

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

**EFEITO DE MICELAS ANIÔNICAS
FUNCIONAIS E INERTES E DE PRÉ-
AGREGADOS MICELARES SOBRE AS
REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO ANIDRIDO
BENZÓICO E DE ALCANOATOS DE 2,4-
DINITROFENILA**

**Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do *GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA***

DILMA MARIA DE OLIVEIRA MARCONI

**Florianópolis - Santa Catarina - Brasil
15 de Setembro de 1995**

**EFEITO DE MICELAS ANIÔNICAS FUNCIONAIS E INERTES
E DE PRÉ-AGREGADOS MICELARES SOBRE AS REAÇÕES DE
HIDRÓLISE DO ANIDRIDO BENZÓICO E DE ALCANOATOS DE 2,4-
DINITROFENILA**

DILMA MARIA DE OLIVEIRA MARCONI

**ESTA TESE FOI JULGADA APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

Faruk Nome

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Orientador

Adilson José Curtius

Prof. Dr. Adilson José Curtius
Coordenador

Banca Examinadora:

Faruk Nome

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

J. B. Bonilha

Prof. Dr. João Baptista Sargi Bonilha
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

M. Graça Nascimento

Prof.^a. Dr.^a. Maria da Graça Nascimento
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

M. Volpe

Prof. Dr. Pedro Luis Volpe
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Rosendo Augustus Yunes

Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

À
LUIZ,
VANESSA E DANIELA

AGRADECIMENTO

Ao Professor Faruk pela orientação sempre segura e eficiente.

A todos os amigos do laboratório 305 e 303 que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho

Aos amigos do Departamento de Química pela amizade e colaboração no decorrer deste trabalho.

A minha família, pela compreensão das horas que não puderam ser compartilhadas.

À DEUS.

ÍNDICE GERAL

1. TÍTULO	1
2. OBJETIVOS	2
3. INTRODUÇÃO	3
3.1. SURFACTANTES E FORMAÇÃO DE MICELAS	3
3.2. CATÁLISE MICELAR	11
3.3. CATÁLISE EM MEIO AQUOSO	17
3.3.1. CATÁLISE BÁSICA GERAL E CATÁLISE NUCLEOFÓLICA	17
4. PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1. MATERIAIS.....	24
4.2. MÉTODOS.....	25
4.2.1. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE DODECILSULFATO DE SÓDIO, SDS	25
4.2.2. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE DODECANOATO DE SÓDIO, SDOD	26
4.2.3. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE MISTURAS DE SDS/SDOD	26
4.2.4. MEDIDAS DE pH.....	26
4.2.5. MEDIDAS CINÉTICAS.....	26
4.2.6. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA <i>cmc</i>	28
4.2.7. MEDIDAS DE pH APARENTE.....	29
4.2.8. IDENTIFICAÇÃO DA DODECANOILFENILAMIDA.....	30
5. RESULTADOS	31
5.1. REAÇÕES DE HIDRÓLISE DOS SUBSTRATOS EM ÁGUA	31
5.1.1. HIDRÓLISE DO ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA, DNPA	31
5.1.2. HIDRÓLISE DO ANIDRIDO BENZÓICO, Bz ₂ O	42
5.1.3. HIDRÓLISE DO OCTANOATO 2,4-DINITROFENILA, DNPO	47
5.2. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SURFACTANTES.....	47
5.2.1. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA, <i>cmc</i>	47
5.2.2. ACIDEZ APARENTE NA SUPERFÍCIE MICELAR, <i>pH_{ap}</i>	48
5.3. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE SURFACTANTES.....	55
5.3.1. REAÇÕES DE HIDRÓLISES NA PRESENÇA DE DODECILSULFATO DE SÓDIO, SDS	55

5.3.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISES NA PRESENÇA DE DODECANOATO DE SÓDIO, SDOD	67
5.3.3. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE MISTURAS DE MISTURAS DE SURFACTANTES :SDOD/SDS	68
5.4. ESTUDO DA ROTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ANDRIDO BENZÓICO NA PRESENÇA DE SDOD....	93
6. DISCUSSÕES	96
6.1. REAÇÕES DE HIDRÓLISES NA PRESENÇA DE DODECILSULFATO DE SÓDIO, SDS.....	96
6.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISES NA PRESENÇA DE DODECANOATO DE SÓDIO, SDOD.....	104
6.3. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE MICELA MISTA	114
6.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EM MEIO AQUOSO E MICELAR.....	117
6.5. COMPLEXOS PRÉ-MICELARES.....	121
7. CONCLUSÕES	124
8. BIBLIOGRAFIA	126
9. ARTIGO : Nucleophilically Assisted Deacylation in Sodium Dodecanoate and Dodecyl Sulfate Micelles. Quantitative Evidence on Premicellar Complexes. J. Phys. Chem. 1994, 98 , 12415-12419.....	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores de constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes valores de pH, a 25° C	34
Tabela 2. Valores de constante de velocidade, k_{obs} , para a reação de hidrólise do DNPA, em diferentes concentrações de tampão acetato, em diferentes valores de pH, a 25° C	38
Tabela 3. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes valores de pH, a 25° C.....	44
Tabela 4. Valores de concentração micelar crítica, cmc, para misturas de surfactante SDS e SDOD, de tal forma que a $[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{M}$, em diferentes frações molares de SDOD, a pH 8,99, em tampão borato de sódio 0,01 M, a 25° C	49
Tabela 5. Valores de pH aparente, pH na superfície de micelas formadas por misturas de detergentes SDOD e SDS, de tal forma que a $[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{ M}$, em diferentes frações molares de SDOD, em tampão borato de sódio 0,01 M, pH da solução 10,01, 25° C	53
Tabela 6. Constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDS, pH 8,99, a 25° C	57
Tabela 7. Constante de velocidade, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDS, pH 10,17, 25° C	59
Tabela 8. Contantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDS, pH 9,09, a 25° C	61

Tabela 9. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDS, pH 9,58, a 25°C	63
Tabela 10. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDS, pH 9,62, 25°C	65
Tabela 11. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 8,97, 25°C	69
Tabela 12. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,18, 25°C	71
Tabela 13. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,57, 25°C	73
Tabela 14. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,99, 25°C	75
Tabela 15. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 10,17, 25°C	77
Tabela 16. Constantes de velocidade observada para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDOD, pH 8,99, 25°C	79
Tabela 17. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,11, 25°C	81

Tabela 18. Constantes de velocidade para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,63, 25°C	83
Tabela 19. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,07, 25°C	85
Tabela 20. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila em misturas de SDS e SDOD a diferentes frações molares de SDOD, pH 8,99, 25°C	87
Tabela 21. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico em misturas de SDS e SDOD a diferentes frações molares de SDOD, pH 9,09, 25°C	89
Tabela 22. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila em misturas de SDS e SDOD a diferentes frações molares de SDOD, pH 9,07, 25°C	91
Tabela 23. Valores de tempo de retenção para os padrões e para a amostra injetada no HPLC	95
Tabela 24. Parâmetros usados nos ajustes dos dados, de constante de velocidades obtidos para as reações de hidrólises do DNPA, Bz ₂ O e DNPO, em diferentes concentrações de SDS, usando a equação 20.....	99
Tabela 25. Parâmetros usados nos ajustes dos dados, de constante velocidade obtidos para as reações de hidrólises do DNPA, Bz ₂ O e DNPO, em diferentes concentrações de SDOD, usando a equação 23.....	110
Tabela 26. Valores de k_2^m calculados a partir da equação 25 e valores de k_{Ac^-} , constante de velocidade de segunda ordem para a reação em meio aquoso, catalisada por íons acetatos	119

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Mudanças de (a) detergência, (b) variação de densidade, (c) condutividade, (d) tensão superficial, (e) condutância equivalente em função da concentração de dodecilsulfato de sódio. A área achuriada representa a faixa de concentração do surfactante⁵ que se atribui à cmc. 5
- Figura 2. Corte de uma micela esférica, segundo o modelo de Gruen. A secção mostra no núcleo as caudas flexíveis do surfactante; a camada de Stern contém os grupos hidrofílicos (o) e a fração de contra-íons (o) 6
- Figura 3. Efeito do aumento da fração molar de um surfactante A (em uma mistura binária de surfactantes), sobre a concentração micelar crítica, cmc, a 30°C. (No gráfico¹¹, o primeiro surfactante citado é o surfactante A) 10
- Figura 4. Valores de $\log k_{\text{obs}}$ em função do pH para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, a 25°C..... 35
- Figura 5. Efeito da concentração de íons hidróxidos, $[\text{OH}^-]$, sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_1 , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, a 25°C..... 36
- Figura 6. Efeito da concentração do tampão acetato sobre a constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila em diferentes valores de pH, a 25°C..... 39
- Figura 7. Efeito da fração molar de íons acetatos, (χ_{Ac^-}) , sobre a constante de velocidade de segunda ordem observada, k_2^{obs} para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila..... 41
- Figura 8. Valores de $\log k_{\text{obs}}$ em função do pH para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, a 25°C..... 45

- Figura 9. Efeito da concentração de íons hidróxidos, $[\text{OH}^-]$, sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, a 25°C 46
- Figura 10. Efeito do aumento da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , sobre a concentração micelar crítica, cmc, para misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{M}$), a 25°C , a pH 8,99, em tampão borato de sódio 0,01 M 50
- Figura 11. Efeito do aumento da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , sobre o pH aparente, pH_{app} , pH na superfície de micelas formadas por misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{M}$), a 25°C , a pH 8,99, em tampão borato de sódio 0,01 M 54
- Figura 12. Efeito do aumento da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 8,99, a 25°C 58
- Figura 13. Efeito do aumento da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 10,17, a 25°C 60
- Figura 14. Efeito do aumento da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,09, a 25°C .. 62
- Figura 15. Efeito do aumento da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,58, a 25°C .. 64
- Figura 16. Efeito do aumento da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,26, a 25°C 66

- Figura 17. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 8,97, a 25°C 70
- Figura 18. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,18, a 25°C 72
- Figura 19. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,57, a 25°C 74
- Figura 20. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,99, a 25°C 76
- Figura 21. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 10,17, a 25°C 78
- Figura 22. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 8,99, a 25°C.. 80
- Figura 23. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,11, a 25°C.. 82
- Figura 24. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,63, a 25°C.. 84

- Figura 25. Efeito do aumento da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, a pH 9,07, a 25°C 86
- Figura 26. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{M}$), sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para as reações de hidrólises do acetato de 2,4-dinitrofenila, pH = 8,99, a 25°C 88
- Figura 27. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{M}$), sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para as reações de hidrólises do anidrido benzóico, pH = 9,09, a 25°C 90
- Figura 28. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[\text{SDS}] + [\text{SDOD}] = 0,1\text{M}$), sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para as reações de hidrólises do octanoato de 2,4-dinitrofenila, pH = 9,07, a 25°C 92
- Figura 29. Efeito da variação da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em tampão borato de sódio 0,01M. pH = 8,99 (o), n = 3, e pH = 10,17 (), n = 4, a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 20 100
- Figura 30. Efeito da variação da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em tampão borato de sódio 0,01M, pH = 9,09 (o), e a pH = 9,58 (), a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 20..... 101

- Figura 31. Efeito da variação da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em tampão borato de sódio 0,01M, em diferentes pH : (o) 8,96; (Δ) 9,18; () 9,57; (o) 10,00 e () 10,17, a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 23 111
- Figura 32. Efeito da variação da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em tampão borato de sódio 0,01M, pH = 8,97 (o), e pH = 9,63 (), a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 23 112
- Figura 33. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ([SDS] + [SDOD] = 0,1M), sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para as reações de hidrólises do acetato de 2,4-dinitrofenila (), pH = 8,99; anidrido benzóico (o), pH = 9,10 e 2,4-dinitrofeniloctanoato (Δ), pH = 9,06, a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 24..... 116

Resumo

As reações de hidrólise do anidrido benzóico (Bz_2O) e de ésteres, como o acetato de 2,4-dinitrofenila (DNPA) e octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNPO), em pH variando entre 8,9 a 10,2, são inibidas por micelas aniônicas de dodecilsulfato de sódio (SDS), enquanto que, as reações de hidrólises dos substratos mais hidrofóbicos são mais lentas. O efeito do dodecanoato de sódio (SDOD) micelizado depende do pH. Em altos valores de pH a reação de hidrólise do DNPA e do Bz_2O é inibida em meio micelar formado por SDOD, porém a inibição é muito menor que no caso do SDS. As reações de hidrólises do DNPA e do Bz_2O , em valores de pH menores, são inibidas quando a concentração de SDOD é menor que a cmc, e são catalisadas quando a concentração de SDOD é maior que a cmc. A inibição é devida à formação de um complexo pré-micelar inefetivo cineticamente, e o perfil de velocidade, em função da concentração de surfactante, é ajustado quantitativamente, baseado neste modelo. Quando o substrato está completamente ligado na pseudofase micelar, a constante de velocidade observada em soluções micelares formadas por misturas de SDOD e SDS aumenta linearmente com o aumento da fração molar de SDOD, e a constante de velocidade de segunda ordem, calculada para o ataque nucleofílico do íon dodecanoato da superfície micelar sobre as reações de hidrólises do Bz_2O e DNPA, são similares àqueles calculados para o íon acetato, catalisando estas reações de hidrólises em água. A catálise do íon dodecanoato sobre a reação de hidrólise do anidrido benzóico segue mecanismo de catálise nucleofílica semelhante ao verificado pelo íon acetato em meio aquoso.

ABSTRACT

Hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl acetate and octanoate (DNPA and DNPO, respectively) and benzoic anhydride (Bz_2O) in the pH range of 8.9-10.2 are inhibited by anionic micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS), and reactions of fully micellar-bound substrates are very slow. The effect of micellized sodium dodecanoate, SDOD, depends on pH. At high pH, reactions of DNPA and Bz_2O involve OH^- and are inhibited by SDOD, but there are significant rates at high [SDOD]. At low-pH, reactions of DNPA and Bz_2O are inhibited at low [SDOD] and are assisted at high [SDOD]. The inhibition is due to the formation of kinetically ineffective premicellar complexes and the rate-surfactant profiles can be fitted quantitatively in terms of this model. When the substrates are fully micellar-bound, rate constant in mixtures of SDOD and SDS follow the mole fraction of SDOD and the second-order rate constants of nucleophilic attack by dodecanoate ion at micellar surfaces are similar to those for the reactions of Ac^- in water.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Bz ₂ O	- anidrido benzóico
DNPA	- acetato de 2,4-dinitrofenila
DNPO	- octanoato de 2,4-dinitrofenila
SDS	- dodecilsulfato de sódio
SDOD	- dodecanoato de sódio
DPA	- brometo de 1-dodecil-3-piridinoaldoxima
DPA ⁻	- brometo de 1-dodecil-3-piridinoaldoxima (desprotonada)
[]	- concentração molar
py	- piridina
AcPy ⁺	- íon N-actilpiridínio
[AcO ⁻]	- concentração Molar de íons acetatos
cmc	- concentração micelar crítica
β	- grau de associação micelar
α	- grau de dissociação micelar
K _S	- constante de incorporação ou constante de ligação de um composto na pseudofase micelar
S _w	- substrato orgânico na fase aquosa
S _m	- substrato orgânico na pseudofase micelar
[S _T]	- concentração molar total de substrato
N _w	- reagente N na fase aquosa
N _m	- reagente N na pseudofase micelar
k ₂ ^w	- constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
k ₂ ^m	- constante de velocidade de segunda ordem na pseudofase micelar
Cd	- concentração de surfactante micelizado
CM	- concentração micelar crítica para uma mistura binária de surfactantes
cmc _A	- cmc do surfactante A
cmc _B	- cmc do surfactante B
Y _A	- fração molar dos monômeros do surfactante A
Y _B	- fração molar dos monômeros do surfactante B

χ_A	- fração molar do surfactante A na micela
χ	- fração molar
k_{Obs}	- constante de velocidade observada
\bar{V}_m	- volume molar da camada de Stern
D_n	- concentração de surfactante micelizado
D_t	- concentração total de detergente
pH _{ap}	- pH aparente - pH da superfície micelar
pK _a	- constante de dissociação
A_0	- absorvância do DPA em solução de HCl 0,1M
A_∞	- absorvância do DPA em solução de NaOH 0,1M
A_t	- absorvância das espécies DPA e DPA ⁻ em soluções com determinadas frações molares
[S]	- concentração molar do substrato orgânico
[OH ⁻]	- concentração molar de íons hidróxidos
[B]	- concentração molar de uma base B
[AH]	- concentração molar de um ácido AH
k_0	- constante de velocidade de primeira ordem para a reação não catalisada
k_{OH^-}	- constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por íons hidróxidos
k_B	- constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por uma base B
k_{H^+}	- constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por íons hidrogênio
k_{AH}	- constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por um ácido AH
k_{py}	- constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por piridina
k'_w	- constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa
k'_m	- constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase micelar
k_m^0	- constante de velocidade para a hidrólise espontânea na pseudo fase micelar
$k_{OH^-}^m$	- constante de velocidade para a hidrólise do substrato catalisada por OH ⁻ na superfície

	micelar
k_{Ac^-}	- constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por íons acetato
K_S^f	- constante de ligação do substrato ao dodecanoato a concentrações de surfactante menores que a cmc
$[SDOD_f]$	- concentração de SDOD livre
χ_{SDOD}	- fração molar de SDOD
k_H/k_D	- efeito isotópico do solvente
M	- molaridade
$^{\circ}C$	- graus centígrados
UV	- ultravioleta
HPLC	- cromatografia líquida de alta pressão
λ	- comprimento de onda
μL	- microlitros
mL	- mililitros
μ	- microns
LS	- condutância específica
k_2^m	- constante de velocidade de segunda ordem na pseudofase micelar
k_2^{obs}	- constante de velocidade observada de segunda ordem
$[SDS_T]$	- concentração total de surfactante
$[SDS_m]$	- concentração de surfactante micelizado $[SDS_m] = [SDS_T] - cmc$

1. TÍTULO.

EFEITO DE MICELAS ANIÔNICAS FUNCIONAIS E INERTES E DE PRÉ-AGREGADOS MICELARES SOBRE AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO ANIDRIDO BENZÓICO E DE ALCANOATOS DE 2,4-DINITROFENILA.

2. OBJETIVOS.

Tem sido amplamente documentado que as reações de hidrólise, em meio aquoso, de substratos como o anidrido benzóico, Bz_2O , e de ésteres como o acetato de 2,4-dinitrofenila, DNPA, e octanoato de 2,4-dinitrofenila, DNPO, são catalisadas por íons carboxilatos. No entanto, efeitos de sistemas coloidais organizados contendo a função carboxilato em sua estrutura monomérica não tem sido estudados sistematicamente. Assim propõe-se :

I) Estudar às reações de hidrólise dos substratos acima citados, em soluções micelares, e com isto analisar os efeitos catalíticos e o comportamento de micelas aniônicas funcionais formadas por dodecanoato de sódio, SDOD, e micelas normais formadas por dodecilsulfato de sódio, SDS. Também será estudado o efeito de micelas mistas, formadas por SDOD e SDS, sobre as reações de hidrólise do anidrido benzóico, acetato de 2,4-dinitrofenila e octanoato de 2,4-dinitrofenila;

II) Determinar propriedades fisico-químicas dos agregados micelares acima descritos tais como: concentração micelar crítica e pH da superfície micelar;

III) Formular modelos cinéticos que permitam o tratamento quantitativo dos dados obtidos experimentalmente.

organização das moléculas de água, que promovem naturalmente a associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros, resultando na formação de agregados. Experimentalmente os agregados coloidais aparecem em solução a partir de uma certa concentração de surfactante denominada a concentração micelar crítica^{3,4}, cmc.

A cmc corresponde a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam. Nesta faixa de transição ocorrem mudanças abruptas de propriedades físicas das soluções de surfactantes em meio aquoso. Assim, medidas de tensão superficial, condutividade elétrica, densidade, viscosidade, propriedades ópticas e outras⁵ (Figura 1) permitem determinar a cmc. Os métodos consistem, basicamente, em medir as propriedades da solução aquosa antes e depois da formação do agregado⁶, e o que se observa é uma mudança brusca no valor da propriedade física da solução, a partir do ponto de início de formação de agregados micelares. Em geral, o ponto médio de inflexão da curva é considerado como sendo o valor da cmc.

Os valores de cmc dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbonada, da carga do surfactante, da natureza da cabeça polar e do contra-íon, do tipo e da concentração do eletrólito adicionado. São ainda afetados pela temperatura, pela pressão e por aditivos iônicos e moleculares.³

A Figura 2 mostra a representação geral de uma micela iônica, quando em solução aquosa diluída, segundo o modelo de Gruen.⁷ A estrutura é aproximadamente esférica, com os grupos iônicos na superfície e os contra-íons ao redor da micela, neutralizando parcialmente a carga na superfície da micela.⁸

O número de agregação varia de 50 a 150 monômeros¹, sendo que o tamanho da micela depende do comprimento da cadeia hidrofóbica, da estrutura, e da carga do grupo hidrofílico do surfactante, do tipo e da concentração do contra-íon, e de aditivos orgânicos. O diâmetro da micela em soluções aquosas diluídas está entre 30 a 40 angstrom.⁹

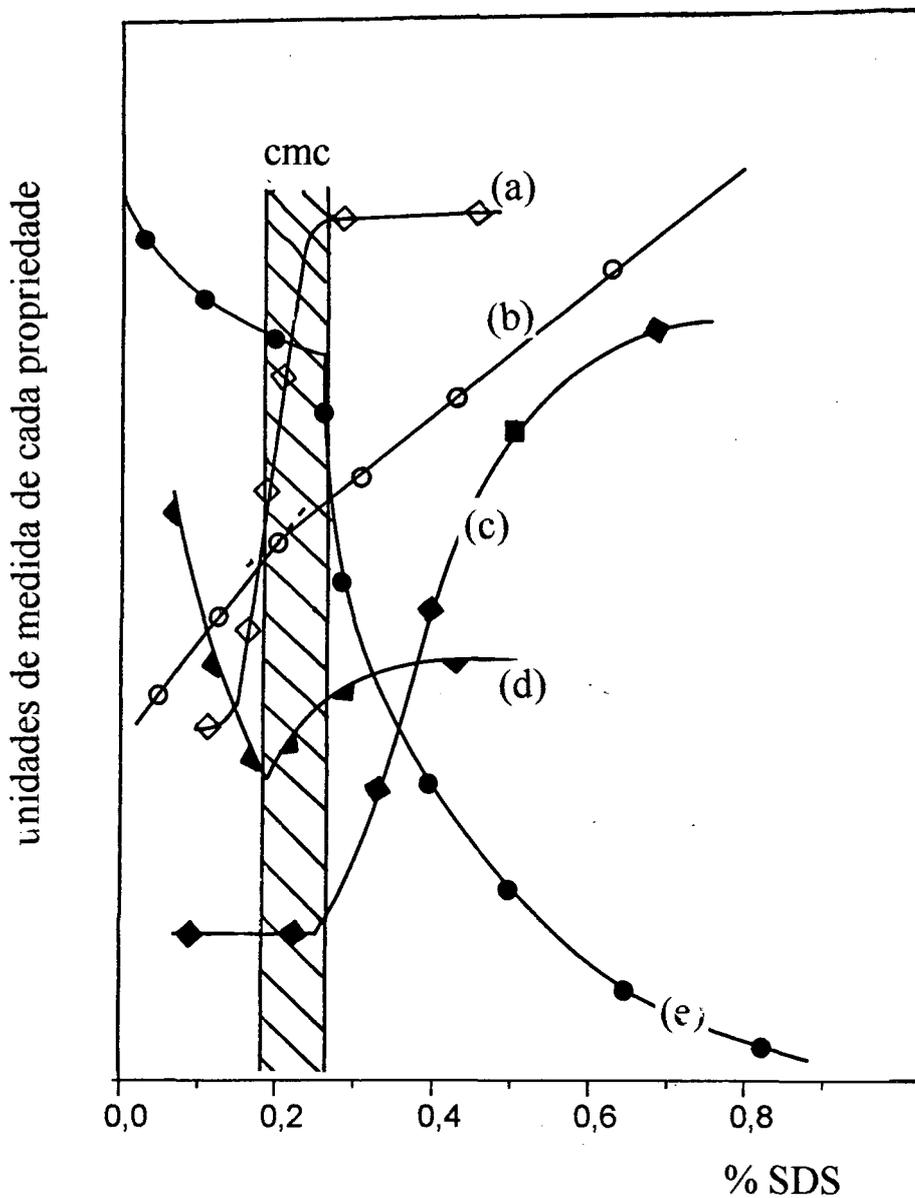


Figura 1. Mudanças de (a) detergência, (b) variação de densidade, (c) condutividade, (d) tensão superficial, (e) condutância equivalente em função da concentração de dodecilsulfato de sódio. A área achuriada representa a faixa de concentração do surfactante⁵ que se atribui à cmc.

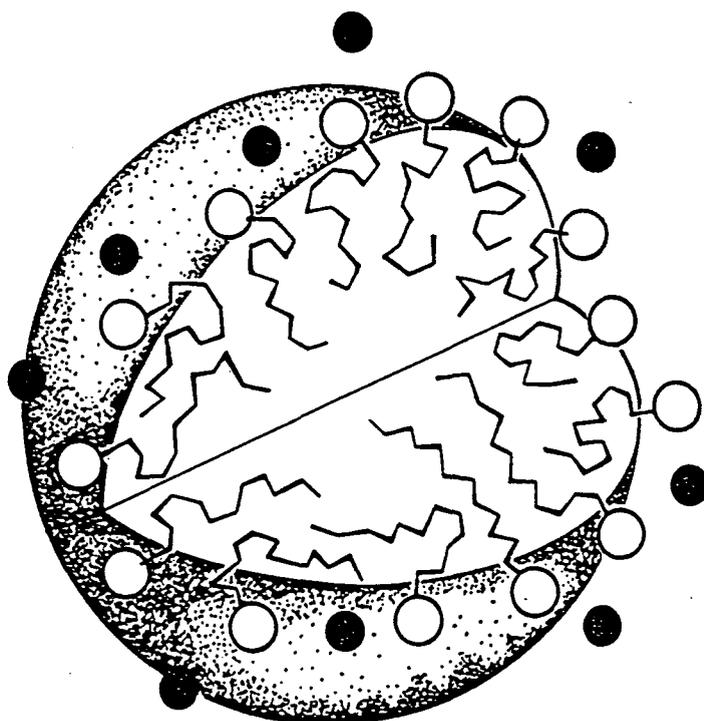


Figura 2. Corte de uma micela esférica, segundo o modelo de Gruen⁷. A secção mostra no núcleo as caudas flexíveis do surfactante; a camada de Stern contém os grupos hidrofílicos (o) e os contra-íons (●).

O grau de associação micelar (β) é definido como a razão entre o número de contra-íons ligados e o número de monômeros.^{10,11} Assim, pode-se definir o grau de dissociação micelar (α), que corresponde a $1 - \beta$.

No interior da micela encontra-se uma região hidrofóbica, com raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia de hidrocarboneto do surfactante estendida. Em geral se aceita que a água penetre no máximo até o terceiro átomo de carbono.¹² Os estudos espectrais de ultravioleta e ressonância magnética nuclear sobre o sítio de solubilização indicam que os substratos, principalmente moléculas orgânicas apolares, ligam-se à micela e localizam-se num meio de polaridade¹³ semelhante a uma mistura de etanol/H₂O (75:25 v/v).

A constante de ligação ou constante de incorporação do substrato na pseudofase micelar é designada por K_S , e geralmente aumenta com a hidrofobicidade do substrato orgânico.¹⁴ Métodos espectroscópicos mostram que substâncias polares, quando ligadas à micela, estão localizadas na superfície micelar e não na coroa hidrofóbica.¹³⁻¹⁵

A estabilidade, forma e tamanho das micelas são resultantes de um delicado balanço entre o efeito hidrofóbico e a forte solvatação dos grupos hidrofílicos, em contato com o meio aquoso.³ Os agregados micelares são termodinamicamente estáveis, pois ocorre uma diminuição de energia livre, resultante da desorganização da água ao redor das cadeias hidrocarbônicas, para formar o núcleo hidrofóbico.¹¹

A tendência de formar agregados micelares em soluções aquosas contendo misturas de surfactantes, pode ser substancialmente diferente do que naquelas que contém somente um surfactante.¹⁶ A distribuição dos componentes num sistema binário, envolvendo, por exemplo, os surfactantes A e B, em solução aquosa, depende das estruturas dos surfactantes e da composição total da solução. A possibilidade de prever a distribuição relativa dos surfactantes entre as formas

monoméricas e micelares é importante, pois as proporções dos surfactantes A e B, nas formas monoméricas ou micelares, podem ser cruciais para o comportamento do sistema.

O comportamento de micelas mistas é geralmente analisado usando-se o modelo de separação de fase. Este modelo considera a micela como sendo uma fase termodinamicamente separada, e em equilíbrio com os monômeros. O equilíbrio micela \rightleftharpoons monômero torna-se, então, análogo ao equilíbrio líquido \rightleftharpoons vapor. Isto é, em ambos os casos uma fase diluída com pouca interação intermolecular está em equilíbrio com uma fase concentrada, na qual a interação entre os componentes pode ser significativa. O modelo de separação de fase é uma boa aproximação, quando o número de agregação micelar for maior de que 50, o que é geralmente o caso para surfactantes de importância comercial.¹⁷

A concentração total de monômeros livres em solução para um sistema ideal, tipicamente uma mistura binária de surfactantes com estruturas e cargas semelhantes, corresponde a um valor intermediário entre as cmc dos surfactantes individuais envolvidos.¹⁶

A formação de micelas mistas pode ser tratada assumindo-se que a termodinâmica destes sistemas mistos obedece à teoria de uma solução ideal. Considerando a mistura formada pelos surfactantes A e B, quando os monômeros e micelas estão em equilíbrio, podemos escrever a equação 1.

$$CM = \frac{cmc_A cmc_B}{Y_A cmc_B + Y_B cmc_A} \quad (1)$$

O termo CM é a concentração micelar crítica para a mistura binária de surfactantes, cmc_A e cmc_B são os valores de concentração

micelar crítica, Y_A e Y_B são as frações molares dos componentes A e B na forma monomérica, respectivamente.

A relação entre a fração molar, por exemplo, do surfactante A na forma monomérica e a fração molar deste surfactante na micela (χ_A), é dada pela equação 2, quando na cmc desta mistura de surfactantes.

$$\chi_A = \frac{Y_A \text{ CM}}{\text{cmc}_A} \quad (2)$$

Uma mistura binária de surfactantes com estruturas e cargas semelhantes comporta-se idealmente, porque os ambientes para os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos nesta micela mista são semelhantes a aqueles das micelas formadas pelos componentes puros. A cmc, encontrada experimentalmente para uma mistura deste tipo, ajusta-se bem com equação 1, como podemos visualizar no gráfico da concentração micelar crítica em função da fração molar de um dos componentes¹⁶ (Figura 3).

Algumas soluções micelares, formadas por misturas binárias de surfactantes, podem apresentar desvios positivos da idealidade, com a concentração micelar crítica maior do que a prevista pela equação 1. Este é o caso de misturas de surfactantes de mesma carga, em que um tem uma cadeia parafínica como grupo hidrofóbico e o outro tem, por exemplo, uma cadeia fluorocarbonada.¹⁸

Uma mistura binária de surfactantes, pode mostrar também desvios negativos da idealidade¹⁸, ou seja, uma concentração micelar crítica menor do que a prevista pela equação 1. Este tipo de desvio geralmente acontece quando se têm misturas binárias de surfactantes em que um é iônico e o outro é não iônico, ou quando um surfactante é aniônio e o outro catiônico.

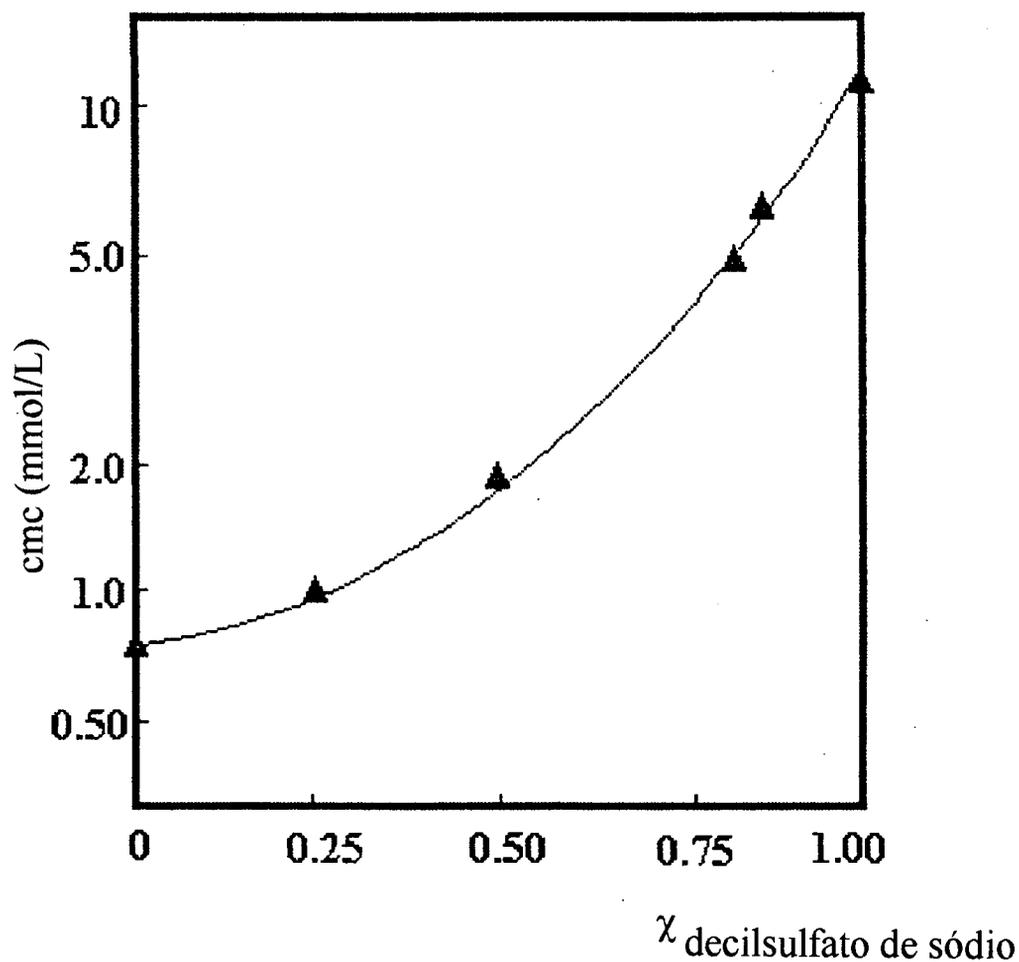


Figura 3. Efeito da fração molar de decilsulfato de sódio sobre a concentração micelar crítica, cmc para uma mistura binária ideal de surfactantes¹⁸ (decilsulfato de sódio/dodecilsulfato de sódio em 0,15 M de NaCl), a 30 °C.

As micelas, através das regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, podem interagir com solutos polares e apolares.¹⁵ Assim, soluções aquosas de surfactantes micelizados aumentam a solubilidade de solutos apolares, quando comparados com a água. Este aumento de solubilidade é atribuído à incorporação do soluto dentro da micela.¹⁴ Micelas, portanto, podem ser tratadas como se fossem uma fase separada^{8,19}, ou seja, uma solução aquosa contendo um surfactante micelizado pode ser considerada como se fosse constituída de uma fase aquosa e uma pseudofase micelar, embora a solução seja homogênea.

Algumas propriedades dos surfactantes, tais como a condutividade, capacidade de solubilização e efeitos sobre a reatividade química, são pouco sensíveis à variações do tamanho e da forma da micela, e dependem principalmente da concentração de surfactante micelizado.¹⁴

3.2. CATÁLISE MICELAR

O estudo dos efeitos catalíticos sobre diferentes reações químicas, causado por surfactantes micelizados, tem sido de grande interesse nos últimos anos.^{1,8,10,12,19-31}

Na presença de micelas, formadas por surfactantes não funcionais, isto é, surfactantes que são quimicamente inertes nas condições da reação, o efeito catalítico positivo, que se observa na velocidade de algumas reações bimoleculares, é devido, em grande parte, ao efeito da concentração dos reagentes no pequeno volume da interface micela água, ou seja, por compartimentalização dos reagentes na micela.

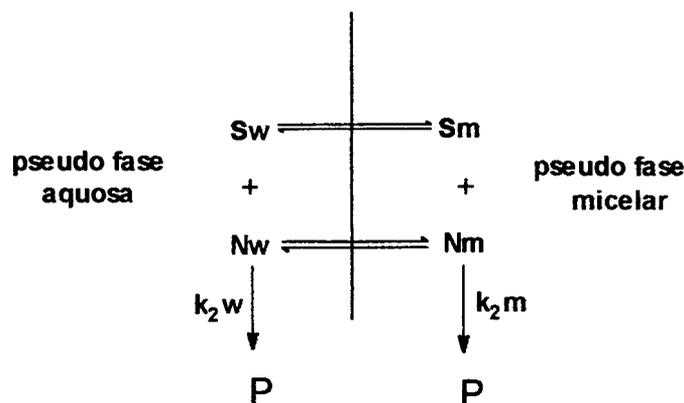
Micelas, e outras associações coloidais, atuam como "microreatores", compartimentalizando e concentrando ou separando e diluindo os reagentes, e assim alterando, muitas vezes, a constante de

velocidade aparente de muitas reações químicas.¹⁹⁻²⁵ Estas reações muitas vezes ocorrem na interface entre o solvente, que é geralmente a água, e a superfície das micelas.^{26,27} Portanto, interações eletrostáticas, em geral, determinam a ocorrência de catálise ou inibição de muitas reações químicas que ocorrem em soluções aquosas contendo micelas.²⁰ Micelas aniônicas inibem reações de substratos orgânicos neutros com reagentes aniônicos hidrofílicos, por incorporação do substrato, e, em parte, excluindo o reagente aniônico. Ao contrário, micelas catiônicas incorporam o substrato neutro e atraem o reagente aniônico, aumentando assim a velocidade destas reações¹

O efeito catalítico de micelas depende da extensão da incorporação de diferentes solutos orgânicos neutros na micela, ou seja, da interação do substrato orgânico com a pseudofase micelar relativa à fase aquosa. Por exemplo, a reação de saponificação de ésteres foi estudada em solução aquosa contendo um surfactante catiônico.³⁰ Constatou-se que o efeito catalítico é maior com o aumento da hidrofobicidade do éster, isto é, com o aumento da incorporação do substrato na micela. Ocorreu inibição nestas reações, quando realizadas em solução aquosa contendo surfactantes aniônicos micelizados, e este efeito aumenta conforme aumenta a hidrofobicidade dos ésteres.

Em geral, diferentes efeitos tais como a concentração do surfactante, o efeito do meio, a distribuição e a orientação do substrato e do reagente na micela têm sido considerados para explicar o aumento ou a inibição da velocidade de diferentes reações, realizadas em soluções micelares, formadas por surfactantes não funcionais.

Berezin e Martinek²⁴, em 1975, desenvolveram um tratamento teórico baseado no modelo da pseudofase, para calcular a constante de velocidade observada, para reações químicas que ocorrem em soluções aquosas contendo micelas. O modelo da pseudofase¹⁹ (Esquema 2) considera a micela como uma fase separada da solução, sendo que os reagentes se distribuem nas duas pseudofases, aquosa e micelar.



Esquema 2

Para quantificar o efeito de micelas sobre a velocidade de muitas reações, por exemplo entre um substrato orgânico neutro, S , e um segundo reagente, N , o modelo da pseudofase considera que a constante de velocidade observada, k_{obs} , é a soma das velocidades das reações que acontecem na fase aquosa e na pseudofase micelar, conforme equação 3.

$$\text{velocidade} = k_{obs}[S_T] = k_2^w [S_w] [N_w] + k_2^m [S_m] [N_m] \quad (3)$$

Na equação 3, k_{obs} corresponde à constante de velocidade observada de primeira ordem; os subscritos w e m indicam fase aquosa e pseudofase micelar, respectivamente, e k_2^w e k_2^m são as constantes de velocidade de segunda ordem em cada pseudofase. O termo $[S]$ representa a concentração molar do substrato orgânico, e $[N]$ representa

a concentração molar do segundo reagente, no volume total da solução. A equação 3 é consistente com o fato de que a reação química pode ocorrer na fase aquosa e na pseudofase micelar, e portanto a constante de velocidade observada depende da distribuição dos reagentes em cada pseudofase. Geralmente, o efeito catalítico em meio micelar é observado somente quando existe uma partição favorável do substrato e do reagente, na pseudofase micelar, em relação à fase aquosa.

A incorporação dos reagentes na pseudofase micelar é geralmente governada por interações hidrofóbicas e coulombianas. Esta situação de equilíbrio de distribuição é normalmente representado através da equação 4 e permite avaliar a constante de ligação K_S descrita na equação 5, onde C_d corresponde a concentração de surfactante micelizado.



$$K_S = \frac{[S_m]}{[S_w] [C_d]} \quad (5)$$

O valor da constante de ligação de um substrato quaisquer na pseudofase micelar pode ser estimado, na ausência do segundo reagente, por medidas espectroscópicas¹⁵, solubilidade²⁷, cromatografia líquida de alta pressão²⁹, etc. O valor de K_S aumenta com o aumento da hidrofobicidade do substrato orgânico.¹⁴

Combinando a expressão de velocidade dada por k_{obs} (equação 3), a qual está baseada no Esquema 2, com a equação 5, tem-se a equação 6, que representa o tratamento cinético quantitativo proposto por Berezin e col.²⁴, para reações bimoleculares envolvendo substratos orgânicos neutros.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2^w [N_w] + k_2^m K_s [N_m] [Cd]}{1 + K_s [Cd]} \quad (6)$$

Na equação 6, o termo N_m é a concentração molar local do nucleófilo na pseudofase micelar, e pode ser representado pela equação 7.

$$N_m = \frac{[N_m]}{[Cd] V_m} \quad (7)$$

Nesta equação V_m é o volume molar em litros por mol da região reativa, geralmente considerada como sendo a camada de Stern. Para uma micela aproximadamente esférica, o volume da camada de Stern, é aproximadamente a metade do volume total da micela, e pode variar entre 0,14-0,30 litros/mol.³¹ A concentração de íons e moléculas na fase aquosa geralmente é expressa em unidades de moles por litros do volume total da solução, porque a pseudofase micelar raramente excede a 3% do volume total da solução (para 0,1 M de surfactante).

Uma propriedade fundamental do modelo de Berezin²⁴ é que a velocidade da reação na pseudofase micelar depende da concentração local do nucleófilo (N) na pseudofase micelar. Considerando que a concentração de contra-íons na região interfacial é estimada como sendo de 3-5 molar³¹, o modelo de Berezin permite racionalizar os

efeitos sobre o k_{obs} de reações bimoleculares em termos de compartimentalização dos reagentes na pseudofase micelar.

O efeito de micelas sobre a constante de velocidade intrínseca das reações bimoleculares em geral é pouco significativo. Em linhas gerais deve também estar relacionado com uma redução de energia livre do estado inicial, inibindo a velocidade da reação, ou com uma maior estabilização do estado de transição em relação ao estado inicial acelerando a velocidade da reação, ou ainda com a diferença de polaridade do sítio de solubilização do substrato na micela.²²

Surfactantes contendo grupos reativos em sua cabeça polar, formam agregados chamados micelas funcionais.²² Estes surfactantes contêm tipicamente grupos como imidazol, oxima, tiol, amino, etc., que são espécies muito reativas em reações de adição e substituição bimoleculares.

O interesse em melhorar a analogia entre micelas e enzimas tem levado a um grande progresso no campo de catálise micelar funcional, nas duas últimas décadas.³²⁻³⁵ Uma grande variedade de surfactantes funcionais tem sido testados como catalisadores na hidrólise de ésteres, e, em muitos casos, tem sido sugerido o mecanismo de ação dos nucleófilos.³²⁻³⁵

Os íons carboxilatos, em meio aquoso, efetivamente catalisam a reação de hidrólise de ésteres³⁶⁻³⁸ e anidridos.^{39,40} Então, baseando-nos nas hipóteses de que os substratos orgânicos são incorporados na pseudofase micelar, e de que os sítios reativos destes substratos são orientados para a superfície micelar, o surfactante dodecanoato de sódio parece ser um bom candidato para formar micelas funcionais e catalisar, estas reações de hidrólise.

Apresentar-se-ão, a seguir, dados da literatura sobre o mecanismo de catálise básica geral e nucleofílica, para a reação de hidrólise de alguns ésteres e anidridos, em meio aquoso. Estas informações poderão ser utilizadas para se avaliar a rota mecanística da

reação de hidrólise básica do anidrido benzóico, e dos alcenoatos de 2,4-dinitrofenila na presença de micelas funcionais de dodecanoato de sódio.

3.3. CATÁLISE EM MEIO AQUOSO

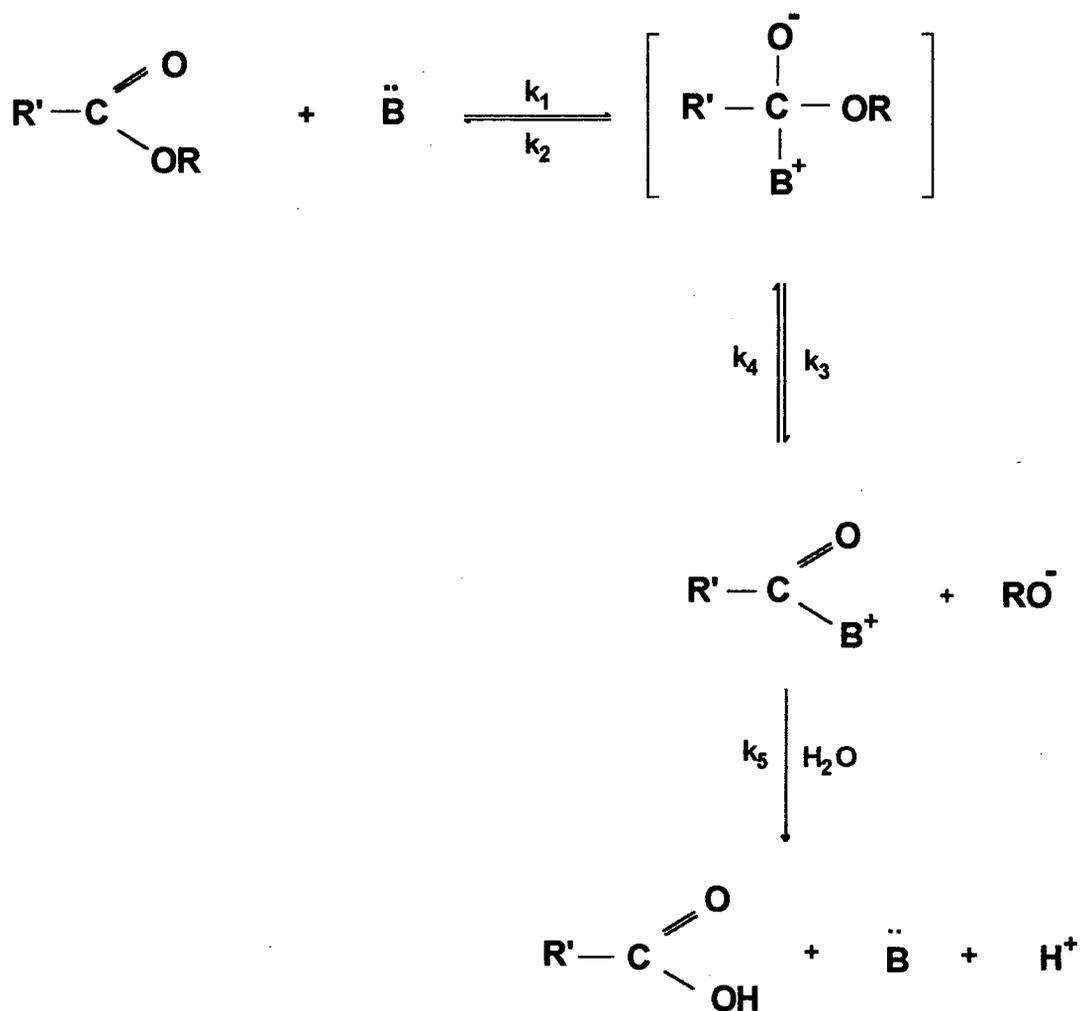
Algumas reações químicas aumentam sua velocidade na presença de reagentes que não estão incluídos na estequiometria da reação, os chamados catalisadores. A adição de um catalisador não afeta diretamente os parâmetros termodinâmicos da reação. O papel de um catalisador é acelerar a reação direta e inversa na mesma proporção, e, como consequência, reduz o tempo necessário para atingir o equilíbrio da reação, ou seja, a presença de um catalisador não altera a constante de equilíbrio, mas aumenta a velocidade com que o mesmo é alcançado. O mecanismo de uma reação catalisada geralmente envolve mais de uma etapa, pois continuamente o catalisador é usado em uma etapa e em outra é regenerado.⁴¹

3.3.1. CATÁLISE BÁSICA GERAL E CATÁLISE NUCLEOFÍLICA

Diferentes mecanismos têm sido sugeridos para a reação de hidrólise básica de ésteres e de anidridos, em meio aquoso, mas todos eles pertencem à catálise básica geral ou catálise nucleofílica.⁴²

Em catálise básica geral, o nucleófilo assiste ao ataque da água sobre o substrato, provavelmente envolvendo um estado de transição que contém o éster, o nucleófilo e uma ou mais moléculas de água.⁴³

Em catálise nucleofílica é o catalisador, ou seja o nucleófilo, quem primeiro ataca o substrato gerando um intermediário mais reativo. A seguir, o intermediário é rapidamente hidrolisado pela água, formando os produtos e regenerando o catalisador³⁶, conforme Esquema 3.



Esquema 3

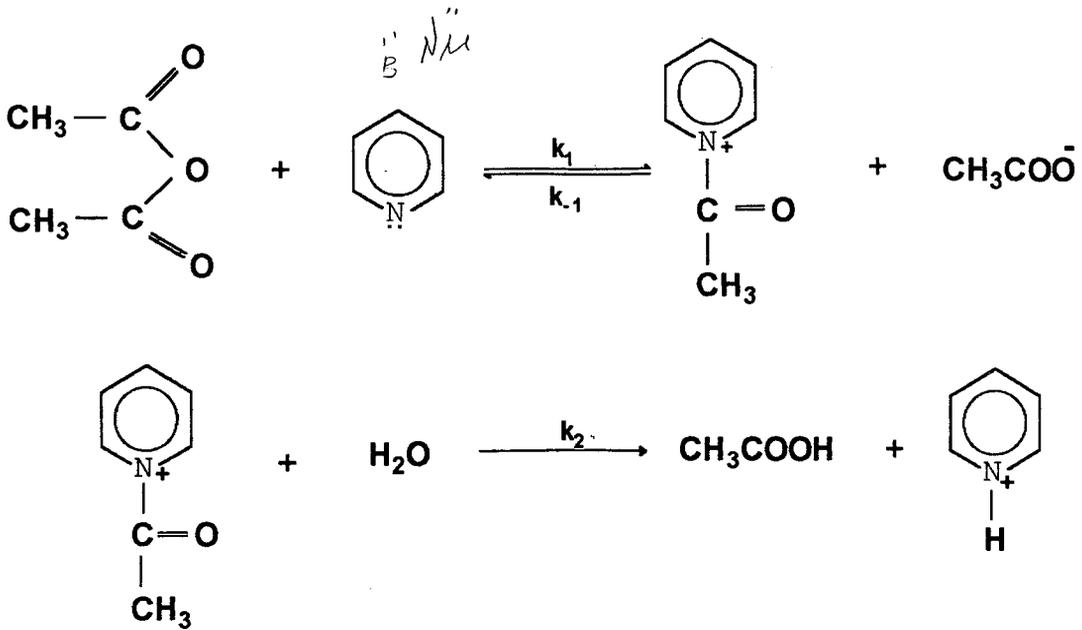
Os mecanismos de catálise básica geral e catálise nucleofílica não são distinguíveis cineticamente. Uma maneira de diferenciá-los é detectar espectrofotometricamente, ou interceptar quimicamente o intermediário reativo, e, se o resultado for positivo, estabelece-se que a reação segue o mecanismo catálise nucleofílica.^{36,40,44} Um outro caminho é através da investigação do efeito isotópico do solvente^{39,45}, que em certos casos pode diferenciar entre estes dois mecanismos de catálise. Na hidrólise de derivados de ácidos carboxílicos, a catálise básica geral envolve na etapa lenta a transferência de um próton, pois o ataque da molécula de água é assistido pela base, sendo portanto esperado um maior efeito isotópico do solvente. Assim, um pequeno efeito isotópico (k_H/k_D na faixa 1,0 - 1,5) indicará catálise nucleofílica.

A reação de hidrólise básica do anidrido acético catalisada por piridina, (py), é um exemplo de reação que acontece via catálise nucleofílica.⁴⁰ O Esquema 4 mostra a representação do mecanismo de catálise nucleofílica, proposto por Jencks e col.⁴⁶, para a reação catalisada por piridina.

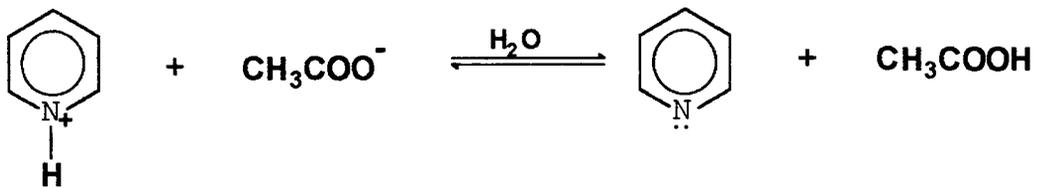
Na etapa inicial deste mecanismo (Esquema 4) a piridina ataca nucleofílicamente o anidrido acético. O cátion intermediário (N-acetilpiridínio, $AcPy^+$) foi detectado espectrofotometricamente⁴⁴, e possui um tempo de vida média de 0,1 segundo.

Com base no mecanismo apresentado no Esquema 4, aplicando a teoria do estado estacionário, e ainda supondo que $k_{-1} [AcO^-] \gg k_2 [H_2O]$, podemos escrever a equação 8, que é coerente com os dados cinéticos, para a reação de hidrólise básica do anidrido acético, catalisada por piridina.⁴⁰

$$-\frac{d[Ac_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [py] [H_2O] [Ac_2O]}{k_{-1} [AcO^-]} \quad (8)$$



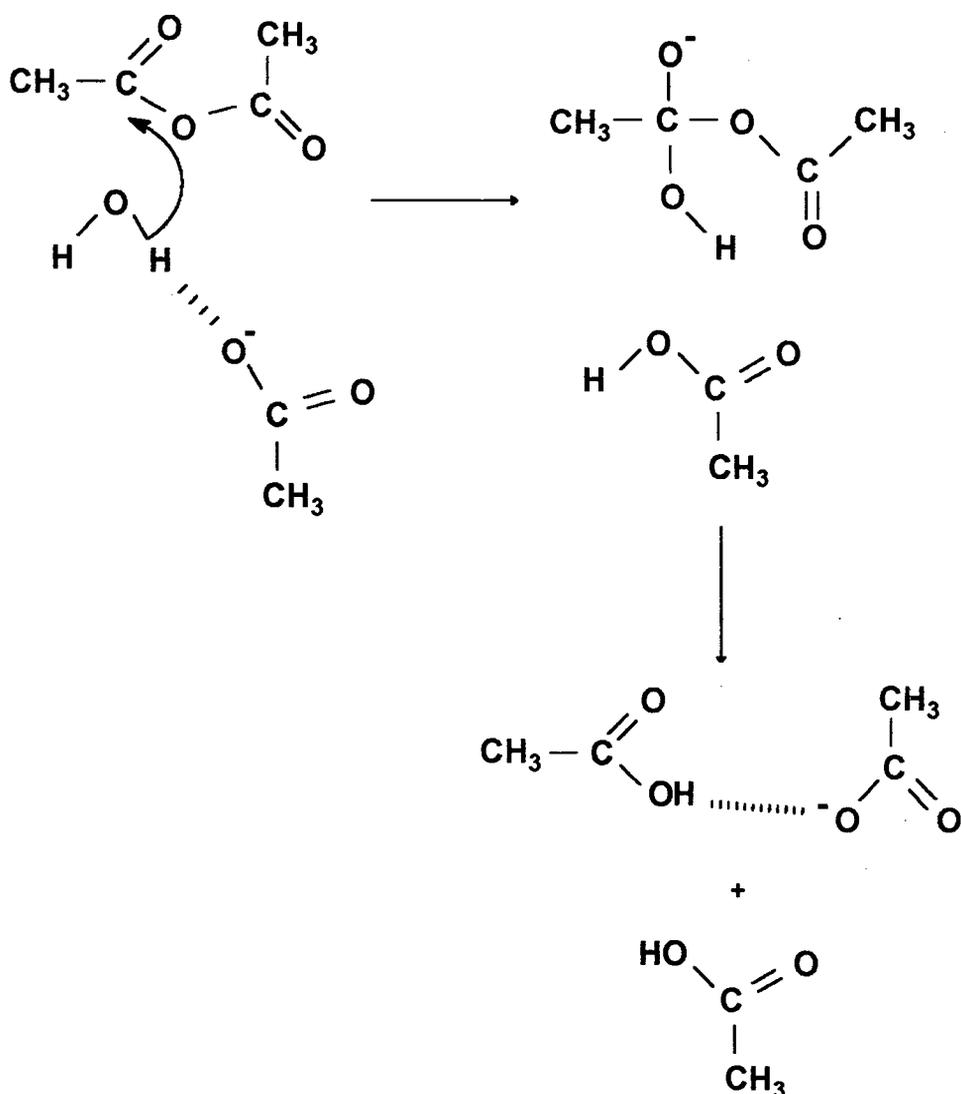
equilíbrio rápido :



Esquema 4

Tem sido demonstrado experimentalmente que a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , é proporcional à concentração de piridina, quando a concentração de íons acetato é mantida constante, e, ainda, que a velocidade da reação catalisada por piridina é inversamente proporcional à concentração de íons acetato, como requerido pela equação 8.

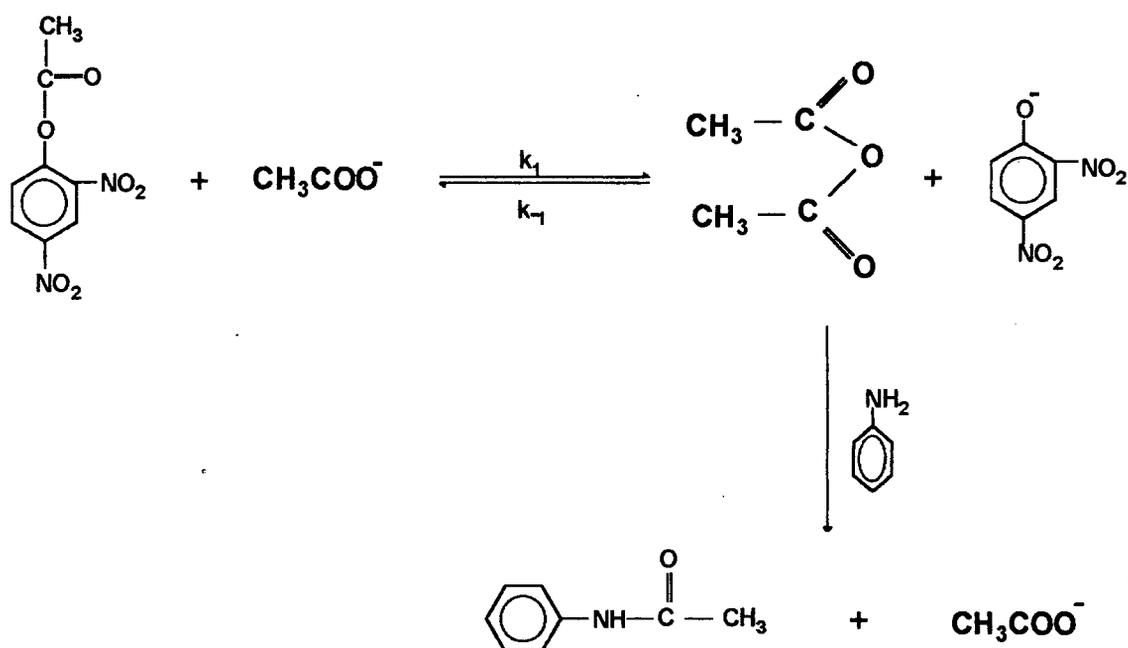
A reação de hidrólise do anidrido acético, catalisada pelo íon acetato, não deve seguir mecanismo de catálise nucleofílica via intermediário reativo, porque o ataque direto do íon acetato na carbonila do anidrido acético formará um intermediário tetraédrico capaz somente de regenerar o material de partida. O mecanismo proposto⁴⁵ é mostrado no Esquema 5, onde se tem que o íon acetato aumenta a nucleofilidade da água aceitando um próton, ou seja, via catálise básica geral.



Esquema 5

Na reação de hidrólise básica do p-nitrofenilacetato catalisada pelo imidazol foi observado, espectrofotometricamente a presença do cátion N-acetilimidazol.⁴⁷ O tempo de vida médio do intermediário é de aproximadamente 80 segundos, indicando que esta reação segue o mecanismo via catálise nucleofílica pelo imidazol.

O anidrido acético é formado como intermediário durante a reação de hidrólise básica do acetato de 2,4-dinitrofenila, catalisada por íons acetatos. Este intermediário foi interceptado quimicamente⁴³, por sua rápida reação com anilina, formando acetanilida (Esquema 6).



Esquema 6.

A formação da acetanilida (Esquema 6), pode ser usada para monitorar a presença do anidrido, indicando assim que a reação ocorre via catálise nucleofílica.

Gold e Butler⁴⁵ observaram um efeito isotópico do solvente, $k_H/k_D = 1,1$, para a reação de hidrólise do anidrido acético catalisada por íons formiatos, e um $k_H/k_D = 1,5-1,7$ quando esta reação é catalisada por íons acetatos. Estes resultados foram entendidos⁴⁵ como sendo catálise nucleofílica por íons formiatos, e catálise básica geral por íons acetatos para a reação de hidrólise básica do anidrido acético.

A hidrólise do anidrido benzóico catalisada por íons acetatos apresenta um efeito isotópico do solvente³⁹, $k_H/k_D = 1,477$, indicando que esta reação segue mecanismo de catálise nucleofílica.

Em linhas gerais, para reações de hidrólise básica de anidridos na presença de nucleófilos, a reação procede via catálise nucleofílica³⁹ quando o anidrido misto formado como intermediário for mais reativo que o anidrido reagente. Obviamente, catálise básica geral é o único mecanismo viável quando o nucleófilo for idêntico ao grupo de saída. Assim, o íon acetato catalisa nucleofílicamente a reação de hidrólise do anidrido benzóico porque o anidrido acético benzóico, formado como intermediário no percurso da reação, é vinte e oito vezes mais reativo que o anidrido benzóico.⁴⁸

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

O anidrido benzóico, foi preparado reagindo-se ácido benzóico com anidrido acético; na presença de ácido fosfórico, conforme descrito na literatura.⁴⁹ O produto obtido, foi purificado por cromatografia em coluna, usando clorofórmio como eluente e sílica gel, merck 70-200 mesh, como fase estacionária. O ponto de fusão obtido experimentalmente para o anidrido benzóico foi de 41-42 °C (lit.^{39,48,50}, 42-43° C).

O acetato de 2,4-dinitrofenila foi preparado pela reação do 2,4-dinitrofenol e anidrido acético, em solução aquosa diluída de hidróxido de sódio.⁵¹ O DNPA foi purificado por recristalização em etanol. Obteve-se o ponto de fusão para o acetato de 2,4-dinitrofenila como sendo igual a 72-73 °C (lit.³⁷, 72° C).

O octanoato de 2,4-dinitrofenila foi preparado⁵² reagindo-se o 2,4-dinitrofenol e cloreto de octanoíla na presença de piridina usando éter etílico como solvente. O produto foi purificado usando uma coluna cromatográfica de sílica gel e uma mistura de acetona/hexano (1:2 v/v) como eluente. O DNPO foi caracterizado⁵² por espectroscopia de IV e RMN ¹H.

A dodecanoilfenilamida foi preparada a partir de cloreto de dodecanoíla e anilina, conforme descrito na literatura.⁵³ Após a purificação o produto apresentou o ponto de fusão igual a 77-78 °C (lit.⁵³, 78 °C).

4.2. MÉTODOS

4.2.1. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS)

As soluções estoques 0,2 M de dodecilsulfato de sódio foram preparadas dissolvendo-se o SDS, de procedência da Sigma com 99% de pureza, em tampão de borato de sódio 0,01 M. O pH das diferentes soluções era ajustado mediante adição de hidróxido de sódio 1,0 M. As diferentes concentrações de SDS foram obtidas a partir de diluições das soluções estoques com solução aquosa de borato de sódio 0,01 M, e com o pH igual ao da solução estoque.

4.2.2. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE DODECANOATO DE SÓDIO (SDOD)

Soluções estoques de dodecanoato de sódio 0,2 M ou 0,1 M foram preparadas adicionando-se quantidades suficientes de ácido dodecanóico, de procedência da Sigma com 99 % de pureza, em uma solução aquosa de borato de sódio 0,01 M, usado como tampão. Sob aquecimento, hidróxido de sódio 1,0 M era então adicionado até se obter uma solução homogênea.

As diferentes concentrações de SDOD foram preparadas a partir de diluições das soluções estoques, com uma solução aquosa contendo borato de sódio 0,01 M, e com pH igual ao da solução estoque.

4.2.3. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE MISTURAS DE SDS E SDOD

Soluções a pH 9,09 na presença de borato de sódio 0,01 M, com diferentes frações molares de SDOD para misturas de SDS e SDOD foram obtidas a partir de diferentes quantidades das soluções 0,1 M de SDOD e 0,1 M de SDS, de tal forma que $[SDS] + [SDOD] = 0,1 \text{ M}$.

4.2.4. MEDIDAS DE pH

Os valores de pH das diferentes soluções foram medidos usando um pH-metro Beckman modelo Φ 71. As soluções eram colocadas em uma cela com camisa para termostatização, e então esperava-se a temperatura da solução atingir 25°C para se fazer a leitura do pH.

4.2.5. MEDIDAS CINÉTICAS

As reações de hidrólise básica do anidrido benzóico e do acetato de 2,4-dinitrofenila foram realizadas em soluções 0,01 M de tampão borato de sódio a 25 °C, na presença e na ausência de surfactantes. Estas reações de hidrólise foram acompanhadas espectrofotometricamente, em um aparelho Shimadzu UV 210-A, acoplado a um computador tipo IBM-PC, com uma interface A/D de 12 bits (Microquímica, modelo MQ 12/8 PCC), ou em um espectrofotômetro de arranjo de diodos HP-8454 A.

As reações de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila foram seguidas espectrofotometricamente no comprimento de onda de 360 nm, acompanhando o aparecimento do íon 2,4-dinitrofenolato, e as de hidrólises do anidrido benzóico em 244 nm, acompanhando-se o

desaparecimento do anidrido benzóico. As reações de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila foram acompanhadas espectrofotometricamente, somente na presença de surfactante, no mesmo comprimento de onda que o DNPA.

Todas as reações de hidrólise dos diferentes substratos foram realizadas em condições cinéticas de primeira ordem. Colocavam-se 3,0 mL da solução reacional (na presença e na ausência de surfactante) em uma cubeta de quartzo e esperava-se, aproximadamente, vinte minutos para atingir o equilíbrio térmico. Em seguida, com auxílio de uma microseringa, acrescentavam-se 10 microlitros da solução estoque dos substratos, de tal forma que a concentração inicial do substrato, para cada corrida cinética era de $1,0 \times 10^{-4}$ M. Os valores das constante de velocidade observada de primeira ordem, foram calculados através de um programa de regressão linear iterativo, que usa 2000 valores de absorbância em função do tempo. Em todos os casos o coeficiente de correlação foi maior que 0,99, e os erros na constantes de velocidade menores que 2%. Como as soluções estoques dos substratos foram preparadas em 1,4-dioxano, a solução final tinha 0,3 % de 1,4-dioxano.

Para se verificar o efeito catalítico causado pelos íons OH^- e pelos íons H^+ sobre as reações de hidrólises do DNPA e do Bz_2O , acompanhou-se espectrofotometricamente as cinéticas destas reações na faixa de pH entre 4 à 10. Para cada intervalo de pH usou-se um tampão adequado (pH 4,0 - 5,5 tampão acetato, pH 6,5 - 8,0 tampão fosfato, pH 8,5 - 10,5 tampão borato). A concentração do tampão foi sempre de 0,01 M.

Devido a baixa solubilidade do DNPO em água, não foi possível estudar o perfil de pH para sua reação de hidrólise em meio aquoso. Então, foram acompanhadas as cinéticas de hidrólises para o DNPO e DNPA em soluções contendo etanol/água, na presença de hidróxido de potássio 0,001 M. Observou-se que, para solução aquosa contendo 30% de etanol e hidróxido de potássio 0,001 M, o DNPO é aproximadamente duas vezes menos reativo que o DNPA. Assim por comparação extimou-se os valores de constante de velocidade

observada para a reação de hidrólise do DNPO, na ausência de surfactante, em diferentes valores de pH.

Para verificar o efeito catalítico do íon acetato sobre a reação de hidrólise do DNPA, foram preparadas soluções tampão de ácido acético/acetato de sódio em concentrações diferentes na faixa de 0,5 a 1,5 M. Os valores da constante de velocidade foram obtidos para a hidrólise do DNPA nestas soluções para pH 4,17, 4,79 e 5,32.

4.2.6. DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (cmc)

Os valores de concentração micelar crítica para os surfactantes SDS e SDOD e para misturas de SDOD e SDS foram obtidos através de medidas de condutividade específica, a 25° C, usando um condutímetro Analion C-701, acoplado a um computador através de uma interface A/D de 12 bits (Microquímica modelo MQ 12/8 PCC).

A cela usada para as medidas de condutância possuía uma camisa para termostatização, que estava acoplada em um banho termostatizado de procedência da Microquímica modelo MQ-BTZ99-20. Nesta cela colocavam-se 10 mL de solução aquosa de borato de sódio 0,01M, com pH aproximadamente 9, e o eletrodo de platina era imerso nesta solução. A solução de surfactante 0,1 M, com o mesmo valor de pH da solução tampão, era então adicionada sob agitação, com auxílio de uma seringa de 25 mL controlada por uma bomba de fluxo contínuo, modelo 352 da Sage Instrumens.

Os dados de condutividade específica obtidos em função da concentração do surfactante, eram armazenados no computador, e, através de um programa de regressão linear determinavam-se os coeficientes angulares das retas antes e depois do ponto de intersecção das retas, o qual corresponde a cmc.

4.2.7. MEDIDAS DE pH APARENTE (pHap)

Os valores aparentes de pH da superfície micelar, pHap, foram obtidos utilizando a sonda 1-dodecil-3-piridinoaldoxima (DPA), gentilmente cedida pelo Professor Dr. Dino Zanette.

Foram preparadas soluções micelares formadas por misturas dos surfactantes SDS e SDOD, com diferentes frações molares de SDOD, de tal forma que $[SDS] + [SDOD] = 0,1M$ em pH igual a 10,0, na presença de tampão borato de sódio 0,01 M. A estas soluções eram então adicionados 5 μL de uma solução metanólica 0,01M de DPA a 25 °C.

As razões de concentrações das formas protonada e desprotonada foram obtidas espectrofotometricamente por medidas de absorbância, mediante registro dos espectros de absorção na faixa de 220 a 380 nm. As leituras de absorbância para o cálculo do pHap foram feitas em 340 nm, ou seja, no comprimento de onda máximo da forma desprotonada. O pH aparente foi estimado a partir da equação 9, onde pKa é a constante de dissociação do DPA em meio aquoso igual⁵⁵ a 8,33 a 25 °C, A_{DPA} a absorbância do DPA em solução aquosa de HCl 0,1 M, A_{DPA^-} é igual a absorbância do DPA em solução aquosa de NaOH 0,1 M e $A_{(DPA \rightleftharpoons DPA^-)}$ é a absorbância da mistura $DPA \rightleftharpoons DPA^-$, em soluções micelares com diferentes frações molares de SDOD a 25 °C.

$$pHap = pKa + \log \left(\frac{A_{DPA^-} - A_{(DPA \leftrightarrow DPA^-)}}{A_{(DPA \leftrightarrow DPA^-)} - A_{DPA}} \right) \quad (9)$$

4.2.8. IDENTIFICAÇÃO DA DODECANOILFENILAMIDA

Para analisar e identificar rota mecanística para a reação de hidrólise do anidrido benzóico fêz-se necessário detectar o anidrido misto dodecanoico benzoico formado como intermediário desta reação. Assim, preparou-se uma amostra misturando-se 10 mL de solução de SDOD 0,15M com 0,1 mL de anilina 0,01M (em metanol), agitou-se por cinco minutos e em seguida adicionou-se 0,1 mL da solução de anidrido benzóico 0,01 M. Deixou-se em agitação por 30 minutos e então a solução aquosa foi extraída com 10 mL de éter etílico. A fase etérea foi injetada num cromatógrafo líquido de alta pressão, HPLC da Beckman, modelo 166, equipado com uma coluna de 4,6 mm x 25 cm (C₁₈) ultra esfera ODS 5 μ . Metanol (Merck, Uvasol) foi usado como eluente.

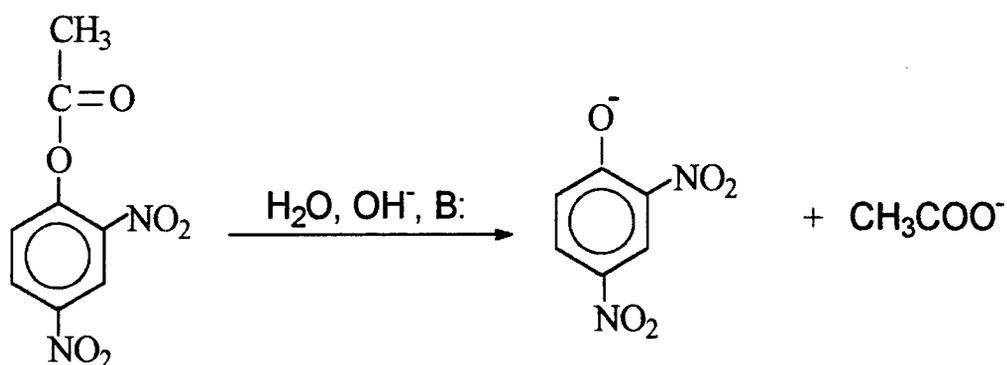
A amida formada pela reação da anilina com o anidrido dodecanóico benzóico foi identificada por comparação do tempo de retenção da amostra extraída com uma amostra autêntica de dodecanoilfenilamida 0,001M dissolvida em metanol.

5. RESULTADOS

5.1. REAÇÕES DE HIDRÓLISE DOS SUBSTRATOS EM ÁGUA.

5.1.1. HIDRÓLISE DO ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA.

A reação de hidrólise básica do DNPA, em meio aquoso resulta na formação de 2,4-dinitrofenolato e acetato, podendo ser catalisada por diversas espécies químicas, conforme representado no Esquema 7.



Esquema 7

A etapa inicial de adição ao grupo carbonila pode ocorrer com catálise ácida ou básica gerais e/ou ácida ou básica específicas, e como consequência o mecanismo destas reações de hidrólise depende do pH do meio.

Se considerarmos um éster qualquer como substrato, S, sua reação de hidrólise em meio aquoso, na presença de ácidos ou bases, pode ser catalisada pelo íon hidroxônio, por uma base conjugada qualquer A⁻ ou (B:), pelo íon hidróxido ou até mesmo por um ácido fraco qualquer HA, presentes no meio reacional. Estas espécies se originam, segundo a teoria de Lowry-Bronsted, de reações com água conforme mostradas através das equações 10 e 11.



Então, a velocidade desta reação de hidrólise, a qual pode ser catalisada por ácido ou base em presença de tampão, pode ser expressa pela equação 12.

$$v = k_{\text{obs}} [\text{DNPA}] \quad (12)$$

onde :

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{B}} [\text{B}:] + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{AH}} [\text{AH}] \quad (13)$$

Na equação 13, k_0 refere-se a constante de velocidade de primeira ordem para a reação não catalisada ou hidrólise espontânea; os termos k_{H^+} , k_{OH^-} , k_{HA} e k_{B} refere-se às constantes de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por H^+ e OH^- e pelas formas ácidas e básicas conjugadas do tampão, respectivamente. Os colchetes [], referem-se sempre a concentração em moles por litro. A equação 13

representa adequadamente a hidrólise de ésteres e anidridos, sem grupos ionizáveis, em meio aquoso.

Quando, por exemplo, reações de hidrólises de ésteres são catalisadas por íons hidróxidos, a constante de velocidade observada extrapolada a concentração zero de tampão é dada pela equação 14.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (14)$$

O segundo termo nesta equação é consistente com o fato da adição do íon hidróxido à carbonila de ésteres e de anidridos ocorrer no passo limitante da velocidade da reação, com formação de um intermediário tetraédrico. A constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por íons hidróxidos, k_{OH^-} , pode ser determinada conforme a equação 14, medindo-se a velocidade da reação em uma solução de força iônica constante, na ausência de tampão, em diferentes valores de pH.

Os valores de constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do DNPA, em diferentes valores de pH, estão mostrados na Tabela 1. O perfil de pH (Figura 4) mostra que, em pH acima de 6,0, temos uma reação de primeira ordem em relação aos íons hidróxidos. Pode-se observar ainda que para valores de pH entre 4,0 e 6,0 tem-se a reação de hidrólise espontânea, com um valor de k_0 igual a $1,90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

O valor da constante de velocidade de segunda ordem para a reação de hidrólise do DNPA catalisada por íons hidróxidos, k_{OH^-} , foi calculada a partir do coeficiente angular do gráfico de k_{obs} em

Tabela 1. Valores de constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes valores de pH, a 25° C.

pH	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
4,03	0,02
4,59	0,02
5,05	0,02
5,59	0,02
6,49	0,04
6,96	0,06
7,51	0,99
8,05	0,17
8,87	0,85
8,99	0,81
9,18	1,72
9,25	1,93
9,57	2,98
9,59	2,75
9,69	4,82
9,99	7,47
10,15	10,50
10,17	11,50
10,29	13,70

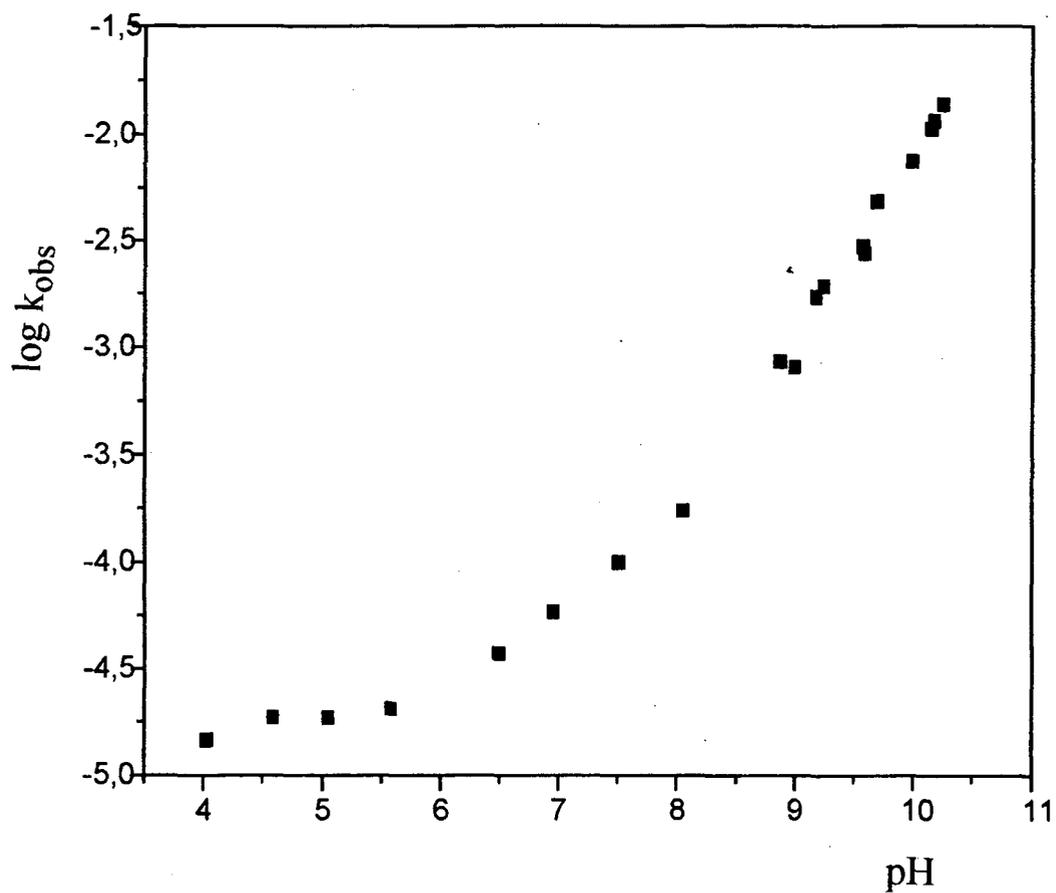


Figura 4. Valores de $\log k_{obs}$ em função do pH para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, a 25°C.

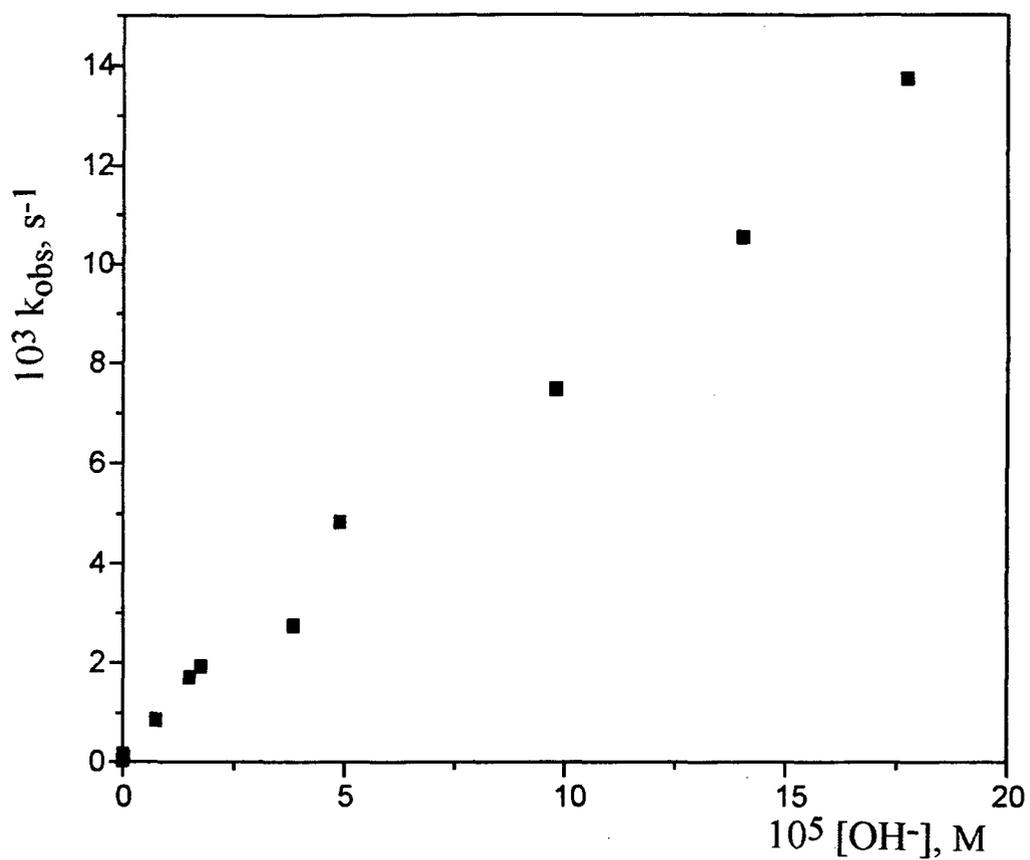


Figura 5. Efeito da concentração de íons hidróxidos, $[\text{OH}^-]$, sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, a 25°C .

função da concentração de íons hidróxidos, $[\text{OH}^-]$ (Figura 5), como sendo igual a $82,1 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$, a 25°C .

A presença de catálise ácida geral e/ou básica geral ou nucleofílica para uma determinada reação, pode ser verificada experimentalmente mantendo-se o pH do meio constante, e variando-se a concentração total do tampão, H_{AT} . Assim, foram obtidos valores de constante de velocidade observada, para as reações de hidrólises do DNPA, em diferentes concentrações de tampão acetato (Tabela 2). Em todos os casos observa-se um aumento da constante de velocidade observada, Figura 6, mostrando uma dependência de primeira ordem em relação a concentração de tampão (Equação 15).

$$k_{\text{obs}} = k' + k_2^{\text{obs}} [\text{H}_{\text{AT}}] \quad (15)$$

onde k_2^{obs} é a constante de velocidade de segunda ordem observada, e k' é um somatório de termos constantes dado por,

$$k' = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (16)$$

A Figura 6 mostra que em todos os pH estudados, os valores de k_{obs} aumentam linearmente com o aumento da concentração de tampão, de acordo com a equação 15. O efeito observado, pode ser devido a presença dos íons acetatos e/ou ácido acético não dissociado, que poderiam estar catalisando a reação de hidrólise do DNPA.

Com o objetivo de se calcular o valor de k_{Ac^-} constante de velocidade de segunda ordem para a reação de hidrólise do DNPA

Tabela 2. Valores de constante de velocidade, k_{obs} , para a reação de hidrólise do DNPA, em diferentes concentrações de tampão acetato, e em diferentes valores de pH, a 25°C.

[Tampão], M	$10^4 k_{obs}, s^{-1}$		
	pH = 4,17	pH = 4,79	pH = 5,32
0,60	0,95	1,95	2,90
0,90	---	2,81	4,10
1,05	1,44	---	4,60
1,20	---	3,53	5,40
1,35	---	3,88	6,10
1,50	1,75	4,34	6,45

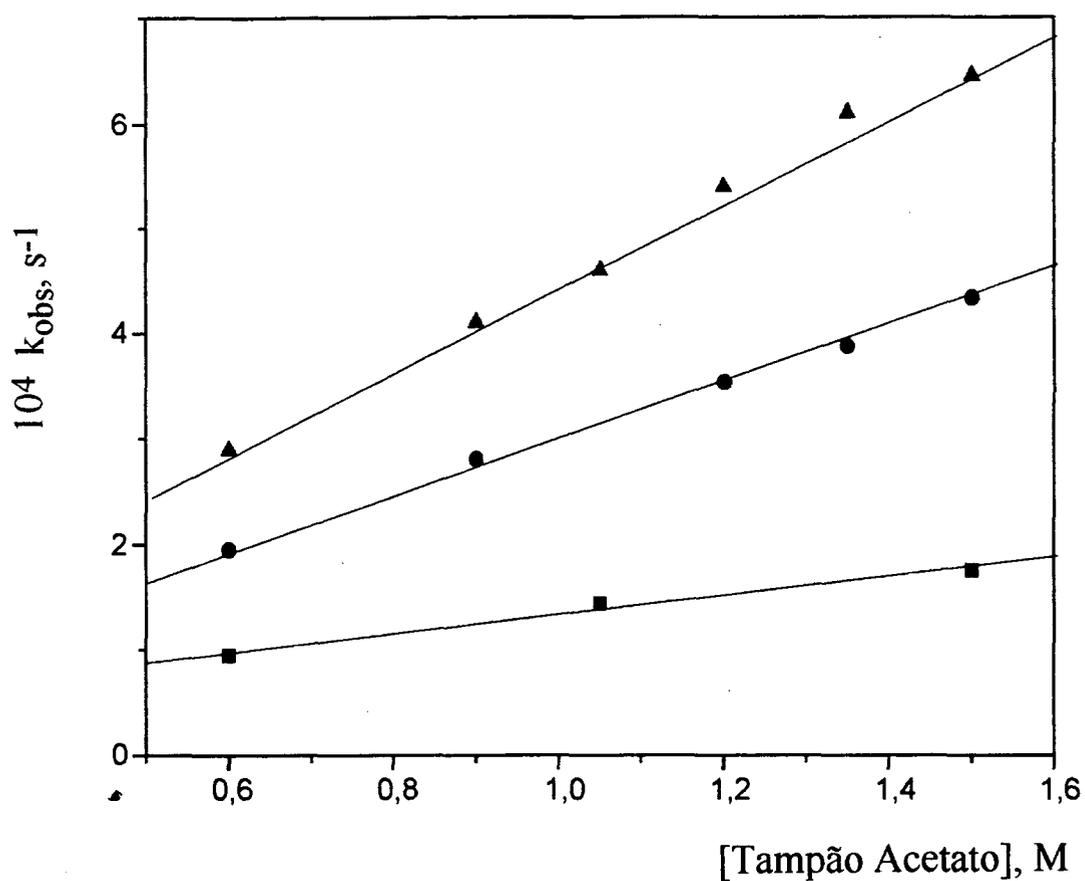


Figura 6. Efeito da concentração do tampão acetato sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do DNPA em diferentes valores de pH a 25 °C. (■) pH 4,17; (●) pH 4,79; (▲) pH 5,32.

catalisada por íons acetato, e considerando a dissociação do ácido acético em água, a equação 15 pode ser escrita como a equação 17,

$$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \left\{ \frac{k_{\text{HA}}}{1 + (\text{Ka}/[\text{H}^+])} + \frac{k_{\text{Ac}^-}}{(1 + [\text{H}^+]/\text{Ka})} \right\} [\text{HA}_t] \quad (17)$$

onde, $[\text{HA}_t]$ é a concentração molar de ácido acético e Ka corresponde à constante de ionização do ácido acético. A equação 17 indica que, a pH constante, o gráfico de k_{obs} em função de HA_t deve ser uma reta com inclinação igual a :

$$\left\{ \frac{k_{\text{HA}}}{1 + (\text{Ka}/[\text{H}^+])} + \frac{k_{\text{Ac}^-}}{1 + ([\text{H}^+]/\text{Ka})} \right\}$$

Sabe-se que $\{ 1 / (1 + (\text{Ka} / [\text{H}^+])) \}$ corresponde à fração molar de ácido acético não dissociado, (χ_{HA}), e que $\{ 1 / (1 + ([\text{H}^+]/\text{Ka})) \}$ corresponde à fração molar de íons acetatos, (χ_{Ac^-}). Assim, tem-se a equação 18.

$$k_2^{\text{obs}} = k_{\text{HA}}\chi_{\text{HA}} + k_{\text{Ac}^-}\chi_{\text{Ac}^-} \quad (18)$$

A constante de velocidade observada de segunda ordem, k_2^{obs} , pode ser calculada a partir dos valores dos coeficientes angulares das retas da Figura 6.

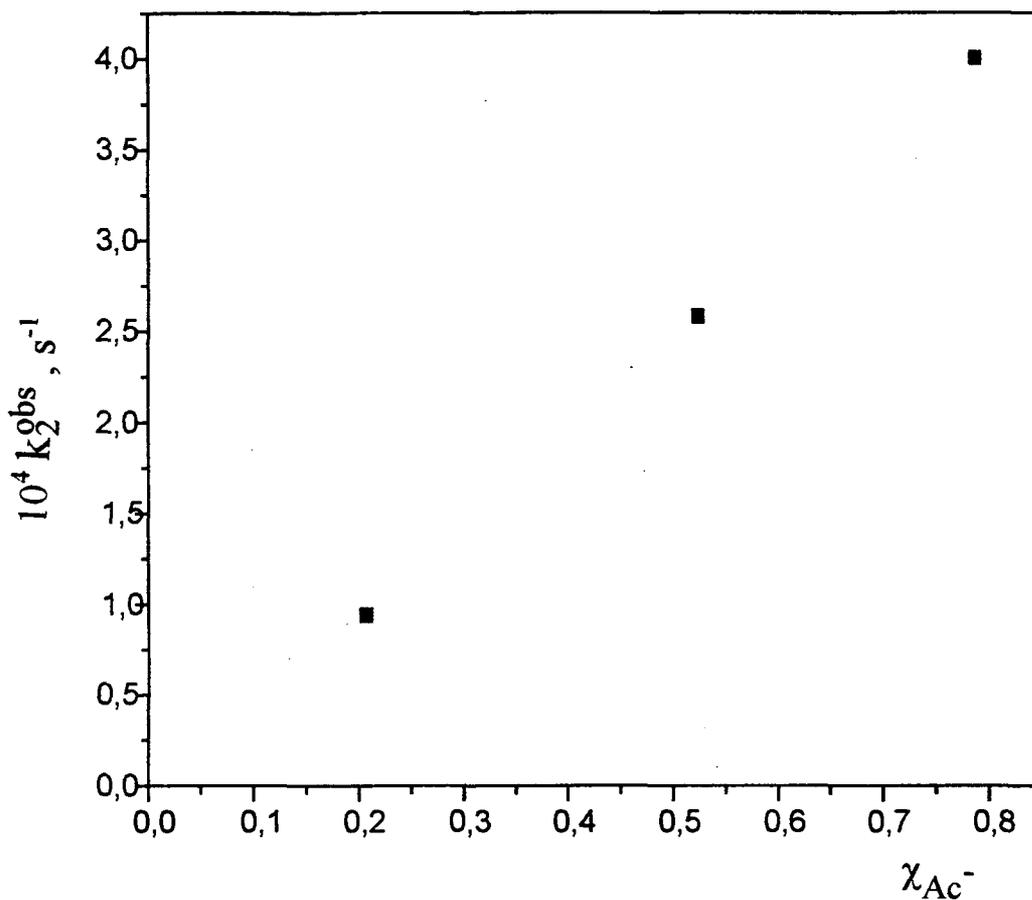


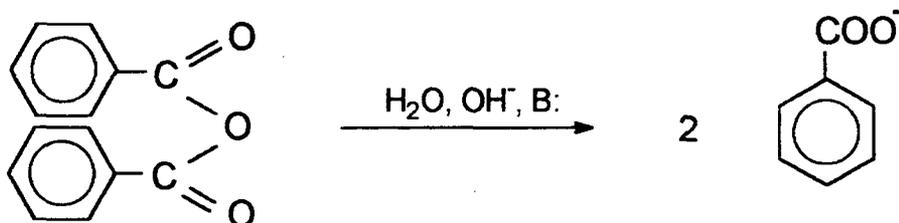
Figura 7. Efeito da fração molar de íons acetatos, (χ_{Ac^-}), sobre a constante de velocidade de segunda ordem observada, k_2^{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila.

A equação 18 permite verificar se na reação em estudo tem-se a participação de catálise ácida geral ou de catálise básica geral ou nucleofílica, sendo que as duas últimas formas de catálise são indistinguíveis por este critério. A Figura 7 mostra uma relação linear cuja reta tende a origem quando a $\chi_{Ac^-} = 0$ indicando conforme a equação 18 que o ácido acético não dissociado não exerce efeito catalítico sobre a reação de hidrólise do DNPA, portanto ausência de catálise ácida geral. Neste caso, um gráfico de k_2^{obs} em função da fração molar de íons acetatos, χ_{Ac^-} , nos dará como coeficiente angular o valor da constante de velocidade de segunda ordem k_{Ac^-} para a reação catalisada por íons acetatos.

Na Figura 7 temos que k_2^{obs} aumenta linearmente com o aumento da fração molar de íons acetatos, indicando que a reação de hidrólise do DNPA é catalisada por estes íons. O coeficiente angular deste gráfico, conforme equação 18, corresponde ao valor de k_{Ac^-} igual a $5,1 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$, o qual é consistente com resultado da literatura³⁶ ($5,8 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$).

5.1.2. HIDRÓLISE DO ANIDRIDO BENZÓICO

De forma semelhante ao descrito para DNPA, a reação de hidrólise do anidrido benzóico pode ser catalisada por várias espécies nucleofílicas, conforme representado no esquema 8.



Esquema 8

Como no caso de ésteres, item 5.1.1, as reações de hidrólises de anidridos também são susceptíveis as mesmas formas de catálise. Então, a velocidade da reação de hidrólise de anidridos, é dada pela equação 12.

Os valores de constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do Bz_2O , em diferentes valores de pH, em meio aquoso, estão mostrados na Tabela 3. O perfil de pH mostrado na Figura 8 é típico para reações de ésteres e anidridos, sendo consistente com a equação 14. Na faixa de pH de 4 até pH 7 a constante de velocidade da reação de hidrólise do Bz_2O praticamente não varia. Do valor médio deste patamar podemos calcular a constante de velocidade para a hidrólise espontânea, k_0 , como sendo igual a $3,7 \times 10^{-4} s^{-1}$. Este gráfico mostra um efeito catalítico acentuado, causado pelos íons hidróxidos, em valores de pH acima de 7,0.

O valor da constante de velocidade de segunda ordem para a reação de hidrólise do Bz_2O , catalisada por íons hidróxidos, KOH^- , foi determinadas a partir do coeficiente angular do gráfico de k_{obs} versus $[OH^-]$ (Figura 9), como sendo igual a $320 s^{-1} M^{-1}$, a $25^\circ C$.

A catálise básica geral e/ou nucleofílica não foi estudada em detalhe, já que é sabido que a reação de hidrólise do anidrido benzóico é catalisada pelos íons acetatos, com uma constante catalítica, k_{Ac^-} , igual a $4,23 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$, em água:dioxano (86:14 v/v), a $25^\circ C$.³⁹

Tabela 3. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes valores de pH, a 25°C.

pH	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
4,03	0,34
4,55	0,37
5,08	0,37
5,51	0,40
6,44	0,36
7,05	0,49
7,58	0,64
7,95	0,90
8,69	2,27
8,91	3,98
9,12	7,50
9,66	12,88
9,86	22,69
10,21	39,81

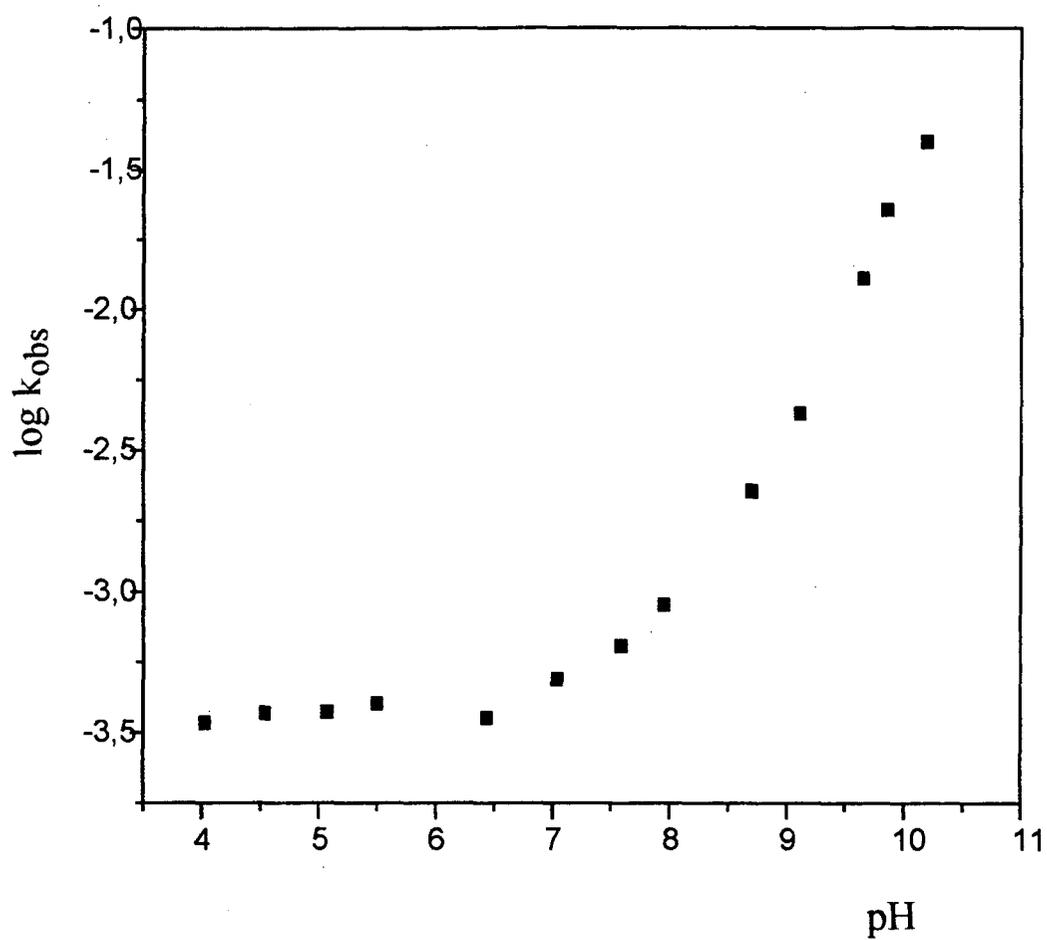


Figura 8. Valores de log k_{obs} em função do pH para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, a 25°C.

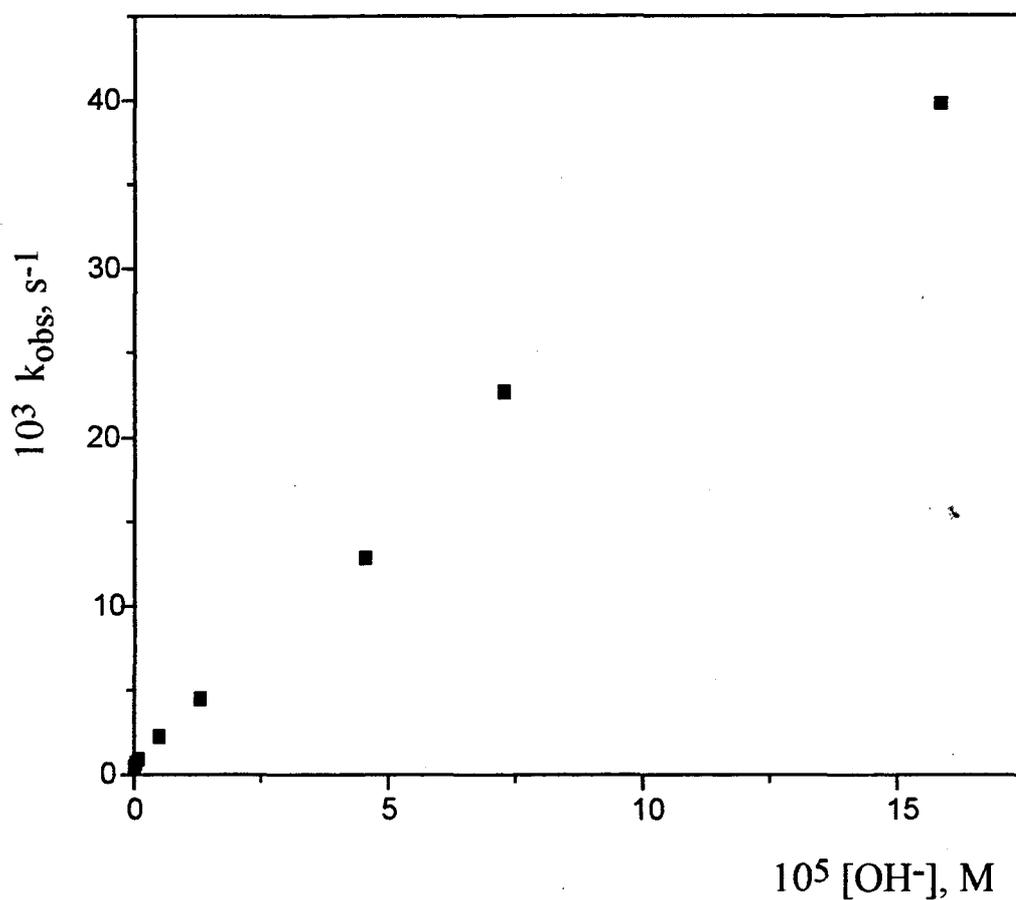


Figura 9. Efeito da concentração de íons hidróxidos, $[OH^-]$, sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, a $25^\circ C$, em meio aquoso, tampões 0,01M.

5.1.3. HIDRÓLISE DO OCTANOATO DE 2,4-DINITROFENILA.

Os valores de constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em meio aquoso, não foram obtidos diretamente devido à baixa solubilidade do DNPO em água. Os valores de k_{obs} foram então estimados comparando-se os valores de constante de velocidade observada, para as reações de hidrólise do DNPO e DNPA, em solução aquosa contendo 30% de etanol e hidróxido de potássio 0,001 M. Observou-se que, neste sistema, o DNPO é aproximadamente duas vezes menos reativo que o DNPA ($k_{obs} = 2,19 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o DNPO e $k_{obs} = 4,41 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o DNPA), a 25°C. Portanto, baseando-nos nos dados da Tabela 1 (perfil de pH para o DNPA), o valor da constante de velocidade, k_{obs} , estimado para o DNPO em água a pH 9,62 é $1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SURFACTANTES

5.2.1. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA.

Valores de concentração micelar crítica, cmc , para os surfactantes SDS e SDOD, e para misturas de SDOD/SDS (Tabela 4), foram obtidos conductométricamente através da mudança nas curvas de condutância específica (LS), em função da concentração molar de surfactante. Os valores de cmc foram obtidos conforme descrito no item 4.2.6, com borato de sódio pH 9,0 [0,01M].

A Figura 10 mostra o gráfico de cmc em função da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , para misturas de SDS e SDOD. Os valores de cmc ,

obtidos experimentalmente (Tabela 4), para as misturas de surfactantes SDS e SDOD, aumentam em função do aumento da fração molar de SDOD. A excelente concordância entre os dados obtidos experimentalmente e os pontos previstos teóricamente a partir da equação 1, linha cheia da Figura 10, são indicativos de que a mistura em estudo comporta-se como um sistema ideal. O perfil deste gráfico está de acordo com o observado normalmente para uma mistura binária de surfactantes, com estruturas e cargas semelhantes. Surfactantes com estruturas similares misturam-se idealmente, porque o ambiente para os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, na micela mista, são similares a aqueles das micelas dos componentes puros.

5.2.2. ACIDEZ APARENTE NA SUPERFÍCIE MICELAR.

O efeito de micelas sobre o equilíbrio de protonação/desprotonação envolvendo ácidos ou bases fracas, depende^{56,57} basicamente de dois fatores: i) da extensão da partição da forma ácida do indicador e de sua base conjugada entre a fase aquosa e a pseudofase micelar, e ii) do efeito do solvente (fase aquosa e pseudofase micelar) sobre a constante de acidez do indicador.

Para a determinação do pH aparente (pH na superfície micelar), estes dois problemas podem ser contornados. O primeiro pode ser resolvido se for utilizado um indicador de pH, suficientemente hidrofóbico para ser quantitativamente incorporado às micelas. O segundo problema é mais difícil, porém, para os estudos cinéticos desenvolvidos neste trabalho, é suficiente observar uma alteração no grau de protonação/desprotonação, na presença de micelas.

Tabela 4. Valores de concentração micelar crítica, cmc, para misturas de surfactante SDS e SDOD, de tal forma que a $[SDS] + [SDOD] = 0,1M$, em diferentes frações molares de SDOD, a pH 8,99, em tampão borato de sódio 0,01 M, a 25°C.

χ_{SDOD}	10^2 cmc, M
0,0	0,75
0,2	0,82
0,5	1,12
0,7	1,38
0,8	1,64
1,0	2,48

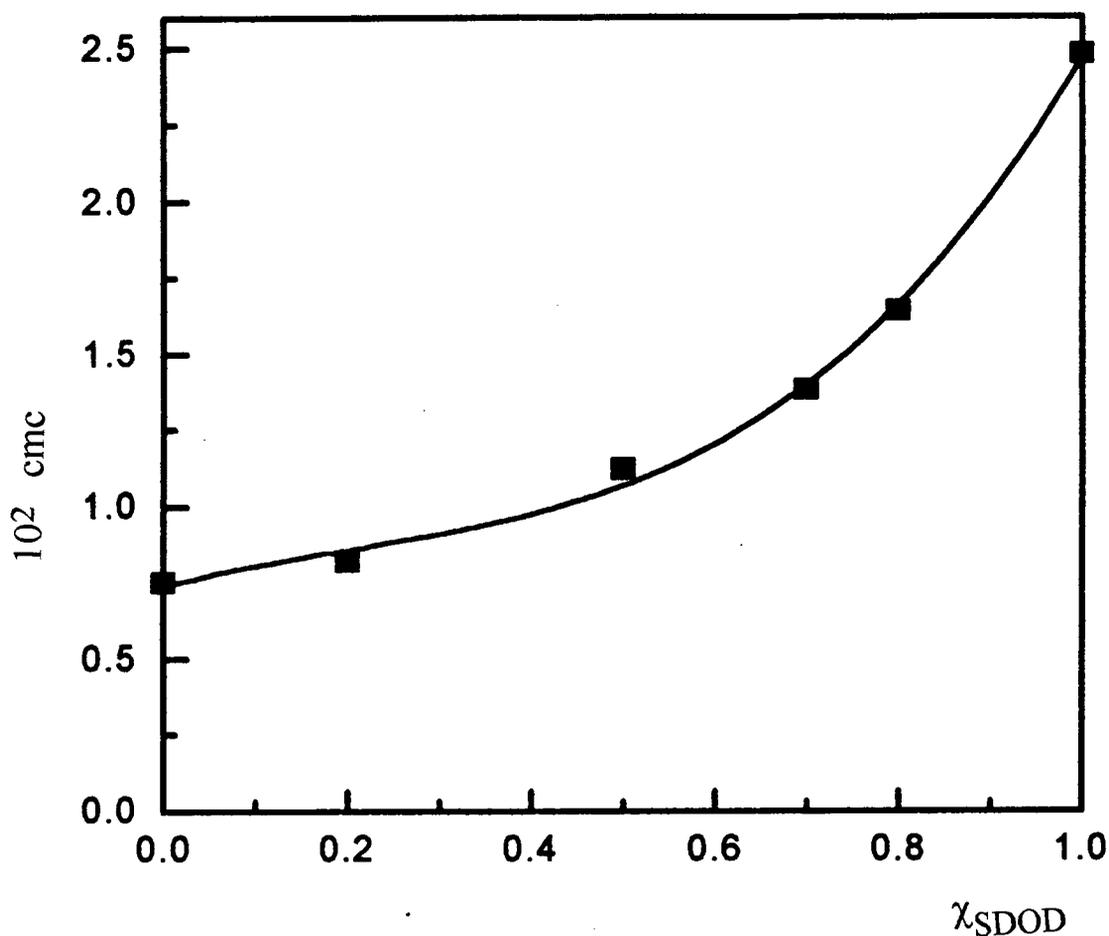
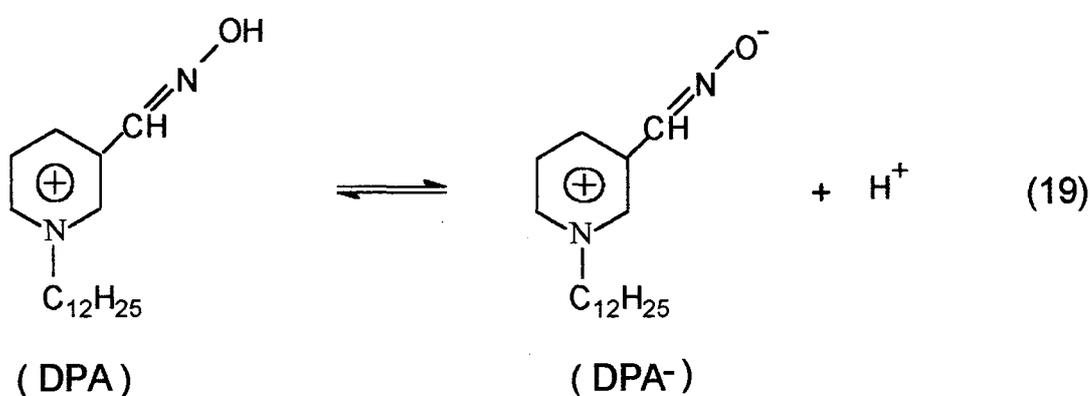


Figura 10. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , sobre a concentração micelar crítica, cmc, para misturas de surfactantes SDS e SDOD, de tal forma que a $[SDS] + [SDOD] = 0,1M$, a $25^{\circ}C$, a pH 8,99, em tampão borato de sódio 0,01 M. A linha cheia foi calculada a partir da equação 1.

Os valores de pH aparente, ou seja, pH da superfície de micelas formadas por SDS e SDOD e misturas de surfactantes SDS e SDOD, a 25°C, foram obtidos indiretamente usando como sonda de pH o brometo de 1-dodecil-3-piridínioaldoxima (DPA), Tabela 5. O DPA foi selecionado porque é suficientemente hidrofóbico para se incorporar quantitativamente na micela, e também é muito sensível a pequenas variações no pH do meio. O DPA, protonado, absorve no comprimento de onda máximo de 280 nm, e o DPA⁻, desprotonado, em 340 nm. A desprotonação do DPA⁻ foi seguida espectroscopicamente, através de medidas de absorvância no comprimento de onda de 340 nm, na ausência e na presença de soluções micelares. Valores de pH_{ap} foram obtidos a partir da equação 9, conforme descrito no item 4.2.7.

Por definição, o valor da constante de dissociação de um determinado composto em água, corresponde a um determinado pH onde existem em equilíbrio 50% da forma ácida e 50% da forma básica do indicador em questão. Encontrou-se⁵⁵, espectrofotometricamente, que o pK_a para o DPA é de 8,33, em meio aquoso. Como na presença de surfactantes, o DPA se incorpora totalmente na micela, o equilíbrio $\text{DPA} \rightleftharpoons \text{DPA}^-$ (equação 19) está ocorrendo exclusivamente na micela, e as observações espectroscópicas de alterações neste equilíbrio são um reflexo das propriedades da região onde se encontra o indicador (a sonda).



No tratamento dos dados assume-se que o pKa do DPA na pseudofase micelar tem o mesmo valor que na fase aquosa. A Figura 11 mostra que o pHap da superfície de micelas, formadas por mistura de SDS/SDOD, diminui conforme se aumenta a fração molar de SDOD. O valor encontrado para o pHap de micelas formadas por SDS foi de 8,17, e este vai diminuindo com o aumento da fração molar de SDOD, atingindo um mínimo em pHap de 7,65 quando a fração molar de SDOD é 0,5. Este valor permanece aproximadamente constante até que se tenha micelas formadas somente por SDOD, onde o pH aparente encontrado foi de 7,68.

Tabela 5. Valores de pH aparente, pH na superfície de micelas, pHap formadas por misturas de detergentes SDOD e SDS, de tal forma que a $[SDS] + [SDOD] = 0,1 \text{ M}$, em diferentes frações molares de SDOD, pH da solução 10,01, 25°C , em borato de sódio 0,01M.

χ_{SDOD}	pH aparente
0,0	8,17
0,1	7,93
0,2	7,82
0,3	7,87
0,4	7,71
0,5	7,65
0,6	7,66
0,7	7,68
0,9	7,60
1,0	7,68

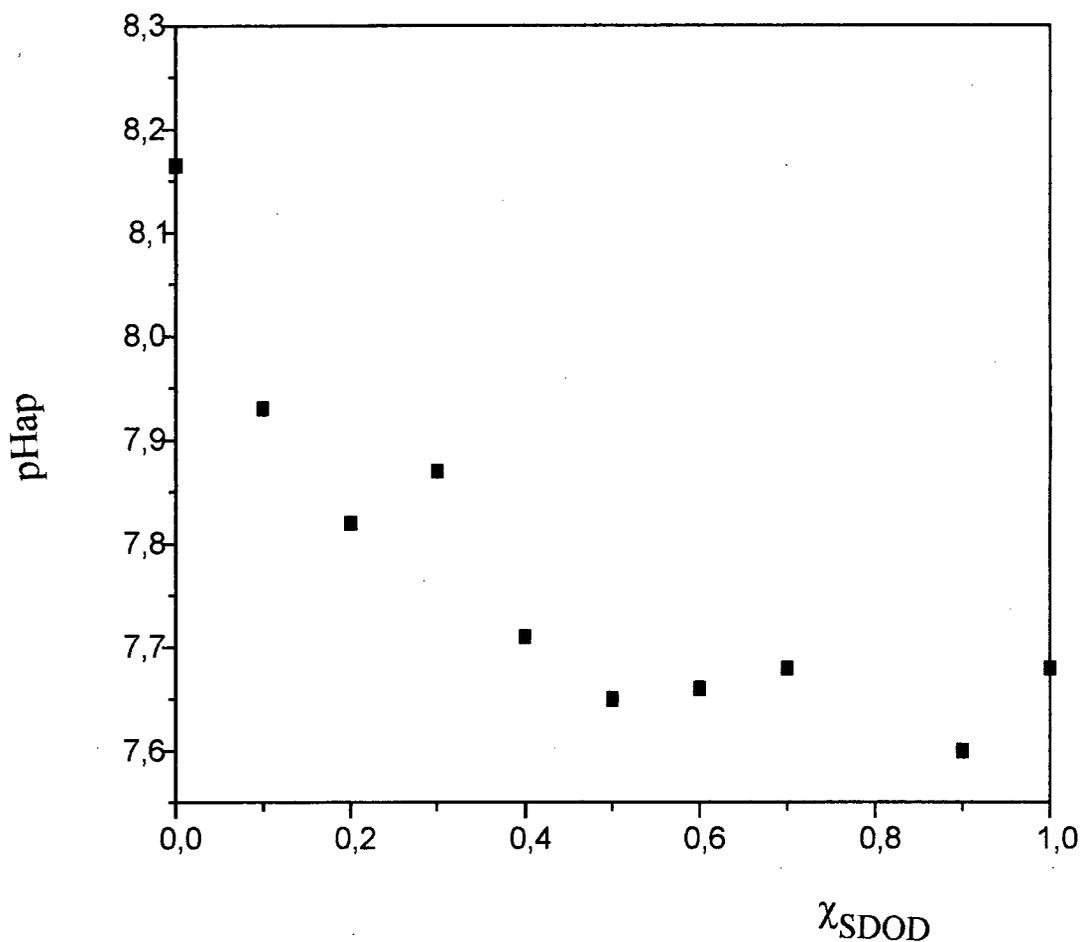


Figura 11. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , sobre a pH na superfície de micelas, pHap, formadas por misturas de surfactantes SDS e SDOD, de tal forma que a $[SDS] + [SDOD] = 0,1M$, a $25^{\circ}C$, em tampão borato de sódio $0,01 M$, pH 8,99.

5.3. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE SURFACTANTES

Neste capítulo serão apresentados resultados obtidos sobre o efeito de micelas funcionais de dodecanoato de sódio, SDOD, efeitos de micelas inertes, formadas por dodecilsulfato de sódio, SDS, e também os resultados obtidos sobre o efeito de micelas mistas, formadas pelos surfactantes SDOD e SDS, sobre as velocidades das reações de hidrólises básicas do anidrido benzóico e ésteres, como o acetato de 2,4-dinitrofenila e octanoato de 2,4-dinitrofenila.

Como base de comparação, para as reações de hidrólises dos substratos Bz_2O e DNPA, usaremos os dados do capítulo anterior e estudos cinéticos e mecanísticos detalhados destas reações em meio aquoso descritos na literatura.^{36,39,40,43,47,48} É importante salientar que, devido ao fato das cinéticas serem acompanhadas espectrofotometricamente em concentrações muito baixas de substrato, a estrutura da micela não é perturbada.^{19, 58-61}

5.3.1. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE DODECILSULFATO DE SÓDIO.

Os dados experimentais para verificar o efeito do surfactante dodecilsulfato de sódio sobre a velocidade das reações de hidrólise dos substratos DNPA, Bz_2O e DNPO, usando borato de sódio 0,01M como tampão estão contidos nas Tabelas 6-10. Em todos os casos estudados os valores de constante de velocidade observada são menores na presença do surfactante aniônico do que na sua ausência (em água/borato). O efeito inibitório observado experimentalmente é consistente com as expectativas teóricas em função da teoria de pseudofase troca iônica.

As Figuras de 12 a 16 mostram que, apesar de se ter inibição em todos os casos, a dependência da constante de

velocidade observada na concentração de SDS é diferente para os diversos substratos estudados. Este efeito foi observado para as reações de hidrólises de todos os substratos estudados, e nos diferentes valores de pH.

Assim, apesar das curvas serem qualitativamente semelhantes, os substratos mais hidrofóbicos mostram um maior grau de inibição da constante de velocidade. Por exemplo, comparando-se os valores das constantes de velocidade observada, para as reações de hidrólise dos substratos na ausência de SDS e na presença de 0,1M de SDS, observa-se que para a reação de hidrólise do DNPA tem-se uma inibição de aproximadamente oito vezes (Figura 12). Esta inibição aumenta muito para substratos mais hidrofóbicos, como o Bz₂O, sendo que a reação de hidrólise neste meio micelar é inibida aproximadamente cem vezes (Figura 14). No caso da reação de hidrólise do DNPO em presença de dodecilsulfato de sódio, uma inibição de aproximadamente trezentas vezes foi observada (Figura 16), sendo que inclusive na menor concentração de surfactante utilizada o efeito inibitório já atingiu um máximo.

Em resumo, tem-se que a inibição observada depende da concentração de detergente e da natureza do substrato, indicando que além do efeito de partição do substrato entre a fase aquosa e a pseudofase micelar se observa um efeito intrínseco sobre a constante de velocidade.

Um outro aspecto extremamente relevante é a observação de inibição das reações de hidrólise, de todos os substratos estudados, mesmo quando a concentração do surfactante é menor do que a cmc (cmc para o SDS é igual a $7,5 \times 10^{-3}$ M).

Tabela 6. Constante de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDS, pH 8,99, a 25°C.

[SDS]	$10^4 k_{obs}, s^{-1}$
0,00	8,09
0,01	6,39
0,02	4,48
0,03	3,29
0,04	2,60
0,05	2,16
0,06	1,88
0,07	1,65
0,08	1,51
0,09	1,33
0,10	1,25

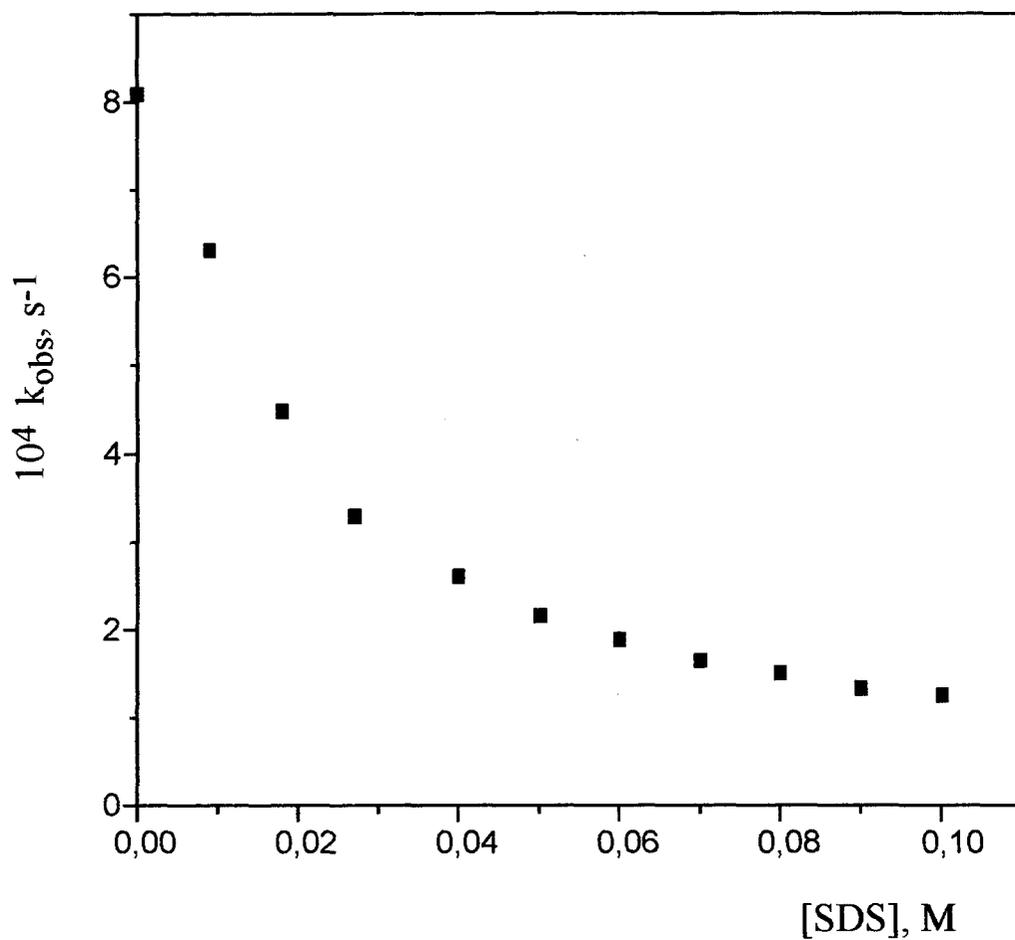


Figura 12. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 8,99, a 25°C.

Tabela 7. Constante de velocidade, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDS, pH 10,17, 25°C.

[SDS], M	$10^3 k_{obs}$, s ⁻¹
0,00	11,51
0,01	9,79
0,02	5,98
0,03	8,16
0,04	6,74
0,05	6,30
0,07	5,75
0,08	5,27
0,09	5,04
0,10	4,68
0,12	4,52
0,14	4,40
0,16	4,10
0,18	4,11
0,20	4,07

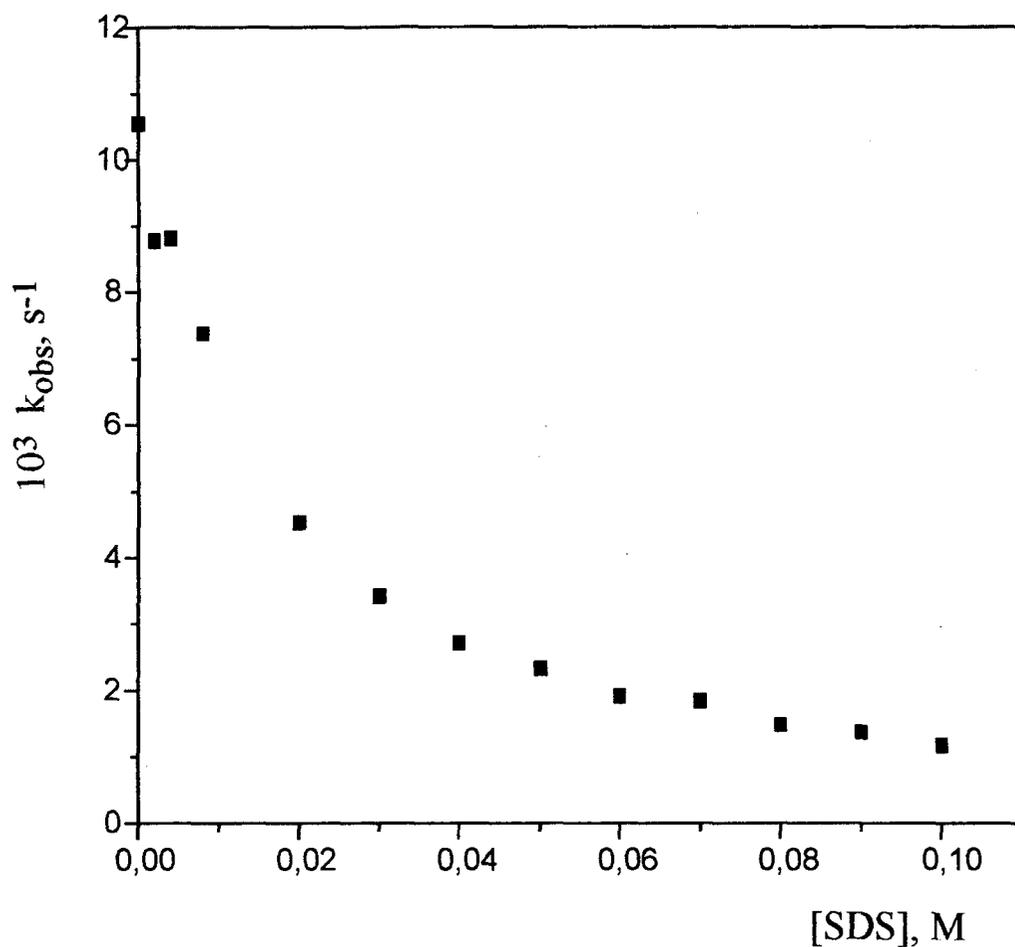


Figura 13. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 10,17, a 25°C.

Tabela 8. Contantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDS, pH 9,09, a 25°C.

[SDS], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
0,00	7.31
0.003	5.90
0.004	5.74
0.006	4.85
0.008	2.00
0.01	0.76
0.02	0.39
0.03	0.21
0.04	0.16
0.05	0.09
0.06	0.09
0.10	0.06

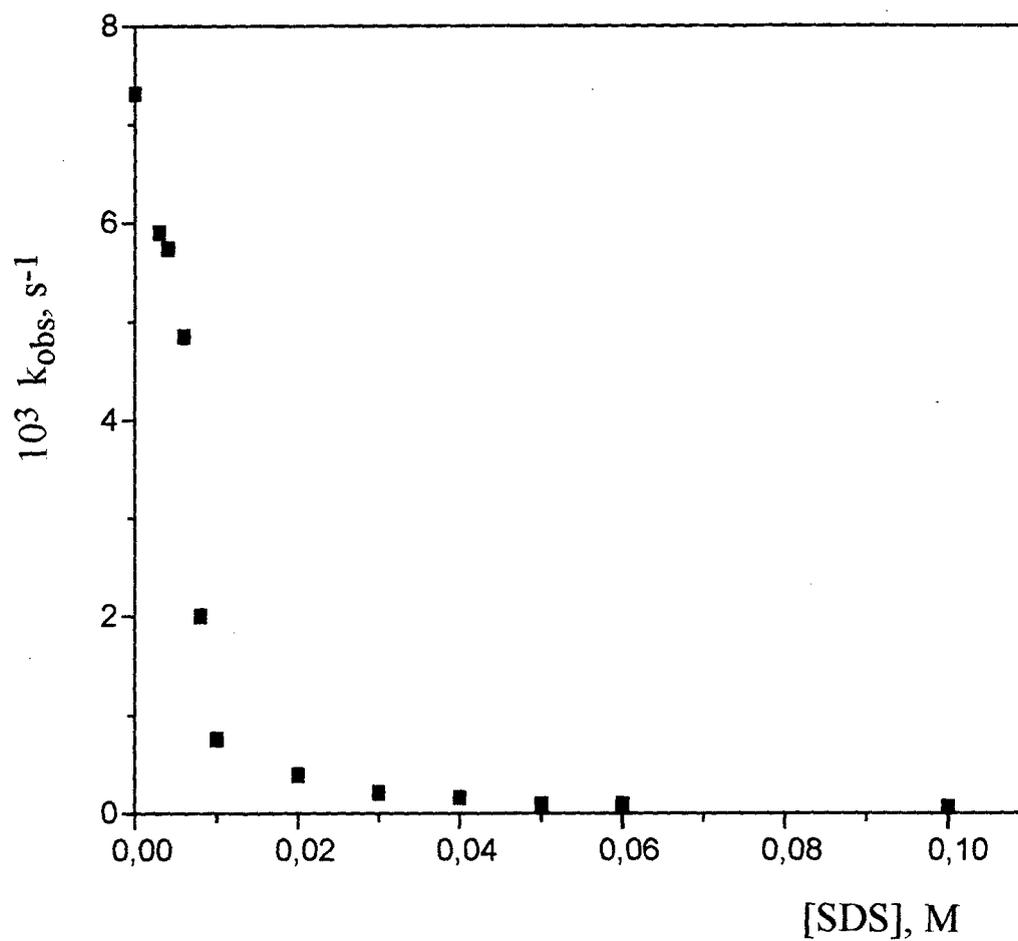


Figura 14. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,09, a 25°C.

Tabela 9. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDS, pH 9,58, a 25°C.

[SDS]	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,00	14,57
0,002	13,35
0,003	13,35
0,004	13,89
0,005	12,42
0,008	8,47
0,01	1,53
0,02	0,44
0,03	0,30
0,04	0,21
0,06	0,15
0,08	0,12
0,10	0,10

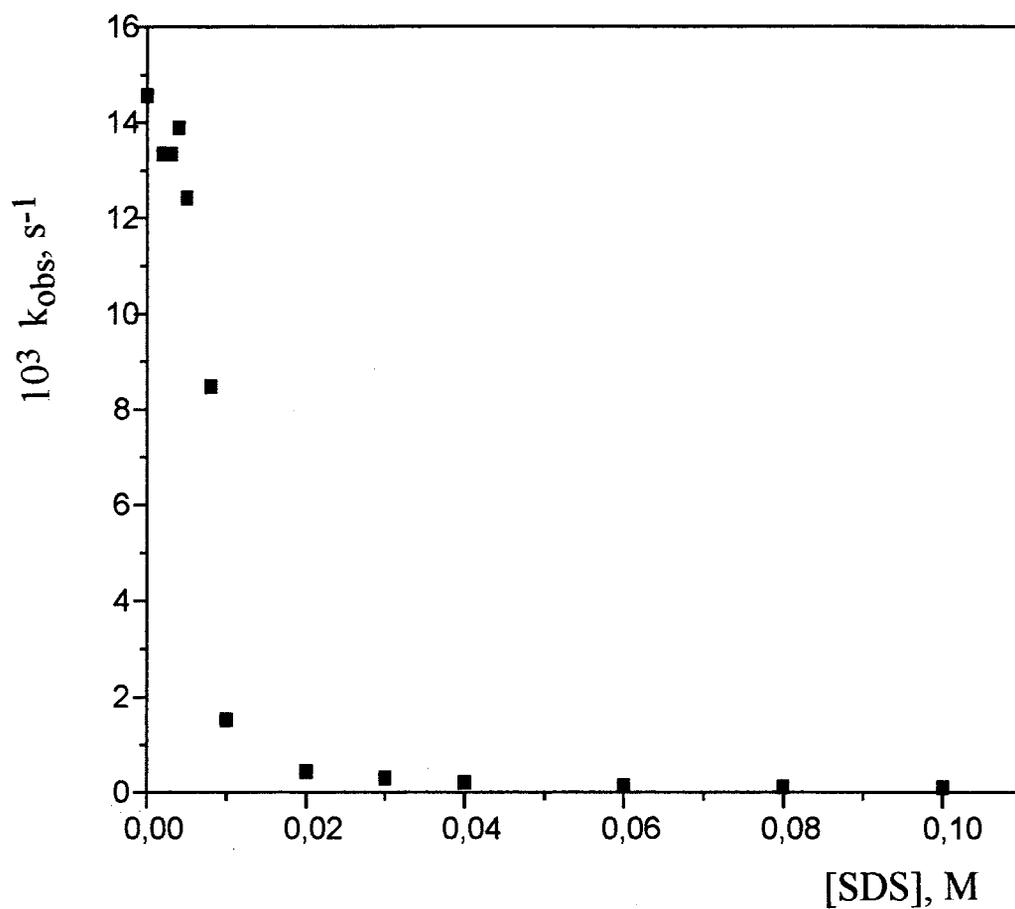


Figura 15. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,58, a 25°C.

Tabela 10. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDS, pH 9,62, 25°C.

[SDS], M	$10^6 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,00	1000,00
0,03	2,95
0,06	2,93
0,09	2,68
0,12	2,78
0,15	3,14

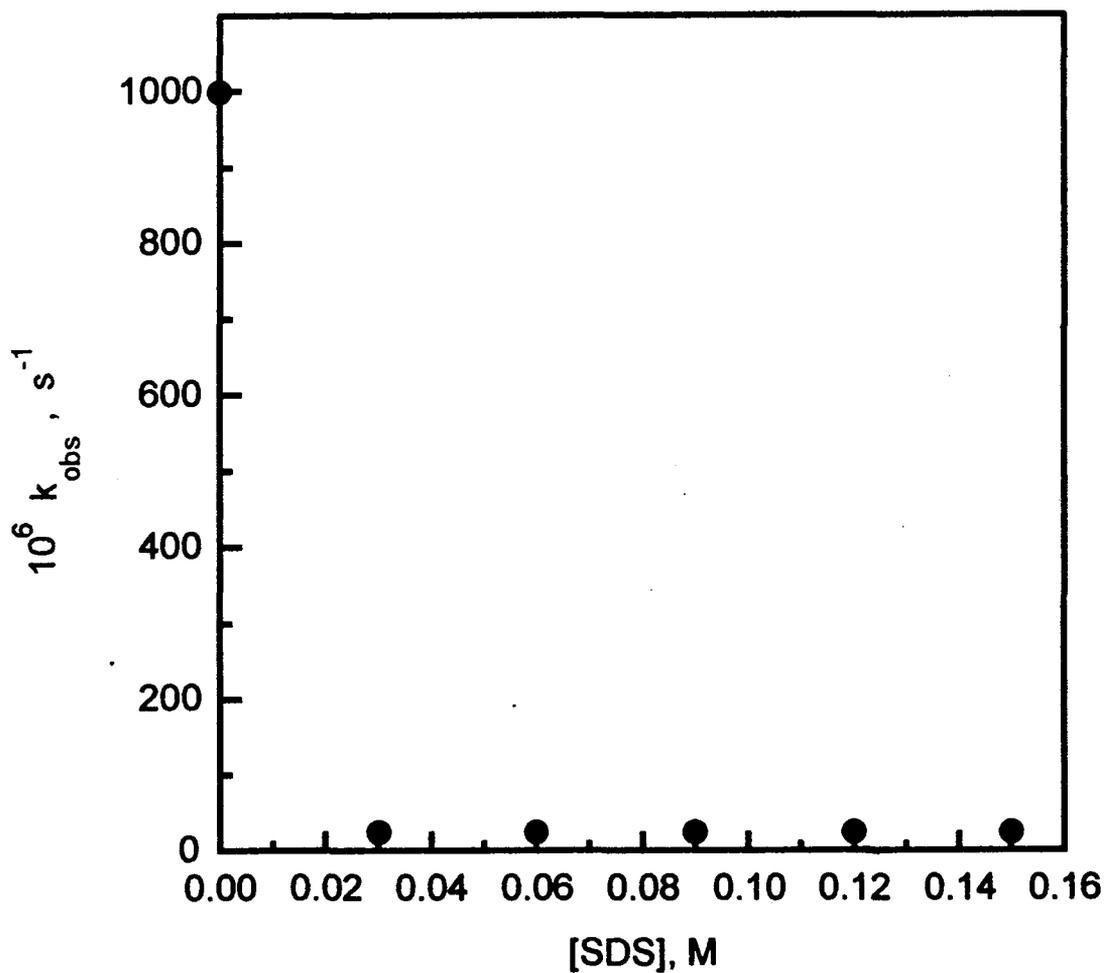


Figura 16. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,62, a 25°C.

5.3.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE DODECANOATO DE SÓDIO.

De forma semelhante aos estudos com SDS, foi verificado o efeito do surfactante dodecanoato de sódio sobre a velocidade das reações de hidrólise dos substratos DNPA, Bz₂O e DNPO. Estas reações foram estudadas espectrofotometricamente em soluções aquosas, na ausência e na presença de SDOD, em diferentes concentrações, usando borato de sódio 0,01M como tampão.

Em geral, os dados foram obtidos sempre em pH acima de 8,9, principalmente devido ao fato do SDOD ser insolúvel em meio aquoso, se o pH do meio for inferior a 8,9.

Nas Tabelas de 11 a 15, estão contidos os resultados de constante de velocidade observada, para a reação de hidrólise do DNPA, em diferentes concentrações de SDOD. Como pode ser observado nas Figuras de 17 a 21, a dependência da constante de velocidade observada com a concentração de dodecanoato de sódio é função do pH da solução. Em valores de pH menores que 9,5 (Figuras 17 e 18), observa-se um aumento no valor da constante de velocidade observada, ou seja, um efeito catalítico, à medida que se aumenta a concentração de SDOD. Este efeito catalítico só foi observado quando a concentração de SDOD estava acima da cmc, ou seja, acima de $2,48 \times 10^{-2}$ M. Quando a concentração de SDOD está abaixo da cmc observa-se um decréscimo na constante de velocidade observada, passando por um mínimo quando a concentração de SDOD atinge a cmc. Para os experimentos realizados a valores de pH maiores que 9,5 observa-se um efeito inibitório em toda a faixa de concentrações de SDOD estudada (Figuras 20 e 21).

Nas Tabelas de 16 a 18, temos os resultados de constante de velocidade para a reação de hidrólise do Bz₂O, em diferentes concentrações de SDOD, e em diferentes pH. O efeito é qualitativamente semelhante ao observado para o DNPA, mostrando que a variação da constante de velocidade depende da [SDOD] e do pH da solução. Para valores de pH maiores que 9,5 observa-se inibição

(Figura 24), sendo que para valores de pH menores que 9,5 temos inibição quando $[SDOD] < cmc$ e catálise quando a concentração de surfactante é maior que a concentração micelar crítica (Figuras 22 e 23).

Os resultados obtidos de constante de velocidade, para a reação de hidrólise do DNPO, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,07, estão na tabela 19. Para o substrato DNPO observa-se, conforme Figura 25, um patamar no gráfico de constante de velocidade observada em diferentes concentrações de SDOD, em pH 9,07. Neste pH, a reação de hidrólise do DNPO na presença de SDOD é cerca de trezentas vezes mais rápida do que na presença de SDS.

5.3.3. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE MISTURAS DE SURFACTANTES : SDOD/SDS

Para comparar de forma quantitativa o efeito catalítico de micelas formadas por dodecanoato de sódio frente às de dodecilsulfato de sódio, sobre as reações de hidrólise do DNPA, Bz₂O e DNPO, os valores de constante de velocidade observada para estas reações foram obtidos em soluções micelares formadas por misturas de SDS e SDOD (Tabelas 20, 21 e 22, respectivamente, para o DNPA, Bz₂O e DNPO). Em todos os casos manteve-se constante a concentração total de surfactante, de forma que $[SDS] + [SDOD]$ igual a 0,1M.

A Figura 26 mostra que a constante de velocidade observada para a reação de hidrólise do DNPA, neste sistema, aumenta aproximadamente dez vezes com o aumento da fração molar de SDOD. Quando o substrato é o Bz₂O (Figura 27), tem-se um aumento de aproximadamente cem vezes na constante de velocidade observada. Para o DNPO este aumento é de aproximadamente trezentas vezes (Figura 28).

Tabela 11. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 8,97, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{obs}$, s ⁻¹
0,00	0,82
0,004	0,43
0,008	0,44
0,012	0,33
0,016	0,32
0,02	0,33
0,04	0,99
0,06	1,36
0,08	1,56
0,10	1,70
0,12	1,81
0,14	1,88
0,16	2,01
0,18	1,99
0,20	2,01

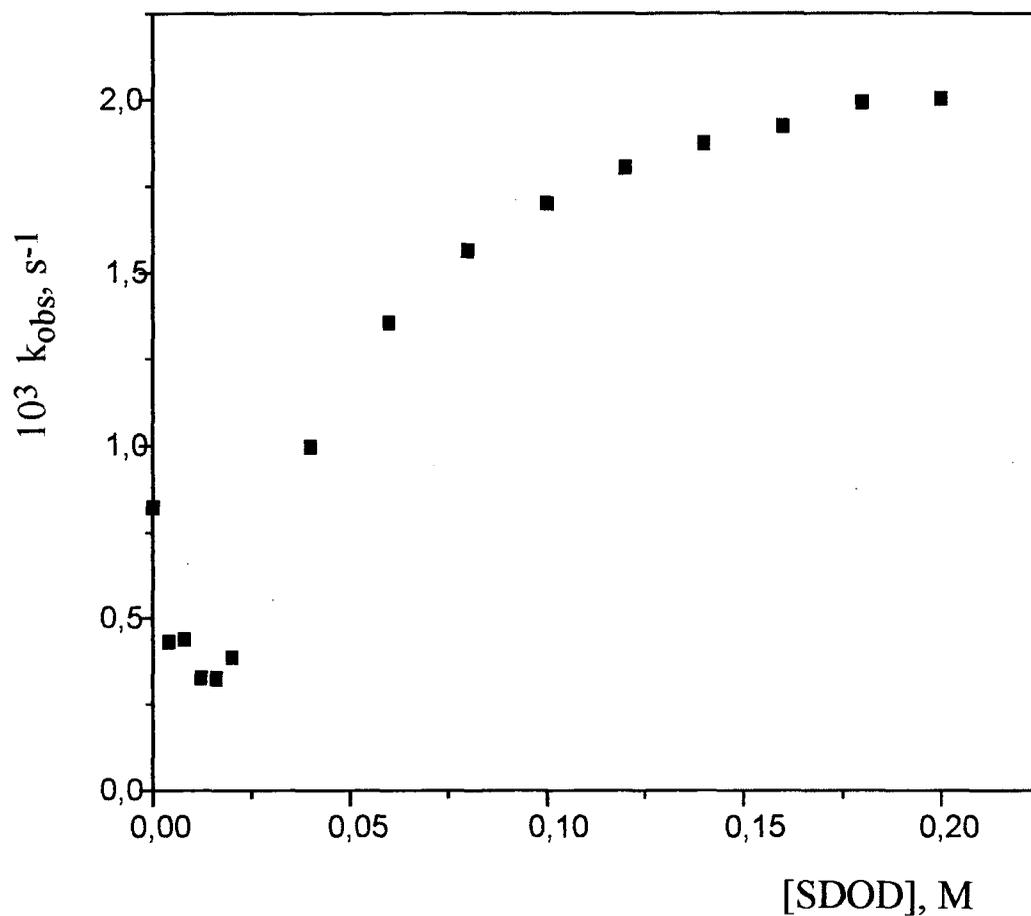


Figura 17. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 8,97, a 25°C.

Tabela 12. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,18, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹
0,00	1,72
0,02	0,97
0,03	1,18
0,04	1,37
0,05	1,57
0,06	1,67
0,08	1,88
0,10	1,90
0,14	2,06
0,16	2,09
0,18	2,15
0,20	2,21

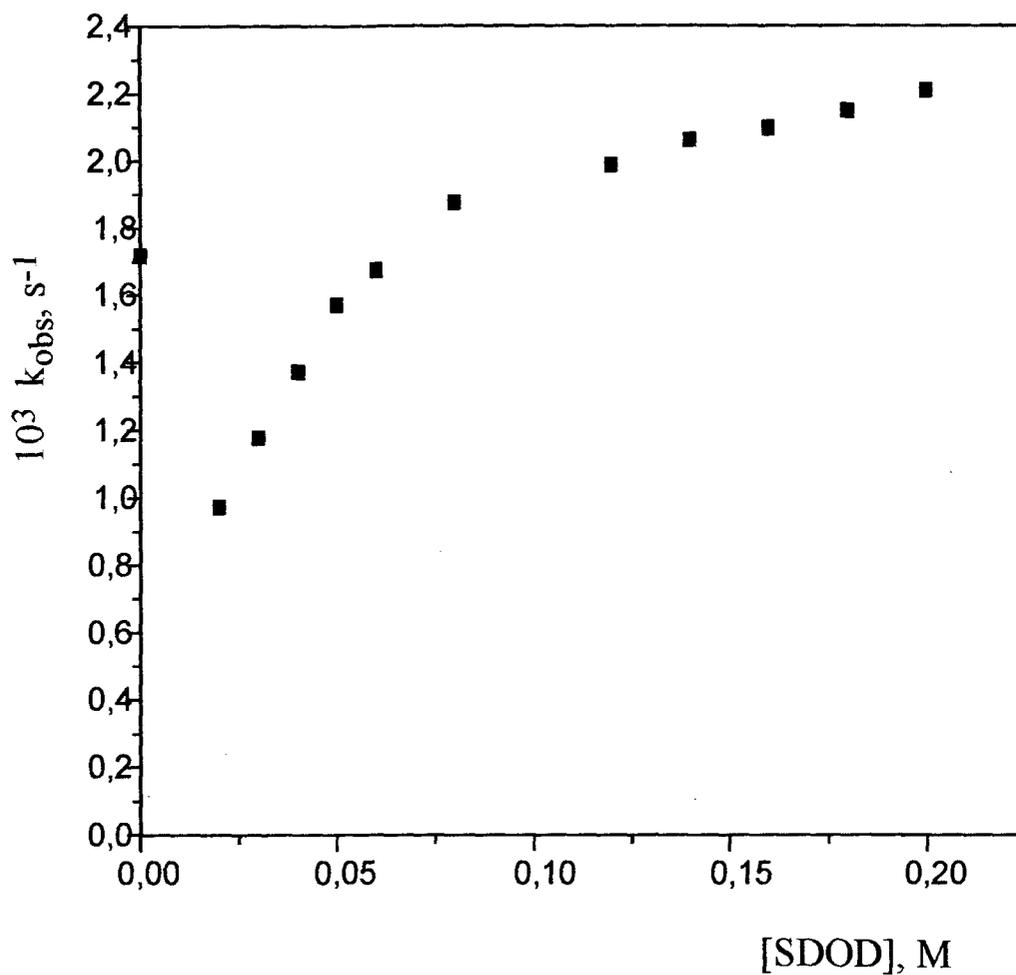


Figura 18. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,18, a 25°C.

Tabela 13. Constantes de velocidade observada, k_{OBS} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,57, 25°C

[SDOD], M	$10^3 k_{\text{OBS}}, \text{s}^{-1}$
0,00	2,98
0,01	3,41
0,02	3,08
0,03	2,88
0,04	2,85
0,05	2,96
0,08	2,82
0,16	2,70
0,20	2,75

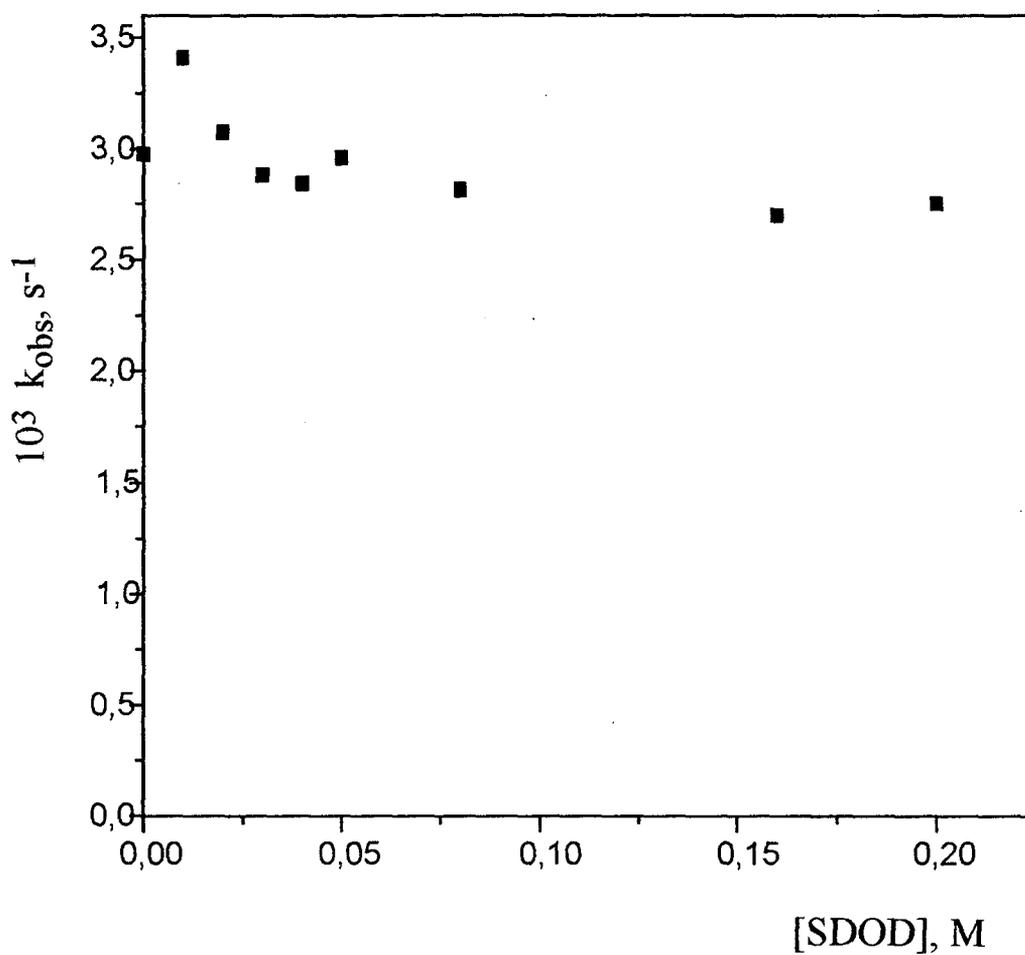


Figura 19. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,57, a 25°C.

Tabela 14. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,99, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹
0,00	7,47
0,01	6,59
0,02	5,19
0,04	4,77
0,05	4,29
0,08	4,21
0,12	3,79
0,16	3,61
0,20	3,21

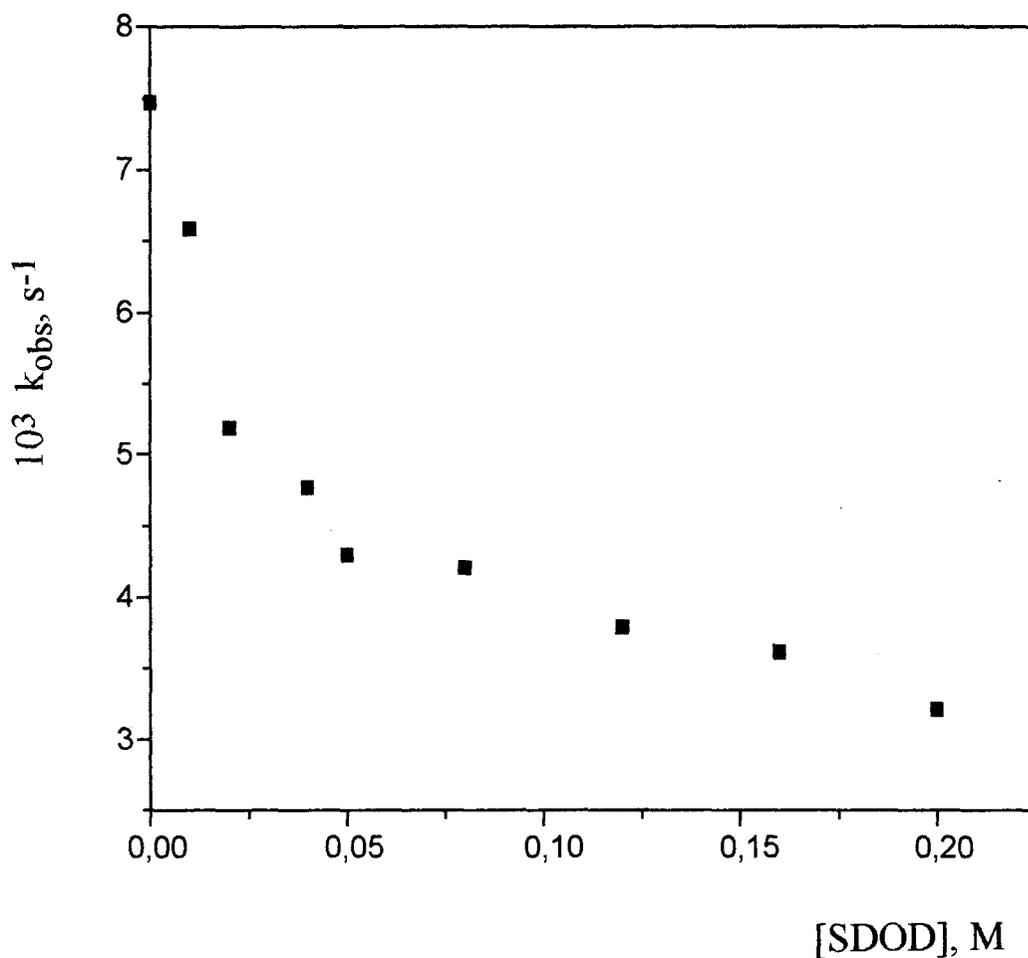


Figura 20. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,99, a 25°C.

Tabela 15. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 10,17, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
0,00	11,51
0,01	9,79
0,03	8,16
0,04	6,74
0,05	6,30
0,07	5,75
0,08	5,27
0,09	5,04
0,10	4,68
0,12	4,52
0,14	4,40
0,16	4,09
0,18	4,11
0,20	4,07

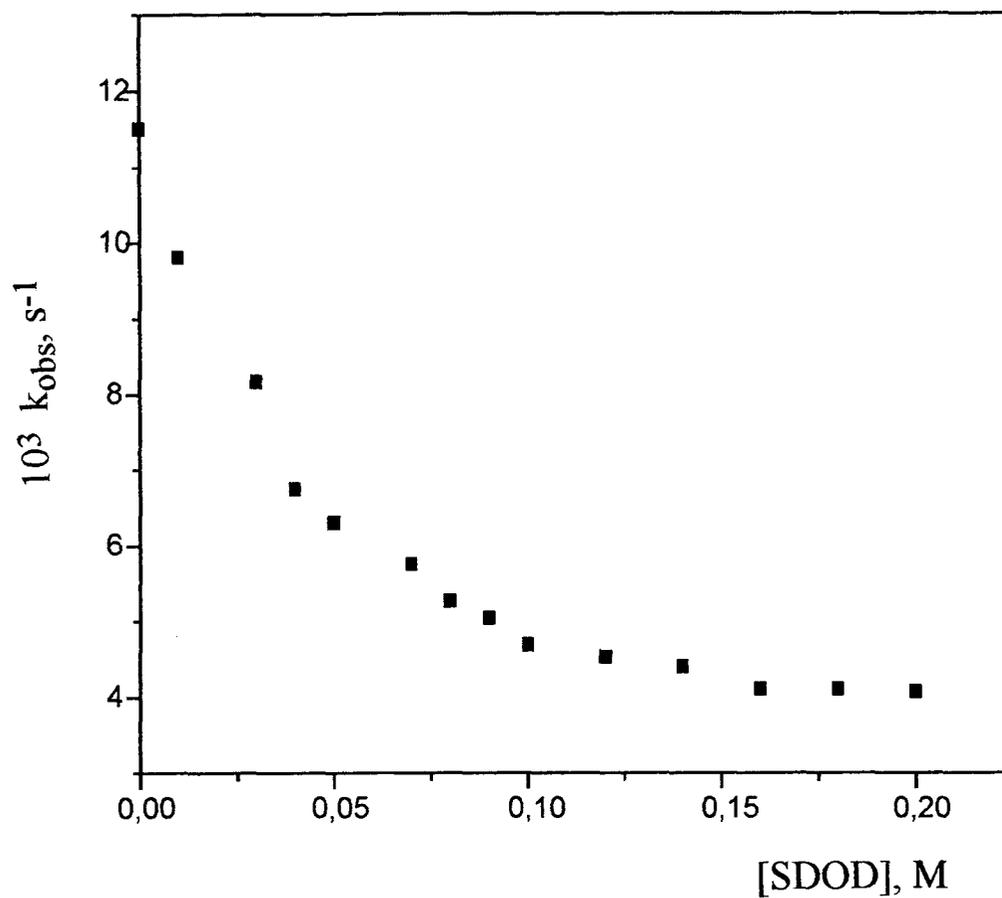


Figura 21. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 10,17, a 25°C.

Tabela 16. Constantes de velocidade observada para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDOD, pH 8,99, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,00	4,63
0,01	3,11
0,02	2,65
0,04	5,98
0,05	6,31
0,08	6,89
0,10	6,75
0,12	6,52
0,16	6,85
0,20	7,17

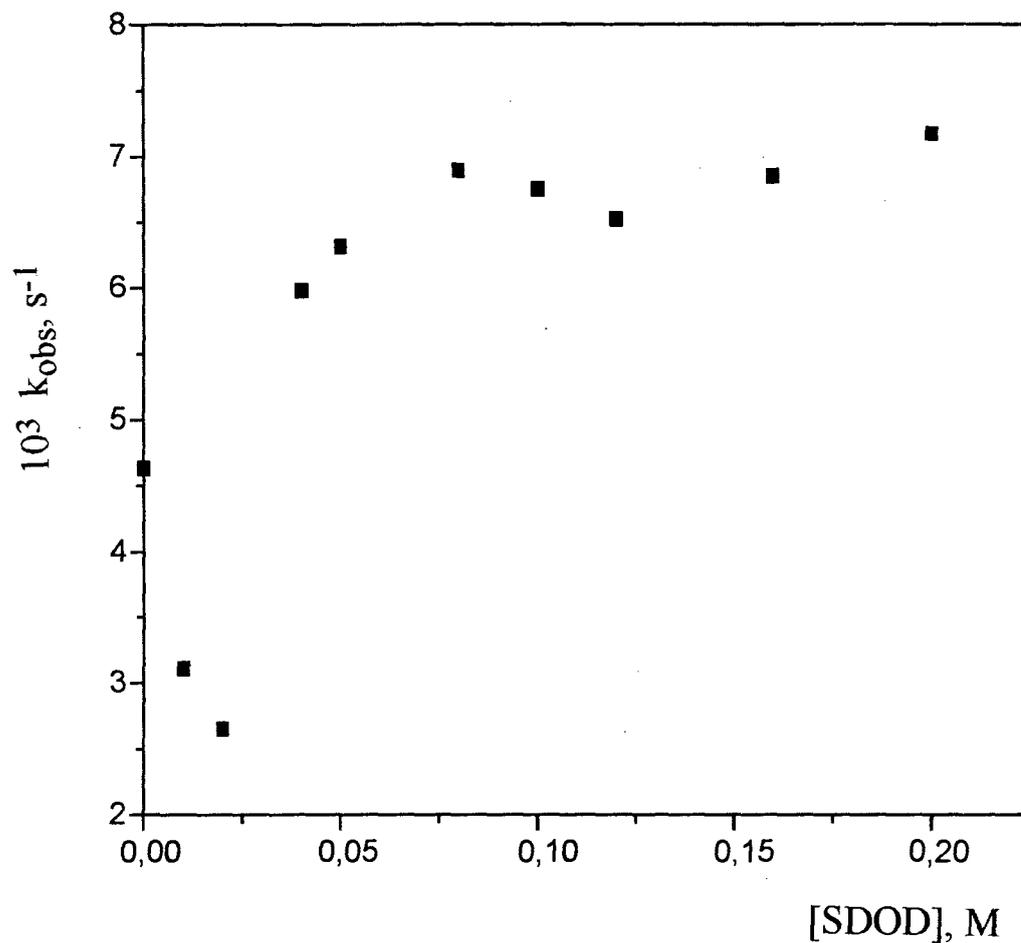


Figura 22. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, pH 8,99, a 25°C.

Tabela 17. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,11, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹
0,00	6,54
0,01	4,68
0,02	3,75
0,03	5,89
0,04	6,08
0,05	6,26
0,06	6,30
0,08	6,45
0,10	6,62
0,12	6,65
0,16	7,03
0,20	7,18

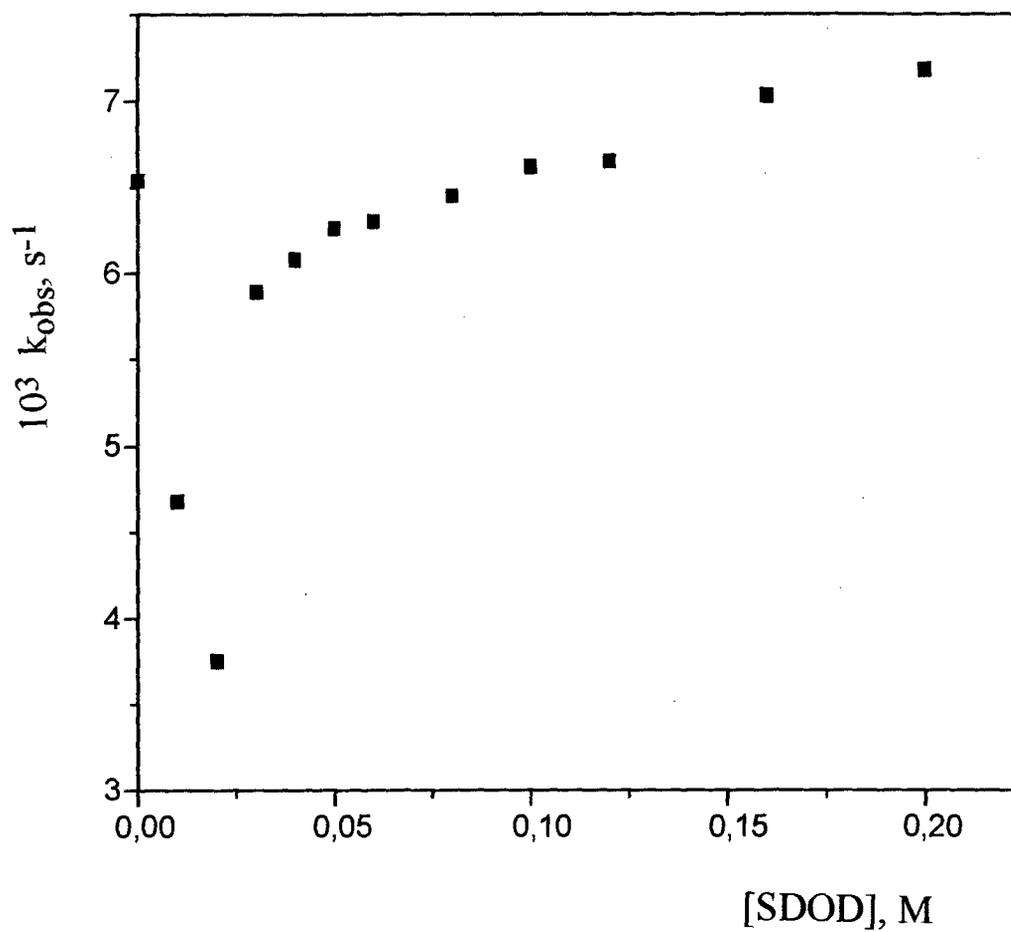


Figura 23. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,11, a 25°C.

Tabela 18. Constantes de velocidade para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,63, 25°C.

[SDOD], M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,00	14,61
0,008	12,43
0,015	10,75
0,02	9,29
0,03	6,79
0,04	6,59
0,05	6,21
0,06	6,44
0,08	6,55
0,09	6,63
0,11	6,62
0,12	6,75
0,14	6,91
0,15	6,69

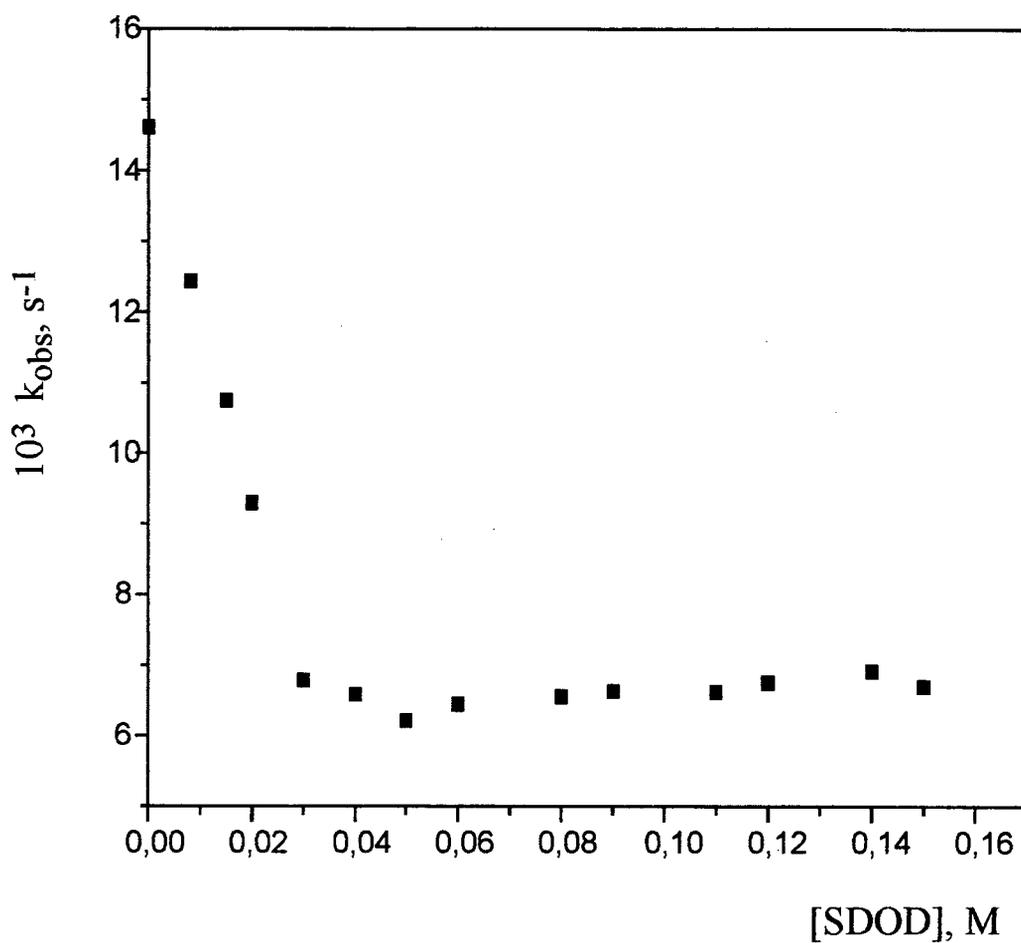


Figura 24. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,63, a 25°C.

Tabela 19. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em diferentes concentrações de SDOD, pH 9,07, 25°C.

[SDOD], M	$10^4 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹
0,04	2,57
0,06	2,92
0,08	2,60
0,09	2,67
0,10	2,88
0,12	2,31
0,15	2,87
0,16	2,93
0,18	2,71

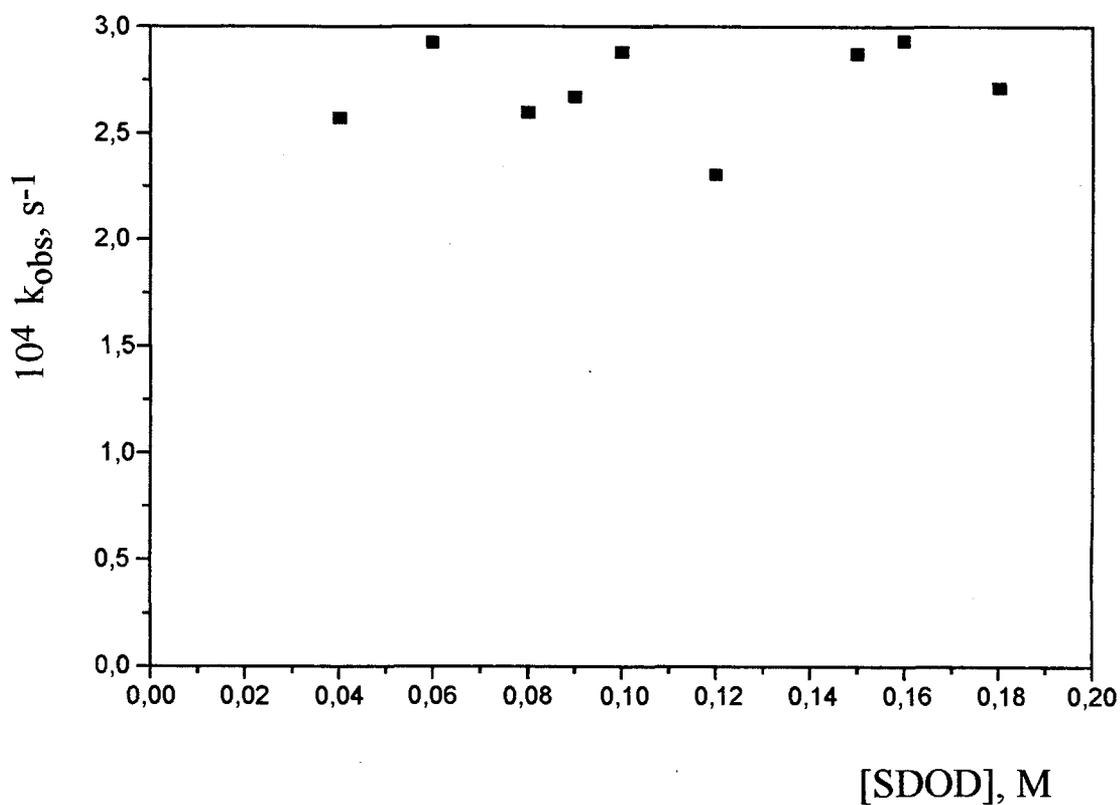


Figura 25. Efeito da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila, em 0,01 M de borato de sódio, pH 9,07, 25°C.

Tabela 20. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila em misturas de SDS e SDOD a diferentes frações molares de SDOD, pH 8,99, 25° C.

χ SDOD	$10^4 k_{obs}, s^{-1}$
0,0	1,75
0,1	2,97
0,2	3,98
0,3	5,12
0,4	6,61
0,5	8,22
0,6	9,74
0,7	11,65
0,8	13,39
0,9	15,63
1,0	18,82

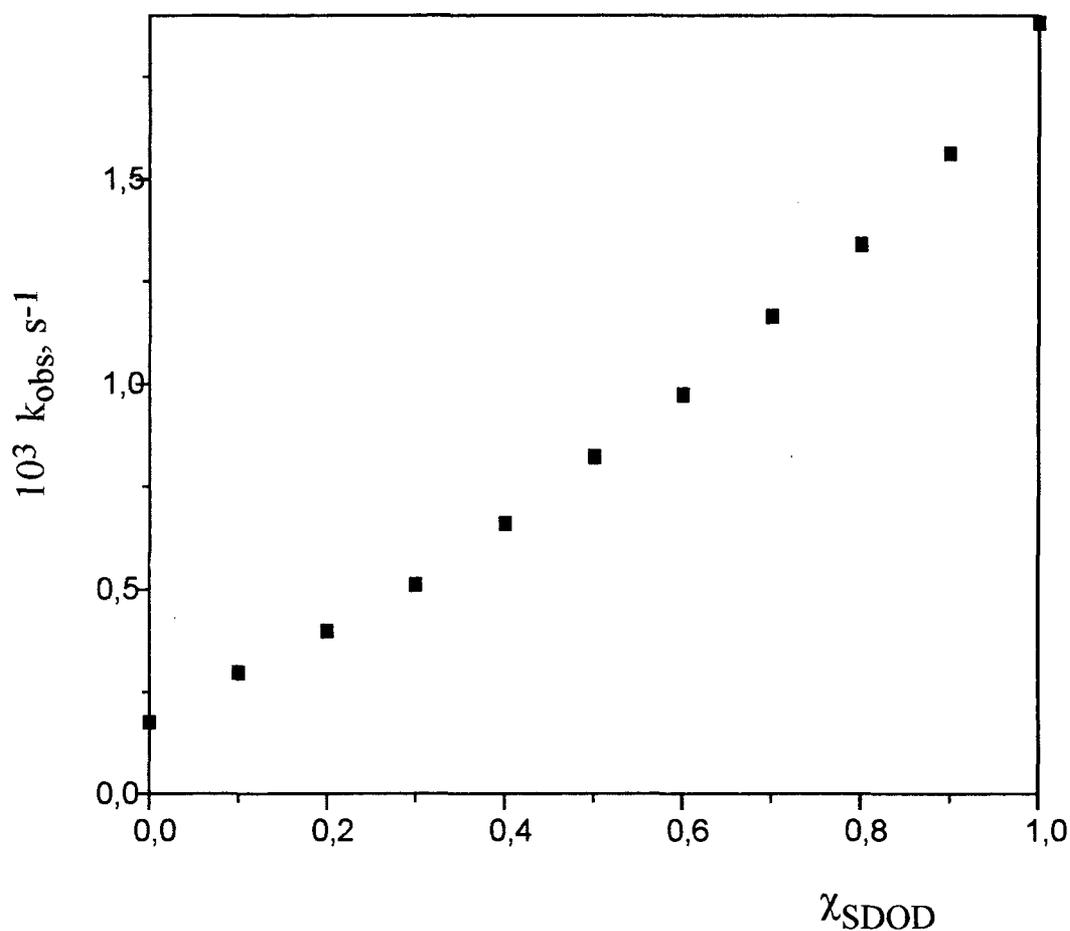


Figura 26. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[SDS] + [SDOD] = 0,1M$), sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para as reações de hidrólises do acetato de 2,4-dinitrofenila, $pH = 8,99$, a $25^\circ C$.

Tabela 21. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico em misturas de SDS e SDOD a diferentes frações molares de SDOD, pH 9,09, 25°C.

χ SDOD	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,0	0,06
0,1	0,55
0,2	1,09
0,3	1,61
0,4	2,07
0,5	2,99
0,6	3,29
0,7	4,01
0,8	4,91
0,9	5,55
1,0	6,16

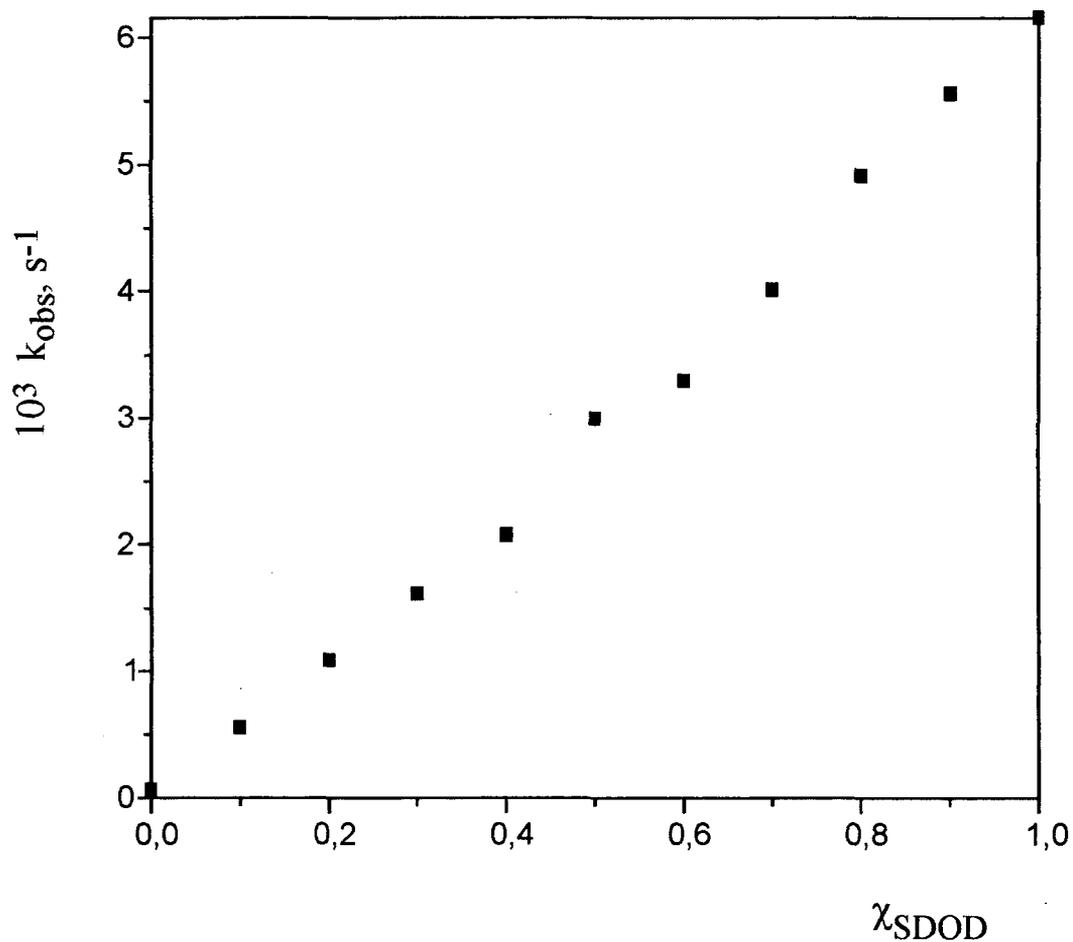


Figura 27. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[SDS] + [SDOD] = 0,1M$), sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para as reações de hidrólises do anidrido benzóico, pH 9,09, a 25°C.

Tabela 22. Constantes de velocidade observada, k_{obs} , para a reação de hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila em misturas de SDS e SDOD a diferentes frações molares de SDOD, pH 9,07, 25°C.

χ_{SDOD}	$10^4 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,0	0,01
0,1	0,02
0,2	0,58
0,3	0,94
0,4	1,28
0,5	1,48
0,6	1,63
0,8	2,18
0,9	2,71
1,0	2,88

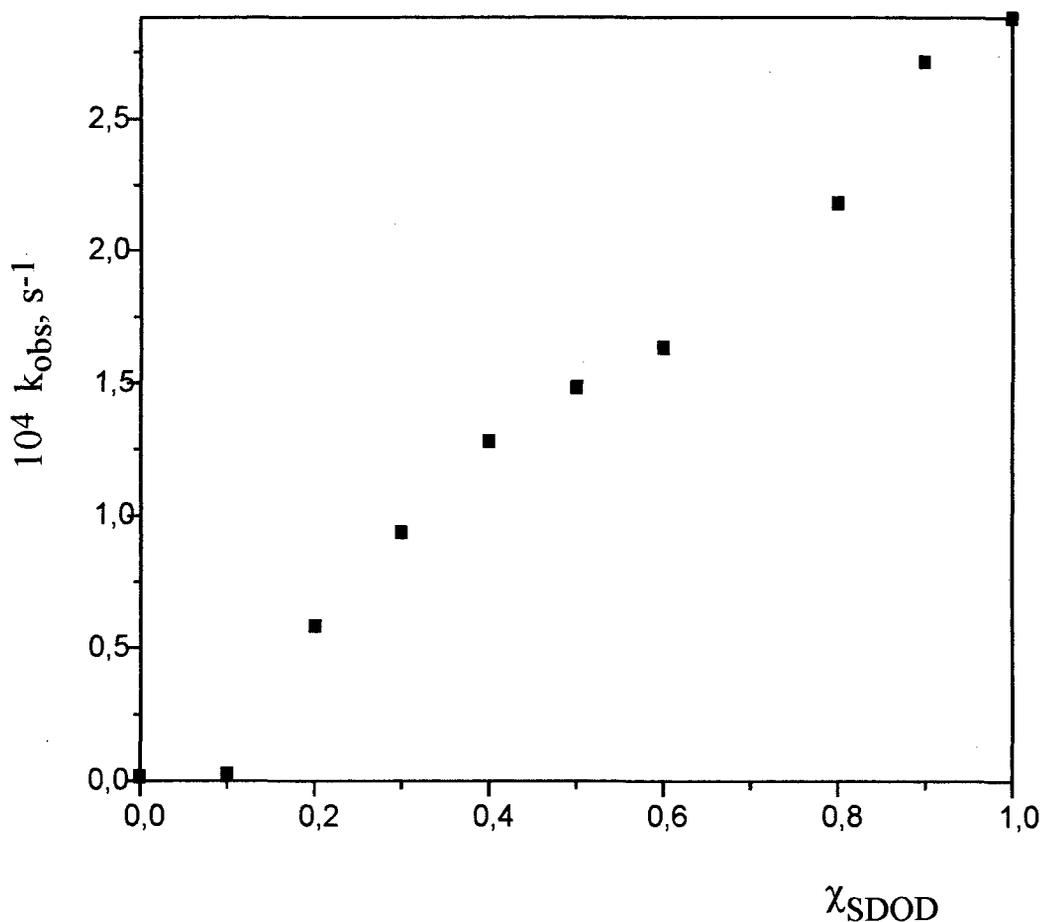
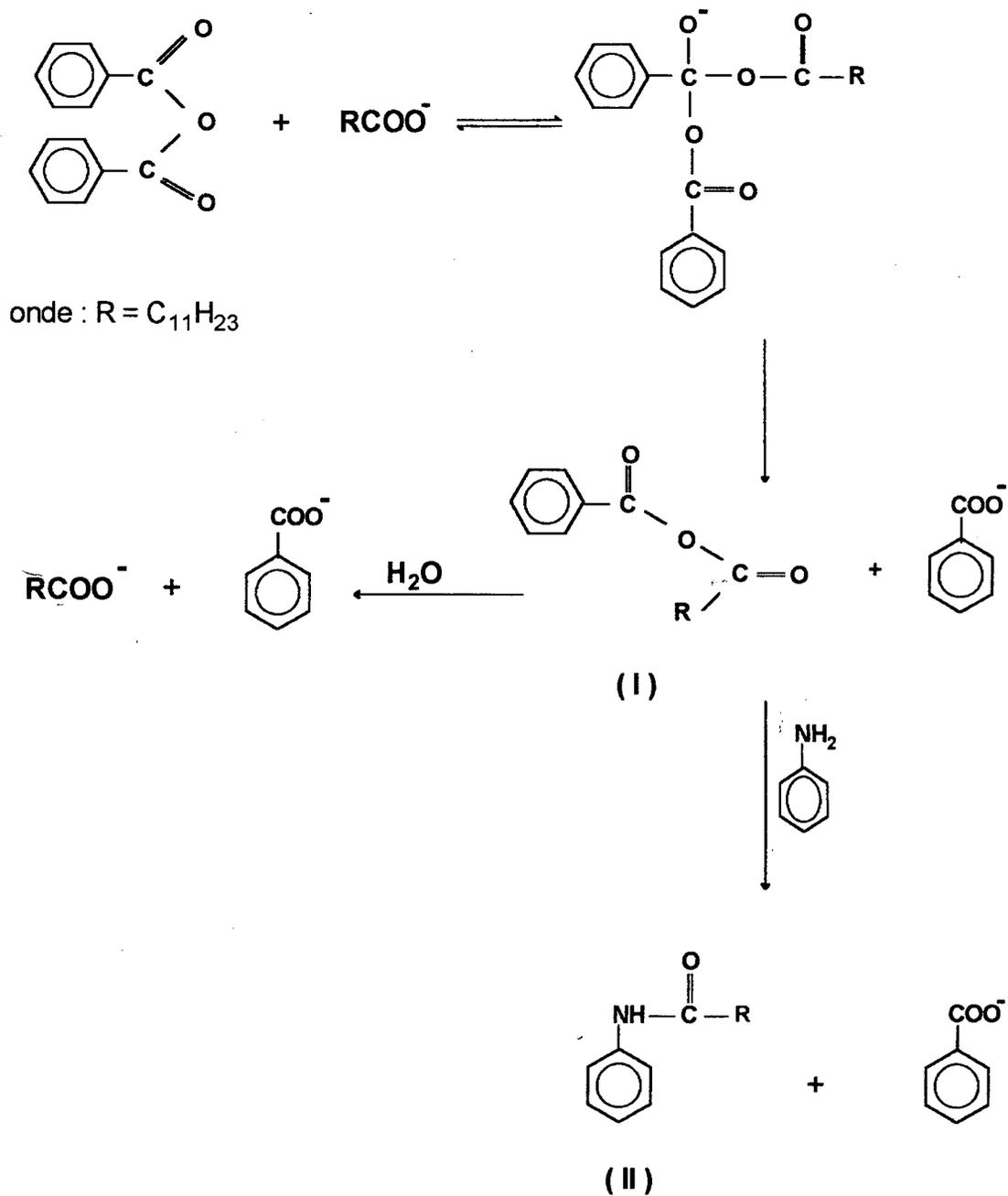


Figura 28. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[SDS] + [SDOD] = 0,1M$), sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , para as reações de hidrólises do octanoato de 2,4-dinitrofenila, $pH = 9,07$, a $25^{\circ}C$.

5.4. ESTUDO DA ROTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ANIDRIDO BENZÓICO NA PRESENÇA DE SDOD.

Na tentativa de se conhecer o caminho mecanístico seguido pela reação de hidrólise básica do Bz_2O , quando em solução micelar formada por SDOD, o intermediário desta reação, o anidrido lauril benzóico (anidrido I), foi interceptado quimicamente por sua reação com anilina, formando a dodecanoilfenilamida (composto II), conforme esquema 9. A dodecanoilfenilamida foi detectada por cromatografia líquida de alta pressão, através de comparação dos resultados de tempo de retenção entre a amostra e os padrões (Tabela 23), conforme descrito no item 4.2.8. Foi confirmada assim, a presença do anidrido lauril benzóico, evidenciando então que o mecanismo seguido pelos íons dodecanoato responsáveis pela catálise observada é o de catálise nucleofílica.



Esquema 9.

Tabela 23. Valores de tempo de retenção para os padrões e para a amostra injetada no HPLC

substâncias injetadas no HPLC	Tempo de retenção ^(a) (minutos)	área dos picos	altura dos picos
[anilina], 10 ⁻³ M (em metanol)	2,62	137761	1378
dodecanoil fenil amida 10 ⁻³ M (em metanol)	3,40	276789	2181
amostra (preparada conforme item 4.2.8)	2,62	374587	1443
	2,91	290120	1118
	3,39	206643	770

(a) vazão da bomba 1 ml / min

6. DISCUSSÃO.

6.1. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS).

As inibições, para as reações de hidrólises dos substratos DNPA, Bz₂O e DNPO, observadas experimentalmente na presença de dodecilsulfato de sódio, nos diferentes valores de pH estudados, são consistentes com a previsão teórica do modelo da pseudofase²⁴ (Esquema 2). Este modelo considera a micela como fase separada da solução, e que os reagentes, se distribuem, então, em duas fases : fase aquosa e pseudofase micelar. Considera, também, que os íons hidróxidos são grandemente excluídos da superfície de micelas aniônicas.

A constante de velocidade observada, para uma reação bimolecular, segundo o modelo da pseudofase, é dada pela soma da contribuição da reação que ocorre na fase aquosa e na pseudofase micelar. A equação matemática proposta para o ajuste teórico dos dados de k_{obs} , obtidos experimentalmente, para a hidrólise dos substratos estudados em meio micelar de SDS, é dada pela equação 20, onde

$$k_{obs} = \frac{k'_w + k'_m K_S [SDS_m]}{1 + K_S [SDS_m]} \quad (20)$$

k'_w e k'_m são os valores de constantes de velocidade de primeira ordem na fase aquosa e pseudofase micelar, respectivamente; K_S é a constante de ligação do substrato na micela; $[SDS_m]$ é a concentração

de surfactante micelizado, e é dado por $[SDS_m] = [SDS_T] - cmc$ ou seja a concentração total de surfactante menos o valor da concentração micelar crítica.

Para os substratos mais hidrofóbicos como o Bz₂O e o DNPO, os quais incorporam-se quantitativamente na pseudofase micelar, acredita-se que a contribuição de k'_m é pouco significativa. Isto pode ser melhor entendido analisando a equação 21, na qual k'_m é dividido em dois

$$k'_m = k_m^o + k_{OH^-}^m [OH^-] \quad (21)$$

termos, ou seja, a contribuição da hidrólise espontânea dada por k_m^o (constante de velocidade para a hidrólise espontânea na pseudofase micelar), e a contribuição da hidrólise catalisada por íons hidróxidos na superfície micelar, dada por $k_{OH^-}^m$, (constante de velocidade para a hidrólise do substrato catalisada por íons hidróxidos na superfície micelar).

No caso do DNPA, um substrato moderadamente hidrofóbico, é difícil prever, de forma simples, a contribuição de k'_m já que na faixa de concentração de detergente em estudo, temos sempre uma contribuição significativa da reação na fase aquosa. Para os substratos mais hidrofóbicos, como o Bz₂O e DNPO, existe uma pequena reação residual, com valores de k'_m para o DNPO de aproximadamente $2.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, e para o Bz₂O de $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Tabela 24). Estes resultados mostram uma exclusão quase completa dos íons hidróxidos da superfície das micelas formadas por SDS. Assim, para todos os substratos como k'_m é muito pequeno, é possível simplificar a equação 20 não considerando a contribuição dos íons hidróxidos, e a hidrólise espontânea destas reações na superfície micelar de SDS. Neste

caso, a equação 22 permite também o ajuste teórico dos dados cinéticos, para as reações de hidrólises dos diferentes substratos estudados.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k'_w}{1 + K_S [\text{SDS}_m]} \quad (22)$$

O valor de cmc usado para o ajuste teórico dos dados com a equação 20, para o surfactante SDS foi de 0,0075 M, e foi obtido experimentalmente pelo método de condutividade a 25 °C, a pH igual a 8,99, num meio tamponado com borato de sódio 0,01 M.

Os valores de constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa k'_w usados no ajuste dos dados (Tabela 24), são os resultados obtidos experimentalmente na ausência de detergente (Tabela 1 no caso do DNPA e Tabela 3 no caso do Bz₂O). Devido a baixa solubilidade do DNPO em água, os valores de k'_w que se encontram na Tabela 24, para a reação de hidrólise deste substrato na ausência de surfactante, foram estimados a partir dos valores de k'_w do DNPA (Tabela 1), considerando que o DNPO é aproximadamente duas vezes menos reativo que o DNPA. A diferença de reatividade de DNPA e DNPO foi estimada a partir das reações de hidrólises destes substratos em solução aquosa contendo 30% de etanol e 0,001M de hidróxido de potássio.

Usando os valores acima descritos, foi possível calcular as linhas cheias das Figuras 29 e 30, as quais representam os valores teóricos de k_{obs} em função da concentração de SDS, obtidos a partir da equação 20, para as reações de hidrólises do DNPA e Bz₂O, respectivamente. Os melhores resultados teóricos foram conseguidos, com auxílio de um programa computacional, substituindo na equação 20 os valores dos parâmetros que constam na Tabela 24.

Tabela 24. Parâmetros usados nos ajustes dos dados, de constante de velocidades obtidos para as reações de hidrólises do DNPA, Bz₂O e DNPO, em diferentes concentrações de SDS, usando a equação 20, cmc 0,0075M.

	Bz ₂ O	DNPA	DNPO
K _S , M ⁻¹	1000	75 ± 10	3000
10 ³ x k' _w , s ⁻¹	7,3 ^a 14,6 ^b	0,8 ^c 11,5 ^d	1,0
10 ⁵ x k' _m , s ⁻¹	10 ± 1		0,28 ^e ± 0,2

a pH = 9,1

b pH = 9,6

c pH = 9,0

d pH = 10,2

e pH = 9,62

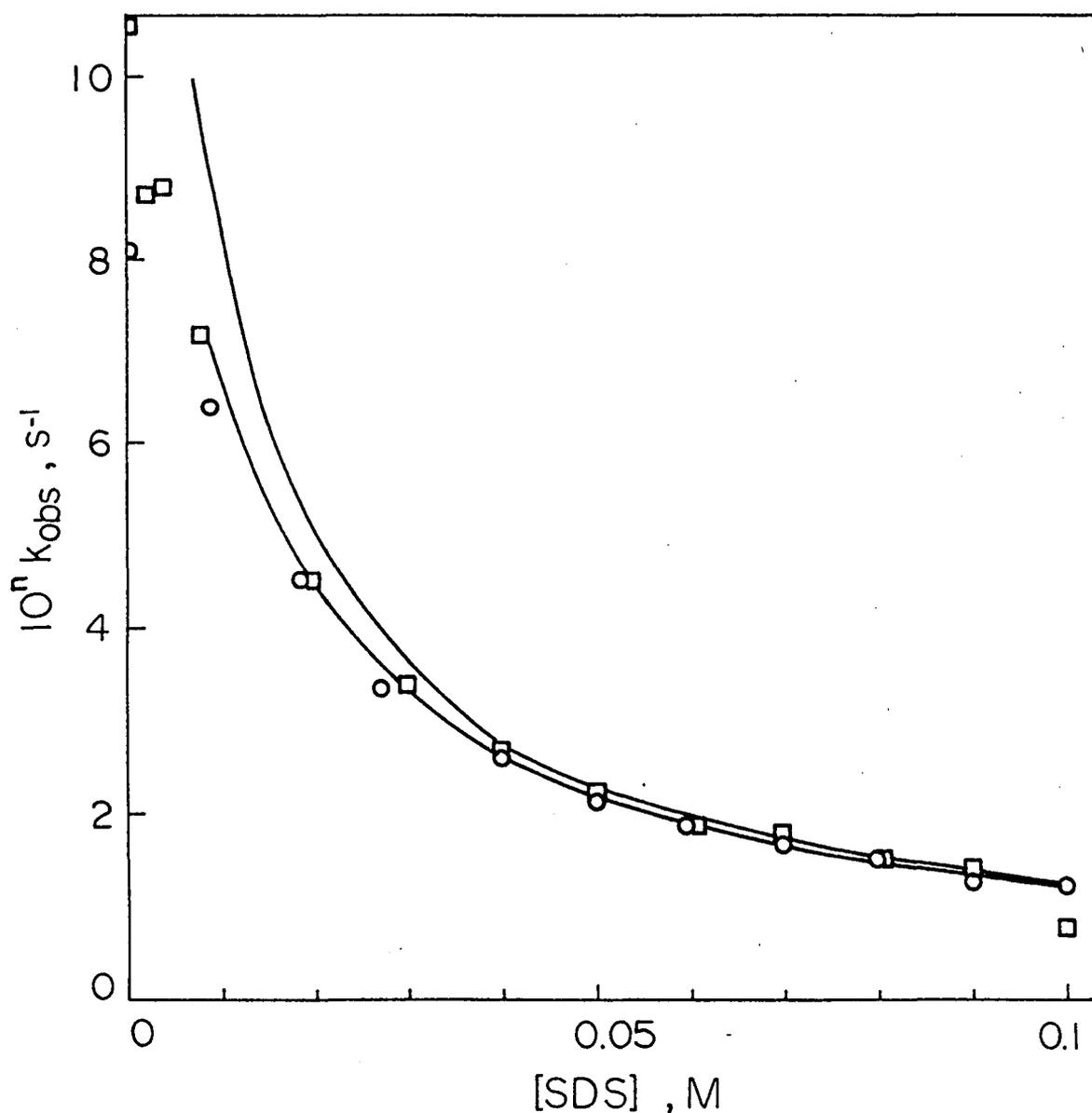


Figura 29. Efeito da variação da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em tampão borato de sódio 0,01M. pH = 8,99 (o), $n = 3$, e pH = 10,17 (□), $n = 4$, a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 20.

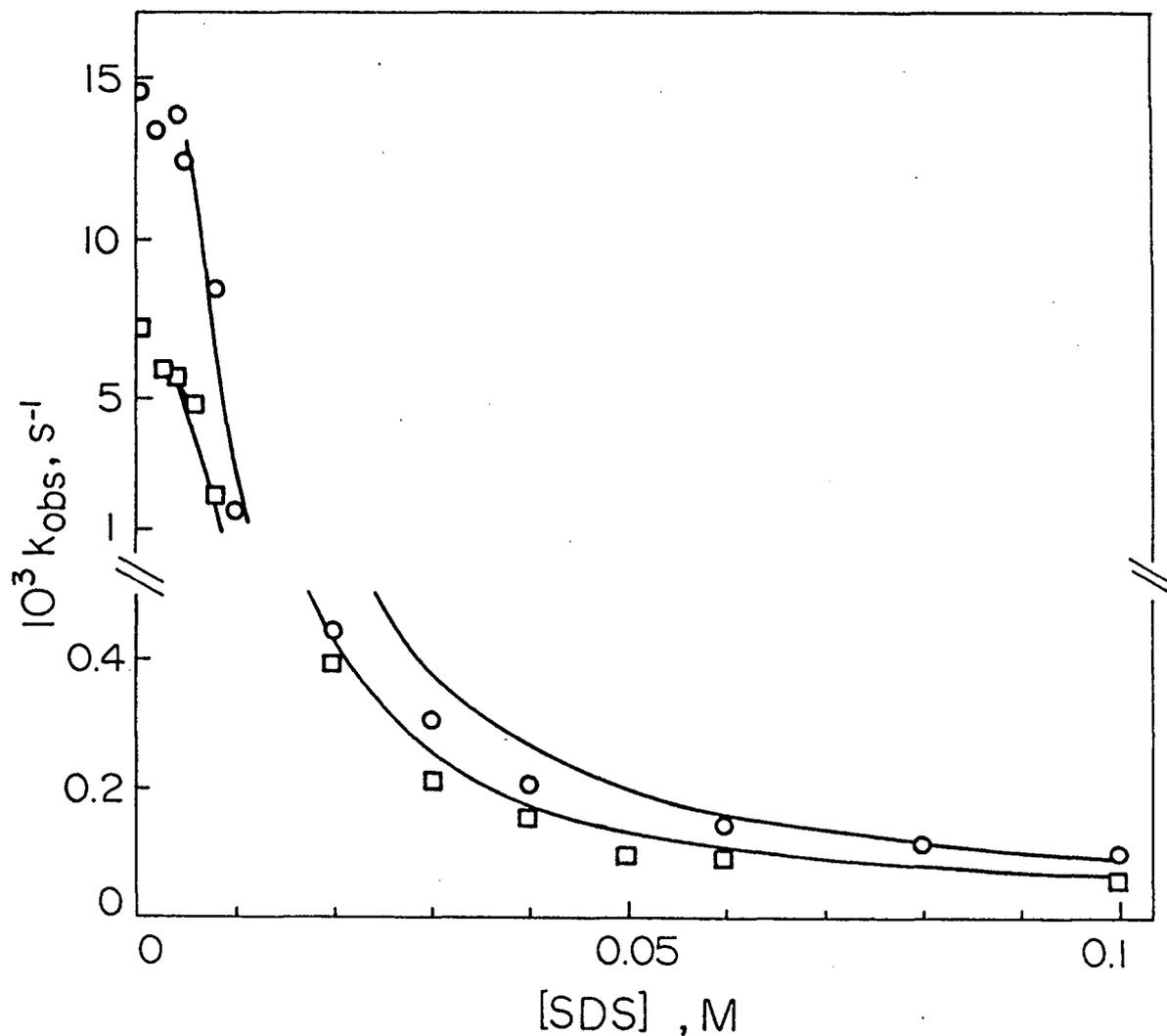


Figura 30. Efeito da variação da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em tampão borato de sódio 0,01M, pH = 9,00 (\square), e a pH = 9,58 (\circ), a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 20.

O valor de K_S usado para o ajuste dos dados, no caso do DNPA, foi de $75 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ (Tabela 24), um valor típico para constante de incorporação, na pseudofase micelar, de um substrato moderadamente hidrofóbico, como é o caso do DNPA. Para o anidrido benzóico e octanoato de 2,4-dinitrofenila os valores de K_S foram de 1000 M^{-1} e 3000 M^{-1} , respectivamente, característicos de substratos hidrofóbicos e totalmente incorporados nas micelas, na faixa de concentrações de surfactante usada nestes experimentos.

Tanto para as reações de hidrólises do DNPA (Figura 29), quanto para as de Bz_2O (Figura 30), os dados obtidos experimentalmente nas diferentes concentrações de SDS acima da cmc, concordam muito bem com os valores de constante de velocidade calculados a partir da equação 20, como pode ser verificado através das linhas cheias das Figuras 29 e 30.

Os valores de constante de velocidade observada, para as reações de hidrólises do DNPA e Bz_2O , diminuem com o aumento da concentração de SDS, mesmo abaixo da cmc, mostrando assim, claramente, que o efeito de pré-micelas é importante, e também afeta o k_{obs} . Para um ajuste completo do perfil de constante de velocidade em função da concentração de surfactante, geralmente se usa a cmc como um parâmetro de ajuste^{19,60,61}, determinando uma concentração micelar crítica cinética que corresponderia a menor concentração de SDS que afeta os dados cinéticos. Usou-se a cmc experimental, apesar de que melhores ajustes podem ser obtidos com $\text{cmc} = 0$. O efeito de pré-micelas será discutido no item 6.5.

No caso do DNPO, basicamente o valor de K_S foi ajustado de forma que permitisse prever uma inibição quantitativa da reação na menor concentração de surfactante utilizada (Tabela 10). De fato, o valor de constante de velocidade de hidrólise determinado nestas condições corresponde provavelmente a contribuição da hidrólise espontânea dada por k_m^0 (constante de velocidade para a hidrólise espontânea na pseudofase micelar).

Assim, os resultados obtidos mostram para substratos mais hidrofóbicos como DNPO e Bz₂O (veja valores de K_S na Tabela 24), inclusive quando a concentração de SDS está muito acima da cmc, que a constante de velocidade observada tem um valor muito pequeno, mas finito. Este fato experimental indica que existe uma reação residual em micelas de SDS, e que a concentração de íons hidróxidos na superfície micelar é muito pequena, mas que estes íons não são totalmente excluídos da superfície destas micelas, conforme já previsto por Bunton e col.⁵⁹.

Esta inibição para as reações de hidrólise básica dos diferentes substratos é consistente com as expectativas teóricas para o efeito de micelas formadas por surfactantes negativamente carregados. De fato, uma micela aniônica, possuindo uma superfície altamente carregada negativamente, repele o íon hidróxido da sua superfície⁵⁹, inibindo consequentemente as reações de hidrólises básicas, pois o substrato incorpora-se cada vez mais à pseudofase micelar, e a contribuição da reação do íon hidróxido na fase aquosa é cada vez menor.

Existe, porém, um fato da maior relevância que normalmente é negligenciado. A diminuição dos valores de k_{obs} pode ser observada, mesmo quando as concentrações de SDS estão abaixo de 0,0075 M, que corresponde a concentração micelar crítica nas condições experimentais deste trabalho. Mostrando, assim, que os surfactantes presentes, mesmo em concentrações abaixo da cmc, participam cineticamente da reação.

Comparando-se as constantes de velocidade, na ausência e na presença de SDS, verifica-se que a maior ou menor inibição depende, fundamentalmente, da hidrofobicidade do substrato, e do pH do meio reacional. Conforme descrito anteriormente observa-se que, para a reação de hidrólise do DNPA, tem-se uma inibição de aproximadamente oito vezes, sendo que esta inibição aumenta muito para substratos mais hidrofóbicos, como o Bz₂O e DNPO, onde os valores de k_{obs} , obtidos em meio aquoso, são aproximadamente cem e trezentas vezes maiores, respectivamente, que os valores de k_{obs} obtidos em meio micelar. Estes resultados podem ser analisados

observando-se o valor da constante de incorporação, K_S , para os diferentes substratos. O valor de K_S , para um determinado substrato, mede o grau de preferência deste substrato pela pseudofase micelar ou fase aquosa. Logo, quanto maior o K_S mais este substrato está incorporado na pseudofase micelar, e a contribuição da reação na fase aquosa é cada vez menor.

Desta maneira, observando os valores de K_S para os substratos estudados (Tabela 24), justifica-se porque a reação de hidrólise do anidrido benzóico mostra uma inibição bem maior, com o aumento da concentração de SDS, que a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, ou seja, o Bz_2O está mais incorporado na pseudofase micelar que o DNPA. Com isso, a contribuição da catálise pelos íons hidróxidos na reação de hidrólise do Bz_2O , na fase aquosa, é cada vez menor.

A maior inibição das reações de hidrólises, para os substratos mais hidrofóbicos, vem mostrar que a razão principal do efeito observado na presença de micelas formadas por SDS, é de compartimentalizar os reagentes, neste caso particular incorporando os substratos orgânicos e excluindo significativamente os íons hidróxidos da superfície micelar.

6.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE DODECANOATO DE SÓDIO (SDOD).

Com o objetivo de tratar teoricamente o efeito catalítico causado pelo surfactante SDOD, sobre a hidrólise dos diferentes substratos estudados, é necessário considerar os diferentes fatores que contribuem para o comportamento observado, tais como: a natureza do grupo de cabeça do SDOD, o pH na superfície da micela aniônica, a forma das

curvas de constante de velocidade observada em função de pH e concentração de surfactante.

Analisando inicialmente os resultados obtidos na ausência de surfactante, temos, então, pelos resultados apresentados nos itens 5.1.1 e 5.1.2, que as velocidades das reações de hidrólises do DNPA e Bz₂O são catalisadas pelo íon acetato ($k_{Ac^-} = 5,1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o DNPA e $k_{Ac^-} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o Bz₂O³⁹). Tem-se também que o mecanismo sugerido para catálise dos íons acetatos sobre as reações de hidrólises do anidrido benzóico e do acetato de 2,4-dinitrofenila tem sido o de catálise nucleofílica.^{39,43}

O efeito do tampão não será considerado para análise já que na concentração usada nos experimentos (0.01 M), o borato de sódio não catalisa estas reações de hidrólise.

Então, considerando a hipótese de que em meio micelar os substratos estão adsorvidos e orientados na superfície das micelas, o SDOD poderia efetivamente catalisar estas reações de hidrólise. O dodecanoato de sódio pode então, formar micelas funcionais, no caso das reações de hidrólise do DNPA e Bz₂O, catalisando assim estas reações através de seus grupos carboxilatos, que estão localizados na superfície destas micelas, formadas por SDOD.

Pode-se então questionar se o mecanismo e o efeito catalítico observado para estas reações na presença de SDOD, seria ou não semelhante aqueles encontrados^{39,43} para as reações de hidrólise catalisadas pelos íons acetato em meio aquoso, para os substratos DNPA e Bz₂O.

Então, na tentativa de se conhecer o caminho mecanístico seguido pelo nucleófilo, grupo carboxilato responsável pela catálise observada para a reação de hidrólise básica do Bz₂O, quando em solução micelar formada por SDOD, o intermediário desta reação, o anidrido lauril-benzóico, foi interceptado quimicamente, por sua reação com anilina, formando a dodecanoilfenilamida, conforme esquema 9.

A confirmação da presença do anidrido lauril benzóico evidencia que o mecanismo seguido pelos grupos carboxilatos, que estão na superfície de micelas formadas por dodecanoato de sódio, na reação de hidrólise do anidrido benzóico, é o de catálise nucleofílica como aquele observado³⁹ para a catálise do anidrido benzóico na presença de íons acetato em meio aquoso.

O pH aparente da superfície micelar, formada por mistura de surfactantes SDS/SDOD, foi determinado usando-se 1-dodecil-3-piridinoaldoxima (DPA) como sonda. O DPA é suficientemente hidrofóbico para ser considerado totalmente incorporado nas micelas. A variação de pH, que foi observada através de diferentes medidas de absorvância para as espécies DPA e DPA⁻, indica então o pH da região onde a sonda está localizada. Assim, na Tabela 5, temos os valores de pH aparente para a superfície de micelas formadas por misturas de SDS/SDOD.

Como pode ser observado na Figura 11, conforme aumentamos a fração molar de SDOD, o pH diminui, passando de 8,16, quando tem-se somente SDS, para 7,68, quando tem-se somente SDOD. Para valores de fração molar de SDOD $\geq 0,5$, o valor de pH_{ap} é aproximadamente constante.

A superfície micelar formada por SDOD tem um valor aproximadamente 0,5 unidade de pH menor que a superfície micelar formada por SDS. Este resultado indica que micelas de SDOD são mais efetivas que micelas de SDS em expulsar os íons hidróxidos da sua superfície (ou que o SDOD concentra mais eficientemente os íons H⁺). Comparando surfactantes do mesmo tipo, é sabido que quanto maior a área por grupo de cabeça, menor é a densidade de carga na camada de Stern. Como as micelas de SDS possuem um raio maior que as formadas por SDOD, a área superficial do SDS deve ser maior que o SDOD, logo, deve ter uma densidade de carga na superfície na camada de Stern menor que o SDOD. Assim tanto o SDS quanto o SDOD formam micelas com superfícies carregadas negativamente, sendo que

as micelas formadas por SDS repelem menos os íons hidróxidos da superfície micelar.

Os resultados obtidos (Tabela 5) para a superfície de micelas aniônicas formada por SDS ($\text{pHap} = 8,16$), e para SDOD ($\text{pHap} = 7,68$), vêm reafirmar que o SDOD catalisa as reações de hidrólises dos substratos DNPA, Bz_2O e DNPO, devido à presença dos nucleófilos, grupos carboxilatos que se localizam na superfície destas micelas. Se esta hipótese não fosse verdadeira, o que deveríamos obter como resultados cinéticos para as reações de hidrólises dos substratos estudados, em meio micelar formado por SDOD, seria uma inibição ainda mais intensa do que aquela observada, quando estas reações foram realizadas em meio micelar formado por SDS, que tem maior pHap e repele menos os íons hidróxidos da superfície micelar.

O último dos fatores a ser considerado é o efeito do pH e a concentração do surfactante aniônico na constante de velocidade de hidrólise dos substratos estudados. Os resultados obtidos para as reações de hidrólise do DNPA (Figura 31) e do Bz_2O (Figura 32), na presença de SDOD, mostraram que são sensíveis a pequenas variações no pH. Quando o pH do sistema está abaixo de 9,5 observamos, inicialmente, um decréscimo na constante de velocidade observada, à medida que aumentamos a concentração de SDOD, passando por um mínimo quando atingimos a cmc , 0,0248M, seguido de um efeito catalítico, ou seja, um aumento do valor da constante de velocidade observada. Contudo, quando o pH do sistema está acima de 9,5 observamos, para os dois substratos, e para toda faixa de concentração de SDOD estudada, uma diminuição nos valores da constante de velocidade observada, à medida que aumentamos a concentração de SDOD.

Assim, na formulação do modelo teórico para tratamento dos dados cinéticos devemos considerar o efeito da concentração de surfactante inclusive em valores de $[\text{SDOD}] < \text{cmc}$, ou seja devemos considerar explicitamente os pré-agregados micelares. Ainda, o fato de termos para a hidrólise do DNPA e do Bz_2O um efeito catalítico, ou

melhor, a catálise causada pelos grupos carboxilatos do SDOD sobre estas reações de hidrólise.

Nos tratamentos quantitativos dos dados de velocidades de diferentes reações químicas, que ocorrem em meio micelar, geralmente se assume⁶⁰ que nem o surfactante premicelar nem o monomérico afetam a velocidade das reações. Usa-se a cmc obtida cineticamente, e não a determinada experimentalmente nas condições da reação, assim a concentração micelar crítica é normalmente usada como um parâmetro de ajuste teórico dos dados cinéticos.

Portanto, uma modificação no modelo da pseudofase foi necessária, para que se pudesse fazer um tratamento teórico que se ajustasse aos dados obtidos experimentalmente. Assim, considerou-se também a participação cinética dos surfactantes não micelizados ou seja dos pré-agregados micelares, nas velocidades das reações de hidrólises dos substratos DNPA, Bz₂O e DNPO.

No tratamento teórico dos dados assumiu-se que :

1) os substratos orgânicos podem estar incorporados ou ligados aos surfactantes micelizados e não micelizados.

2) complexos pré-micelares formados pelos íons dodecanoatos inibem as reações de hidrólises dos substratos estudados.

Estas considerações levam a um tratamento matemático simples dos dados cinéticos, conforme a equação 23,

$$k_{\text{obs}} = \frac{k'_w + k'_m K_S [\text{SDOD}_m]}{1 + K_S [\text{SDOD}_m] + K_S^f [\text{SDOD}_f]} \quad (23)$$

onde K_S^f corresponde a constante de ligação do substrato ao dodecanoato a concentrações de surfactantes menores que a cmc; $[SDOD_f]$ é igual a concentração de SDOD não micelizado, cujo valor máximo corresponde a cmc obtida experimentalmente; os parâmetros k'_w , k'_m já foram definidos anteriormente como constantes de velocidade de primeira ordem na fase aquosa e pseudofase micelar respectivamente, e K_S como constante de ligação do substrato na pseudo fase micelar.

Os resultados experimentais para as reações de hidrólise dos diferentes substratos em SDOD foram ajustados com a equação 23, e os parâmetros dados na Tabela 25. As linhas cheias nas Figuras 31 e 32 representam os resultados obtidos no ajuste teórico dos dados.

O valor de cmc usado no ajuste teórico dos dados, segundo a equação 23, para o surfactante SDOD foi de 0,0248 M, conforme consta na Tabela 25, corresponde a cmc obtida experimentalmente pelo método condutivimétrico a 25 °C em um meio tamponado com borato de sódio 0,01 M. Os valores de k'_w para os substratos DNPA e Bz₂O foram aqueles determinados na ausência de surfactante, no pH apropriado. Para DNPO o valor de k'_w foi estimado a partir da constante de velocidade de hidrólise do DNPA conforme descrito anteriormente.

É importante salientar que somente um valor de k'_m foi utilizado no ajuste dos dados para todos os substratos estudados. Ou seja, o tratamento teórico proposto permite calcular a constante de velocidade na pseudo-fase micelar para substratos de uma variada gama de hidrofobicidades. Outrossim, permite concluir que basicamente a reação do carboxilato é aquela que mais contribui para a reação de hidrólise em SDOD.

Este resultado permite explicar as diferentes curvas obtidas para a hidrólise do DNPA. Em menores valores de pH, onde a contribuição

Tabela 25. Parâmetros usados nos ajustes dos dados, de constante de velocidades obtidos para as reações de hidrólises do DNPA, Bz₂O e DNPO, em diferentes concentrações de SDOD, usando a equação 23, cmc 0,0248 M.

	Bz ₂ O	DNPA	DNPO
10 ³ x k _m ' _{s-1}	6,4 ± 0,3	2,8 ± 0,3	0,28± 0,02
K _S , M ⁻¹	1000 ± 52	50 ± 5	1500
K _S ^f , M ⁻¹	25 ± 4	21± 4	

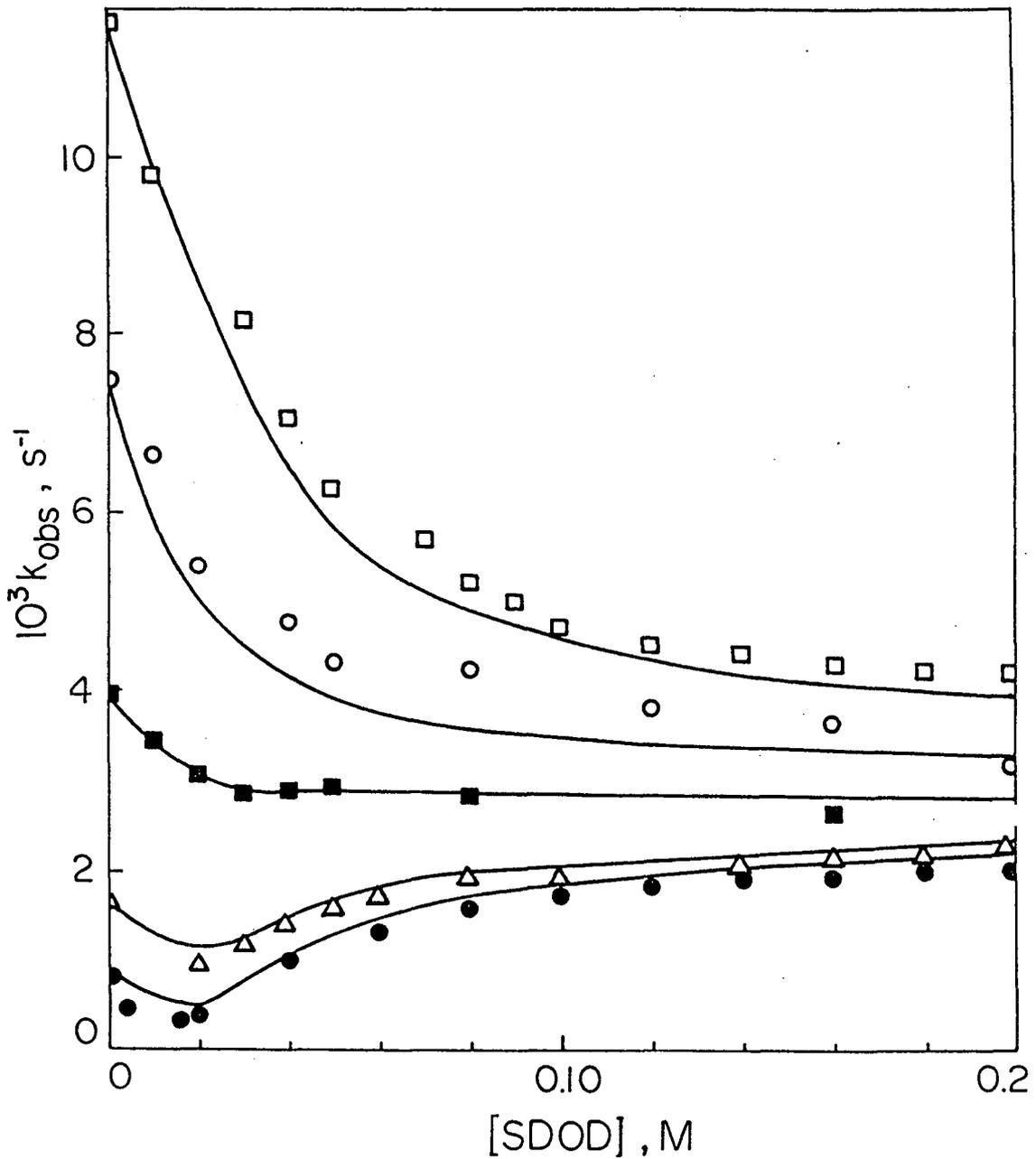


Figura 31. Efeito da variação da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila, em tampão borato de sódio 0,01M, em diferentes pH: (●) 8,96; (Δ) 9,18; (■) 9,57; (○) 10,00 e (□) 10,17, a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 23.

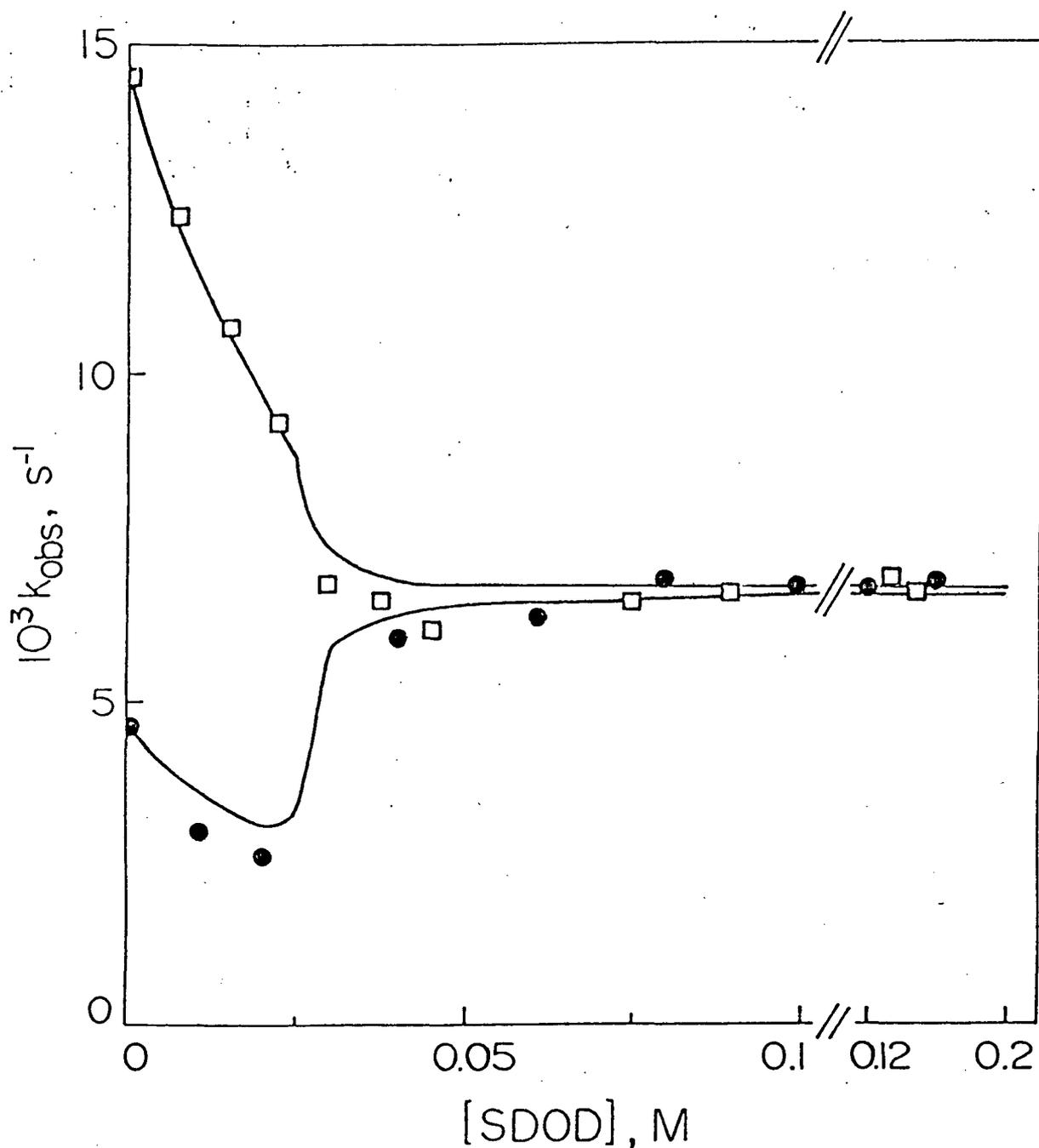


Figura 32. Efeito da variação da concentração de SDOD sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para a reação de hidrólise do anidrido benzóico, em tampão borato de sódio 0,01M, pH = 8,97 (●), e pH = 9,63 (□), a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 23.

para a reação pelo íon hidróxido, na fase aquosa, é menos importante, o efeito catalítico causado pelos íons carboxilatos do SDOD pode ser experimentalmente observado, quando a concentração de SDOD está acima da cmc. A independência no valor da constante de velocidade, para a reação de hidrólise do referido substrato, em pH aproximadamente 9,5, é devida à compensação destes dois fatores, ou seja, a contribuição para a reação pelo íon hidróxido, ocorrendo na fase aquosa, e a contribuição para a reação devido à catálise, pelos grupos carboxilatos, da superfície micelar formada por SDOD. A inibição observada para pH maiores que 9,5 é, então, devida a predominância do termo que descreve a reação do íon hidróxido na fase aquosa.

No ajuste dos dados teóricos, para o caso da reação de hidrólise em presença de SDS, pode-se usar, uma equação semelhante à equação 23 ou, então, assumir o valor da cmc igual a zero, já que a diferença entre as equações 20 e 23 essencialmente desaparecerá, quando a cmc tender a zero. Os ajustes obtidos são neste caso muito melhores que aqueles mostrados anteriormente, porém como o decréscimo da constante de velocidade é monotônico não temos, como no caso de SDOD, nenhuma evidência experimental que justifique o uso deste modelo.

O menor valor de K_S , constante de incorporação (Tabela 25), para o DNPO na pseudofase micelar formada por SDOD, quando comparada com micelas formadas por SDS (Tabela 24), é provavelmente devido à diferença de comprimento na cadeia alquílica do surfactante. Em geral, os valores de K_S dependem da estrutura do substrato e da natureza do surfactante em estudo.

Este tratamento teórico, que considera a existência e o efeito de pré-micelas, é consistente com os efeitos observados sobre constante de velocidade observada para a reação de hidrólise do DNPA e do Bz_2O , na presença de SDOD (Figuras 31 e 32). Os dados obtidos para a reação de hidrólise do Bz_2O , nos diferentes valores de pH, não poderiam ter sido ajustados se o termo que descreve o efeito de pré-

agregados não tivesse sido incluído no formalismo teórico utilizado na derivação da equação 23.

A importância da reação do SDOD na pseudofase micelar, pode ser verificada com maior certeza para a reação de hidrólise do Bz_2O . Conforme pode ser observado na Figura 32, os valores de k_{obs} são idênticos em altas concentrações de SDOD, em todos os valores de pH estudados. No caso do DNPO, os valores da constante de velocidade observada, também não dependem da concentração de SDOD (Figura 25), mostrando que os substratos Bz_2O e DNPO estão completamente ligados ou incorporados na pseudofase micelar.

Ao contrário, analisando o caso do DNPA (Figura 31), que é um substrato menos hidrofóbico, esta condição não foi encontrada, ou seja, mesmo em altas concentrações de SDOD o valor de k_{obs} depende do pH. Este é um resultado que não é contraditório com as observações experimentais obtidas para o DNPO e anidrido benzóico. Somente indica que a contribuição da reação na fase aquosa é significativa, no caso do DNPA, inclusive nas maiores concentrações de surfactante utilizadas.

Assim, na Figura 32, reação de hidrólise do Bz_2O , na presença de SDOD, observamos que um patamar idêntico é obtido para os diferentes pH estudados, mostrando que o Bz_2O está completamente incorporado à pseudofase micelar, e ainda que a contribuição dos íons hidróxidos, e da hidrólise espontânea na pseudofase micelar, é muito pequena.

Tem-se então que, tanto para o Bz_2O quanto para o DNPO, k'_m não depende da concentração de SDOD. Isto indica que, desde que o tamanho e a forma da micela não variem, a concentração de íons carboxilatos na superfície das micelas permanecerá constante. Então, a adição de SDOD só vai contribuir para a formação de novas micelas, e não para o aumento do número de agregação micelar.

6.3. REAÇÕES DE HIDRÓLISE NA PRESENÇA DE MICELAS MISTAS (SDS/SDOD)

O efeito catalítico do carboxilato no surfactante dodecanoato de sódio, sobre as reações de hidrólise dos substratos DNPA, Bz₂O e DNPO, pode ser melhor analisado a partir do estudo da constante de velocidade observada em misturas de SDOD/SDS, em diferentes frações molares de SDOD. Conforme apresentado anteriormente, em todos os casos verificamos um aumento no valor da constante de velocidade observada, k_{obs} , conforme aumentamos a fração molar de SDOD (Figura 33).

Os resultados obtidos na presença de micelas mistas, evidenciam que o aumento da constante de velocidade observada, para as reações de hidrólises do acetato de 2,4-dinitrofenila, anidrido benzóico e octanoato de 2,4-dinitrofenila, no meio micelar formado por misturas de surfactantes SDOD e SDS, é devido à participação dos grupos carboxilatos do SDOD, que estão localizados na superfície destas micelas. A Figura 33 mostra que os valores de k_{obs} são funções lineares da concentração de SDOD, e estão de acordo com a equação 24, como seria esperado para uma reação que depende fundamentalmente da concentração do nucleófilo.

$$k_{obs} = k'_m \cdot \chi_{SDOD} \quad (24)$$

Na equação 24, k'_m é a constante de velocidade de primeira ordem da reação de hidrólise dos substratos na pseudofase micelar, e χ_{SDOD} corresponde a fração molar de SDOD na micela mista. No caso do DNPA, como o substrato encontra-se distribuído entre as pseudofases micelar e aquosa, foi necessário corrigir os dados usando a contribuição da reação na fase aquosa.

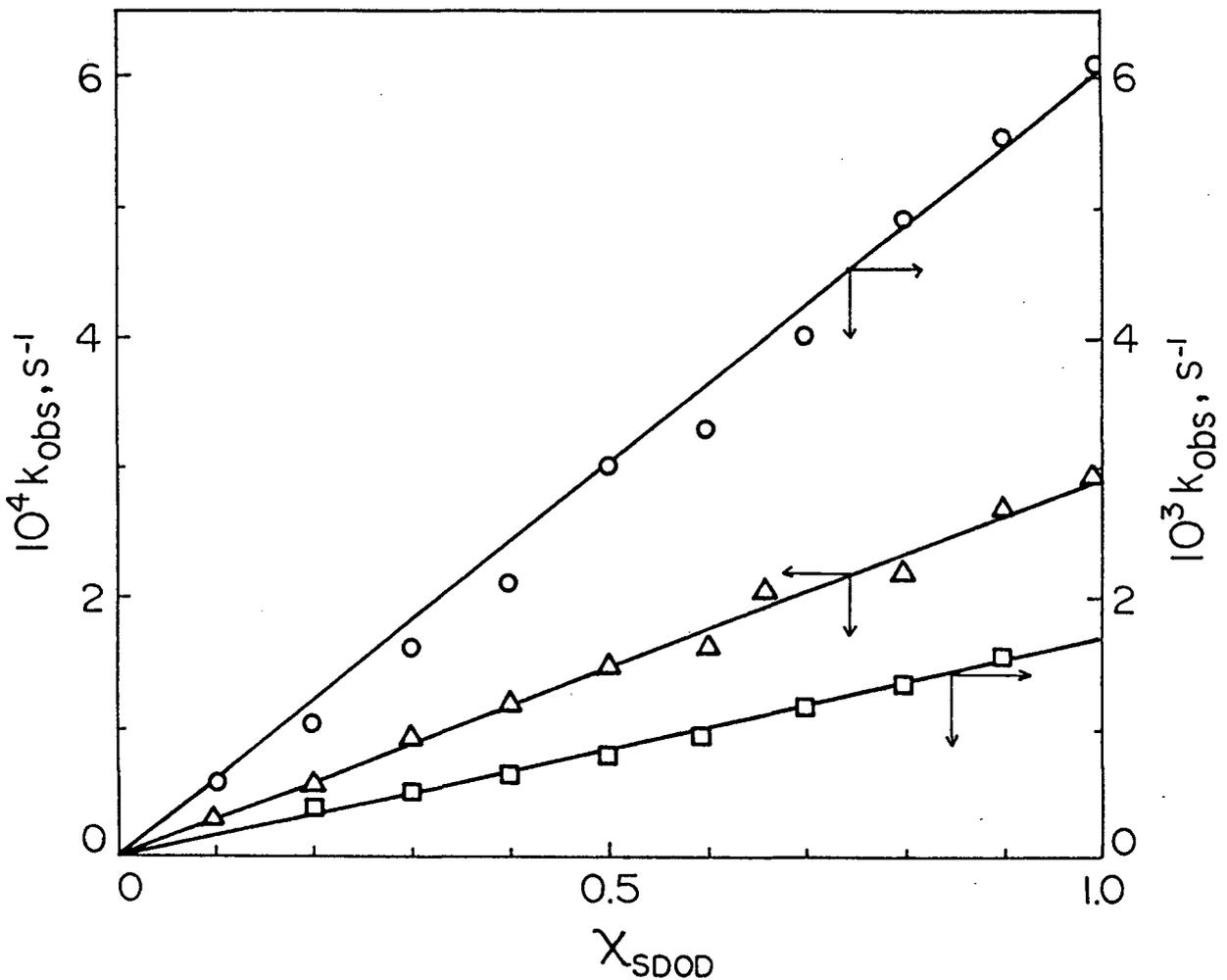


Figura 33. Efeito da variação da fração molar de SDOD, χ_{SDOD} , de misturas de surfactantes SDS e SDOD, ($[SDS] + [SDOD] = 0,1M$), sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , para as reações de hidrólises do acetato de 2,4-dinitrofenila (\square), pH = 8,99; anidrido benzóico (o), pH = 9,10 e octanoato de 2,4-dinitrofenila (Δ), pH = 9,06, a 25°C. As linhas cheias foram calculadas a partir da equação 24.

As linhas cheias na Figura 33 representam os valores calculados teoricamente usando a equação 24 e valores de k'_m idênticos aqueles obtidos a partir dos gráficos de k_{obs} versus concentração de SDOD, em diferentes pH, para as reações de hidrólise de DNPA, DNPO e Bz₂O. Os valores de cmc usados no cálculo correspondem a cmc determinada experimentalmente em todos os casos. Conforme descrito anteriormente, a linearidade dos gráficos na Figura 33, é uma excelente evidência de que as reações de hidrólise espontânea e a reação dos diversos substratos com OH⁻ são de menor importância na pseudo-fase micelar. Considerando que o pH na superfície de micelas aniônicas formadas por SDOD é diferente daquele em micelas de SDS, a linearidade observada somente pode ser explicada em função da reação do carboxilato predominando no efeito observado.

6.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EM MEIO AQUOSO E MICELAR

Com o intuito de se comparar o efeito catalítico observado para as reações de hidrólises do DNPA, Bz₂O e DNPO na presença de SDOD (k'_m , s⁻¹), com o efeito catalítico encontrado quando estas reações de hidrólise foram realizadas em meio aquoso na presença de íons acetatos (k'_w , M⁻¹s⁻¹), se faz necessário converter a constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase micelar k'_m em uma constante de velocidade de segunda ordem k_2^m . Como k'_m é proporcional a concentração de íons carboxilatos, o problema se reduz em se estimar de forma adequada a concentração de dodecanoato no elemento de volume no qual a reação está acontecendo.

Como a concentração de surfactante numa micela corresponde diretamente ao valor do recíproco de ∇_m , o volume molar, é possível

estimar a constante de velocidade de segunda ordem k_2^m através da equação 25.

$$k_2^m = k_m' \cdot \nabla_m \quad (25)$$

Os valores de ∇_m utilizados na literatura variam na faixa 0,14 a 0,37 M⁻¹, dependendo do elemento de volume considerado.²² O valor de 0,14 corresponde ao valor calculado para a camada de Stern, sendo que o de 0,37 corresponde ao volume molar do surfactante na micela. Os resultados obtidos para a constante de velocidade de segunda ordem, usando a equação 25, estão na Tabela 26.

Uma análise dos valores de k_2^m , para as reações de hidrólise na pseudofase micelar (Tabela 26), mostra que estes valores são de aproximadamente da mesma ordem de grandeza que os valores de constante de velocidade de segunda ordem, k_{Ac^-} , para as reações de hidrólise dos substratos estudados em meio aquoso, catalisadas por íons acetatos. Evidencia-se assim, que o efeito catalítico do nucleófilo, íon dodecanoato, catalisando as reações de hidrólises dos substratos DNPA e Bz₂O, é semelhante aquele observado para a catálise destas reações devido o íon acetato quando em solução aquosa, ou seja, na ausência de surfactante.

De fato, em todos os casos as reações em meios micelares são um pouco mais lenta que as reações em meio aquoso. Este resultado coincide totalmente com muitas reações de hidrólise de ésteres e anidridos em micelas, nas quais o mesmo comportamento é observado, sendo que a catálise ou inibição depende fundamentalmente da concentração ou exclusão dos reagentes envolvidos.^{19,22}

Tabela 27. Valores de k_2^m calculados a partir da equação 25 e valores de k_{Ac^-} , constante de velocidade de segunda ordem para a reação em meio aquoso, catalisada por íons acetatos.

	Bz ₂ O	DNPA	DNPO
$k_2^m, M^{-1}s^{-1}$	9,39x10 ⁻⁴ a 2,48x10 ⁻³ b	3,92x10 ⁻⁴ a 1,04x10 ⁻³ b	3,92x10 ⁻⁵ a 1,04x10 ⁻⁴ b
$k_{Ac^-}, M^{-1}s^{-1}$	4,2x10 ⁻³	5,1x10 ⁻⁴	-----

a = valor de k_2^m calculado usando valor de $\nabla_m = 0,14 M^{-1}$

b = valor de k_2^m calculado usando valor de $\nabla_m = 0,37 M^{-1}$

Um outro fato interessante que emerge da análise da Tabela 26, é a diferença de reatividade observada entre DNPA e DNPO na fase micelar. É possível que esta diferença seja originada por uma diferença de sítio de solubilização do substrato. No caso do DNPA, a força diretriz para ancorar o substrato na micela é o anel 2,4-dinitrofenila, sendo que provavelmente o grupo acetato encontra-se posicionado radialmente na direção da fase aquosa. Esta situação deve inverter-se no caso do DNPO, onde certamente a cadeia alquílica do octanoato deve estar incorporada na micela.

Os resultados cinéticos apresentados sobre as reações de hidrólise básicas dos substratos DNPA, Bz₂O e DNPO, incluindo a demonstração de catálise nucleofílica, em meio micelar formado pelo surfactante dodecanoato de sódio, são de considerável interesse histórico. Em tratamentos quantitativos anteriores, sobre um sistema semelhante, Menger e Portnoy³⁰ mostraram que a inibição na reação de hidrólise básica do acetato de p-nitrofenila por micelas de dodecanoato de sódio, a pH 9,59, poderia ser atribuída à transferência do substrato para o interior da micela, a qual repele o íon hidróxido da sua superfície. Neste trabalho não foi considerado a possibilidade das reações envolverem íons carboxilatos dos surfactantes, mas ajustaram os dados assumindo que estes efeitos poderiam ser negligenciados.

Porém, pode-se notar pelos resultados obtidos, para as reações de hidrólises do DNPA e Bz₂O, na presença de SDOD, que estas são muito sensíveis a pequenas variações de pH. Em pH acima de 9,5 observou-se experimentalmente inibição, e abaixo de 9,5 um aumento no valor da constante de velocidade observada, para estas reações em meio micelar (quando a concentração de SDOD é maior que a sua cmc), comparada com a constante de velocidade em meio aquoso.

Em menores menores de pH, onde a contribuição para a reação pelo íon hidróxido, na fase aquosa, é menos importante, o efeito catalítico causado pelos íons carboxilatos do SDOD pode ser experimentalmente observado, quando a concentração de SDOD está acima da cmc. Em função destes resultados, é possível especular que a

inibição observada por Menger e Portnoy³⁰ está relacionada com o pH, igual a 9,59, utilizado por esses autores para o estudo da hidrólise do acetato de p-nitrofenila em meio micelar de dodecanoato de sódio.

6.5. COMPLEXOS PRÉ-MICELARES

Em tratamentos quantitativos sobre velocidade de reações químicas em meio micelar, geralmente se assume que surfactantes monoméricos ou pré-micelares não afetam a velocidade destas reações.^{19,60,61}

A concentração de surfactante monomérico é assumida como sendo igual à cmc e, também, como sendo independente da concentração de surfactante.^{19,60,61} Estas considerações são incorretas, mas o erro introduzido é pequeno quando a concentração de surfactante é muito maior que a cmc ($[\text{surfactante}] \gg \text{cmc}$).

A adição de solutos iônicos e não iônicos diminui a cmc, por interação com a micela e estabilização da mesma.^{19,60,61} Mas este efeito deve ser pequeno para os resultados deste trabalho, porque o borato de sódio, usado como tampão do meio, era bastante diluído, 0,01M, e a concentração dos substratos, que foram adicionados nos sistemas micelares, estava na ordem de 10^{-4} M, e ainda, a cmc foi obtida experimentalmente por medidas de condutividade, na presença de tampão borato de sódio 0,01 M.

Analisando as Figuras 31 (hidrólise do DNPA) e 32 (hidrólise do Bz_2O) na presença de SDOD, e as Figuras 29 (hidrólise do DNPA) e 30 (hidrólise do Bz_2O) na presença de SDS, quando as concentrações destes substratos estão abaixo de suas cmc, observa-se sempre inibição destas reações. Isto mostra que os surfactantes monoméricos têm influência cinética sobre estas reações. Consequentemente, tornou-se

necessário modificar o modelo da pseudo-fase num ponto de natureza fundamental. Isto é, o efeito cinético observado, não pode ser analisado considerando-se simplesmente, que a velocidade observada para uma reação catalisada por micelas pode ser tratada como a soma das velocidades das reações concorrentes na fase aquosa e pseudofase micelar. Deve-se que considerar, de fato, a existência dos agregados pré-micelares e a importância cinética dos mesmos.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 29-32, pode-se supor que os substratos DNPA, Bz₂O formam um complexo com surfactantes aniônicos, conseqüentemente, sua reação com os íons hidróxidos da fase aquosa será inibida. Está hipótese suporta bem os resultados obtidos, para as reações de hidrólise na presença de SDS e de SDOD, quando as concentrações desses surfactantes estão abaixo dos correspondentes valores de concentração micelar crítica.

A inibição para as reações de hidrólise dos substratos estudados, na presença de SDOD, poderia ser compensada pela reação nos complexos pré-micelares com o íon carboxilato do SDOD, mas esta reação aparentemente é menos importante em pré-micelas de SDOD quando a $[SDOD] < 0,0248$ M a pH aproximadamente 9,0, provávelmente porque a conformação destes complexos pré-micelares não favoreça o ataque do íon carboxilato do SDOD sobre o grupo acil dos substratos, ou ainda que a concentração destes grupos carboxilatos não seja suficiente para catalisar a reação compensando o efeito inibitório. Portanto, a reatividade em complexos pré-micelares de substratos e surfactantes funcionais dependerá da conformação entre as pré-micelas e o substrato.

Finalmente, é importante comentar que a cmc "cinética" é geralmente assumida como um parâmetro de ajuste, mas em muitos estudos de velocidade de reações em meio micelar estas são afetadas por surfactantes muito diluídos, em concentrações abaixo da cmc. Assim, o efeito de pré-agregados apesar de cineticamente importante tem sido negligenciado de forma constante na literatura.

As Figuras 31 e 32 mostram que para um mesmo pH, dependendo da concentração do surfactante SDOD pode-se observar inibição nas reações de hidrólise do DNPA e Bz₂O (quando a [SDOD] < cmc) ou catálise (quando a [SDOD] > cmc). Certamente a natureza dos resultados aqui apresentados, permite pela primeira vez discutir de forma quantitativa o efeito de agregados pre-micelares.

Porém não foi excluída a possibilidade de que o substrato esteja induzindo a formação de micelas, embora este comportamento não explique o mínimo de velocidade para as reações em SDOD diluído (Figuras 31 e 32) ou o dobro da velocidade máxima⁶¹, em algumas reações do íon hidróxido em micelas catiônicas.

Além disso, existem evidências cinéticas de que pré-micelas aumentam a velocidade de algumas reações de ciclização espontânea, formando anéis de tamanhos moderados, e eles são mais eficientes que micelas a este respeito.⁶²

Portanto, acredita-se que complexos pré-micelares de substratos e surfactantes tenham uma importante e significativa contribuição cinética em muitas reações na presença de surfactantes diluídos, embora uma variação monotônica da constante de velocidade, com o aumento da concentração de surfactante, não seja uma evidência significativa para formação de pré-micelas.

6. CONCLUSÕES

As reações de hidrólise dos substratos anidrido benzóico, acetato de 2,4-dinitrofenila e octanoato de 2,4-dinitrofenila são fortemente inibidas na presença de micelas aniônicas formadas por SDS, como resultado de dois efeitos : da incorporação do substrato na micela aniônica, e da repulsão dos íons hidróxidos da superfície micelar. A contribuição de k_2^m , calculada no ajuste dos dados para os substratos mais hidrofóbicos, indica que neste meio micelar somente a reação de hidrólise espontânea é importante.

Os valores de cmc para o sistema micelar formado por misturas dos surfactantes SDOD e SDS mostram um comportamento ideal. Isto é esperado, pois trata-se de uma mistura binária de surfactantes com estrutura e cargas semelhantes. O pH aparente da superfície destas micelas mistas, diminui com o aumento da fração molar de dodecanoato de sódio. Considerando que as micelas de dodecilsulfato de sódio possuem uma área superficial maior e conseqüentemente uma menor densidade de carga por grupo de cabeça, repelindo menos os íons hidróxidos de sua superfície que as micelas formada por dodecanoato de sódio, um aumento da fração molar de SDOD deve resultar numa diminuição do pH.

Foi mostrado que o efeito catalítico causado pelos grupos carboxilatos, que fazem parte da superfície carregada negativamente de micelas formadas por dodecanoato de sódio, efetivamente catalisam as reações de hidrólise de anidrido benzóico e do acetato e do octanoato de 2,4-dinitrofenila. O mecanismo de catálise nucleofílica foi experimentalmente comprovado, evidenciando, assim, a participação do grupo carboxilato do dodecanoato de sódio na reação de hidrólise do anidrido benzóico. O efeito catalítico observado para estas reações na presença de micelas funcionais de SDOD (k_2^m) são de grandeza comparável ao efeito catalítico observado para estas reações catalisadas por íons acetato em meio aquoso (k_{Ac^-}).

Para as reações de hidrólise dos substratos estudados na presença de micelas mistas formadas por SDOD e SDS, tem-se que os valores de constante de velocidade observada são funções lineares da fração molar de SDOD, evidenciando a participação do grupo carboxilato do SDOD na catálise observada. Inclusive os valores de k_2^m obtidos a partir destes resultados em presença de micelas mistas são semelhantes aqueles obtidos na presença de SDOD.

Ressaltando as partes originais deste trabalho tem-se que uma escolha apropriada do grupo hidrofílico do surfactante, permite que micelas aniônicas atuem como eficientes catalisadores em reações hidrolíticas. Isto foi demonstrado nas reações de hidrólise do anidrido benzóico, bem como do acetato de 2,4-dinitrofenila e do octanoato de 2,4-dinitrofenila na presença de SDOD. Considerando, o caso particular das reações de hidrólise dos substratos estudados, o pH do meio também é bastante importante para se observar experimentalmente o efeito catalítico de micelas funcionais. Menger e Potnoy, estudando reações semelhantes concluíram que o efeito único do SDOD era repelir hidróxido da superfície micelar. Assim, é de fundamental importância entender que observar experimentalmente inibição não permite concluir que nenhum mecanismo de catálise é operativo.

Finalmente, a diminuição dos valores de constante de velocidade observada na presença de SDOD, também verificada na presença de SDS, quando a concentração destes surfactantes era menor que a cmc, são resultados experimentais de elevada relevância. De fato, os resultados apresentados neste trabalho permitem, pela primeira vez, discutir de forma quantitativa o efeito de agregados pré-micelares. Assim, uma modificação no modelo da pseudofase, no sentido de incluir a existência destes pré-agregados e sua importância cinética, foi necessária para permitir o tratamento teórico dos dados. O uso da cmc como um parâmetro de ajuste dos dados, fato este comum na literatura atual, tem provavelmente mascarado a importância deste fenômeno em catálise micelar.

8. BIBLIOGRAFIA.

1. FENDLER, J. H. & FENDLER, E. J. Catalysis in micellar & macromolecular systems. Academic Press, New York, 1975.
2. TANFORD, C. The hidrofobic effect : formation of micelles and biological membranes. 2 ed., John Eiley and Sons, New York, 1973.
3. FENDLER, J.H., Membrane Mimetic Chemistry, Wiley-Interscience Publication, 1982.
4. ISRAELACHVILI, J., Intermolecular and Surface Forces; 2nd ed.; Academic Press : London, 1991.
5. PHILLIPS, W.R.J. & MYSELS, K.J. Trans Faraday Soc., 51: 728, 1955.
6. MUKERJEE, P. & MYSELS, K.J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. U.S., Natl. Ref. Data ser. Natl Bur. Stand., p. 1-20. 1971.
7. GRUEN, D. W. R. The standard picture of ionic micelles. Prog. Colloid Polym. Sci., 70: 6. 1985.
8. CORDES, E.H. & GITLER, C. Reaction kinetics in the presence of micelle-forming surfactants. In: Progress in bioinorganic chemistry, 1973. v.2, p.1-51.
9. MENGER, F.M.; JERKUNICA, J.M. & JOHNSTON, J.C. The water content of a micelle interior. The Fjord vs. Reef. Model. J. Am. Chem. Soc., 100: 4676, 1978.

10. QUINA, F. H. & CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. J. Phys. Chem., 83: 1844-1850, 1979.
11. SHINODA, R., Colloidal surfactants. Academic Press. wewyork, 1963, The Formation of Micelles, p. 1-95.
12. LINDMAN, B.; SODERMAN, O.; WENNERSTRON, H., In surfactant solutions : New Methods of investigation, ZANA, R., Ed.; MARCEL DEKKER : New York, 1987, p. 295.
13. YATSIMIKSKI, A.K.; MARTINEK, K.; BEREZIN, S.V., Mechanisms of Micellar Effects on Acylation of Aryl Oximes by p-nitrophenyl Carboxilates. Tetrahedron, 27 : 2855 - 2868, 1971.
14. MURKERJE, P., CARDINAL, I.R. & DESAI, N.R., Micellization, Solubilization and Microemulsion. Vol. 1, Mittal, K.L., ed. Phenum Press, N.Y., 1977.
15. GITLER, C. & OCHOA-SOLANO, A., Nonpolar Contributions to the Rate of Nucleophilic Displacements of p-Nitrophenyl Esteres in Micelles. J. Am. Chem. Soc., 90:18, 1968.
16. SCAMEHORN, J.F. Phenomena in mixed surfactant systems. ACS. symposium serie. M.Joan Cosnstock, series ed. University of Klahoma. p.1-27, 1986.
17. KAMRATH, R.F. & FRANSES, E.I. Mass-action model of mixed micellization. J. Phys. chem., 88: 1642-1648, 1984.
18. FUNASAKI, N. & HADA, S. Coexistence of two kinds of mixed micelles. J. Phys. Chem., 84: 736-744, 1980.
19. BUNTON, C.A.; NOME, F.; QUINA, F. & ROMSTED, L.S. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. Acc. Chem. Res., 24: 357-364, 1991.

20. HARTLEY, G.S. State of solution of colloidal electrolytes. Quart. Rev. Chem. Soc., 2: 152, 1948.
21. RUBIO, D.A.R.; ZANETTE, D.; NOME, F. & BUNTON, C.A., Acid Hydrolysis of p-Methoxybenzaldehyde o-Acyloxime in 1- Butanol-Modified Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate. Langmuir, 10, 1155-1159, 1994.
22. BUNTON, C. A. & SAVELLI, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. Adv. Phys. Org. Chem., 22: 213-309, 1986.
23. BUNTON, C.A., In Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems; Gratzel, M. Kalyanasundaram K., Eds; Marcel Dekker : New York, 1991.
24. BEREZIN, I.V.; MARTINEK, K.; YATSIMIRSKI, A.K., & LEVASHOV, A. V. The kinetic theory and mechanisms of micellar effects on chemical reactions. In: K. L. Mittal. Micellization, Solubilization and Microemulsions Plenum Pres, New York, 1977. Vol. 2, p.491-530.
25. ROMSTED, L.S. A general kinetic theory of enhancements for reactions between organic substrate and hydrophilic ions in micellar systems. In: K.L. Mital. Micellization, Solubilization and Microemulsions. Phenum Press, New York, 1977. vol.2 , p.509-530.
26. BUNTON C.A. & MINCH, M.J. J. Phys. Chem., 78: 1490, 1974.
27. (a) BUNTON, C.A.; ROBINSON, L. & SEPULVEDA, L., Micellar Effects upon Phosphorylation and Phosphate Ester Hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 91, 4813-4819, 1969.
(b) BERTONCINI, C.R.A.; NEVES, M.F.S.; NOME, F. & BUNTON, C.A., Langmuir, 9, 1274.

28. SEPULVEDA, L.; LISSI, E. & QUINA, F., Adv. Colloid Interface sci. 25, 1, 1986.
29. NOME, F. & ARMSTRONG, D.W., Partitioning Behavior of Solutes Eluted with Micellar Mobile Phase in Liquid Chromatography, Analytical Chemistry. Vol. 53, n.11, p.1662-1666, 1991.
30. MENGER, F.M. & PORTNOY, C. E. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. J. Am. Chem. Soc., 89: 4698-4703, 1967.
31. BUNTON, A.C.; MHALA, M.M. & MOFFATT, J.R. Reactions of anionic nucleophiles in anionic micelles. A quantitative treatment. J. Phys. Chem., 93, 7851-7856, 1989.
32. TONELLATO, U., J. Catalysis of ester hydrolysis by cationic micells of surfactants containing the imidazole ring. J. Chem. Soc. Perkin Transaction II, 771-776, 1976.
33. TONELLATO, U., J. Functional Micellar Catalysis. Part 2. Ester hydrolysis promoted by micelles containing the imidazole ring and the hydroxy-group. J. Chem. Soc. Faraday I, 17: 821-827, 1977.
34. TONELLATO, U., J. & FORNASIER, R. Functional Micellar Catalysis. Part 3. Quantitative analysis of the effects due to functional micelles and comicelles. J. Chem. Soc. Faraday I, 76: 1301-1310, 1980.
35. HEITMAN, P.; HUSUNG, R. & JUNFT, H.J. The nucleophilic activity of the imidazole group in micelles. Tetrahedron, 30: 4137-4140, 1974.
36. BENDER, M.L. & TURNQUEST, B.W. General basic catalysis of ester hydrolysis and its relationship to enzymatic hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 79: 1656-1662, 1957.

37. JENCKS, W.P. & KIRSCH, J.F. Nonlinear structure-reactivity correlations. The imidazole-catalyzed hydrolysis of esters. J. Am. Chem. Soc., 86: 837-816, 1964.
38. CARRIUOLO, J. & JENCKS, W. P. General base catalysis of ester hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 83: 1743-1750, 1961.
39. JOHNSON, S. L. Solvent isotope effects in catalysis of carboxylic acid derivatives. J. Am. Chem. Soc., 84: 1729-1734, 1962.
40. FERSHT, A.R. & JENCKS, W.P. The acetylpyridinium ion intermediate in pyridine-catalyzed hydrolysis and acyl transfer reactions of acetic anhydride. Observation, kinetics, structure-reactivity correlations, and effects of concentrated salt solutions. J. Am. Chem. Soc., 92: 5432-5442, 1970.
41. MASKILL, H. The Physical Basis of Organic Chemistry. Oxford University Press, Oxford, New York, p. 315-366, 1985.
42. JONES, R.A. Physical and Mechanistic Organic Chemistry. Cambridge University Press, p. 235, 1979.
43. GOLD, V.; OAKENFULL, T. & RILEY, T. The acetate-catalysed hydrolysis of aryl acetates. J. Chem. Soc. B., 515-519, 1968.
44. FERSHT, A.R. & JENCKS, W.P. The acetylpyridinium ion intermediate in pyridine-catalyzed acyl transfer. J. Am. Chem. Soc., 91: 2125-2126, 1969.
45. GOLD, V. & BUTLER, A. R. The hydrolysis of acetic anhydride. Part VI. Kinetics in deuterium oxide solution. J. Chem. Soc., 2305-2312, 1961.
46. JENCKS, W. P. & KIRSCH, J. F. Base catalysis of imidazole catalysis of ester hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 86: 833-837, 1964.

47. BENDER, M.L. & TURNQUEST, B. W. The imidazole-catalyzed hydrolysis of p-nitrophenyl acetate. J. Am. Chem. Soc., **79**: 1652-1655, 1957.
48. BUNTON, C.A. & PERRI, S.G. The acid-catalysed hydrolysis of carboxylic anhydrides. J. Chem. Soc., 3070-3078, 1960.
49. VOGEL, I.A. Química Orgânica. 3 ed. Ao Livro Técnico S.A. Rio de Janeiro, 1984. p. 837.
50. AL-LOHEDAN, H. & BUNTON, C.A. Ion binding and micellar effects upon reactions of carboxylic anhydrides and carbonate esters. J. Org. Chem., **47(7)**: 1160-1166, 1982.
51. CHATTAWAY, F. D. Acetylation in aqueous alkaline solutions. J. chem. Soc., **134**: 2495, 1931.
52. FRESCURA, V.L.A. Efeito de Micelas mistas : Dodecanoato de sódio e Sulfobetainas sobre Reações de Deacilações. Florianópolis. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Tese defendida em outubro de 1995.
53. VOGEL, I.A. Química Orgânica. 3 ed. Ao Livro Técnico S.A. Rio de Janeiro, 1984, p.428.
54. EVANS, H.C. Alkylsulphates. Part I. Critical micelle concentrations the sodium salts. J. Chem. Soc., 579-586, 1956.
55. FRESCURA, V.L.A.; MARCONI, D.M.O.; ZANETTE, D.; NOME, F.; BLASKÓ, A. & BUNTON, C.A. Effects of Sulfobetaine-Sodium Dodecanoate Micelles on Deacylation and Indicator Equilibrium. J. Phys. Chem., **99**, 11494-11500, 1995.

56. ROMSTED, L.S. & ZANETTE, D. Quatitative treatment of indicator equilibria in micellar solutions of sodium decylphosphate and sodium lauryl sulfate. J. Phys. Chem., 92: 4690-4698, 1988.
57. FERNANDEZ, M.S. & FROMHERZ, P. Lipoid pH indicators as probes of electrical potencial and polarity en micelles. J. Phys. Chem., 81: 1755-1761, 1977.
58. BUNTON C.A.; ROMSTED, L.S. & SAVELLI, G., Tests of Pseudofase Model of Micellar Catalysis : Its Partial Failure. J. Am. Chem. Soc., 101, 1253, 1979.
59. Al-LOHEDAN, H.; BUNTON C.A. & MHALA M.M. Micellar effects upon spontaneous hydrolysis and their relation to mechanism. J. Am. Chem. Soc., 104: 6654-6660, 1982.
60. ROMSTED, L.S. Micellar effects on reation rates and equilibria. In : K.L. Mittal. Surfactants in solution. Plenum Press. New York, 1984. v.2, p.1015-1068.
61. BUNTON, C.A.; COWELL, C.P.; NOME, F. & ROMSTED, L.S. Anomalous salt effects on a micellar-mediated reaction of bromide ion. J. Phys. Org. Chem., 3: 239-247, 1990.
62. CERICHELLI, G. & SAVELLI, G. Unpublished results.

Nucleophilically Assisted Deacylation in Sodium Dodecanoate and Dodecyl Sulfate Micelles. Quantitative Evidence on Premicellar Complexes

Dilma M. O. Marconi, Vera L. A. Frescura, Dino Zanette, and Faruk Nome

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

Clifford A. Bunton

Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106

Received: June 4, 1994[®]

Hydrolyses of 2,4-dinitrophenyl acetate and octanoate (DNPA and DNPO, respectively) and benzoic anhydride (Bz₂O) in the pH range 8.9–10.2 are inhibited by anionic micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS), and reactions of fully micellar-bound substrates are very slow. The effect of micellized sodium dodecanoate, SDOD, depends on pH. At high pH reactions of DNPA and Bz₂O involve OH⁻ and are inhibited by SDOD, but there are significant rates at high [SDOD]. At low-pH reactions of DNPA and Bz₂O are inhibited at low [SDOD] and assisted at high [SDOD]. The inhibition is due to formation of kinetically ineffective premicellar complexes and rate–surfactant profiles can be fitted quantitatively in terms of this model. When the substrates are fully micellar-bound rate constants in mixtures of SDOD and SDS follow the mole fraction of SDOD and second-order rate constants of nucleophilic attack by the dodecanoate ion at micellar surfaces are similar to those for the reactions of OAc⁻ in water.

Introduction

Aqueous micelles control rates of bimolecular reactions by compartmentalizing reagents. Anionic micelles inhibit reactions of nonionic organic substrates with anions by incorporating the substrates and, at least partially, excluding the anions.¹ Conversely cationic micelles incorporate both nonionic substrates and anionic reagents and increase rates of anionic nucleophilic reactions. This general principle has been extended to reactions of functional surfactants in micelles or comicelles, where, with fully bound substrate, reaction rates increase with increasing mole fraction of functional surfactant in the micelle.

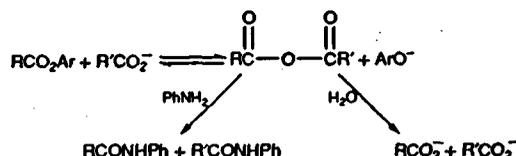
Most studies of functional micelles and comicelles have involved cationic or nonionic surfactants, and we extended the study to micellized functional plus inert anionic surfactants. Long-chain sodium alkanates are obvious candidates for this work, because carboxylate ions effectively catalyze hydrolyses of activated esters and carboxylic anhydrides and the catalytic mechanisms have been elucidated.^{2–4}

Acetate ions catalyze hydrolysis of benzoic anhydride (Bz₂O) by generating the labile mixed anhydride,⁴ and other alkanate ions should behave similarly. Similarly alkanate ions increase rates of hydrolyses of 2,4-dinitrophenyl alkanates by forming anhydrides which can be trapped by, for example, aniline⁵ (Scheme 1).

We examined hydrolyses of benzoic anhydride, Bz₂O, and 2,4-dinitrophenyl acetate and *n*-octanoate (DNPA and DNPO, respectively) in micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecanoate (SDOD) and in mixed micelles (SDS and SDOD) where the dodecanoate ion should participate nucleophilically.

This system is of considerable historical interest because in one of the earliest quantitative treatments of micellar rate effects Menger and Portnoy⁶ showed that inhibitions of deacylations by sodium dodecanoate micelles could be ascribed to transfer of the ester into the anionic micelles which excluded OH⁻. They noted the possibility of reactions involving carboxylate ions of

SCHEME 1^a



^a R' = Me, *n*-C₁₁H₂₃; R = Me; Ar = 2,4-dinitrophenyl.

the surfactant but fitted the data on the assumption that they could be neglected, possibly because reactions were followed at pH 9.59. Subsequent work has shown that there are residual reactions of OH⁻ in anionic micelles, but they are of minor importance except at very high pH.⁷

Micellar rate effects were originally treated on the assumption that monomeric surfactant did not affect reaction rates. This assumption fails for reactions of hydrophobic substrates and our new, quantitative evidence shows that it may also fail with weakly hydrophobic substrates such as acetates.

Incorporation of sodium dodecanoate into SDS micelles should not markedly perturb micellar structure because chain lengths are similar and at pH ≈ 9 protonation of the carboxylate residue can be neglected.

Results

Reactions in Water. First-order rate constants, *k*_{obs}, extrapolated to zero buffer, at 25.0 °C, increased with pH > 6 for DNPA and > 7 for Bz₂O (Table 1) in agreement with earlier results.^{3,7,8} We could not examine hydrolysis of DNPO because of its insolubility.

Using the data in Table 1, the second-order rate constant for attack of hydroxide ion upon DNPA, extrapolated to zero buffer, is 82.1 M⁻¹ s⁻¹ at 25.0 °C, and we found ca. 1.5 × 10⁻⁵ s⁻¹ for the spontaneous hydrolysis of DNPA. A value of 5.1 × 10⁻⁴ M⁻¹ s⁻¹ was calculated for the second-order rate constant for the attack of AcO⁻ upon DNPA, from the dependence of the rate constant on [buffer], at different pH values (data not shown). These values are consistent with earlier results.³

[®] Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, August 1, 1994.

TABLE 1: Hydrolyses of DNPA and Bz₂O in Water at Various pH^a Values

pH	10 ³ × <i>k</i> _{obs} , s ⁻¹		pH	10 ³ × <i>k</i> _{obs} , s ⁻¹	
	DNPA	Bz ₂ O		DNPA	Bz ₂ O
4.03	0.015	0.34	8.87	0.85	
4.59	0.019	0.37	8.99	0.81	
5.05	0.019	0.37	9.18	1.72	4.50
5.59	0.021	0.40	9.25	1.93	
6.44		0.36	9.57	2.98	
6.50	0.037		9.69	4.82	12.90
6.96	0.058		9.86		22.70
7.04		0.49	9.99	7.47	
7.51	0.099	0.64	10.15	10.60	
7.95		0.90	10.17	11.50	
8.05	0.170		10.25	13.70	39.80
8.69		2.27			

^a At 25.0 °C, extrapolated to zero buffer.**TABLE 2: Critical Micelle Concentrations at Different Molar Fractions of SDOD in SDS/SDOD Mixtures^a**

<i>x</i> _{SDOD}	0	0.2	0.5	0.7	0.8	1.0
10 ² cmc, M	0.75	0.82	1.12	1.38	1.64	2.48

^a At 25.0 °C, pH 8.98, 0.01 M borate buffer.

The second-order rate constant for attack of OH⁻ on Bz₂O in water⁸ is 427 M⁻¹ s⁻¹. The first-order rate constant for the spontaneous hydrolysis at pH 4–6, extrapolated to zero buffer, is 3.7 × 10⁻⁴ s⁻¹ at 25.0 °C (Table 1) which is similar to an earlier value of 3.3 × 10⁻⁴ s⁻¹ in unbuffered solution.⁹ The second-order rate constant for OAc⁻-catalyzed reaction, in 86:14 dioxane:H₂O V/V, is 4.23 × 10⁻³ M⁻¹ s⁻¹ at 25.0 °C.⁴ Under our experimental conditions, borate ion (0.01 M) does not catalyze reactions of Bz₂O or DNPA.

Micellar Reactions. Most experiments were made with [surfactant] well above the critical micelle concentration (cmc) so as to minimize contributions of reactions in the aqueous pseudophase. The cmc of SDOD is 2.48 × 10⁻² M (Table 2) so relatively high [surfactant] was needed to bind the more hydrophilic substrates to micelles of high dodecanoate content.

Reactions in SDS Micelles. Hydrolyses were followed at pH ≈ 9 where the dominant reaction is of OH⁻ and inhibition is as predicted.¹ The dilute borate buffer (0.01 M) does not catalyze hydrolyses in water, and it is safe to assume that it is excluded from anionic micelles.

Rate constants of hydrolysis of DNPA (Figure 1) decrease smoothly with increasing [SDS] and very sharply for the more hydrophobic substrates DNPO (Table 3) and Bz₂O (Figure 2) even with [SDS] < cmc.

Reactions in SDOD Micelles. Rate–surfactant profiles for reactions of DNPA and Bz₂O are sensitive to small changes in the pH of the solution (Figures 3 and 4). At low pH, with [SDOD] > cmc, *k*_{obs} increases with increasing [surfactant], but it goes through a minima with [SDOD] < cmc. At low pH there is very little contribution of reaction with OH⁻ and carboxylate ion catalysis in the micellar phase is all important. At higher pH reaction in the aqueous pseudophase becomes more important and is suppressed as the anionic micelles take up substrate and exclude OH⁻. This inhibition of the OH⁻ reaction is not offset by a contribution of reaction with the dodecanoate ion in the micellar pseudophase, so *k*_{obs} decreases monotonically with increasing [SDOD]. The behavior is different for reaction of DNPO which is so hydrophobic that it is essentially insoluble in water and reaction is wholly in the SDOD micelles, or premicelles at low [surfactant], which effectively exclude OH⁻ so the reaction is with the dodecanoate ion and its rate is independent of [surfactant] (Table 3). Similarly, for reaction of Bz₂O, *k*_{obs} is independent of pH when

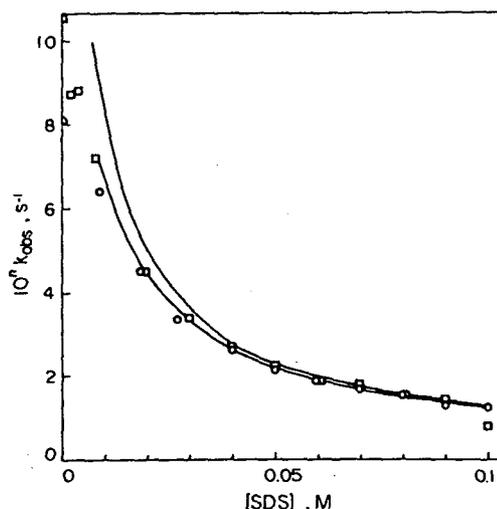


Figure 1. Effect of SDS concentration on the first-order rate constant (*k*_{obs}) for hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl acetate (DNPA) at 0.010 M borate buffer, (□) pH 10.15, *n* = 3 and (○) pH 9.00, *n* = 4, at 25.0 °C. Solid lines are calculated using eq 1.

TABLE 3: Hydrolysis of DNPO in Anionic Surfactant^a

[SDS], M	10 ⁶ <i>k</i> _{obs} , ^b s ⁻¹	[SDOD], M	10 ⁴ <i>k</i> _{obs} , ^c s ⁻¹
0.03	2.95	0.04	2.57
0.06	2.93	0.06	2.93
0.09	2.68	0.08	2.59
0.12	2.78	0.09	2.67
0.15	3.14	0.10	2.88
		0.15	2.87
		0.16	2.94
		0.18	2.71

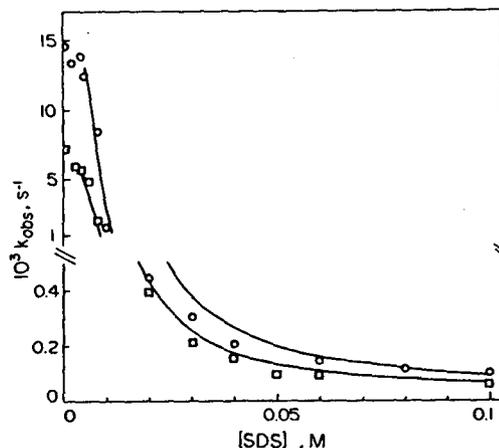
^a At 25.0 °C, 0.01 M borate buffer. ^b pH 9.62. ^c pH 9.07.

Figure 2. Effect of SDS concentration on the first-order rate constant (*k*_{obs}) for hydrolysis of benzoic anhydride (Bz₂O) at 0.010 M borate buffer, (○) pH 9.58 and (□) pH 9.09, at 25.0 °C. Solid lines are calculated using eq 1.

the substrate is fully micellar-bound, a condition which is not reached with the more hydrophilic DNPA.

Reactions in Mixed Micelles. Hydrolyses in mixtures of SDS and SDOD were followed with constant [SDS] + [SDOD] = 0.10 M such that the substrates should be largely micellar-bound, and *k*_{obs} increases with increasing mole fraction of SDOD (Figure 5). The cmc of mixtures SDS and SDOD are given in Table 2.

Indicator Measurements. Micellar effects upon proton equilibria involving weak acids or bases depend, for depro-

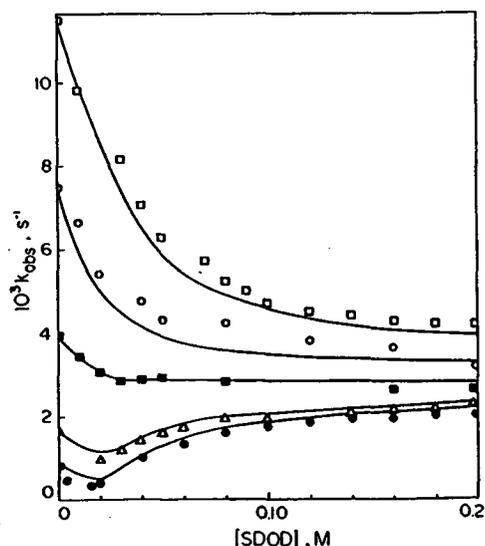


Figure 3. Effect of SDOD concentration on the first-order rate constant (k_{obs}) for hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl acetate (DNPA) at 0.010 M borate buffer, 25.0 °C, at different pH: (●) 8.96; (Δ) 9.18; (■) 9.57; (○) 10.00 and (□) 10.17. Solid lines are calculated using eq 2.

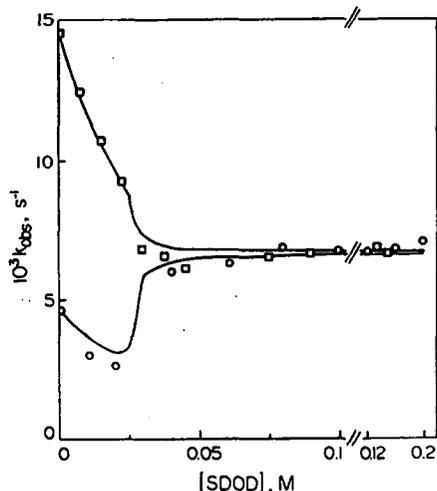


Figure 4. Effect of SDOD concentration on the first-order rate constant (k_{obs}) for hydrolysis of benzoic anhydride (Bz_2O) at 0.010 M borate buffer, pH 9.00 (○) and 9.63 (□), at 25.0 °C. Solid lines are calculated using eq 2.

nation, upon the extents of transfer of the indicator and its conjugate base between water and micelles and deprotonating power in the two media.^{1,9} The first problem is circumvented by using an indicator such as 1-dodecyl-3-pyridinium aldoxime bromide, which is sufficiently hydrophobic to be transferred quantitatively into the micelles, but the second problem is more difficult. However, for our kinetic work it is sufficient to observe the change in extent of indicator deprotonation on transfer from water to micelles, which gives the apparent pH (pH_{app}) at the micellar surface, on the assumption that the $\text{p}K_{\text{a}}$ is the same in water and micelles (Table 4). For a quantitative analysis of micellar effects upon deprotonation see ref 10. As can be seen, increasing mole fraction of SDOD results in a slight increase in the apparent pH at the micellar surface.

Discussion

Reactions in the Presence of SDS. The inhibition of hydrolyses by micellized SDS is fitted by a simple pseudophase

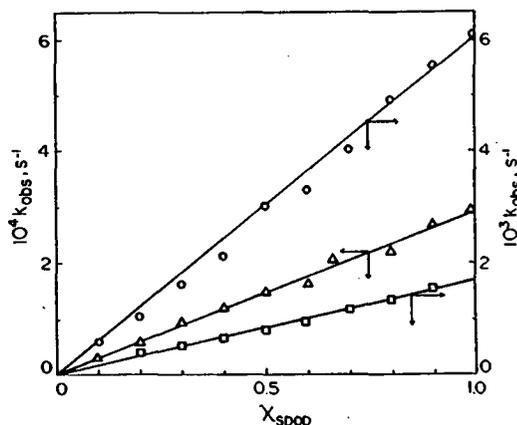


Figure 5. Effect of increasing molar fraction of SDOD at 0.10 M of [SDS] + [SDOD] on the hydrolyses of 2,4-dinitrophenyl acetate (□) pH = 8.99, benzoic anhydride (○) pH = 9.10 and 2,4-dinitrophenyl octanoate (Δ) pH = 9.06, at 25 °C. Solid lines are calculated using eq 3.

TABLE 4: Apparent pH at Different Molar Fractions of SDOD in SDS/SDOD Mixtures^a

X_{SDOD}	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0
pH_{app}	7.68	7.60	7.68	7.66	7.65	7.71	7.87	7.82	7.93	8.16

^a At 25.0 °C, 0.01 M borate buffer, pH = 10.01.

treatment in which OH^- is largely excluded from the micelles. This approximation fails at high $[\text{OH}^-]$ or high [electrolyte] where micellar surface electrical potentials are reduced and anions are not completely excluded.⁷

The overall rate constant of reaction is given by

$$k_{\text{obs}} = \frac{k'_{\text{w}} + k'_{\text{M}}K_{\text{S}}[\text{SDS}_{\text{M}}]}{1 + K_{\text{S}}[\text{SDS}_{\text{M}}]} \quad (1)$$

where k'_{w} and k'_{M} are first-order rate constants in the aqueous and micellar pseudophases respectively, and K_{S} is the binding constant of the substrate to micellized surfactant with $[\text{SDS}_{\text{M}}] = [\text{SDS}] - \text{cmc}$. The cmc is assumed to give the concentration of monomeric surfactant⁶ and is affected by added solutes,¹ and we consider this question in more detail later.

The data for the inhibited hydrolysis of DNPA (Figure 1) were fitted with $\text{cmc} = 0.0075 \text{ M}$, a kinetically derived value of K_{S} for DNPA of $75 \pm 10 \text{ M}^{-1}$, which is in the range typical of moderately hydrophobic solutes and values of k_{w} taken from Table 1. We can fit the data for Bz_2O with $K_{\text{S}} \approx 10^3 \text{ M}^{-1}$ (Figure 2) and values of k_{w} and cmc taken from Tables 1 and 2, respectively. The fittings for $[\text{SDS}] > \text{cmc}$ are satisfactory. However, values of k_{obs} for hydrolyses of DNPA and Bz_2O decrease with $[\text{SDS}] < \text{cmc}$, so that clearly pre-micellar effects are important and it does affect k_{obs} . Since the rate decrease is monotonic, in order to fit the complete rate-surfactant concentration profile, we should use the cmc as a disposable parameter. We favor in this case the use of the experimental cmc, despite the fact that better fittings are obtained with $\text{cmc} = 0$, and we discuss pre-micellar effects latter.

The first-order rate constant, k'_{M} , should have a small but finite value. Indeed, there is a residual reaction of DNPO at high [SDS] where the ester should be fully micellar-bound (Table 3). These residual reactions in SDS micelles could involve spontaneous, water-catalyzed hydrolyses which will be inhibited but not suppressed by SDS micelles,⁹ and, as noted earlier, OH^- neglected in fitting kinetic data.

In aqueous ethanol DNPO is less reactive than DNPA toward lyate ion by a factor of ca. 2 (values of k_{obs} of $2.19 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

and $4.41 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ were obtained for DNPO and DNPA respectively, at 25.0 °C, [KOH] = 0.001 M in 30% ethanol/water), and therefore k_{obs} in water at pH 9.62 should be ca. $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ based on data in Table 1, whereas in SDS micelles it is ca. $3.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Table 3), consistent with almost complete exclusion of OH^- .

Reactions in the Presence of SDOD. At high pH reaction of DNPA in water predominantly involves OH^- and therefore SDOD micelles inhibit the reaction (Figure 3), just as for SDS (Figure 1). At low pH where reaction of OH^- is relatively unimportant SDOD speeds hydrolysis, because of nucleophilic participation by the carboxylate moiety, and the independence of k_{obs} on [SDOD] at pH = 9.57 is due to compensation of these two effects.

There are rate effects well below the cmc in water, as in reactions in SDS. Added nonionic and ionic solutes decrease the cmc by interacting with, and stabilizing, micelles,¹ but these effects should be small because the borate buffer is dilute (0.01 M) and [DNPA] = 10^{-4} M, and the cmc was measured in borate buffer. We conclude that interaction of substrate with monomeric or premicellar surfactant aggregates is important, as in SDS. If DNPA forms a transient complex with anionic surfactant its reaction with OH^- will be inhibited. For reactions in SDOD this inhibition may be offset by a premicellar reaction with the carboxylate moiety to form a transient mixed anhydride. This reaction is apparently unimportant in premicellar SDOD ([SDOD] < 0.0248 M) at pH ≈ 9 (Figure 3), probably because the conformation of premicellar complexes of DNPA and SDOD does not favor attack of the carboxylate moiety on the acetyl group of DNPA. We do not consider bimolecular attack of monomeric dodecanoate ion upon the substrates in water because it should be much slower than the overall reaction, based on second-order rate constants of reaction of OAc^- with DNPA and Bz_2O (see above).

The behavior of Bz_2O in micelles of SDOD as a function of pH (Figure 4) is very similar to that of DNPA and is explained similarly at a qualitative level.

Thus, we are forced to modify the accepted pseudophase model, in which only micellized surfactant is kinetically significantly,¹ and in treating the data we make two key assumptions: (i) the organic substrate can bind to both monomeric and micellized surfactant, and (ii) substrate-dodecanoate ion premicellar complexes inhibit the reaction. These assumptions lead to a simple kinetic treatment with a minor modification of eq 1 to

$$k_{\text{obs}} = \frac{k'_w + k'_M K_S [\text{SDOD}_M]}{1 + K_S [\text{SDOD}_M] + K'_S [\text{SDOD}_F]} \quad (2)$$

In eq 2 we write K'_S as the binding constant of Bz_2O to "free" dodecanoate ions, whose concentration below the cmc will be equal to $[\text{SDOD}_T]$, and $[\text{SDOD}_M] = [\text{SDOD}_T] - \text{cmc}$. The difference between eqs 1 and 2 will essentially disappear as $\text{cmc} \rightarrow 0$ as with longer chain surfactants.

The value of k'_M for reaction in SDOD micelles is taken as constant because the concentration of the reactive carboxylate moiety at the micellar surface is independent of [SDOD], provided that micellar size and shape are essentially constant. We neglect contributions of reactions of H_2O and OH^- in the anionic micellar pseudophases. There is a very slow residual reaction of DNPO at high [SDS] (Table 3), but SDS inhibits water-catalyzed deacylations,⁹ and water attack probably contributes by less than 1% to reactions in the anionic micelles.

TABLE 5: Fitting Parameters for Reactions in SDOD^a

	Bz ₂ O	DNPA	DNPO
$10^3 k'_M, \text{ s}^{-1}$	6.4 ± 0.3	2.8 ± 0.3	0.28 ± 0.02
$K_S, \text{ M}^{-1}$	1000 ± 52	50 ± 5	1500
$K'_S, \text{ M}^{-1}$	25 ± 4	21 ± 4	

^a Values of k_w (for DNPA) and cmc taken from Tables 1 and 2.

The data for reactions of DNPA in SDOD were fitted with eq 2 with the parameters given in Table 5, as shown in Figure 3. The lower value of K_S in SDOD than in SDS is understandable in terms of differences in lengths of the hydrophobic alkyl groups.

Our simple assumptions regarding premicellar effects are consistent with the observed effects on the hydrolysis of Bz_2O in SDOD (Figure 4). The data for reaction of Bz_2O can be fitted at high and low pH, with the parameters given in Table 5.

Reactions in Mixed Micelles. Reactions of OH^- become relatively unimportant at high [surfactant] and when substrates are fully bound and k_{obs} in mixtures of SDS and SDOD should be that in micelles of SDOD multiplied by the mole fraction of micellized SDOD to micellized surfactant, and to a first approximation

$$k_{\text{obs}} = k'_M \chi_{\text{SDOD}} \quad (3)$$

where k'_M is the first-order rate constant of hydrolysis at the surface of an SDOD micelle. We take this value as the first-order rate constant of hydrolysis of bound substrate, neglecting contributions of reactions of OH^- and H_2O in the micellar pseudophase. This assumption should be worst for any contribution of the OH^- reaction because the shorter chain length of SDOD as compared with SDS means that, for a given aggregation number, the surface charge density will be lower and anions excluded less,⁷ consistent with the apparent pH values. However, these corrections are small and do not affect the overall conclusions. In addition the linearities of plots of k_{obs} against the molar fraction of SDOD for hydrolyses of DNPA, DNPO, and Bz_2O (Figure 5) indicate that reaction largely involves nucleophilic attack by the $-\text{CO}_2^-$ moiety of SDOD. In the case of DNPA, the contribution of the reaction in the aqueous phase was taken into account. Values of k'_M and K_S used in fitting the kinetic data in micelles are given in Table 5.

The first order rate constant, k'_M , is proportional to the (constant) concentration of carboxylate ion at the interfacial reaction region at the micellar surface. The molarity is $1/V_M$, where V_M (M^{-1}) is the molar volume of this region, which is generally identified with the micellar Stern layer. A range of values of V_M between 0.14 and 0.37 M^{-1} has been used in fitting micellar rate data.¹ The second-order rate constant, $k^M_2, \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the micellar pseudophase is given by

$$k^M_2 = k'_M V_M \quad (4)$$

Second-order rate constants in micellar pseudophases, k^M_2 , to that of $5.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for reaction of OAc^- with DNPA in water. For reactions of DNPO $k^M_2 = 3.92 \times 10^{-5}$ or $1.04 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $V_M = 0.14$ or 0.37 M^{-1} , respectively. For reaction of Bz_2O , $k^M_2 = 9.39 \times 10^{-4}$ or $2.48 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $V_M = 0.14$ or 0.37 M^{-1} , respectively. The second-order rate constant of reaction of OAc^- with Bz_2O^4 in H_2O :dioxane 86:14 V/V is $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Role of Premicellar Complexes. Quantitative treatments of micellar rate data generally involve the assumption that monomeric or premicellar surfactant does not effect reaction rates.¹

The concentration of monomeric surfactant is taken to be the cmc and is assumed to be independent of [surfactant]. This assumption is incorrect,¹¹ but the error so introduced is small when [surfactant] \gg cmc. Added electrolytes reduce the cmc and the extent can be estimated,¹² but it is more difficult to allow for the effect of nonionic, hydrophobic substrates.

First-order rate constants of micellar-assisted bimolecular reactions with a constant reagent concentration go through maxima with increasing [surfactant], and this kinetic form is predicted by pseudophase treatments.¹ Formation of pre-micellar complexes is generally neglected, and as a result, fits of rate data in dilute surfactant are often suspect, as are predictions of the positions of rate maxima.

It appears that reactions of DNPA and Bz₂O with pre-micellar SDOD are relatively slow, but this behavior is probably not general. The reactivity in pre-micellar complexes of substrate and functional surfactants will depend upon conformation, and similar complexes of inert surfactants should be more reactive in general. Reactivity in pre-micellar complexes of substrate and functional surfactants will depend upon conformation, and similar complexes of inert surfactants should be more reactive to counterionic reagents than the free substrates.

We fit the rate data, including the rate minima in Figures 3 and 4 in terms of parameters given in Table 5, although for micellar-mediated reactions, fits are often not significantly impaired by modest changes in values of these fitting parameters.

Finally, we would like to comment that the "kinetic" cmc is usually taken as a disposable parameter,¹ but in most rate-surfactant profiles rates are affected by very dilute surfactant, so that we do not see the predicted independence of k_{obs} on submicellar [surfactant]. We cannot exclude the possibility that the substrate is inducing formation of normal micelles, although this behavior does not explain the rate minima for reactions in dilute SDOD (Figures 3 and 4) or the double rate maxima¹³ in some reactions of OH⁻ in cationic micelles. Besides, there is kinetic evidence that pre-micelles increase rates of some spontaneous cyclizations to form moderate-sized rings, and they are more efficient than micelles in this respect.¹⁴ We believe that pre-micellar complexes of substrate and surfactant play a significant kinetic role in many reactions in dilute surfactant, although when rates change monotonically with increasing [surfactant] the evidence for formation of pre-micelles is not compelling.

Experimental Section

Materials. The esters¹⁵ and Bz₂O⁸ were prepared and purified as described. Purification of SDS (Sigma) has been described,¹⁶ and SDOD was prepared from dodecanoic acid (Aldrich) and NaOH. The cmc of the mixed surfactants was measured conductimetrically in 0.01 M borate buffer, pH 8.99 (Table 2).

Kinetics. Reactions were followed in aqueous 0.01 M borate buffer at 25.0 °C in a Shimadzu UV 210 spectrometer at 360 nm for DNPA and DNPO and 244 nm for Bz₂O, and k_{obs} (s⁻¹) is the observed first-order rate constant. The substrate concentration was 10⁻⁴ M and substrates were added in 1,4-dioxane and the kinetic solutions contained 0.3% 1,4-dioxane.

The second-order rate constant for attack of OAc⁻ on DNPA was estimated from data extrapolated to zero concentration in terms of the pK_a of HOAc. Rate constants of hydrolyses of DNPA and Bz₂O over a range of pH were estimated by extrapolation of rate constants to zero buffer.

Trapping by Aniline. The intermediate anhydrides were trapped by 10⁻⁴ M aniline, which did not affect k_{obs} under kinetic conditions.⁵ The anilides were extracted (Et₂O) and were identified by HPLC (MeOH on a 4.6 mm \times 25 cm, C₁₈ column) based on comparison of retention volumes with those of authentic samples.

Acknowledgment. We are deeply grateful to CNPq and PADCT/FINEP for financial support.

References and Notes

- (1) (a) Bunton, C. A.; Nome, F.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 357. (b) Berezin, I. V.; Martinek, K.; Yatsimirski, A. K. *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1973**, *42*, 487. (c) Romsted, L. S. In *Micellization, Solubilization and Microemulsions*; Mittal, K. L., Ed.; Plenum Press: New York, 1977; p 489. (d) Quina, F. H.; Chaimovich, H. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1844. (e) Bunton, C. A. In *Surfactants in Solution*; Mittal, K. L., Shah, D. O., Eds.; Plenum Press: New York, 1991; Vol. II, p 17.
- (2) Gold, V.; Butler, A. R. *J. Chem. Soc.* **1961**, 2305.
- (3) Bender, M. L.; Turmquest, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1652.
- (4) Johnson, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1729.
- (5) Gold, V.; Oakenfull, D. G.; Riley, T. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 515.
- (6) Menger, F. M.; Portnoy, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4698.
- (7) Bunton, C. A.; Mhala, M. M.; Moffatt, J. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7851.
- (8) Al-Lohedan, H.; Bunton, C. A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1160.
- (9) Al-Lohedan, H.; Bunton, C. A.; Mhala, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6654.
- (10) (a) Romsted, L. S. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5107. (b) Chaimovich, H.; Aleixo, R. M. V.; Cuccovia, I. M.; Zanette, D.; Quina, F. M. In *Solution Behavior of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects*; Mittal, K. L., Fendler, E. J., Eds.; Plenum Press: New York, 1982; Vol. 2, p 949. (c) Zanette, D.; Leite, M. R.; Reed, W.; Nome, F. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2100. (d) Romsted, L. S.; Zanette, D. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4690.
- (11) Romsted, L. S. In *Surfactants in Solution*; Mittal, K. L., Lindmann, B., Eds.; Plenum Press: New York, 1984; Vol. 2, p 1015.
- (12) Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Systems*; National Bureau of Standards, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1970.
- (13) Bunton, C. A.; Cowell, C. P.; Nome, F.; Romsted, L. S. *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 239.
- (14) Cerichelli, G.; Savelli, G. Unpublished results.
- (15) Chattaway, F. *J. Chem. Soc.* **1931**, 134, 2495.
- (16) Gonsalves, M.; Probst, S.; Rezende, M. C.; Nome, F.; Zucco, C.; Zanette, D. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1127.