



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE TRIÉSTER DE FOSFATO EM
MICELAS MISTAS NUCLEOFÍLICAS**

MATHEUS HONORATO DE SOUZA

Florianópolis
Dezembro/2019

Matheus Honorato de Souza

Reações de hidrólise de triéster de fosfato em micelas mistas nucleofílicas

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Adriana Passarella Gerola

Catiunaiara Rosa Bittencourt

Florianópolis
Dezembro/2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à professora Adriana Passarella Gerola pela oportunidade de participação no LaCFI e por toda a orientação no projeto de TCC. Agradeço também à Catiunaiara por todo o conhecimento e toda paciência durante esse ano.

A todos os integrantes do LaCFI, foi uma honra trabalhar em um grupo tão unido. Obrigado por todo o apoio e pelos momentos de diversão.

Agradeço principalmente minha família, por sempre estar ao meu lado, eu jamais conseguiria sem vocês.

Aos amigos que fiz ao longo da graduação, que foram muitos e não tenho como agradecer todos. Obrigado principalmente à Patricia, Giovana, Pedro, Haddad e Felipe. Também aos meus amigos de longa data: Jojo, Juka e Roberto, agradeço pela parceria e por me ouvirem reclamar tanto.

Não posso deixar de lado os professores que fizeram parte do meu crescimento acadêmico, em especial à professora Vera Lúcia e aos professores Eduardo Carasek, Ricardo Affeldt, e Rubens Starke. Vocês são exemplos tanto profissional quanto como indivíduos.

À minha namorada Jennifer Kupas, muito obrigado pelo companheirismo, pela paciência e por todo o apoio psicológico. Eu te amo muito, anjo!

Aos órgãos de fomento CNPq, INCT catálise, CAPES, PROCAD e FAPESC e a UFSC por todas as oportunidades.

SUMÁRIO

1	1 INTRODUÇÃO	10
2	2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3	2.1 Surfactantes	11
4	2.1.1 Escala de Polaridade do Pireno	14
5	2.2. Micelas mistas	16
6	2.3. Catálise micelar	17
7	2.4. Ésteres de fosfato	18
8	2.5. Hidrólise de ésteres de fosfato	19
9	3 OBJETIVOS	22
10	3.1 Objetivo Geral	22
11	3.2 Objetivos específicos	22
12	4 MATERIAL E MÉTODOS	23
13	4.1 Reagentes	23
14	4.2 Metodologia	23
15	4.2.1 Avaliação da formação de micelas utilizando pireno como sonda	
16	fluorescente.....	23
17	4.2.2 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) por condutividade.	23
18	4.2.3 Cinética de desfosforilação do DEDNPP	24
19	4.2.4 Segurança no Laboratório	24
20	5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
21	5.1 Determinação da CMC por condutividade	26
22	5.2 Avaliação da formação de micelas utilizando pireno como sonda	
23	fluorescente	27
24	5.3 Desfosforilação do DEDNPP	33
25	5.3.1 Efeito da concentração e proporção do surfactante	35
26	5.3.2 Efeito do tamanho da região hidrofóbica do alquil imidazol	36
27	5.3.3 Efeito de ph	38
28	6 CONSIDERAÇÕES	39
29	7 REFERÊNCIAS	40

LISTA DE FIGURAS

1	Figura 1. Diferentes tipos de micelas. ⁴	12
2	Figura 2. Figura adaptada do formato ocupado pelos surfactantes e os agregados	
3	formados por eles em função do parâmetro de empacotamento. ⁴	13
4	Figura 3. Gráfico da variação da condutividade em função da concentração de	
5	surfactante. A concentração representada pela linha tracejada é referente à	
6	concentração micelar crítica (CMC).	14
7	Figura 4. Estrutura molecular do pireno.....	15
8	Figura 5. Imagem adaptada do espectro de emissão do pireno variando de acordo	
9	com a mudança do ambiente. ¹³	15
10	Figura 6. Estrutura dos alquil imidazol.....	17
11	Figura 7. Imagem adaptada do modelo da pseudofase, onde o equilíbrio Sw e Sm	
12	representam o equilíbrio do substrato na fase aquosa e micelar, respectivamente,	
13	assim como Nw e Nm representam o equilíbrio do nucleófilo nas duas fases. ²⁵	18
14	Figura 8. Estrutura molecular genérica dos ésteres de fosfato.....	18
15	Figura 9. Mecanismos de hidrólise de ésteres de fosfato em substituição nucleofílica.	
16	19
17	Figura 10. Representação esquemática do diagrama de More O'Ferrall-Jencks para	
18	mecanismos de substituição nucleofílica para reações de hidrólise. ³²	20
19	Figura 11. Determinação de CMC por condutividade para soluções de CTAB/ImR ₁₆ ,	
20	para as proporções de CTAB/ImR ₁₆ de (A) 5:1 e (B) 10:1.	26
21	Figura 12. Sobreposição de espectros de emissão do pireno em diferentes	
22	concentrações de surfactante. [pireno]= (5,0x10 ⁻⁷ mol. L ⁻¹), λ _{exc} = 334nm.....	27
23	Figura 13. Razão das bandas I _I /I _{III} vs [CTAB] para diferentes proporções de	
24	CTAB/ImR ₁₄ : (A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.	28
25	Figura 14. Razão das bandas I _I /I _{III} vs [CTAB] para diferentes proporções de	
26	CTAB/ImR ₁₆ : (A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.	29
27	Figura 15. Razão das bandas I _{EX} /I _M vs [CTAB] em pH 6 para diferentes proporções	
28	de CTAB/ImR ₁₄ :(A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.	30
29	Figura 16. Razão das bandas I _{EX} /I _M vs [CTAB] em pH 6 para diferentes proporções	
30	de CTAB/ImR ₁₆ : (A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.	31
31	Figura 17. Reação de hidrólise do DEDNPP na presença de micelas mistas de	
32	CTAB/ImR.	34

1	Figura 18. Espectros de absorção obtidos durante a desfosforilação do DEDNPP ($x \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹), na presença de micelas mistas CTAB/ImR ₁₆ (2:1), [CTAB]= (1,0x10 ⁻³ mol L ⁻¹), a pH 6 e 25 °C.	34
2		
3		
4	Figura 19. Cinética de formação do DNP em 360 nm na presença de micelas mistas CTAB/ImR ₁₆ (2:1), [CTAB]= (1,0x10 ⁻³ mol L ⁻¹), a pH 6 e 25 °C.....	35
5		
6	Figura 20. Gráfico de k_{obs} vs concentração de CTAB diferentes proporções de CTAB/ImR ₁₄ : 2:1(■), 3:1(●), 5:1(▲) e 10:1(▼).....	35
7		
8	Figura 21. Gráficos de k_{obs} vs concentração de CTAB para soluções de (A) CTAB/ImR ₁₆ e (B) CTAB/ImR ₁₂ em diferentes proporções de CTAB/ImR: 2:1(■), 3:1(●), 5:1(▲) e 10:1(▼).....	36
9		
10		
11	Figura 22. Valores de k_{obs} vs pH para solução de CTAB/ImR ₁₄ na proporção 3:1.....	38

12

13

14

LISTA DE TABELAS

1	Tabela 1. Exemplo de surfactantes aniônicos, catiônicos, não iônicos e	
2	zwitteriônicos.....	11
3	Tabela 2. Valores de CMC determinados pela razão das intensidades das bandas I _I /I _{III}	
4	da solução CTAB/ImR ₁₄	31
5	Tabela 3. Valores de CMC determinados por condutividade e pela razão das	
6	intensidades das bandas I _I /I _{III} da solução CTAB/ImR ₁₆	32
7	Tabela 4. Valores de K _b do pireno nos sistemas micelares de CTAB/ImR ₁₄ e	
8	CTAB/ImR ₁₆	33
9	Tabela 5. Constantes de velocidade (<i>k_{obs}</i>) da hidrólise do DEDNPP, variando o	
10	comprimento da cadeia alquílica do imidazol. [CTAB]= 1,0x10 ⁻³ mol L ⁻¹	37
11	Tabela 6. Constantes de velocidade (<i>k_{obs}</i>) da hidrólise do DEDNPP, variando o	
12	comprimento da cadeia alquílica do imidazol. [CTAB]= 1,2x10 ⁻² mol L ⁻¹	37
13		

LISTA DE ABREVIATURA

- 1 **BDNPP** - Bis(2,4-dinitrofenil) fosfato
- 2 **BIS-TRIS** – Bis(2-hidroxietyl)amino-tris(hidroximetil)metano
- 3 **CMC** – Concentração micelar crítica
- 4 **CTAB** – Brometo de Cetiltrimetilamonio
- 5 **DEDNPP** - dietil-2,4-dinitrofenil fosfato
- 6 **DNP** - 2,4-dinitrofenolato
- 7 **DNA** – Ácido desoxirribonucleico
- 8 **EPIs** – Equipamentos de proteção individuais
- 9 **ImR** – Alquil imidazol
- 10 **ImR₁₂** – Alquil imidazol com 12 carbonos na cadeia alquílica
- 11 **ImR₁₄**– Alquil imidazol com 14 carbonos na cadeia alquílica
- 12 **ImR₁₆**– Alquil imidazol com 16 carbonos na cadeia alquílica
- 13 **K₂^W** – Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
- 14 **K₂^M** – Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar
- 15 **K_b** – Constante de ligação
- 16 **k_{obs}**– Constante de velocidade observada
- 17 **N_W**– Nucleófilo na pseudofase aquosa
- 18 **N_M** – Nucleófilo na pseudofase micelar
- 19 **pKa** – Logaritmo da constante de dissociação de uma espécie ácida
- 20 **Py** - Pireno
- 21 **RNA** – Ácido ribonucleico
- 22 **S_W** Substrato na pseudofase aquosa
- 23 **S_M** – Substrato na pseudofase micelar
- 24 **TRIS** – Tris(hidroximetil)aminometano
- 25
- 26
- 27
- 28
- 29
- 30
- 31

1 RESUMO

2

3 Os ésteres de fosfato são uma classe de compostos com diversas aplicações,
4 e muitos desses compostos são nocivos ao ser humano. Além de sua alta toxicidade
5 eles apresentam uma alta estabilidade, o que tem levado cientistas a buscar maneiras
6 de facilitar a quebra desses compostos. Desta maneira, o presente trabalho relata a
7 avaliação da atividade de catalisadores inspirados em enzimas, formados a partir de
8 micelas mistas constituídas pelos surfactantes alquil imidazol (ImR) e brometo de
9 cetiltrimetilamonio (CTAB) na reação de hidrólise do DEDNPP. Inicialmente, avaliou-se
10 a formação de micelas através de experimentos de condutimetria, fluorescência do
11 pireno e formação de excímeros. Observou-se uma diminuição da concentração
12 micelar crítica do CTAB com o aumento da concentração de ImR e com o aumento da
13 cadeia alquílica. De maneira similar a ligação do pireno foi maior para os sistemas
14 micelares contendo maiores concentrações de ImR, com maiores cadeias
15 hidrocarbônicas. A utilização de micelas mistas de CTAB/ImR tornou possível a
16 solubilização de ImR em ambientes aquosos, tornando viável sua aplicação em
17 catálise homogênea. A atividade catalítica aumentou com a quantidade de ImR, e com
18 a cadeia hidrocarbônica, indicando a importância da partição do substrato para os
19 microambientes hidrofóbicos próximo aos sítios catalíticos, que neste caso foram
20 constituídos de imidazol desprotonado.

21

22

23 *Palavras-chave: Micelas mistas, ésteres de fosfato, imidazol, catálise.*

24

25

26

27

28

29

30

31

32

1 1 INTRODUÇÃO

2

3 Diversos estudos e pesquisas na área da química são feitos baseados em
4 sistemas que são observados na natureza e uma das áreas da química que partem
5 desse ponto é a catálise, que é reconhecida como um dos pilares para a química
6 sustentável.¹⁻³ A catálise é uma importante área, que está presente em diversos
7 processos tecnológicos importantes para a indústria, e dentre as diferentes linhas de
8 estudo estão o desenvolvimento de catalisadores biomiméticos. Dessa forma, esse
9 trabalho apresenta como objetivo o desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados
10 em enzimas.

11 Dentre as diversas possibilidades de desenvolvimento de catalisadores
12 bioinspirados, a utilização de moléculas de surfactantes se mostra uma estratégia
13 interessante, visto que são moléculas de baixo custo e fácil acesso. Micelas
14 funcionalizadas têm sido utilizadas com sucesso na catálise bioinspirada, onde a
15 região hidrofóbica atua concentrando o substrato e fazendo sua aproximação ao sítio
16 ativo, levando ao efeito catalítico.

17 A utilização do alquil imidazol (ImR) é uma abordagem promissora, uma vez
18 que ele está presente em diversos processos catalíticos, tanto naturais quanto
19 artificiais. Entretanto, a baixa solubilidade do ImR em meio aquoso é um fator limitante
20 para sua atividade catalítica, e dessa forma é proposto a utilização de micelas mistas
21 de ImR e CTAB para reações modelo.

22 Salienta-se, a importância dos catalisadores supramoleculares a serem
23 desenvolvidos para a aplicação na degradação de compostos organofosforados, que
24 constituem muitos pesticidas, inseticidas e armas químicas, uma vez que o mau uso
25 ou aplicação destes pode ser fatal. Além disso, existem grandes estoques desses
26 produtos, inclusive os proibidos atualmente, devido à produção descontrolada no
27 passado, o que é um problema atual devido a difícil eliminação.

28

29

30

31

1 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2

3 2.1 Surfactantes

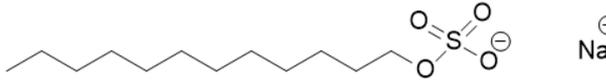
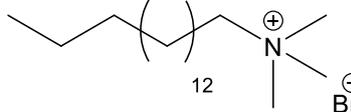
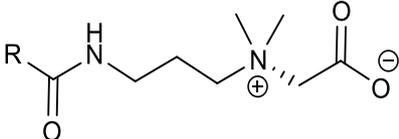
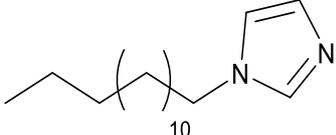
4

5 Os surfactantes apresentam aplicações em diversas áreas, por exemplo:
6 encontram-se presentes na engenharia civil como agentes formadores de espuma,
7 emulsificadores na indústria de cosméticos e têxteis ⁴, além de serem usados no
8 sistema de liberação controlada ⁵ e formação de determinados cristais líquidos.⁶

9 Os surfactantes são moléculas que apresentam em sua estrutura duas partes
10 com características distintas: uma cabeça, formada por um grupo hidrofílico, e uma
11 cauda, formada por uma cadeia hidrofóbica. A região hidrofóbica pode variar no seu
12 comprimento, na presença de insaturações ou no número de cadeias carbônicas.
13 Além disso, eles podem ser classificados em diferentes grupos de acordo com as
14 características da parte hidrofílica, como anfóteros, catiônicos, aniônicos e não
15 iônicos, exemplificados na Tabela 1.^{4,7}

16

17 **Tabela 1.** Exemplo de surfactantes aniônicos, catiônicos, não iônicos e zwitteriônicos.

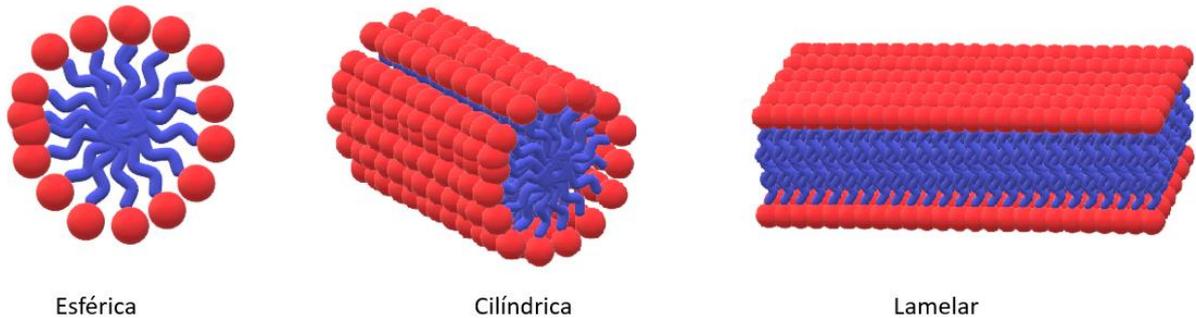
Surfactantes	Estrutura Química
Aniônico (SDS)	
Catiônico (CTAB)	
Anfótero (CB)	
Não iônicos (IMR)	

1 *SDS – dodecilsulfato de sódio, CTAB – cetiltrimetilamônio, CB –
2 carboxibetaína, IMR - alquilimidazol

3

4 Essas moléculas possuem a capacidade de se organizar em diversas possíveis
5 microestruturas de acordo com as condições do sistema e a estrutura do surfactante,
6 como por exemplo em micelas esféricas, lamelares e cilíndricas (Figura 1).⁴

7 **Figura 1.** Diferentes tipos de micelas.⁴



10 As diferentes estruturas nas quais os surfactantes podem se agregar (Figura 2)
11 podem ser previstas a partir de um parâmetro de empacotamento, dado pela equação
12 $V/(l_c \cdot a_0)$, onde V é o volume da parte apolar, l_c é o comprimento da cadeia estendida,
13 e a_0 é o valor da área do grupo polar.

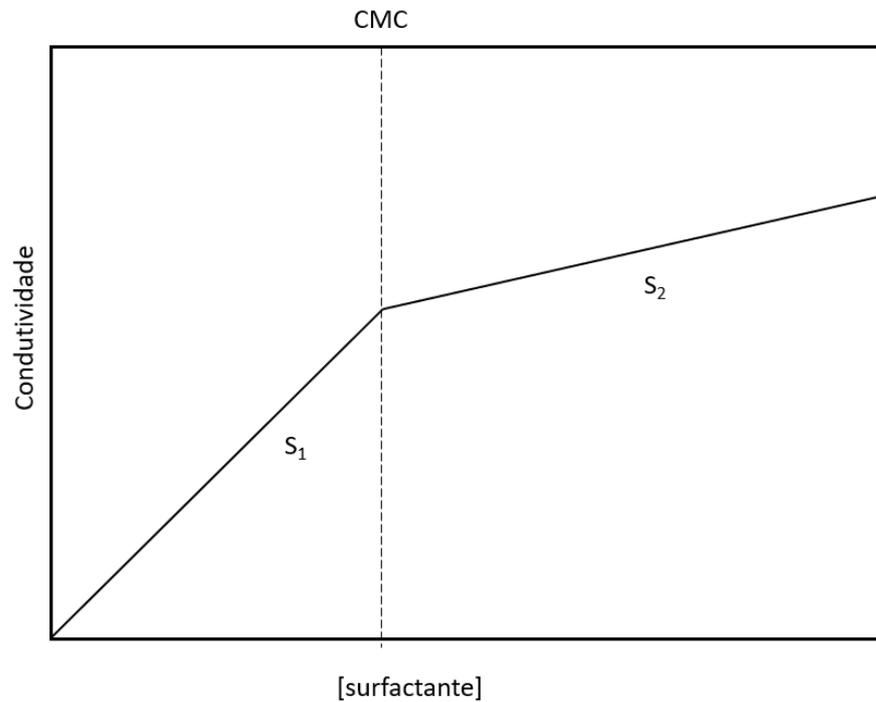
- 1 **Figura 2.** Figura adaptada do formato ocupado pelos surfactantes e os agregados
 2 formados por eles em função do parâmetro de empacotamento. ⁴

Forma do surfactante	Parâmetro de empacotamento (v/l_2a_0)	Agregados dos surfactantes
 Cone	$< 1/3$	 Micela esférica
 Cone cortado	$1/3 - 1/2$	 Micela cilíndrica
 Cone cortado	$1/2 - 1$	 Vesícula
 Cilindro	1	 Bicamada
 Cone cortado invertido	> 1	 Micela reversa  Micela cilíndrica reversa

- 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12

A formação de micelas acontece a partir de uma concentração específica da molécula, denominada concentração micelar crítica (CMC)⁸. Esse processo ocorre como forma de diminuir a energia livre do sistema através da diminuição da distorção do solvente, uma vez que a parte hidrofóbica da micela fica na parte interior do agregado, quanto que a parte hidrofílica direcionada para a parte externa^{9,10}. A partir da CMC, a solução sofre alterações em propriedades físico-químicas como por exemplo a condutividade, como mostra a Figura 3.¹⁰

1 **Figura 3.** Gráfico da variação da condutividade em função da concentração de
 2 surfactante. A concentração representada pela linha tracejada é referente à
 3 concentração micelar crítica (CMC).



4
 5 Uma técnica importante para a caracterização de micelas e outros agregados
 6 de surfactantes é a fluorescência, utilizando sondas específicas para avaliar as
 7 alterações do sistema, ver a próxima seção.

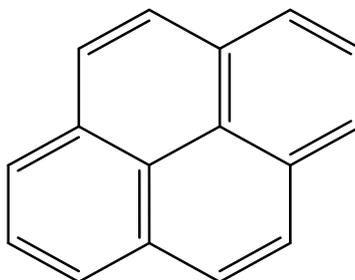
8 9 2.1.1 Escala de Polaridade do Pireno

10
 11 As sondas fluorescentes são conhecidas por serem capazes de informar as
 12 propriedades físico-químicas do local onde são solubilizadas, que podem ser obtidas
 13 através de seus espectros de emissão. Para que o fenômeno de emissão ocorra, é
 14 necessário primeiramente a formação de uma espécie excitada, que no caso das
 15 sondas fluorescentes libera a energia na forma de luz. Como a fluorescência é
 16 altamente influenciada pelas características do ambiente onde se encontra a
 17 molécula, qualquer mudança físico-química próxima à sonda causa alterações no seu
 18 espectro de emissão, excitação e rendimento quântico, por exemplo.^{11,12}

19 O uso de sondas fluorescentes apresenta vantagens significativas, uma vez
 20 que são necessárias concentrações muito baixas, minimizando assim qualquer
 21 interferência que a espécie possa causar no meio analisado. Uma das sondas

1 fluorescentes mais amplamente utilizadas é o pireno, um hidrocarboneto policíclico
2 aromático, constituído por quatro anéis benzênicos condensados, conforme mostrado
3 na Figura 4.^{12,13}

4 **Figura 4.** Estrutura molecular do pireno.

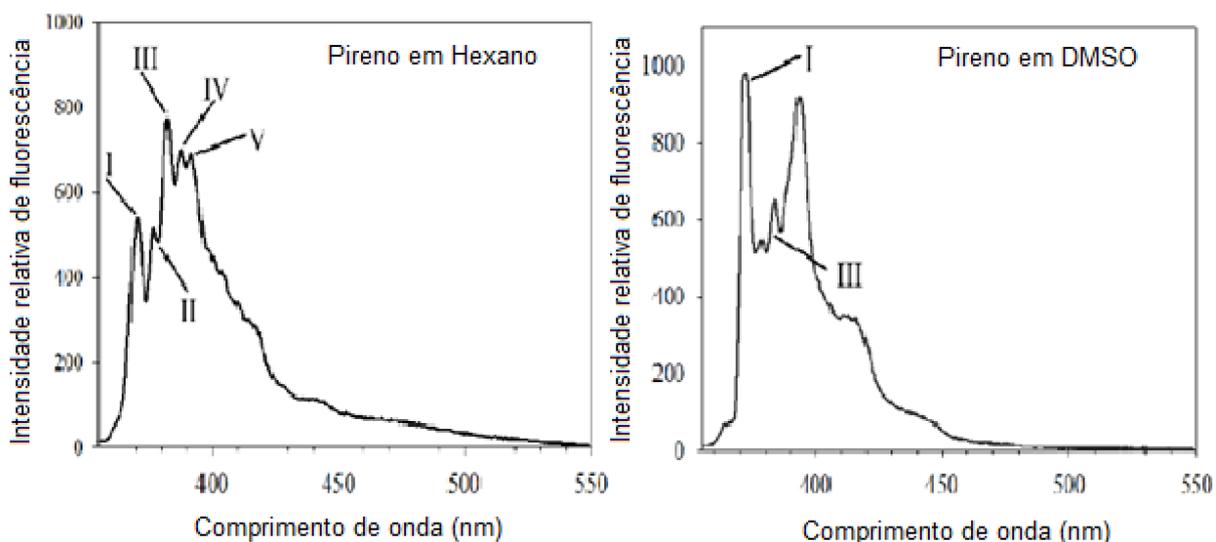


5
6

7 O pireno apresenta cinco bandas características de emissão (Figura 5). Essas
8 bandas são bem definidas em torno de 375, 379, 385, 395 e 410 nm. A intensidade
9 dessas bandas sofre mudanças com a alteração do ambiente no qual a sonda se
10 encontra, e à partir desses dados é possível obter características do meio.¹³ A escala
11 de polaridade do pireno é definida como a razão da intensidade das bandas de
12 emissão I/III, de forma que ela aumenta com o aumento da polaridade no meio.^{13,14} A
13 terceira banda, localizada em 385 nm, sofre um grande aumento de intensidade em
14 ambientes mais hidrofóbicos. Em contrapartida a banda I que se encontra em 375 nm
15 sofre um pequeno aumento em ambientes hidrofílicos.

16

17 **Figura 5.** Imagem adaptada do espectro de emissão do pireno variando de acordo
18 com a mudança do ambiente.¹³



19
20

1 2.2. Micelas mistas

2

3 As micelas mistas são micelas formadas por dois ou mais surfactantes. Elas
4 são de grande importância para química e apresentam uma grande aplicação na
5 indústria, uma vez podem apresentar propriedades diferenciadas das micelas
6 formadas por apenas um surfactante. Os surfactantes que possuem aplicações
7 práticas quase sempre consistem em uma mistura de tensoativos.¹⁵

8 Soluções que apresentam mistura de surfactantes podem ter uma tendência de
9 formação de agregados diferentes de soluções com apenas um surfactante.¹⁶ Assim
10 como em soluções com um único surfactante, os agregados dependem das estruturas
11 dos surfactantes presentes, além das condições da solução.¹⁵ A formação dos
12 agregados de micelas mistas depende não só da concentração das espécies e de
13 aspectos físico-químicos da solução, mas também da proporção entre as espécies.

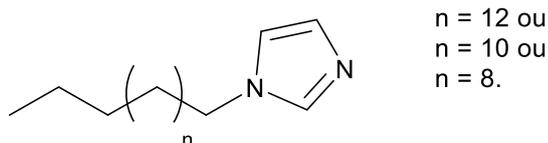
14 O equilíbrio entre monômeros e micelas mistas também depende das
15 estruturas dos surfactantes envolvidos e da composição do meio. Exceto em casos
16 específicos de misturas, a concentração das espécies que se encontram na forma
17 monomérica é tão baixa que as interações entre elas são insignificantes.¹⁵

18 Assim como nos agregados formados por apenas um surfactante, é possível
19 prever a estrutura dos agregados formados nas micelas mistas através de equações.
20 No entanto, no caso de micelas mistas existem diferentes equações, que dependem
21 do tipo de interação entre os diferentes surfactantes.¹⁷

22 A partir da combinação de tipos específicos de surfactantes, é possível buscar
23 determinadas características do sistema formado. Por exemplo, a utilização de
24 surfactantes que possuem cargas opostas diminui a densidade de carga superficial
25 das micelas, diminuindo a sua repulsão.^{16,18} Essa estratégia tem sido explorada
26 recentemente, uma vez que esses sistemas tem apresentado a possibilidade de
27 formação espontânea de vesículas. Além deles, sistemas formados por surfactantes
28 iônicos e zwitterionicos também têm sido estudados devido a formação de vesículas
29 com características interessantes.¹⁹

30 Neste trabalho, investiga-se a formação de micelas mistas de CTAB e
31 alquilimidazóis (Figura 6), visando a formação de catalisadores tendo o imidazol como
32 grupo nucleofílico. Neste caso, a formação de micelas mistas é um fator primordial
33 para possibilitar a solubilização dos alquilimidazóis em meio aquoso.

1 **Figura 6.** Estrutura dos alquil imidazois



2

3 **2.3. Catálise micelar**

4

5 A busca por sistemas que mimetizem as reações catalisadas por enzimas tem
6 incentivado o estudo das reações em meio micelar,^{7,20-24} uma vez que esses sistemas
7 ajudam a compreender o funcionamento dessas reações em sistemas biológicos.

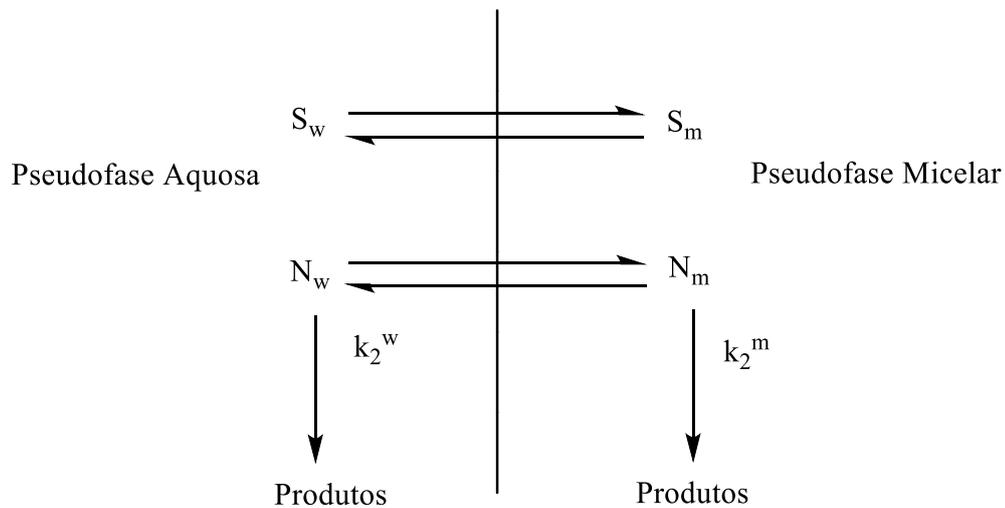
8 O efeito micelar sobre reações bimoleculares em soluções aquosas tem sido
9 amplamente estudado, e muitas reações químicas entre compostos hidrofóbicos são
10 efetivamente aceleradas pela presença de agregados de surfactantes. Essas
11 estruturas atuam como “microrreatores”, concentrando ou diluindo reagentes e desta
12 forma alterando a velocidade aparente e as constantes de equilíbrio.²⁵ A reação de
13 hidrólise do bis(2,4-dinitrofenil) fosfato (BDNPP), por exemplo possui um aumento de
14 aproximadamente 30 vezes na sua velocidade utilizando o cetiltrimetilamônio (CTAB)
15 como catalisador.²⁶

16 A eficiência catalítica da reação depende das características do substrato e do
17 surfactante, dentre as quais citam-se com relação ao substrato a presença de carga
18 e a hidrofobicidade, e com relação ao surfactante a estrutura da cabeça e o
19 comprimento da cadeia hidrocarbônica, de maneira que a interação entre substrato e
20 surfactante através de forças hidrofóbicas e eletrostáticas influenciam diretamente a
21 partição do substrato para a pseudofase micelar.²⁵

22 O modelo da pseudofase é utilizado para simular reações bimoleculares e íon-
23 molécula, e permite quantificar os reagentes particionados entre as pseudofases
24 aquosa e micelar.^{25,27,28} Nesse modelo é considerado que as micelas funcionam
25 separadamente da água, e que nesse ambiente ocorrem duas reações: A primeira na
26 fase micelar, representada pela constante de velocidade de segunda ordem k_2^w , e a
27 segunda em uma pseudofase micelar, representada pela constante de velocidade de
28 segunda ordem k_2^m , conforme a Figura 7.²⁵

29

1 **Figura 7.** Imagem adaptada do modelo da pseudofase, onde o equilíbrio S_w e S_m
 2 representam o equilíbrio do substrato na fase aquosa e micelar, respectivamente,
 3 assim como N_w e N_m representam o equilíbrio do nucleófilo nas duas fases.²⁵



4

5

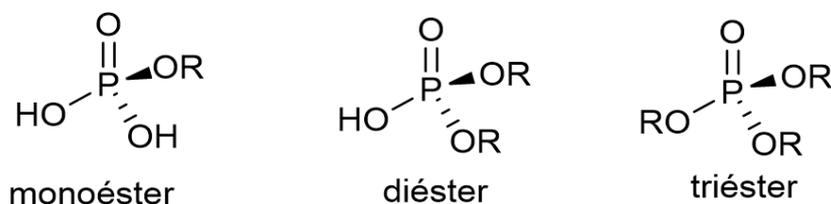
6 2.4. Ésteres de fosfato

7

8 Os ésteres de fosfato constituem uma vasta classe de compostos que possuem
 9 diversas funções, onde se destaca o armazenamento e transmissão de informação
 10 genética, além de funcionarem como fonte de energia para as células executarem
 11 tarefas como transmissão de impulsos nervosos e síntese de proteínas²⁹. Eles podem
 12 ser divididos de acordo com as suas estruturas em três diferentes grupos:
 13 monoésteres, diésteres e triésteres, conforme mostra a Figura 8.

14

15 **Figura 8.** Estrutura molecular genérica dos ésteres de fosfato.



16

17

18 Os mono e diésteres são compostos que possuem uma grande estabilidade,
 19 que é o principal motivo de suas aplicações. Na natureza, eles estão presentes na
 20 estrutura do DNA e do RNA, sendo responsáveis pelo armazenamento e transmissão

1 de características genéticas, respectivamente. Os compostos responsáveis pelas
 2 características genéticas precisam ser estáveis para que suas informações não sejam
 3 alteradas. No ramo da indústria, eles possuem aplicações voltadas para o
 4 desenvolvimento de pesticidas, gases de guerra e inseticidas, já que não sofrem
 5 alterações pelo meio devido ação de água e vento, por exemplo, e conseguem agir
 6 sobre o alvo desejado.³⁰

7 Apesar de terem uma ampla aplicação e um papel fundamental para a vida, a
 8 alta estabilidade desses compostos também apresenta pontos negativos, já que
 9 muitos dos produtos do éster de fosfato são nocivos aos seres vivos. Desta forma,
 10 este trabalho visa encontrar maneiras de hidrolisar as ligações através da catálise em
 11 meio micelar.

12

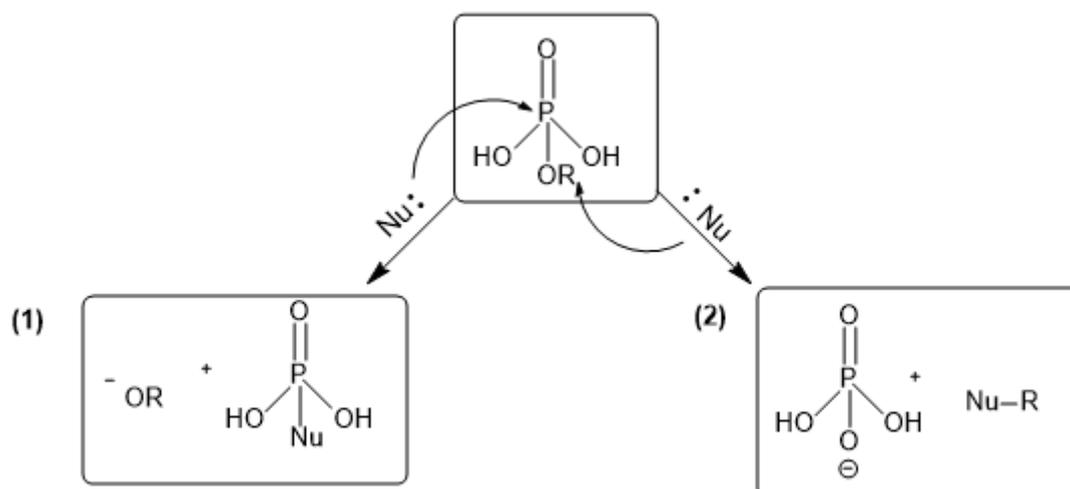
13 2.5. Hidrólise de ésteres de fosfato.

14

15 A hidrólise dos ésteres de fosfato pode acontecer através de dois mecanismos
 16 distintos, conforme a Figura 9. Em um primeiro caso, o átomo de fósforo é atacado
 17 pelo nucleófilo, ocasionando a quebra da ligação P-O e mantendo a ligação C-O
 18 inalterada. Já em um segundo caso, o carbono da ligação C-O-P funciona como um
 19 centro eletrofílico e sofre o ataque de um grupo nucleofílico. Como resultado, ocorre
 20 a formação de espécies Nu-R e ácido fosfórico.^{30,31}

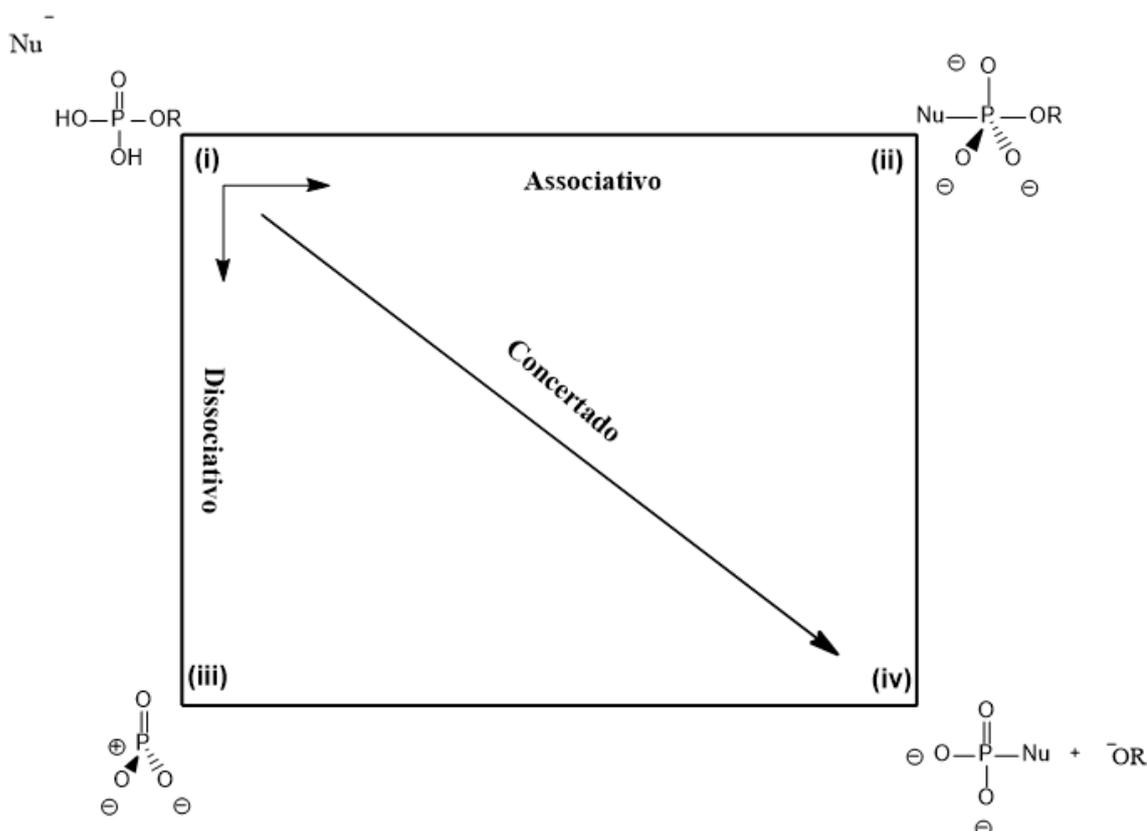
21

22 **Figura 9.** Mecanismos de hidrólise de ésteres de fosfato em substituição nucleofílica.



23

1 Os mecanismos de substituição nucleofílica através da quebra da ligação P-O
 2 podem ser classificados em três tipos: Associativo, dissociativo e concertado, e são
 3 ilustrados através do diagrama de More O'Ferral-Jencks, representado na Figura 10.
 4 **Figura 10.** Representação esquemática do diagrama de More O'Ferral-Jencks para
 5 mecanismos de substituição nucleofílica para reações de hidrólise.³²



6

7 Através do diagrama, são observados três diferentes mecanismos para
 8 substituição nucleofílica em ésteres de fosfato: associativo, dissociativo e concertado.
 9 Os mecanismos associativos são análogos aos mecanismos S_N2 e acontecem em
 10 duas etapas, primeiramente ocorrendo o ataque do nucleófilo ao átomo de fósforo,
 11 formando uma espécie intermediária pentacoordenada, seguido da eliminação do
 12 grupo de saída. Os mecanismos dissociativos são análogos aos mecanismos S_N1, e
 13 parte da eliminação do grupo de saída e formação de um intermediário carregado,
 14 seguido do ataque nucleofílico.

15 Já no mecanismo concertado se difere dos outros dois, não apresentando a
 16 formação de um intermediário, havendo um ataque do nucleófilo, ao mesmo tempo
 17 que ocorre a eliminação do grupo de saída, sem passar por um intermediário.³⁰

1 Não é possível estabelecer uma regra quanto a reatividade dos ésteres de fosfato
2 em mecanismos nucleofílicos, visto que dependem de diferentes variáveis. Entretanto,
3 é observada uma tendência dos monoésteres de reagirem pelo mecanismo
4 concertado de caráter dissociativo, enquanto que os di- e tri- ésteres mostram uma
5 preferência por mecanismos concertados de caráter associativo.³²

6 Através de estudos comparativos, observa-se que aspectos como a
7 característica do nucleófilo, reatividade do grupo de saída, grupos espectadores são
8 fatores que atuam diretamente na velocidade de reação. Em relação aos grupos de
9 saída, por exemplo, é observada uma constante maior para grupos que apresentam
10 um menor pKa. Além desses fatores, os resultados também indicam outras causas
11 para a mudança de velocidades, como concentração de tampão ou também grupos
12 espectadores.

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

1 **3 OBJETIVOS**

2

3 **3.1 Objetivo Geral**

4

5 Desenvolver catalisadores bioinspirados para as reações de hidrólise do triéster
6 de fosfato, DEDNPP (dietildinitrofenil fosfato), baseados em micelas mistas
7 nucleofílicas constituídas de alquil-imidazol (IMR) e CTAB.

8

9 **3.2 Objetivos específicos**

10

- 11 • Avaliar a formação de micelas mistas para diferentes concentrações de
12 misturas CTAB/ImR em diferentes proporções, por meio de medidas de
13 condutividade, escala de polaridade do pireno e formação de excímero em
14 microambientes hidrofóbicos.
- 15 • Realizar estudos cinéticos de reações de hidrólise do DEDNPP utilizando
16 micelas mistas de CTAB/IMR em diferentes proporções como catalisadores.
- 17 • Comparar as propriedades e as atividades catalíticas das micelas de CTAB e
18 ImR com as micelas mistas.

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

1 4 MATERIAL E MÉTODOS

2

3 4.1 Reagentes

4

5 O substrato dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) e o surfactante ImR
6 (1tetradecil-1*H*-imidazol) foi disponibilizado pelo laboratório de catálise e fenômenos
7 interfaciais -LACFI. O surfactante cetiltrimetilamônio (CTAB) foi adquirido da Sigma-
8 Aldrich. A sonda fluorescente Pireno (Py) (pureza $\geq 99,0$) foi adquirida pela Sigma-
9 Aldrich e devidamente purificada e recristalizada. Os demais reagentes foram
10 adquiridos da Sigma Aldrich, Carlo Erba, Merck, Acros e Vetec.

11

12 4.2 Metodologia

13

14 4.2.1 Avaliação da formação de micelas utilizando pireno como sonda fluorescente

15

16 A micropolaridade local dos sistemas micelares foi avaliada através da escala
17 pireno de polaridade, que utiliza a razão entre as bandas de emissão I_I e I_{III} . Os
18 espectros de emissão do pireno foram registrados em um espectrofluorímetro Cary
19 Eclipse da Varian, com uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação
20 e tamanhos de fendas e voltagens ajustáveis. A concentração de pireno utilizada foi
21 de 5×10^{-7} mol L⁻¹ e o comprimento de onda de excitação, λ_{exc} foi de 334 nm.

22 A análise foi iniciada com a adição de 2 mL do tampão bis-tris em pH 6, seguida
23 de pequenas adições da solução estoque de ImR/CTAB até o volume máximo da
24 cubeta. Adicionalmente, a formação de excímero de pireno no estado excitado, em
25 torno de 475 nm, foi avaliada e associada com a formação de micelas mistas.

26

27 4.2.2 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) por condutividade

28

29 As titulações condutimétricas foram realizadas para determinar a CMC dos
30 surfactantes e das misturas CTAB/ImR em diferentes proporções. As medidas foram
31 feitas através do condutivímetro Metrolhm Modelo 712, utilizando uma cela
32 termostaticada de 50 mL à temperatura constante de 25°C. Para as titulações o

1 volume inicial foi de 25 mL de bis-tris em pH 6, e as soluções de surfactantes foram
2 adicionadas até o volume máximo da cela.

3

4 4.2.3 Cinética de desfosforilação do DEDNPP

5

6 As reações de hidrólise foram acompanhadas com um espectrofotômetro Cary
7 50 da Varian, acoplado a um termostato da Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a
8 um microcomputador com o sistema de aquisição e tratamento de dados CaryWinUV
9 3.00. Foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade de 3,5 mL e 1,0 cm de
10 caminho ótico para a realização das medidas.

11 As reações foram iniciadas com a adição de uma alíquota de 15 μL da solução
12 estoque $5,810 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de DEDNPP em acetonitrila (estocada em freezer) a 3 mL
13 da solução tamponada, realizadas em cubetas de quartzo, com 1,0 cm de caminho
14 ótico. A utilização desse volume de substrato faz com que sua concentração seja de
15 de $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, assegurando condições de pseudo-primeira ordem. Os pHs das
16 medidas cinéticas foram mantidos com auxílio dos tampões: ácido cítrico/citrato de
17 sódio (3-5,5), Bis-tris (5,5-7,5) e tris (7,5-9,0) em concentrações fixas de $1,0 \times 10^{-3}$
18 mol.L^{-1} . As medidas de absorvância foram realizadas automaticamente pelo
19 equipamento da faixa de 200 à 600 nm, em intervalos predefinidos. As reações de
20 hidrólise do DEDNPP foram acompanhadas pelo aparecimento do produto 2,4-
21 dinitrofenolato (DNP) em 360 nm. A partir das cinéticas de absorvância em função do
22 tempo, foram determinadas as constantes de velocidade observadas (k_{obs}), utilizando
23 para isso a equação 1.

$$24 \quad \ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad 1$$

25

26 4.2.4 Segurança no Laboratório

27

28 Ao integrar ao laboratório, os integrantes do LaCFI recebem instruções de
29 responsáveis sobre cuidados a serem tomados com os reagentes, assim como
30 utilização correta dos equipamentos e descarte apropriado de resíduos. Além disso,

1 periodicamente são realizadas limpezas no ambiente, para que se diminua o risco de
2 contaminação com reagentes.

3 Todo o processo foi realizado com a adequada utilização dos Equipamentos de
4 Proteção individual (EPIs), como guarda-pó e luvas. Devido a alta toxicidade do
5 substrato DEDNPP, o manuseio dessa espécie foi realizada em concentrações
6 baixas, e a sua adição foi feita com o auxílio de outra pessoa, como forma de diminuir
7 a exposição ao composto. Para uma maior segurança, o laboratório de pesquisa é
8 equipado com capelas de exaustão e extintores de incêndio. Além disso, todo o
9 resíduo aquoso gerado foi descartado apropriadamente, observando o manual de
10 Segurança do Departamento de Química da UFSC. Esses resíduos são
11 encaminhados periodicamente à Gestão de Resíduos UFSC, responsável pelo seu
12 descarte adequado.

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

1 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2

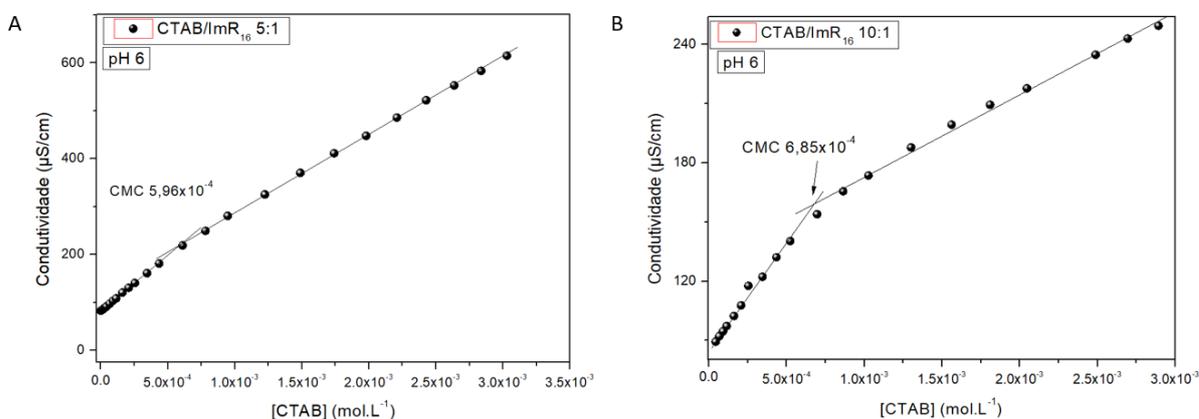
3 5.1 Determinação da CMC por condutividade

4

5 Para avaliar a formação de micelas utilizou-se inicialmente as medidas de
6 condutividade da solução com a adição de diferentes concentrações de surfactante
7 em pH 6. Essas medidas foram feitas em diferentes proporções dos surfactantes
8 CTAB e ImR. É conhecido que antes da formação das micelas, a condutividade varia
9 linearmente com o aumento da concentração de íons. A partir da micelização, a
10 condutividade apresenta uma queda da inclinação, devido a menor mobilidade dos
11 agregados micelares em comparação com as moléculas livres. Assim, determinam-se
12 os valores de CMC pela intersecção das retas com diferentes inclinações (Figura 11).

13 **Figura 11.** Determinação de CMC por condutividade para soluções de CTAB/ImR₁₆,
14 para as proporções de CTAB/ImR₁₆ de (A) 5:1 e (B) 10:1.

15



16

17 Os valores de CMC determinados por condutividade foram de 5,96 e 6,85 x 10⁻
18 ⁴ mol L⁻¹ para as proporções de CTAB/ImR₁₆ de 5:1 e 10:1, respectivamente, enquanto
19 o valor de CMC determinado para o CTAB foi de 9,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Não foi possível
20 determinar a CMC do ImR₁₆ devido a baixa solubilidade deste. Quando se compara
21 os sistemas micelares na presença de ImR₁₆ observa-se uma diminuição nos valores
22 de CMC. Essa diminuição é mais pronunciada para maiores concentrações de ImR₁₆
23 e é consequência do aumento das interações hidrofóbicas que favorecem o processo
24 de micelização.

1

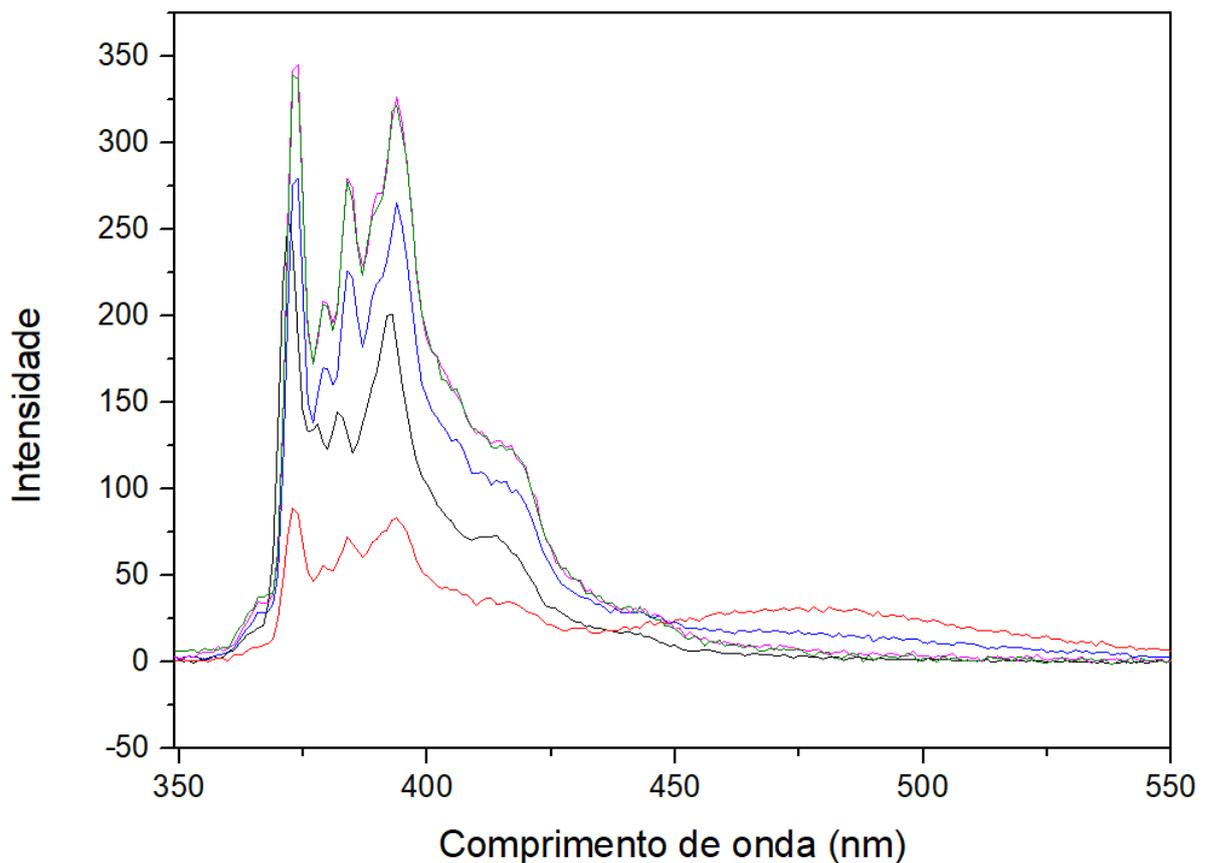
2 5.2 Avaliação da formação de micelas utilizando pireno como sonda 3 fluorescente

4

5 O pireno é um hidrocarboneto policíclico aromático normalmente utilizado como
6 sonda fluorescente de polaridade, devido a grande sensibilidade de suas bandas de
7 emissão com a polaridade do meio. O espectro de emissão do pireno apresenta 5
8 bandas principais, que são observadas na região de 350 a 450 nm (Figura 12). As
9 bandas I (374 nm) e III (385 nm) sofrem alterações com a mudança de polaridade no
10 meio, e a partir da razão entre as duas bandas (I_I/I_{III}) obtém-se a escala de polaridade
11 pireno. ¹⁴

12

13 **Figura 12.** Sobreposição de espectros de emissão do pireno em diferentes
14 concentrações de surfactante. [pireno]= $(5,0 \times 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1})$, $\lambda_{exc} = 334 \text{ nm}$.

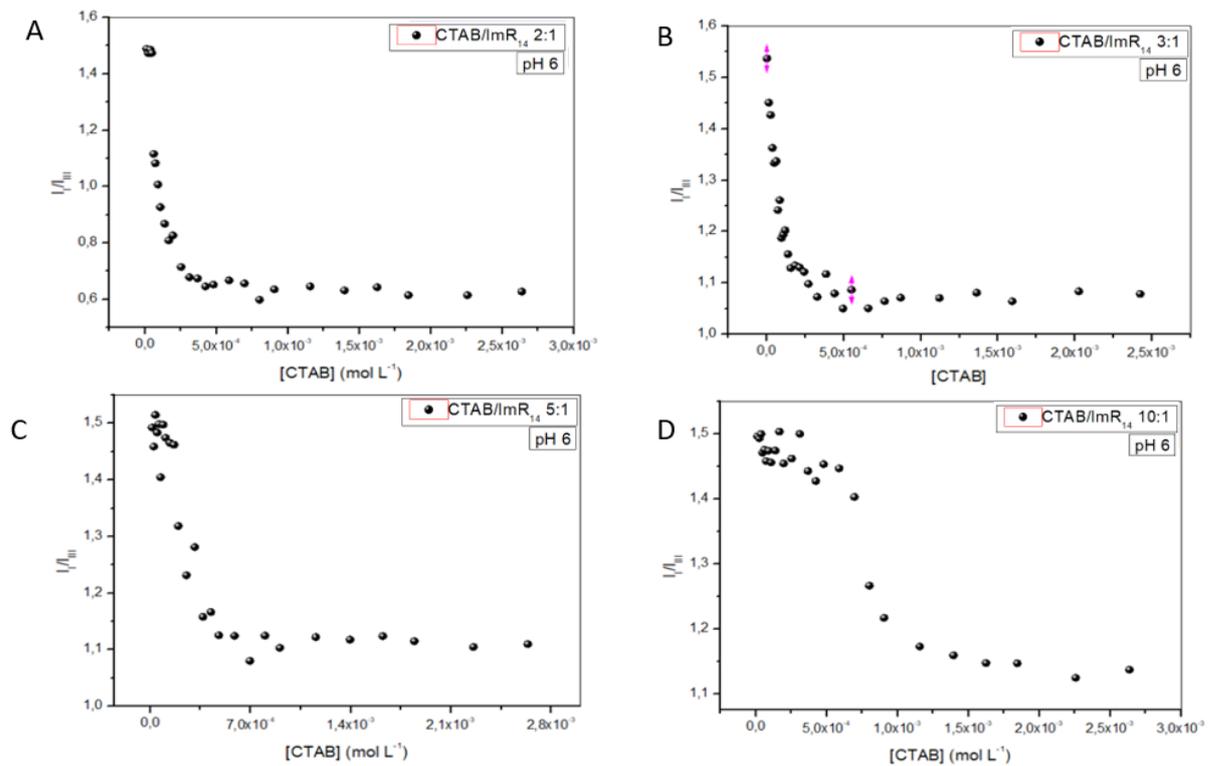


15

16

Uma vez que o pireno é um hidrocarboneto apolar, quando há a formação de micelas com a formação de microambientes hidrofóbicos, o pireno tende a migrar para o interior dos agregados formados, local onde a polaridade é inferior à região externa da micela. Com a partição do pireno para microambientes hidrofóbicos tem-se uma variação na escala de polaridade pireno, possibilitando a determinação da CMC dos surfactantes.³³ Os gráficos de polaridade do pireno em diferentes proporções de CTAB/ImR são apresentados nas Figuras 13 e 14 para ImR₁₄ e ImR₁₆, respectivamente.

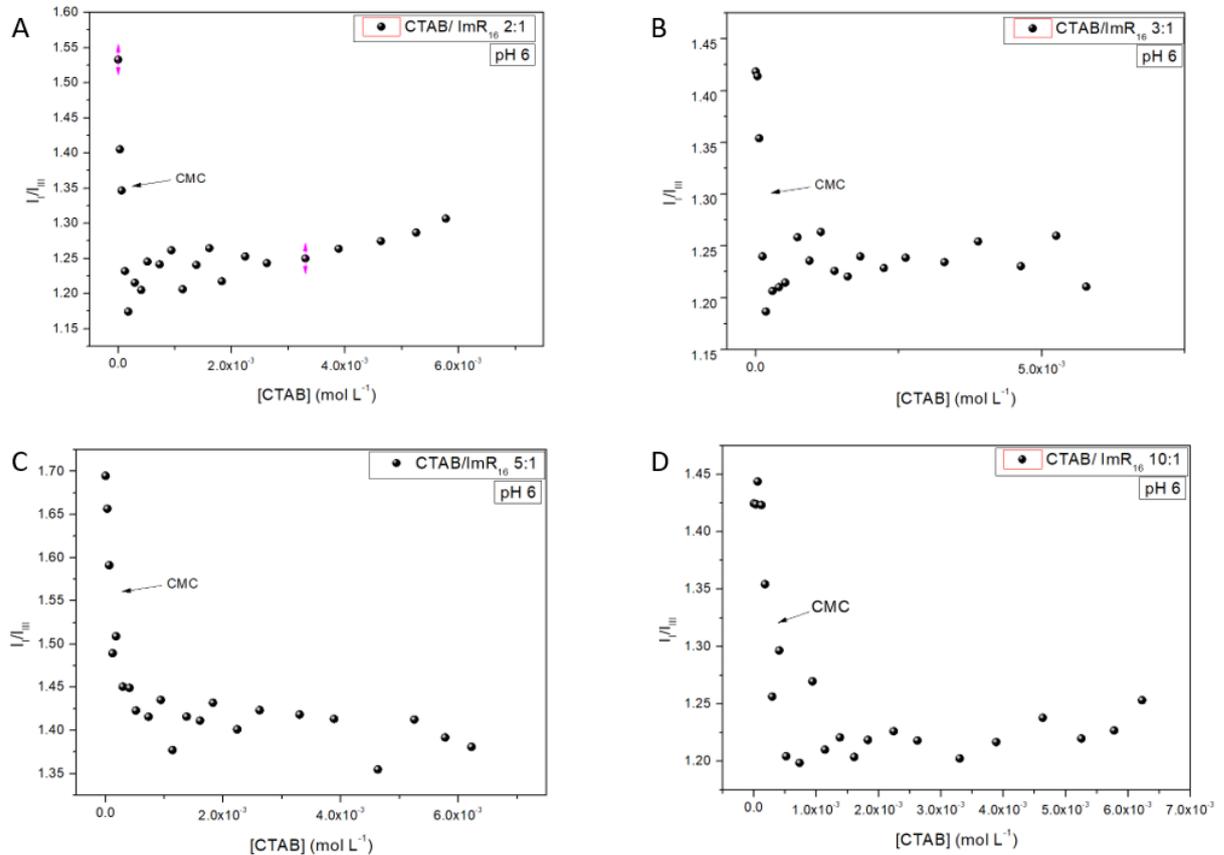
Figura 13. Razão das bandas I_I/I_{III} vs [CTAB] para diferentes proporções de CTAB/ImR₁₄: (A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.



13

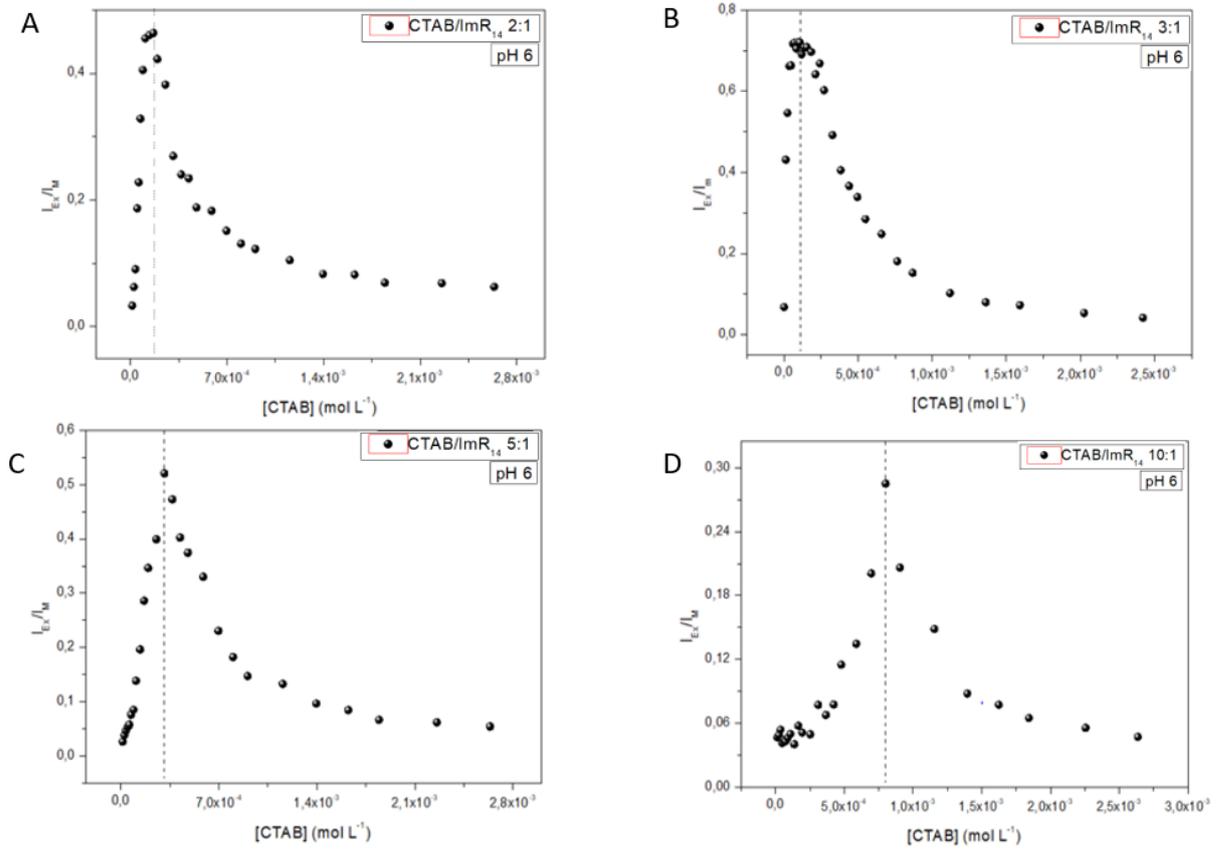
14

- 1 **Figura 14.** Razão das bandas I_I/I_{III} vs [CTAB] para diferentes proporções de
 2 CTAB/ImR₁₆: (A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.



Adicionalmente, avaliou-se a formação de excímero de pireno, o qual apresenta banda de emissão com máximo em 475 nm. Para que seja formado o excímero do pireno, é necessário que uma molécula de pireno no estado excitado encontre outro pireno no estado fundamental. Desta forma, a formação de excímeros de pireno ocorre mais comumente quando há uma alta concentração da molécula. Nas concentrações de pireno utilizadas não há a formação de excímero, contudo com a formação de micelas e partição do pireno para os microambientes hidrofóbicos, tem-se uma concentração microlocal do pireno elevada, o que resulta na formação de excímero. Assim, a CMC pode ser determinada pelo máximo da razão entre as intensidades das bandas do excímero (I_{EX}) e do pireno monomérico (I_M), I_{EX}/I_M , em função da concentração de surfactante (Figuras 15 e 16).¹⁴ Os valores de CMC obtidos pela escala de polaridade pireno e pela formação de excímero são apresentados na Tabela 2 e 3 para CTAB/ImR₁₄ e CTAB/ImR₁₆, respectivamente.

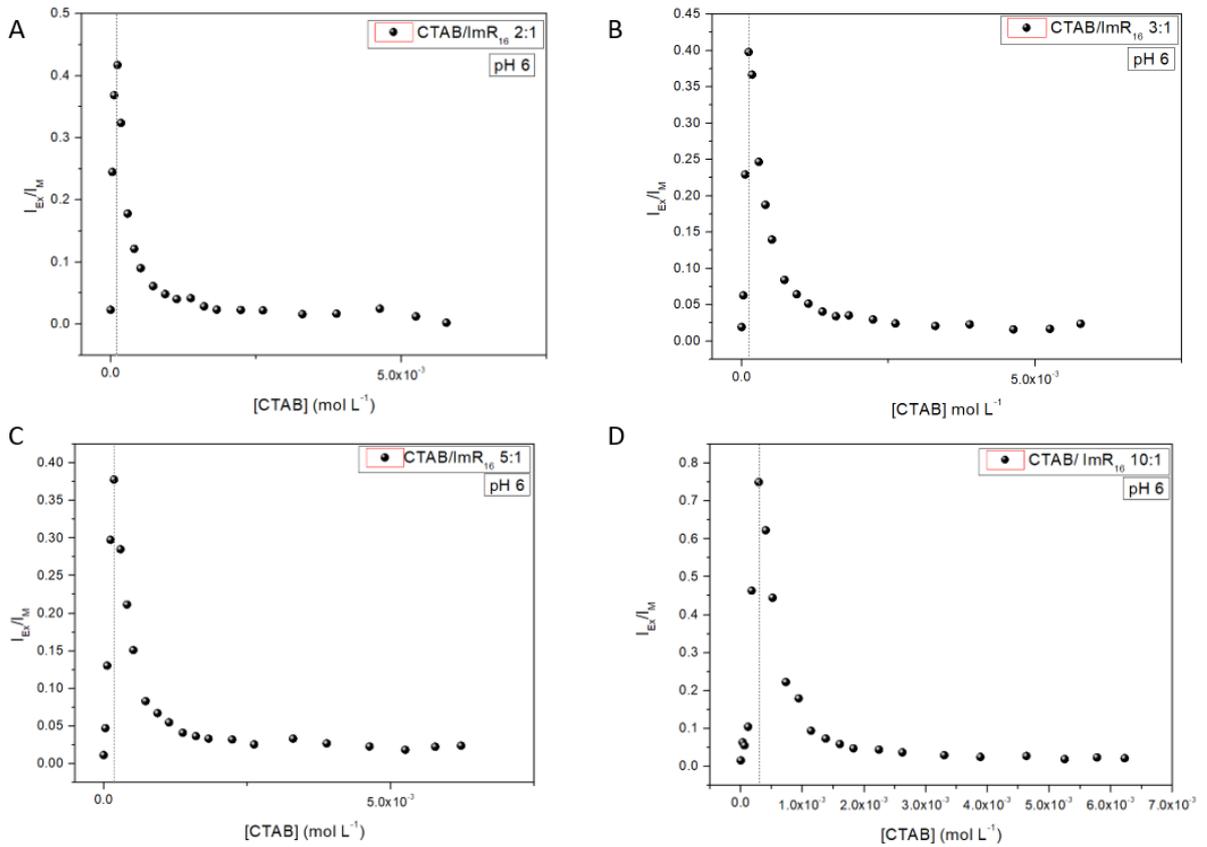
- 1 **Figura 15.** Razão das bandas I_{EX}/I_M vs [CTAB] em pH 6 para diferentes proporções
 2 de CTAB/ $I_{mR_{14}}$:(A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.



3

4

- 1 **Figura 16.** Razão das bandas I_{EX}/I_M vs [CTAB] em pH 6 para diferentes proporções
 2 de CTAB/ImR₁₆: (A) 2:1, (B) 3:1, (C) 5:1, e (D) 10:1.



Proporção (CTAB:ImR ₁₄)	CMC excímero (mol/L)	CMC escala de polaridade (mol/L)
2:1	$1,71 \times 10^{-4}$	$8,79 \times 10^{-5}$
3:1	$1,046 \times 10^{-4}$	$7,88 \times 10^{-5}$
5:1	$3,07 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$
10:1	$7,98 \times 10^{-4}$	$7,73 \times 10^{-4}$

6

7

8

1 **Tabela 3.** Valores de CMC determinados por condutividade e pela razão das
 2 intensidades das bandas I_I/I_{III} da solução CTAB/ImR₁₆.

Proporção (CTAB/ImR)	CMC excímero (mol/L)	CMC escala de polaridade (mol/L)	CMC condutividade (mol/L)
2:1	9,45x10 ⁻⁵	6,52x10 ⁻⁵	--
3:1	1,25x10 ⁻⁴	1,23x10 ⁻⁴	--
5:1	1,85x10 ⁻⁴	2,10x10 ⁻⁴	5,96x10 ⁻⁴
10:1	3,00x10 ⁻⁴	2,42x10 ⁻⁴	6,85x10 ⁻⁴

3

4 De maneira geral, observou-se uma diminuição da CMC com o aumento da
 5 proporção de ImR, tanto para ImR₁₆ quanto para o ImR₁₄ (Tabelas 2 e 3).
 6 Adicionalmente, verificou-se que os valores de CMC foram menores na presença de
 7 ImR₁₆ comparativamente ao ImR₁₄. Estes resultados são explicados pela
 8 hidrofobicidade dos alquilimidazóis, uma vez que o ImR com maior cadeia alquílica
 9 favorece a formação de micelas devido aos efeitos hidrofóbicos.

10 Em adição, determinaram-se os valores de constante de ligação (K_b) do pireno
 11 nos sistemas micelares utilizando a razão das intensidades das bandas I_I/I_{III}. Os
 12 resultados experimentais foram ajustados pela equação 2:

$$13 \quad RI = \frac{RI_0 + RI_m K_b [CTAB]}{1 + K_b [CTAB]} \quad 2$$

14 onde, RI é a razão das intensidades I_I/I_{III}, RI_m é a razão das intensidades na
 15 presença de surfactante, e RI₀ é a razão das intensidades na ausência de surfactante.

16 Os valores de K_b são apresentados na Tabela 4, e mostraram que a ligação do
 17 pireno com o sistema micelar foi dependente da proporção de ImR. Os maiores
 18 valores de K_b foram observados para as maiores proporções de ImR. Além disso,
 19 quando se compara o efeito do tamanho da cadeia alquílica, observa-se um aumento
 20 de K_b na presença de ImR₁₆ comparativamente ao ImR₁₄.

1

2 **Tabela 4.** Valores de K_b do pireno nos sistemas micelares de CTAB/ImR₁₄ e
3 CTAB/ImR₁₆.

Proporção (CTAB:ImR)	K_b (10^3L/mol)	K_b (10^3L/mol)
	ImR ₁₄	ImR ₁₆
2:1	19,15	44,76
3:1	15,25	24,46
5:1	5,28	12,43
10:1	--	5,00

4

5 Os resultados obtidos de K_b e CMC dos sistemas micelares são interessantes
6 para a aplicação destes em catálise. No que se refere aos valores de K_b os sistemas
7 micelares mais hidrofóbicos mostraram uma maior interação com a sonda estudada,
8 o que possibilitará particionamentos preferenciais para os substratos mais
9 hidrofóbicos. Além disso, a diminuição da CMC é um fator interessante para a
10 aplicação destas micelas mistas como catalisadores, pois leva a uma diminuição na
11 quantidade de material a ser utilizado. Ressalta-se, que os sistemas estudados
12 possibilitaram a solubilização do ImR em sistema aquoso possibilitando os estudos
13 seguintes de hidrólise do DEDNPP.

14

15 **5.3 Desfosforilação do DEDNPP**

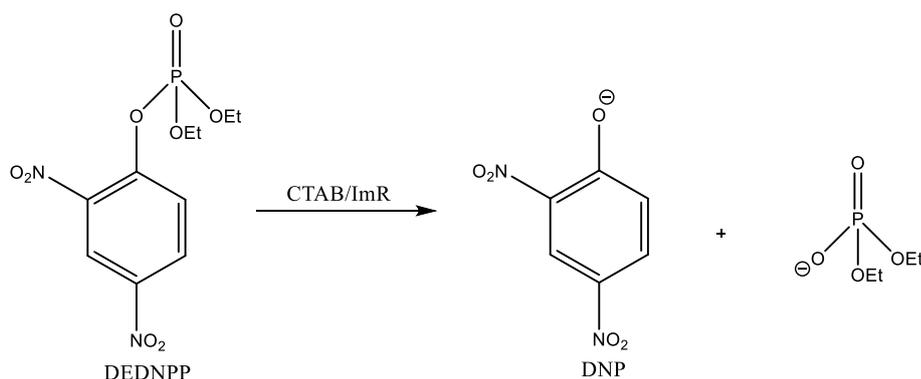
16

17 As reações de hidrólise do DEDNPP (Figura 17) foram acompanhadas através
18 de sucessivos espectros de absorção ao longo do tempo (Figura 18), observando-se
19 a formação do produto 2,4-dinitrofenolato (DNP). O valor para absorbância máxima
20 em 360 nm condiz com outros valores obtidos na literatura para absorbância máxima
21 do DNP³⁴. Embora seja possível a determinação da constante de velocidade em
22 outros comprimentos de onda, a utilização do valor onde há um máximo do coeficiente
23 de absorvidade molar aumenta a confiabilidade dos resultados obtidos. Assim, os

1 valores de absorvância em 360 nm em função do tempo foram utilizados para construir
 2 as cinéticas de formação do DNP (Figura 19), a partir da qual se determinou a
 3 constante de velocidade observada (k_{obs}). Nesse gráfico, é possível observar o
 4 aumento da absorvância em função do tempo, referente ao surgimento do DNP, até
 5 atingir um máximo, indicando o término da reação.

6

7 **Figura 17.** Reação de hidrólise do DEDNPP na presença de micelas mistas de
 8 CTAB/ImR.

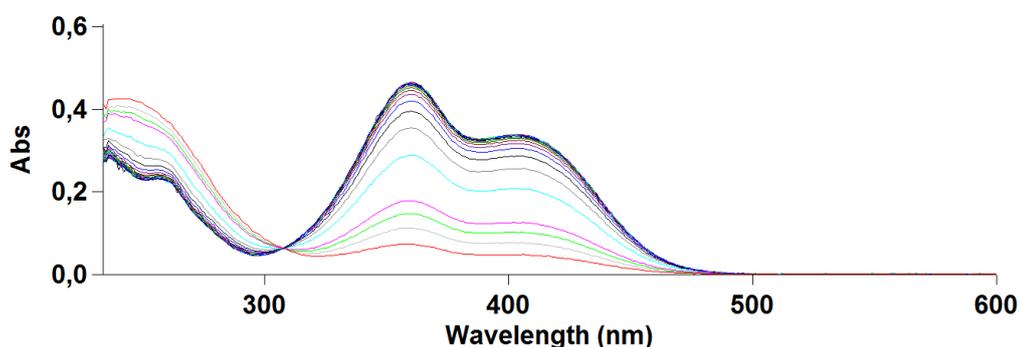


9

10

11 **Figura 18.** Espectros de absorção obtidos durante a desfosforilação do DEDNPP (xx
 12 mol L⁻¹), na presença de micelas mistas CTAB/ImR₁₆ (2:1), [CTAB]= (1,0x10⁻³ mol L⁻¹)
 13 a pH 6 e 25 °C.

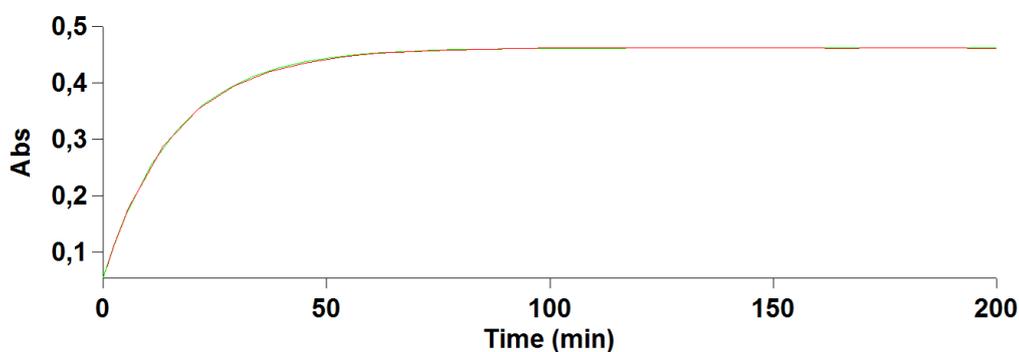
14



15

1 **Figura 19.** Cinética de formação do DNP em 360 nm na presença de micelas mistas
 2 CTAB/ImR₁₆ (2:1), [CTAB]= (1,0x10⁻³ mol L⁻¹), a pH 6 e 25 °C.

3



4

5

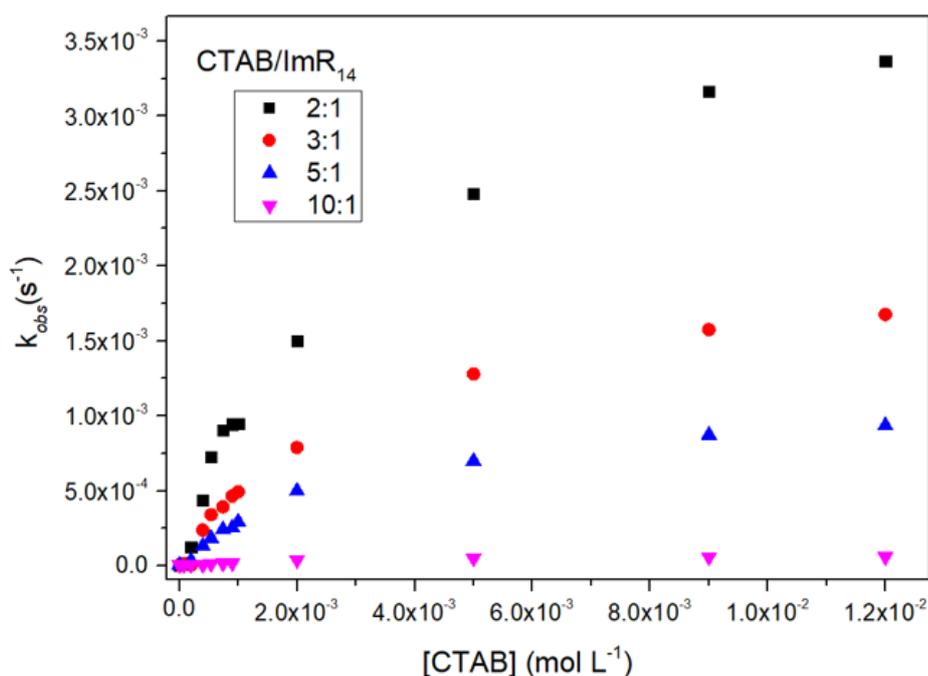
6 5.3.1 Efeito da concentração e proporção do surfactante

7

8 Inicialmente, foi feita a avaliação do efeito da concentração e proporção de
 9 CTAB/ImR como catalisador da reação de desfosforilação do DEDNPP, em pH 6 à 25
 10 °C, cujos perfis podem ser observados na Figura 20.

11

12 **Figura 20.** Gráfico de k_{obs} vs concentração de CTAB diferentes proporções de
 13 CTAB/ImR₁₄: 2:1(■), 3:1(●), 5:1(▲) e 10:1(▼).



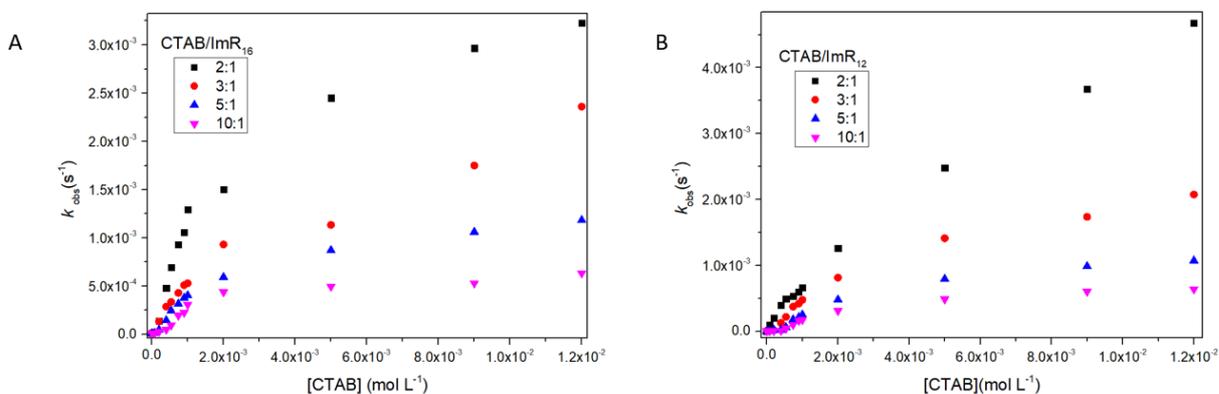
14

1 Constata-se que o aumento da concentração dos surfactantes leva a um
 2 aumento da velocidade da reação em todas as proporções. Adicionalmente, com
 3 relação à proporção dos surfactantes, observou-se um aumento das constantes de
 4 velocidade com o aumento da proporção de imidazol, de maneira que os maiores
 5 valores foram observados na proporção 2:1. Esse fato deve-se a maior quantidade de
 6 grupos imidazólicos que são responsáveis pelo ataque nucleofílico, e
 7 conseqüentemente levam ao maior efeito catalítico.

8 5.3.2 Efeito do tamanho da região hidrofóbica do alquil imidazol

11 Adicionalmente, avaliou-se a influência dos grupos hidrofóbicos nas reações de
 12 hidrólise do DEDNPP utilizando imidazol com 12 e 16 carbonos, conforme a Figura
 13 21. Os valores de k_{obs} nas concentrações de CTAB de $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹,
 14 obtidos das cinéticas estão apresentados na tabela 5 e 6, respectivamente.

16 **Figura 21.** Gráficos de k_{obs} vs concentração de CTAB para soluções de (A)
 17 CTAB/ImR₁₆ e (B) CTAB/ImR₁₂ em diferentes proporções de CTAB/ImR: 2:1(■),
 18 3:1(●), 5:1(▲) e 10:1(▼).



19
 20
 21
 22
 23
 24
 25

1 **Tabela 5.** Constantes de velocidade (k_{obs}) da hidrólise do DEDNPP, variando o
 2 comprimento da cadeia alquílica do imidazol. [CTAB]= $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Proporção (CTAB/ImR)	k_{obs} (10^{-3} s ⁻¹) CTAB/ImR ₁₂	k_{obs} (10^{-3} s ⁻¹) CTAB/ImR ₁₄	k_{obs} (10^{-3} s ⁻¹) CTAB/ImR ₁₆
2:1	0,65	0,95	1,29
3:1	0,47	0,49	0,52
5:1	0,25	0,29	0,40
10:1	0,17	--	0,30

3

4

5 **Tabela 6.** Constantes de velocidade (k_{obs}) da hidrólise do DEDNPP, variando o
 6 comprimento da cadeia alquílica do imidazol. [CTAB]= $1,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

Proporção (CTAB/ImR)	k_{obs} (10^{-3} s ⁻¹) CTAB/ImR ₁₂	k_{obs} (10^{-3} s ⁻¹) CTAB/ImR ₁₄	k_{obs} (10^{-3} s ⁻¹) CTAB/ImR ₁₆
2:1	4,6	3,3	3,2
3:1	2,1	1,7	2,3
5:1	1,0	9,0	1,2
10:1	0,64	0,06	0,63

7

8 Com base nas tabelas 5 e 6, percebe-se que em concentrações baixas de
 9 CTAB o efeito do tamanho da cadeia alquílica do ImR é importante (Tabela 5),
 10 observando-se um aumento da das constantes de velocidade com o aumento da
 11 cadeia alquílica. Isso é consequência da maior partição do substrato hidrofóbico
 12 (DEDNPP) para regiões próximas ao grupo catalítico (imidazol). Este resultado está
 13 em concordância com os estudos de caracterização dos sistemas micelares
 14 realizados anteriormente. Por outro lado, para concentrações elevadas de CTAB essa

1 diferença não foi observada, o que é esperado, pois o efeito da hidrofocidade da
2 cadeia alquílica do ImR é encoberto pelo efeito hidrofóbico do CTAB, em excesso.

3

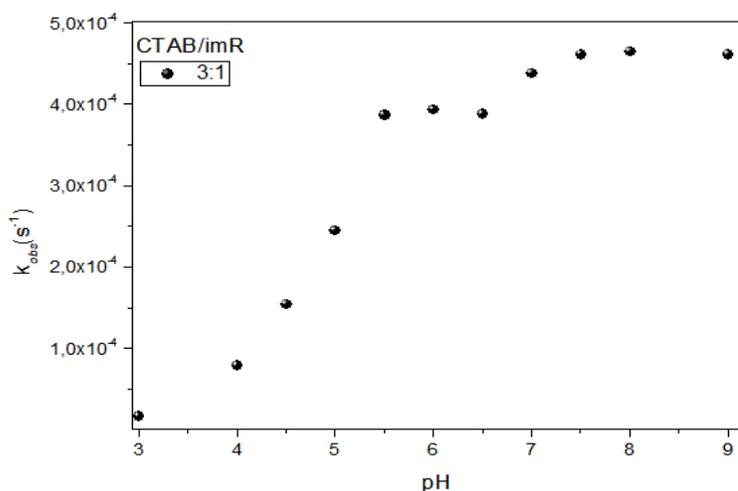
4 5.3.3 Efeito de pH

5

6 Na sequência, avaliou-se o efeito do pH nos valores de k_{obs} . Analisando a
7 Figura 22, observa-se que os valores de k_{obs} aumentam com o aumento do pH. Esse
8 comportamento é esperado visto que em maiores valores de pH, o imidazol está
9 desprotonado, e dessa forma pode agir como catalisador nucleofílico.

10

11 **Figura 22.** Valores de k_{obs} vs pH para solução de CTAB/ImR₁₄ na proporção 3:1



12

13

14

15

16

17

18

19

20

1 **6 CONSIDERAÇÕES**

2

3 A partir das medidas de condutividade e fluorescência, obteve-se a CMC em
4 diferentes amostras e proporções de CTAB e ImR com diferentes cadeias alquílicas.
5 Os valores de CMC foram dependentes da quantidade de alquilimidazol e do tamanho
6 da cadeia hidrocarbônica, de maneira que o aumento destes levou a uma diminuição
7 da CMC, em consequência de efeitos hidrofóbicos. De maneira similar, as constantes
8 de ligação do pireno, sonda fluorescente hidrofóbica, aos sistemas micelares
9 aumentou com a quantidade de ImR e com o aumento da cadeia hidrofóbica deste.

10 A utilização de micelas mistas de CTAB/ImR tornou possível a solubilização de
11 ImR em ambientes aquosos, tornando viável sua aplicação em catálise homogênea.
12 A atividade catalítica aumentou com a quantidade de ImR, e mostrou-se dependente
13 da cadeia hidrocarbônica, indicando a importância da partição do substrato para os
14 microambientes hidrofóbicos próximo aos sítios catalíticos, que neste caso foram
15 constituídos de imidazol desprotonado.

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

7 REFERÊNCIAS

1. ÁLVAREZ, A., BORGES, M., CORRAL-PÉREZ, J. J., OLCINA, J. G., HU, L., CORNU, D., HUANG, R., STOIAN, D. & URAKAWA, A.; CO₂ Activation over Catalytic Surfaces.; **ChemPhysChem**; 18; 3135–3141; 2017.
2. BRAGA, A. L., LÜDTKE, D. S., SCHNEIDER, P. H., ANDRADE, L. H. & PAIXÃO, M. W.; Catálise assimétrica no Brasil: Desenvolvimento e potencialidades para o avanço da indústria química Brasileira.; **Química Nova**; 36; 1591–1599; 2013.
3. PRADO, A. G. S.; Química verde, os desafios da química do novo milênio.; **Química Nova**; 26; 738–744; 2003.
4. FARN, R. J.; **Chemistry and Technology of Surfactants. Chemistry and Technology of Surfactants**, Wiley-Blackwell, 1–21p., 2006.
5. HONEYWELL-NGUYEN, P. L., ARENJA, S. & BOUWSTRA, J. A.; Skin Penetration and Mechanisms of Action in the Delivery of the D₂-Agonist Rotigotine from Surfactant-Based Elastic Vesicle Formulations.; **Pharmaceutical Research**; 20; 1619–1625; 2003.
6. TIDDY, G. J. T.; Surfactant-water liquid crystal phases.; **Physics Reports**; 57; 1–46; 1980.
7. FENDLER, E. J. & FENDLER, J. H.; Micellar catalysis in organic reactions: Kinetic and mechanistic implications.; **Advances in Physical Organic Chemistry**; 8; 271–406; 1970.
8. SINGH, N., KARPICHEV, Y., SHARMA, R., GUPTA, B., SAHU, A. K., SATNAMI, M. L. & GHOSH, K. K.; *From α -nucleophiles to functionalized aggregates: Exploring the reactivity of hydroxamate ion towards esterolytic reactions in micelles.* **Organic and Biomolecular Chemistry**, 13; 2827–2848; 2015.
9. MAIBAUM, L., DINNER, A. R. & CHANDLER, D.; Micelle Formation and the Hydrophobic Effect.; **Journal of Physical Chemistry**; 108; 6778–6781; 2004.
10. ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T.; **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 4 ed., New York: Wiley-Blackwell, 125p., 2012.

- 1 11. BĂRAN, A., STÎNGĂ, G., ANGHEL, D. F., IOVESCU, A. & TUDOSE, M.; Comparing the
2 spectral properties of pyrene as free molecule, label and derivative in some
3 colloidal systems.; **Sensors and Actuators, B: Chemical**; 197; 193–199; 2014.
- 4 12. PANDEY, S., REDDEN, R. A., FLETCHER, K. A. & PALMER, C. P.; Characterization of
5 solvation environment provided by dilute poly(sulfonyl maleic anhydride-co-
6 dodecyl vinyl ether) solutions at various pH using pyrene and 1,3-bis(1-
7 pyrenyl)propane as fluorescence probes.; **Macromolecular Chemistry and
8 Physics**; 204; 425–435; 2003.
- 9 13. BAINS, G., PATEL, A. B. & NARAYANASWAMI, V.; Pyrene: A probe to study protein
10 conformation and conformational changes.; **Molecules**; 16; 7909–7935; 2011.
- 11 14. DUHAMEL, J.; Pyrene fluorescence to study polymeric systems.; **Molecular
12 Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers**; 214–248; 2005.
- 13 15. SCAMEHORN, J. F.; **Phenomena in Mixed Surfactant Systems**. AMERICAN
14 CHEMICAL SOCIETY , 1p, 1986.
- 15 16. CHABBA, S., KUMAR, S., ASWAL, V. K., KANG, T. S. & MAHAJAN, R. K.; Interfacial and
16 aggregation behavior of aqueous mixtures of imidazolium based surface active
17 ionic liquids and anionic surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate.; **Colloids
18 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**; 472; 9–20;
19 2015.
- 20 17. MANOHAR, C. & NARAYANAN, J.; Average packing factor approach for designing
21 micelles, vesicles and gel phases in mixed surfactant systems.; **Colloids and
22 Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**; 403; 129–132;
23 2012.
- 24 18. RAO, K. S., SINGH, T. & KUMAR, A.; Aqueous-mixed ionic liquid system: Phase
25 transitions and synthesis of gold nanocrystals.; **Langmuir**; 27; 9261–9269;
26 2011.
- 27 19. GHOSH, S., KHATUA, D. & DEY, J.; Interaction between zwitterionic and anionic
28 surfactants: Spontaneous formation of zwitterionic vesicles.; **Langmuir**; 27;
29 5184–5192; 2011.

- 1 20. KHAN, M. N. & FAGGE, I. I.; Kinetics and mechanism of cationic micelle/flexible
2 nanoparticle catalysis: A review.; **Progress in Reaction Kinetics and**
3 **Mechanism**; 43; 1–20; 2018.
- 4 21. ARSALAN, A. & YOUNUS, H.; Enzymes and nanoparticles: Modulation of enzymatic
5 activity via nanoparticles.; **International Journal of Biological**
6 **Macromolecules**; 118; 1833–1847; 2018.
- 7 22. PAPAMICHAEL, E. M., STAMATIS, H., STERGIU, P.-Y., FOUKIS, A. & GKINI, O. A.;
8 *Enzyme Kinetics and Modeling of Enzymatic Systems. Advances in Enzyme*
9 *Technology*, 71–104p.,(Elsevier B.V., 2019).
- 10 23. NOTHLING, M. D., XIAO, Z., BHASKARAN, A., BLYTH, M. T., BENNETT, C. W., COOTE,
11 M. L. & CONNALL, L. A.; Synthetic Catalysts Inspired by Hydrolytic Enzymes.; **ACS**
12 **Catalysis**; 9; 168–187; 2019.
- 13 24. FARIA, A. C., MELLO, R. S., ORTH, E. S. & NOME, F.; Hydrolysis of benzoic
14 anhydride mediated by ionenes and micelles.; **Journal of Molecular Catalysis**
15 **A: Chemical**; 289; 106–111; 2008.
- 16 25. BUNTON, C. A., NOME, F., QUINA, F. H. & ROMSTED, L. S.; Ion binding and reactivity
17 at charged aqueous interfaces.; **Accounts of Chemical Research**; 24; 357–
18 364; 1991.
- 19 26. BUNTON, C. A. & FARBER, S. J.; The Hydrolysis of Bis(2,4-dinitrophenyl)
20 Phosphate.; **The Journal of Organic Chemistry**; 34; 4072–4078; 1970.
- 21 27. ANGELICA, M., MARIN, B., NOME, F., ZANETTE, D., ZUCCO, C. & ROMSTED, L. S.;
22 Effect of Cetyltrimethylammonium Micelles with Bromide, Chloride, and
23 Hydroxide Counterions on the Rates of Decomposition of Para-Substituted Aryl-
24 2,2,2-trichloroethanols in Aqueous NaOH.; **Journal of Physical Chemistry**; 99;
25 10879–10882; 1995.
- 26 28. QUINA, F. H.; Modeling chemical reactivity in ionic detergent micelles: A review
27 of fundamentals.; **Journal of the Brazilian Chemical Society**; 27; 267–277;
28 2016.
- 29 29. MACHADO, V. G. & NOME, F.; Compostos fosfatados ricos em energia.; **Quimica**

- 1 **Nova**; 22; 351–357; 1999.
- 2 30. DOMINGOS, J. B., LONGHINOTTI, E., MACHADO, V. G. & NOME, F.; A química dos
3 ésteres de fosfato.; **Química Nova**; 26; 745–753; 2003.
- 4 31. COX, J. R. & RAMSAY, O. B.; Mechanisms of nucleophilic substitution in phosphate
5 esters.; **Chemical Reviews**; 64; 317–352; 1964.
- 6 32. WANDERLIND, E. H., MEDEIROS, M., SOUZA, B. S., FIEDLER, H. D. & NOME, F.;
7 Recent advances on the decomposition of neurotoxic phosphorous triesters.;
8 **Revista Virtual de Química**; 6; 632–652; 2014.
- 9 33. MITSIONIS, A. I. & VAIMAKIS, T. C.; Estimation of AOT and SDS CMC in a methanol
10 using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy
11 methods.; **Chemical Physics Letters**; 547; 110–113; 2012.
- 12 34. RUSCHEL CAMPEDELLI, R., KELLER, M. H., PINHEIRO, G., CAMPOS, C. E. M.,
13 ZARAMELLO, L. & SILVEIRA DE SOUZA, B.; From the Shelf to the Particle:
14 Preparation of Highly Organic-Functionalized Magnetic Composites via 4-
15 Nitrophenyl Reactive Ester.; **Journal of Organic Chemistry**; 84; 9975–9983;
16 2019.
- 17
- 18