



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

**FUNCIONALIZAÇÃO DE POLI(METACRILATO DE METILA)
(ACRÍLICO) COM GRUPO IMIDAZOL PARA PRODUÇÃO DE
ORGANOCATALISADOR HETEROGÊNEO**

JOHNATAN BARRETO DE OLIVEIRA

Florianópolis
Julho/2024

Johnatan Barreto de Oliveira

**ADIÇÃO DE GRUPO IMIDAZOL EM POLI(ACRILATO DE METILA)
PARA PRODUÇÃO DE ORGANOCATALISADORES
HETEROGÊNEOS**

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

Bruno Silveira de Souza
Nome do orientador

Florianópolis
Julho/2024

Agradecimentos:

Primeiramente, quero agradecer a todos que estiveram ao meu lado durante essa (longa) etapa que foi a graduação, especialmente nos momentos mais difíceis. Foi pandemia, ossos quebrados (agora tomo mais cuidado ao subir em escadas) e muitos outros perrengues. A todos que me auxiliaram nesse intenso processo de aprendizagem e desenvolvimento profissional, um muito obrigado, vou sempre lembrar de todos com muito carinho.

Em especial eu gostaria de citar alguns nomes que me ajudaram a me tornar quem eu sou hoje e, cada um da sua forma, auxiliam a me tornar uma pessoa melhor a cada dia, tanto no âmbito profissional quanto pessoal.

Mãezinha, mana e mano, vocês vão estar sempre no meu coração, não importa a distância física. Mana, obrigado por todas as conversas de 2 minutos (que acabavam durando 2 horas) e por ter feito parte da minha vida de forma tão única, você é uma pessoa incrível. Mãe, você moldou quem eu sou, pois sempre me inspirei em você e nas suas palavras de sabedoria, obrigado por me guiar a buscar sempre ser a minha melhor versão. O J.P. também me faz querer ser alguém cada vez melhor e me deixa imensamente feliz com cada coisa nova que ele aprende a fazer. Amo vocês todos. Mãezinha, to formandooo. Obrigado por tudo, eu não estaria aqui se não fosse por você.

Isadora, a melhor namorada do mundo. Desde que te conheci você mudou a minha perspectiva de vida. A vida é mais leve com você por perto e o futuro é menos preocupante se eu estiver do teu lado. Obrigado por estar sempre por perto para rir das mesmas idiotices que eu e por ser sempre tão parceira e compreensiva. Dona Angela e Seu Irani também são muito importantes para mim, pois sempre me acolheram e deram suporte durante esses últimos anos, serei sempre muito grato, obrigado. Anna e Rafael também são muito importantes para mim, vocês são ótimas companhias para devagar comigo em assuntos aleatórios nos finais de semana.

Gabriel Sanabria, Samuel, Emanuel e Gabriel Laus - os eternos El's. André e Vitor, vocês também são muito especiais para mim, cabe todo mundo no meu coração. Dentre esses meus amigos mais próximos, o que mais me aturou foi o Gabriel Laus, ô guerreiro, então obrigado por estar sempre por perto amigo, você é um amigo. E nunca esqueçam dessas palavras: apenas busquem conhecimento.

Para o Kevin, o Gustavo e aos outros titulares, um obrigado por me acolher, vocês são ótimos. Especialmente ao Christopher eu quero agradecer pelas tardes e noites me acompanhando por Guilenor e pelos papos-cabeça sobre todo tipo de assunto, afinal, você geralmente tem pontos de vista que valem a pena ouvir,

Para os LaCFilhos (membros do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais), por mais muitos anos juntos produzindo ciência. Um obrigado especial para a Claudiana por se mostrar uma excelente amiga, para a Laíze por toda a paciência no processo de me introduzir ao laboratório e ao professor Bruno Silveira de Souza, que abriu as portas para mim e sempre esteve lá quando eu precisei.

Por último, agradeço aos órgãos de fomento que tornam a pesquisa viável nas instituições públicas no Brasil. Sem a bolsa de Iniciação Científica PIBIC-CNPq a minha trajetória certamente teria sido muito diferente. Agradeço também ao INCT-Catálise (CNPq-FAPESC) pela aquisição dos materiais de consumo e equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste projeto.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO DA LITERATURA	8
3 OBJETIVOS	12
4 MATERIAL E MÉTODOS	12
4.1 Reações de amidação do PMMA com APIM	13
4.2 Purificação do produto de amidação	14
4.3 Caracterização do produto da amidação	15
4.4 Síntese do 4NFA	15
4.5 Preparo de solução com 4NFA (solução estoque)	15
4.6 Cinéticas de degradação do 4NFA	16
4.6.1 Hidrólise de 4NFA homogênea sem APIM, pHs variados	17
4.6.2 Hidrólise de 4NFA homogênea com APIM, pHs variados	17
4.6.3 Relação da concentração de APIM com constante de velocidade	17
4.6.4 Hidrólise de 4NFA heterogênea com PMMA modificado	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 Reações em DMSO	17
5.2 Reação em DMF	24
5.3 Síntese do acetato de 4-nitrofenila (4NFA)	26
5.4 Hidrólise do 4NFA sem a presença de APIM	27
5.5 Hidrólise do 4NFA na presença de APIM	28
5.6 Hidrólise do 4NFA com concentrações diferentes de APIM	29
5.7 Hidrólise da solução estoque com PMMA modificado com APIM em DMF	31
6 CONCLUSÃO	33
7 REFERÊNCIAS	34

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Reator em carrossel Radleys	14
FIGURA 2 Espectros de infravermelho de PMMA (controle) e PMMA modificado em DMSO	18
FIGURA 3 Espectros de infravermelho de PMMA controle e de PMMA puro	19
FIGURA 4 Espectro de RMN ^1H 200 MHz de PMMA puro em DMSO d6	20
FIGURA 5 Espectro de RMN ^1H 200 MHz de PMMA puro em DMSO d6 (zoom)	21
FIGURA 6 Espectro de RMN ^1H 400 MHz de PMMA em acetona	22
FIGURA 7 Espectro de RMN ^1H 200 MHz de PMMA modificado em DMSO em DMSO-d6	23
FIGURA 8 Espectros de infravermelho de PMMA modificado em DMF e de PMMA puro	24
FIGURA 9 RMN ^1H 200 MHz de PMMA modificado em DMF	26
FIGURA 10 Espectros de infravermelho de 4NFA	27
FIGURA 11 Concentração de APIM versus k_{obs}	30
FIGURA 12 Cinética de degradação do 4NFA por PMMA modificado com APIM	31
FIGURA 13 Fitting de primeira ordem da cinética de hidrólise de 4NFA por PMMA modificado por APIM	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Condições reacionais para modificação do PMMA com APIM	14
TABELA 2 Preparo de soluções tampão utilizadas nas cinéticas	16
TABELA 3 Resultados da hidrólise de 4NFA em diferentes pHs, sem APIM	28
TABELA 4 Resultados da hidrólise de 4NFA em diferentes pHs, com APIM	28
TABELA 5 Resultados da hidrólise de 4NFA em concentrações diferentes de APIM	29

LISTA DE ABREVIATURAS

PMMA – poli(acrilato de metila)

APIM – 1-(3-aminopropil) imidazol

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

4NFA – acetato de 4-nitrofenila

4NF – 4-nitrofenol

4NFO – 4-nitrofenolato

IV – Infravermelho

UV – Ultravioleta

RMN – Ressonância magnética nuclear

LaCFI – Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais

t.a. – temperatura ambiente

RESUMO

Polímeros são macromoléculas que possuem uma vasta gama de aplicações. Neste trabalho, explorou-se a modificação do poli(acrilato de metila) (PMMA), um polímero comum e de baixo custo, com 1-(3-aminopropil)imidazol (APIM) visando a produção de um organocatalisador heterogêneo e de fácil reutilização. Dentre os parâmetros explorados, verificou-se o efeito do solvente reacional (DMSO ou DMF), tempo e temperatura. A atividade catalítica do material foi avaliada frente à decomposição do acetato de 4-nitrofenila (4NFA), um composto modelo bastante utilizado para avaliar a atividade catalítica de organocatalisadores que contém o grupo imidazol.

Os resultados de $^1\text{HNMR}$ indicam que em DMF 84 % dos monômeros de PMMA reagiram com APIM formando o PMMA modificado. Já em DMSO a conversão foi de apenas 10 %. O PMMA modificado em DMF levou a formação de um filme, o qual foi empregado na hidrólise do 4NFA em pH 7,5 (tampão fosfato). As cinéticas exibem um perfil de primeira ordem, sendo que o k_{obs} para esta cinética foi de $0,00856 \text{ min}^{-1}$ quando utilizados 0,147 g de polímero em 10 ml de meio reacional. Esse valor permite calcular um valor de k_N igual a $4,85 \times 10^{-4} \text{ L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, o qual é cerca de 160 vezes menor do que o valor de k_N determinado para o APIM nas mesmas condições.

Apesar da baixa atividade catalítica observada para o PMMA modificado em DMF quando comparada a do APIM livre em solução, o polímero modificado exhibe fácil recuperação e estabilidade, sendo necessário somente uma lavagem para ser recuperado após o uso.

Palavras-chave: imidazol, catálise, cinética, hidrólise. PMMA, acrílico.

1. Introdução

A organocatálise se baseia no uso de catalisadores orgânicos, que, tal qual outros tipos de catalisadores, são compostos capazes de acelerar reações químicas sem serem consumidos no processo. Esses catalisadores podem ser projetados para atuar como ácidos, bases ou nucleófilos, permitindo a realização de reações sob condições mais amenas, contribuindo para a redução do impacto ambiental dos processos químicos.

Dentre os organocatalisadores conhecidos, destacam-se os que possuem o núcleo heterocíclico imidazol em sua estrutura. Este núcleo está presente em diversos compostos naturais, como no aminoácido histidina, na cafeína, na histamina, ou sintéticos, como no fármaco omeprazol. Do ponto de vista da catálise, é uma importante unidade que pode atuar como organocatalisador básico ou nucleofílico e como ligante em complexos metálicos.

Visando resolver o problema da separação entre os organocatalisadores empregados dos produtos reacionais, é possível realizar a imobilização do grupo imidazol em um material que ocupe fase distinta.

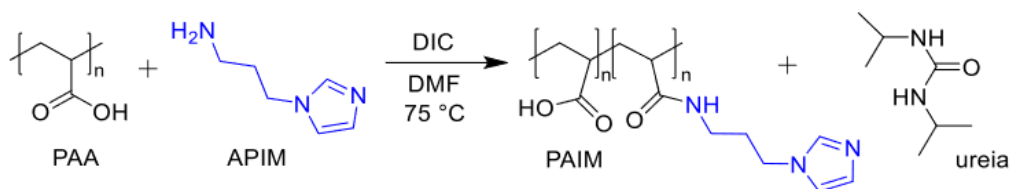
Este trabalho tem como objetivo produzir um catalisador heterogêneo orgânico a partir do PMMA e do APIM, sendo a atividade catalítica do material avaliada frente a velocidade de hidrólise do 4NFA, um composto frequentemente utilizado como substrato modelo em estudos de catálise, especialmente em reações de hidrólise envolvendo o grupo imidazol. Sendo a catálise um dos princípios da química verde, este estudo visa contribuir para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis para a mitigação de poluentes ambientais.

2. Revisão da Literatura

A modificação química de polímeros constitui uma estratégia relativamente simples e de baixo custo para produção de organocatalisadores heterogêneos, de fácil recuperação e reuso. A principal vantagem é que o novo material pode ser preparado sem a necessidade de otimizar os processos de polimerização.

Dentro do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais, LaCFI, a adição de grupos imidazol via modificação de polímeros comerciais foi realizada pela primeira vez por Giusti¹, em 2014, o qual utilizou o ácido poliacrílico (PAA) como polímero base e APIM como agente modificador. É importante notar que, a fim de promover a amidação do grupo ácido carboxílico, foi necessário utilizar um agente ativador, como a N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) em quantidade estequiométrica, o que dificulta aplicações práticas (Esquema 1). A DIC reage com o grupo carboxílico do ácido poliacético para formar um intermediário O-acilureia. Este intermediário pode reagir diretamente com a amina para resultar na amida desejada, como também no derivado da ureia como subproduto².

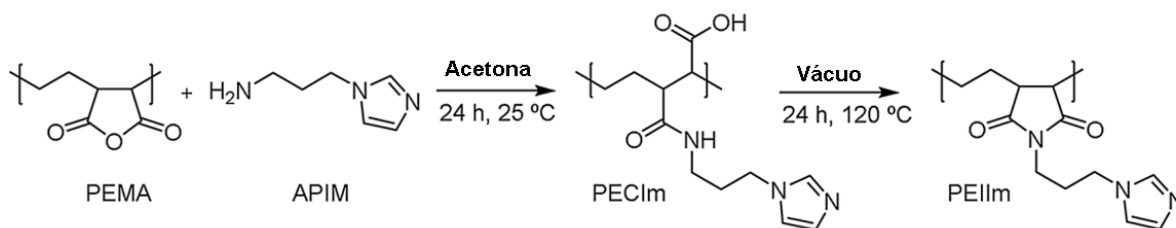
Ademais, o polímero formado (PAIM) é solúvel em água, o que dificulta sua recuperação e reuso.



Esquema 1: Amidação de PAA com APIM catalisada por DIC em DMF a 75 °C

Anos mais tarde, em 2021, Leopoldino³ realizou a modificação do poli(etileno-alt-anidrido maleico) com APIM visando a obtenção mais simplificada de um polímero semelhante ao PAIM (Esquema 2), uma vez que os grupos anidrido reagem prontamente com aminas, sem a necessidade do uso de reagentes ativadores. Apesar de catalítico, o polímero obtido (PECIIm) também é solúvel em água, impedindo sua recuperação e reuso. Desta forma, os autores converteram o PECIIm em PEIIIm através da reação de imidação via aquecimento. Este material pôde ser utilizado e recuperado em reações em batelada ou em fluxo, na forma de um pó imobilizado, uma vez que apresenta-se como um pó insolúvel em água. Entretanto, por se tratar de um pó, o material desenvolvido não pôde ser aplicado na forma de um dispositivo rígido,

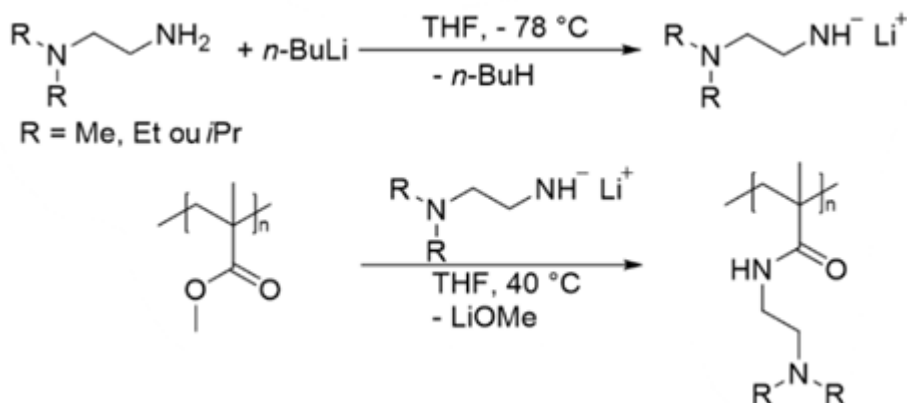
como um tubo, membrana ou placa, por exemplo, o que simplificaria aplicações práticas.



Esquema 2: Modificação de poli-(octadeceno-altanidrido maleico)

Um material insolúvel em água e relativamente estável é o poli (metil metacrilato) (PMMA), presente no cotidiano na forma de placas conhecidas popularmente como “acrílico”. Trata-se de um material biocompatível, relativamente barato e acessível em grandes quantidades⁴. Como a temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA está entre 100 e 120 °C (varia com a massa molar média e tipo de taticidade do polímero)⁵, as variações de temperatura em corpos d’água não apresentam riscos de alterar significativamente a estrutura deste polímero. Sendo assim, a modificação de peças de PMMA pode ser uma estratégia interessante para o desenvolvimento de catalisadores em fluxo. Assim, supõe-se que a modificação química da superfície do PMMA com APIM, mais especificamente via ataque da amina na carbonila do grupo éster, permitiria que o produto dessa reação apresentasse ação química semelhante ao APIM livre, mas com características físico-químicas que facilitassem a recuperação do catalisador.

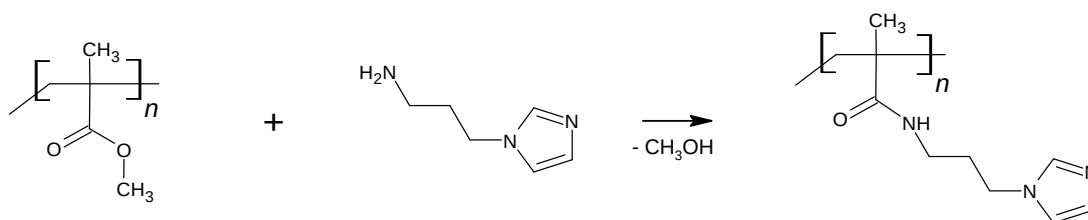
Em livros texto de graduação é comum encontrar reações de conversão de ésteres em amidas. Entretanto, no caso do PMMA, é citado na literatura que essa reação não ocorre sem uso de ativadores de aminas. Por exemplo, o *terc*-butil-lítio, *N*-lítioetilenodiamina e o *N*-lítiodiaminopropano⁶ foram utilizados para tornar o grupo amino mais nucleofílico, permitindo a modificação do PMMA para produção de dispositivos analíticos. O ativador de amina age como base, desprotonando a amina e formando uma espécie muito mais reativa e mais nucleofílica⁷ (Esquema 3).



Esquema 3: Ativação da amina utilizando *n*-BuLi seguida de amidação do PMMA em THF a 40 °C

O uso desses agentes ativadores torna o processo mais complexo, já que em reações deste tipo geralmente são utilizadas técnicas rigorosas de secagem dos reagentes e solventes uma vez que envolve compostos que reagem violentamente com água. Assim, a aplicação de tais métodos em grande volume pode ser bastante complicada, já que pequenas quantidades de água podem rapidamente reagir com o composto ativado (ou o seu ativador), inviabilizando a reação. A utilização de reações tão sensíveis à presença de água violam o segundo, o terceiro, o quinto, o oitavo e o décimo segundo princípio da química verde, sendo estes relacionados a economia atômica, a segurança da síntese e da preferência por reações que não produzam subprodutos.

Esperando que o nitrogênio da amina primária do APIM possa realizar um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do PMMA, conforme o Esquema 4, neste trabalho buscou-se encontrar as condições adequadas para que a reação ocorresse de forma direta, sem o uso de reagentes ativadores.



poli(metil metacrilato)

1-(3-aminopropil)imidazol

PMMA modificado com APIM

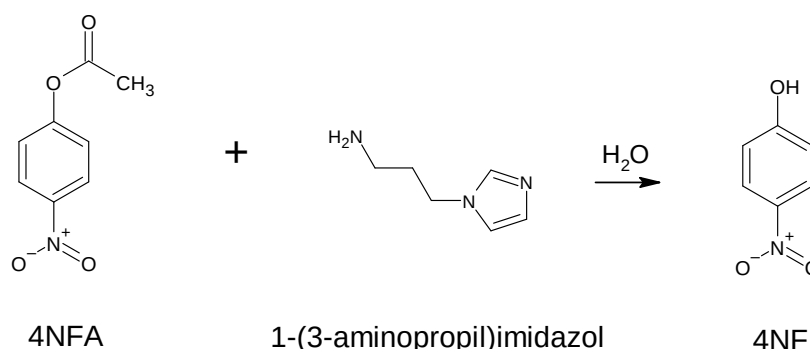
Esquema 4: Reação de amidação do PMMA utilizando APIM

Para realizar a reação de amidação foram escolhidos o DMF e o DMSO como solventes. Como a reação amidação é um tipo de reação de transferência de grupo

acila, uma espécie tetraédrica carregada intermediária é formada. Assim, a utilização de solventes polares auxilia na estabilização dessas espécies. Como ambos são apróticos também não ocorre interação via ligação de hidrogênio entre o APIM e o solvente, o que diminuiria a velocidade da reação caso se utilizasse solventes próticos, como álcoois, por exemplo. Outros solventes polares apróticos como acetona ou acetonitrila possuem temperatura de ebulição relativamente baixa, impedindo que temperaturas maiores sejam alcançadas sem que haja aumento significativo de pressão dentro do frasco reacional⁸. De fato, o PMMA mostrou-se bastante insolúvel nesses solventes. Assim o DMF e o DMSO foram escolhidos pela sua capacidade de dissolução do PMMA, a estabilidade química, a compatibilidade com as condições reacionais utilizadas e a segurança no manuseio.

Para verificar se a modificação química produz um material com atividade catalítica, optou-se por realizar a reação de hidrólise do 4NFA, composto esse que ao ser hidrolisado forma o 4-nitrofenol (4NF) ou seu ânion, 4-nitrofenolato (4NFO). A capacidade de catalisar a hidrólise de ésteres como o 4NFA é relevante para aplicações em síntese orgânica, pois a catálise nucleofílica pode ser empregada para a síntese de produtos químicos importantes de maneira eficiente e sustentável. Portanto, o 4NFA foi escolhido como modelo de eletrófilo devido à sua reatividade bem definida e à capacidade de proporcionar *insights* valiosos sobre a atividade catalítica do APIM como catalisador nucleofílico em reações de hidrólise de ésteres.

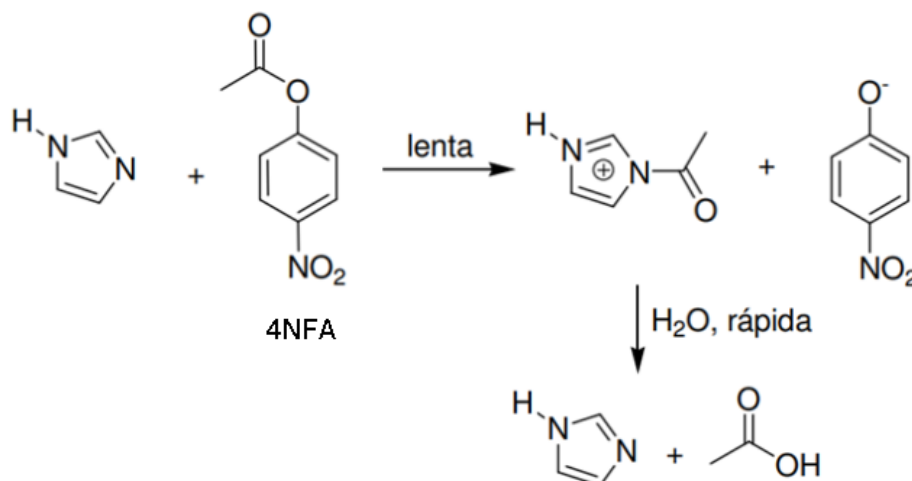
Essas espécies absorvem fortemente na região do UV-Vis em 313 e 400 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que o 4NFA absorve em 270 cm^{-1} facilitando o monitoramento das reações (Esquema 5):



Esquema 5: Hidrólise do 4NFA catalisada por APIM

Reações de hidrólise de ésteres ativados, como o 4NFA, podem ser catalisadas por imidazóis^{9,10}. O mecanismo da reação envolve a chamada catálise nucleofílica,

que é definida pela IUPAc como “a catálise por uma base de Lewis, envolvendo a formação de um aduto de Lewis como um intermediário de reação”. O esquema 6 mostra o caso específico da reação entre imidazol e 4NFA. Na primeira etapa ocorre ataque à carbonila do grupo éster do 4NFA, formando um intermediário tetraédrico que se decompõe liberando 4NF e acetato de imidazol. Este é então hidrolisado para regenerar o imidazol e acetato. Como a reação de regeneração do imidazol é muito mais rápida que a reação de hidrólise do 4NFA, há aceleração da reação global.



Esquema 6: Hidrólise do 4NFA catalisada por imidazol

Vale ressaltar que a catálise nucleofílica também está presente em reações que ocorrem em sistemas biológicos, como na ação da quimotripsina, uma importante enzima responsável pela quebra de peptídeos através do ataque nucleofílico do grupo álcool de uma serina¹¹.

3. Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolver um catalisador heterogêneo a partir do polímero poli(metil metacrilato) (PMMA) e 1-(3-aminopropil)imidazol (APIM) sem o uso de ativadores.

Objetivos específicos

- Otimizar as condições reacionais, variando o tipo de solvente, temperatura, tempo reacional para a adição do APIM no PMMA;
- Caracterizar produtos formados por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio;

- Acompanhar a cinética da reação de hidrólise do acetato de 4-nitrofenila (4NFA) por espectroscopia UV-Vis na ausência e presença de APIM;
- Acompanhar a cinética da reação de hidrólise do acetato de 4-nitrofenila (4NFA) por espectroscopia UV-Vis com PMMA modificado;

4. Material e Métodos

O PMMA utilizado (Aldrich, lote = 200336-50G, $M_{w(\text{típico})} = 15.000$) estava na forma de um pó branco levemente translúcido. A amina utilizada foi o APIM, um líquido translúcido de coloração amarelo claro. Os solventes utilizados foram o DMF e o DMSO. Foram realizadas reações em diversas condições diferentes, com a intenção de encontrar as melhores condições reacionais.

Todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais. Para acondicionamento, os solventes foram mantidos devidamente vedados com parafilme.

Todos os procedimentos realizados em laboratório foram executados utilizando o equipamento de proteção individual adequado e os solventes sempre foram manipulados dentro de capela com exaustão.

A toxicidade do PMMA, do APIM, dos solventes e dos produtos esperados para as reações realizadas são relativamente baixas, podendo ser descartados juntamente com outros resíduos orgânicos não-clorados sem necessidade de tratamento prévio.

4.1 Reações de amidação do PMMA com APIM

Diversas condições foram testadas. Na produção dos polímeros utilizados neste trabalho adicionou-se em um tubo para reações da Radleys o solvente P.A. (2,0 a 5,0 mL), o PMMA (0,1 a 0,2 g, 1 a 2 mmol), uma barra magnética e manteve-se o sistema sob agitação constante induzida por chapa magnética por aproximadamente 5 minutos. Em seguida adicionou-se solução de APIM P.A. (0,0 a 2,0 mL, 0,0 a 15,1 mmol) (vide tabela 1).

Nome da amostra	PMMA (controle)	PMMA modificado em DMSO	PMMA modificado em DMF
M _(PMMA) / g	0,1	0,1	0,2
Volume _(APIM) / mL	0,0	1,0	2,0
Proporção (em mols) de APIM para PMMA	Sem APIM	7,5 : 1	7,5 : 1
Volume _(solvente) / mL	5,0	5,0	2,0
Solvente utilizado	DMSO	DMSO	DMF
Tempo de reação / h	24,0	24,0	24,0
Temperatura da reação / °C	120,0	120,0	80,0

Tabela 1: Condições reacionais para modificação do PMMA com APIM

Levou-se os tubos para reagir na temperatura descrita na tabela em um reator de carrossel da Radleys (Figura 1) por 24 h.



Figura 1: Reator em carrossel Radleys

4.2 Purificação do produto de amidação

Para a reação em DMF fez-se a rotaevaporação prévia do metanol (21 mmHg, 60 °C, sendo metanol um subproduto da reação) e do DMF (21 mmHg, 60 °C). Adicionou-se 10 mL de acetato de etila P.A. e, após breve agitação, deixou-se a solução resfriando a aproximadamente 4 °C por 2 dias.

Observou-se a formação de um precipitado de coloração branca, que foi centrifugado para que a fase líquida pudesse ser desprezada. Lavou-se o polímero

precipitado com alíquotas de acetato de etila para remover impurezas como APIM e DMF. Fez-se a ressolubilização do produto em metanol e seguiu-se rotaevaporando lentamente o solvente, obtendo assim o PMMA modificado na forma de um filme polimérico.

Para a reação em DMSO e para o PMMA (controle) fez-se a adição de solução aquosa saturada de cloreto de sódio para forçar a precipitação do polímero em solução. Com a precipitação do polímero também ocorre a precipitação de cloreto de sódio. Ambos os sólidos foram filtrados sob pressão reduzida e lavados com água deionizada a temperatura ambiente para retirar resquícios de APIM e ressolubilizar o cloreto de sódio, realizando o fracionamento dos pedaços maiores dos sólidos obtidos para tornar a lavagem mais eficiente.

Em todos os casos, o polímero modificado foi seco sob vácuo por 4 h a 60 °C.

4.3 Caracterização do produto da amidação

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi a mais aplicada pois tem baixo custo e frequência analítica razoavelmente boa, além de fornecer informações importantes acerca da ocorrência -ou não- da amidação. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr e analisadas na Central de Análises do Departamento de Química. Em casos selecionados, foi também empregado RMN H^1 (200 MHz).

4.4 Síntese do 4NFA

Em um balão de fundo redondo adicionou-se 1,00 g (7,2 mmol) de 4-nitrofenol e 1,5 mL (15,9 mmol) de anidrido acético e manteve-se a solução a 60,0 °C com agitação por barra magnética durante 10 min. Após resfriar a temperatura ambiente, adicionou-se lentamente 10 mL de solução aquosa a 5 % de bicarbonato de potássio e agitou-se por 10 min. Filtrou-se sob pressão reduzida utilizando funil de Buchner, obtendo-se 1,2327 g de um sólido amorfo de coloração amarelada (rendimento de 95 %).

4.5 Preparo de solução com 4NFA (solução estoque)

Após armazenar o 4NFA sintetizado por 3 dias em dessecador sob pressão reduzida, pesou-se 12,3 mg de 4NFA e solubilizou-se em 5,0 mL de acetonitrila. Deu-se a esta solução o nome de “solução estoque”.

4.6 Cinéticas de degradação do 4NFA

Foram realizados quatro tipos de cinéticas de degradação do 4NFA. Para cada experimento foram preparadas soluções tampões diferentes. Cada tamponante foi escolhido com base no seu pK_a , no qual atua como um bom agente tampão. A tabela 2 descreve as proporções entre os compostos utilizados no preparo das soluções tampão. De modo a manter-se o controle da força iônica, todas as soluções contém 1 mol.L^{-1} de KCl.

Objeto de estudo	$V_{(\text{KCl } 2 \text{ M})} / \text{mL}$	$V_{(\text{APIM } 0,5 \text{ M})} / \text{mL}$	$V_{(\text{tamponante } 0,1 \text{ M})} / \text{mL}$	$V_{(\text{água})} / \text{mL}$	Tamponante	pH
Hidrólise sem APIM em diferentes pHs	5,0	0,0	1,0	4,0	Acetato de potássio	5,0
					Fosfato monobásico de potássio	6,0, 6,5, 7,0 e 7,5
					Bis-Tris	8,0 e 9,0
Hidrólise com APIM em diferentes pHs	5,0	1,0	1,0	3,0	Acetato de potássio	5,0
					Fosfato monobásico de potássio	6,0, 6,5, 7,0 e 7,5
					Bis-Tris	8,0 e 9,0
Efeito da variação da concentração de APIM	5,0	0,2, 0,4, 0,6 e 0,8	1,0	4,8, 4,6, 4,4 e 4,2	Fosfato monobásico de potássio	7,5
Objeto de estudo	$V_{(\text{KCl } 2 \text{ M})} / \text{mL}$	$m_{(\text{PMMA modificado})} / \text{g}$	$V_{(\text{tamponante } 0,1 \text{ M})} / \text{mL}$	$V_{(\text{água})} / \text{mL}$	Tamponante	pH
Teste do polímero modificado	5,0	0,1763	1,0	4,0	Fosfato monobásico	7,5

Tabela 2: Preparo de soluções tampão utilizadas nas cinéticas

As cinéticas de degradação de 4NFA foram acompanhadas por espectrofotômetro de UV-vis (Varian Cary 50 Bio), entre 220 nm e 600 nm, pela formação do 4-nitrofenol. Como a reação ocorre em meio aquoso e há um equilíbrio entre as espécies 4-nitrofenol e 4-nitrofenolato (pK_a 7,15), variações no pH modificam

o perfil das cinéticas. As análises em pH 5,0 apresentam formação de banda em 313 cm^{-1} , enquanto que as análises acima de pH 7,5, por estarem acima do pK_a , apresentam sinal em 400 cm^{-1} , sendo este último causado pela espécie protonada. Já as análises realizadas em pH 7,5 apresentam ambos os sinais.

4.6.1 Hidrólise de 4NFA homogênea sem APIM, pHs variados

Adicionou-se 3,0 mL de solução tampão sem APIM (vide tabela 1) em cubeta de vidro ou de quartzo, seguida da adição de 10 μL da solução estoque. Após breve agitação manual da cubeta para ajudar a homogeneizar o meio, inseriu-se rapidamente a cubeta no espectrofotômetro para monitorar a cinética.

4.6.2 Hidrólise de 4NFA homogênea com APIM, pHs variados

Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na etapa 4,6,1, mas utilizando soluções tampão com presença de APIM (vide tabela 1).

4.6.3 Relação da concentração de APIM com constante de velocidade

Fez-se também a cinética para diferentes volumes adicionados de APIM 0,5 M (0,8, 0,6, 0,4 e 0,2 mL) com as mesmas condições em que foi realizada a cinética de pH 7,5 do item 4.6.2, com a finalidade de obter um gráfico que relaciona a concentração de APIM com a constante de velocidade da reação.

4.6.4 Hidrólise de 4NFA heterogênea com PMMA modificado

Por fim, fez-se a cinética utilizando o PMMA modificado. Esta etapa foi realizada adicionando o PMMA modificado e 10 mL de solução tampão (vide tabela 1) em um tubo falcon de 15 mL retirando alíquotas de 3 mL do sobrenadante a cada 5 min para realizar análise por UV-vis da solução.

5 Resultados e discussão

5.1 Reações em DMSO

As amostras PMMA (controle) e PMMA modificado em DMSO foram preparadas nas mesmas condições, com a única diferença sendo a ausência de APIM em PMMA (controle). Esta última foi realizada como uma forma de observar a

estabilidade do PMMA em DMSO e observar diferenças das características entre as soluções e na etapa de purificação. Fez-se análises de infravermelho dos produtos reacionais obtidos e fez-se os espectros da figura 2.

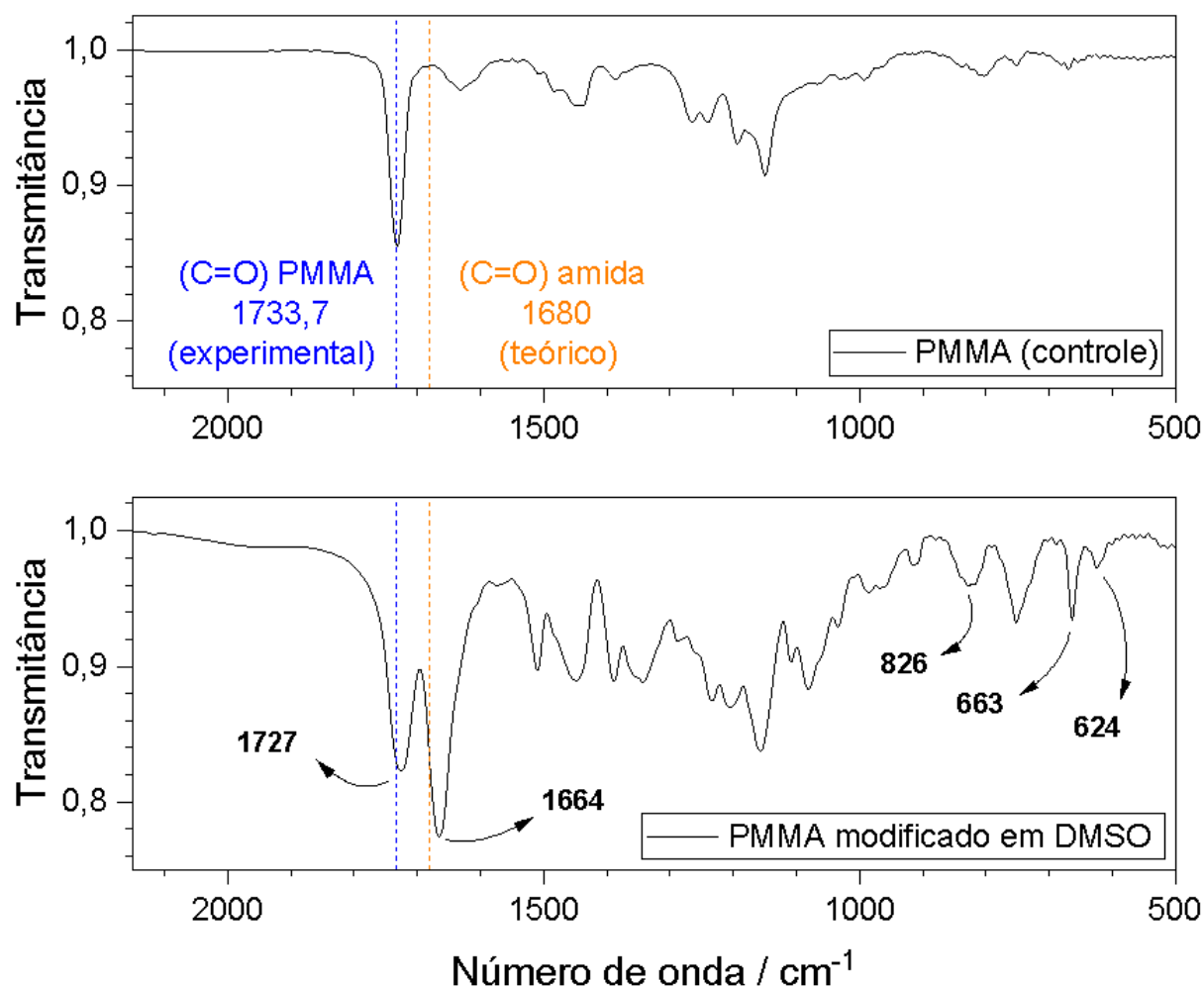


Figura 2: Espectros de infravermelho de PMMA (controle) e PMMA modificado em DMSO. O espectro ampliado está disponibilizado no Anexo A.

Observa-se que ambos os espectros possuem uma banda intensa em aproximadamente 1734 cm^{-1} , banda referente ao estiramento da ligação C=O de éster. A presença desta banda no espectro da reação em que foi adicionado o APIM indica que a funcionalização não ocorreu com todos os monômeros do polímero. Em 1664 cm^{-1} pode-se observar o surgimento de uma banda intensa no espectro de PMMA modificado em DMSO. Esta banda é associadas às vibrações de deformação da dupla ligação C=O das amidas. Com a mudança de grupo funcional, a banda de C=O é deslocado para números de onda inferiores quando a amida é formada¹².

Observa-se também a presença das bandas características do APIM em 826, 663 e 624 cm^{-1} .

Com a possibilidade de interação do PMMA com o meio reacional, mesmo sem adição de APIM, fez-se análise de infravermelho (figura 3) do PMMA puro para realizar a comparação com PMMA (controle). De maneira geral, não se observou diferenças expressivas, exceto pelas intensidades distintas em algumas bandas, provavelmente relacionadas ao preparado das amostras.

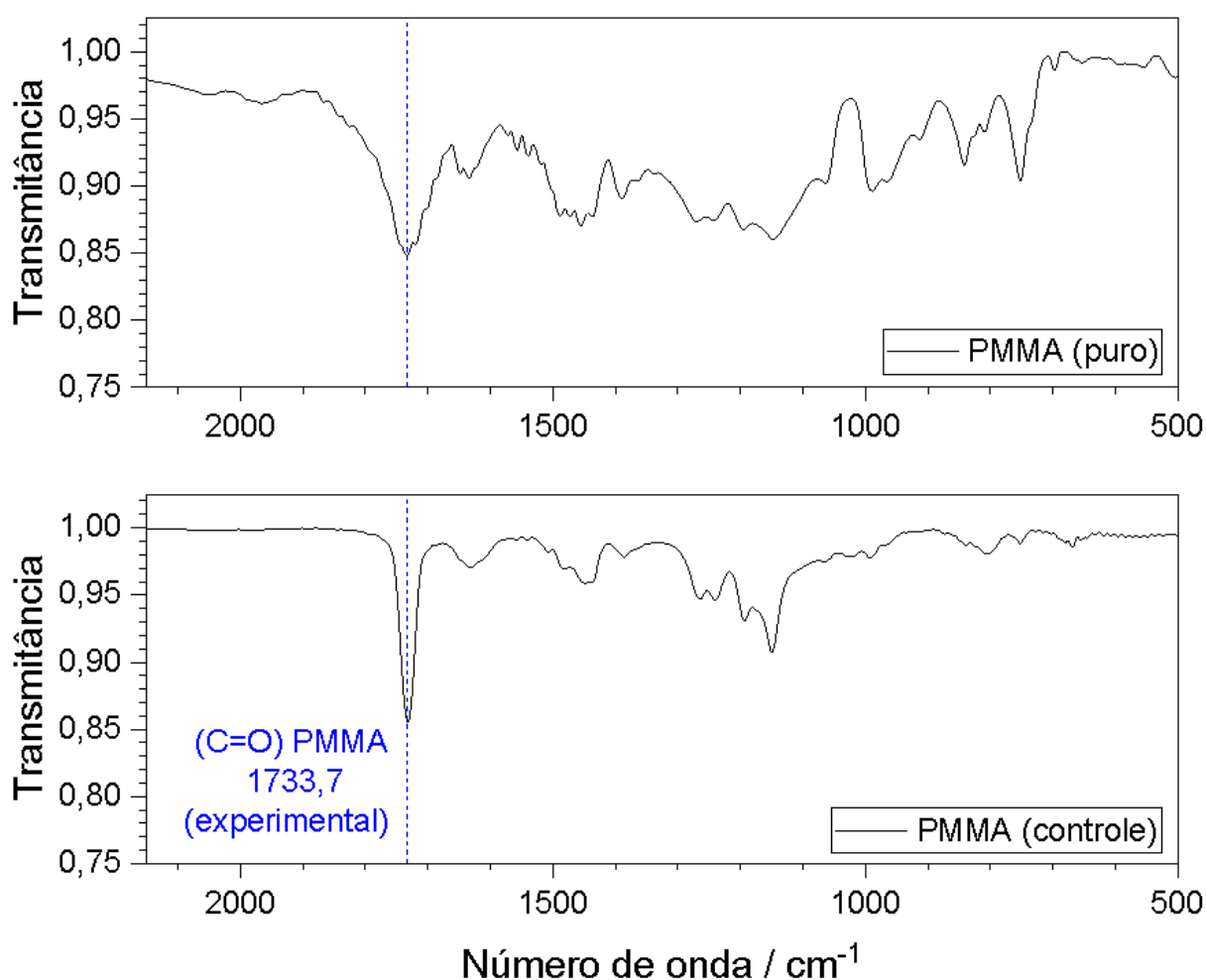


Figura 3: Espectros de infravermelho de PMMA controle e de PMMA puro. O espectro ampliado está disponibilizado no Anexo B.

Realizou-se também análise de RMN H^{-1} do PMMA puro (figura 4) para posteriormente comparar com a amostra modificada.

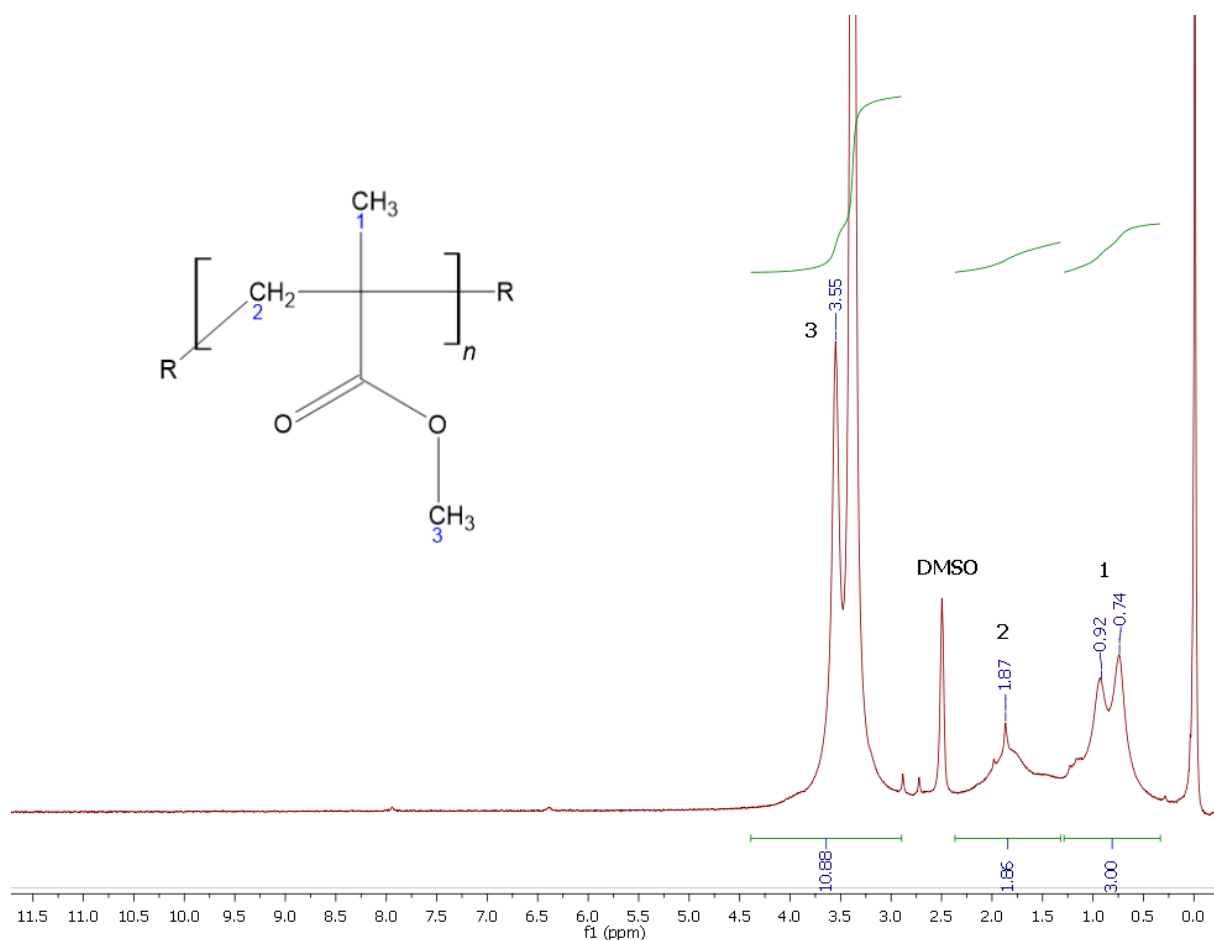


Figura 4: Espectro de RMN ^1H 200 MHz de PMMA puro em $\text{DMSO}-d_6$

Foi realizada a deconvolução dos sinais entre 2,9 e 4,4 ppm (figura 5). O sinal em 3,38 ppm é oriundo da presença de água na amostra, enquanto que o sinal 3 é causado pelos hidrogênios da metila ligada ao átomo de oxigênio. A região entre 0,3 e 1,3 ppm possui integral de 3,00 e a região entre 1,31 e 2,38 ppm possui integral de 1,86, valores esperados pois correspondem à quantidade de hidrogênios da metila (ligada à cadeia principal do polímero) e do CH_2 que pertence à cadeia principal do polímero, respectivamente.

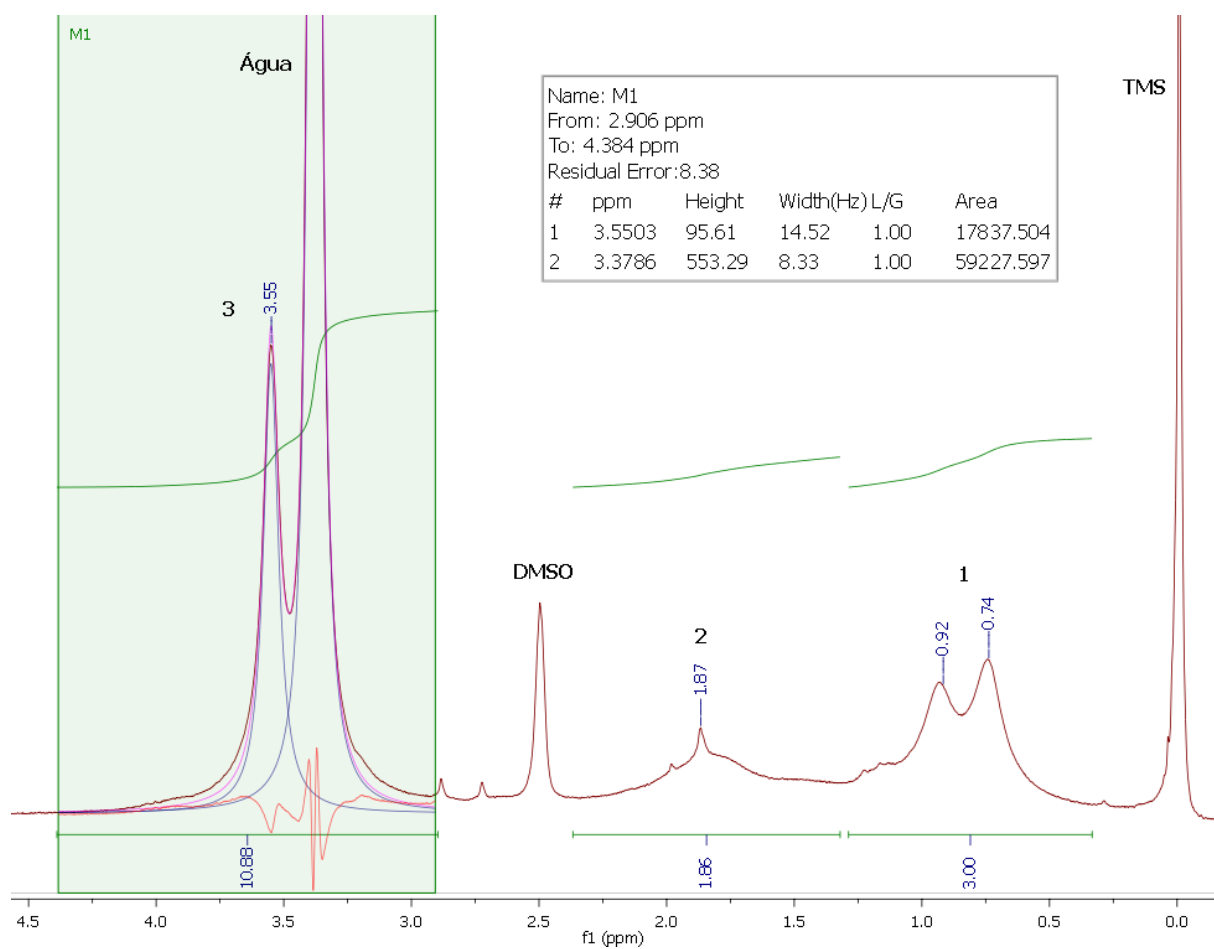


Figura 5: Espectro de RMN ^1H 200 MHz de PMMA puro em DMSO d_6 (zoom)

Para a obtenção da área do sinal 3, multiplicou-se o resultado da integral entre 2,9 e 4,4 ppm (10,88) pela razão entre o sinal da metila (17837) pelo sinal da água (59227), resultando em uma integral de 3,27.

Brar *et al.*¹³ estudou a taticidade do PMMA através de espectros de RMN H^{-1} e observou três sinais entre 0,7 e 1,3 ppm, que indicam diferentes organizações estruturais, fornecendo ambientes químicos suficientemente diferentes para formar o padrão observado no espectro da figura 6.

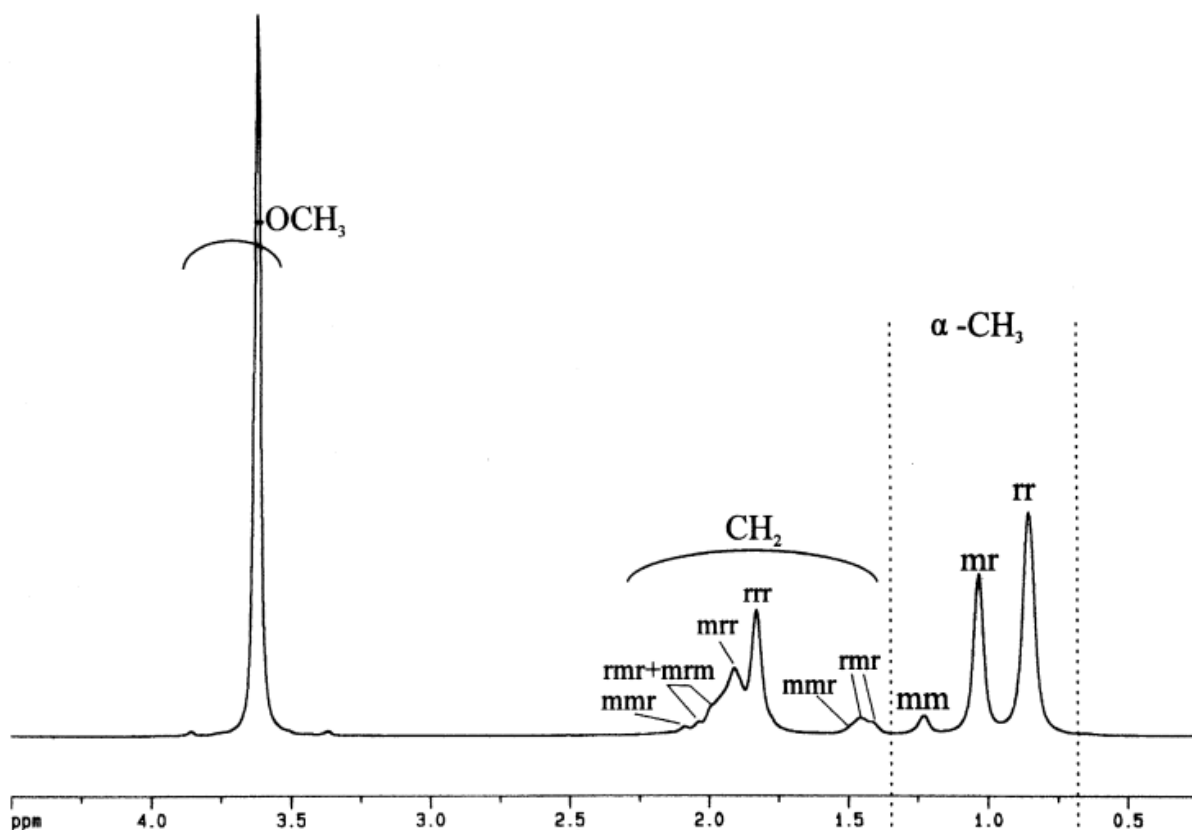


Figura 6: Espectro de RMN ^1H 400 MHz de PMMA em acetona. Retirado de Brar et al.¹³.

Para o RMN ^1H do produto da reação realizada em DMSO observou-se a presença dos sinais esperados do PMMA, tanto das duas metilas quanto dos hidrogênios do CH_2 da cadeia principal. Os sinais adicionais podem ser justificados pela presença de APIM na estrutura do polímero modificado (figura 7):

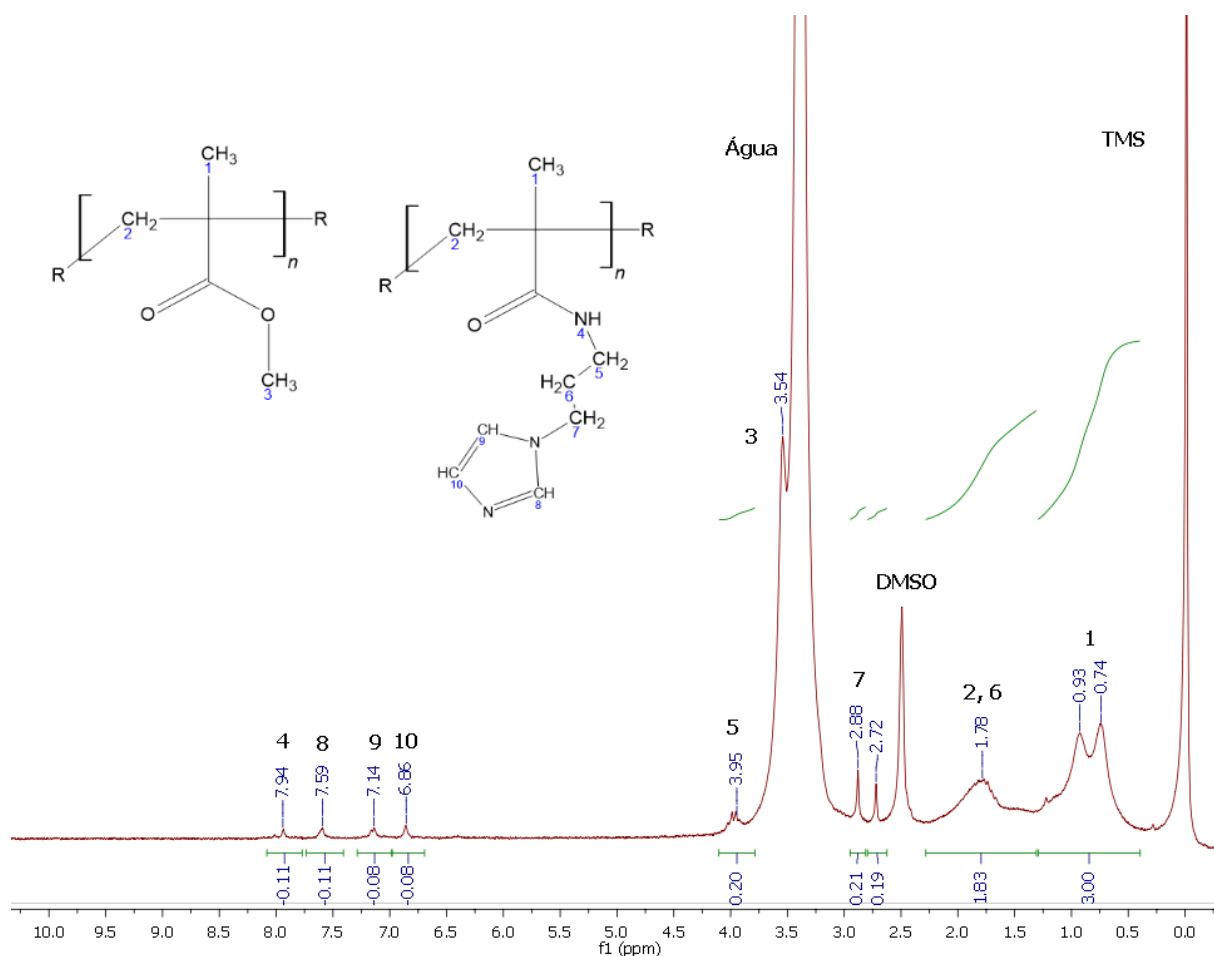


Figura 7: Espectro de RMN ^1H 200 MHz de PMMA modificado em DMSO em DMSO- d_6

Observou-se que os hidrogênios relativos aos sinais 1 e 2 não apresentaram deslocamento químico significativo para serem diferenciados entre os monômeros de PMMA e PMMA modificado.

O singlete 4 é causado pelo hidrogênio conectado ao nitrogênio da amida, enquanto que os singletes em 8, 9 e 10 indicam a presença dos hidrogênios aromáticos do grupo imidazol. A relação entre as integrais destes sinais indica que para cada hidrogênio conectado ao nitrogênio da amida há 3 hidrogênios diferentes oriundos do imidazol, ou seja, essa relação 1:3 indica que o APIM se faz presente na estrutura do polímero, e não somente como um contaminante livre.

Entre 0,4 e 1,3 ppm observa-se sinais causados pelos hidrogênios do carbono 1. A integral destes sinais, quando comparada às integrais dos sinais da região aromática, é de 28:1, indicando que apenas uma fração dos monômeros de PMMA foram realmente modificados nestas condições reacionais (aproximadamente 10%).

Também realizou-se a reação de amidação do PMMA em temperaturas inferiores, mas o polímero não apresentou nenhum grau de funcionalização. Realizou-se também reações utilizando DMF e utilizando somente o APIM como solvente. Dentre estes, somente obteve-se sucesso na reação utilizando DMF, pois na reação utilizando somente APIM como solvente não obteve-se sucesso na etapa de obter o polímero na forma sólida. Em outras condições a funcionalização não foi observada ou não conseguiu-se separar o polímero da solução.

5.2 Reação em DMF

A reação de formação do PMMA modificado em DMF resultou em um polímero obtido na forma de um filme semitranslúcido de coloração amarelada. O espectro de infravermelho (figura 8) apresentou bandas similares às observados para o PMMA modificado em DMSO (Figura 2). Entretanto, é importante notar que a banda de estiramento C=O do éster, em 1734 cm^{-1} , está muito menos intensa do que o estiramento da amida. Este é um bom indício de que a modificação em DMF foi mais eficiente.

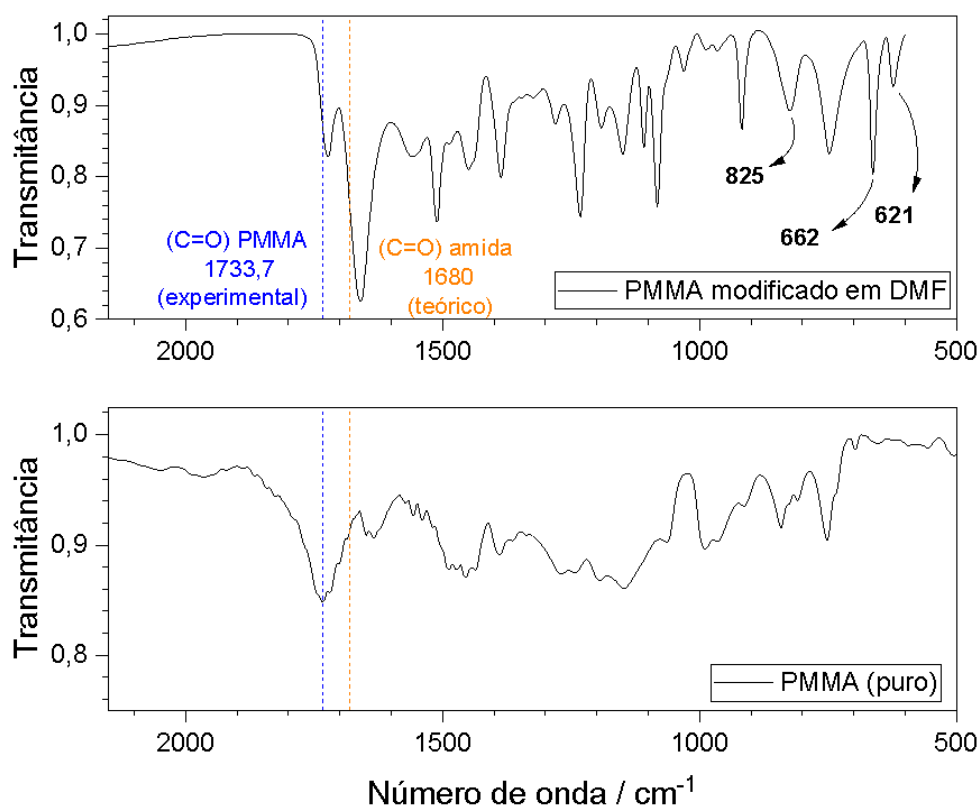


Figura 8: Espectros de infravermelho de PMMA modificado em DMF e de PMMA puro. Espectro ampliado no Anexo C.

Na análise de RMN de ^1H do filme (figura 9) pode-se observar claramente os singletes 8, 9 e 10 relativos aos hidrogênios do anel imidazólico bem como o singlete 4 do hidrogênio conectado ao nitrogênio da amida, novamente indicando a formação de amida. A integral dos sinais indica que a proporção entre esses hidrogênios é de aproximadamente 1:1:1:1, indicando ausência de APIM não conectado covalentemente ao polímero. Os sinais dos três metilenos relativos ao APIM podem ser visualizados em 1,79, 3,01 e 3,96 ppm, sendo que o primeiro destes encontra-se sobreposto ao $-\text{CH}_2-$ proveniente do PMMA. O grau de funcionalização pode ser determinado considerando que para uma funcionalização de 100 % esperar-se-ia uma razão de 3:1 entre as integrais dos sinais $\alpha\text{-CH}_3$ do PMMA e cada hidrogênio do imidazol e da amida (entre 6,7 e 8,0 ppm). Como a integral média é 0,84, tem-se uma funcionalização de cerca de 84 %, consideravelmente superior ao do material preparado em DMSO. Uma hipótese que justificaria o rendimento maior na reação utilizando o DMF como solvente em comparação ao DMSO seria a menor viscosidade do primeiro, facilitando a reação entre os reagentes. A viscosidade pode ser especialmente relevante em reações contendo polímeros, sendo um parâmetro relevante neste tipo de reação.

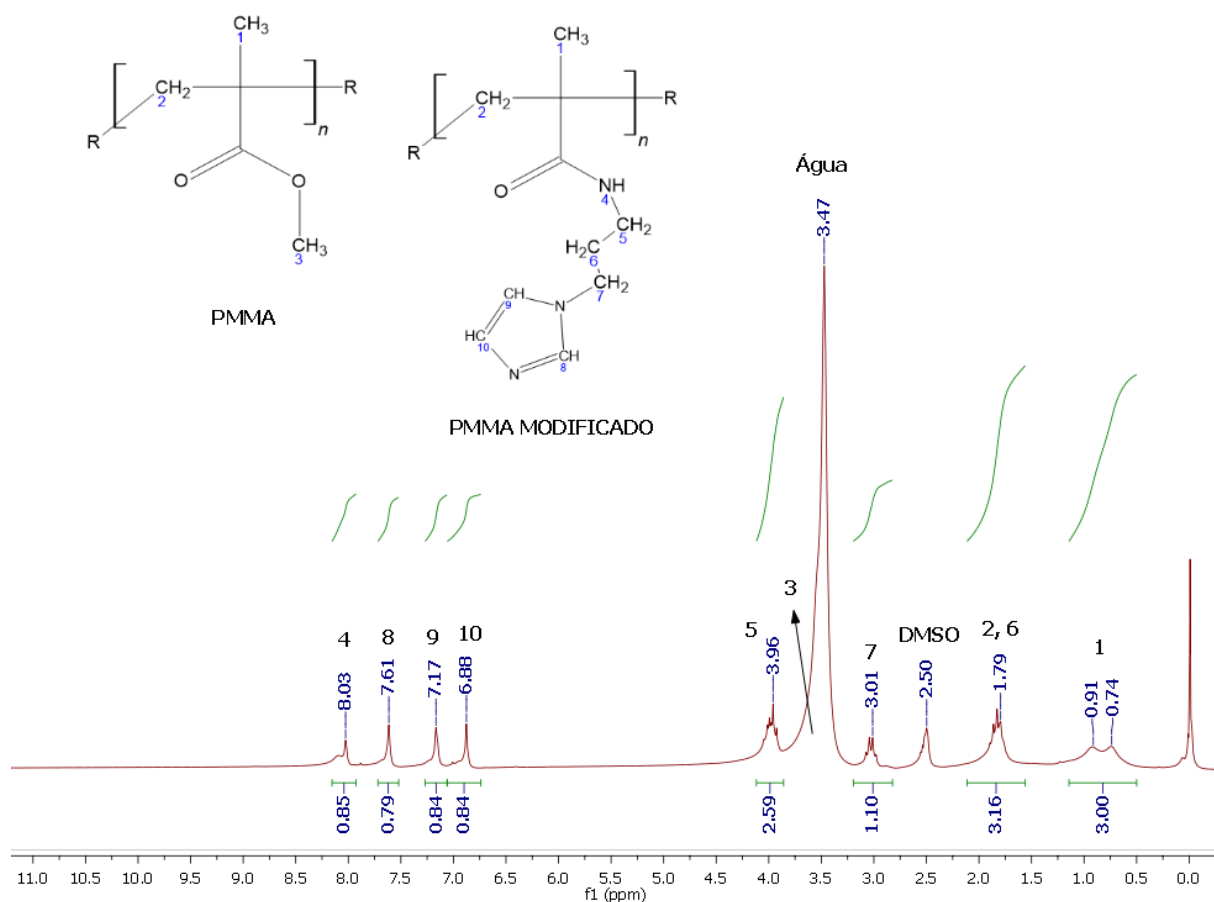


Figura 9: RMN ^1H 200 MHz de PMMA modificado em DMF

5.3 Síntese do acetato de 4-nitrofenila (4NFA)

Obteve-se 1,1984 g de um sólido amorfo de coloração amarelo forte, indicando um rendimento de 92 %. O material funde em 74,5 °C, um pouco abaixo dos 78,0 °C reportados na literatura, indicando um grau de pureza satisfatório, uma vez que para análises cinéticas não é necessário substrato com alto grau de pureza. A análise de infravermelho (figura 10) indicou a presença das bandas de $\text{C}=\text{O}$, características de estiramento de éster em 1762 e em 1191 cm^{-1} . Há também bandas em 1519 e 1346 cm^{-1} causadas por estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo nitro presente no 4NFA.

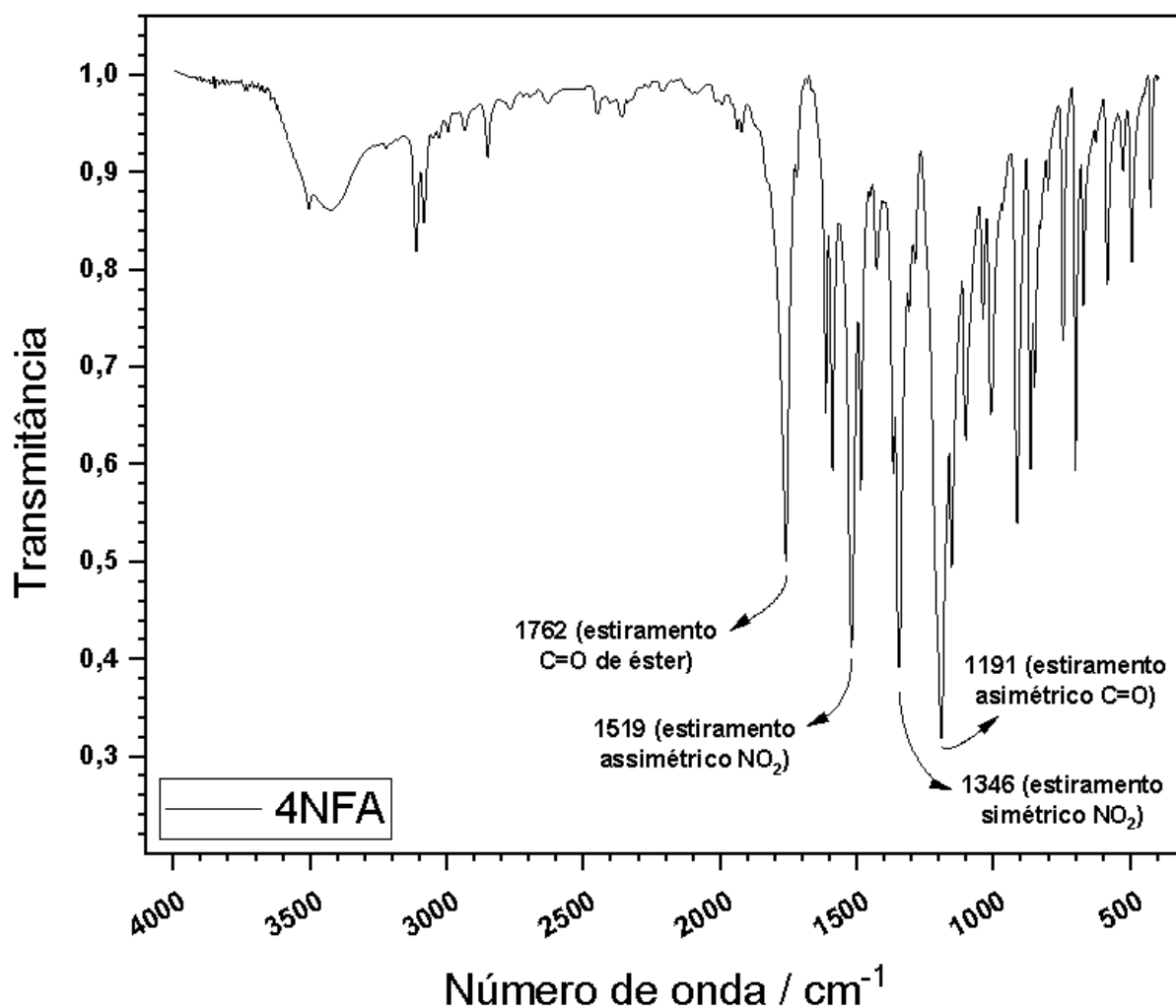


Figura 10: Espectros de infravermelho de 4NFA

Com a síntese do 4NFA concluída, pesou-se 12,3 mg e diluiu-se em 5 mL de acetonitrila. Esta solução foi chamada de “solução estoque” e sua concentração é de 13,6 mmol.L⁻¹.

5.4 Hidrólise do 4NFA sem a presença de APIM

Realizou-se as cinéticas de hidrólise de 4NFA em espectrofotômetro de ultravioleta entre 600 e 220 nm entre 22 e 23 °C. A cinética deve se comportar como uma reação de pseudo-primeira ordem, uma vez que a concentração dos nucleófilos é muito maior do que a do substrato. Dito isso, todos os valores de constante de velocidade expressos serão apresentados em min⁻¹.

Primeiramente fez-se as reações sem a adição de APIM, entre pH 5,0 e 9,0. A tabela 3 apresenta os resultados obtidos. Observou-se que abaixo de pH 8,0 a reação praticamente não ocorreu mesmo após 24 horas, ou seja, o meio aquoso (sem APIM)

não fornece condições adequadas para a água realizar a hidrólise do 4NFA. Em pHs mais altos a constante de velocidade da reação é maior, pois há maior concentração do íon hidróxido em solução, o qual hidrolisa o 4NFA. Os valores de k_{obs} apresentados neste trabalho foram calculados utilizando valores obtidos das cinéticas realizadas com o uso de software de espectroscopia de UV-Vis para reações de primeira ordem.

Tamponante	pH	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
Bis-Tris	8,06	0,0034
Bis-Tris	9,05	0,0091

Tabela 3: Resultados da hidrólise de 4NFA em diferentes pHs, sem APIM

Os valores de constante de velocidade observada em pH 8 e 9 são um pouco menores daqueles observados por Goren e Fridkin¹⁴, os quais reportaram um valor de k_{obs} igual a $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $5,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ em pH 8 e 9. A diferença pode ser devido ao efeito da temperatura pois os autores realizaram a cinética a 25 °C bem como ao fato de que as constantes de velocidade reportadas foram determinadas utilizando-se o método da velocidade inicial.

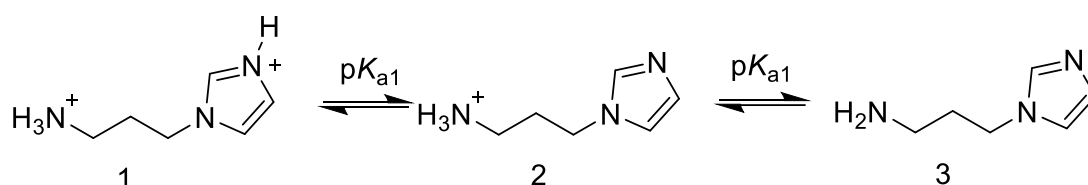
5.5 Hidrólise do 4NFA na presença de APIM

Repetiram-se as reações de hidrólise do 4NFA na presença de 0,05 mol.L⁻¹ de APIM, em diferentes pHs. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos.

Tamponante	pH	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
Acetato de potássio	5,00	0,0101
Fosfato de potássio monobásico	6,04	0,0795
Fosfato de potássio monobásico	6,51	0,1873
Fosfato de potássio monobásico	7,00	0,3622
Fosfato de potássio monobásico	7,49	0,4719
Bis-Tris	8,04	0,8203
Bis-Tris	9,02	1,7032

Tabela 4: Resultados da hidrólise de 4NFA em diferentes pHs, com APIM

De pH 5 a 7,49 ocorreu um aumento de cerca de 50 vezes na velocidade de reação. Este comportamento é condizente com o aumento da fração de grupo imidazol desprotonado (espécie 1 é convertida na 2 no Esquema 7), gerando a espécie ativa da reação. Em pHs maiores, há também a contribuição da reação do grupo amino da espécie 3. Apesar dos valores exatos dos pK_a 's dos grupos imidazólio e amônio da espécie 1 e 2 não terem sido localizados na literatura, é possível estimar que sejam em torno de 7 e 10, respectivamente. Por exemplo, o pK_a do 1-metil, 1-etil e 1-pentilimidazol é 7.21, 7.30 e 7.23¹⁵, respectivamente. Já o valor do pK_a do íon propilamônio é 10,54, enquanto que do etilamônio é 10,65¹⁶. Portanto, em pH 9 é possível que a reação envolvendo o grupo amino primário esteja ocorrendo, sendo este mais nucleofílico que o grupo imidazólio.



Esquema 7 – Equilíbrios de desprotonação do APIM em solução aquosa.

De modo a realizar-se uma comparação mais fiel entre atividade catalítica do APIM com a do PMMA modificado, optou-se por realizar as reações com o polímero modificado em pH 7,5. Dessa forma, a espécie principal do APIM em solução seria a 2. Finalmente, para determinar a constante de velocidade de primeira ordem do APIM, cinéticas adicionais foram realizadas em pH conforme sessão 5.6.

5.6 Hidrólise do 4NFA com concentrações diferentes de APIM

Prepararam-se diversas soluções contendo diferentes quantidades de APIM para avaliar o efeito da concentração do catalisador na variação do k_{obs} . A tabela 5 apresenta os resultados obtidos.

Concentração de APIM / mol.L ⁻¹	k_{obs} / min ⁻¹
0,05	0,4719
0,04	0,3647

0,03	0,2657
0,02	0,1604
0,01	0,0918

Tabela 5: Resultados da hidrólise de 4NFA em concentrações diferentes de APIM

Com os dados da tabela 5 construiu-se o gráfico da figura 11:

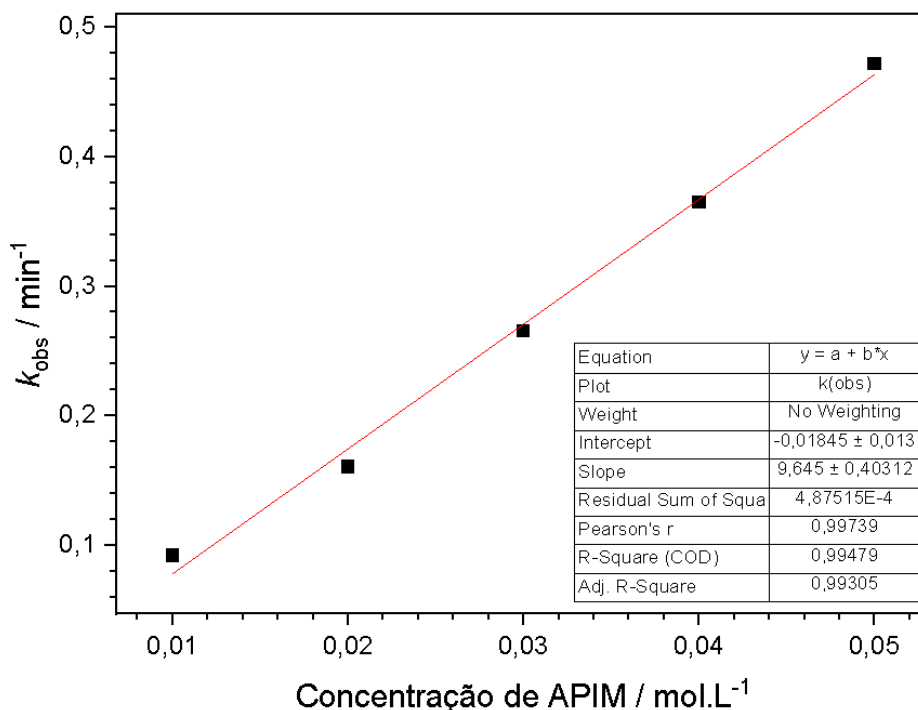


Figura 11: Concentração de APIM versus k_{obs}

A figura 11 apresentou regressão linear com $r^2 = 0,99479$, indicando que há bastante correlação linear entre a variação de concentração com o k_{obs} . Vale observar que o coeficiente linear obtido foi de $-0,01845$, ou seja, o experimento indica que se a concentração de APIM se aproximar muito de zero, a constante de velocidade da reação igualmente tende a zero.

Este foi um resultado previsto, pois a cinética realizada sem adição de APIM apresentou uma constante de velocidade baixíssima em pH 7,5. O valor negativo não possui significado físico, sendo justificado somente pela natureza das práticas experimentais, que eventualmente agregam erros ao longo das medidas e procedimentos realizados.

O coeficiente de inclinação é a constante nucleofílica de primeira ordem (k_N), e é igual a $9,6 \pm 0,4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, podendo ser interpretado como a constante de velocidade que seria observada se fosse utilizada uma solução 1 mol.L^{-1} de APIM. Este valor é similar ao reportado para a catálise pelo grupo imidazol em pH 8 ($12,7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) reportada por Bruice e Schmir¹⁰. Ainda, é possível converter o valor de k_N para unidade de massa dividindo-se o valor de k_N acima pela massa molecular do APIM (125 g.mol^{-1}): $9,6/125 = 0,0768 \text{ L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

5.7 Hidrólise da solução estoque com PMMA modificado com APIM em DMF

O PMMA modificado utilizado estava na forma de um filme semitranslúcido de coloração amarelada. O polímero foi utilizado na forma de filme para facilitar a realização da cinética, retirando a necessidade de centrifugação do meio entre cada medida. Utilizou-se 0,1763 g desse polímero para a realização da cinética da reação, que foi realizada por 3 h e 30 min em pH 7,5. A reação foi realizada dentro de um tubo falcon de 10 mL, com alíquotas de 3 mL sendo retiradas a cada 5 minutos para a análise em espectrofotômetro de ultravioleta entre 220 e 600 nm. A figura 12 apresenta o compilado de espectros obtidos com a cinética de degradação do 4NFA utilizando o polímero modificado com APIM.

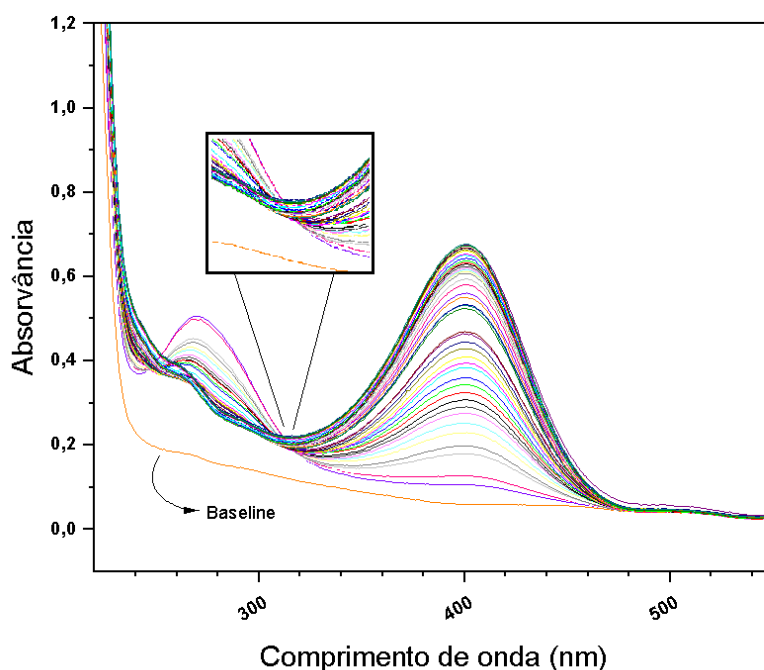


Figura 12: Cinética de degradação do 4NFA por PMMA modificado com APIM

Na figura 12 pode-se observar a diminuição da absorvância em 275 nm ao longo da reação, como também pode-se observar a formação do produto reacional, o 4-nitrofenol, que absorve em 400 nm, conferindo à solução uma coloração amarelada conforme aumenta a taxa de conversão de reagentes em produtos.

A região destacada abrange o ponto isosbético, observado em aproximadamente 314 nm. Essa região trata-se de um comprimento de onda ou frequência específica na qual a absorvância de um sistema químico permanece constante, independentemente da extensão da reação ou da proporção dos diferentes componentes do sistema. A presença de um ponto isosbético sugere que o sistema está em equilíbrio dinâmico entre duas espécies ou que a transformação entre elas ocorre sem a formação de intermediários detectáveis.

Considerando que cada medida realizada para construir a figura 12 foi realizada em intervalos de 5,0 min, plotou-se a absorvância (em 400 nm) por tempo para elaborar o gráfico da figura 13:

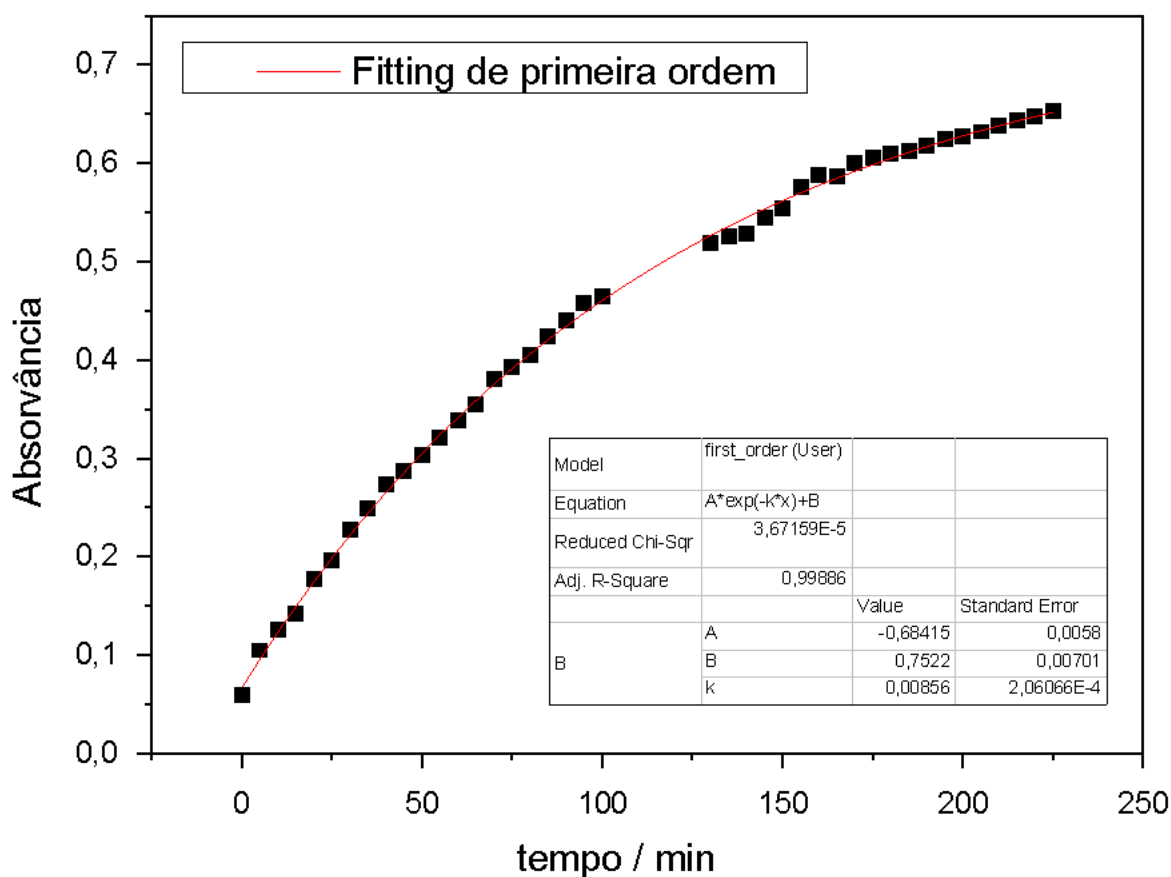


Figura 13: Fitting de primeira ordem da cinética de hidrólise de 4NFA por PMMA modificado por APIM

O k_{obs} para esta cinética foi de $0,00856 \text{ min}^{-1}$. Esse valor permite calcular um valor de k_N igual a $4,85 \times 10^{-4} \text{ L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, o qual é cerca de 160 vezes menor que o valor determinado para o APIM. Esta diferença é provavelmente resultado do fato da catálise estar ocorrendo na superfície do filme, o que dificulta o acesso do substrato. Assim, é provável que a velocidade da reação ficou limitada pela capacidade de difusão do substrato no meio, pois o polímero possui mobilidade muito reduzida dentro do tubo falcon. Contudo, a recuperação do catalisador é muito facilitada, pois basta desprezar o líquido que o polímero modificado está pronto para ser lavado e reutilizado.

6. Conclusão

Neste trabalho realizou-se a modificação do PMMA com APIM em dois solventes: DMSO e DMF. Em ambos os casos o grau de modificação foi determinado via $^1\text{H-NMR}$, com o grau de amidação do polímero modificado em DMF sendo de 84 %, enquanto que para o polímero modificado em DMSO observou-se amidação de 10 %. A amidação foi confirmada por análises de IV, onde observou-se a presença do estiramento C=O da amida.

Realizaram-se estudos da cinética de hidrólise do 4NFA em diferentes pHs, na ausência e presença de diferentes quantidades de APIM, bem como a cinética reacional do polímero modificado em DMF para a degradação do 4NFA.

Observou-se que esta reação em meio heterogêneo apresentou constante de velocidade inferior à sua equivalente em meio homogêneo, porém, por ser em meio heterogêneo, consegue-se reutilizar facilmente o polímero modificado após a reação.

Os resultados são importantes pois podem ser utilizados como diretrizes para modificação de objetos constituídos de PMMA, permitindo a manufatura de tubos ou placas reativas, que podem ser utilizadas como catalisadores facilmente reutilizáveis.

7. References

1. Giusti, L. A., Medeiros, M., Ferreira, N. L., Mora, J. R. & Fiedler, H. D. Polymers containing imidazole groups as nanoreactors for hydrolysis of esters. *J. Phys. Org. Chem.* **27**, 297–302 (2014).
2. Montalbetti, C. A. G. N. & Falque, V. Amide bond formation and peptide coupling. *Tetrahedron* **61**, 10827–10852 (2005).
3. Leopoldino, E. C. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. (2021).
4. Ali, U., Karim, K. J. Bt. A. & Buang, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.* **55**, 678–705 (2015).
5. Gaur, U., Lau, S., Wunderlich, B. B. & Wunderlich, B. Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules VI. Acrylic Polymers. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 1065–1089 (1982).
6. Henry, A. C. *et al.* Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) Used in the Fabrication of Microanalytical Devices. *Anal. Chem.* **72**, 5331–5337 (2000).
7. Hils, C., Fuchs, E., Eger, F., Schöbel, J. & Schmalz, H. Converting Poly(Methyl Methacrylate) into a Triple-Responsive Polymer. *Chem. – Eur. J.* **26**, 5611–5614 (2020).
8. McMurry, J. E. Fundamentals of Organic Chemistry.
9. Sacher, E. & Laidler, K. J. KINETICS OF THE CATALYZED HYDROLYSIS OF *p* -NITROPHENYL ACETATE. *Can. J. Chem.* **42**, 2404–2409 (1964).
10. Bruce, T. C. & Schmir, G. L. Imidazole Catalysis. I. The Catalysis of the Hydrolysis of Phenyl Acetates by Imidazole. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1663–1667 (1957).

11. McMurry, J. McMurry, J. *Química Orgânica*, 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997. vol. 4 (1997).
12. Derosa, T. F. & Jennejahn, R. Amidation of esters using trimethylsilylamines. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **28**, 2445–2449 (1990).
13. Brar, A. S., Singh, G. & Shankar, R. Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR. *J. Mol. Struct.* **703**, 69–81 (2004).
14. European Journal of Biochemistry - January 1974 - Goren - The Hydrolysis of p-Nitrophenylacetate in Water.pdf.
15. Lenarcik, B. & Ojczenasz, P. The influence of the size and position of the alkyl groups in alkylimidazole molecules on their acid-base properties. *J. Heterocycl. Chem.* **39**, 287–290 (2002).
16. Plasma Source Mass Spectrometry: Applications and Emerging Technologies Edited by J. G. Holland (University of Durham, UK) and S. D. Tanner (PerkinElmer SCIEX, Canada). Royal Society of Chemistry: Cambridge. 2003. x + 412 pp. \$269.00. ISBN 0-85404-603-8. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1585–1585 (2004).



Documento assinado digitalmente
Johnatan Barreto de Oliveira
 Data: 14/08/2024 20:07:19-0300
 CPF: ***.608.479-**
 Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

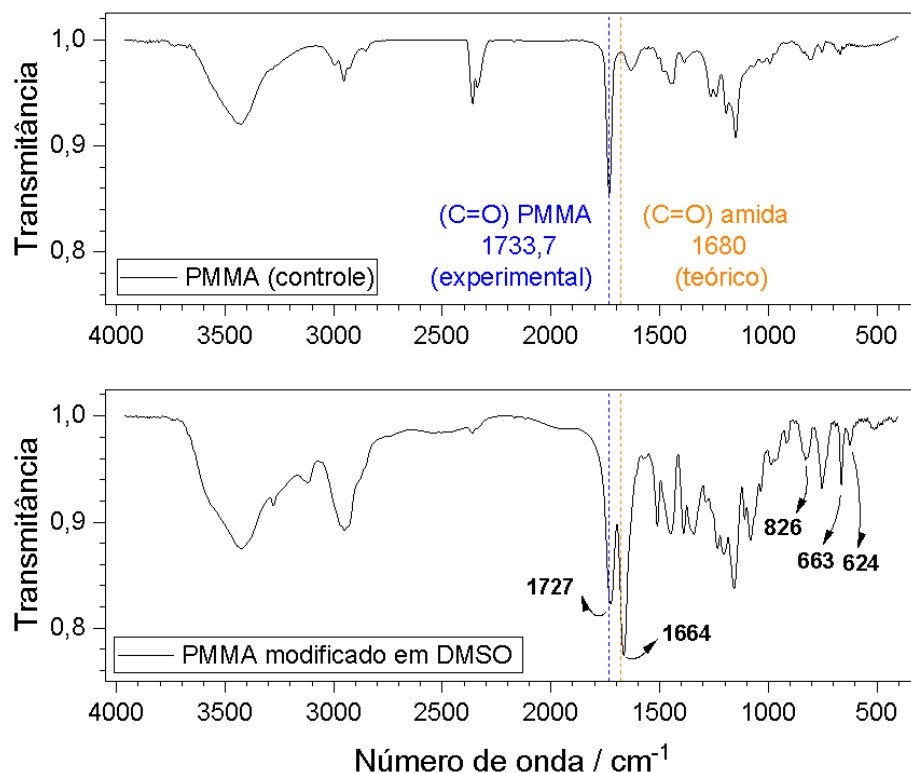
Assinatura do(a) Aluno(a)



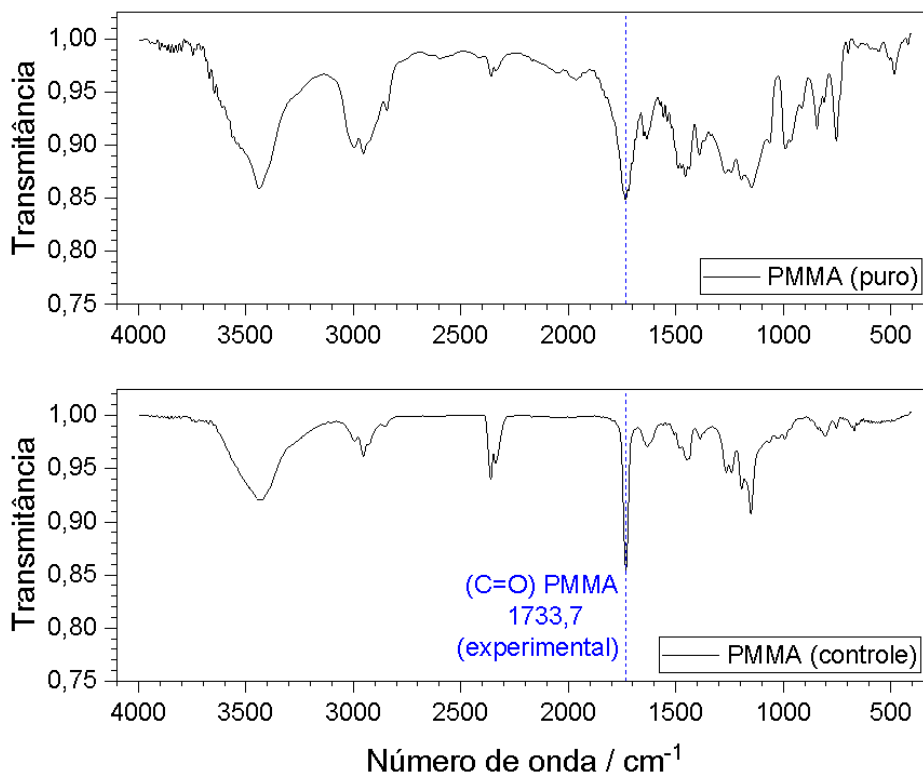
Documento assinado digitalmente
Bruno Silveira de Souza
 Data: 15/08/2024 08:14:01-0300
 CPF: ***.483.549-**
 Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Assinatura do(a) Orientador(a)

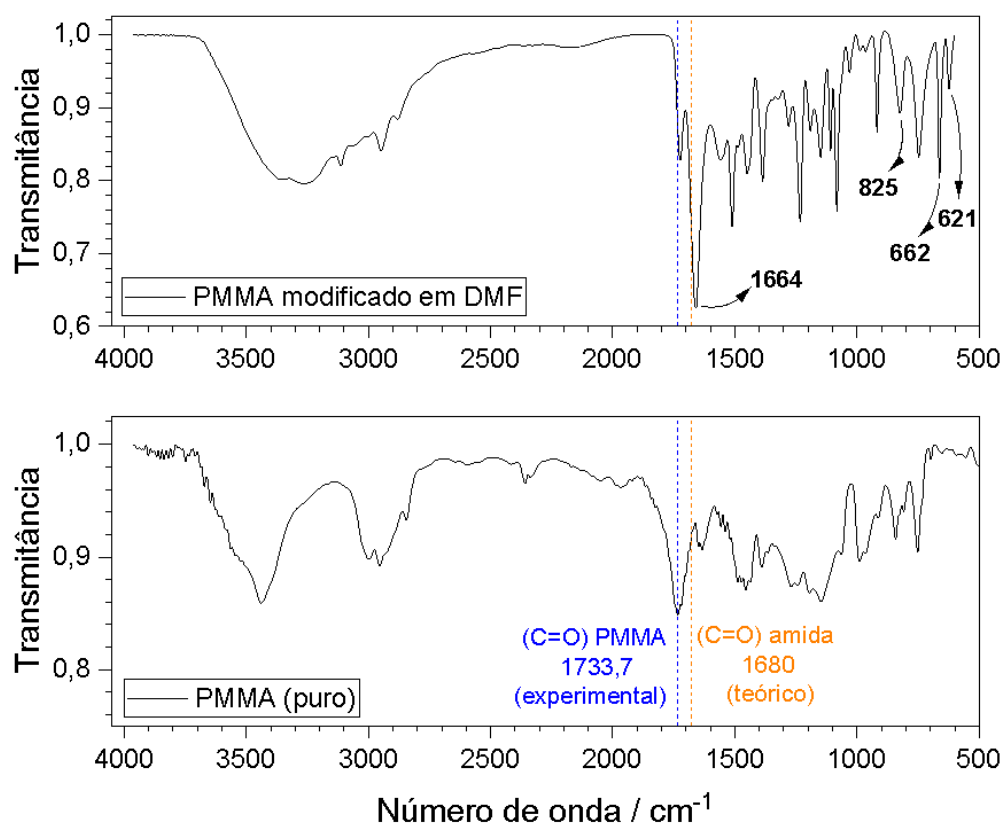
I ANEXOS



Anexo A: Espectros de infravermelho de PMMA (controle) e PMMA modificado em DMSO



Anexo B: Espectros de infravermelho de PMMA controle e de PMMA puro



Anexo C: Espectros de infravermelho de PMMA modificado em DMF e de PMMA puro