e pelo grande espírito de compreensão e colaboração, que proporcionaram um ótimo ambiente para a realização deste trabalho;
- Ao CNPq e à Universidade Federal de Santa Catarina, que deram condições, sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

R E S U M O
=====

A reação da vitamina B₁₂S, gerada pela redução da aquocobalamina, com 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano resulta na formação de 2,2-bis(p-clorofenil) etilcobalamina complexo (B₁₂ - DDM). No complexo vitamina B₁₂ - DDM a parte hidrocarbônica está ligada ao átomo de cobalto por ligação σ , na sexta posição de coordenação.

Para valores de pH acima de 12,0, o complexo B₁₂ - DDM reage com o surfactante funcional, brometo de hexadecildimetil-2-hidroxietyl amônio formando vitamina B₁₂S e 1,1-bis(p-clorofenil)etileno. A vitamina B₁₂S formada é facilmente oxidada para aquocobalamina. A reação ocorre com a rápida formação inicial de um intermediário no qual o benzimidazol não está coordenado no cobalto. Por outro lado, em água e em soluções aquosas de brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS), a hidrólise do éster fosfato ligado a cadeia lateral do benzimidazol, na quinta posição de coordenação é a principal reação em solução.

Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem na presença de diferentes concentrações de CHEDAB, na faixa de $1,0 \times 10^{-3}$ até 4×10^{-2} M foram determinadas para diferentes valores de pH. Energias de ativação para diversas concentrações de surfactantes, na presença e ausência de tampão, foram calculados a partir de plotes de Arrhenius no intervalo de 25 a 40 °C.

O tratamento dos resultados experimentais obtidos com

CHEDAB foi feito de acordo com o Modelo da Troca Iônica (Quina, Chaimovich e colaboradores), obtendo-se uma boa coincidência entre teoria e resultados experimentais, exceto em baixas concentrações de surfactante.

A B S T R A C T
=====

The reaction of vitamin B₁₂, generated by the reduction of aquocobalamin, with 1-chloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane results in the formation of 2,2-bis(p-chlorophenyl) ethyl cobalamin (B₁₂ - DDM). In the vitamin B₁₂ - DDM complex, the hydrocarbon moiety is σ -bonded to the cobalt atom in the sixth coordination position.

At pH values higher than 12.0, in the presence of hexadecyldimethyl-2-hydroxyethyl ammonium bromide (CHEDAB), B₁₂ - DDM reacts with the functional surfactant forming vitamin B_{12s} and 1,1-bis(p-chlorophenyl) ethylene. The former is easily oxidized to aquocobalamin. Conversely, in water and in aqueous solutions of hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS), the hydrolysis of the phosphate ester linked to the benzimidazole side chain in the fifth coordination position is the main reaction.

Pseudo-first order rate constants in the presence of different concentrations of CHEDAB, in the range of 1.0×10^{-4} M to 4.0×10^{-2} M, were determined at different pH values. Activation energies at several surfactant concentrations, in the presence and absence of buffer, were calculated from Arrhenius plots in the 25 to 40 °C range.

Treatment of the experimental results obtained with CHEDAB according to the ion exchange theory (Quina, Chaimovich et al.) results in a good fitting between experiments and theory, except at low surfactant concentrations.

ÍNDICE GERAL
=====

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos e justificativas	1
1.2 - Propriedades químicas do complexo B ₁₂ - DDM..	2
1.3 - Catálise micelar	4
1.3.1 - Sistemas micelares como modelos para ca- tálise enzimática	9
1.3.2 - O tratamento de Berezin-Martinek e cola- boradores para reações de segunda ordem catalisadas por micelas	13
1.3.3 - O modelo de Romsted para reações entre substratos orgânicos e íons hidrófilos em sistemas micelares	18
1.3.4 - Modelo geral para reações bimoleculares catalisadas por micelas, desenvolvidas por Bunton	27
1.3.5 - A formulação de Shirahama para catálise em soluções micelares	32
1.3.6 - O modelo de Funasaki para efeitos micela- res sobre a cinética e o equilíbrio de reações químicas em soluções	37
1.3.7 - O modelo de troca iônica em soluções. O modelo de Quina-Cchaimovich	43
<u>CAPÍTULO II</u> - PARTE EXPERIMENTAL	54
2.1 - Cromatografia	54
2.2 - Instrumentação	55

2.3 - Materiais e métodos	55
2.3.1 - Síntese do composto 1-cloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano, DDM	57
2.3.2 - Síntese do composto 2,2,-bis (p-clorofenil) etilcobalamina (B ₁₂ - DDM)	60
2.3.3 - Obtenção dos dados cinéticos	63
<u>CAPÍTULO III</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
<u>CAPÍTULO IV</u> - CONCLUSÕES	103
BIBLIOGRAFIA	105

ÍNDICE DE FIGURAS
 =====

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Estrutura do complexo vitamina B ₁₂ - DDM	3
FIG. 2 - Espectros de absorção no UV-VIS do complexo B ₁₂ - DDM em meio ácido e em meio neutro	5
FIG. 3 - Relação entre a velocidade de reação e a concentração micelar a pH = 9 e 25 ⁰ C para 2,6-dinitrofenil fosfato e 2,4-dinitrofenil fosfato	12
FIG. 4 - Determinação gráfica das constantes de associação e constantes de velocidade de acordo com as equações (20) e (21)	19
FIG. 5 - Secção transversal de uma micela de dodecil-sulfato de sódio	21
FIG. 6 - Representação esquemática do perfil de concentração em torno da micela para um reagente hidrofóbico e um reagente iônico	34
FIG. 7 - Dependência de k_m/k_0 com a adição de um sal comum BI na ausência de tampão	51
FIG. 8 - Dependência do $\log(k_m/k_0)$ com $\log X _T$ na ausência de tampão	53
FIG. 9 - Espectros de absorção no UV em EtOH, dos compostos DDM e DDNU	59

FIG. 10 - Espectro de ressonância magnética nuclear do DDM	61
FIG. 11 - Espectros visível do complexo B ₁₂ - DDM e da vitamina B _{12b}	65
FIG. 12 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do complexo B ₁₂ - DDM em pH 12,77 para diferentes concentrações de CHEDAB	66
FIG. 13 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do complexo B ₁₂ - DDM, acompanhando a formação de B _{12b} e acompanhando a formação de DDNU	69
FIG. 14 - Espectro da complexão do complexo B ₁₂ - DDM com CHEDAB a pH = 7	72
FIG. 15 - Determinação da constante de ligação K do substrato B ₁₂ - DDM com o surfactante CHEDAB a pH = 7	74
FIG. 16 - Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do complexo B ₁₂ -DDM em soluções aquosas de surfactante CHEDAB 2 x 10 ⁻³ M como função do pH	78
FIG. 17 - Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do complexo B ₁₂ -DDM em soluções aquosas de surfactante CHEDAB 2,4 x 10 ⁻³ M como função do pH	79

- FIG. 18 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} - DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em $\text{pH} = 12,47$ 87
- FIG. 19 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} - DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em $\text{pH} = 12,77$ 88
- FIG. 20 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} - DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em $\text{pH} = 13,08$ 89
- FIG. 21 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} - DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em $\text{pH}'\text{s}$ 12,9; 12,43 e 11,9 90
- FIG. 22 - Variação da constante de velocidade experimental da decomposição do complexo B_{12} - DDM em presença de CHEDAB $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ como função da temperatura 97
- FIG. 23 - Variação da constante de velocidade experimental da decomposição do complexo B_{12} - DDM em presença de CHEDAB $3 \times 10^{-3} \text{ M}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ e $8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ como função da temperatura ... 98

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
<p>Tabela I - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 2×10^{-3} M a 30 °C e a diferentes pH's</p>	76
<p>Tabela II - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB $2,4 \times 10^{-3}$ M a 30°C e a diferentes pH's</p>	77
<p>Tabela III - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 11,9</p>	80
<p>Tabela IV - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 12,43</p>	81
<p>Tabela V - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 12,47</p>	82

Tabela VI	- Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30 ⁰ C e pH = 12,77	83
Tabela VII	- Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30 ⁰ C e pH = 12,9	84
Tabela VIII	- Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B ₁₂ -DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30 ⁰ C e pH = 13,08	85
Tabela IX	- Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 0,01 M a diferentes temperaturas e pH = 12,45	91
Tabela X	- Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 3 x 10 ⁻³ M a diferentes temperaturas e pH = 12,50	92
Tabela XI	- Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 3,0 x 10 ⁻³ M a diferentes temperaturas e pH = 12,77	93

Tabela XII - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 8×10^{-4} M a diferentes temperaturas e pH = 12,77	94
Tabela XIII - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B ₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB $1,0 \times 10^{-2}$ M a diferentes temperaturas e pH = 12,77	95
Tabela XIV - Parâmetros de ativação para a reação de eliminação do complexo B ₁₂ - DDM	96
Tabela XV - Valores de k_m/\bar{V} obtidos a partir da equação (118)	102

C A P Í T U L O I

=====

INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos e justificativas

Este trabalho teve como principal objetivo, estudar o efeito de micelas catiônicas, aniônicas, zwitteriônicas e funcionais numa reação de eliminação bimolecular. Visava-se uma reação catalisada especificamente por uma micela do tipo funcional. O substrato escolhido foi o complexo 2,2-bis(p-clorofenil)etilcobalamina (B_{12} - DDM), enquanto que os surfactantes utilizados foram o brometo de hexadecil-dimetil-2-hidroxi-etil amônio (CHEDAB), brometo de hexadecil-trimetil amônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS) e cloreto de lauril carnitina (LCC).

O presente trabalho pode ser justificado tendo-se em mente os seguintes fatos:

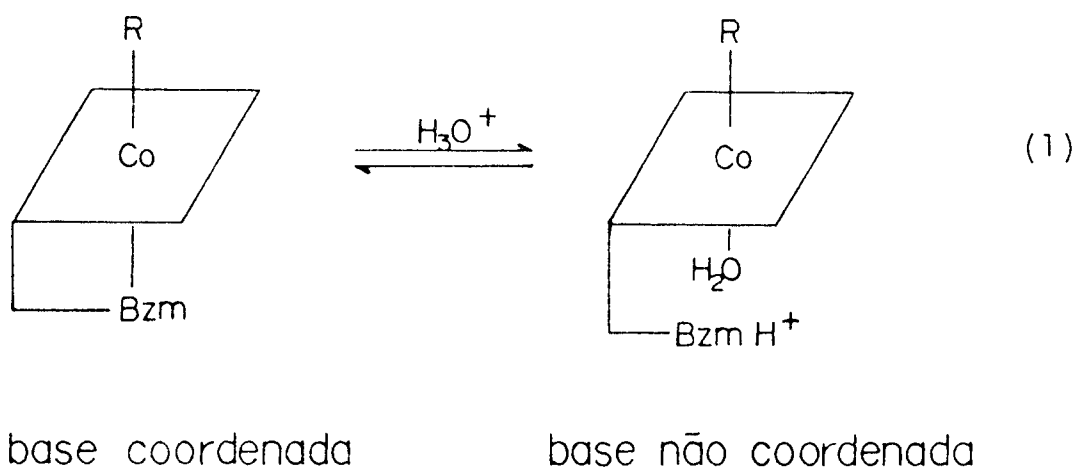
- I - Não existem exemplos de catálise micelar específica.
- II - As reações micelares em soluções líquidas homogêneas são de importância crucial para o entendimento de reações em sistemas biológicos.
- III - O complexo vitamina B_{12} - DDM é um produto formado pela interação da vitamina B_{12s} com DDM, o qual é um dos metabólitos do DDT em mamíferos e, portanto, o efeito de surfactantes na estabilidade deste composto pode nos

dar algumas informações acerca da participação de interfaces biológicas em possíveis mecanismos de desintoxificação.

A fim de um melhor entendimento de nossos objetivos, apresentar-se-á uma breve introdução sobre propriedades do complexo vitamina B₁₂ - DDM e alguns aspectos da química de surfactantes.

1.2 - Propriedades químicas do complexo B₁₂ - DDM

O complexo B₁₂ - DDM pertence à classe das alquilcobalaminas, sendo que a parte hidrocarbônica está ligada ao átomo cobalto, na sexta posição de coordenação através de uma ligação σ (Figura 1). As alquilcobalaminas em solução neutra possuem o ligante axial $\alpha,5,6$ -dimetilbenzimidazol coordenado com o cobalto, enquanto que em meio ácido ocorre a protonação do nitrogênio 3 do benzimidazol, trocando o ligante por uma molécula de água. ¹ (equação 1).



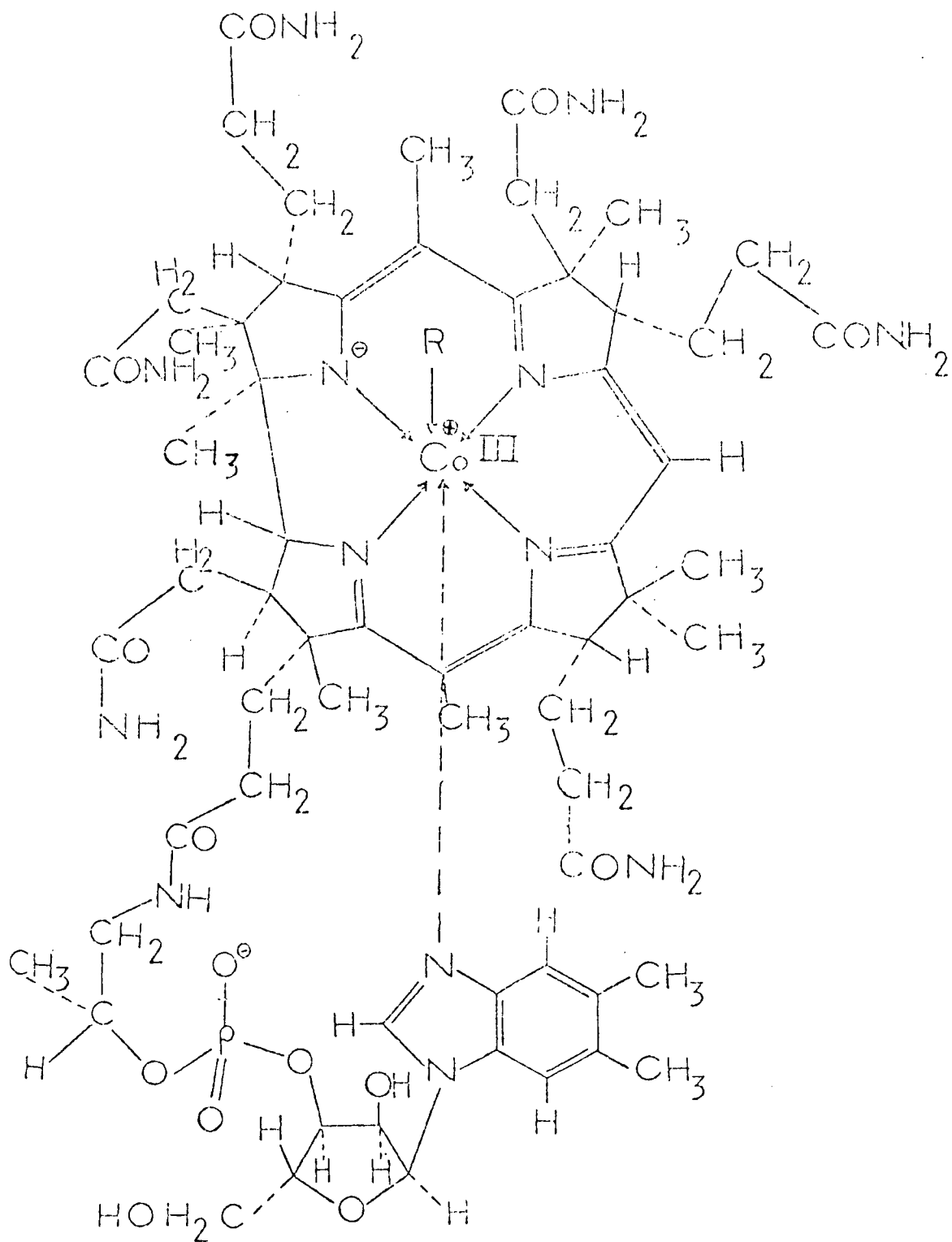


FIG. 1 - Estrutura do complexo vitamina B₁₂-DDM,
 onde $R = (pCl-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCH}_2^-$

Esta propriedade é característica das alquilcobalaminas, sendo que a forma "base coordenada" tem cor vermelha, enquanto que a "base não coordenada" caracteriza-se pela coloração amarela.

Os valores de pKa dependem da natureza do grupo R ligado ao átomo de cobalto. Assim as cobalaminas metil, etil, propil e butil possuem os valores de 2,72; 2,87; 3,81 e 3,93 respectivamente.^{2, 3} O valor de pKa para o complexo B₁₂ - DDM tem sido determinado espectroscopicamente em nossos laboratórios em trabalhos anteriores e apresenta o valor de 2,5.⁴ O espectro de absorção no UV-Visível mostra perfeitamente o complexo B₁₂ - DDM como um composto vitaminado do tipo alquilcobalamina (Figura 2). Assim, apresenta em 0,1N de HCl, forma "base não coordenada" com um λ_{\max} no visível em 458 nm, enquanto que em pH = 6,8, forma "base coordenada" com um λ_{\max} deslocado para 521 nm.⁴⁻⁷

1.3 - Catálise micelar

Nos últimos anos tem-se demonstrado um grande interesse em estudar os efeitos de agentes tenso-ativos em acelerar ou inibir as velocidades de um grande número de reações químicas.⁸⁻¹⁰

As micelas normais, as quais se formam em água, tem os grupos apolares no seu interior, enquanto que os grupos iônicos ou polares se acham localizados na parte exterior em contato com a água. No entanto, também podem se formar agregados na presença de solventes apolares tais como benzeno ou hexano,

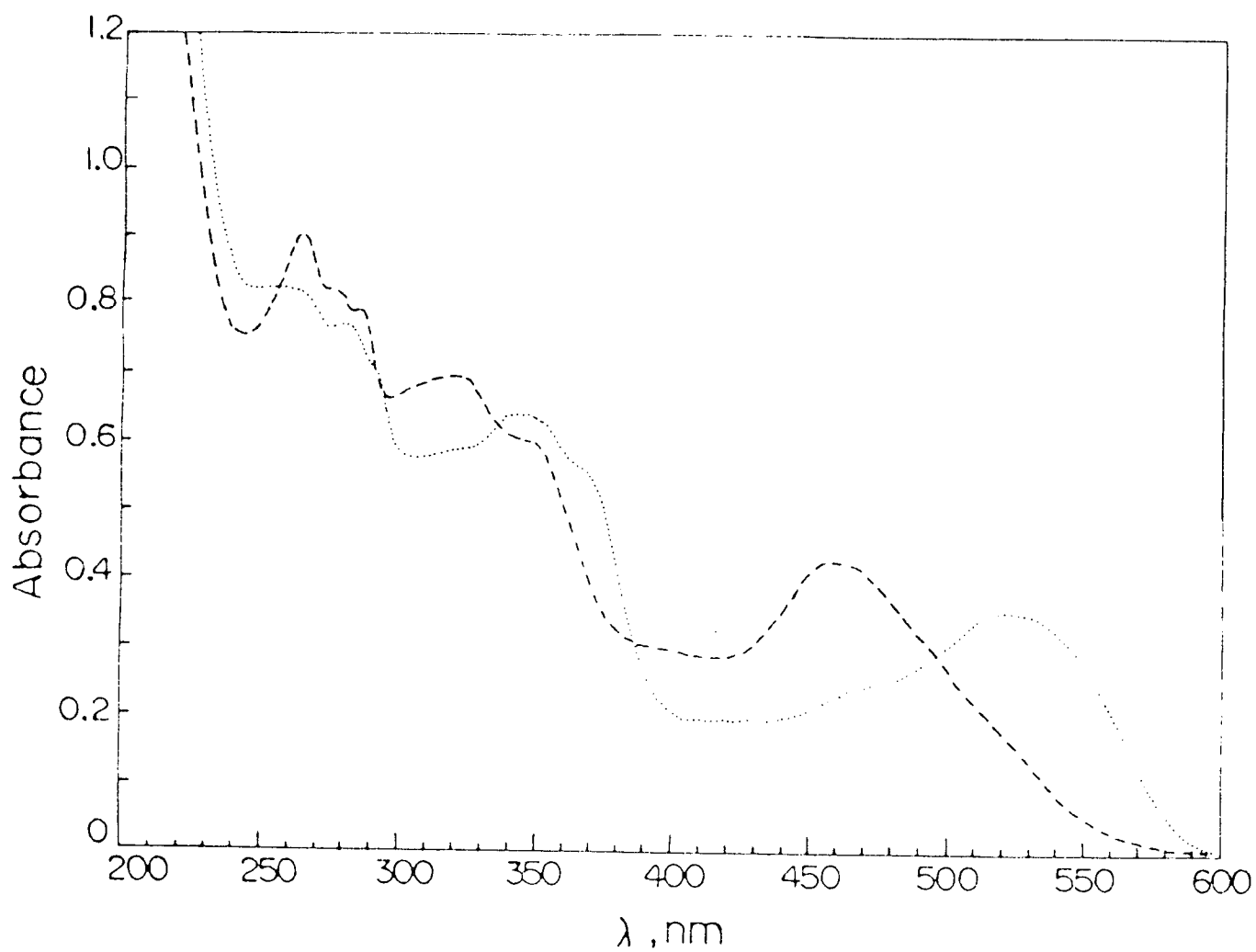


FIG. 2 - Espectros de absorção no UV-Vis do complexo B₁₂-DDM em meio ácido (---) e em meio neutro (...).

especialmente se uma pequena quantidade de água estiver presente. Estes agregados são muitas vezes descritos como micelas inversas, nas quais os grupos apolares estão em contato com o solvente e a parte polar está associada com a água no interior da micela. Embora o comportamento deste tipo de micela não esteja dentro dos objetivos deste trabalho, é importante ressaltar que as suas propriedades tem grande interesse.¹¹⁻¹⁹ Além disso, estas micelas são muitas vezes catalisadores efetivos para uma série de reações orgânicas e inorgânicas.¹¹ O modelo da pseudo-fase é o mais utilizado para a discussão de catálise ou inibição e nós o utilizamos aqui, embora teoricamente o modelo da ação das massas seja mais justificável. Este aspecto está criteriosamente discutido na referência 20. O uso de sistemas micelares como modelos para reações de catálise enzimática e interações hidrofóbicas tem estimulado vigorosamente a pesquisa na área de catálise micelar em reações orgânicas.

Embora, a estrutura grossa de sistemas micelares seja similar a das proteínas, a sua composição química é infinitamente menos complexa, o que permite uma melhor análise dos dados cinéticos. O aumento da velocidade ou a inibição de uma reação orgânica em soluções micelares surge das diferenças de velocidade de reação do substrato na fase micelar e na fase aquosa e da distribuição do substrato entre estas duas fases. Basicamente, consideramos as interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o substrato e o surfactante e em alguns casos modificações estruturais na água circunvizinha como fatores capazes de modificar a velocidade de reação. Considerando simplesmente interações eletrostáticas (Hartley, 1934) espera-se por

exemplo, que micelas catiônicas aumentem a velocidade de reação de ânions nucleofílicos com substratos não carregados, que a velocidade desta reação diminua na presença de micelas aniônicas e que micelas não aniônicas tenham pouco ou nenhum efeito sobre a velocidade. Este exemplo geral de efeito micelar tem sido observado para muitas reações ânion-molécula em soluções micelares.²¹⁻²⁹ No entanto, o fato de muitas vezes os resultados experimentais serem complexos, e não conduzirem às expectativas baseado puramente em considerações eletrostáticas, indica que tal explanação é mais do que uma simplificação. Na verdade, a especificidade de substrato tem sido observada em muitas reações orgânicas catalisadas por micelas.^{23,25,26,30,31} A especificidade de substrato, como no caso das reações de catálise enzimática, surge das diferenças na natureza e extensão da solubilização (ou seja, substrato-micela unidos), e dos diferentes graus de velocidade de reação do substrato nas fases micelar e aquosa. Os estudos mecanísticos sobre catálise micelar, tem como meta investigar a especificidade do substrato e o grau de aumento na velocidade de reação, bem como os outros fatores que influenciam na velocidade e portanto a magnitude da catálise.

Em se tratando de estudar aceleração ou inibição de velocidades de reações é necessário que se obtenha dados numa faixa razoável, acima e abaixo da CMC. A não existência de efeitos micelares sobre uma dada reação pode ser significativa, e não pode ser omitida. Além das precauções usuais utilizadas em experimentos de cinética é necessário que se examine cuidadosamente a influência de tampões e outros eletrólitos, visto que em muitos casos se observa inibição na velocidade de rea

ção. ³²⁻³⁴ Consequentemente é preferível evitar o uso de tam-pões e eletrólitos sempre que possível, ou usar a menor concentração possível sempre que o seu uso for necessário. Especial atenção deve ser tomada com a pureza dos surfactantes usados, visto que os surfactantes comercialmente disponíveis muitas vezes contêm materiais os quais podem atuar como catalisadores ou inibidores nas reações micelares ou não-micelares.

Na investigação quantitativa de interação e catálise micelar é importante se determinar independentemente a constante de equilíbrio para a formação do complexo substrato - micela e se possível elucidar a natureza do microambiente do substrato no agregado molecular.

A constante de associação K , tem sido determinada por filtração molecular na qual várias concentrações de detergentes aumentam ou diminuem a velocidade de passagem do substrato através de colunas de peneira molecular. ^{31, 33} Dos parâmetros V_g , V_i e V_o (os volumes da matriz-gel, do líquido estacionário e do líquido externo ou adicionado, respectivamente) e a partir de medidas do volume afluyente correspondendo a máxima concentração na banda que emerge, V_e , a constante de proporcionalidade k , entre o soluto absorvido por unidade de volume de matriz-gel e a concentração no equilíbrio do substrato monomérico no líquido, e a constante de peneira molecular, K_D , a equação (2) pode ser obtida, na qual K_D é a razão da concentração do substrato no líquido estacionário e aquele na fase externa

$$\frac{V_i}{V_e - V_o} = \frac{1}{k' \cdot K_D} + \frac{\bar{v}(K - 1) C_m}{k' \cdot K_D} \quad (2)$$

não micelar, C_m é a concentração de micelas na solução estoque em g/ml, \bar{v} é o volume específico parcial da molécula de detergente na micela, e k' é definido por

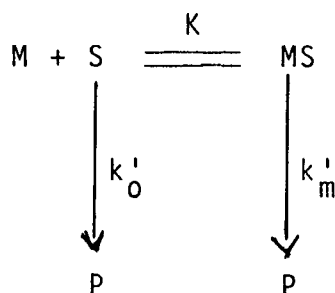
$$k' = \frac{k V_g + V_i}{V_i}$$

Se tem obtido plotes lineares de $V_i/(V_i - V_0)$ vs. C_m para uma série de solutos orgânicos, e a partir destes calculado a constante de associação K do substrato-micela.³¹ A determinação da constante de associação K , e a constante de inibição K_1 , permite pelo menos uma interpretação quantitativa do efeito da estrutura do substrato sobre a extensão e a natureza da complexação micelar e permite comparar a magnitude de constantes de associação para substratos em sistemas micelares, com aqueles em sistemas enzimáticos. A limitação quantitativa dos dados úteis até o presente não justifica qualquer generalização, mas tem sido muito úteis em investigações cinéticas.^{25, 33}

Considerando que diversos tratamentos tem sido utilizados para descrever o comportamento de reações químicas catalisadas por micelas, apresentar-se-á uma breve discussão das diferentes teorias.

1.3.1 - Sistemas micelares como modelos para catálise enzimática.

Reações catalisadas por micelas podem ser tratadas de maneira análoga as reações catalisadas por enzimas,³⁵



onde M é a micela, S o substrato, MS o complexo micela-substrato, e k'_0 e k'_m são respectivamente as constantes de velocidade para a formação de produto na fase aquosa e na fase micelar. A equação de velocidade para o esquema de reação acima descrito é dada por:

$$- \frac{d(|S| + |MS|)}{dt} = - \frac{d|S|_t}{dt} = \frac{d|P|}{dt} \quad (3)$$

e

$$\frac{d|P|}{dt} = k'_0 |S| + k'_m |MS| \quad (4)$$

onde $|S|_t$ é a concentração estequiométrica do substrato no tempo t . A constante de velocidade observada, k_ψ , para a formação de produtos, é dada por:

$$k_\psi = \frac{- \frac{d|S|_t}{dt}}{|S|_t} = k'_0 F_0 + k'_m F_m \quad (5)$$

onde F_0 e F_m são as frações de substrato não complexado e complexo. Muitas vezes para o processo de pseudo-primeira ordem $|M| \gg |MS|$ e F_m é constante. A constante de equilíbrio, K , pode ser expressa em termos de concentrações e também em termos das frações do substrato complexo e não complexo.

$$K = \frac{|MS|}{(|S|_t - |MS|) |M|} = \frac{F_m}{|M| \cdot (1 - F_m)} \quad (6)$$

a concentração de micelas $|M|$ é dada por:

$$|M| = \frac{C_T - CMC}{n} \quad (7a) \quad C_D = C_T - CMC \quad (7b)$$

onde C_D é a concentração total de surfactante na forma micelar, C_T é a concentração total do detergente CMC a concentração micelar crítica e n o número de agregação. Combinando as equações (5) e (6) e rearranjando, resulta

$$k_{\psi_m} = \frac{k'_0 + k'_m K |M|}{1 + K |M|} \quad (8a)$$

ou

$$k_{\psi_m} = \frac{k'_0 + k'_m K_S C_D}{1 + K_S C_D} \quad (8b)$$

usando (7b) onde $K_S = K/n$.

Combinando as equações (7) e (8a) e reordenando, se obtém:

$$\frac{1}{k'_0 - k_{\psi_m}} = \frac{1}{k'_0 - k'_m} + \frac{1}{k'_0 + k'_m} \cdot \frac{n}{K(C_D - CMC)} \quad (9a)$$

ou

$$\frac{k_{\psi_m} - k'_0}{k'_m - k_{\psi_m}} = \frac{K(C_D - CMC)}{n} \quad (9b)$$

Um plote de $1/k'_0 - k_{\psi_m}$ vs. $1/(C_D - CMC)$ equação (9a) nos permite calcular k'_m e K (Figura 3). Entretanto, prefere-

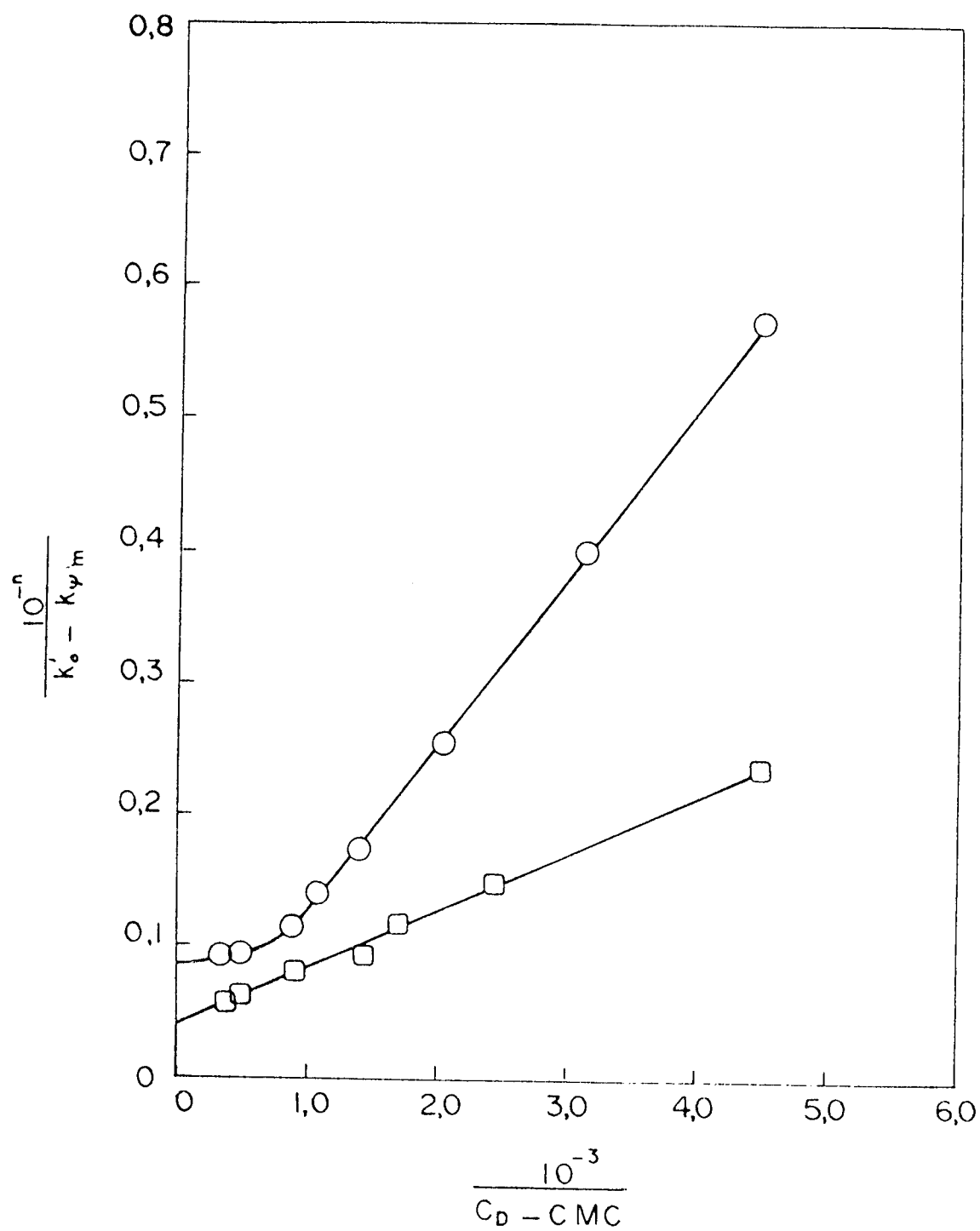


FIG. 3 - Relação entre a velocidade de reação e a concentração micelar a pH = 9,0 a 25 °C. ³⁶

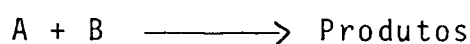
2,6-dinitrofenil fosfato $1,8 \times 10^{-5}$ M

2,4-dinitrofenil fosfato $6,3 \times 10^{-5}$ M

se a equação (9b) quando se observa catálise em concentrações de detergentes próximo a CMC. Neste caso o valor de $1 / (C_D - CMC)$ se torna muito sensível dependendo do valor usado para CMC. As desvantagens no uso da equação (9b) (plote de $(k - k'_0) / (k'_m - k_{\psi_m})$ vs. C_D) são a incerteza na ordenada quando $k_{\psi_m} \cong k'_0$ ou quando $k_{\psi_m} \cong k'_m$ e a limitação de valores úteis nesta região por um aumento de k_{ψ_m} .³⁶

1.3.2 - O tratamento de Berezin-Martinek e colaboradores para reações de segunda ordem catalisadas por micelas.

Considerando a cinética da reação,



supomos que,

- a) A solução consiste de duas fases; a fase aquosa e a fase micelar.
- b) Existe uma distribuição definida dos reagentes entre as duas fases.

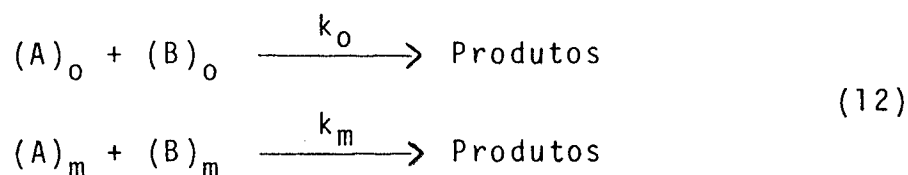


com os coeficientes de partição expressos pelas equações:

$$\begin{array}{l} P_A = |A|_m / |A|_o \\ P_B = |B|_m / |B|_o \end{array} \quad (11)$$

para os quais os índices o e m se referem respectivamente às fa

ses aquosa e micelar. Se a reação ocorrer nas duas fases,



A média da velocidade da reação total em relação ao volume de todo o sistema, pode ser expresso via velocidades de reação na fase micelar $(V)_m$ e na fase aquosa $(V)_o$;

$$\begin{aligned} v_e &= k_2 |A|_T |B|_T = V_m C_D V + V_o (1 - C_D V) = \\ &= k_m |A|_m |B|_m C_D V + k_o |A|_o |B|_o (1 - C_D V) \end{aligned} \quad (13)$$

onde k_2 representa a constante de velocidade de segunda ordem e V é o volume molar do surfactante. A relação entre as concentrações de reagentes totais $|A|_T$ e $|B|_T$ e as suas concentrações verdadeiras nas respectivas fases está descrito pela equação (11) e as equações do balanço material;

$$\begin{aligned} |A|_T &= |A|_m C_D V + |A|_o (1 - C_D V) \\ |B|_T &= |B|_m C_D V + |B|_o (1 - C_D V) \end{aligned} \quad (14)$$

Na equação (13) assume-se que:

- c) os reagentes não afetam as propriedades das micelas e o mais importante, eles não modificam a CMC. Estas condições, não somente minimizam o efeito dos reagentes sobre a formação das micelas, como também asseguram a exatidão das relações (11) as quais parecem ser verdadeiras somente para soluções diluídas.

Se considerarmos que:

- d) a troca de moléculas entre as fases ocorre rapidamente, isto é, a reação química (equação 12) não altera o equilíbrio de partição (equação 10), então a partir da equação (13) pode-se escrever a constante de velocidade como sendo:

$$k_2 = \frac{k_m P_A P_B C_D V + k_o (1 - C_D V)}{\{1 + (P_A - 1) C_D V\} \{1 + (P_B - 1) C_D V\}} \quad (15)$$

Assumindo que:

- e) para o caso de soluções diluídas de surfactantes, a fração volumétrica é muito pequena, ($C_D V \ll 1$), e
- f) para o caso em que os reagentes estiverem fortemente ligados com as micelas (P_A e $P_B \gg 1$) a equação (15) para a constante de velocidade aparente pode ser simplificada para;

$$k_2 = \frac{k_m/V \cdot K_A K_B C_D + K_o}{(1 + K_A C_D)(1 + K_B C_D)} \quad (16)$$

onde $K_A = (P_A - 1)$, representa a constante de ligação entre o reagente A e a micela e $K_B = (P_B - 1)$, representa a constante de ligação entre o reagente B e a micela. ³⁷

Considera-se aqui um simples modelo de pseudo-fase que pressupõe uma distribuição uniforme dos reagentes sobre todo o volume da micela. Se o reagente é iônico ou composto polar, a fase micelar será representada somente pela camada da superfície da micela, a qual pode-se considerar com certa largura e,

portanto, com volume, o que faz com que a equação (15) seja válida, mas sendo utilizado o volume micelar efetivo. ^{34, 38, 39} Além disso, as moléculas de mesma espécie podem estar orientadas na micela de diferentes formas. Conseqüentemente, o parâmetro cinético k_m , é uma média de todos os estados de absorção das moléculas de reagentes. As equações (15) e (16) nos permitem analisar o efeito micelar em função das constantes de velocidades nas duas fases com relação ao equilíbrio de partição dos reagentes na fase micelar e aquosa. É claro que se conhecemos os valores de P_A e P_B (a partir de experimentos independentes), isto nos permite prever a dependência de k_2 com a concentração de surfactante. No entanto, a maior vantagem deste modelo está em se poder tirar conclusões, analisando o perfil experimental de " k_2 vs. C_D ", os quais nos permitem tirar os valores das constantes de ligação e da constante de velocidade real da reação se processando na fase micelar. Consideremos com mais detalhes, o caso em que uma reação seja consideravelmente acelerada pela presença de micelas, ou seja, a velocidade de reação na fase aquosa é negligenciável (na equação 16, $(k_m/V) k_A k_B C_D \gg k_0$). Neste caso particular o perfil de k_2 vs. C_D tem um máximo e a aceleração máxima observada na concentração ótima de surfactante $C_{opt} = 1 / \sqrt{K_A K_B}$ é igual a

$$\frac{k_2}{k_0} = \frac{k_m}{k_0} \cdot \frac{K_A K_B}{V(\sqrt{K_A} + \sqrt{K_B})} \quad (17)$$

A razão k_m/k_0 caracteriza a mudança na reatividade a medida que os reagentes são transferidos da água para as micelas, conseqüentemente reflete o efeito específico da micela sobre o estado de transição ou sobre o estado inicial, enquanto

que o termo que inclui as constantes de ligação $\bar{\epsilon}$ indicativo do efeito ("trivial") da aceleração da reação devido aos reagentes concentrados na fase micelar.³⁷

Aplicação das equações teóricas com dados experimentais

Determinação das constantes de ligação

A partir dos dados experimentais (perfil de k_2 vs C_D) podemos encontrar as constantes de ligação K_A e K_B e também o valor de k_m/V (proporcional a constante de velocidade real na fase micelar) a equação (16) é rearranjada como segue:

$$\frac{C_D}{k_2 - k_0} = \frac{V}{k_m K_A K_B} + \frac{V(K_A K_B)}{k_m K_A K_B} \cdot \frac{k_2 C_D}{(k_2 - k_0)} + \frac{V C_D^2 k_2}{k_m(k_2 - k_0)} \quad (18)$$

Se definirmos:

$$\begin{aligned} \alpha &= V/k_m K_A K_B \\ \beta &= (K_A + K_B) \\ \gamma &= K_A K_B \end{aligned} \quad (19)$$

a equação (18) se transforma em:

$$\frac{C_D}{k_2 - k_0} = \alpha + \frac{\beta C_D k_2}{k_2 - k_0} + \frac{\gamma C_D^2 k_2}{k_2 - k_0} \quad (20)$$

O valor de α é encontrado no intercepto da ordenada da curva plotada, usando a equação (20), $C_D/(k_2 - k_0)$ vs. $C_D \cdot k_2/(k_2 - k_0)$. Agora os resultados experimentais podem ser analisados em termos da equação linear (21), a qual tem a seguinte forma a partir da equação (20);

$$\frac{\frac{C_D}{k_2} - \alpha}{C_D} \left(1 - \frac{k_0}{k_2}\right) = \beta + \gamma C_D \quad (21)$$

Evidentemente, β e γ podem ser obtidos do intercepto e da inclinação da reta de $(C_D/k_2 - \alpha)(1 - k_0/k_2)$ vs. C_D . Na figura 4 mostra-se a análise gráfica de dados cinéticos obtidos de uma reação com catálise (ou seja, com $k_2 \gg k_0$). Finalmente, se conhecemos os valores de α , β e γ , com o uso das equações (19) podemos calcular os valores de K_A , K_B e k_m/V .⁴⁰

1.3.3 - O modelo de Romsted para reações entre substratos orgânicos e íons hidrofílicos em sistemas micelares.

As constantes de velocidade na fase micelar, calculadas a partir das equações de Berezin e colaboradores,^{37,38,40} normalmente são menores ou iguais às constantes de velocidade em água.⁴¹ Estes resultados indicam que catálise por micelas não requer, por exemplo, estabilização eletrostática do estado de transição em relação ao estado fundamental e que o aumento da velocidade surge devido ao grande aumento nas concentrações dos substratos orgânicos e hidrofílicos na fase micelar. Porém, nenhum dos modelos explica com sucesso as mudanças observadas na velocidade de reação produzido pela adição de sais. O maior problema no entanto, é que enquanto a ligação do substrato orgânico pode ser descrito por uma simples função de partição, a grande quantidade de evidências experimentais indica que esta aproximação não pode ser usada para a ligação dos íons hidrofílicos.⁴² O que é necessário para resolver este proble

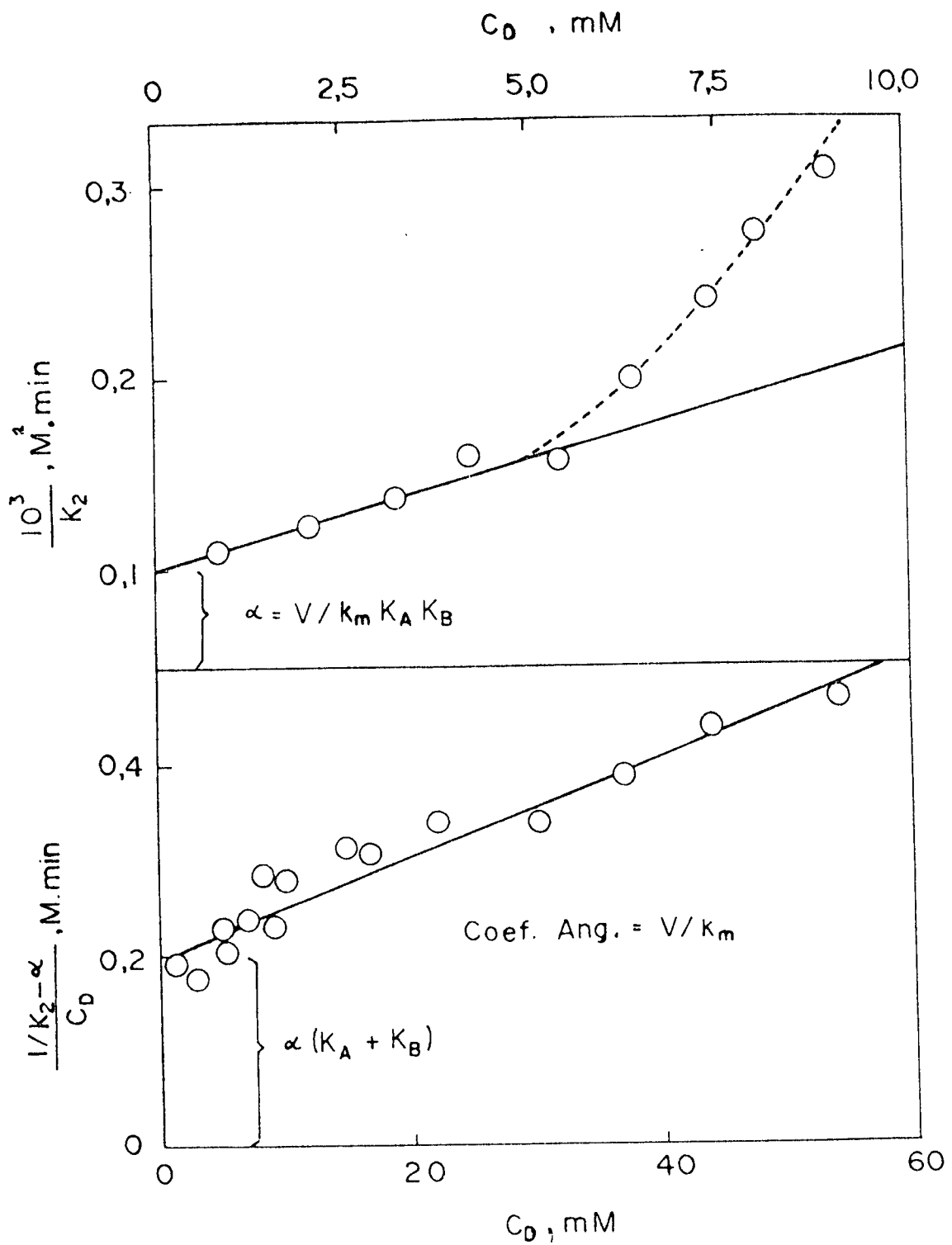


FIG. 4 - Determinação gráfica das constante de associação e constantes de velocidade de acordo com as equações (20) e (21). ³⁷

ma é um modelo preciso para a distribuição dos íons hidrofílicos em soluções micelares, um modelo que explique o efeito do incremento da força iônica e do tamanho do íon. Em 1964, Stigter publicou um modelo para calcular o potencial de adsorção dos contraíons na camada de Stern da micela.⁴³ O modelo apresentado por Romsted é na sua essência uma combinação das análises cinéticas desenvolvidas por Berezin e colaboradores e do modelo de Stigter para distribuição de íons pequenos.

A aplicabilidade deste tratamento depende da validade de considerarmos que: a) a camada de Stern da fase micelar está saturada com respeito aos seus contraíons hidrofílicos; b) sob temperatura constante, e com o comprimento da cadeia do surfactante e a estrutura do grupo de cabeça também constantes, para íons que sofrem primariamente interações eletrostáticas com a superfície micelar, e na ausência de contraíons hidrofóbicos e aditivos não eletrolíticos, o grau de ionização α_m (e a concentração de contraíons na camada de Stern) é essencialmente independente da concentração de surfactante e da força iônica; c) para soluções micelares que contenham misturas de dois ou mais contraíons, as concentrações relativas na camada de Stern dependerão somente do potencial de adsorção específico e portanto das razões das frações molares em solução. Primeiramente, o conceito de que a camada de Stern está saturada de contraíons está de acordo, mas não é requerido pelo modelo micelar desenvolvido por Stigter (veja Figura 5). Com a finalidade de superar as dificuldades causadas pelo modelo de superfície uniforme de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica, Stigter desenvolveu o conceito de superfície micelar imperfeito, proposto em 1955. Para uma micela esférica contendo n monôme

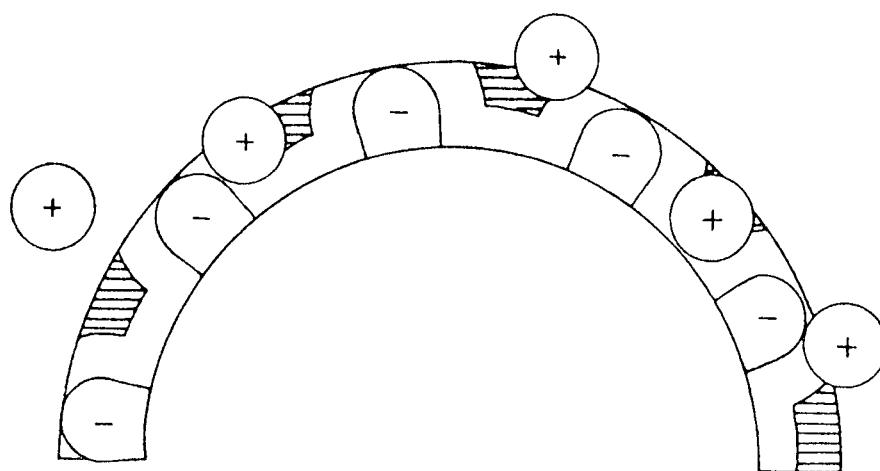


FIG. 5 - Secção transversal de uma micela
de dodecilsulfato de sódio. ⁴³

ros de surfactante, é permitida a penetração de $(1 - \alpha_m)_n$ contraíons completamente hidratados entre as cabeças de grupo completamente hidratados na camada de Stern. Os $\alpha_m.n$ íons remanescentes estão distribuídos na camada de Gouy-Chapman. Assume-se o interior de micela como hidrocarboneto líquido. Valores do potencial de adsorção específica, calculados para os contraíons dos detergentes dodecil sulfato de sódio (SDS) e cloreto de dodecil amônio não mostram tendência específica com o incremento da força iônica (concentração de contraíons). As diferenças numéricas entre o potencial de Stern e o potencial zeta (considerado como a medida do potencial na superfície de cisalhamento) (Veja Figura 5) não mudam muito com o incremento da concentração de contraíons. Consequentemente, ainda que o potencial da camada de Stern decresça continuamente com o incremento da força iônica, a queda de potencial através da camada de Stern permanece constante. Se a reação ocorre na camada de Stern como geralmente se assume, então os resultados do modelo de Stigter são contraditórios ao modelo enzimático, em que o decréscimo paralelo na velocidade de reação e no potencial da superfície causado pelo incremento na concentração de contraíons, é devido ao decréscimo na estabilização eletrostática do estado de transição ou no aumento da estabilidade do estado fundamental. ⁴⁴

A conclusão mais razoável acerca do modelo de Stigter é que tanto o substrato orgânico como os contraíons apresentam uma invariança de potencial na camada de Stern, com o aumento da concentração de contraíons hidrofílicos.

Em segundo lugar, sendo o grau de ionização (α_m) uma medida da distribuição dos contraíons entre a fase micelar e a

fase aquosa, mudanças em (α_m) refletem mudanças nas concentrações de contraíons na camada de Stern. Uma variedade de técnicas experimentais são utilizadas para a medida de α_m incluindo espalhamento de luz,⁴⁵ condutância, medida de força eletromotriz e eletrodos de seletividade de íons. Enquanto a concordância numérica entre os vários métodos para um mesmo surfactante raras vezes é boa, várias tendências consistentes tem a parecido.⁴² Geralmente α_m aumenta quando aumentamos: a temperatura, a concentração de não eletrólitos, o tamanho da cabeça do grupo do surfactante e os raios hidratados dos contraíons hidrofílicos (seguindo séries de Hofmeister), e decresce com o aumento da cadeia carbônica do surfactante. No entanto, não se tem encontrado nenhuma tendência consistente para α_m com o aumento das concentrações de surfactantes e dos contraíons hidrofílicos. Na verdade, dependendo do método usado e do surfactante estudado, α_m pode aumentar, diminuir ou permanecer constante. A variação de α_m normalmente é pequena, $\alpha_m = 0,1$ a $0,3$ para a maioria dos surfactantes estudados. Para as exceções geralmente se atribui a presença de uma segunda força de ligação, tal como complexos de transferência de carga ou interações hidrofóbicas entre a micela e os seus contraíons em adição as interações coulombicas.

Finalmente, mesmo que a concentração de contraíons na camada de Stern (α_m) sofra alguma modificação com o incremento da concentração de surfactante ou do sal, a mudança não pode ter uma contribuição significativa na velocidade da reação.

Em suma, micelas podem aumentar drasticamente as con

centrações relativas do substrato orgânico e dos íons hidrofílicos, e visto que a camada de Stern acomoda somente um número limitado de íons, contraíons não relativos exercem efeito de inibição sobre as velocidades de reação de segunda ordem e de ordem superior, pela troca dos contraíons reativos na camada de Stern e não pelo decréscimo do potencial de superfície da micela.

A derivação da constante de segunda ordem para a reação entre um substrato orgânico e um íon hidrofílico segue o método de Berezin e colaboradores.⁴⁶ As micelas são consideradas como uma pseudo fase separada e uniformemente distribuída, o que torna a expressão cinética final independente das mudanças na forma e tamanho da micela.

Assume-se que um substrato orgânico A, numa solução micelar está distribuído entre a fase micelar e a fase aquosa de acordo com a função de distribuição;

$$P_A = |A|_m / |A|_0 \quad (22)$$

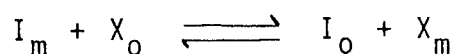
Todas as concentrações estão expressas em molaridade e o valor de P_A é determinado pela magnitude das interações hidrofóbicas e eletrostáticas entre o substrato e a fase micelar.

A função de distribuição para o segundo substrato, o íon hidrofílico reativo I, também precisa conter termos para a distribuição do contraíon não reativo X, cuja concentração é igual a concentração total do surfactante C_D , além da concentração do sal adicionado ($|X|_T = C_D + |MX|$). O conceito de que a camada de Stern é saturada com respeito aos seus contraíons

é expressa por;

$$|I|_m + |X|_m = \beta S \quad (23)$$

onde β representa o grau de ligação dos contraíons na camada de Stern ($\beta = 1 - \alpha_m$), e S é a densidade molar da face micelar expressa em moles de surfactante por litro de fase micelar. Isto é consideravelmente razoável, primeiramente porque a concentração dos contraíons não reativos é normalmente muito maior do que a concentração dos íons reativos, assim que as diferenças em suas constantes de associação não são importantes, mas também porque as diferenças em suas constantes de associação não são muito grandes (isto é, a variação em α_m é pequena). Assume-se que os dois contraíons se transferem rapidamente entre as fases micelar e aquosa;



sendo que a sua distribuição pode ser expressa pela constante de troca iônica K , onde

$$K = \frac{|I|_o |X|_m}{|I|_m |X|_o} \quad (24)$$

Uma importante consequência desta aproximação é que mesmo quando a concentração de contraíons não reativos é muito maior que a concentração de contraíons reativos ($|X|_T \gg |I|_T$), a concentração dos íons reativos na fase micelar pode ser maior do que na fase aquosa ($|I|_m \gg |I|_o$).

Finalmente, com a razoável consideração de que todas as espécies se difundem entre as fases mais rapidamente que a

velocidade de reação em cada fase, a velocidade de reação média sobre todo o volume da solução é,

$$\frac{dP}{dT} = k_2 |A|_T |I|_T = k_m |A|_m |I|_m C_D V + k_0 |A|_0 |I|_0 (1 - C_D V) \quad (25)$$

onde k_2 representa a constante de segunda ordem total e k_m e k_0 respectivamente as constantes de velocidade nas fases micelar e aquosa. $|A|_T$ e $|I|_T$ são as concentrações totais dos reagentes e C_D a concentração de surfactante na forma micelar ($C_D = C_T - \text{CMC}$). V é o volume molar do surfactante ($V = 1/S$). Combinando as equações (22) e (25) com as devidas expressões do balanço material para A, I e X, simplificando e rearranjando obtemos a expressão para a constante de segunda ordem total k_2 .

$$k_2 = \frac{k_m \beta S K_A C_D}{(K_A C_D + 1)(|I|_T + |X|_T K)} + \frac{k_0}{(K_A C_D + 1)} \quad (26)$$

quando $P_A \gg 1$, como geralmente é o caso, $K_A = P_A V$. A maior simplificação usada na derivação, $|I|_T \gg |I|_m C_D V$, limita a aplicabilidade da equação (26) para baixas concentrações micelares.

Se as considerações utilizadas nesta derivação são corretas, então pode-se dizer que qualquer diferença entre os valores de k_0 e k_m , representa o efeito do meio da fase micelar sobre a reação, comparado com a fase aquosa. A diferença na energia livre de ativação em cada fase, aparecerá nos valores das constantes de velocidade, livre de efeitos de concentração.

Conforme foi mostrado, a equação (26) reúne o mais im

portante critério para se predizer o efeito do aumento da concentração de surfactante sobre a constante de segunda ordem observada. ⁴⁷

1.3.4 - Modelo geral para reações bimoleculares catalisadas por micelas desenvolvido por Bunton.

O modelo de distribuição da pseudo fase prediz que a velocidade de reação de uma reação bimolecular será aumentada inicialmente, como se os dois reagentes fossem concentrados na pseudo fase micelar, e então diminuirá como se os reagentes eventualmente se tornassem diluídos. ⁴⁸

O tratamento quantitativo para catálise micelar de reações bimoleculares depende da evidência em se poder considerar as micelas como uma fase separada, e que a distribuição dos reagentes iônicos e não iônicos entre a água e as micelas pode ser medido diretamente ou estimado indiretamente. ⁴⁹

O modelo da pseudo fase na descrição da catálise micelar assume que a relação entre a velocidade de reação e a concentração de surfactante, para uma dada concentração total de reagentes, pode ser explicado em termos de concentrações de cada reagente em água e em micelas, e as constantes de velocidade na pseudo fase aquosa e na pseudo fase micelar. Para reagentes não iônicos o tratamento é relativamente direto, visto que a distribuição de cada reagente entre a água e as micelas, muitas vezes pode ser medido diretamente, por exemplo espectrofotometricamente, ^{50, 51} ou por ultrafiltração, cromatografia de gel-permeabilidade ou solubilidade. A princípio uma aproximação si

milar pode ser aplicada para reagentes iônicos embora as interações coulombicas entre a micela iônica e o contração reativo possam conduzir a complicações e pode então ser necessário se considerar a competição entre os vários contrações para os sítios iônicos na superfície micelar.^{52, 53} O modelo cinético considera que: a) a transferência de reagente entre a água e as micelas é mais rápido que a reação química, isto é, há uma distribuição equilibrada dos reagentes entre as pseudo fases; b) considera-se que as propriedades micelares não são afetadas pela incorporação dos reagentes. Esta consideração é razoável para elevadas razões de concentração detergente-reagente, sendo que desta forma uma micela contém poucas moléculas de reagentes ou íons.²⁵ Conhecendo-se as concentrações dos reagentes nas pseudo fases micelar e aquosa, é possível calcular as constantes de velocidade de segunda ordem em cada pseudo fase.

Este modelo tem sido utilizado por Berezin e colaboradores,^{50, 51} e explica o perfil de velocidade-surfactante, quando os reagentes são não iônicos, permitindo o cálculo da constante de segunda ordem na pseudo fase micelar e conduzindo a importante conclusão que as constantes de velocidade de segunda ordem na pseudo fase micelar são muitas vezes similares aqueles em água. Em outras palavras, a concentração de ambos os reagentes dentro do pequeno volume da micela é a maior causa do aumento na velocidade.

Neste modelo não se faz distinção entre as várias regiões das micelas, embora as reações geralmente ocorram na camada de Stern, ou seja, na inter-fase água-micela.⁴³

Considerando que a camada de Stern de uma micela iônica

ca está saturada de contraíons, ⁴⁷ e se m_N^S e m_X^S são as concentrações dos contraíons reativos N e não reativos X, na cama da de Stern, medidos em termos de razões de contraíons para a "cabeça" do grupo iônico da micela;

$$m_N^S + m_X^S = \beta \quad (27)$$

$$m_N^S = |N|_m / |D_n| \quad (28)$$

$$m_X^S = |X|_m / |D_n| \quad (29)$$

onde $|D_n|$ é a concentração molar do surfactante micelizado, $|N|_m$ e $|X|_m$ são respectivamente, as concentrações molares de N e X nas micelas, estritos em termos do volume total da solução, e então β é a razão dos contraíons na micela e está na faixa de 0,7 a 0,9. A distribuição dos contraíons é dada por:

$$K = \frac{|N|_o m_X^S}{m_N^S |X|_o} \quad (30)$$

onde $|N|_o$ e $|X|_o$ são as concentrações molares na água. Realizando-se algumas simplificações, por exemplo, que $|N|_o \cong |N|_t$, ou seja, que poucas moléculas de N estão ligadas na superfície da micela, a relação geral entre a constante de velocidade e a concentração de surfactante pode ser derivada imediatamente a partir da equação (8b) e das equações (31) 3 (32), as quais relatam as constantes de primeira e segunda ordem nas pseudo fase micelar e aquosa;

$$k'_o = k_o |N|_o \quad (31)$$

$$k'_m = k_m m_N^S \quad (32)$$

sendo k'_0 e k_0 as constantes de primeira e segunda ordem na fase aquosa e k'_m e k_m as constantes de primeira e segunda ordem na fase micelar, respectivamente. Logo;

$$k_\psi = \frac{k_0 |N|_0 + k_m K_S m_N^S C_D}{1 + K_S C_D} \quad (33)$$

ou

$$k_\psi = \frac{k_0 |N|_0 + k_m K_S |N|_m}{1 + K_S C_D} \quad (34)$$

onde k_ψ é a constante de primeira ordem com respeito ao substrato e N é o reagente, por exemplo, nucleófilo. Estas equações tomam esta forma simples, pelo fato da concentração do nucleófilo micelizado ser expressa em termos da razão molar, e a constante de segunda ordem, k_m , inclui as concentrações como razão molar. Em muitos sistemas a fração, f , do reagente que se encontra na micela pode ser determinado diretamente, por exemplo, espectrofotometricamente ou eletroquimicamente e é utilizado para escrever as equações (33) e (34) na forma de segunda ordem, usando as relações;

$$f = |N|_m / (|N|_m + |N|_0) \quad (35)$$

$$k_\psi = k_2 (|N|_m + |N|_0) \quad (36)$$

onde k_2 é a constante de segunda ordem total. Então,

$$k_2 = \frac{k_0 (1 - f) + k_m K f}{1 + K_S C_D} \quad (37)$$

o valor de f está relacionado com a constante de associação, K_N ,

do nucleófilo por

$$K_N = \frac{|N|_m}{|N|_o C_D} = \frac{f}{(1-f) C_D} \quad (38)$$

Assim sendo, a equação (38) pode ser reescrita como,

$$k_2 = \frac{k_o + k_m K_S K_N C_D}{(1 + K_S C_D)(1 + K_N C_D)} \quad (39)$$

Pode-se verificar que estas equações de velocidade, tem formas similares com as equações desenvolvidas por Romsted⁴⁷ e Berezin e colaboradores.³⁷

É importante reconhecer que as constantes de segunda ordem, k_m , tem dimensões do recíproco do tempo, por causa das razões molares, m_N^S , que são adimensionais. Portanto, estas constantes não podem ser comparadas diretamente com as constantes de segunda ordem k_o ($M^{-1} \text{seg}^{-1}$) em água. Para se poder comparar, é preciso calcular as concentrações dos reagentes nas pseudo fases aquosa e micelar, usando as mesmas unidades. Para isso nós precisamos fazer uma escolha arbitrária do elemento de volume para a reação nas micelas, por exemplo, nós podemos utilizar o volume da camada de Stern, calculado pela aplicação do modelo de Stigter's, de uma micela aproximadamente esférica e dimensões razoáveis para a espessura da camada de Stern.⁴⁸ Desta forma a constante de segunda ordem, k_2^m ($M^{-1} \text{seg}^{-1}$) para as micelas CTABr NaLS é dada por;

$$k_2^m \cong 0,14 k_m \quad (40)$$

1.3.5 - A formulação de Shirahama para catálise em soluções micelares.

O modelo proposto por Shirahama ³⁹ pretende dar uma melhor compreensão da natureza da catálise micelar em termos físico-químicos.

Definimos $U(r)$, o qual pode ser chamado de "densidade de reação", por

$$U(r) = k(r) |A|(r) |B|(r) \quad (41)$$

Nesta equação, a qual aparentemente representa uma reação de segunda ordem, $U(r)$ é a velocidade de reação para um elemento de volume, du , enquanto $|A|$ e $|B|$ são as concentrações dos reagentes A e B neste volume, todos como função de r . A velocidade de reação sobre todo o sistema reacionante é obtida integrando a equação (41) sobre todo o volume do sistema,

$$\frac{dn}{dT} = \int_V U(r) \, d\mu \quad (42)$$

Mais especificamente, considerando que hajam N micelas no volume de reação, cada micela sendo equivalente, e que a concentração micelar também seja diluída para quaisquer duas micelas que se aproximam uma da outra. O sistema é então aproximado por um conjunto de N subsistemas, onde se supõe que a micela esteja localizada no centro do subsistema. O volume do subsistema $V_{sub} = (4/3) \pi \rho^3 = V/N$, sendo ρ o raio do subsistema esférico. A velocidade de reação no subsistema é expressa como;

$$I = 4 \pi \int_0^{\rho} x^2 k(x) |A|(x) |B|(x) dx \quad (43)$$

onde X é a distância a partir do centro da micela esférica. Adicionalmente, pode-se assumir que o reagente A é um substrato hidrofóbico e que o reagente B é uma espécie iônica, sem que o sistema perca a generalidade. Na figura 6 se apresenta um perfil de concentração destes reagentes em torno da micela, onde R é o raio do centro hidrocarbônico da micela. Presume-se que esta camada seja o sítio de reação - camada de Stern. O reagente A é distribuído na fase micelar devido a sua hidrofobicidade, e $|A|(x)$ decresce através da camada de superfície abaixo da concentração da fase aquosa $|A|_0$. O reagente B está concentrado em torno da micela por interações coulombicas, evidentemente no caso de possuir carga oposta a da micela. O reagente iônico raramente penetra no centro hidrocarbônico da micela, e além da camada de superfície, ele está distribuído em uma dupla camada difusa abaixo da concentração da fase aquosa $|B|_0$. A equação (43) é integrada em duas regiões: $R \leq x \leq R + s$ e $R + s \leq x \leq \rho$, respectivamente.

Aproximação zero: assume-se que $k(x) = k_s$, $|A|(x) = |A|_s$ e $|B|(x) = |B|_s$ na camada de superfície e $k(x) = k_0$, $|A|(x) = |A|_0$ e $|B|(x) = |B|_0$ na camada exterior.

$$\begin{aligned} I &= 4 \pi k_s |A|_s |B|_s \int_R^{R+s} x^2 dx + 4 \pi k_0 |A|_0 |B|_0 \int_{R+s}^{\rho} x^2 dx \\ &= V_s k_s |A|_s |B|_s + V_b k_0 |A|_0 |B|_0 \end{aligned} \quad (44)$$

onde V_s e V_0 são respectivamente os volumes da superfície e fase aquosa no subsistema. Convertendo a equação anterior numa e

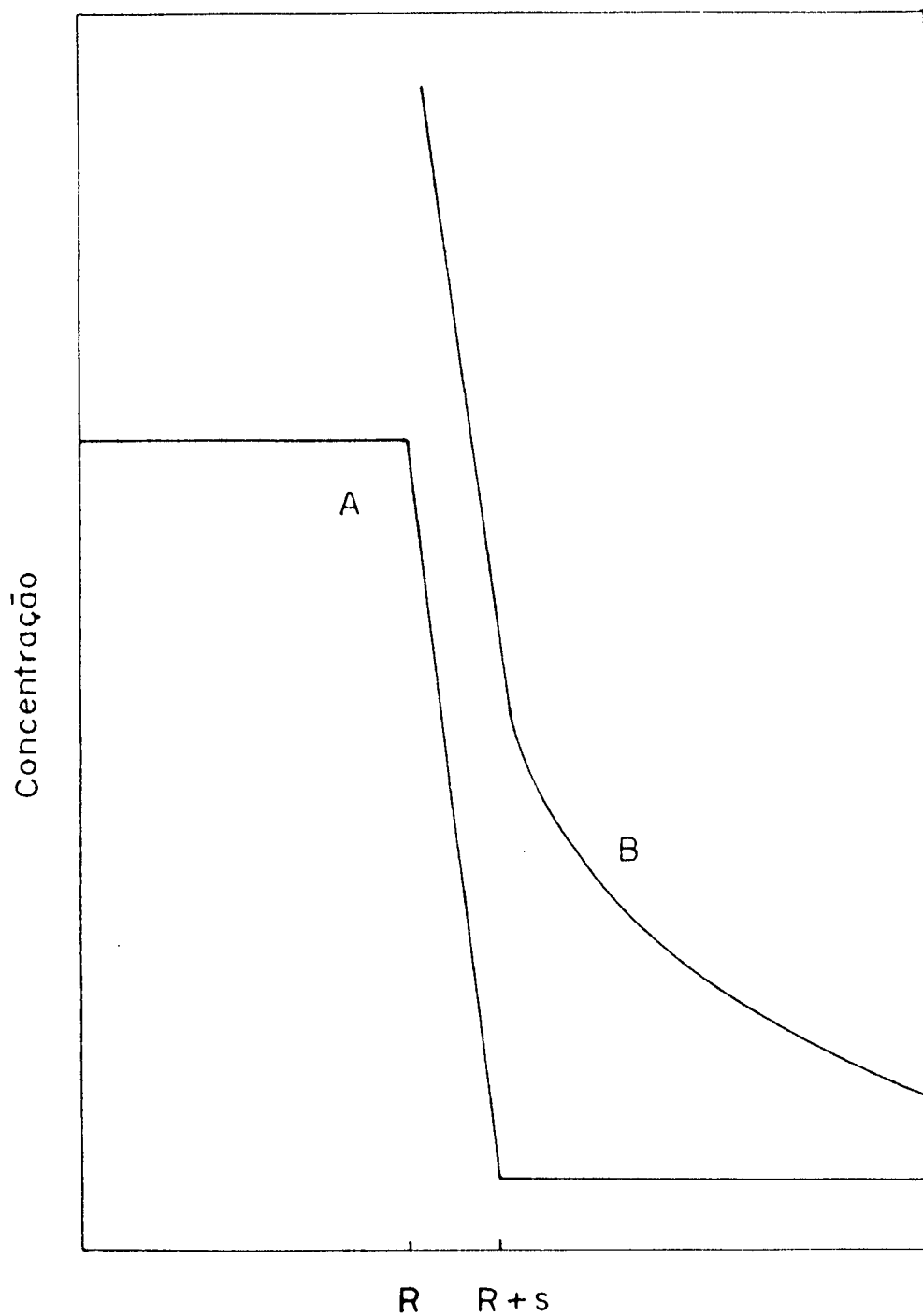


FIG. 6 - Representação esquemática do perfil de concentração em torno da micela.

A - um reagente hidrofóbico.

B - um reagente iônico.

quação de velocidade convencional em escala de concentração, se obtêm,

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dT} &= \frac{1}{V} \frac{dn}{dT} = \frac{1}{V_{\text{sub}}} = \frac{IN}{V} \\ &= \varnothing_s k_s |A|_s |B|_s + \varnothing_o k_o |A|_o |B|_o \end{aligned} \quad (45)$$

onde $V_{\text{sub}} = 4/3 \pi \rho^3$ e $\varnothing_i = NV_i/V$ é a fração de volume indicado pelo respectivo subscrito. A equação (45) é similar com equações já apresentadas anteriormente,^{37, 47} no entanto não é idêntica.

A concentração da camada de superfície que aparece na equação (45) é expressa em termos da correspondente concentração na fase aquosa e está expressa pelos coeficientes de distribuição K_A e K_B ,

$$K_A = \frac{|A|_m}{|A|_o} = \frac{|A|_s}{|A|_o} \quad (46)$$

onde $|A|_m$ é a concentração de A na fase micelar. A segunda identidade é que $|A|_m = |A|_s$, é o resultado da aproximação zero e,

$$K_B = \frac{|B|_s}{|B|_o} = \exp(-e \psi_o / RT) \quad (47)$$

onde ψ_o é o potencial de superfície da micela. Então a equação (45) aparece como,

$$\frac{dC}{dT} = (\varnothing_s k_s K_A K_B + \varnothing_o k_o) |A|_o |B|_o \quad (48)$$

Esta equação pode ser expressa pelas concentrações analíticas dos reagentes, $|A|$ e $|B|$,

$$\frac{dC}{dT} = \frac{(\varnothing_s k_s K_A K_B + \varnothing_o k_o) |A||B|}{(\varnothing_m K_A + \varnothing_o)} \quad (49)$$

onde se utilizaram as seguintes relações;

$$V|A| = (V_m |A|_m + V_o |A|_o) N \quad (50)$$

$$|B| = |B|_o \quad (51)$$

onde V_m é o volume da região micelar e $|A|_m$ a concentração do substrato A na mesma fase. A equação (51) vale para espécies tamponadas, embora exista um argumento sugerindo a dificuldade em se estimar a concentração na superfície micelar. 52, 53

Comparando a equação (49) com a expressão experimental $U = k_2 |A||B|$, obtemos;

$$k_2 = |(\varnothing_s f K_A K_B + \varnothing_o) / (\varnothing_m K_A + \varnothing_o)| K_o \quad (52)$$

na qual introduzimos $k_s = f k_o$, onde f implica num efeito micelar intrínscio, tomado em relação a k_o .

Primeira aproximação: neste estágio baseado num modelo mais realístico, assumimos que a concentração dos reagentes decresça linearmente na camada da superfície, isto é,

$$|A|(x) = |A|_m |1 - (K_A - 1)(x - R) / K| \quad (53)$$

$$|B|(x) = |B|_m |1 - (1 - \exp(-(Z - \psi_o) / KT)) (x - R) / S| \quad (54)$$

Na equação (54), o potencial zeta, Z , foi utilizado para denotar a concentração de B em $x = R + S$, ou seja, no plano do cisalhamento. Substituindo as equações (53) e (54) na equação (43), para a parte da camada da superfície I_s , se obtêm;

$$I_s = 4\pi f k_0 |A|_m |B|_m \int_R^{R+S} x^2 \left[1 - (K_A - 1)(x - R)/K_{AS} \right] \times \\ \times \left| 1 - \exp(-e(Z - \phi_0)/KT)(x - R)/S \right| dx \quad (55)$$

Comparando a equação (55) com a equação (44), é possível compreender que a integral na equação (55) corresponde ao volume da camada da superfície e pode ser chamado de volume efetivo da camada de superfície (V_{es}). Substituindo ϕ_s na equação (52) por $\phi_{es} = N V_{es}/V$, como fração de volume efetivo da camada de superfície, se obtêm;

$$k_2 = k_0 (\phi_{es} f K_A K_B + 1) / (\phi_m K_A + 1) \quad (56)$$

onde $\phi_0 = 1$ está sendo usado em conformidade com soluções de concentrações micelares muito diluídas.

1.3.6 - O modelo de Funasaki para efeitos micelares sobre a cinética e o equilíbrio de reações químicas em soluções.

Basicamente dois modelos diferentes são apresentados, um baseado em considerações eletrostáticas e outro de troca iônica.⁵⁴ Ambos foram desenvolvidos tendo-se fixado as seguintes suposições e condições:

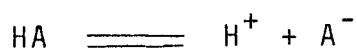
a) a concentração do surfactante é suficientemente baixa para

- que a interação intermicelar possa ser negligenciável, no entanto é muito maior do que as concentrações do indicador de pH e do substrato hidrofóbico, de tal modo que a presença destes reagentes não afeta as propriedades micelares..
- b) o indicador e o substrato se posicionam no mesmo local com respeito a superfície micelar.
- c) todos os contraíons são univalentes e hidrofílicos.
- d) as concentrações totais do indicador, do substrato e as concentrações aquosas dos íons hidrogênio e hidróxido permanecem constantes.
- e) a CMC não depende da concentração do surfactante.

Considerações similares já foram assumidas em outras teorias. 37, 52

a) O modelo eletrostático

Um indicador HA se dissocia em solução aquosa, bem como nas micelas como,



As constantes de dissociação ácidas, podem ser representadas por;

$$K_{ao} = \frac{|H|_o |A|_o}{|HA|_o} \quad (57)$$

$$K_{am} = \frac{|H|_m |A|_m}{|HA|_m} \quad (58)$$

onde K_{ao} e K_{am} representam as constantes de dissociação nas

fases aquosa e micelar respectivamente. Embora K_{am} não possa ser medido, a constante de dissociação aparente K_{aa} é uma quantidade mensurável, definida por

$$K_{aa} = \frac{|H|_o |A|_m}{|HA|_m} \quad (59)$$

K_{aa} está correlacionado com o potencial de superfície, da micela, ψ_o por

$$pK_{aa} = pK_{ai} - F \psi_o / 2.3 RT \quad (60)$$

onde pK_{ai} é denominado de constante de dissociação intrínseca.

Na verdade, pK_{ai} representa pK_{aa} com $\psi_o = 0$ e pode ser considerado igual ao valor de pK_{aa} para micelas de surfactantes não iônicos, e F representa a constante de Faraday. De acordo com Stigter,⁴³ as concentrações do íon hidrofílico B nas fases micelar e aquosa está relacionado por,

$$\mu_{Bm}^o + RT \ln |B|_m + F Z_B \psi_o = \mu_{Bo}^o + RT \ln |B|_o \quad (61)$$

onde:

μ^o = potencial químico padrão

Z_B = valência do contraíon B

Utilizando a equação (61), o coeficiente de partição P_B pode ser expresso como,

$$P_B = \frac{|B|_n}{|B|_o} = P_B^o \exp (-F Z_B \psi_o / RT) \quad (62)$$

$$P_B^o = \exp (\mu_{Bo}^o + \mu_{Bm}^o) / RT \quad (63)$$

usando as equações (58)-(60), (62) e (63) pode-se obter,

$$K_{ai} = \frac{K_{am}}{P_H^0}$$

Combinando as equações (60) e (62) para os íons hidróxido, resulta em

$$|OH|_m = P_{OH}^0 |OH|_o K_{aa} / K_{ai} \quad (65)$$

Pode-se obter uma expressão equivalente para a concentração dos íons hidróxido na fase micelar através da combinação das equações (58) e (59);

$$|OH|_m = K_{wm} |OH|_o K_{aa} / K_{am} K_{wo} \quad (66)$$

onde:

K_{wm} = produto iônico da água na superfície micelar

K_{wo} = produto iônico da água na fase aquosa.

Sendo que valem as seguintes relações;

$$K_{wo} = |H|_o |OH|_o$$

$$K_{wm} = P_H^0 P_{OH}^0 K_{wo}$$

A partir da equação (62) pode-se obter a constante de troca iônica K_{IX} para os dois contraíons I e X na superfície micelar;

$$K_{IX} = \frac{|I|_o |X|_m}{|I|_m |X|_o} = \frac{P_X^0}{P_I^0}$$

onde:

I = contração cataliticamente ativo

X = contração cataliticamente inativo.

Em geral, o potencial de superfície pode ser escrito como uma função da soma das concentrações dos contrações livres $|B_i|_0$ como segue:

$$\psi_0 = 2,3 RT (-\alpha \log \sum_i |B_i|_0 + \log \gamma) / F \quad (68)$$

onde α é uma constante empírica, e γ uma constante que depende da densidade de carga da superfície, da constante dielétrica e da temperatura.⁵⁵ De acordo com a teoria de Gouy-Chapman, para um plano interfacial com um alto potencial de superfície, encontra-se que o coeficiente α é igual a 1. Combinando as equações (68) com as equações (60) e (62) resulta;

$$pK_{aa} = pK_{ai} - \log \gamma + \alpha \log \sum_i |B_i|_0 \quad (69)$$

$$|OH|_m = P_{OH}^0 |OH|_0 \gamma (\sum_i |B_i|_0)^{-\alpha} \quad (70)$$

Quando o sistema considerado contiver somente duas espécies de contrações, OH^- e X^- e $|X|_0 \gg |OH|_0$ podemos obter as seguintes expressões:

$$\sum_i |B_i|_0 = C_s + CMC + C_D (1 - \beta) \quad (71)$$

$$|OH|_m = P_{OH}^0 |OH|_0 \gamma \{C_s + CMC + C_D (1 - \beta)\}^{-\alpha} \quad (72)$$

$$pK_{aa} = pK_{ai} - \log \gamma + \alpha \log \{C_s + CMC + C_D(1-\beta)\} \quad (73)$$

onde C_s é a concentração do sal adicionado.

b) O modelo de troca iônica

Assumindo que a concentração total de contraíons na superfície micelar permanece constante, ⁴⁷

$$|I|_m + |X|_m = S$$

onde S é a concentração, expressa como moles de surfactante micelizado dividido pelo volume da camada de Stern da micela. Através desta equação ele desenvolveu a teoria de catálise micelar aplicável para sistemas não tamponados.

O balanço material dos íons X cataliticamente inativos resulta em,

$$C_T + C_S = |X|_m \frac{C_D}{S} + |X|_o (S - C_T + CMC) / S \quad (75)$$

Eliminando $|X|_o$ e $|X|_m$ a partir das equações (67), (74) e (75), resulta numa equação geral:

$$K_{IX} C_D |I|_m^2 + \{K_{IX} S(C_T + C_S) + |I|_o (S - C_T + C_C) - \beta S K_{IX} C_D\} |I|_m - |I|_o \beta S (S - C_T - C_C) = 0 \quad (76)$$

A raiz desta equação expressa a concentração $|I|_m$ dos íons cataliticamente ativos e podem ser usados para predizer os efeitos micelares sobre a cinética e equilíbrio de reações químicas. Quando $S \gg C \gg |I|_o$, a equação (76) é simplificada para,

$$|I|_m = |I|_o \beta S / K_{IX} \{C_S + CMC + C_D (1 - \beta)\} \quad (77)$$

Esta equação também pode ser obtida a partir da equa

ção (67), quando a superfície micelar está recoberta quase que exclusivamente por íons cataliticamente inativos, ou seja,

$$|X|_m \gg |I|_m$$

Combinando as equações (66) e (77), resulta,

$$pK_{aa} = \log \frac{K_{wm} K_{OHX}}{K_{am} K_{wo} \beta S} + \log \{C_s + CMC + C_D (1 - \beta)\} \quad (78)$$

Esta equação se ajusta a equação (73), quando $\alpha = 1$, o que significa que os modelos eletrostático e de troca iônica predizem resultados semelhantes, quando a concentração de íons cataliticamente inativos é muito maior que a dos íons ativos.

1.3.7 - O modelo de troca iônica em soluções. O modelo de Quina-Chaimovich.

A análise dos efeitos interfaciais sobre reações apresentando neste modelo é baseado fundamentalmente em troca iônica em soluções micelares. Esta aproximação permite o tratamento de sistemas micelares tamponados e não tamponados, além de permitir a análise de uma série de condições experimentais, tais como a adição de sais, efeito da concentração de surfactante sobre o comportamento cinético de reações devido a ocorrência de troca iônica na pseudo fase micelar.

Se a pseudo fase carregada é uma fase distinta, então é possível descrever a troca iônica entre a fase micelar e a fase aquosa por um equilíbrio do tipo

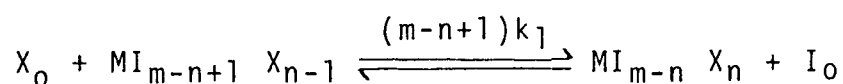


O correspondente coeficiente de seletividade poderá então ser escrito como,

$$K = \frac{|X|_o |I|_m}{|X|_m |I|_o} \quad (80)$$

Este processo de troca iônica dos íons X e I nas respectivas fases micelar e aquosa pode ser prontamente verificado através do modelo da ação das massas ou do modelo estatístico, sendo que os dois modelos tornam-se matematicamente tratáveis. Sob temperatura e pressão constantes, para qualquer concentração fixa de detergente (C_T) ou de íons adicionado, fazendo uso das seguintes aproximações:

- 1) A distribuição da grandeza do agregado pode ser representada pelo número de agregação (n) mais provável.⁵⁶
- 2) Interações íon-íon e íon-grupo de cabeça são não cooperativos. Isto permite a formulação do sistema na forma de velocidades de troca iônica que dependerão somente do número de íons em um dado agregado e da concentração dos íons livres na solução externa. Assim pode-se escrever:



onde $MI_i X_j$ representa a micela com i íons I e j íons x ligados a micela.

- 3) Os graus de ionização α das espécies micelares individuais $MI_i X_j$ são os mesmos e estão relacionados com m pela expressão $m = \bar{n} (1 - \alpha)$. Sendo m o número médio de íons associados com qualquer micela presente no sistema.
- 4) As velocidades de troca iônica são rápidas comparadas o tem

po de meia vida da micela. 57

- 5) As atividades das várias espécies micelares e espécies iônicas livres presentes são tratáveis em termos das suas concentrações analíticas.

Com estas considerações, tanto o modelo da ação das massas como o modelo estatístico, conduzem a uma distribuição binomial das espécies micelares $M_i X_j$ e para a equação 80 que representa o coeficiente de seletividade na solução micelar. As considerações acima delineadas se referem para qualquer conjunto de condições dado e necessariamente não significa que K sempre deverá permanecer constante quando as condições são variadas como está definido pela equação (80). Na verdade, pode-se provar que K depende da concentração relativa dos íons intercambiáveis, da concentração total destes íons, de natureza dos íons e da concentração total de detergente.

No modelo aqui apresentado assume-se que K , α e CMC não são afetados pelas variações na concentração total de detergente (C_T). Na presença de tampões ou de outros eletrólitos adicionados, inclusive sais de íons reativos, a concentração de monômeros livres é relativamente constante, sendo aproximadamente igual a CMC.

Aplicações do conceito de troca iônica em soluções micelares.

I - A ligação do íon reativo na micela

I.a - Na ausência de tampão

Considera-se uma solução micelar contendo uma

concentração analítica $|D^+I^-|_T$ de detergente e uma concentração $|B^+X^-|_T$ de contraíons reativos com ou sem a presença de um sal comum do tipo $|B^+I^-|_T$. As seguintes equações são apropriadas,

$$C_T = |DI|_T = C_D + CMC \quad (81)$$

$$|I|_T = |DI|_T + |BI|_T = |I|_O + |I|_m \quad (82)$$

$$|I|_O = \alpha C_D + CMC + |BI|_T + |X|_m \quad (83)$$

$$|I|_m = (1 - \alpha) C_D - X_m \quad (84)$$

$$|BX|_T = |X|_T = |X|_O + |X|_m \quad (85)$$

Substituindo as equações (81)-(85) na equação (80) resulta:

$$K = \frac{|X|_m \alpha C_D + CMC + |X|_m + |BI|_T}{(|X|_T - |X|_m (1-\alpha) C_D - |X|_m)} \quad (86)$$

Uma das propriedades mais interessantes da equação (86) é o comportamento limite a altas concentrações de detergentes,

$$\lim_{C \rightarrow \infty} K = \frac{|X|_m \alpha}{(|X|_T - |X|_m (1-\alpha))} = \frac{|X|_m \alpha}{|X|_O (1-\alpha)} \quad (87)$$

a qual prediz que a razão $|X|_m / |X|_O$ tende ao valor limite sob tais condições. Visto que as concentrações analíticas das espécies iônicas reativas e a CMC dos detergentes comumente empregados geralmente são baixos, este limite é acessível a concentrações de detergentes razoáveis na ausência de sais comuns. Então

o valor de α e os valores estimados de $|X|_m$ e $|X|_o$ são suficientes para o cálculo de K . Pode-se demonstrar para o caso especial em que $K = 1$, $|X|_m / |X|_m + |X|_m \cong |X|_T / |X|_T + |X|_T$.

Por outro lado, para $K \neq 1$, a equação (86) pode ser resolvida para $|X|_m$ resultando em:

$$|X|_m = \left\{ -(A_1 + |BI|_T) + \sqrt{(A_1 + |BI|_T)^2 + 4(1-K) \cdot |X|_T K (1-\alpha) C_D} \right\} / |2(1-K)| \quad (88)$$

onde,

$$A_1 = \alpha C_D + CMC + K |X|_T + (1-\alpha) C_D K \quad (89)$$

Se o sal adicionado for um sal diferente do tipo, $|B^+ Z^-|_T$, as expressões apropriadas são as equações (81) e (85) e

$$|I|_o = \alpha C_D + CMC + |X|_m + |Z|_m \quad (90)$$

$$|I|_m = (1-\alpha) C_D - |X|_m - |Z|_m \quad (91)$$

$$|BZ|_T = |Z|_T = |Z|_o + |Z|_m \quad (92)$$

As ligações competitivas de mais de duas espécies iônicas na fase micelar, ou seja, $(X^-, I^+ \text{ e } Z^-)$ pode ser tratado com base na equação (80) para ambos os processos de troca iônica, $X - I$ e $X - Z$. Utilizando estas equações pode-se mostrar que,

$$|Z|_m = \frac{|X|_m |Z|_T}{K_{X/Z} |X|_T + |X|_m (1 - K_{X/Z})} \quad (93)$$

onde $K_{X/Z}$ representa a constante para a troca iônica entre X e Z, e pode-se formular uma expressão geral para $|X|_m$:

$$\begin{aligned}
 & |X|_m^3 (1 - K_{X/Z})(1 - K_{X/I}) + |X|_m^2 A_1 (1 - K_{X/Z}) + (1 - K_{X/I}) \cdot \\
 & \cdot (|X|_T K_{X/Z} + |Z|_T) + |X|_m |X|_T K_{X/I} (|Z|_T - (1 - \alpha) C_D \cdot \\
 & \cdot (1 - K_{X/Z})) + K_{X/Z} A_1 | - K_{X/I} (1 - \alpha) C_D K_{X/Z} |X|_T^2 = 0 \quad (94)
 \end{aligned}$$

O conhecimento de α , CMC e qualquer dos dois valores de $K_{X/I}$, $K_{X/Z}$ e $K_{I/Z}$ (onde $K_{I/Z} = K_{X/Z} / K_{X/I}$) nos permite o cálculo de $|X|_m$, tendo-se em vista um dos vários métodos utilizados para resolver equações cúbicas. Pode-se mostrar que a equação (94) representa uma expressão geral, que se reduz a equação (88) se o sal adicionado é um sal comum, $|Z|_T = |BI|_T$.

I.b - Na presença de tampão

Neste sistema utilizamos uma solução micelar de concentração analítica de detergente $|D^+I^-|_T$ e um tampão apropriado contendo o contra-íon reativo X^- , com ou sem a adição de um sal comum, $|B^+I^-|_T$.

Em adição as equações (81)-(84), a consequência necessária quando se assume que o sistema micelar permanece tamponado na fase aquosa é que $|X|_0$ seja constante, aplicando esta condição, a substituição na equação (81) nos dá:

$$\begin{aligned}
 |X|_m = \{ & -(A_2 + |BI|_T) + \sqrt{(A_2 + |BI|_T)^2 +} \\
 & + 4 K_{X/I} |X|_0 C_D (1 - \alpha)^{1/2}} / 2 \quad (95)
 \end{aligned}$$

onde

$$A_2 = \alpha C_D + \text{CMC} + K_{X/I} |X|_0 \quad (96)$$

Em contraste com o sistema sem tampão, $\bar{X}|_0$ e não $|X|_T$, o qual $\bar{X}|_0$ é mantido constante na presença de tampão. De fato, enquanto a capacidade do tampão não é excedida, $|X|_m$ pode ser maior do que $|X|_0$ se $K_{X/I}$ é maior do que aproximadamente 0,25. Isto é uma consequência necessária do limite da equação (87), a concentrações de detergente infinito:

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} |X|_m = |X|_0 K_{X/I} \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (97)$$

e a faixa usual de α (0,15 - 0,25).⁴²

· II - Reação bimolecular entre um substrato não carregado e um íon X univalente reativo cuja carga é oposta a do anfifílico.

O ponto de partida usual para o tratamento cinético de uma reação bimolecular em solução micelar, estudada sob condições de pseudo-primeira ordem $|X|_T \gg |S|_T$ ^{35, 37, 47} é o que se segue,

$$k_{\psi m} = k_2^0 |X|_0 \left(\frac{|S|_0}{|S|_T} \right) + k_m |\bar{X}|_m \left(\frac{|S|_m}{|S|_t} \right) \quad (98)$$

onde $|\bar{X}|_m$, a concentração local de X_m na pseudo fase micelar está relacionado a concentração analítica de íons X_m por,

$$|\bar{X}|_m = \frac{|X|_m}{C_D \bar{V}} \quad (99)$$

sendo \bar{V} o volume efetivo por mol de detergente micelizado.

Para um reagente X não carregado e um substrato S, pode-se verificar que, ³⁷

$$k_{\psi_m} = |X|_T \frac{(k_m/\bar{V}) K_S K_{X/I} C_D + k_o}{(1 + K_S C_D)(1 + K_{X/I} C_D)} \quad (100)$$

onde K_S e $K_{X/I}$ os coeficientes de partição dos substratos e do íon reativo X. Por outro lado, quando X é uma espécie reativa que possui carga oposta ao anfifílico, o fator principal na equação (98) passa a ser o comportamento de $|\bar{X}|_m$ e, portanto, $|X|_m / C_D$ (equação 99). Este comportamento é determinado pelas características da situação experimental sob consideração. Na ausência de tampão a equação (98) leva a seguinte expressão:

$$k_{\psi_m} = \frac{|X|_T |(k_m/\bar{V}) (K_S K_{X/I})(|I|_m/|I|_o) + k_o|}{(1 + K_S C_D) |1 + K_{X/I}(|I|_m/|I|_o)|} \quad (101)$$

Na presença de tampão, a expressão correspondente é:

$$k_{\psi_m} = \frac{|X|_o |(k_m/\bar{V})(K_S K_{X/I}) (|I|_m/|I|_o) + k_o|}{(1 + K_S C_D)} \quad (102)$$

A função que relaciona

$$k_{\psi_m}/k_o = (k_{\psi_m}/k_o |X|),$$

onde $|X| = |X|_T$ na ausência de tampão e $|X| = |X|_o$ na presença de tampão com C_T é caracterizada em todos os casos por um máximo para um dado valor de C_T . Todos os fatores que influenciam $|I|_m/|I|_o$, bem como os valores de K_S e $K_{X/I}$, podem afetar a forma da curva de $|k_{\psi_m}/k_o$ vs. C_T (Figura 7). Embora possa se antecipar a dependência linear de k_{ψ_m} com $|X|_T$ (ou $|X|_o$ na pre-

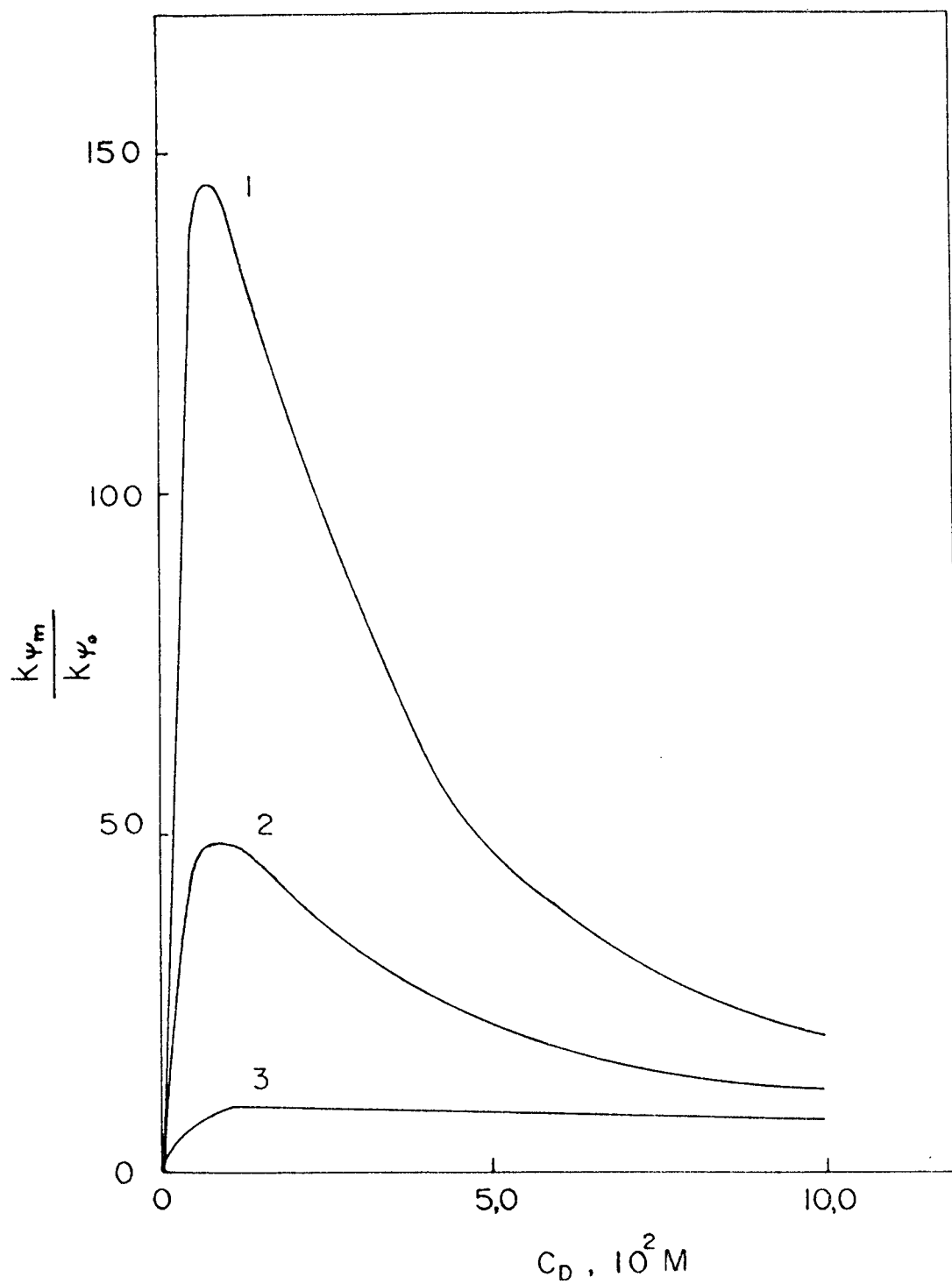


FIG. 7 - Dependência de k_m/k_0 com a adição de um sal comum BI, na ausência de tampão. $K = 0,5$; $K_S = 3 \times 10^2 M^{-1}$; $X_T = 10^{-3} M$. Os valores de BI são 0 M (Curva 1); $10^{-2} M$ (Curva 2) e 0,1 M (Curva 3).⁵⁸

sença de tampão), a qualquer C_D (como para a equação (101)), pode-se notar que, exceto no caso limite da concentração de detergente (equação 87), $|\bar{X}|_m$ (veja equação 98) não é necessariamente uma função linear de $|X|_T$. Isto está implícito pela dependência de $|X|_m$ com $|X|_T$, e está bem exemplificado pela curvatura no plote para a ordem de reação na Figura 8. ⁵⁸

Como conclusão, gostaríamos de salientar que a descrição das diferentes teorias foi realizada propositadamente sem espírito crítico, a fim de que o leitor possa formar sua própria opinião. Na verdade, grande parte da validade ou não validade de uma teoria é dada pela consistência da mesma com resultados experimentais obtidos em condições adequadas, ou seja, consistentes com as suposições envolvidas. Aparentemente, uma região crítica onde grande parte das teorias apresentadas mostram defeitos é a região próxima a da CMC, na qual existe grande divergência entre teoria e resultados experimentais. ⁸

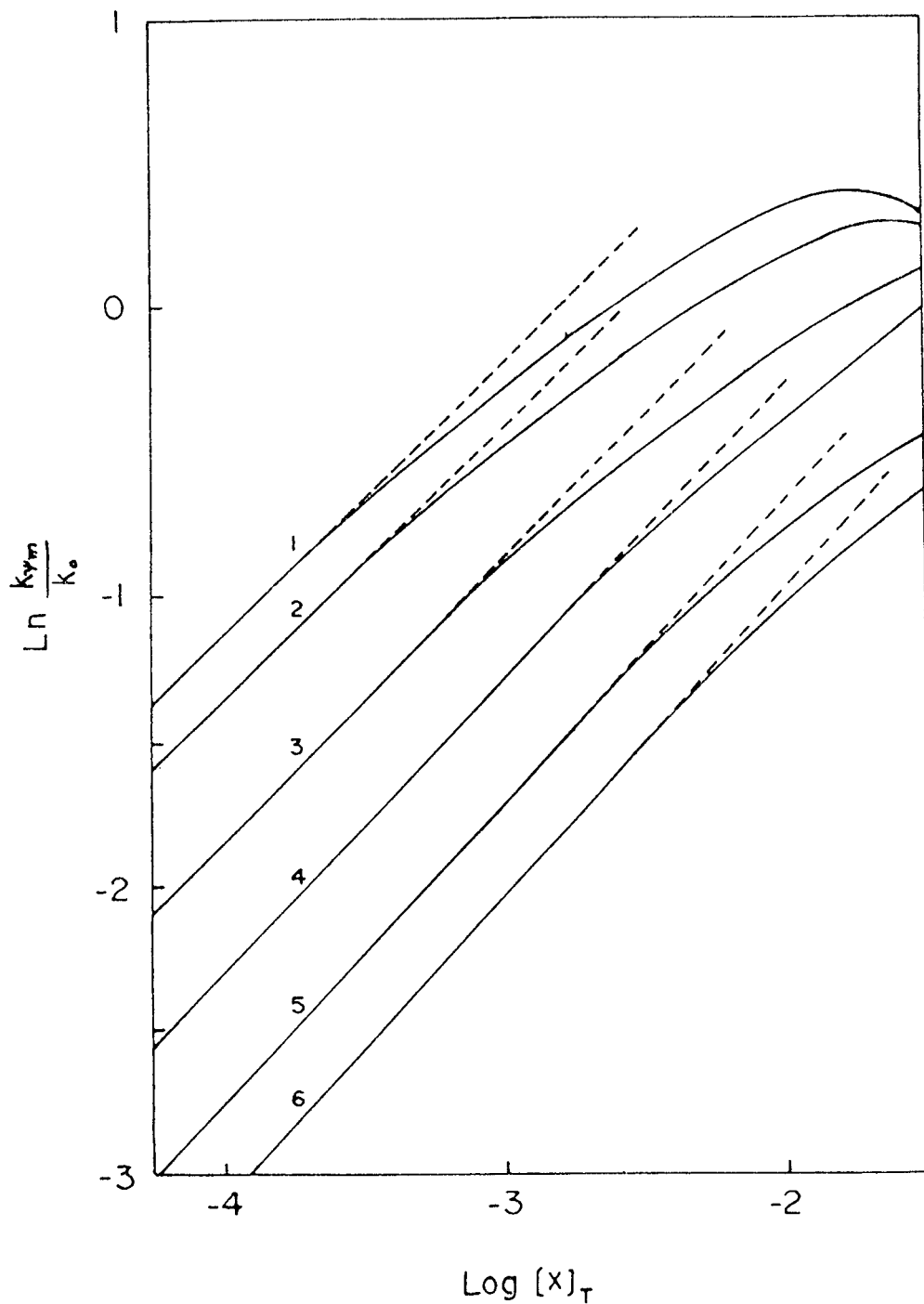


FIG. 8 - Dependência do $\log(k_m/k_o)$ com $\log X_T$ na ausência de tampão (linhas cheias). $K_S = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$; $BI_T = 0$. Os valores de C_T são $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (curvas 1 - 3); $0,04 \text{ M}$ (curvas 4 e 5) e $0,08 \text{ M}$ (curva 6). Os valores de K são: $2,00$ (curva 1); $0,50$ (curva 2 e 4) e $0,1$ (curvas 3, 5 e 6). ⁵⁸

C A P Í T U L O I I
=====

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Cromatografia

A purificação dos produtos sintetizados, em grande parte foi feita através de cromatografia em coluna (C.C.). Os solventes normalmente utilizados foram éter de petróleo, hexano, éter etílico e metanol adquiridos da Merck, Ecibra (São Paulo) e da Reagen (Rio de Janeiro), sendo que a sequência de eluição era acompanhada por cromatografia em camada delgada (C.C.D.). A C.C.D. também foi utilizada no controle de aparecimento de produtos de reações e desaparecimento de reagentes.

Foram usadas placas de vidro de 200 x 200 mm. As placas eram preparadas, pesando-se 40 g de sílica-gel HF₂₅₄ da Merck, na qual eram adicionados 80 ml de água destilada. A mistura era vigorosamente agitada para ser então aplicada sobre as placas através de um aplicador Desaga.⁵⁹ Utilizavam-se cinco placas por aplicação. As placas eram então deixadas ao ar livre por duas horas, sendo em seguida levadas à estufa e ativadas durante uma hora a 120 °C. A aplicação das amostras sobre as placas era feita através de tubos capilares, com auxílio do gabarito da Desaga.⁵⁹ A eluição era feita em uma cuba de tampa esmerilhada de 220 x 120 x 220 mm, para em seguida se processar a revelação com o auxílio de uma lâmpada ultra-violeta UVSL-25 da Ultra Violet Products Inc..

2.2 - Instrumentação

Os espectros UV-Vis foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Shimadzu modelo 210 A, equipado com um registrador potenciométrico ECB (Equipamentos Científicos do Brasil) modelo RB 101.

Na identificação de produtos por ressonância nuclear, foi utilizado um aparelho Varian modelo 60 T, utilizando-se CCl_4 como solvente.

Nas análises espectroscópicas, também foi usada a técnica de espectroscopia de infra-vermelho (I.V.), utilizando-se para tal um espectrofotômetro I.V. Perkin Elmer modelo 720 com filme líquido. A escala do aparelho foi padronizada com um filme de poliestireno.

A obtenção de pontos de fusão foi feita num microscópio da Mettler, modelo FP-52. As temperaturas não foram corrigidas.

Medidas de pH foram feitas utilizando-se um pHmetro digital B-222 da Micronal.

2.3 - Materiais de Métodos

A vitamina B_{12a} , aquocobalamina da Merck foi considerada possuir pureza aceitável por espectroscopia UV-Vis.

Os compostos 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDM) e 2,2-bis(p-clorofenil)etilcobalamina (B_{12} - DDM) foram sintetizados em nossos laboratórios.

A pureza do composto DDM foi considerada ótima utilizando-se para tal, análises de cromatografia em camada delgada, ponto de fusão e análises espectroscópicas de UV e RMN.

Por outro lado, a pureza do complexo B₁₂ - DDM foi comprovada através de C.C.D. onde foi possível observar perfeitamente a ausência completa de quaisquer traços de compostos orgânicos e pelo método espectrométrico o qual indicou uma pureza aceitável. Na Figura 2 está representado o espectro obtido, o qual é idêntico à literatura.¹

A purificação do brometo de hexadeciltrimetilamônio - (CTAB), do brometo de hexadecildimetil-2-hidroxietilamônio (CHEDAB), do dodecil sulfato de sódio (SDS) e do cloreto de Lauril Cornitina (LCC), foi feita por três cristalizações consecutivas com etanol. As amostras foram depois secadas a vácuo por um período de quarenta e oito horas.

As soluções dos detergentes utilizados foram preparados em água destilada, partindo-se de uma solução estoque 0,1M, sendo que a partir desta procediam-se diluições até as concentrações desejadas.

As soluções de base (NaOH Merck pureza 99,5%) também foram preparadas em água destilada. As soluções estoque foram tituladas com ácido clorídrico tritisol da Merck. Para cada solução estoque foram realizadas no mínimo três medidas, obtendo-se um valor médio para a concentração de OH⁻.

As soluções tampão foram preparadas usando-se soluções 0,05 M de Na₂HPO₄ · 2H₂O e 0,1 M de NaOH, para a faixa de pH de 11,0 a 12,0 e soluções 0,2 M de KCl e 0,1 M de NaOH para a faixa de pH de 12,0 a 13,0.⁶⁰

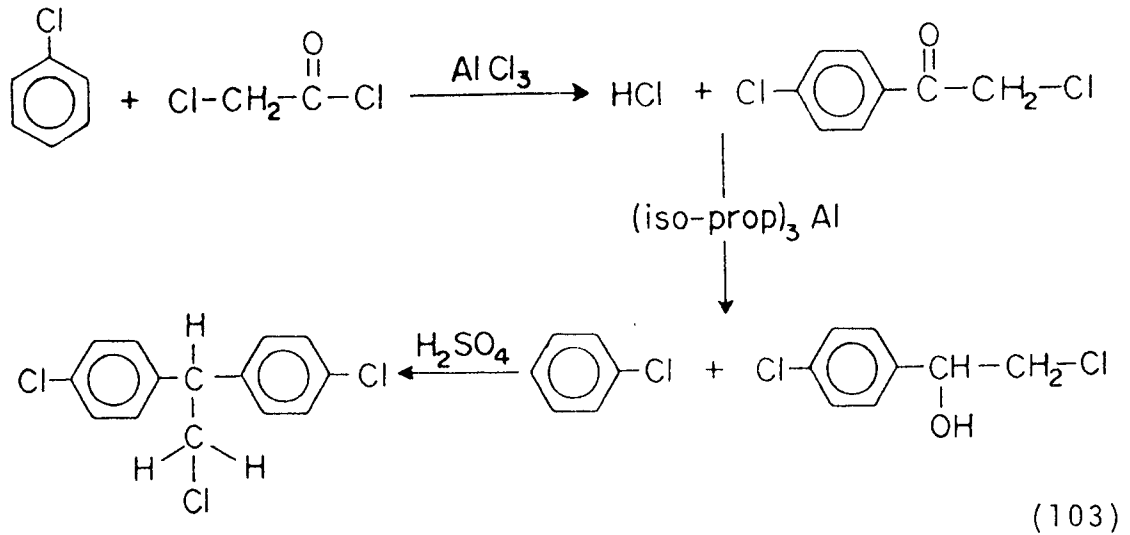
As soluções dos detergentes para medidas cinéticas foram sempre preparadas no momento de serem executadas as reações, com a finalidade de evitar qualquer reação do surfactante, visto que as concentrações de base em que operávamos eram consideravelmente altas.

2.3.1 - Síntese do composto 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDM).

A síntese do composto DDM foi realizada conforme métodos já descritos.⁴ Basicamente utiliza-se a seguinte sequência de etapas (Equação 103):

- 1) Acilação de Friedel-Crafts, reagindo cloro benzeno com cloreto de acetila, produzindo o composto α ,4-dicloro acetofenona.
- 2) Redução do α ,4-dicloro acetofenona com isopropóxido de alumínio resultando o correspondente álcool, 2-cloro-1-(p-clorofenil)etanol (redução de Meerwein-Ponndorf-Verley).
- 3) Reação do 2-cloro-1-(p-clorofenil)etanol com clorobenzeno na presença de ácido sulfúrico concentrado para produzir o DDM.

Entretanto, é importante salientar, que o álcool 2-cloro-1-(p-clorofenil)etanol, não é sólido conforme descrito anteriormente,⁴ mas sim um líquido de ponto de ebulição igual a 116 °C a 0,5 mmHg. Gostaríamos também de salientar que o 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDM, foi purificado, dissolvendo o mesmo numa quantidade mínima de metanol com um aquecimento



moderado, 35 - 40 °C, quando então se adicionava metanol a 0 °C. Em pouco tempo ocorria a cristalização, sendo que as impurezas permaneciam em solução. Após filtração em funil de Büchner com uma bomba de vácuo reiniciava-se o processo. Após uma série de cinco cristalizações, a amostra foi deixada em um dessecador com vácuo por um período de quinze dias. O produto puro rendeu 5,0 gramas; Ponto de Fusão = 51,9 °C.

A identificação foi feita por espectroscopia UV que apresentou um espectro muito parecido com o 2,2-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDM, com λ_{\max} em 269, 277 e 272 nm referentes a banda B do anel benzênico e em 226,5 nm referente a banda K (Figura 9). Reagindo o produto com KOH alcoólico, houve desaparecimento da banda B, cujos valores de absorvidade são pequenos, para aparecer uma outra banda bastante intensa em 242 nm, do composto DDNU (Equação 104, Figura 9).

Esta reação comprova de fato a presença do DDM, porque este composto sofre desidrocloração, ⁶¹ liberando HCl e for

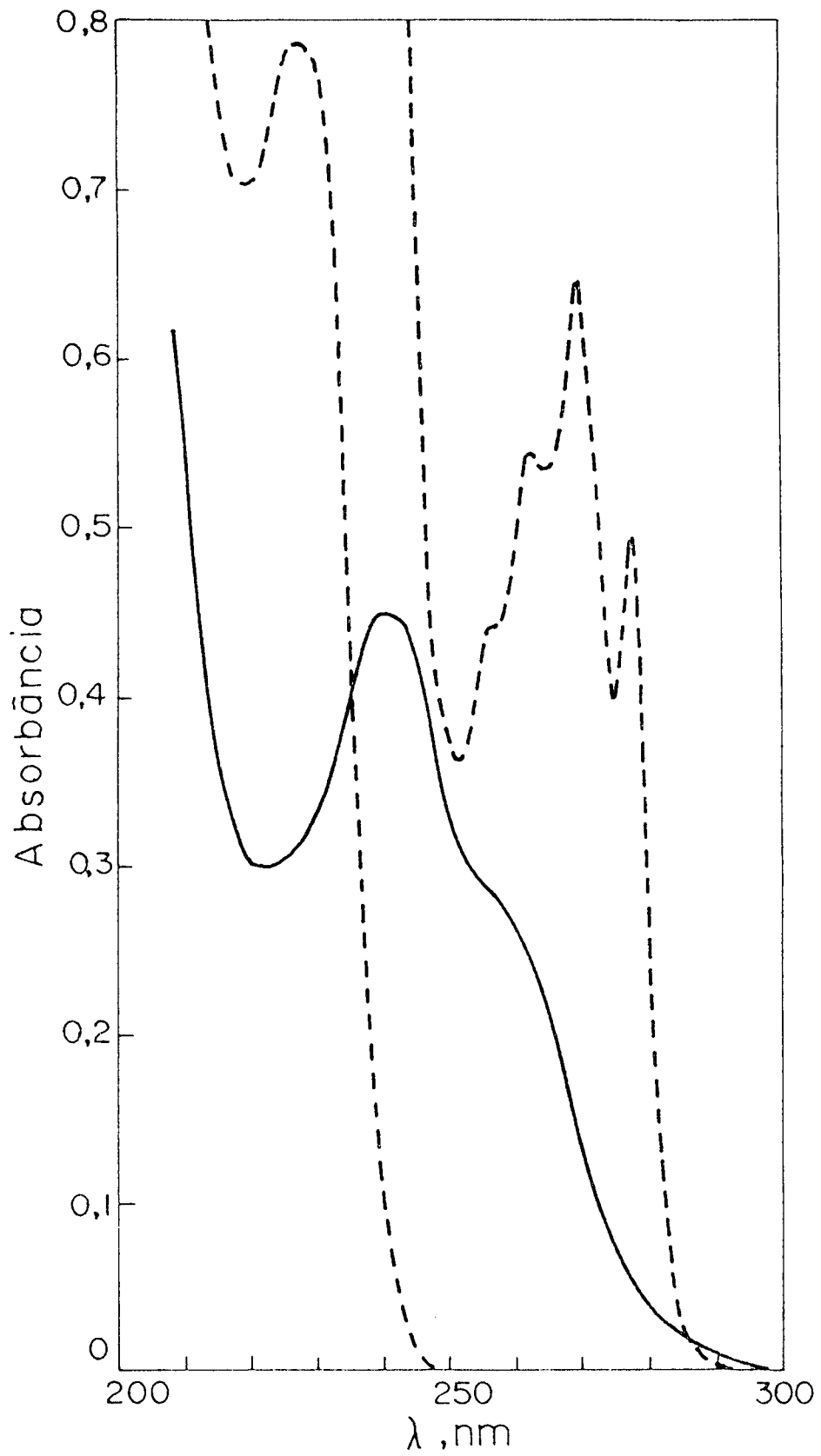
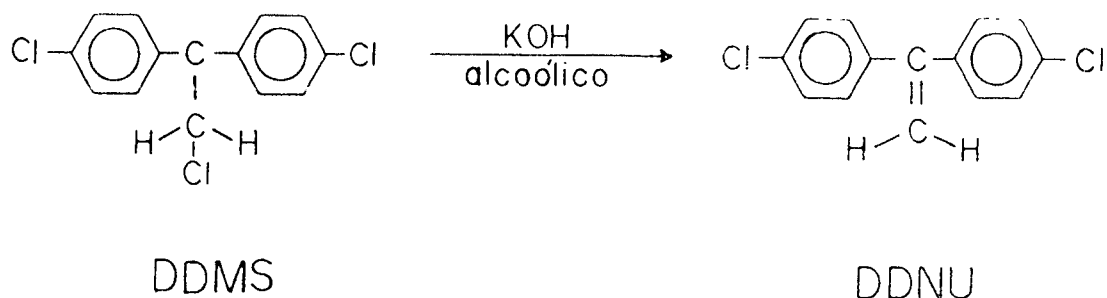


FIG. 9 - Espectros de absorção no UV em EtOH, dos compostos DDM (---); $1,0 \times 10^{-3}$ M e DDNU (—) $3,2 \times 10^{-5}$ M.



(104)

mando dupla ligação. A cromatografia em camada delgada acusou, nitidamente, o desaparecimento da mancha de $R_f = 0,31$ do DDM, para aparecer uma única outra mancha de $R_f = 0,74$.

O espectro RMN elucidou completamente a estrutura do composto (Figura 10). Em 3,95 e 4,25 ppm estão descritos um du plete e um triplete, respectivamente acoplados, enquanto que 7,12 e 7,26 dois multipletes do sistema de acoplamento A_2B_2 dos anéis benzênicos são observados. A integração forneceu a rela ção 1:2:8. ⁶²

2.3.2 - Síntese do composto 2,2-bis(p-clorofenil)etilcobalamina na (B₁₂-DDM).

O composto 2,2-bis(p-clorofenil)etilcobalamina foi ob tido pela reação entre o 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano , DDM, e a vitamina B₁₂, gerada pela redução da aquocobalamina com borohidreto de sódio (Equação 105).

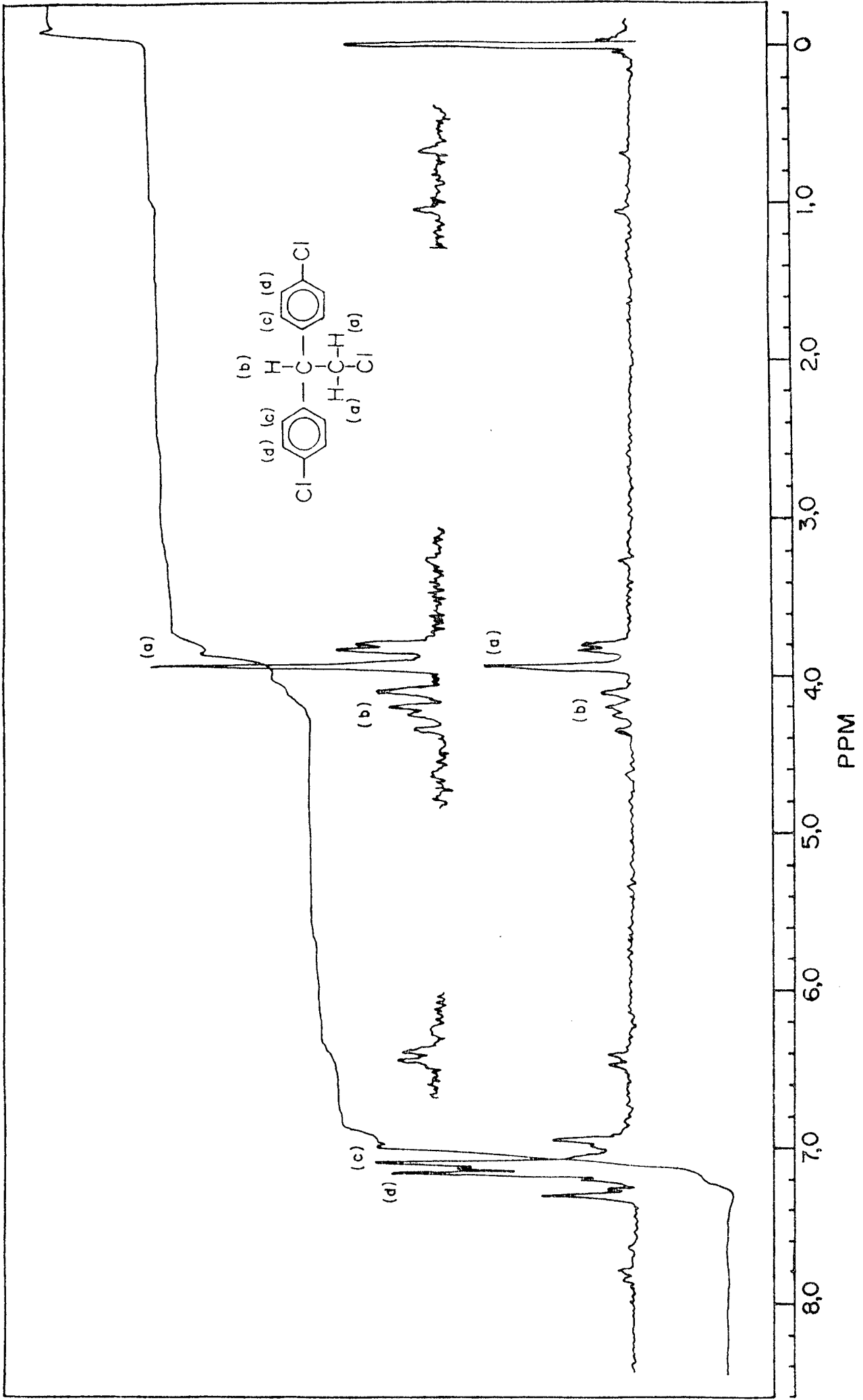
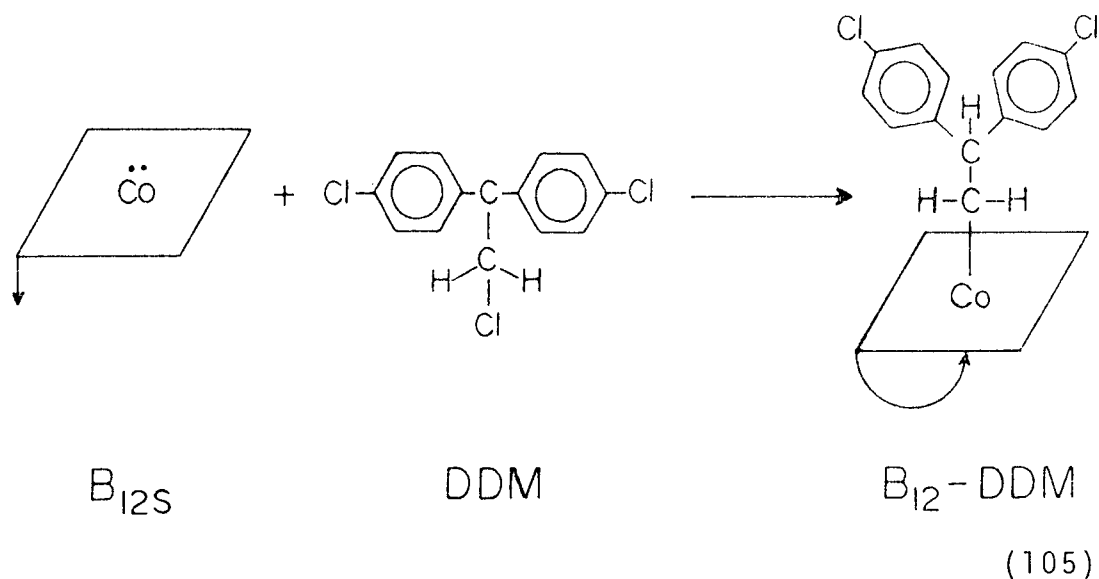


FIG. 10 - Espectro de ressonância magnética nuclear do DDM



A reação foi realizada, utilizando-se quantidades equimoleculares. Foram dissolvidos exatamente 200 mg de hidroxocobalamina em 5 ml de água destilada mais 5 ml de metanol, num balão de três bocas de 250 ml. Ao mesmo tempo, foram adaptados ao balão dois funis de separação de 100 ml, o primeiro contendo 50 mg de DDM dissolvidos em 50 ml de metanol e o segundo com 400 mg de $NaBH_4$ dissolvidos em 7 ml de água destilada. A passagem de gás nitrogênio foi feita por todas as soluções simultaneamente.

As soluções assim preparadas foram purgadas com nitrogênio purificado, por um período de uma hora, com a finalidade de eliminar todo o oxigênio presente. Após este tempo, fez-se a adição da solução de $NaBH_4$ à solução de vitamina, sendo que a mistura seguiu reagindo por alguns minutos. Pode-se constatar que a redução da vitamina B_{12a} para vitamina B_{12s} ocorreu com sucesso (aparecimento de coloração verde). Adicionou-se então a solução contendo o DDM, imediatamente foi possível constatar que a coloração mudou para vermelho. A passagem de gás foi man

tida por mais trinta minutos para um melhor rendimento da reação. Após a adição da solução de DDM, todo o trabalho foi efetuado na ausência de luz com a finalidade de evitar fotólise da alquil-cobalamina formada. A solução resultante foi testada com ácido e a cor vermelha mudou para amarelo. Extração com éter etílico, seguida de evaporação do solvente e aplicação numa placa cromatográfica não mostrou nenhum produto orgânico, o que veio a comprovar que todo o DDM havia sido consumido.

O produto vitaminado foi purificado, passando por uma coluna de sílica-gel, tipo 60, Merck, usando metanol como eluente. A primeira fração vermelha foi recolhida, concentrada e conservada na geladeira na ausência de luz a fim de evitar fotólise.

O composto foi confirmado por espectroscopia UV-Vis; o espectro mostrou perfeitamente um composto vitaminado do tipo alquilocobalamina (Figura 2), o qual apresentava a forma base coordenada em meio neutro e base não coordenada em meio ácido. Além disso, pode-se observar claramente o desaparecimento da banda característica da aquocobalamina em 350 nm.

2.3.3 - Obtenção dos dados cinéticos

As reações de eliminação do composto B₁₂ - DDM na presença de CHEDAB foram realizadas em pH's de 11 a 13 com intervalos de 0,2 - 0,3 usando-se concentrações do detergente, que variavam de $1,0 \times 10^{-4}$ até $4,0 \times 10^{-2}$ M.

A reação foi estudada em condições de pseudo-primeira ordem, sendo que as constantes de velocidade de eliminação

da 2,2-bis(p-clorofenil)etilcobalamina foram determinadas seguindo-se os aparecimentos de vitamina B_{12b} (hidroxocobalamina) a um comprimento de onda de 357 nm (Figura 11) e do DDNU a $\lambda_{max} = 252$ nm, usando-se um espectrofotômetro Shimadzu Z10A UV - Vis, equipado com um registrador potenciométrico ECB (Equipamentos Científicos do Brasil), modelo RB 101.

Todas as medidas cinéticas foram realizadas mantendo-se a temperatura constante com oscilações de $\pm 0,1$ °C, usando um banho termorregulado Haake FJ nº 73914, de 210 - 240 V o qual fornecia um fluxo contínuo de água através de uma célula termostatizada de parede dupla.

As constantes experimentais de pseudo-primeira ordem k_{ψ} , foram calculadas a partir de plotes de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ versus tempo de reação. Na Figura 12 apresentamos alguns exemplos que mostram a linearidade para no mínimo 75% de reação, com coeficientes de correlação todos maiores que 0,99.

As energias de ativação foram calculadas a partir de plotes de Arrhenius (Equação 106), traçando-se $\ln k_{\psi}$ contra o recíproco da temperatura. As determinações foram feitas para diferentes concentrações de surfactantes na presença e ausência de tampão, no intervalo de temperatura de 25 a 40°C, utilizando-se no mínimo quatro pontos diferentes para cada cálculo de E_a .

$$k = A \times e^{-E_a/RT} \quad (106)$$

A entalpia de ativação ΔH^{\ddagger} , foi calculada a partir da equação (107), e a entropia de ativação a partir da equação (108).⁶³

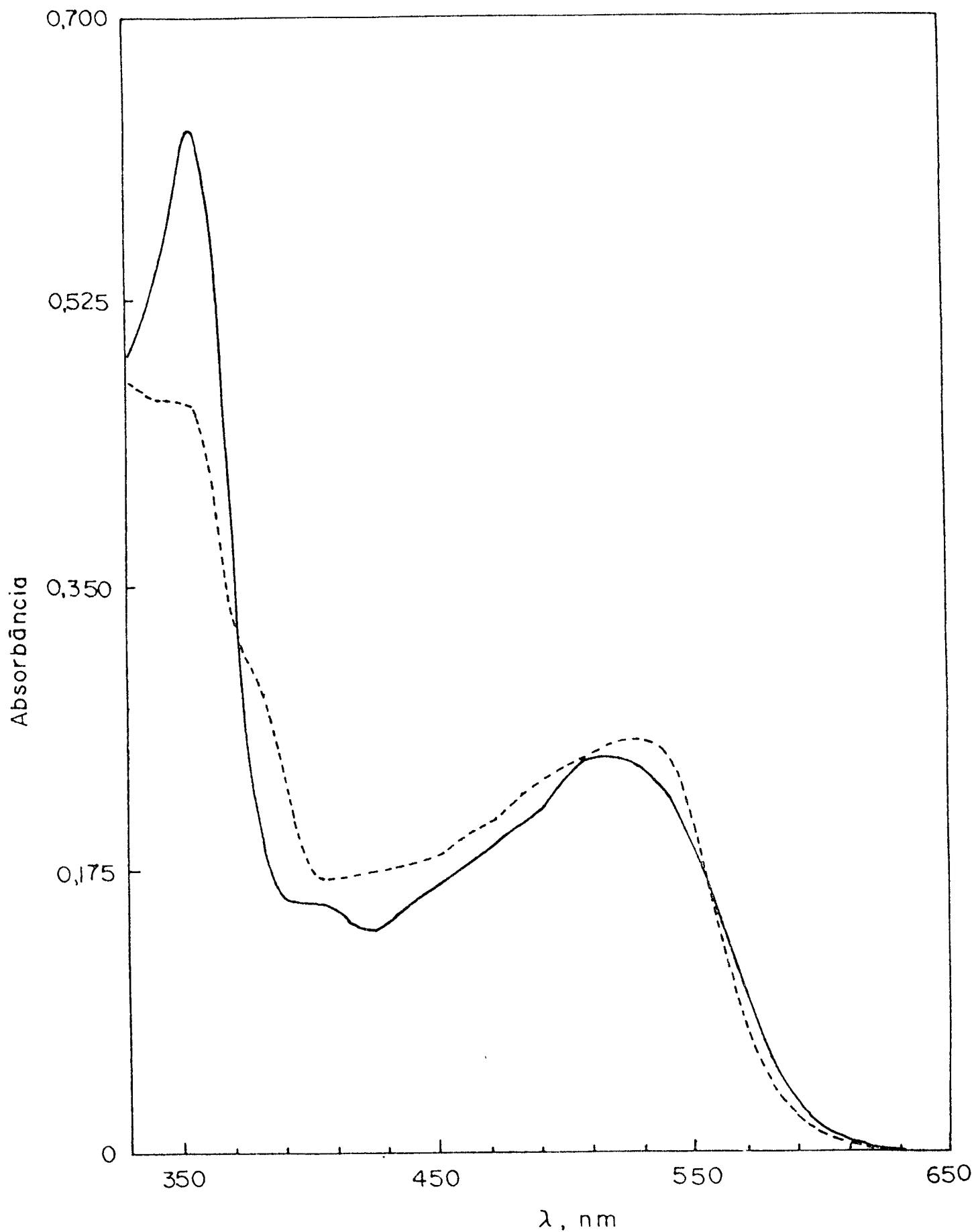


FIG. 11 - Espectros visível do complexo B_{12} -DDM (---) 3×10^{-3} M e da vitamina B_{12b} (—) 3×10^{-3} M.

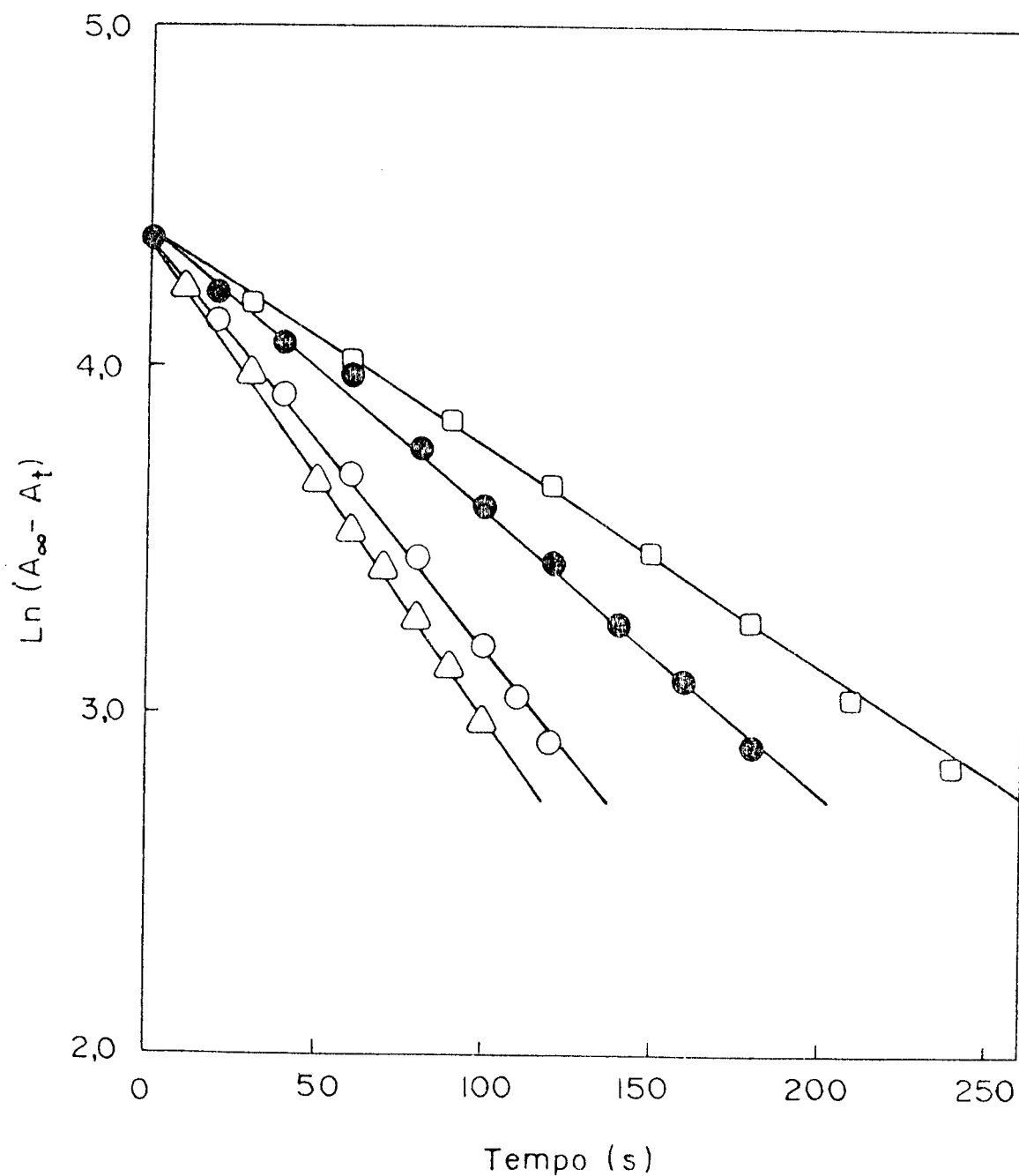


FIG. 12 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do complexo B_{12} -DDM, em pH 12,77 nas seguintes concentrações de CHEDAB: $2 \times 10^{-2} M$ (\square); $0,8 \times 10^{-3} M$ (\bullet); $3 \times 10^{-3} M$ (\circ) e $5 \times 10^{-4} M$ (\triangle).

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (107)$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} = \log k_{25} - \log \frac{ek'}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (108)$$

onde:

k_{25} = \bar{e} a constante experimental a 25°C;

k' = \bar{e} a constante de Boltzman, e

h = \bar{e} a constante de Planck.

A partir dos valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger foi calculada a energia livre de ativação ΔG^\ddagger , pela equação (109);

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (109)$$

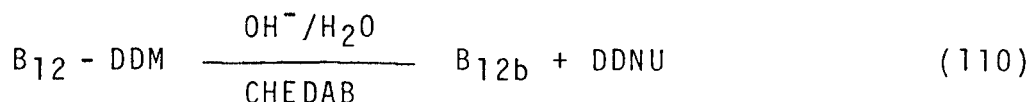
Todas as reações foram realizadas numa célula de parede dupla, termostaticada, na qual se colocava uma quantidade fixa de surfactantes na concentração e pH desejados; aguardava-se quatro minutos para estabilização da temperatura e então adicionava-se 10 ml de B₁₂ - DDM $3,0 \times 10^{-5}$ M; seguindo-se então o aumento de absorbância em função do tempo em 357 nm.

Após cada reação a célula era lavada várias vezes com água destilada e mais duas vezes com a solução reativa e somente então era colocada a solução para se realizar a reação.

C A P Í T U L O I I I

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de eliminação do composto 2,2-bis(p-clorofenil) etilcobalamina foi estudada em meio aquoso na presença do surfactante brometo de hexadecil dimetil-2-hidroxoetil amônio (CHEDAB) na faixa de pH de 11 a 13. Os produtos da reação são a vitamina B_{12b} e 1,1-bis(p-clorofenil)etileno (DDNU), sendo que a equação (110) descreve os resultados obtidos.



A cinética da reação pode ser acompanhada seguindo-se o aparecimento de vitamina B_{12b}, com uma forte absorção em 357 nm, correspondendo a banda das transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ do anel corrínico. Por outro lado, resultados semelhantes são obtidos quando se segue o aparecimento de DDNU, $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$. A Figura 13 mostra a determinação da constante de velocidade seguindo as aparições de vitamina B_{12b} e DDNU. A constante de pseudo-primeira ordem determinada do gráfico por aparecimento de B_{12b} ou DDNU é idêntica dentro do erro experimental.

As reações de eliminação de alquilcobalaminas tem precedente. A decomposição da cianoetilcobalamina em condições anaeróbicas, para valores de pH acima de 7,9 resulta na formação de acrilonitrilo e Co(I), ⁶⁴ equação (111).

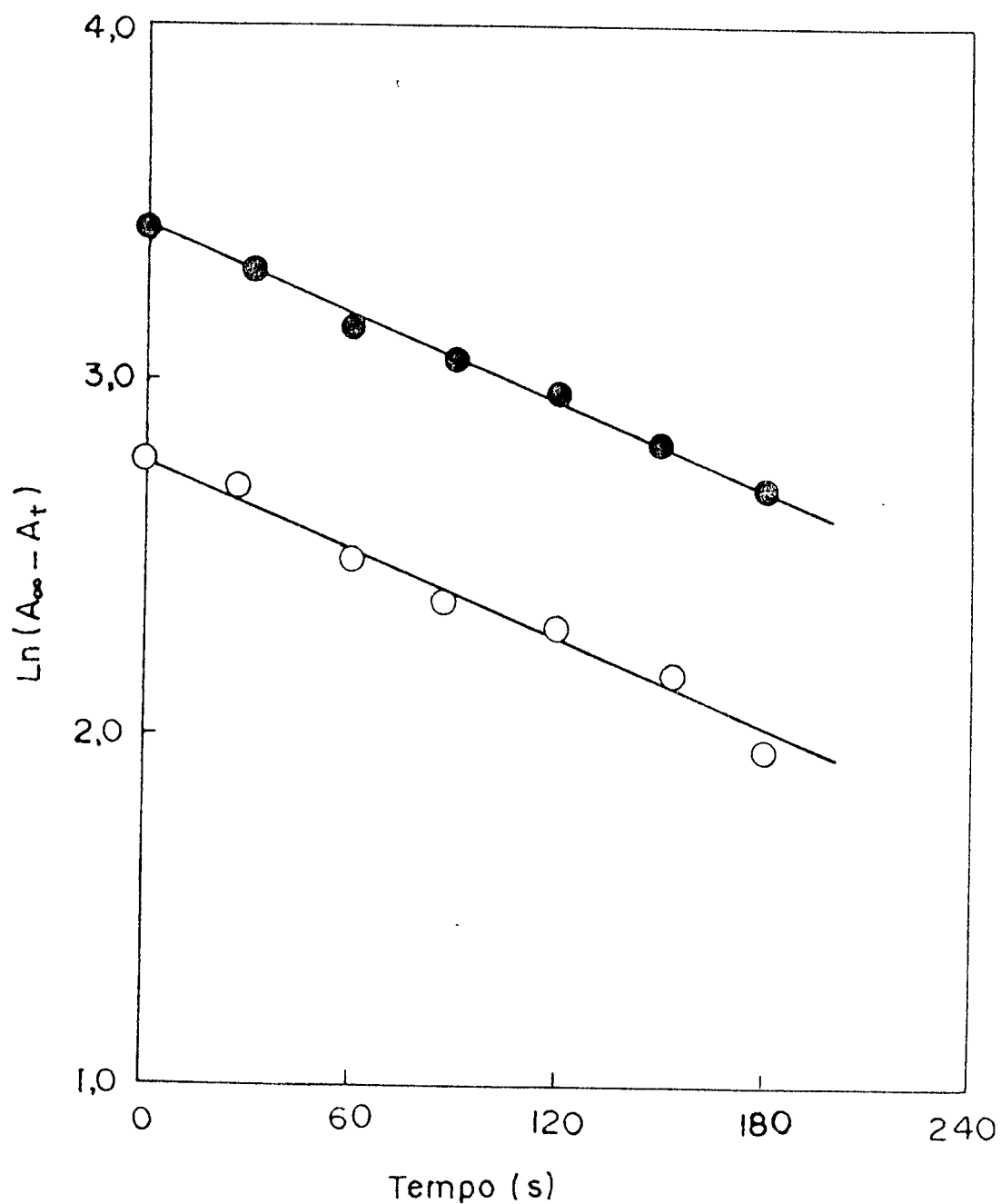


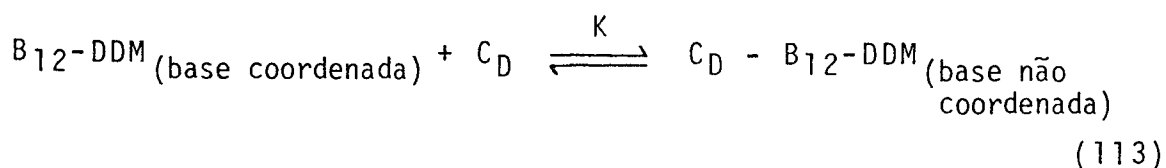
FIG. 13 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do complexo B_{12} - DDM a pH 12,47 e CHEDAB = $4,0 \times 10^{-4}$ M.

acompanhamento da formação de B_{12b} - 357 nm.

acompanhamento da formação de DDNU - 252 nm.

A reação parece envolver uma complexação inicial do composto B₁₂-DDM com o surfactante CHEDAB, na qual, no complexo formado a B₁₂-DDM apresenta as características de um complexo "base não coordenada", ou seja, o benzimidazol é removido da quinta posição de coordenação. Esta reação de complexação inicial é muito rápida ($t_{1/2} \approx 1$ seg) e lamentavelmente não foi possível estudá-la cineticamente por falta de instrumentação adequada. A Figura 14 mostra os espectros obtidos a pH igual a 7,0 para a complexação do CHEDAB com a B₁₂-DDM. Esta coordenação inicial é reversível, sendo que a diluição de CHEDAB resulta no retorno da B₁₂-DDM para a forma não complexada.

A mudança no espectro a $\lambda_{max} = 520$ nm (Figura 14) pode ser utilizada para o cálculo de K na formação do complexo (equação 113).



O tratamento dos dados de absorvância segundo a equação (114),

$$\log \frac{A_{N.C} - A_i}{A_i - A_C} = \log K + \log C_D \quad (114)$$

onde:

$A_{N.C}$ = absorvância da espécie não complexada.

A_i = absorvância na região intermediária.

A_C = absorvância da espécie complexada.

prevê uma relação linear, plotando $\log (A_{N.C} - A_i) / (A_i - A_C)$ vs.

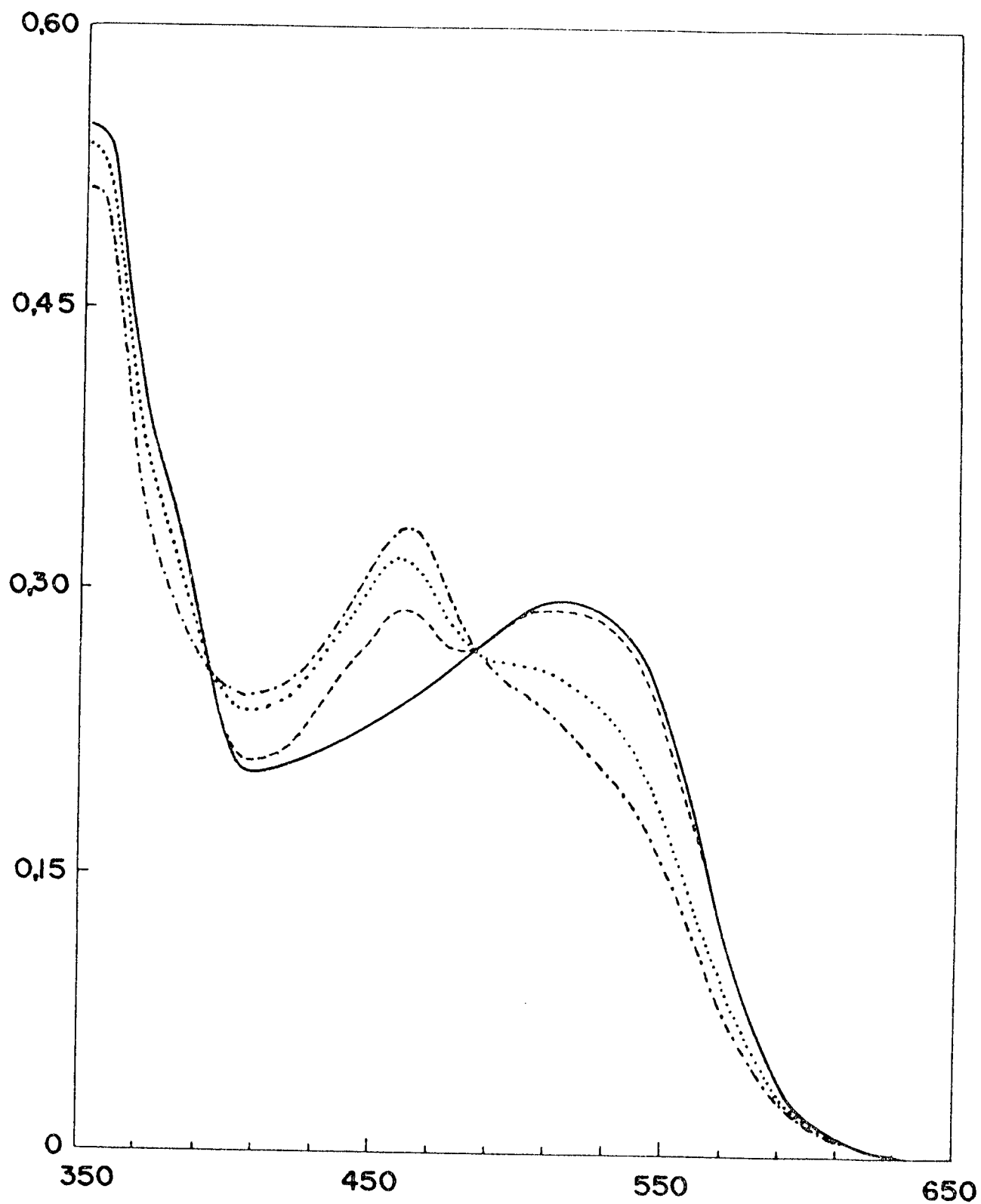


FIG. 14 - Espectros da complexação do composto B₁₂-DDM com CHEDAB a pH = 7,0 .

$\log C_D$, na qual $\log K = -\log C_D$ quando $\log (A_{NC} - A_i) / (A_i - A_C) = 0$. Tal relação está representada na Figura 15, sendo o valor da constante $K = 2,187 \text{ M}^{-1}$.

A reação de complexação inicial é observada não só na presença de CHEDAB, como também na presença de CTAB, sendo que SDS e LCC não complexam a B_{12} -DDM segundo a equação (113).

A força propulsora na ligação do complexo B_{12} - DDM na superfície das micelas catiônicas, parece ser o grupo 2,2-bis-(p-clorofenil)etil, considerando que a vitamina B_{12a} não é incorporada significativamente em micelas de CTAB.¹⁵ Por outro lado, a saída do 2,6-dimetilbenzimidazol da quinta posição de coordenação passando a se associar na superfície da micela de CTAB pode ser facilmente compreendida considerando que, a associação do benzimidazol com micelas do tipo catiônicas é um fato reconhecido.⁴⁹ Isto nos permite dizer que na formação do complexo vitamina B_{12} -DDM, base não coordenada associado a micelas, deve haver um efeito cooperativo do grupo alquila na sexta posição de coordenação ao mesmo tempo em que o 2,6-dimetilbenzimidazol exerce o mesmo efeito na quinta posição de coordenação.

É importante salientar que a reação de formação de B_{12b} e DDNU a partir de B_{12} -DDM não ocorre na presença de CTAB, SDS, LCC e em soluções aquosas na ausência de CHEDAB.

Do ponto de vista puramente químico a remoção do 2,6-dimetil benzimidazol da quinta posição de coordenação, sendo substituído por uma molécula de água, tem como efeito uma remoção de densidade eletrônica do cobalto, fato que converte a B_{12s} num melhor grupo de saída, e que justifica a maior reatividade da B_{12} -DDM em soluções micelares.

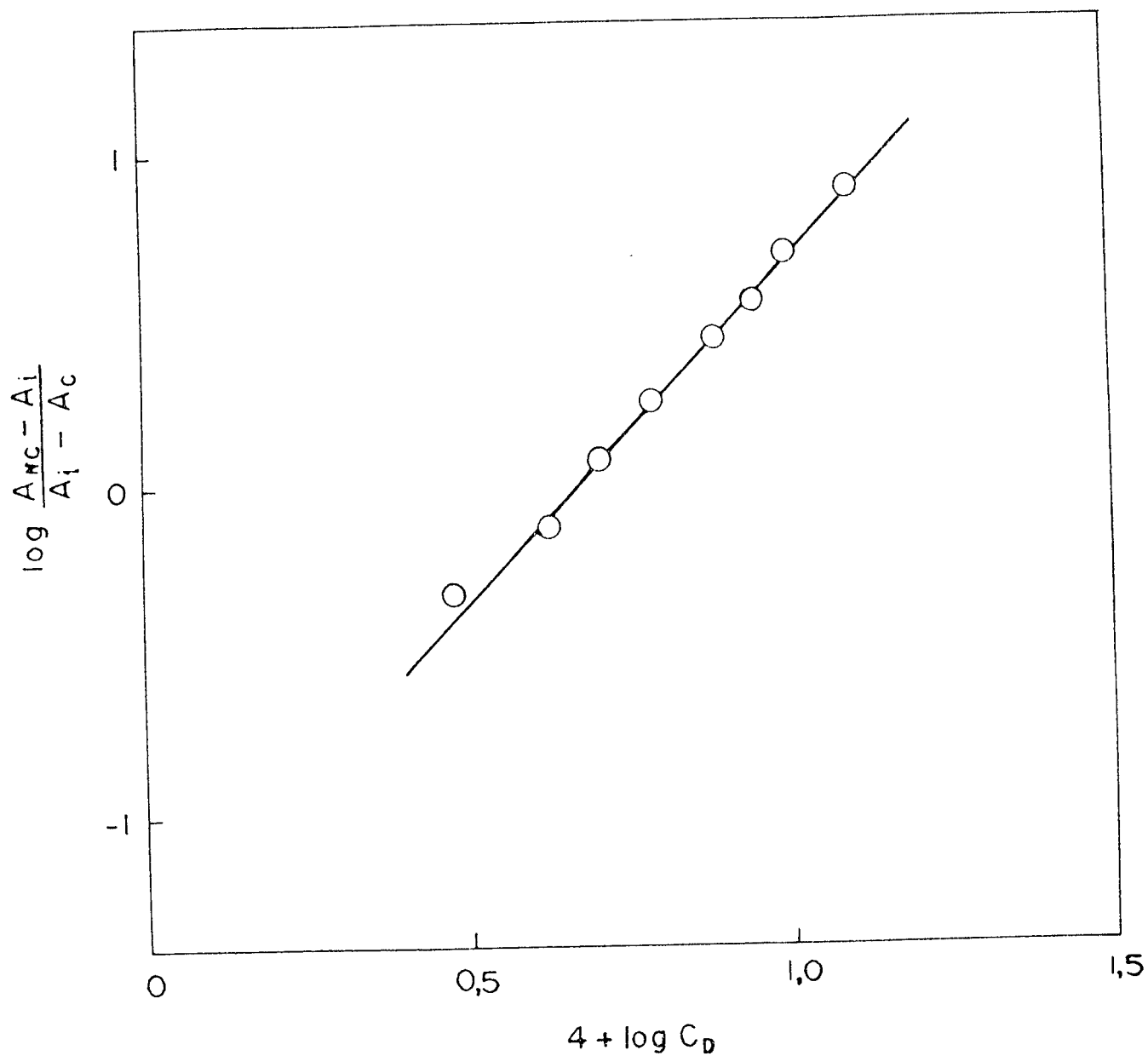
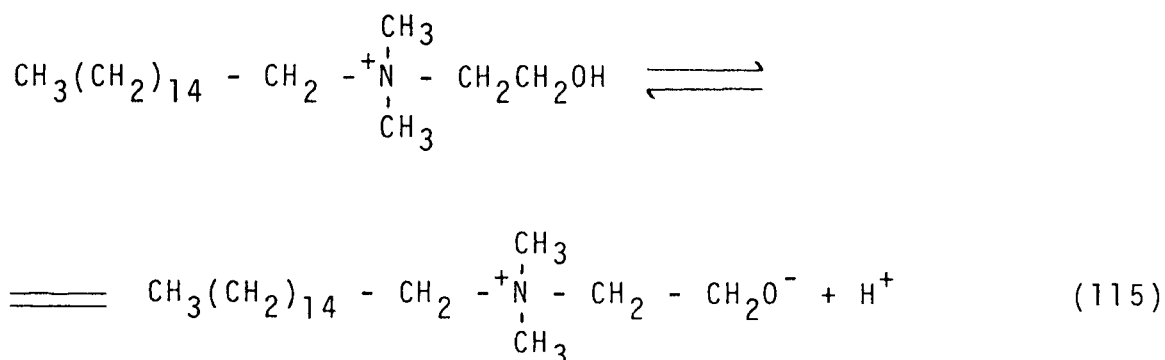


FIG. 15 - Determinação da constante de associação K do substrato B_{12} -DDM com o surfactante CHEDAB.

As Tabelas I e II mostram os valores de k_{ψ} para a reação de eliminação da B₁₂-DDM em diferentes valores de pH, na presença e ausência de tampão respectivamente. As constantes de velocidade observadas não aumentam linearmente com a concentração de base, nem na presença e nem na ausência de tampão. Isto pode ser melhor visualizado nas Figuras 16 e 17 respectivamente.

A falta de linearidade observada na ausência de tampão, pode ser explicada em função do equilíbrio de dissociação do surfactante funcional, CHEDAB, equação (115).



(O pKa aparente para este equilíbrio na micela é estimado em aproximadamente 12,4).²⁸

Na presença de tampão o efeito de cloreto e fosfato agregados, prejudicam qualquer interpretação. Visto que a inibição por diferentes íons é diferente devido a troca iônica, competitiva na superfície da micela.^{37,39,47,49,54,58}

As Tabelas III, IV, V, VI, VII e VIII mostram as constantes de velocidade observadas para a formação de B₁₂b e DDNU na presença de diferentes concentrações de CHEDAB para os valores de pH, 11,9; 12,43; 12,47; 12,77; 12,9 e 13,08 respectivamente.

Em todos os casos pode-se observar que o aumento da

TABELA I - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 2×10^{-3} M a 30°C e diferentes pH's.

pH	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
11,10	0,330
11,40	0,460
11,71	1,285
12,00	1,795
12,36	2,825
12,56	6,397
12,77	10,117
13,04	19,179

TABELA II - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com íon hidróxido em presença de CHEDAB $2,4 \times 10^{-3}$ M a 30°C e a diferentes pH's.

pH	$k_{\psi} \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
10,77	
11,07	0,045
11,47	0,171
11,77	0,338
12,07	0,561
12,47	1,007
12,77	1,426
13,07	1,873
13,37	2,922
13,55	3,896

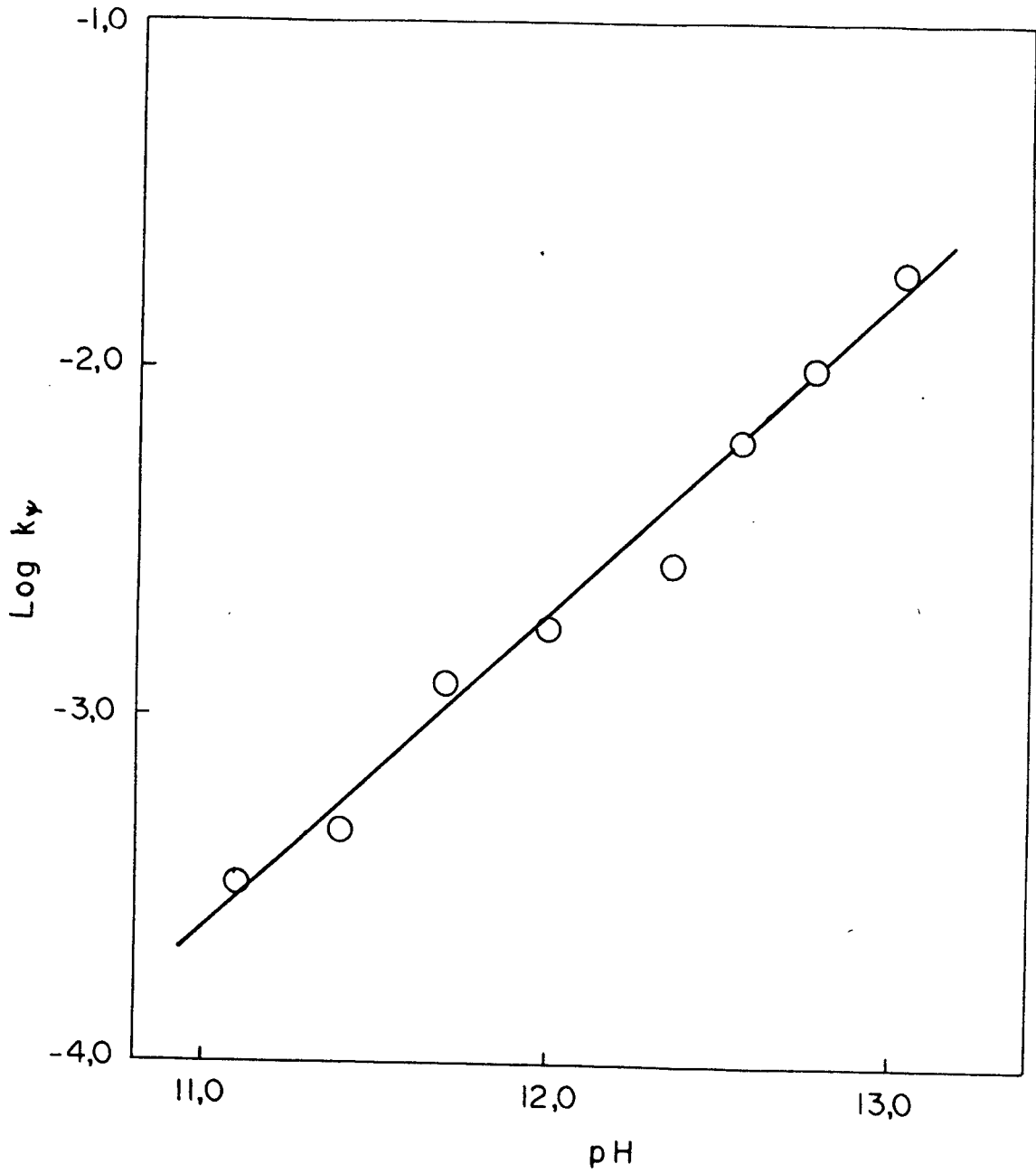


FIG. 16 - Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do complexo B_{12} -DDM em soluções aquosas de surfactante CHEDAB 2×10^{-3} M como função do pH.

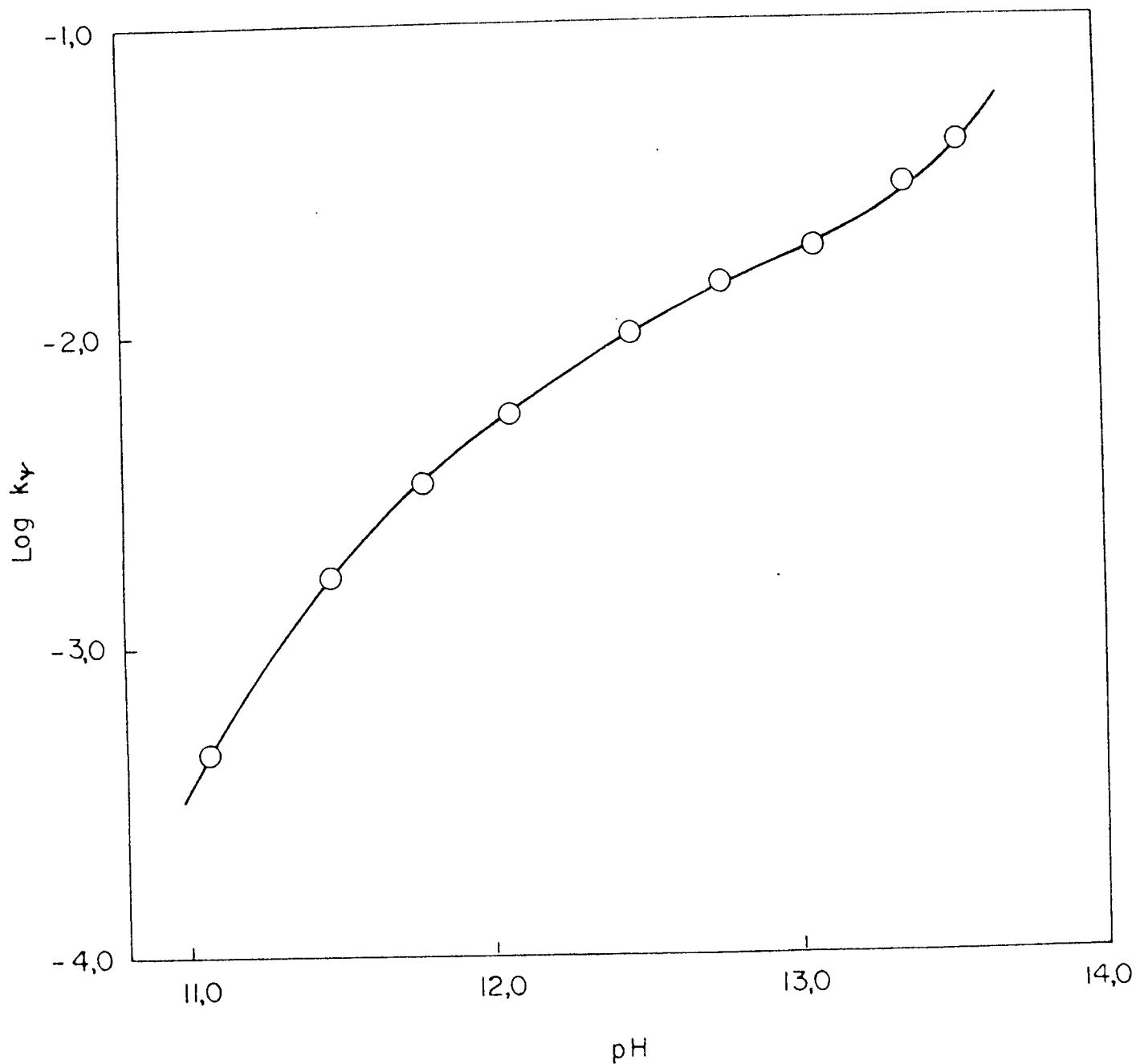


FIG. 17 - Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do complexo B₁₂-DDM em soluções aquosas de surfactante CHEDAB $2,4 \times 10^{-3}$ M como função do pH.

TABELA III - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 11,9 . .

$ \text{CHEDAB} \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,4	1,36
0,6	2,84
0,8	3,37
1,0	3,47
2,0	4,70
2,5	4,93
3,0	4,91
4,0	4,54
6,0	2,89

TABELA IV - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 12,43 .

$ \text{CHEDAB} \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,20	1,218
0,50	4,024
1,00	6,619
2,00	9,240
2,50	9,200
3,00	9,080
4,00	8,098
5,00	8,290
6,00	7,993
8,00	7,398
10,00	6,791
20,00	4,777
40,00	2,768

TABELA V - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 12,47 .

$ \text{CHEDAB} \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,2	0,73
0,4	3,52
0,8	6,57
1,0	7,69
2,0	9,49
3,0	9,73
4,0	9,10
8,0	7,88
12,0	6,54
16,0	5,98
32,0	4,12

TABELA VI - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 12,77 .

$ \text{CHEDAB} \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,1	0,42
0,3	2,62
0,5	6,31
0,8	9,13
1,0	10,34
2,0	13,85
2,5	13,67
3,0	13,84
4,0	13,48
6,0	12,67
8,0	12,17
10,0	11,30
20,0	8,07

TABELA VII - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 12,9 .

$ \text{CHEDAB} \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,2	1,88
0,4	4,35
0,6	7,70
0,8	9,43
1,5	10,99
2,0	11,13
2,5	13,52
3,0	13,87
3,5	13,56
4,0	14,16
6,0	13,63
10,0	10,56

TABELA VIII - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do complexo B₁₂-DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH = 13,08 .

$ \text{CHEDAB} \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,1	0,48
0,3	3,91
0,5	7,69
0,8	12,28
1,0	13,43
2,0	17,25
3,0	18,41
4,0	18,36
5,0	18,44
8,0	17,27
10,0	16,92

concentração de surfactante resulta num incremento do valor de k_{ψ} até um máximo, sendo que logo após, um aumento na concentração de surfactante resulta num decréscimo do valor de k_{ψ} . Este é um resultado esperado em função das teorias anteriormente descritas. 37,39,47,49,54,58

Geralmente, a medida que aumenta o pH, existe um acréscimo na constante de velocidade experimental. As Figuras 18, 19, 20 e 21 ilustram mais adequadamente este comportamento. Em geral, pode-se ver que a concentração na qual a constante de velocidade máxima é atingida corresponde a região entre $2 - 3,5 \times 10^{-3}$ M CHEDAB, independentemente do pH da solução.

A variação da constante de velocidade experimental com a temperatura para a reação na presença (Tabelas IX e X) e na ausência (Tabelas XI, XII e XIII) de tampão nos permite calcular os parâmetros de ativação. Gráficos lineares de $\ln k_{\psi}$ vs. $1/T$ foram obtidos em todos os casos, usando ao menos quatro pontos na faixa de 25 a 45 °C. Os valores obtidos dos coeficientes angulares das retas $\ln k_{\psi}$ vs. $1/T$ foram tratados conforme descrito na secção experimental para a obtenção de E_a , ΔG^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} e ΔS^{\ddagger} . A Tabela XIV apresenta os resultados obtidos.

Em verdade, como pode ser observado, na Tabela XIV e nas Figuras 22 e 23, as energias de ativação são aproximadamente constantes dentro do erro experimental com a variação da concentração de CHEDAB, sendo que as entropias de ativação são as que determinam o aumento ou a diminuição da constante de velocidade. Na verdade este é um resultado razoável, considerando com a grande vantagem catalítica das micelas reside em concentrar os reagentes na fase micelar, sendo que o efeito de concentra-

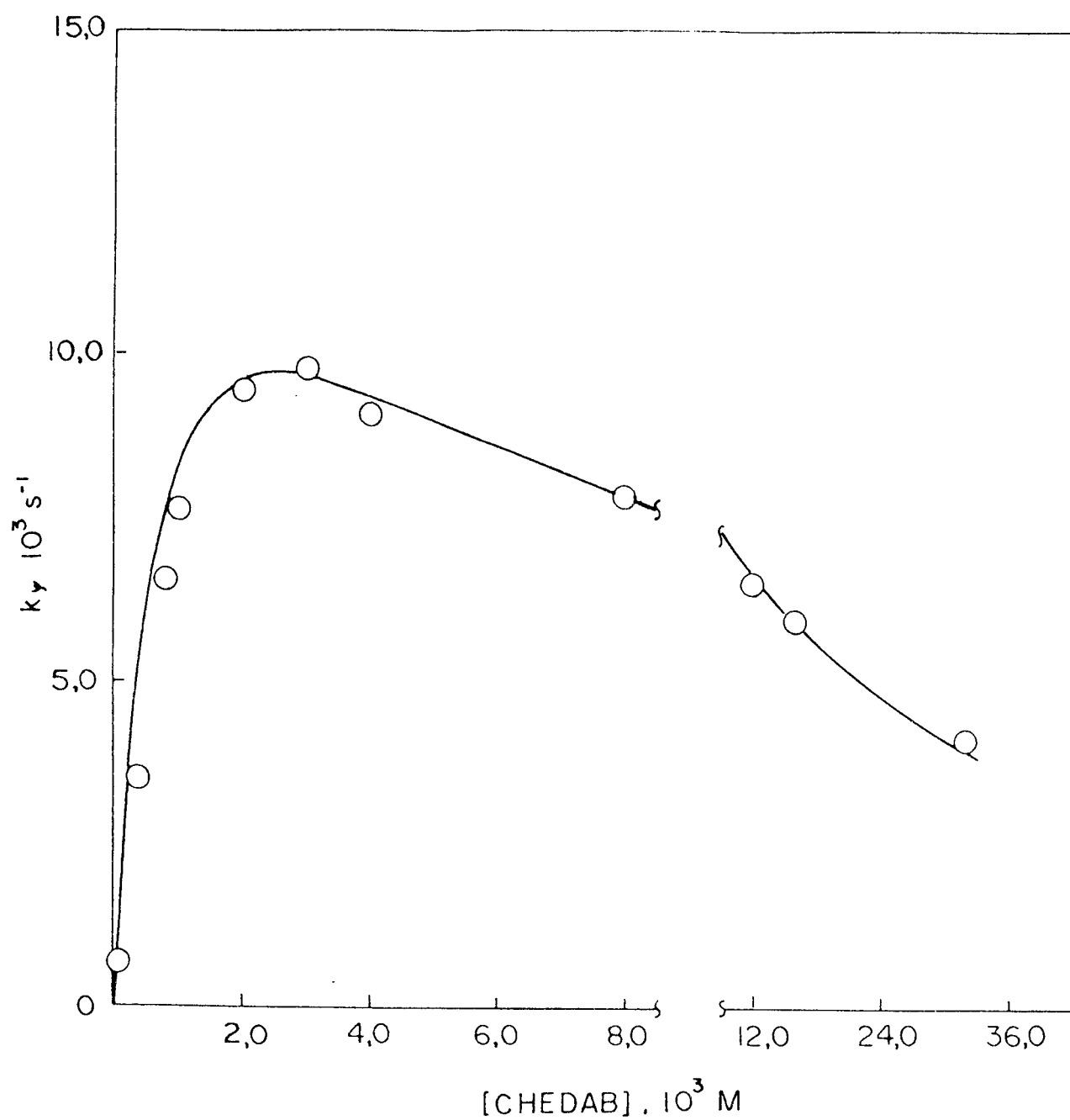


FIG. 18 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} -DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em pH 12,47.

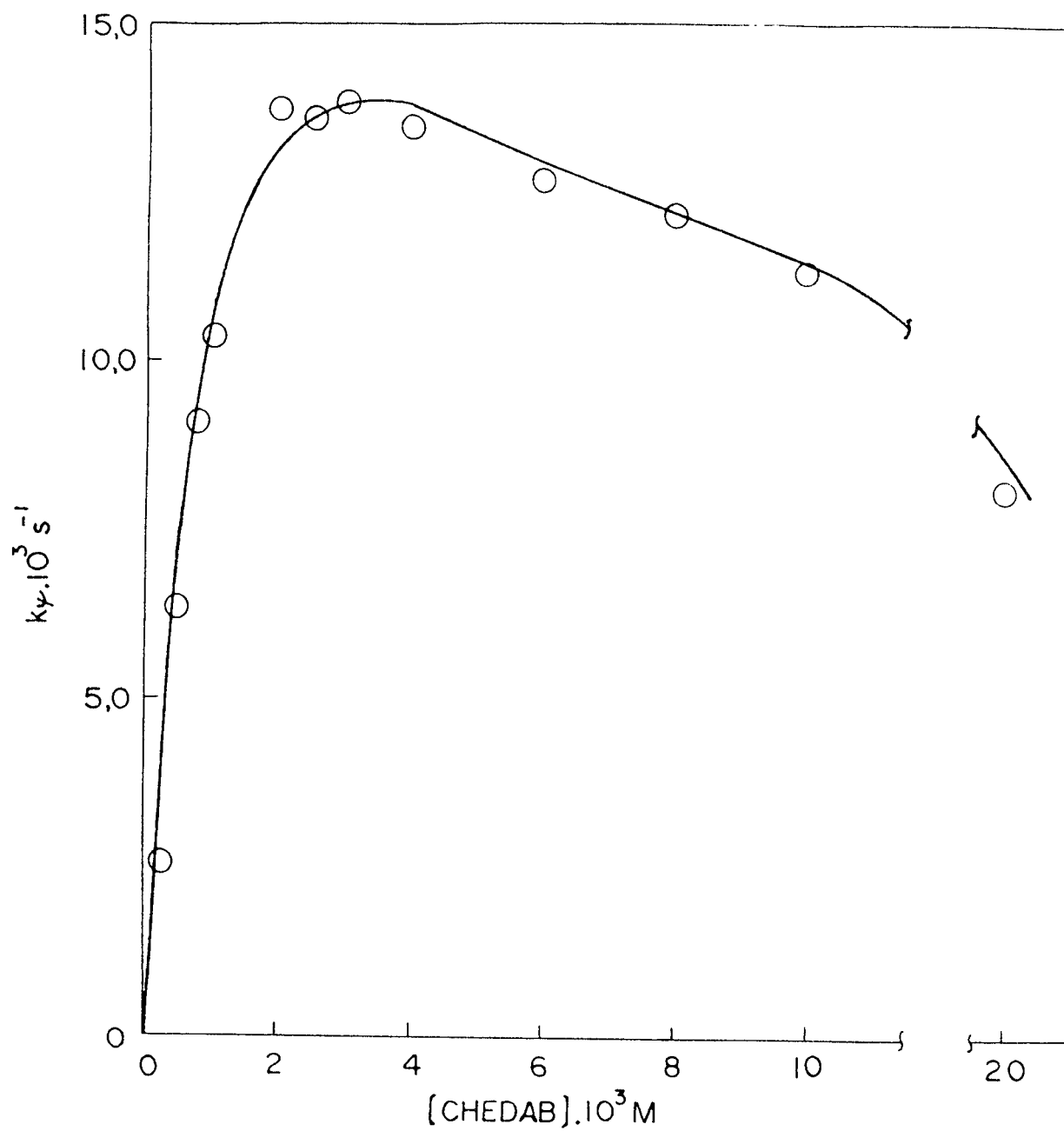


FIG. 19 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} -DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em pH 12,77.

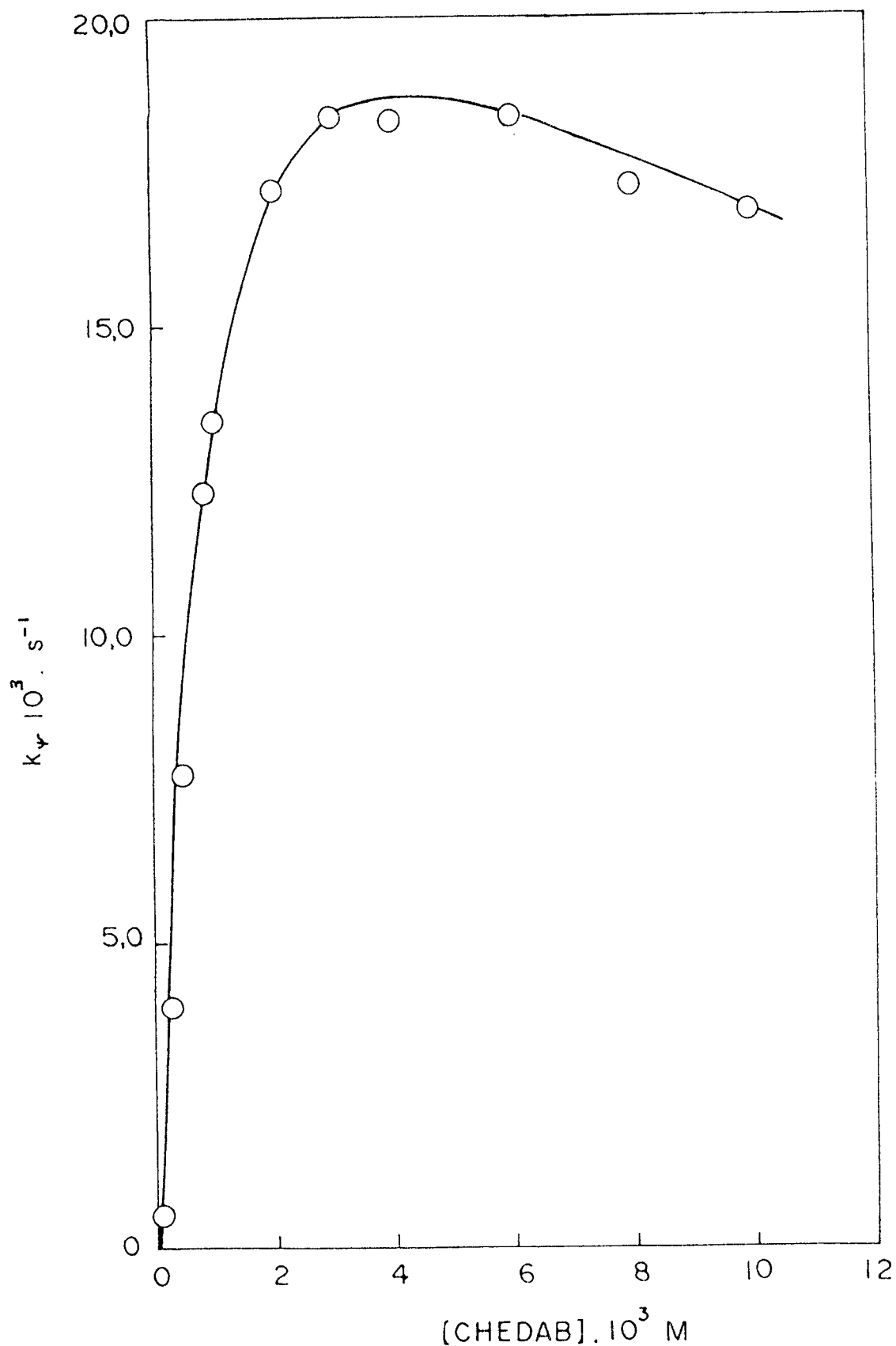


FIG. 20 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do complexo B_{12} -DDM, como função da concentração de CHEDAB a 30°C em $\text{pH} = 13,08$.

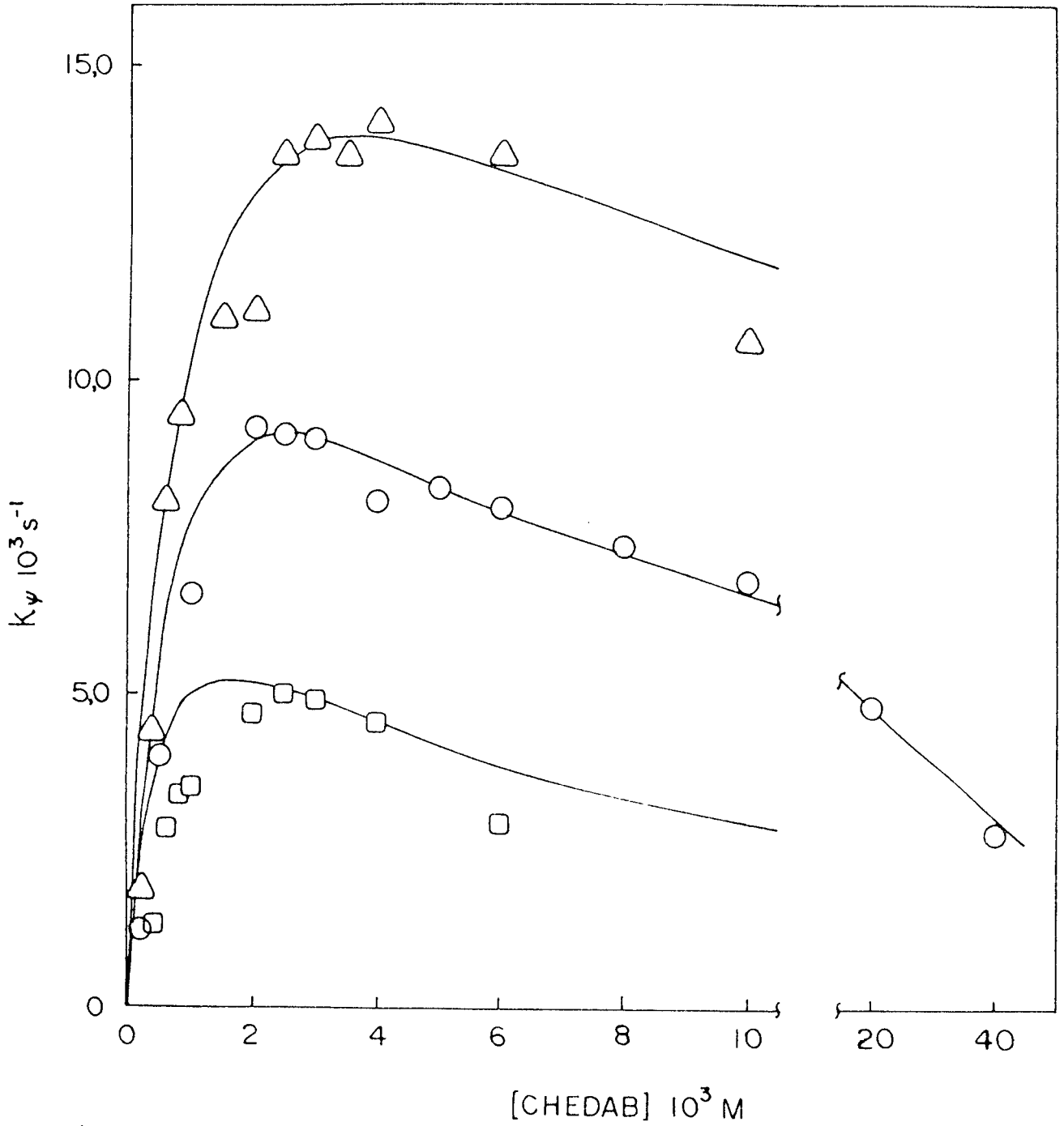


FIG. 21 - Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição da B_{12} -DDM como função da concentração de CHEDAB a 30°C em (pH = 12,9 Δ), (pH = 12,43 \circ) e (pH = 11,9 \square).

TABELA IX - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B₁₂-DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 0,01 M a diferentes temperaturas e pH = 12,45 .

TEMPERATURA °C	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\bar{k}_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ^a
25	-	-
25	2,69	2,69
28	-	-
28	3,95	3,95
30	4,56	-
30	4,64	4,60
35	8,12	-
35	5,93	7,02
40	11,01	-
40	13,42	12,21

a - Constante de velocidade média de dois valores experimentais.

TABELA X - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B₁₂-DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 3×10^{-3} M a diferentes temperaturas e pH = 12,50 .

TEMPERATURA °C	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ }^a$
25		
25	2,54	2,54
28		
28	3,44	3,44
30	4,26	
30	4,71	4,49
35	7,36	
35	7,90	7,63
40	9,91	
40	11,05	10,48

a - Constante de velocidade média de dois valores experimentais.

TABELA XI - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B₁₂-DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 3×10^{-3} M a diferentes temperaturas e pH = 12,77 .

TEMPERATURA °C	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
25	8,42
28	11,24
30	13,84
34	17,63
37	27,04

TABELA XII - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 8×10^{-4} M a diferentes temperaturas e pH = 12,77 .

TEMPERATURA °C	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
25	5,25
28	7,24
30	9,13
34	13,56
37	16,50

TABELA XIII - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do complexo B₁₂ - DDM com o íon hidróxido em presença de CHEDAB 1 x 10⁻²M a diferentes temperaturas e pH = 12,77 .

TEMPERATURA °C	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
25	6,94
28	9,58
30	10,34
34	17,63
37	23,12

TABELA XIV - Parâmetros de ativação para a reação de eliminação do complexo B₁₂ - DDM.

$ \text{CHEDAB} \times 10^3$	E_a kcal/mol	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔG^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger u.e.
0,8	17,8	17,2	20,6	-11,4
3,0	17,8	17,2	20,3	-10,4
10,0	18,6	18,0	20,4	- 8,1
3×10^{-3} *	17,8	17,2	21,0	-12,7
1×10^{-2} *	17,8	17,2	20,9	-12,4

* Dados obtidos na presença de tampão.

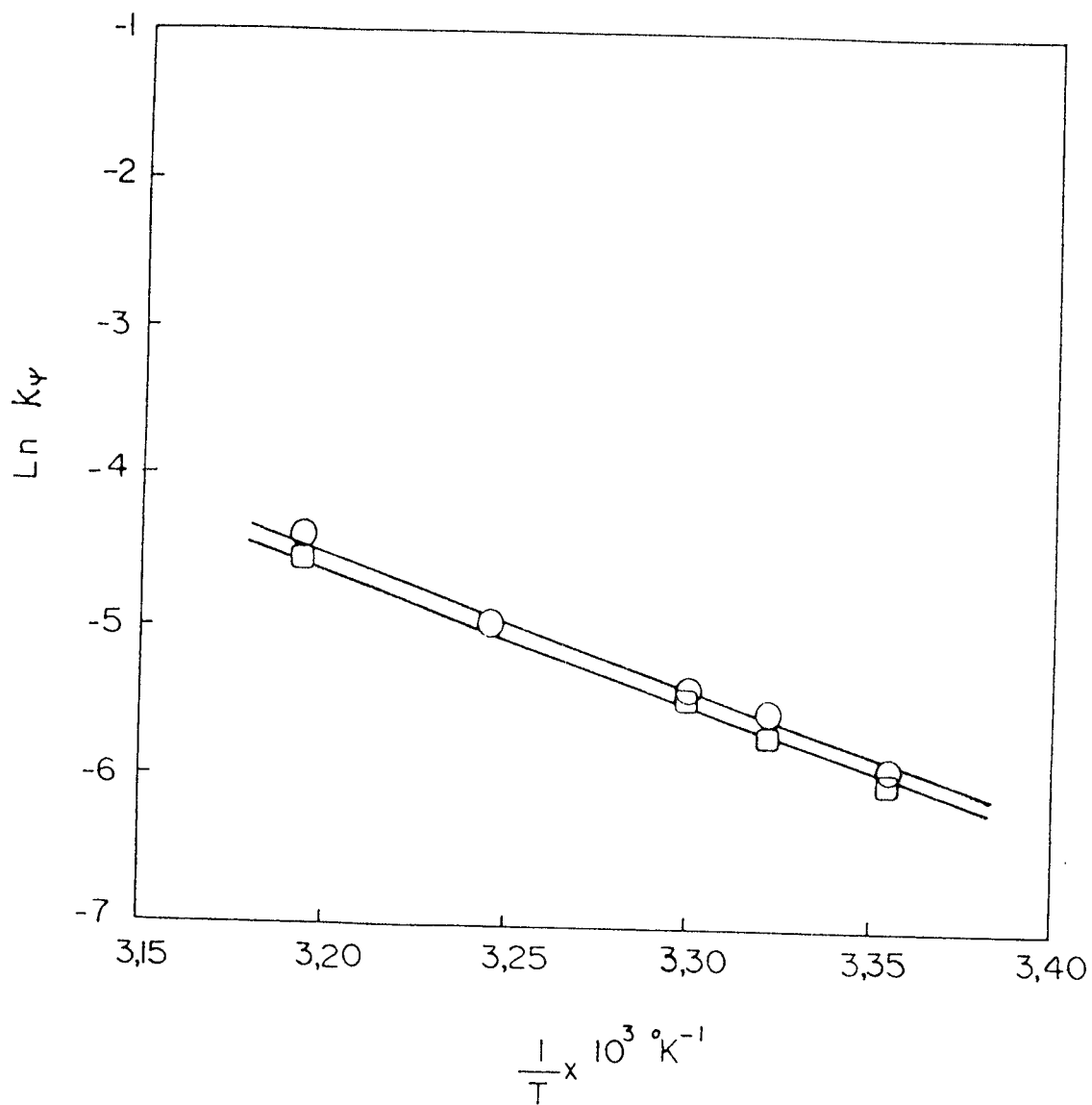


FIG. 22 - Variação da constante de velocidade experimental da decomposição do complexo B₁₂-DDM em presença de CHEDAB, 3×10^{-3} M (□) e 1×10^{-2} M (O), como função da temperatura.

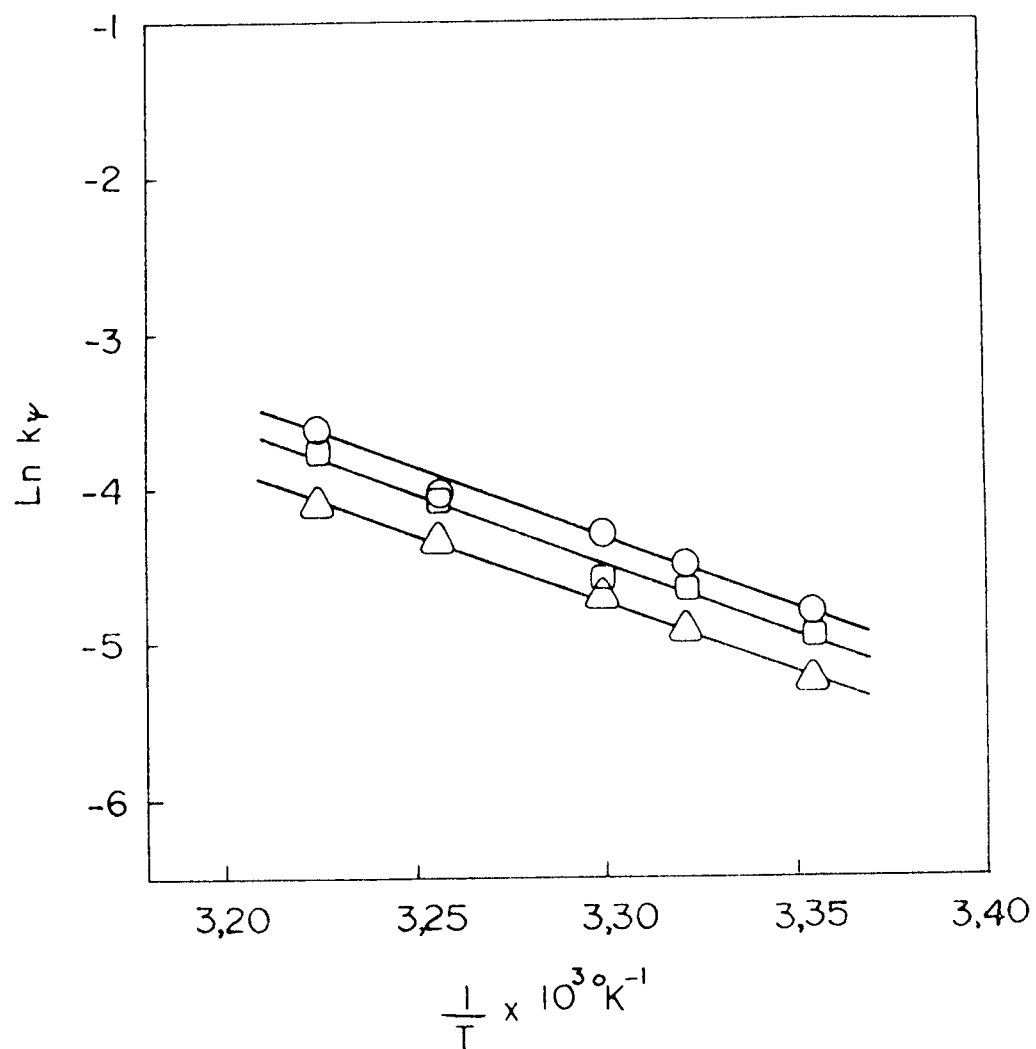


FIG. 23 - Variação da constante de velocidade experimental da decomposição do complexo B_{12} -DDM em presença de CHEDAB $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (\circ) ; $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (\square) e $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ (\triangle) como função da temperatura.

ções aparece em ΔS^\ddagger . No efeito de tampão pode-se ver que as energias de ativação são semelhantes às aquelas na ausência de tampão, sendo que a menor velocidade é devida a um efeito de natureza entrópica. Porém o modelo de troca iônica prediz que um aumento na concentração de sal agregado ao sistema diminui a concentração de OH ligado, ($|OH|_m$), e portanto representa um efeito a nível de concentrações, o qual deveria aparecer no termo ΔS^\ddagger , como realmente acontece.

Tratamento dos dados segundo Berezin e colaboradores, ³⁷ apresenta sérias dificuldades a concentrações de surfactantes menores ou iguais a $2,0 \times 10^{-3}$ M. Em verdade, um plote de $1/k_2$ vs. C_D (não mostrado) o qual segundo a equação (21), anteriormente descrita nos permitiria estimar o valor de α não concorda com a predição teórica, pois a valores baixos de C_D existe um aumento substancial de $(\frac{1}{k_2} - \alpha) / C_D$, ao invés daquilo que a teoria prediz, ou seja,

$$\lim_{C_D \rightarrow 0} \frac{C_D}{k_2} = \alpha \quad (116)$$

Uma tentativa de calcular β e γ plotando $1/k_2$ vs. C_D (assumindo que α seja desprezível) segundo a equação (117), resulta numa relação não linear,

$$\frac{1}{k_2} = \beta + \gamma C_D \quad (117)$$

Assim, o tratamento de Berezin não pode ser aplicado em nosso caso. Aparentemente, a concentrações baixas de surfactante o tratamento apresenta deficiências. ⁸

Tentou-se então utilizar o modelo de troca iônica, desenvolvido por Chamovich e Quina. Segundo este modelo, a constante de pseudo-primeira ordem determinada experimentalmente, k_ψ , é dada em nossas condições por;

$$k_\psi = \frac{|\text{OH}^-|_T \left| \left(\frac{k_m}{\bar{V}} \right) \cdot (K \cdot K_{\text{OH}/\text{Br}}) \left(\frac{|\text{Br}^-|_m}{|\text{Br}^-|_o} \right) \right|}{(1 + KC_D) \left| 1 + K_{\text{OH}/\text{Br}} \left(\frac{|\text{Br}^-|_m}{|\text{Br}^-|_o} \right) \right|} \quad (118)$$

onde:

OH^- = concentração total de íons reativos OH^- .

k_m = constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar.

\bar{V} = volume efetivo por mol de detergente micelizado.

K = constante de associação da B_{12} -DDM com o detergente CHEDAB.

$K_{\text{OH}/\text{Br}}$ = constante de troca iônica dos íons OH^- e Br^- .

C_D = concentração de detergente micelizado.

sendo $C_D = C_T - \text{CMC}$ o valor da razão $|\text{Br}^-|_m / |\text{Br}^-|_o$ foi calculado a partir da equação (119),

$$\frac{|\text{Br}^-|_m}{|\text{Br}^-|_o} = \frac{(1 - \alpha_m) C_D - |\text{OH}^-|_m}{\alpha_m C_D + \text{CMC} + |\text{OH}^-|_m} \quad (119)$$

sendo que o valor de $|\text{OH}^-|_m$ foi calculado a partir de,

$$|\text{OH}^-|_m = \frac{\{-A_1 + [A_1^2 + 4(1 - K_{\text{OH}/\text{Br}})(\text{OH})_T K_{\text{OH}/\text{Br}}(1 - \alpha_m) C_D]^{1/2}\}}{2(1 - K_{\text{OH}/\text{Br}})} \quad (120)$$

onde:

$$A_1 = \alpha_m C_D + \text{CMC} + K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} |\text{OH}^-|_T + (1 - \alpha_m) C_D K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$$

utilizando-se a calculadora programável Hewlett-Packard, modelo 9810-A. Por analogia com o CTAB, utilizou-se o valor de 0,08 para $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$ e um valor de 0,2 para α .⁶⁵

Os valores obtidos para k_m/\bar{V} , K e $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$ que dão o melhor ajuste aos dados experimentais, segundo a equação (118), estão dados na Tabela XV. As linhas traçadas nas Figuras 18, 19, 20 e 21 correspondem as curvas teóricas, segundo a equação (118), usando os valores dados na Tabela XV. A boa coincidência entre resultados experimentais e o modelo teórico valida, cremos nós, as suposições utilizadas no tratamento teórico dos dados.

TABELA XV - Valores de k_m/\bar{V} obtidos a partir da equação (118), para diferentes valores de pH.

pH	k_m/\bar{V}
11,90	0,0277
12,43	0,0306
12,47	0,0317
12,77	0,0363
12,90	0,0338
13,08	0,0411

Para todos os valores calculados de k_m/\bar{V} foi utilizado $K = 800 \text{ M}^{-1}$.

C A P Í T U L O I V
=====

CONCLUSÕES

1. O modelo de troca iônica se ajusta adequadamente aos nossos dados experimentais, embora a baixas concentrações de surfac_u tantes isto não seja verdadeiro.
2. A complexação inicial do detergente CHEDAB com a vitamina B₁₂-DDM para formar um complexo do tipo base não coordenada representa a remoção do 2,6-dimetil benzimidazol da quinta posição de coordenação para a entrada de uma molécula de água, o que diminui a densidade eletrônica em torno do átomo de cobalto tornando-o um melhor grupo de saída.
3. Visto que a reação de eliminação estudada não ocorre na presença de CTAB, SDS e LCC mas sim apenas na presença de CHEDAB, sugerimos que este deve ser um efeito específico de micelas funcionais em reações de eliminações. Na verdade, existem micelas que possuem um grupo funcional reativo resultando em catálise muito maior do que em sistemas micelares comuns.
4. Embora em alguns casos dos inúmeros trabalhos realizados sobre catálise micelar tenha sido observado especificidade com respeito ao substrato, esta é a primeira vez, cremos nós, que se observa uma micela específica para uma determinada reação, o que reflete a importância do trabalho, dada a semelhança destes sistemas com processos de catálise enzimática.

5. Como sugestão, achamos que um estudo semelhante da reação da Cobinamida correspondente, provavelmente nos permitiria uma análise mais detalhada com respeito a densidade eletrônica em torno do átomo de cobalto do anel corrínico e, portanto, uma melhor compreensão em relação a capacidade do grupo de saída do complexo B_{12} -DDM.

BIBLIOGRAFIA
=====

- 1 BROWN, D.G. The Chemistry of Vitamin B₁₂ and Related Inorganic Model Systems. Prog. Inorg. Chem., 18: 177, 1973.
- 2 DOLPHIN, D.; JOHNSON, A.W. & RODRIGO, R. Reactives of the Vitamin B₁₂ Coenzyme and its Alkyl Analogs. Ann. N. Y. Acad. Sci., 112: 590, 1964.
- 3 HOGENKAMP, H.P.C.; RUSH, J.E. & SWENSON, C.A. Organometallic Bond of Corrinoid Coenzymes. Biol. Chem., 240 : 3643, 1965.
- 4 NOME, F.; ZANETTE, D. Vitamin B₁₂ Catalyzed Dechlorination of 1,1-Dichloro-2,2-bis(p-Chlorophenyl) Ethane. Novel Synthesis of Substituted Stilbenes. J. Org. Chem., 44: 2308 (1979).
- 5 LARANJEIRA, M.C.M.; ARMSTRONG, D.W. and NOME, F. Reactions of Vitamin B_{12r} with Polyhalogenated Pesticides. Bioorganic Chemistry, 0000 (1980).
- 6 KANO, K.; NOME, F. and FENDLER, J.H. Interaction of Vitamin B_{12a} with 6-Mercapto Purine and -Azaguanine. Kinetic and Thermodynamic Characterization. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1226 (1978).
- 7 NOME, F. and FENDLER, J.H. Interaction of Cysteine with Vitamin B_{12a}. Kinetic and Thermodynamic Investigations. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1212 (1976).

- 8 NOME, F.; SCHWINGEL, E.W. and IONESCU, L.G. Micellar Effects of the Base Catalyzed Oxidative Cleavage of a Carbon-Carbon Bond in 1,1-bis(p-Chlorophenyl)-2,2,2-Trichloro Ethanol. J. Org. Chem., 45, 705 (1980).
- 9 ESCABI-PEREZ, J.R.; NOME, F. and FENDLER, J.H. Energy Transfer in Micellar Systems. Steady State and Time Resolved Luminescence of Aqueous Micelle Solubilized Naphthalene and Terbium Chloride. J. Amer. Soc., 99, 7749, 1977.
- 10 NAGYVARY, J.; HERVEY, J.A.; NOME, F.; ARMSTRONG, D. and FENDLER, J.H. Novel Prebiotic Model Systems. Interactions of Nucleosides and Nucleotides with Aqueous Micellar Sodium Dodecanoate. Precambion, Research, 3, 509 (1976).
- 11 NOME, F.; FENDLER, J.H. and WOERT, V. Effects of Surfactants on Ligand Exchange Reaction in Vitamin B_{12a} in Water and in Benzene. Influence of Aqueous Micelles and of Solvent Restriction. J. Am. Chem. Soc., 96, 6745 (1974).
- 12 FENDLER, J.H.; NOME, F. and NAGYVARY, J. Compartmentalization of Amino Acids in Surfactant Aggregates. J. Mol. Evol., 6, 215 (1975).
- 13 NOME, F.; CHANG, S.A. and FENDLER, J.H. Indicators in Benzene in the Presence of Dodecylammonium Propionate. J. Chem. Soc., Faraday Transactions I, 72, 196 (1976).
- 14 NOME, F.; CHANG, S.A. and FENDLER, J.H. Indicators in Benzene in the Presence of Polyoxyethylene (6) Nonylphenol. J. Coll. and Interface Sci., 56, 146 (1976).

- 15 NOME, F. and FENDLER, J.H. Effects of Surfactants on the Interaction of L-Cysteine and N-Alkanoyl Cysteines with Vitamin B_{12a} in Water and in Benzene. J. Amer. Chem. Soc., 99, 1557 (1977).
- 16 ARMSTRONG, D.W.; NOME, F.; FENDLER, J.H. and NAGYVARY, J. Novel Prebiotic Model Systems: Oligomerization of Nucleotides in Reversed Micelles. J. Mol. Evol., 9, 213 (1977).
- 17 ROBINSON, G.C.; NOME, F. and FENDLER, J.H. Effects of Surfactants on Cobalamin Dependent Methyl Transfer. Influence of Aqueous and Reversed Micelles on the Interaction of Mercuric Ion with Methylcobalamin. J. Amer. Chem. Soc., 99, 4869 (1977).
- 18 CORREL, G.D.; CHESER, R.N.; NOME, F. and FENDLER, J.H. Fluorescence Probes in Reversed Micelles. Luminescence Intensities Lifetimes Quenching, Energy Transfer and Depolarization of Pyrene Derivatives in Cyclohexane in the Presence of Dodecylammonium Propionate Aggregates. J. Amer. Chem. Soc., 100, 1254 (1978).
- 19 TSUJII, K.; SUNAMOTO, J.; NOME, F. and FENDLER, J.H. Concentration Dependent Ground and Excited State Behaviour of Dodecylammonium Pyrene Butyrate in Ethanol and in Benzene. J. Phys. Chem., 82, 423 (1978).
- 20 SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.B.I. and ISEMURA, T. Colloidal Surfactants. Academic, New York, 1963.
- 21 DUYNSTEE, E.F.J. and GRUNWALD, E. Organic Reactions Occurring in or on Micelles. I. Reaction Rate Studies of the

- Alkaline Fading of Triphenyl-Methane Dyes and Sulfonephthalalein Indicator in the Presence of Detergent Salts. J. Amer. Chem. Soc., 81, 4540-2 (1959).
- 22 DUYNSTEE, E.F.J. and GRUNWALD, E. Organic Reactions Occurring in or on Micelles. II. Kinetic and Thermodynamic Analysis of the Alkaline Fading of Triphenyl-Methane Dyes in the Presence of Detergent Salts. J. Amer. Chem. Soc., 81, 4542 (1959).
- 23 BEHME, M.T.A. and CORDES, E.H. Secondary Valence Force Catalysis. I. Kinetics of Schiff Base Hydrolysis in the Presence of Micelle-Forming Detergents. J. Amer. Chem. Soc., 87 (2), 260-5 (1965).
- 24 WINTERS, L.J. and GRUNWALD, E. Organic Reactions Occurring in or on Micelles. Reaction of Methyl Bromide with Cyanide Ion. J. Amer. Chem. Soc., 87 (20), 4608-11 (1965).
- 25 MENGER, F.M. and PORTNOY, C.E. On the Chemistry of Reactions Proceeding Inside Molecular Aggregates. J. Amer. Chem. Soc., 89 (18), 4698-703 (1967).
- 26 TONELLATO, U. Catalysis of Ester Hydrolysis by Cationic Micelles of Surfactants Containing the Imidazole Ring. J. Chem. Soc., Perkin, Trans. II, , 771-6 (1976).
- 27 TONELLATO, U. Functional Micellar Catalysis. Part 2. Ester Hydrolysis Promoted by Micelles Containing the Imidazole Ring and the Hydroxy-group. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, , 821-27 (1977).

- 28 BUNTON, C.A. and IONESCU, L.G. Hydrolysis of Di- and Tri-substituted Phosphate Esters Catalyzed by Nucleophilic Surfactants. J. Amer. Chem. Soc., 95, 2912-17 (1973).
- 29 BUNTON, C.A.; DIAZ, S.; HELLYER, J.M.; IHARA, Y. and IONESCU, L.G. Micellar Effects upon the Reactions of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate and Ethyl p-Nitrophenyl Phosphate with Amines. J. Org. Chem., 40 (16), 2313-7, 1975.
- 30 BRUICE, T.C.; KATZHENDLER, J. and FEDOR, L.R. "Nucleophilic Micelles". J. Phys. Chem., 71 (6), 1961-2 (1967).
- 31 ROMSTED, L.R. and CORDES, E.H. Secondary Valence Force Catalysis. VII. Catalysis of Hydrolysis of p-Nitrophenyl Hexanoate by Micelle-Forming Cationic Detergents. J. Amer. Chem. Soc., 90 (16), 4404-9 (1968).
- 32 ROMSTED, L.R.; DUNLAP, R.B. and CORDES, E.H. Secondary Valence Force Catalysis. V. Salt Effects on Certain Detergent-Catalyzed Organic Reactions. J. Phys. Chem., 71 (13), 4581-3 (1967).
- 33 DUNLAP, R.B. and CORDES, E.H. Secondary Valence Force Catalysis. VI. Catalysis of Hydrolysis of Methyl Orthobenzoate by Sodium Dodecyl Sulfate. J. Am. Chem. Soc., 90 (16), 4395-404 (1968).
- 34 DUNLAP, R.B. and CORDES, E.H. Secondary Valence Force Catalysis. VIII. Catalysis of Hydrolysis of Methyl Orthobenzoate by Anionic Surfactants. J. Phys. Chem., 73(2), 361-70, 1969.

- 35 FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
- 36 BUNTON, C.A.; FENDLER, E.J.; SEPULVEDA, L. and YANG, K-U. Micellar - Catalyzed Hydrolysis of Nitrophenyl Phosphates. J. Amer. Chem. Soc., 90(20), 5512-18 (1968).
- 37 MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A.K.; LEVASHOV, A.V. and BEREZIN, I.V., in: "Micellization, Solubilization and Microemulsions". Vol. 2, pag. 489, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
- 38 MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A.K.; OSIPOV, A.P. and BEREZIN, I.V. Micellar Effects on Kinetics and Equilibrium of Synthesis and Hydrolysis of Benzylideneaniline. General Kinetic Conception of Micellar Catalysis, Tetrahedron, 29(7), 963-9 (1973).
- 39 SHIRAHAMA, K. A Formulation of Chemical Kinetics in Micellar Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (10), 2673-2676 (1975).
- 40 YATSIMIRSKII, A.K.; STREL'TSOVA, A.Z.; MARTINEK, K. and BEREZIN, I.V. Mechanism of Micellar Catalysis and Distribution of Reagents Between Micelles and an Aqueous Solution. Aminolysis of 2,4-Dinitrofluorobenzene by N-Benzoyl-L-Histidine Methyl Ester. Kinetic Katal., 15(2), 356-60, 1974.
- 41 MARTINEK, K.; LEVASHOV, A.V.; BEREZIN, I.V. Mechanism of Catalysis by Functional Micelles Containing a Hydroxy Group. Model of Action Serine Proteinases. Tetrahedron

Letters, (15), 1275-8, 1975.

- 42 ROMSTED, L.R. Ph.D. Thesis, Indiana University, 1975.
- 43 STIGTER, D. On the Absorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles. J. Phys. Chem., 68(12), 3603-11 (1964).
- 44 DUNLAP, R.B.; GHANIM, and CORDES, E.H. Secondary Valence Force Catalysis. IX. Catalysis of Hydrolysis of para-Substituted Benzaldehyde Diethyl Acetals by Sodium Dodecyl Sulfate. J. Phys. Chem., 1969, 73(6), 1898-901.
- 45 ANAKER, E.W. "Cationic Surfactants". E. Jungermann, Editor. p. 203, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 46 BEREZIN, I.V.; MARTINEK, K. and YATSIMIRSKII, A.K. Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. Russ. Chem. Rev., Uspekki Khimii., 42(10), 787-802, 1973.
- 47 ROMSTED, L.S. in "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 2, p. 509, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
- 48 BUNTON, C.A.; RIVERA, F. & SEPULVEDA, L. Micellar Effects upon the Hydrogen Ion and General Acid Catalyzed Hydration of 1,4-Dihydropyridines. J. Org. Chem., 43 (6) , 1166-73, 1978.
- 49 BUNTON, C.A. Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions. Sci. Eng., 20(1), 1-56 (1979).
- 50 MARTINEK, K.; OSIPOV, A.P.; YATSIMIRSKII, A.K. and BEREZIN,

- I.V. Mechanism of Micellar Effects in Imidazole Catalysis. Acylation of Benzimidazole and its N-Methyl Derivative by p-Nitrophenyl Carboxylates. Tetrahedron, 31, 709-718, 1975.
- 51 YATSIMIRSKII, A.K.; MARTINEK, K. and BEREZIN, I.V. Mechanism of Micellar Effects on Acylation of Aromatic Oximes by p-Nitrophenyl Carboxylates. Tetrahedron, 27(13) , 2855-68, 1971.
- 52 BUNTON, C.A.; ROMSTED, L. and SMITH, H. Quantitative Treatment of Micellar Catalysis of Reactions Involving Hydrogen Ions. J. Org. Chem., 1978, 43(22), 4299-303.
- 53 BUNTON, C.A. and WOLFE, B. Problem of pH in Micellar Catalyzed Reaction. J. Amer. Chem. Soc., 95(11), 3742-9 , 1973.
- 54 FUNASAKI, N. Micellar Effects on the Kinetics and Equilibrium of Chemical Reactions in Salt Solutions. J. Phys. Chem., 83(15), 1998 (1979).
- 55 VERWEY, E.J.W. and OVERBECK, J.Th.G. "Theory of the Stability Lyophobic Colloids". Elsevier: Amsterdam, 1948. Chapter 2.
- 56 MUKERJEE, P. in "Micellization, Solubilization and Microemulsions". Vol. 1, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
- 57 ALMGREM, M.; ANIANSSON, E.A.; WALL, S.N. and HOMAKER, K. in "Micellization, Solubilization and Microemulsions". Vol.

- 1, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
- 58 QUINA, F.H. and CHAIMOVICH, H. Ion, Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 83(14), 1844-1850, 1979.
- 59 STAHL, E. Thin-Layer Chromatography. Berlin, Sprin-Verlag, 1969. Section C , p. 52.
- 60 HANDBOOK of Chemistry and Physics. 53 ed., Ohio, Chemical Rubber Co., 1972. D-103 a D-105.
- 61 CRISTOL, S.J. et al. Mechanisms of Elimination Reactions. The Kinetics of Dehydrochlorination of Various 2,2-Diarychloroethanes. J. Amer. Chem. Soc., 74: 3333, 1952.
- 62 KEITH, L.H.; ALFORD, A.L. and GARRISON, A.W. The High Resolution NMR Spectra of Pesticides. II. The DDT-Type Compounds. J. Assoc. of Anal. Chem., 52(5), 1969.
- 63 MOELWYN-HUGHES, E.A. The Chemical Statics and Kinetics of Solution. New York, Academic Press, 1971.
- 64 BARNETT, R.; HOGENKAMP, H.P.C. and ABELES, R.H. Reactions of the Carbon-Cobalt Bond of Alkylcobalamins. J. Biol. Chem., 241(7), 1483-86, 1966.
- 65 CHAIMOVICH, H.; BONILHA, J.B.S.; POLITI, M.J. and QUINA, F.H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 2. Binding of Hydroxide Ion to Positive Micelles. J. Phys. Chem., 83 (14), 1851-54, 1979.