MARIO JOSÉ POLITI

**ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE ALCALINA DE
ÍONS N-ALQUIL-4-CIANOPIRIDÍNEOS EM MICELAS**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Química da Universidade de São Paulo**

**SÃO PAULO
1980**

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação, embora descrita em português de canhoto, é resultado da colaboração de um grupo de pessoas que me ensinaram muito. Agradeço portanto a todas elas.

Agradeço especialmente ao Professor Hernan que realmente entende muito de ciência e de vida e que sabe conduzir o laboratório e todo pessoal de forma maestra.

À Iolanda que sem ela esta dissertação não seria possível, como também eu nada teria aprendido. Esta menina não é um braço direito, é um mundo inteiro.

À Elisa que apesar de agora longe tem um cantinho todo especial.

Ao Frank que tem uma saúde de ferro em orientar esses iniciantes e é o gringo mais brasileiro que eu conheço.

À Regininha que ajudou pacas.

À Dona Benê, Neusa e Clélia que fizeram cafezinhos e como pássaros encantaram o laboratório.

Ao Sérgio, Malu e Renato que são companheiros vigorosos.

Ao Dino, Marconi, Edson, Vicente e Ricardo que juntos enxugamos muitas cervejas.

À Bel que bateu toda a dissertação em tempo recorde.

À Aninha que é uma pequena "Chata" menina.

À Wany, Efigênia, Augusto e Sandrinha que tornaram mais fácil o dia a dia.

À Isabel que ao meu lado sofreu pelas madrugadas de trabalho.

À CUICA batucando pelas químicas.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

E finalmente aos meus pais, que sempre estão presentes e realmente me ensinaram a ser uma pessoa tranquila.

Obrigado.

INDICE

	pg
Símbolos e Abreviaturas	I
I. Introdução	1
II. Micelas	1
I.1.1. Definição e Estrutura	1
I.1.2. Formação	12
I.2. Efeitos de micelas sobre a velocidade de reações químicas	16
I.3. Sistema em Estudo	22
I.3.1. Esquema Cinético	22
I.3.2. Efeito de constante dielétrica e força iônica sobre reações entre íons	28
I.4. Alguns conceitos e inovações associados às técnicas empregadas	33
I.4.1. Fotofenômenos	33
I.4.2. Cromatografia em fase gasosa	35
I.5. Objetivos do estudo	36
II. Materiais, Métodos e Aparelhos	38
II.1. Materiais	38
II.1.1. Detergentes	38
II.1.2. Reagentes Orgânicos	40
II.1.3. Reagentes Inorgânicos	45
II.1.4. Solventes	46
II.2. Métodos	47
II.2.1. Dosagens Analíticas	47
II.2.2. Procedimentos de rotina	50

II.2.3. Metodos Fluorimétricos	52
II.2.4. Cromatografia em fase gasosa	
Micro - Hoffmann	53
II.3. Aparelhos	54
III. Resultados	55
III.1. Hidrólise alcalina dos N-alquil-4-ciano- piridíneos	55
III.1.1. Em água	55
III.1.2. Em micelas	84
III.2. Análise de detergentes derivados de sais de amônio quaternário por Hoffmann dire- ta (Micro-Hoffmann)	144
IV. Discussão	164
IV.1. Reação de Hidrólise Alcalina de N-alquil- 4-cianopiridíneo (RCP) em água	164
IV.2. Em Micelas	170
IV.3. Análise de detergentes por Micro-Hoffmann	190
V. Sumário	191
V. Summary	194
Notas	197
Referências Bibliográficas	201

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CMC	concentração crítica de micelização
CP	centi Poise ($\text{g} \times \text{seg}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 10^{-2}$)
$\text{\AA}$	Angstron = 10^{-8}cm
a	atividade
f	coeficiente de atividade
F	constante de Faraday = $96.493 \frac{\text{abs.coulombs}}{\text{equivalente}}$
ψ	potencial
R	constante dos gases = $8,317 \times 10^7 \text{ erg/mol.K}^0$
T	temperatura absoluta (^0K)
K	constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/molec.K}^0$
Z	valência do íon
e	carga do elétron = $4,803 \times 10^{-10} \text{ e.s.v.}$
ζ	potencial zeta
α	grau de dissociação da micela
N	Nº de agregação da micela
D	constante dielétrica
μ	força iônica
G	energia livre
K _{eq}	constante de equilíbrio
CT	concentração total de detergente
CD	concentração de detergente total menos a CMC
$\bar{V}$	volume efetivo por mol de detergente micelizado
$K_{x/y}$	constante de troca do íon x e o contraíon y da micela
A_t	concentração total de dado íon
A_b	concentração de dado íon ligado a micela

A_f	concentração de dado Γ on da fase aquosa
k_ψ	constante de velocidade observada
k_2^0	constante de velocidade de segunda ordem em fase aquosa
k_2^m	constante de velocidade de segunda ordem em fase micelar
K_s	constante de partição de reagentes neutros às <u>mi</u> celas
k_ψ^m	constante de velocidade observada na presença de micelas
DTNB	ácido 5,5'-dithiobisparanitro benzóico
k_ψ^0	constante de velocidade observada em fase aquosa
k_2^ψ	constante de velocidade de segunda ordem observa <u>da</u>
RCP	N-aquil-4-cianopiridíneo
MCP	N-metil-4-cianopiridíneo
BCP	N-butil-4-cianopiridíneo
OCP	N-octil-4-cianopiridídeo
DCP	N-dodecil-4-cianopiridíneo
h	constante de Planck = $6,625 \times 10^{-27}$ erg.sec
ϕ_{em}^0 e ϕ_{em}	rendimento quântico da emissão de fluorescência na ausência e presença de supressor, respectiva <u>mente</u>
K_{sv}	constante de Stern-Volmer
CTAB	brometo de N,N'-hexadeciltrimetilamônio
SDS	dodecil sulfato de sódio
SDP	3-(N,N'-dimetildodecilamônio) propano-1-sulfonato
Herq-Cl	cloreto de N-dimetilalquilamônio
Herq-OH	hidróxido de N-dimetil-N-dialquilamônio
D.O.	densidade óptica
ϵ	coeficiente de extinção molar
P	N-aquil-4-piridona

A	N-aquil-4-caboxiamidopiridíneo
K_T^{mon}	constante de troca de monômeros
m_f	concentração de monômero livre
$\overline{K_w}$	produto iônico da água na interface micela/água na água
K_w	produto iônico da água na água
$\frac{K_{\psi_{\text{máx}}}}{K_{\psi_0}}$	fator de aceleração máximo
T.R.	tempo de retenção
8NMe_2	N-dimetil-N'-octil-amina
12NMe_2	N-dimetil-N'-dodecil-amina
14NMe_2	N-dimetil-N'-tetradecil-amina
16NMe_2	N-dimetil-N'-hexadecil-amina
18NMe_2	N-dimetil-N'-octadecil-amina
C_{14}	1-tetradeceno
C_{16}	1-hexadeceno
C_{18}	1-octadeceno
C_{16}^{Cl}	1-cloro-hexadecano
C_{18}^{Cl}	1-cloro-octadecano
CTAOH	hidróxido de N-hexadecil-N'-trimetilamônio
CTACl	cloreto de N-hexadecil-N'-trimetilamônio
TTABr	brometo de N-tetradecil-N'-trimetilamônio
STACl	cloreto de N-octadecil-N'-trimetilamônio

INTRODUÇÃO

Esta introdução será composta de quatro partes. Na primeira parte serão revisados os modelos estruturais e as teorias de formação de micelas e efeitos destas sobre a velocidade de reações químicas. Na segunda parte apresenta-se o sistema de reação estudado e tratamentos teóricos (1) desenvolvidos para análise do mesmo. Na terceira parte desenvolvem-se conceitos utilizados em algumas técnicas empregadas e na quarta parte expõe-se os objetivos deste trabalho.

I. Micelas

I.1.1. Definição e Estrutura

Dissolvendo-se substâncias anfifílicas (compostos de duplo caráter), que apresentam na parte hidrofóbica (2) uma cadeia alquila não ramificada com 8 a 18 grupos metilênicos e na parte hidrofílica um grupamento iônico, observa-se a partir de certa faixa de concentração (denominada concentração crítica de micelização) variações bruscas em algumas das propriedades físicas do sistema. Medindo-se algumas destas propriedades (tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, etc. Shinoda et al, 1963) em função da concentração da substância anfifílica, ou, detergente observa-se o comportamento representado na Figura 1 (Fendler & Fendler, 1975; Shinoda et al 1963).

As mudanças observadas a partir da CMC estão associadas à formação de agregados denominados micelas.

Existe uma exaustiva série de trabalhos e revisões,

Figura 1 - Efeito na propriedade física observada em função da concentração de detergente (Reproduzido de Fendler & Fendler, 1975).

relacionados às propriedades das entidades formadas a partir da CMC (Fig. 1) (Hartley, 1936; McBain, 1955; Shinoda et al, 1963 e 1965; Schick, 1967; Elworthy et al, 1968; Jungermann, 1970; Mukerjee e Mysels, 1971; Berezin et al, 1973; Bunton, 1973; Tanford, 1973 e 1980; Fendler e Fendler, 1975; Romsted 1975; Mittal, 1977 e 1979).

Quanto à forma das micelas, salientamos alguns dos modelos descritos: o modelo laminar de McBain (McBain, 1942), o esférico de Hartley (Hartley, 1936), o intermediário aos dois anteriores de Harkins (Harkins, 1946) e o em forma de "cacho de uvas" de Menger (Menger, 1979). Pode-se apreciar que existe uma variedade de modelos para descrever a forma das micelas.

Na falta de dados precisos que impliquem na determinação inequívoca da forma das micelas apresentamos o modelo de micelas esféricas (3).

A estrutura do agregado esférico pode ser esquematizada como apresenta a Figura 2, que mostra a micela composta das seguintes regiões:

- uma região central constituída pelas cadeias alquílas do detergente, formando um núcleo esférico, cujo raio, pelas dimensões da cadeia, pode ser estimado em 10 a 28 Å (4) (Fendler e Fendler, 1975; Pauling, 1960). Dados de ressonância paramagnética eletrônica (Nakagawa e Jizimoto, 1972), ressonância magnética nuclear (Muller e Birkhahn, 1967; Muller, 1963) e emissão de sondas fluorescentes (Shinitzky et al, 1971) mostram que o interior das micelas têm uma viscosidade entre 8,3 a 50 cP, semelhante a líquidos parafínicos. O estado líquido, para os grupos metilênicos próximos à superfície, não deve ser real,

FASE
AQUOSA

Figura 2 - Corte transversal da micela esférica x = contração

x = contração

● = monômero do anfifílico

(Reproduzido de Fendler e Fendler, 1975)

uma vez que os monômeros dispõem-se perpendicularmente à superfície. O movimento dos grupos metilênicos próximos da superfície da micela deve ser mais restrito do que o dos grupos do interior da micela. Dados de T_1 (tempo de relaxação "spin-lattice") de C^{13} mostram que o grau de ordem decresce para o interior da micela (Williams et al, 1972). Medidas de microviscosidade (Kalyanasundaram, 1978; Turro et al, 1979) estabelecem que a viscosidade do interior da micela está entre 15 a 30 cP.

- A seguir define-se a camada de Stern (Overbeek, 1952), região na qual encontram-se a parte hidrofílica do composto anfifílico, os íons de carga oposta à do anfifílico, isto é, os contraíons ligados (como veremos mais à frente são uma parte dos contraíons estão ligados nesta região), juntamente com água de hidratação. A definição desta camada, assim como as propriedades geométricas da mesma são dependentes do modelo escolhido. No modelo mais recente que sugere a micela em forma de "cacho de uvas" (Menger, 1979), não é possível definir-se fisicamente tal região, porém, a existência da mesma é indiscutível. Para o modelo esférico, baseado no tamanho da parte polar dos anfifílicos comumente empregados, estima-se a largura da camada em cerca de 8 Å (Cliford e Pethica, 1964; Stigter, 1974).

- Após a camada de Stern temos a dupla camada difusa de Gouy-Chapman (Mysels, 1967; MacLaughlin, 1977). Nesta encontram-se os contraíons livres. O número e a organização destes íons obedecem, segundo o modelo de Gouy-Chapman MacLaughlin (1977), a uma distribuição do tipo Poisson-Boltzmann (Stigter, 1964; Fernandez e Fromherz, 1977; Hartley e Roe, 1940), isto é

$$a_{iG.C.} = a_{iH_2O} \cdot e^{-(F\psi/RT)} \quad (1)$$

(onde: $a_{iG.C.} = \bar{a}$ a atividade do íon i na camada de Gouy-Chapman; a_{iH_2O} = atividade de i em água; ψ é o potencial eletrostático superficial)).

Considerando o potencial na superfície de corte entre as camadas de Stern e de Gouy (ψ_0), a expressão do potencial (Myseis, 1967; MacLaughlin, 1977) indica que este diminui na direção radial. Consequentemente a concentração dos contraíons diminui na direção do meio aquoso. Devemos ressaltar ainda que a expressão do potencial é dependente da força iônica do meio (Myseis, 1967; MacLaughlin, 1977). No intuito de dar um maior esclarecimento sobre o assunto acima tratado, apresentamos a expressão do potencial, obtida da relação de Poisson-Boltzmann (MacLaughlin, 1977), admitidas as seguintes condições de contorno.

$$\psi(x) = \psi_0 \quad \text{para } x = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d\psi}{dx}(x) = \psi(x) \text{ e } \psi(x) = 0 \quad \text{para } x = \infty \quad (3)$$

o potencial (ψ) é dado por

$$\psi(x) = \frac{2KT}{Ze} \ln \frac{1 + \alpha e^{-\kappa x}}{1 - \alpha e^{-\kappa x}} \quad (4)$$

onde

$$\alpha = \frac{e^{(Ze\psi_0/2KT)} - 1}{e^{(Ze\psi_0/2KT)} + 1} \quad (5)$$

$$\kappa = \frac{2e^2 n_\infty Z^2}{\epsilon_r \epsilon_0 K T}^{1/2} \quad (6)$$

(onde K = constante de Boltzmann

Z = valência do íon

e = carga do elétron

n_{∞} = nº de íons à distância infinita

E_r = constante dielétrica do meio

E_0 = permissividade do espaço livre)

Graficando-se o potencial expresso pela equação (4) em função da distância observa-se o perfil apresentado na Figura 3.

Dados de mobilidade eletroforética de micelas (Stigter e Mysels, 1955; MacDonald e Banghan, 1972) permitem a obtenção do denominado potencial zeta (ζ), calculado pela equação de Helmholtz-Smoluchowski (MacLaughlin, 1977)

$$\zeta = \frac{\eta\mu}{E_r E_0} \quad (7)$$

(onde μ = mobilidade eletroforética; η = viscosidade). Os potenciais acima (ψ_0 , potencial de superfície; ψ_D , potencial na superfície de corte entre a camada de Stern e Gouy-Chapman e ζ , potencial hidrodinâmico) estão indicados na Figura 4.

O potencial zeta tem sido obtido de outras formas, como por exemplo, de estudos relativos à dinâmica de micelização (Aniansson 1975; Aniansson e Wall, 1974, 1975, 1977; Aniansson et al, 1976). Os parâmetros de relaxação relativos à entrada e saída de monômeros de micelas carregadas obtidos através desses estudos (Chan e Kulweit, 1977; Almgreen et al, 1977) demonstram a existência e a magnitude deste potencial.

Para termos uma visão da origem do potencial de Stern (ou zeta admitindo que a separação entre eles é mínima, veja Figura 4), podemos apreciar a expressão do efeito de sais na

Figura 3 - Curvas de potencial preditos pela teoria de Gony - Chapman para diferentes valores de concentração de íons univalentes em solução. Note que a medida que a concentração de íons na água diminui, o potencial aumenta (Reproduzido de MacLaughlin, 1977).

Figura 4 - Estrutura da dupla camada e potenciais correspondentes. ψ_0 é o potencial na superfície; ψ_D potencial na superfície de corte entre a camada de Stern e Gony-Chapman, δ potencial hidrodinâmico do plano de corte. Na dupla camada digusa (Gony-Chapman) o potencial decai por um fator de $1/e$ na distância $1/K$ para potenciais pequenos.

CMC. O resultado experimental deste efeito (Shinoda, et al 1963; Barry e Russel, 1973) pode ser expresso pela equação

$$\log \text{CMC} = - \left(\frac{q}{p} \right) \log \text{sal} + C \quad (8)$$

(onde q é o número de contraíons ligados; p número de monômeros e C é um parâmetro da equação).

A relação q/p da expressão 8 reflete a fração de carga da micela, ou seja o seu grau de dissociação (α) (vide infra). Utilizando-se o modelo de ação de massas para o processo de micelização (Shinoda, et al, 1963; Aniansson e Wall, 1974, 1975, 1977), ou de separação de fases (Corrin, 1948; Berezin et al, 1973) (vide infra), obteve-se expressões análogas à experimental (Equação 8) no sentido que por ambos os formalismos chega-se ao fator constante relacionado a α . O α pode ser definido como (Romsted, 1975):

$$\alpha = \frac{\text{concentração de contraíons livres} - \text{CMC}}{\text{concentração total de contraíons} - \text{CMC}} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{\text{carga da micela}}{\text{nº de agregação}} \quad (10)$$

A base experimental para a constância do valor de α (numa faixa de concentração de detergente e sal (5)) é bastante grande (Romsted, 1975).

Outro fator importante para a definição do sistema de micelas é o denominado número de agregação (N). Vários autores têm se preocupado em determinar este parâmetro utilizando-se para tal técnicas variadas como: técnicas de luminescência, velocidade de difusão e sedimentação, ressonância mag

nética nuclear, etc. (Grätzel e Thomas 1976; Thomas, 1977; Kalyanasundaram, 1978; Turro et al 1979; Infelta, 1979; Yekta et al, 1979; Elworthy et al, 1968; Kirschbaum, 1974). A conclusão principal é que as micelas são sistemas polidispersos, cuja dispersão não é muito grande, podendo assim ser definido um número médio ($\bar{N}$) que representa bastante bem o sistema.

Com base nas dimensões da camada de Stern (vide supra) e no $\bar{N}$ fica definido o volume da camada citada (6). A partir do valor de α e $\bar{N}$ obtem-se o nº de íons presentes na camada e consecutivamente a concentração iônica aí presente. As estimativas deste cálculo indicam a existência de uma concentração salina da ordem de 3M (Mukerjee, 1962) (este valor é dependente do modelo escolhido para a forma da micela) (6).

O modelo da micela aqui apresentado, basicamente o descrito por Stigter (Stigter, 1964, 1974 a e b; 1975 a e b), é bastante rígido, com camadas bem delimitadas assim como as constantes de cada região bem definidas. É claro que tal modelo é sujeito a várias críticas, como por exemplo, a que diz respeito à penetração de água. Os dados da literatura indicam que a água penetra até pelo menos o sexto carbono da cadeia alquila (Clifford, 1965; Podo et al, 1973; Menger et al, 1978).

Outro fator a ser analisado, continuando a descrição da estrutura das micelas, é relativo à polaridade efetiva das diferentes regiões. Como anteriormente indicamos, o núcleo da micela constitui-se de hidrocarboneto líquido ao qual pode-se assinalar o valor de constante dielétrica (D) de 2 (líquidos parafínicos semelhantes à octana; Fendler, 1980; Shinoda, 1963; Muller e Birkhahn, 1967; Shinitzky et al, 1971). No

outro extremo temos água cuja constante dielétrica é da ordem de 80 (Stigter, 1974; Robinson e Stokes, 1955). A questão é determinar a constante dielétrica na região intermediária entre estes dois extremos.

Os estudos para determinação do valor da constante dielétrica na interface água-micela têm envolvido a utilização de algumas sondas. Uma vez que a localização exata da sonda nem sempre é conhecida e a presença da própria sonda pode alterar o micro ambiente, os resultados devem ser analisados com cuidado. Alguns dados relativos à medida da constante dielétrica são apresentados a seguir (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores da constante dielétrica em diferentes sistemas micelares

Micela	Constante dielétrica
- Iodeto de Dodecil Piridíneo	36 ^a
- Dodecil N-betaina	37 ^a
- Octilsulfato de sódio	49 ^b
- Dodecanoato de sódio	39 ^b
- Cloreto de Dodecil Amônio	26 ^b
- Brometo de Hexadeciltrimetil Amônio	18 ^b , 32 ^c
- Dodecil sulfato de sódio	32 ^c

a - valores obtidos de Mukerjee et al, 1977

b - valores obtidos de Kalyanasundaram e Thomas, 1977

c - valores obtidos de Fernandez e Fromherz, 1977

Aos valores da Tabela 1 poderiam ser acrescentados uma série bastante extensa de dados (Pottel et al, 1978).

Deve-se notar que apesar dos detergentes estudados serem diferentes, os valores de constante dielétrica situam-se

numa faixa pequena ($\bar{D} = 36 \pm 7$). Não é nossa intenção uma análise exaustiva desses valores; queremos apenas indicar que a constante dielétrica da interface (Tabela 2), pode ser comparada a de metanol ($D_{\text{MeOH}} \approx 32$, a 30°C) (Fernandez e Fromherz, 1977). No presente trabalho assumiremos $D = 32$ (7).

A definição dos valores anteriormente assinalados, assim como a descrição matemática de certas funções, está na dependência da forma da micela por um lado e por outro na própria estrutura da água líquida. No momento os dados existentes são insuficientes para justificar a opção por um dado modelo. Vale ressaltar que, do ponto de vista de cinética de reações (onde o que importa é a concentração local das espécies se a reação ocorre na interface, vide infra), a forma da micela pouco vai influir.

➔ I.1.2. Formação

Colocando-se em contato com o meio aquoso, as moléculas anfifílicas, dois fenômenos opostos ocorrem. Em primeiro lugar a tendência de dissolução da parte hidrofílica juntamente com o contra-íon (considerando-se íons pequenos como Na^+ , Br^- , Cl^- , etc.), devido ao aumento de entropia resultante da separação dos íons (evidentemente o componente elétrico, atrativo opera em sentido oposto). Em segundo lugar a "antipatia" devido a cadeia alquila, hidrofóbica, pela água que implica numa diminuição de entropia do sistema, decorrente da alta estruturação da água líquida necessária para acomodar a parte orgânica. A representação de Tanford ilustra bastante bem a difi-

culdade de solubilização da parte hidrocarbonada

(Tanford, 1973, 1980) (onde S é um hidrocarboneto parafínico). A presença de S irá distorcer as pontes de hidrogênio da água. Considerando-se a estrutura de água (Hasted, 1973; Eisenberg e Kauzmann, 1969) quer seja em termos de "flickering-clusters", ou o modelo intersticial, ou ainda o modelo de ponte de hidrogênio distorcido, os monômeros ao anfifílico aumentam a ordenação de água (Némethy e Scheraga, 1962; Frank e Evans, 1945; Frank, 1963, 1965; Kavanau, 1965; Scheraga, 1974) pela formação de cavidades ao redor da qual a água deve ordenar-se.

A micelização é decorrente do decréscimo de energia livre resultante da desidratação das cadeias, que agora constituem um núcleo hidrocarbonado (efeito hidrofóbico) (Tanford, 1973, 1980). A estabilidade desse sistema envolve o balanço de forças opostas. A alta coesão interna da água (Eisenberg e Kauzman, 1969) promove a agregação de substâncias hidrofóbicas em solução. Por outro lado a associação de detergentes iônicos conduz à formação de um agregado onde a repulsão eletrostática limita o crescimento (Chaimovich, 1979; Tanford, 1973, 1980). O ΔG_m^0 (energia livre de micelização padrão) pode ser dado por (Tanford, 1973, 1980):

$$\Delta G_m^0 = \Delta V_m^0 + W_m \quad (11)$$

(onde ΔV_m^0 é a contribuição atrativa devido ao efeito hidrofóbico e W_m o componente repulsivo devido aos grupos hidrofílicos da superfície).

Dois modelos tentam explicar a micelização: a aplicação da lei da ação de massas (modelo de ação de massas Corrin, 1948; Aniansson e Wall, 1974) e o modelo de separação de fases (Shinoda et al, 1963; Berezin et al, 1973). Primeiramente analisamos o modelo de ação de massas considerando o equilíbrio abaixo, aplicado a dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sasaki et al, 1975):

(onde DS^- é um monômero de SDS, Na^+ é o contra-íon e p e q são o número de íons DS^- e Na^+ que fazem parte da micela) (8).

A constante referente ao equilíbrio representado pela Equação 12 é formalmente expressa por

$$\text{K}_{\text{eq}} = \frac{a_m}{a_{\text{DS}}^p a_{\text{Na}}^q} \quad (13)$$

(onde a representa a atividade das espécies DS^- e Na^+ e a_m é a atividade da micela ($\text{Na}_q \text{DS}_p^{-(p-q)}$). Empregando-se as definições de α (equações 9 e 10) e $\bar{N}$, a expressão 13 pode ser reescrita como:

$$\text{K}_{\text{eq}} = \frac{a_m}{a_{\text{DS}}^{\bar{N}} a_{\text{Na}}^{\bar{N}(1-\alpha)}} \quad (14)$$

na forma logarítmica a expressão 14 fica

$$\log a_{\text{DS}} = -(1-\alpha) \log a_{\text{Na}} - \frac{\log a_m}{\bar{N}} - \frac{\log \text{K}_{\text{eq}}}{\bar{N}} \quad (15)$$

O modelo de separação de fases considera a micela como uma fase carregada separada (9) (Shinoda et al, 1963; Berezin et al, 1973; Tanford, 1973, 1980; Sasaki et al, 1975). O equilíbrio de formação pode ser representado por:

onde

$$a_{Na}^q \cdot a_{DS}^p = \text{constante} \quad (17)$$

ou utilizando-se α e $\bar{N}$ (10)

$$a_{Na}^{\bar{N}(1-\alpha)} \cdot a_{DS}^{\bar{N}} = \text{constante} \quad (18)$$

A forma logarítmica da equação 18 é

$$\log a_{DS} = - (1-\alpha) \log a_{Na} + \text{constante} \quad (19)$$

Ambas as equações (15 e 19) predizem no limite da CMC

($\frac{\log a_m}{\bar{N}} \rightarrow 0$) que existe uma relação inversa entre a atividade do monômero livre (a_{DS}) e do contraíon (a_{Na}), fato este já experimentalmente conhecido (veja Equação 8) (10).

A relação de Keq com o ΔG_m^0 pode ser feito da maneira usual, isto é $\Delta G_m^0 = -RT \ln Keq$ (20).

Assim temos, para o caso do modelo de ação de massas (Fendler e Fendler, 1975; Shinoda, 1963):

$$\frac{\Delta G_m^0}{RT} = - \log Na^q DS^p + \log DS + (1-\alpha) \log Na \quad (21)$$

Para o modelo de separação de fases (Fendler e Fendler, 1975; Shinoda, 1963), sendo a CMC o ponto de partida da nova fase, podemos escrever

$$\Delta G^0 = RT \ln CMC \quad (22)$$

As relações expressas nas equações 15, 19, 21 e 22 juntamente com equações usuais de termodinâmica (Guggenheim, 1949) permitem tratar e prever uma série de dados relativos à solubi

lização, efeitos de temperatura, adição de sais, etc.

Devemos acrescentar que as micelas são entidades dinâmicas, existindo um equilíbrio de troca de monômeros entre a água e o meio micelar e outro de rompimento e formação de micelas. Cinéticas desse processo têm sido investigadas por cinética de fluxo detido, salto de temperatura e de pressão, absorção ultrassônica, ressonância magnética nuclear e para-magnética eletrônica (Fendler e Fendler, 1975; Fisher e Oakenfull, 1977; Quina, 1978). Determinou-se que o primeiro fenômeno (troca de monômeros) ocorre na faixa de microsegundos e o segundo (distribuição) na faixa de milisegundos (Muller, 1972, 1979). Do ponto de vista da cinética de reações empregadas em meio micelar ($t_{\frac{1}{2}} > 1$ segundo) a micela está estática.

I.2. Efeitos de micelas sobre a velocidade de reações químicas

Historicamente foram-se desenvolvendo modelos cinéticos que tentaram explicar o efeito de micelas sobre a velocidade de reações químicas na presença de micelas (Fendler & Fendler, 1975; Mittal, 1978, 1980). Os modelos que merecem destaque são os de Menger e Portnoy (1967), Berezin et al (1973), Romsted (1975) e Quina e Chaimovich (1979).

Não é intenção deste trabalho a discussão destes modelos (encontra-se uma boa discussão em Cuccovia, 1980). Convém no entanto citar que de todos os modelos, o que melhor se ajusta aos dados experimentais (como efeitos no pK de ácidos fracos, efeitos na velocidade de reações químicas em presença de tampão e outros) é o modelo de troca iônica aplicado à

micelas de Quina e Chaimovich (1979) (maiores detalhes a respeito deste e outros modelos podem ser encontrados em publicações recentes: (Mittal, 1978,1980; Fendler & Fendler, 1975 ; Chaimovich, 1979; Cuccovia, 1980).

Apresentamos a seguir uma das aplicações do modelo de troca iônica, conduzindo-o ao interesse de nossa posterior análise.

As suposições básicas do modelo são as seguintes:

i) Existe um equilíbrio de troca entre os íons da superfície da micela (ligados) e os íons da fase aquosa (livres) (Romsted 1975).

ii) A velocidade de troca entre os íons é rápida quando comparada à velocidade das reações estudadas em meio micelar (Grunhagem, 1975).

iii) O grau de ionização (α) da micela é constante(5), estando relacionado com o nº de contraíons ligados pela expressão: $m = \bar{N} (1-\alpha)$ (23) (onde m = nº de contraíons ligados) (Romsted, 1975; Sasaki et al, 1975; Funasaki, 1979).

iv) As atividades das várias espécies iônicas presentes são tratadas em termos de suas concentrações analíticas.

O equilíbrio de troca iônica pode ser representado por

da qual $K_{x/y}$ é dado por

$$K_{x/y} = \frac{X_b \cdot Y_f}{X_f \cdot Y_b} = \frac{\overline{X_b} \cdot Y_f}{X_f \cdot \overline{Y_b}} \quad (25)$$

(onde Y representa o contraíon original do monômero anfifílico, X o íon adicionado que irá trocar, os índices b e f indi-

cam o íon ligado e livre respectivamente e as barras representam a concentração local das espécies na micela; vide infra).

As espécies assinaladas com barra na equação 25 representam a concentração local do íon ligado à fase micelar. Este fato é devido à diferença entre as concentrações efetivas e analíticas, uma vez que ocorre exclusão de volumes. Designando X'_f a concentração efetiva no meio aquoso temos

$$X'_f = \frac{X_f}{1 - CD \bar{V} \text{ excluído}} \quad (26)$$

(onde CD, representa a concentração de detergente micelizado, isto é, CT (detergente total) - CMC).

Sendo o volume excluído da solução, fase micelar, pequeno em relação ao volume aquoso (CD é no máximo 0,1 M e $\bar{V} \approx 0.2 - 0.4 \text{ M}^{-1}$, Mukerjee, 1962; Shinoda e Soda, 1963; Corkill et al, 1967; Yatsimirski et al, 1971), aproxima-se, sem erros significativos, $X_f \approx X'_f$.

Para a fase micelar, designando-se concentração efetiva de $\bar{X}_b$; temos:

$$\bar{X}_b = \frac{X_b}{CD \bar{V}} \quad (27)$$

(onde $\bar{V}$ é o volume efetivo por mol de detergente micelizado).

Na expressão que define $K_{x/y}$ é indiferente a utilização de X_b (ou Y_b) ou $\bar{X}_b$ (ou $\bar{Y}_b$) pois o termo $CD\bar{V}$ é automaticamente cancelado.

Entre os fatores que poderiam contribuir na magnitude do valor de $K_{x/y}$ (5), devemos apontar: a contribuição da parte não eletrostática de certos íons no potencial de adsorção (Chaimovich et al, 1980) e diferenças nos coeficientes

de atividade das espécies ligadas, uma vez que na fase aquosa considera-se estes coeficientes unitários (Fernandez e Fromherz, 1977; Chaimovich et al, 1979).

Considerando-se a ligação de um íon reativo à micela (como por exemplo hidróxido a micelas de brometo de hexadeciltrimetilamônio) são válidas as equações abaixo para uma solução micelar (D^+Y^-) e um íon reativo (X^-) (assume-se que o cátion de X^- não interfere):

$$CT = D^+Y^- = CD + CMC = Y_t \quad (28)$$

(onde Y_t é o Y total)

$$Y_f = \alpha CD + CMC + X_b \quad (29)$$

A quantidade Y_f é dada pela dissociação da micela (αCD), mais o valor da CMC e o valor da concentração de Y trocado (Equação 25) por X

$$Y_b = (1-\alpha) CD - X_b \quad (30)$$

A quantidade de Y_b é o Y que permanece ligado ($(1-\alpha) CD$) menos aquele que foi trocado.

$$X_T = X_f + X_b \quad (31)$$

Substituindo-se os valores de X_b , Y_f , X_f e Y_b na expressão 25 obtemos

$$K_{x/y} = \frac{X_b}{(X_T - X_b)} \frac{\alpha CD + CMC + X_b}{(1-\alpha) CD - X_b} \quad (32)$$

O comportamento da expressão 32, no limite da alta concentração de detergente é expresso por

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} K_{x/y} = \frac{X_b}{X_T - X_b} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{X_b}{X_f} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (33)$$

Uma vez conhecido X_t , pode-se determinar X_f ou X_b (Chaimovich et al, 1979) e assim conhecido o α (Romsted, 1975) pode-se avaliar $K_{x/y}$ aplicando-se a expressão 33. A expressão 33 mostra que a relação X_b/X_f tende, no limite de CT alto, a um valor definido (11). A expressão 33 pode ser resolvida para X_b e, pelo uso de métodos matemáticos, pode-se otimizar o resultado em função do valor experimental (Chaimovich et al, 1979).

Estudando-se uma reação em condições de pseudo-primeira ordem, com o íon reativo X^- em excesso com relação ao outro reagente (R) (suposto neutro), o tratamento cinético usual é dado por: (Bunton, 1973; Romsted, 1975; Martinek et al, 1977; Fendler e Fendler, 1975) (12).

$$k_\psi = k_2^0 X_f \frac{R_f}{R_T} + k_2^m X_b \frac{R_b}{R_T} \quad (34)$$

(onde k_ψ é a constante de velocidade observada de pseudo primeira ordem, k_2^0 e k_2^m as constantes de velocidade de segunda ordem na água e na micela) e $\frac{R_f}{R_T}$, $\frac{R_b}{R_T}$ as frações de R na água e na micela).

Utilizando-se a expressão de $K_{x/y}$ (Equação 25), pode-se demonstrar que

$$k_\psi = \frac{X_T \frac{k_2^m}{V} K_s K_{x/y} \frac{y_b}{y_f} + k_2^0}{(1 + K_s CD) (1 + K_{x/y} \frac{y_b}{y_f})} \quad (35)$$

(onde K_s refere-se à partição de R, isto é, $CD + R_f \xrightarrow{K_s} R_b$; Martinek et al, 1973).

Graficando-se k_ψ^m (k_ψ na presença de micelas) sobre k_ψ^0 (k_ψ em água) vs CT obtem-se as curvas da Figura 5.

Figura 5 - Variação de $k_{\psi m}/k_{\psi 0} (=k_{\psi}/k_2^0 - XT)$ em função de C_T , para $XT = 1 \times 10^{-3} M$; curva 1 $K_s = 3 \times 10^3 M^{-1}$; curva 2 $K_s = 3 \times 10^2 M^{-1}$; curva 3 $K_s = 30 M^{-1}$. (Reproduzido de Chaimovich, 1979)

I.3. Sistema em Estudo

I.3.1. Esquema Cinético

O sistema de estudo é a reação de hidrólise alcalina dos íons N-alquil-4-cianopiridíneos (RCP) (Kosower e Patton, 1966). A escolha de tal sistema deveu-se a algumas características desses compostos, entre as quais vale notar:

i) permite obter a relação R_b e R_f . Os íons RCP são supressores de fluorescência de alguns íons emissores, como o $Ru(bipy)_3^{2+}$ (Quina, 1978). Uma vez que esse emissor reside exclusivamente na fase extra-micelar de sistemas micelares catiônicos (como CTAB) (Quina, 1978), a medida da quantidade de RCP que permanece na água em soluções micelares catiônicas é direta.

ii) variando-se o comprimento da cadeia N-alquila é de se esperar que o grau de incorporação seja diferente, uma vez que sabe-se que a energia requerida para transferir um grupo metilênico de uma solução parafínica para água é cerca de 0,7 Kcal/CH₂ (Tanford, 1973, 1978). Assim é presumível que do composto N-metila (MCP) para o N-dodecil (DCP), o equilíbrio de partição entre a fase aquosa e micelar seja deslocado por um fator energético (cerca de 77 Kcal) para o DCP.

iii) a velocidade da reação é bastante sensível às mudanças de pH (Kosower e Patton, 1966), permitindo visualizar efeitos devido à concentração ou diluição de hidróxido.

iv) a hidrólise dos RCP (Figura 6) leva a dois produ

Figura 6 - Esquema cinético da hidrólise alcalina do MCP; H e H^- derivados cianohidrínicos intermediários; P=N-metil-4-piridíneo; A= N-metil-4-carboxiamidopiridíneo.

P = N-metil-4-piridíneo

A = N-metil-4-carboxiamidopiridíneo

tos facilmente reconhecidos (Kosower e Patton, 1966), sendo um neutro (piridona) e outro positivo (amida). A relação $\frac{\text{pirido-}}{\text{amí-}}$ $\frac{na}{da}$ (P/A) é função do pH e eventualmente pode ser função do meio.

Foi proposto o mecanismo apresentado na Figura 6 para a hidrólise alcalina do íon N-metil-4-cianopiridíneo (MCP) em água (Kosower e Patton, 1966).

Para o desenvolvimento desta introdução é conveniente reproduzir aqui o tratamento proposto para a análise cinética desta hidrólise (Kosower e Patton, 1966).

Para obter-se a expressão de velocidade assume-se que a variação total da cianohidrina ($H+H^-$) com o tempo é muito pequena, isto é, $dH_{\text{total}}/dt = 0$, agrupando-se as equações referentes aos vários passos, obtém-se:

$$-\frac{d(\text{MCP})}{dt} = \frac{d(P)}{dt} + \frac{d(A)}{dt} = \left[k_2 \frac{k_4 + K_3 k_5 (OH^-)}{k_{-2} + k_4 + K_3 k_5 (OH^-)} + k_1 \right] \cdot \text{MCP} \cdot OH^- \quad (36)$$

É interessante notar os limites da expressão acima.

a) em alta concentração de hidróxido $K_3 k_5 (OH^-) \gg k_4 + k_{-2}$ e assim temos:

$$-\frac{d(\text{MCP})}{dt} = (k_1 + k_2) (\text{MCP}) (OH^-) \quad (37)$$

b) em baixa concentração de hidróxido reciprocamente temos:

$k_5 K_3 (OH^-) \ll k_4 + k_{-2}$ e $k_5 K_3 (OH^-) \ll k_4$, assim temos:

$$-\frac{d(\text{MCP})}{dt} = \left[k_1 + k_2 \frac{k_4}{k_{-2} + k_4} \right] (\text{MCP}) (OH^-) \quad (38)$$

A baixa concentração de hidróxido a velocidade de formação de P necessariamente diminui pois o fator $\frac{k_4}{k_{-2} + k_4}$ é sempre menor que um. Desmembrando-se a expressão 36, obtemos:

$$-\frac{d(\text{MCP})}{dt} = \frac{dP}{dt} + \frac{dA}{dt} = k_2 \frac{k_4}{k_{-2} + k_4} (\text{MCP}) (\text{OH}^-) + k_1 (\text{MCP}) (\text{OH}^-) \quad (39)$$

por comparação temos:

$$\frac{dP}{dt} = k_2 \frac{k_4}{k_{-2} + k_4} (\text{MCP}) (\text{OH}^-) \quad (40)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_1 (\text{MCP}) (\text{OH}^-) \quad (41)$$

Pode-se prever em base nas equações acima e nos limites que a relação P/A tende a valores crescentes com aumento de pH (Kosower e Patton, 1966). A relação P/A é dada por:

$$\frac{dP}{dA} = \frac{P}{A} = \frac{k_2}{k_1} \frac{k_4 + k_5 K_3 |\text{OH}^-|}{k_{-2} + k_4 + k_5 K_3 |\text{OH}^-|} \quad (42)$$

Nas equações seguintes apresentamos um desenvolvimento analítico que se mostrou adequado para o tratamento de nossos dados experimentais. Designando-se

$$\frac{k_4 + k_5 K_3 (\text{OH}^-)}{k_{-2} + k_4 + k_5 K_3 (\text{OH}^-)} = \delta \quad (43)$$

a expressão de velocidade pode ser simplificada para

$$-\frac{d\text{MCP}}{dt} = (k_2 \delta + k_1) (\text{OH}^-) (\text{MCP}) \quad (44)$$

em condições de pseudo-primeira ordem onde $\text{OH}^- \gg \text{MCP}$ ou em

presença de sistema tampão onde $(OH^-) = \text{constante}$, a constante de velocidade (k_ψ) será

$$k_\psi = (k_2^\delta + k_1) (OH^-) \quad (45)$$

e a constante de segunda ordem ($k_{2\psi}$)

$$k_{2\psi} = \frac{k_\psi}{OH^-} = k_2^\delta + k_1 \quad (46)$$

Uma análise do efeito de força iônica sobre a reação em meio aquoso é necessária para entender qualquer eventual modificação na reatividade intrínseca na fase micelar, já que a força iônica na camada de Stern é alta (vide supra). Como se sabe a velocidade de reação entre íons é dependente da força iônica do meio (Weston e Schawrz, 1972). Esta dependência pode ser induzida tanto pelo desvio das concentrações dos próprios íons reativos (13), como também pela adição de outros sais não reativos (eletrólitos inertes) (Weston e Schawrz, 1972). Este efeito pode ser traduzido da seguinte forma: quanto maior a concentração salina do meio, tanto menor será a constante para reações entre íons de carga oposta e maior para íons de carga igual (Permuter e Hayman, 1972). O efeito de força iônica na velocidade de reações é analisado pormenorizada mais à frente.

Conforme o tratamento de Brønsted-Bjerrum (Robinson e Stokes, 1955 ; Harned e Owen, 1943) o efeito de força iônica pode ser representado por (as deduções e detalhes das equações encontram-se em I.3.2):

$$k = k^0 \cdot 10^{-f(\mu)} \quad (47)$$

(onde $k^0 = \lim_{\mu \rightarrow 0} k$,

k = constante de velocidade a dada força iônica (μ)
e $f(\mu)$ = função de força iônica).

Investigando-se o efeito de força iônica sobre a reação de hidrólise alcalina dos RCP, observou-se que a relação P/A não é afetada por força iônica, enquanto as constantes de velocidade k_1 e k_2 são. Estes fatos fazem com que derivemos expressões que permitam analisar quantitativamente este efeito.

A expressão que descreve a relação P/A em função de δ é dada por:

$$\frac{P}{A} = \frac{k_2}{k_1} \delta \quad (48)$$

Aplicando-se a equação 47 às equações 46 e 48 temos que:

$$k_{2\psi}^0 = k_2^0 \delta + k_1^0 \quad (49)$$

$$\frac{P}{A} = \frac{k_2^0}{k_1^0} \delta \quad (50)$$

Resolvendo-se o sistema para k_1^0 obtemos:

$$k_1^0 = \frac{k_{2\psi}^0}{(P/A + 1)} \quad (51)$$

sendo $k_{2\psi}$ e P/A dados experimentais, obtemos $k_{2\psi}^0$ através da equação 47 e então k_1^0 através da equação 51. A alta concentração de hidróxido ($\text{pH} \geq 12,8$) a relação P/A tende a um valor máximo (Kosower e Patton, 1966). Da expressão 50 utilizando-se o limite de alta concentração de hidróxido (Equação 37; $\delta = 1$) pode-se obter k_2^0 .

Rearranjando a expressão 43, obtemos

$$\frac{\delta}{1-\delta} = \frac{k_4}{k_{-2}} + \frac{k_5 K_3}{k_{-2}} (\text{OH}^-) \quad (52)$$

que traduz uma relação linear entre $(\frac{\delta}{1-\delta})$ e OH^- . O gráfico $(\frac{\delta}{1-\delta})$ vs (OH^-) será portanto uma reta na qual o intercepto

com o eixo da ordenada e a inclinação traduzem relações entre k_4 , k_{-2} , k_5 e K_3 (14).

I.3.2. Efeito de constante dielétrica e força iônica sobre reações entre íons

Desde que a constante dielétrica da micela é semelhante a de metanol (Fernandez e Fromherz, 1977; vide supra), a análise deste efeito assim como o de força iônica (vide supra) sobre a velocidade da reação é essencial. Estes efeitos têm sido amplamente discutidos (Robinson e Stokes, 1955; Harned e Owen, 1943; Pitzer, 1973, 1977; Pitzer e Mayorga, 1973; Pitzer e Kim, 1974; Amis, 1949, 1966; Frank e Thompson, 1959; Patey e Valleau, 1975; Laidler, 1963).

Analizamos inicialmente o efeito de força iônica. O tratamento usual pode ser visto como se segue:

Considere-se o equilíbrio:

(onde A e B são os reagentes; C e D produtos e X equivale ao estado de transição). A constante K é dada por

$$K = \frac{C_X \cdot f_X}{C_A f_A C_B f_B} \quad (54)$$

(onde C = concentração e f = coeficiente de atividade). Sendo a velocidade da reação proporcional à concentração da espécie de transição X, isto é

$$V = k'' C_X \quad (55)$$

(onde k'' = constante de proporcionalidade)

Substituindo-se 55 em 54 vem

$$v = k'' K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_x} \quad (56),$$

denominando-se $k'' K = k'_0$ (57) e substituindo em 56 temos;

$$v = k'_0 C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_x} \quad (58)$$

Para reações bimoleculares a velocidade pode ser dada por:

$$v = \frac{-dC_i}{dt} = k'_0 C_A C_B \quad (59)$$

aplicando-se 59 em 58 temos:

$$k' = k'_0 \cdot \frac{f_A f_B}{f_x} \quad (60)$$

Considerando-se A e B iônicos temos:

(onde Z é a carga do íon). Aplicando-se a Teoria de Debye-Hückel (Robinson e Stokes, 1955; Harned e Owen, 1943) o coeficiente de atividade de um eletrólito simples é dado por:

$$\ln f_i = \frac{-Z_i^2 A \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}} \quad (62)$$

(onde f_i é o coeficiente de atividade do íon i);

$$A = \frac{e^3}{DKT} \cdot \frac{2\pi N}{1000 DKT} \quad (63)$$

com, e = carga do elétron,

D = constante dielétrica,

K = constante de Boltzmann,

N = nº de Avogadro;

$$\beta = \frac{8\pi N e^2}{1000 DK T} \quad (64)$$

e a_i = distância de encontro máximo (15))

No desenvolvimento de Debye-Hückel são feitas aproximações que nem sempre são válidas. Uma das críticas que tem sido feita ao modelo é não levar em conta potenciais de curto alcance entre os íons (MacIness, 1939; Frank e Thompson, 1959; Pitzer, 1977). Têm sido propostos modelos mais ou menos completos para explicar o comportamento de atividade em regiões de até pelo menos 6M (Pitzer, 1979). Tais modelos envolvem funções de distribuição radial e outros parâmetros como o decaimento do potencial de curto alcance. No caso de um sistema onde a determinação dos parâmetros acima indicados é inexecutável, a solução comumente empregada é estender empiricamente a expressão de Hückel, como por exemplo:

$$\ln f_i = \frac{-Z_i^2 A \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}} + b\mu \quad (65)$$

(Robinson e Stokes, 1955)

ou

$$\ln f_i = \frac{-Z_i^2 A \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}} + \frac{2}{b} \ln (1 + b \sqrt{\mu}) \quad (66)$$

(Pitzer, 1973)

onde os termos adicionados empiricamente contêm os desvios da expressão não passível de análise.

Utilizando a expressão de Hückel para resolver o fator $f_A f_B / f_X$ (equação 56) obtemos:

$$\ln k' = \ln k_0' + \frac{2 Z_A Z_B A \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}} \quad (67)$$

(poderíamos utilizar as expressões 65 ou 66 e neste caso em 67 apareceriam fatores adicionais).

Trataremos agora do efeito de constante dielétrica sobre a velocidade de reações. Para um sistema de esferas rígidas (na qual o potencial entre os íons é prontamente estabelecido), pode ser demonstrado que a energia livre do estado de transição será dada por uma expressão do tipo (Laidler, 1963)

$$\frac{\Delta G^\ddagger}{N} = \frac{\Delta G^\ddagger_{\eta} \cdot e}{N} + \frac{Z_A Z_B e^2}{D (r_A + r_B)} \quad (68)$$

(onde $\Delta G^\ddagger$ é a contribuição não eletrostática; lembre-se que estamos tratando de um sistema iônico $A^\pm + B^\pm \rightarrow X$). Substituindo-se a equação 68 na expressão de velocidade derivada da teoria do estado de transição (Benson, 1960; Weston e Schawrz, 1972; Lefler e Grunwald, 1963; Laidler, 1963)

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (69)$$

(onde h é a constante de Planck), obtemos:

$$\ln k = \ln \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger_{\eta} \cdot e/RT} - \frac{Z_A Z_B e^2}{D(r_A + r_B)KT} \quad (70)$$

que pode ser simplificada para

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{D (r_A + r_B) KT} \quad (71)$$

Scatchard obteve uma expressão semelhante à 71 (Amis, 1949 ;

1966), na qual explicitou um estado de referência ($D = 1$, vácuo) e condicionou a relação ao limite de zero de força iônica. A expressão de Scatchard é:

$$\ln k'_{o, D_{\text{meio}}} = \ln k'_{o, D=1} + \frac{Z_A Z_B e^2}{KT(r_A + r_B)} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \quad (72)$$

Aplicando-se a expressão 72 para dois meios de constante dielétrica diferentes e subtraindo as expressões obtém-se

$$\ln k'_{o, D_{\text{meio } 1}} - \ln k'_{o, D_{\text{meio } 2}} = \frac{Z_A Z_B e^2}{KT(r_A + r_B)} \left(\frac{1}{D_{\text{meio } 1}} - \frac{1}{D_{\text{meio } 2}}\right) \quad (73)$$

Da expressão 73 pode-se prever que, para uma reação entre íons de carga oposta, quando $D_{\text{meio } 1} < D_{\text{meio } 2}$ obtém-se $k'_{o, D_{\text{meio } 1}} > k'_{o, D_{\text{meio } 2}}$.

Se os íons reagentes forem de mesma carga o efeito será oposto.

Poderíamos escrever uma expressão geral que englobasse efeito de constante dielétrica e força iônica que é a equação de Brønsted-Christiansen-Scatchard (Amis, 1949). Para efeito deste trabalho achamos conveniente utilizar separadamente as equações 67 e 73.

I.4. Alguns conceitos e inovações associados às técnicas empregadas

I.4.1. Fotofenômenos

A aplicação de fotofenômenos em soluções micelares tem sido correntemente utilizada (Quina et al, 1977; Turro et al, 1979; Grätzel e Thomas, 1976; Miola, 1979; Bonilha; Fendler, 1980). Apresentamos abaixo um breve desenvolvimento, aplicado ao ponto de vista deste estudo. Maiores detalhes sobre as equações, modelos e suposições podem ser encontrados em Quina (1978) ou Miola (1979).

O fotofenômeno empregado foi o da supressão da emissão de fluorescência, para o qual utilizamos o íon emissor de fluorescência $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

A supressão da emissão deste íon pelos íons RCP dá-se por um mecanismo de transferência de carga (Miola, 1979), como esquematizado na Figura 7.

Na ausência de micelas a supressão é descrita pela equação de Stern-Volmer (Quina, 1978)

$$\left(\frac{\phi_{\text{em}}^0}{\phi_{\text{em}}}\right)_0 = 1 + K_{\text{S.V.}} \text{ St} \quad (74)$$

(onde ϕ_{em} e ϕ_{em}^0 são os rendimentos quânticos da emissão na presença e ausência, respectivamente, de uma concentração total de supressor (St) e $K_{\text{S.V.}}$ é a constante de Stern-Volmer).

Na presença de micelas catiônicas (como de brometo de hexadeciltrimetilamônio), a supressão deve-se somente ao supressor da fase aquosa, uma vez que o íon emissor ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$)

não se incorpora às micelas positivas (Quina, 1978). A equação correspondente é

$$\left(\frac{\phi_{em}^0}{\phi_{em}}\right)_{CD} = 1 + K_{sv} \cdot S_f \quad (75)$$

(onde o índice CD refere-se à presença de micelas e S_f é o supressor livre, sendo $S_f = S_t - S_b$ (76). O equilíbrio de distribuição dos RCP pode ser representado por:

A constante de equilíbrio ($K_{eq}/\bar{N}$) é dada por

$$\frac{K_{eq}}{\bar{N}} = \frac{S_b}{S_f \cdot CD} \quad (78)$$

Substituindo 76 em 78, obtemos

$$\frac{S_t}{S_f} = 1 + \frac{K_{eq}}{\bar{N}} CD \quad (79)$$

Combinando-se as expressões 74, 75 e 79 obtemos por fim

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\phi_{em}^0}{\phi_{em}}\right)_0 - \left(\frac{\phi_{em}^0}{\phi_{em}}\right)_{CD}}{\left(\frac{\phi_{em}^0}{\phi_{em}}\right)_D - 1} = \frac{K_{eq}}{\bar{N}} CD \quad (80)$$

A distribuição de compostos como os RCP entre a fase aquosa e micelar, como o comportamento de CMC, são dependentes da força iônica do meio (veja equação 8). O efeito de sal sobre o valor $K_{eq}/\bar{N}$ tem sido descrita por uma expressão do tipo (Quina, 1978):

$$\log \frac{K_{eq}}{N} = C_1' + C_2' \log (sal)$$

(onde C_1' e C_2' são parâmetros lineares da equação).

I.4.2. Cromatografia em fase gasosa

- Análise de detergentes derivados de sais de tetraalquilamônio - Micro-Hoffmann

A análise correta de resultados obtidos em soluções micelares dependem da pureza do detergente. É importante ter-se portanto um bom método de dosagem analítica desses compostos.

Tratando-se da constante de distribuição de compostos em micelas, de forma geral, é sabido que tais constantes são sensíveis ao comprimento da cadeia do detergente (Fendler e Fendler, 1975; Mittal, 1977; Romsted, 1975), uma vez que séries homólogas de detergentes apresentam CMC, nº médio de agregação e grau de dissociação distintos.

Dados anteriores obtidos neste laboratório (Bonilha, 1979; Chaimovich et al, 1979), mostraram que lotes de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl) eram na realidade cloreto de tetradecilamônio (TTACl).

Rotineiramente temos trabalhado com anfifílicos derivados de sais de amônio quaternário. A técnica usual para determinar-se os componentes de um composto desta espécie (Cuc-covia, 1980) é através da eliminação de Hoffmann (Fuson, 1962), a qual pode ser esquematizada como mostra a Figura 8.

Resumidamente temos: o haleto de tetralquilamônio é transformado no hidróxido correspondente, o qual por decompo-

sição térmica dá origem aos compostos I, II, III e IV.

A problemática que ocorre na operação é relativa à fase de eliminação, a qual é bastante demorada envolvendo destilação, aquecimento em banho de óleo, etc.

A variação do método que propomos é, uma vez obtido o hidróxido de tetralquilamônio, injetar-se o composto num cromatógrafo a gás a uma temperatura de injeção alta (cerca de 250°C) fazendo com que a eliminação ocorra no próprio cromatógrafo.

I.5. Objetivos do estudo

As proposições deste trabalho são:

1) Estudar a reação de hidrólise alcalina de N-alkil-4-cianopiridíneos em fase aquosa e descrever o efeito de variações no meio (força iônica e constante dielétrica) sobre a velocidade e produtos da reação.

2) Estudar sistemas micelares iônicos (catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos), empregando como sonda a reação de hidrólise alcalina dos RCP, utilizando a sensibilidade desta reação a mudanças de meio.

3) Verificar a aplicabilidade do modelo de troca iônica em micelas à análise do sistema em estudo (ver item I.2).

4) Analisar os dados obtidos ao se estudar o efeito de detergentes sobre a velocidade (e/ou produtos) da reação utilizando as informações sobre os efeitos do meio na reação não modificada por adição de micelas, isto é, em água.

Figura 7 - Mecanismo de transferência de carga de íons Ru (bipy)_3^{2+} pelos RCP.

(X = Cl^- , Br^- ; R_4 = grupos alquila)

Figura 8 - Esquema de eliminação de Hoffmann

II. Materiais, Métodos e Aparelhos

II.1. Materiais

Os materiais serão descritos na ordem seguinte: detergentes, reagentes orgânicos, reagentes inorgânicos e solventes.

II.1.1. Detergentes

- Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB)

O CTAB (E.Merck, Darmstadt) foi purificado por três recristalizações de acetona/etanol (85:15 v/v) e seco sob vácuo.

- Dodecilsulfato de sódio (SDS)

O SDS (BDH Chemicals Ltd) foi utilizado sem purificação prévia uma vez que não apresentou mínimo nas curvas de tensão superficial em função da concentração de detergente (Harrold, 1960). A pureza deste composto foi ainda confirmada pela medida por cromatografia gasosa da composição dos alcoóis derivados da hidrólise ácida (Kurz, 1962). Tal medida mostrou a existência de 99% de dodecanol no extrato etéreo obtido após a hidrólise.

- 3-(N,N-dimetil dodecil amônio) propano-1-sulfonato (SDP)

O SDP foi cedido pelo Prof.Dr. Omar El Seoud (USP-Sao Paulo)

Paulo). Após várias purificações do composto, feitas por El Seoud, as medidas de CMC não mostraram mínimos nas curvas de tensão superficial. Portanto, utilizamos o composto como recebido.

- Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio (CTACl)
- Cloreto de Octadeciltrimetilamônio (STACl)
- Brometo de Tetradeciltrimetilamônio (TTABr)

O CTACl, o STACl e o TTABr foram sintetizados e cedidos pelo Prof.Dr. J.B.S. Bonilha (USP, Ribeirão Preto), sendo utilizados como recebidos.

- Hidróxido de Hexadeciltrimetilamônio (CTAOH)

O CTAOH foi sintetizado e cedido pelo Prof.Dr. Luis Sepulveda (Universidade Católica do Chile) sendo utilizado como recebido.

- Herquat 2HT-75

O Herquat 2HT-75 (Herga S.A.), uma mistura de cloreto de dialquildimetilamônio (75% de $C_{18}H_{37}$ e 25% de $C_{16}H_{33}$) foi recristalizado seis vezes de acetona e três vezes de acetato de etila e seco sob vácuo.

II.1.2. Reagentes orgânicos

- Padrões cromatográficos

Utilizou-se como padrões para cromatografia gasosa:

- 1- Hexadeceno (Aldrich)
- 1- Octadeceno (Aldrich)
- 1- Clorohexadecano (Aldrich)
- 1- Dodecano1 (Merck)

Os compostos acima são de grau analítico, sendo utilizados sem tratamento prévio para purificação; a resolução obtida nos cromatogramas (ver Resultados) garante a pureza desses compostos.

- N- dimetil-N-dodecilamina
- N- dimetil-N-hexadecilamina
- N-dimetil-N-octadecilamina

Estas aminas foram sintetizadas e cedidas pelo Prof. Dr. Omar El Seoud (USP, São Paulo), sendo utilizadas como recebidas. A pureza destas pode ser verificada nos cromatogramas (ver Resultados).

- N-alkuil-2-ciano e 4-cianopiridíneos:

Cloreto de N-metil-4-cianopiridíneo (MCPCl)

O MCPCl foi sintetizado (Bock, 1974; Kosower, 1960) a partir do iodeto de metila (Aldrich Chemical, Inc., previamente purificado por cromatografia de coluna de alumina) e 4-cianopiridina (Aldrich Chemical, Inc.; 99%). Adicionou-se a cerca

de 0,04 moles de 4-cianopiridina, um ligeiro excesso de iodeto (~ 0,045 moles) em cerca de 15 ml de acetonitrila (Aldrich Chemical Co., Inc., 99%) em balão de vidro de tampa esmerilhada. Deixou-se a mistura de reação, protegida de luz, por vinte e quatro horas à temperatura ambiente. O iodeto de N-metil-4-cianopiridíneo (MCPI) formado, cristaliza. Ao MCPI foram adicionados cerca de 0,07 moles de cloreto de prata, preparado a partir de quantidades equimolares de nitrato de prata (E. Merck, Darmstadt) e cloreto de sódio (Analar, B&H Chemical Ltd) filtrado e lavado com água. Adicionou-se o cloreto de prata em meio aquoso levemente ácido (pela adição de HCl, Carlo Erba P.A.-ACS). Separou-se a seguir o iodeto de prata formado por filtração. O filtrado foi liofilizado e o pó resultante lavado exaustivamente com acetonitrila.

- Cloreto de N-metil-2-cianopiridíneo (MC2PCl)

O MC2PCl foi sintetizado pelo mesmo procedimento descrito para o MCPCl, exceto que neste caso partiu-se de 2-cianopiridina (Aldrich Chemical, Co., Inc., 99%).

- Brometo de N-Butil-4-cianopiridíneo (BCPBr)

O BCPBr foi sintetizado (Landquist, 1976) a partir de 4-cianopiridina e Brometo de n-butila (Aldrich Chemical Co., Inc., 99%). Adicionou-se a cerca de 0,04 moles de 4-cianopiridina, um ligeiro excesso de brometo de n-butila (~0,05 moles) em cerca de 15 ml de acetonitrila num balão de vidro de boca esmerilhada. Refluxou-se a mistura sob agitação com barra magnética por 24 ho -

ras a temperatura de $82,0^{\circ}\text{C}$. Após resfriamento recristalizou-se o precipitado pelo menos quatro vezes em acetonitrila. O produto obtido foi seco sob vácuo à temperatura ambiente.

- Brometo de N-octil-4-cianopiridíneo (OCPBr)
- Brometo de N-decil-4-cianopiridíneo (DeCPBr)
- Brometo de N-dodecil-4-cianopiridíneo (DCPBr)

Estes piridíneos foram sintetizados por processo análogo ao BCPBr, exceto que em cada caso parte-se do brometo de alquila correspondente. Os brometos de n-octila e de n-decila são da Aldrich (Aldrich Chemical Co., Inc., 99%) e o brometo de n-dodecila, da Merck (E. Merck, Darmstadt).

A pureza dos compostos piridíneos preparados foi verificada pelo peso equivalente obtido pela titulação de Cloreto ou Brometo (vide Métodos), juntamente com os coeficientes de extinção molar comparados aos valores descritos (Kosower e Patton, 1966) (Tabela 2) e pelas análises elementares (feitas por Riva Moscovia, IQ-USP, São Paulo), de MCPCl, MC2PCl, BCPBr, OCPBr e DCPBr (Tabela 2A).

Outros reagentes orgânicos

- Ácido 5-5' Dithiobis-paranitro benzóico (DTNB)

O DTNB (BDH Biochemicals) foi utilizado como recebido, sendo dissolvido em solução tampão Tris 0,1M a pH=8,00 / (concentração da solução estoque de 0,01M) e conservado a baixa

Tabela 2 - Coeficientes de extinção molar, ϵ (a= descrito, b= obtido) dos RCP

composto	$\lambda_{\max}$, nm	ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$
MCP	278	4825 ^a 4750 ^b
	233	12100 ^a 11800 ^b
MC2P	297	6820 ^a 6400 ^b
	271	7950 ^a 7725 ^b
BCP	278	4620 ^b
	233	13520 ^b
OCP	278	4280 ^b
	233	12200 ^b
DeCP	278	4500 ^b
	233	12300 ^b
DCP	278	4380 ^b
	233	12420 ^b

*Os valores acima obtidos são médias de dez valores para cada composto, cuja análise estatística mostra um desvio máximo de 5%. Os compostos BCP, OCP, DeCP e DCP não são descritos na literatura.

erro estimado $\pm$ porque tem diferenças de 10-15% entre a pesagem e a titulação de burete

Tabela 2A - Porcentagem de C, H e N obtidas por análise elementar (Riva Moscovia, IQ - USP, São Paulo) (a= calculado, b= obtido).

Composto	C	H	N
MCP	a= 55,01	3,96	18,36
(C ₇ H ₆ N ₂ Cl)	b= 55,38	3,88	18,70
MC2P	a= 55,01	3,96	18,36
(C ₇ H ₆ N ₂ Cl)	b= 54,43	4,56	18,32
BCP	a= 49,81	6,43	11,61
(C ₁₀ H ₁₃ N ₂ Br)	b= 50,76	5,67	11,47
OCP	a= 54,74	7,42	9,82
(C ₁₄ H ₂₁ N ₂ Br)	b= 55,32	7,43	9,49
DCP	a= 61,20	8,30	7,91
(C ₁₈ H ₂₉ N ₂ Br)	b= 60,75	8,30	7,80

temperatura (cerca de -10°C).

- Cloreto de tris (2,2'-bipiridina) Rutênio II Hexahidratado ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+} \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

O cloreto de tris (2,2'-bipiridina) Rutênio II (G. Frederick Smith Company), emissor de fluorescência, foi utilizado sem prévio tratamento.

- Brometo de tetrametilamônio (BTMA)

O BTMA foi sintetizado a partir do hidróxido correspondente (E. Merck, Darmstadt, p.ap) e ácido bromídrico (Carlo Erba, PA-ACS). Tratou-se cerca de 3 gramas do hidróxido com quantidade suficiente do ácido para atingir pH 4,0; evaporou-se o solvente (H_2O) sob pressão reduzida e o cristalizado então formado foi recristalizado três vezes de acetona/álcool / água (70:25:5). Secou-se o produto sob vácuo à temperatura ambiente.

II.1.3. Reagentes inorgânicos

- Padrões de pH

Utilizamos rotineiramente soluções titrisol (Merck) NaOH ou HCl que foram diluídas para a concentração desejada com água bidestilada e deonizada (vide intra).

- Soluções tampão

As soluções tampão utilizadas foram preparadas a par
tir de:

Tris (Hidroximetil) amino metano (Tris, $C_4H_{11}NO_3$, E.
Merck, Darmstadt, p.a.)

Ácido Bórico (H_3BO_3 , Baker, Gen. Chem.Co.)

Carbonato de sódio (Na_2CO_3 , Baker, Gen. Chem. Co.)

Fosfato dissódico dihidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) (Ana-
lar, BDH Chemical Ltd)

- Outros

Todos os demais reagentes eram de grau analítico.

II.1.4. Solventes

- Água (H_2O)

A água utilizada foi dionizada, bi-destilada em vi
dro, fervida e esfriada sob argônio ou nitrogênio.

- 1,4 - Dioxana (Diox)

A 1,4-dioxana (Carlo Erba, R,A,-ACS) foi purificada
(Vogel, 1971) como se segue: um litro de dioxana, 14 ml de aci
do clorídrico (37%, Carlo Erba, P.A.-ACS) e 100 ml de água fo
ram colocados sob refluxo por sete horas, na qual
borbulhou-se nitrogênio para remover o acetaldeído for
mado. A solução fria foi tratada com hidróxido de potássio em

lentilhas (E. Merck, Darmstadt) sob agitação e separa-se a camada aquosa. A seguir deixou-se a mistura em repouso com nova porção de hidróxido por 24 horas; seguiu-se num refluxo sobre excesso de sódio metálico por 7 horas. Finalmente destilou-se, recolhendo-se uma fração que destilou a cerca de 99°C (P.E. descrito = 101°C à 760 mm Hg); guardou-se a dioxana sob atmosfera inerte e em frasco ambar.

II.2. Métodos

II.2.1. Dosagens analíticas

Titulação de Cloreto e Brometo

As concentrações de cloreto ou brometo, componentes das soluções dos íons piridínicos (MCPCl, DCPBr, etc.) ou dos detergentes (CTAB, Herquat, etc.), foram determinadas por titulação (Schales e Schales, 1941) com solução padronizada de nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) (Riedel - De Haenag Seelze - Hannover) e difenilcarbozona (E. Merck, Darmstadt) como indicador. Através dessa titulação podemos obter a concentração das soluções estoques e pesos equivalentes dos compostos sintetizados.

Titulação de Cianeto

A reação de hidrólise (Figura 6) conduz à liberação de cianeto (formação de piridona). Assim sendo, a dosagem deste último é uma ferramenta importante para se determinar a estequiometria da reação. A determinação do cianeto é efetuada através da reação deste com DTNB (Spurlin et col., 1977). O cianeto

neto ataca a ligação "-S-S-" do DTNB liberando o anion RS^- o qual apresenta um pico de absorção em 412 nm em água e 430 nm em solução de CTAB. A medida é feita da seguinte maneira: após o término da reação adicionamos: i) tampão Tris 1M pH 8,0 (concentração final 20 mM); ii) CTAB 0,1M (concentração final 10 mM); iii) prepara-se um branco da mesma maneira que a cela de reação exceto pela ausência de substrato (RCP); iv) adiciona-se 50 μ l de DTNB 10 mM no branco e na amostra; v) registra-se o máximo de densidade óptica. Pela densidade óptica obtida e curva padrão (pré-estabelecida nas condições do experimento) de concentração de cianeto em função de densidade óptica obtem-se a quantidade de cianeto liberada.

Nos casos onde a reação foi estudada em meio de SDS, foi necessário desenvolvermos uma marcha sistemática original, abaixo descrita, uma vez que o SDS interfere na medida. Após término da reação em presença de SDS adiciona-se 0,5 ml de cloreto de bário na concentração adequada para precipitar todo SDS, separa-se o precipitado (dodecilsulfato de bário) por centrifugação. Toma-se uma alíquota de 2,3 ml do sobrenadante adicionando-se em seguida o tampão, CTAB e DTNB. A partir de então segue-se a rota normal (como explicada anteriormente).

Determinação e dosagem dos produtos da reação

Os espectros de absorção região de luz ultra-violeta (360 nm a 20 nm) dos produtos da hidrólise alcalina (Figura 6) do MCP e MC2P são conhecidos (Kosower e Patton, 1966). Com base nos valores de coeficiente de extinção molar destes

compostos (no λ_{max} , descrito, Kosower e Patton, 1966), titulação de cloreto ou brometo e medida de cianeto (mede-se diretamente a piridona respectiva formada) obtivemos os valores de coeficiente de extinção molar dos produtos da reação de hidrólise alcalina dos íons RCP (Tabela 3).

Tabela 3 - Coeficiente de extinção molar (ϵ , a= descrito, b= obtido) dos produtos de reação dos RCP (Figura 6, A= amida e P= piridona respectivas)*

composto	A		P	
	λ_{max} , nm	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ_{max} , nm	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
MC_2P			297	6000 ^b
			297	5750 ^a
MCP	265	4950 ^{a, b}	265	16660 ^b
	220	7890 ^b	265	17400 ^a
	220	8100 ^a		
BCP	265	4960 ^b	265	17590 ^b
	220	360 ^b		
OCP	265	4850 ^b	265	16830 ^b
	220	8450 ^b		
DCP	265	4880 ^b	265	16410 ^b
	220	8570 ^b		

* Os valores acima são média de dez valores cada. A análise estatística dos mesmos mostra um desvio máximo de 5%.

Sendo conhecidos os coeficientes de extinção molar dos produtos (P e A) da reação (Figura 6) e a concentração do composto reagente (RCP), determina-se a relação P/A (via espectro de absorção) fazendo-se uso das expressões abaixo:

$$[P] + [A] = [RCP] \quad (81)$$

$$D.O._{265 \text{ nm}} = [P] \epsilon_{p265 \text{ nm}} + [A] \epsilon_{A265 \text{ nm}} \quad (82)$$

(onde D.O. = densidade óptica

ϵ_p, ϵ_a = coeficientes de extinção molar de P e A respectivamente)

O sistema pode ser resolvido para P e A. No caso do MC2P observando-se o espectro de absorção dos produtos da reação, temos 297 nm absorção devido somente à piridona (Kosower e Patton, 1966). Assim a concentração de P é determinada diretamente por

$$[P] = \frac{D.O. \cdot 297 \text{ nm}}{6000} \quad (83)$$

As concentrações de P ou A obtidas pelas equações acima comparadas àquelas pela dosagem de DTNB (vide supra) demonstram a validade das mesmas (ver resultados, item III.1).

II.2.2. Procedimentos de rotina

Cinética

Os dados cinéticos foram obtidos em espectrofotômetro com registrador acoplado e cela termostatizada. Invariavelmente trabalhou-se à 30,0°C, tomando-se o cuidado de pré-equilibrar as soluções em uso em banho de água à 30,0°C.

Rotineiramente procedemos da seguinte maneira:

i) tira-se a linha base de uma cubeta de quartzo (de 1 cm de caminho óptico e 3,3 ml de volume total), (varredura

de 350 nm a 220 nm). Adiciona-se em seguida 0,025 ml de substrato (RCP) e registra-se novamente o espectro.

ii) despreza-se a solução acima, lava-se bem a cubeta e adiciona-se então detergente, tampão, hidróxido, etc., dependendo do caso a ser estudado para um volume de 2,475 ml, (convém notar que as cubetas de uso são providas de tampa de teflon; em geral borbulhou-se nitrogênio ou argônio úmidos para manter-se atmosfera inerte na cubeta).

Registra-se então a linha base e introduz-se na cubeta por meio de um bastão de teflon 0,025 ml de substrato (RCP) com agitação. Acompanha-se a cinética de reação a 260 nm (aparecimento de produtos) ou 230 nm (desaparecimento de substrato). No caso do MC2P acompanhou-se a cinética da reação a 297 nm (aparecimento da piridona). Completada a reação (pelo menos dez meias vidas) registra-se o espectro final (absorção de produtos).

iii) mede-se o pH final (vide infra),

iv) mede-se, às vezes, a quantidade de cianeto liberada (vide supra).

Medida de pH

Inicialmente afere-se a pHmetro por meio de soluções-tampão padronizadas à temperatura ambiente (25 ± 3)°C. Mede-se o pH da reação. Duas notas são importantes aqui:

i) A reação é feita em condições onde a concentração de hidróxido é muito maior que a do RCP empregado ou é constante (tampão), isto é, a reação é de pseudo primeira ordem (vide I.3.), portanto, não deve apresentar variação de pH mensurável

do início ao final da reação. Isto foi comprovado medindo-se por vezes o pH inicial e final.

ii) A correção de pH que poderia ser efetuada entre o pH medido ($t = 25^{\circ}\text{C}$) e o pH de reação ($t = 30^{\circ}\text{C}$) é desnecessária, uma vez que a sensibilidade de leitura de pH ($\pm 0,05$) é maior que a possível correção.

II.2.3. Métodos fluorimétricos

As medidas das constantes de distribuição dos RCP entre a fase aquosa e micelar foram realizadas pela supressão da fluorescência do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ pelos RCP. A sequência experimental utilizada foi:

Partiu-se de uma solução de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\sim 0,4 \text{ mM}$) a dada concentração salina, excitou-se o emissor de fluorescência $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ com luz de 450 nm de comprimento de onda e fenda de 4 mm . Os espectros de emissão (com supressão ou não) foram registrados na faixa de 460 nm a 540 nm com fenda de 10 mm .

A partir da emissão inicial adicionaram-se, sequencialmente, alíquotas de RCP, obtendo-se então emissões cada vez menos intensas (tomamos a precaução de iniciar a supressão com solução estoque de RCP concentrada para evitar grandes diluições de emissor). A uma dada concentração de supressor, previamente estabelecida passamos a adicionar detergente (CTAB). Quando os RCP incorporam-se às micelas a supressão diminui.

II.2.4. Cromatografia em fase gasosa - Micro Hoffmann

Para analisar os detergentes amino-derivados (CTAB , Herquat, etc.) utilizou-se a reação de eliminação de Hoffmann (Figura 8).

Preparou-se o ôxido de prata da maneira usual, ou seja, a uma solução de nitrato de prata (proporcional ã quantidade de de ôxido que deseja-se formar) adicionou-se, gota ã gota , hidrôxido de sôdio (0,1 M) sob intensa agitação. O ôxido formado foi lavado várias vezes com acetona (Cope e Trumbull, 1960). Adicionou-se ãs soluções de detergente em anãlise (preparadas na concentração de 0,1 M e no volume de 2 ml) cerca de 46 mg do ôxido preparado (observe que a quantidade de Ag^+ ê mais que suficiente para precipitar todo o haleto do detergente). Em seguida atravês de filtração ou centrifugação recolheu-se um pequeno volume (na faixa de 2 a 6 μ l) do filtrado ou do sobrenadante atravês de microseringa (Hamilton) e injetou-se no cromatôgrafo ã gãs.

- A temperatura de injeção foi 250,0°C (excepto em alguns casos onde empregou-se 180,0°C).

- A coluna foi operada a 207,0°C sob pressão de N_2 de cerca de 1,7 libras/cm². Empregou-se uma coluna de aço inoxidãvel (6" x 1/8") com 10% de UCW-9 em cromosorb (60-80 mesh)aw dmcs.

- O detetor foi previamente estabilizado ã 250,0°C.

- Empregou-se padrões como parâmetro de comparação (vide infra).

II.3. Aparelhos

Para obtenção dos dados cinéticos utilizamos um espectrofotômetro Beckmann modelo 25, com registrador, cela termostaticada e trocador de celas automático.

Para registros dos espectros de absorção em U.V. além do espectrofotômetro acima utilizamos também um Cary modelo 14.

Os espectros de emissão de fluorescência foram registrados em espectrofluorímetro MPF-4 da Hitachi-Perkin.Elmer ' trabalhando em "ratio", com cubetas de fluorescência de quartzo (Helma) de 1 cm de caminho óptico.

As medidas de pH foram obtidas em um pHmetro Metrohm Herisau E 388 equipado com um eletrodo semi-micro de combinação (Beckmann Inc.).

A cromatografia gasosa foi feita num Research Chromatograph 5750 da Helwelltt Packard, através da injeção por microseringa.

Os cálculos e simulação de dados foram obtidos em calculadora programável de mesa da Helwelltt Packard modelo 9820 A.

III - Resultados

III.1. Hidrólise alcalina dos N-alquil-4-cianopiridíneos

III.1.1. Em água

- Efeito de pH

Conforme apresentado na Figura 6 a reação de hidrólise alcalina dos RCP conduz a dois produtos: a piridona e a amida correspondentes. Empregando os valores coeficiente de extinção molar do reagente (MCPCl, Tabela 2) e dos produtos de hidrólise alcalina (P e A, Tabela 3) no comprimento de onda de absorção máxima descritos (MCPCl, $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$ e 230 nm ; P, $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$; A, $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ e 220 nm) (Kosower e Patton, 1966), juntamente com o valor de concentração de piridona formada (através da medida de cianeto liberado pela reação, veja métodos) podemos reproduzir o valor da densidade óptica a 265 nm no fim da reação.

$$D.O_{265\text{nm}} = \epsilon_{P, 265 \text{ nm}} \cdot [P] + \epsilon_{A, 265 \text{ nm}} [A] \quad (82)$$

$$[A] = [MCPCl] - [P] \quad (81)$$

Por outro lado, efetuando-se a hidrólise a pH fracamente alcalino (por volta de nove) a proporção de piridona formada pode ser desprezada (vide infra, Tabela 4, Kosower e Patton, 1966). Assim sendo, nesse pH a densidade óptica a 265 nm será devida basicamente à absorção da amida formada.

$$D.O_{265 \text{ nm}} = \epsilon_{A, 265 \text{ nm}} [A] \quad (84)$$

$$[A] \approx [MCPC1] \quad (85)$$

A existência de um pico de absorção com máximo em 220 nm devido à amida, permite, juntamente com os anteriores formar os alicerces deste estudo. Não foi necessário isolar os produtos de reação, uma vez que estes produtos estão descritos (Kosower e Patton, 1966) e os valores apresentados de coeficiente de extinção molar, assim como o comprimento de onda dos máximos de absorção são concordantes com os valores por nós obtidos (Tabela 2 e 3).

A Figura 9 mostra a mudança no espectro de absorção em função do tempo, para a reação de hidrólise alcalina do MCPC1. Da Figura 9 podemos observar:

- Inicialmente o espectro de absorção do reagente (MCPC1) (espectro 1)

$$D.O_{\max 275} = 0.237 \quad [MCPC1] = 4,91 \times 10^{-5} M$$

$$D.O_{\max 230} = 0.575 \quad [MCPC1] = 4,78 \times 10^{-5} M$$

- Em seguida a diminuição da densidade óptica a 275 nm e 230 nm com a adição de NaOH e aparecimento de um pico a 265 nm. Ao final da reação (o espectro não varia mais com o tempo (espectro 2) o comprimento de onda do máximo de absorção dos produtos fica definido (265 nm e 220 nm).

$$D.O_{\max 265} = 0.326$$

Utilizando as Equações 81 e 82 obtemos $[P] = 0,66 \times 10^{-5} M$ que implica $[A] = 4,34 \times 10^{-5} M$

$$D.O_{\max 220} = 0.355 = \epsilon_{\max A, 220} [A]$$

$$[A] = 4,38 \times 10^{-5} M$$

Note a concordância entre o valor de concentração obtido para a amida através das Equações 81 e 82 e o valor cal-

Figura 9 - Espectro de absorção (350 nm a 200 nm). Hidrólise alcalina do N-metil - 4-cianopiridíneo em função do tempo.

Soluções estoques: $\text{NaOH} = 0,1\text{M}$; $\text{MCPCl} = 5 \times 10^{-5}\text{M}$
 Volumes adicionais: H_2O 2,450 ml; MCPCl 0,025 ml;
 NaOH 0,010 ml

Temperatura: 30°C ; pH no fim da reação = 10,40

Tempos de tomada dos espectros:

t_1 = zero minutos (sem adição de NaOH)
 t_2 = 1 minuto; t_5 = 20 min; t_8 = 75 min
 t_3 = 4 minutos; t_6 = 30 min; t_9 = 150 min (∞)
 t_4 = 10 minutos; t_7 = 50 min.

culado pela $D.O_{\max}$ a 220 nm.

A sequência acima apresentada permite a aplicação do esquema proposto por Kosower e Patton (Figura 6), justificada pela concordância entre nossos dados e dos autores acima e ainda pela reprodutibilidade de nossos valores (vide infra).

O estudo do efeito de pH sobre a constante de velocidade de reação de hidrólise foi realizado em condições de pseudo primeira ordem acompanhando-se a cinética de reação, quer seja pelo desaparecimento do pico do reagente (RCP) a 230 nm, quer pelo aparecimento de produtos a 260 nm.

Devemos notar ainda que o espectro de absorção do reagente e produtos é análogo para os quatro RCP utilizados (MCP, BCP, OCP e DCP), ocorrendo uma ligeira variação no coeficiente de extinção molar nos comprimentos de onda máximos de absorção de cada composto (vide materiais e métodos, Tabelas 2 e 3).

As Tabelas 4,5,6 e 7 compõem o efeito da mudança de pH na velocidade da reação de hidrólise alcalina dos RCP.

Com os dados das Tabelas 4,5,6 e 7 construímos as Figuras 10,11,12 e 13 relativas ao efeito de pH constante de velocidade da reação de hidrólise dos RCP MCP, BCP, OCP e DCP respectivamente ($\log k_{\psi}$ vs pH) e as Figuras 14,15,16 e 17 relativas ao efeito de pH constante de velocidade de segunda ordem ($k_{2\psi} = k_{\psi} / [OH^{-}]$) e na relação P/A.

As inclinações obtidas pelo método de regressão linear simples dos pontos das Figuras 10 a 13 são:

Figura 10 - inclinação = 1,0570

Figura 11 - inclinação = 1,0702

Figura 12 - inclinação = 1,0678

Figura 13 - inclinação = 1,0858

Tabela 4 - Efeito de pH na hidrólise de N-metil-4-cianopiridíneo (MCP = $4,70 \times 10^{-5}M$)

pH	Tampão 20 mM	$k_{\psi}, \text{sec}^{-1} \times 10^2$	Piridona				P/A*	$ \text{OH}^- , \text{M}$	$k_{\psi}/\text{OH}, \text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$
			Espectro $\text{M} \times 10^5$	DTNB $\text{M} \times 10^5$	%P*				
9,40	Borato	0,00579	0,094	0,089	1,96	0,020	$3,69 \times 10^{-5}$	1,57	
10,10	"	0,0323	0,452	0,407	9,17	0,101	$1,85 \times 10^{-4}$	1,75	
10,25	"	0,0495	0,589	0,588	12,51	0,143	$2,61 \times 10^{-4}$	1,90	
10,62	Bicarbonato	0,116	1,11	0,890	21,94	0,281	$6,12 \times 10^{-4}$	1,90	
10,99	Fosfato	0,297	1,62	1,70	35,32	0,546	$1,43 \times 10^{-3}$	2,08	
11,12	Fosfato	0,343	1,46	1,46	30,41	0,437	$1,94 \times 10^{-3}$	1,77	
11,35	"	0,645	2,16	2,07	44,99	0,818	$3,29 \times 10^{-3}$	1,96	
11,52	"	1,01	2,33	2,47	51,05	1,043	$4,87 \times 10^{-3}$	2,07	
11,84	"	2,47	2,66	2,82	57,39	1,347	$1,04 \times 10^{-2}$	2,37	

* Para o cálculo de %P e P/A utilizamos a média aritmética entre a concentração de piridona formada via espectro e via DTNB (vide Métodos)

Tabela 5 - Efeito de pH na hidrólise de N-butil-4-cianopiridíneos (BCP = $4,80 \times 10^{-5} \text{M}$)

Piridona							
pH	tampão 20mM	$k_{\psi}, \text{sec}^{-1} \times 10^2$	Espectro $\text{M} \times 10^5$	DTNB $\text{M} \times 10^5$	%P*	P/A*	$\frac{k_{2\psi}}{k_{\psi/\text{OH}}}, \text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$
9,40	Borato	0,00574	—	0,100	2,06	0,021	$3,69 \times 10^{-5}$ 1,56
10,10	"	0,0322	0,498	0,457	9,91	0,110	$1,85 \times 10^{-4}$ 1,74
10,18	"	0,0387	0,499	0,531	10,71	0,120	$2,22 \times 10^{-4}$ 1,74
10,62	Bicarbonato	0,112	1,106	0,912	21,87	0,280	$6,12 \times 10^{-4}$ 1,83
10,90	Fosfato	0,232	1,640	1,630	34,04	0,516	$1,17 \times 10^{-3}$ 1,98
11,10	"	0,339	1,610	1,580	33,24	0,498	$3,85 \times 10^{-3}$ 1,83
11,40	"	0,647	2,300	2,260	47,51	0,905	$3,69 \times 10^{-3}$ 1,75
11,52	"	1,070	2,640	2,560	54,17	1,182	$4,87 \times 10^{-3}$ 2,20
11,85	"	2,450	2,960	3,120	63,35	1,727	$1,04 \times 10^{-2}$ 2,36
12,09	"	4,650	2,990	3,050	62,92	1,697	$1,81 \times 10^{-2}$ 2,56

* Para o cálculo de %P e P/A utilizamos a média aritmética entre a concentração de piridona formada via espectro e via DTNB (vide Métodos)

Tabela 6 - Efeito de pH na hidrólise de N-octil-4-cianopiridíneo (OCP=4,80 $\times 10^{-3}$ M)

pH	Tampão, 20mM	Piridona					$k_2\psi$ ($k\psi/\text{OH}$, $\text{sec}^{-1}\text{M}^{-1}$)
		$k\psi, \text{sec}^{-1} \times 10^2$	Espectro $\text{M} \times 10^5$	DTNB $\text{M} \times 10^5$	%P*	P/A*	
9,40	Borato	0,00588	—	0,0778	1,57	0,016	1,59
9,90	"	0,0216	0,434	0,456	7,15	0,077	1,85
10,00	"	0,0282	0,633	0,601	9,26	0,102	1,92
10,15	"	0,0403	0,601	0,542	11,89	0,135	1,95
10,62	Bicarbonato	0,111	1,180	0,878	21,94	0,281	1,81
10,88	Fosfato	0,253	1,710	1,730	35,81	0,558	2,28
11,10	"	0,339	1,790	1,580	35,06	0,540	1,83
11,15	"	0,409	1,970	1,850	39,79	0,661	1,98
11,55	"	1,320	2,410	2,570	51,88	1,078	2,53
11,85	"	2,630	2,840	2,800	58,75	1,424	2,53
11,95	"	3,220	2,680	2,610	55,10	1,227	2,46

* Para o cálculo de %P e P/A utilizamos a média aritmética entre a concentração de piridona formada via espectro e via DTNB (vide Métodos)

Tabela 7 - Efeito de pH na hidrólise de N-dodecil-4-cianopiridíneo (DCP = $4,72 \times 10^3$ M)

Piridona							
pH	tampão 20mM	$k\psi, \text{sec}^{-1} \times 10^2$	Espectro $M \times 10^5$	DTNB $M \times 10^5$	%P*	P/A*	$k\psi, \text{sec}^{-1}$ $(k\psi/\text{OH}), M^{-1} \text{sec}^{-1}$
9,43	Borato	0,00521	—	0,0889	0,86	0,019	$3,55 \times 10^{-5}$ 1,32
10,12	"	0,0338	1,050	—	11,03	0,124	$1,94 \times 10^{-4}$ 1,74
10,25	"	0,0457	0,468	0,509	10,31	0,115	$2,61 \times 10^{-4}$ 1,75
10,62	Bicarbonato	0,114	1,250	0,923	23,08	0,306	$6,12 \times 10^{-4}$ 1,86
10,98	Fosfato	0,307	1,940	1,900	40,65	0,685	$1,40 \times 10^{-3}$ 2,19
11,10	"	0,340	1,870	1,680	37,62	0,603	$1,85 \times 10^{-3}$ 1,84
11,15	"	0,425	1,920	1,960	41,11	0,698	$2,07 \times 10^{-3}$ 2,05
11,52	"	1,12	2,360	2,750	48,82	0,954	$4,86 \times 10^{-3}$ 2,30
11,85	"	2,79	2,910	2,800	60,47	1,530	$1,04 \times 10^{-2}$ 2,68
11,95	"	2,50	2,400	3,090	58,16	1,390	$1,31 \times 10^{-2}$ 1,91

*Para o cálculo de %P e P/A utilizamos a média aritmética entre a concentração de piridona formada via espectro e via DTNB (vide Métodos)

Figura 10 - Efeito de pH na constante de velocidade de hidrólise no N-metil-4-cia_nopiridíneo ($MCP = 4,70 \times 10^{-5}M$)
(veja condições na Tabela 4)
inclinação = 1,0570
intercepto = 14,17

Figura 11 - Efeito de pH na constante de velocidade de hidrólise do N-butil-4-cia
nopiridíneo (BCP - $4,80 \times 10^{-5} \text{M}$)
(veja condições na Tabela 5)
inclinação = 1,0702
intercepto = -14,31

Figura 12 - Efeito de pH na constante de velocidade de hidrlise do N-octil-4-cia_nopiridneo ($OCP = 4,80 \times 10^{-5}M$)
(veja condies na Tabela 6)
inclinao = 1,0678
intercepto = -14,25

Figura 13 - Efeito de pH na constante de velocidade de hidrólise do N-dodecil- 4-cianopiridíneo ($DCP = 4,72 \times 10^{-5}M$)
(veja condições na Tabela 7)
inclinação = 1,0858
intercepto = -14,48

Figura 14 - Variação na relação de produtos P/A ○ e constante de velocidade $k_{2\psi}$ ● em função do pH. Hidrólise do N-metil-4-cianopiridíneo ($MCP = 4,70 \times 10^{-5} M$) (veja condições na Tabela 4)

Figura 15 - Variação na relação de produtos P/A ○ e constante de segunda ordem $k_{2\psi}$ ● em função do pH para a hidrólise do N-butil-4-cianopiridíneo (BCP = $4,80 \times 10^{-5} \text{M}$) (veja condições na Tabela 5)

Figura 16 - Variação na relação de produtos P/A ○ e constante de segunda ordem $k_{2\psi}$ ● em função do pH para a hidrólise do N-octil-4-cianopiridíneo ($DCP = 4,80 \times 10^{-5} M$) (veja condições na Tabela 6)

Figura 17 - Variação na relação de produtos P/A ○ e constante de segunda ordem $k_{2\psi}$ ● em função do pH para a hidrólise do N-dodecil-4-cianopiridíneo ($DCP = 4,72 \times 10^{-5}M$) (veja condições na Tabela 7).

A média entre as inclinações acima é 1,0702, a qual com um desvio de 2% (calculado pela diferença entre os valores extremos dividida pela média), abrange os valores obtidos para todos os RCP.

O intercepto obtido, analogamente a inclinação, tem como valor médio -14,30.

Construímos então a equação linear que dá o valor da constante de velocidade de hidrólise alcalina em água em função do pH.

$$\log k_{\psi} = 1,0702 \text{ pH} - 14,30 \quad (86)$$

O fator 1,0702 pode ser explicado com auxílio da expressão 36, generalizada para os RCP

$$-\frac{d(\text{RCP})}{dt} = \left(k_2 \frac{k_4 + K_3 k_5(\text{OH}^-)}{k_{-2} + K_4 + K_3 k_5(\text{OH}^-)} + k_1 \right) (\text{OH}^-) \text{ RCP},$$

Da expressão 36 (geral) fica claro que em condições de pseudo-primeira ordem ($|\text{OH}^-| \gg |\text{RCP}|$), o gráfico $\log k_{\psi}$ vs pH não terá a inclinação idêntica a unidade devido ao fator entre parenthesis, na qual aparece (OH) no numerador e denominador.

As Figuras 14 a 17 referentes a relação P/A e $k_{2\psi}$ com pH denotam o aspecto sigmoidal destas curvas que é comparável ao obtido por Kosower (Kosower e Patton, 1966). Fica aparente o comportamento análogo entre os quatro compostos (MCP, BCP, OCP e DCP) perante a hidrólise alcalina em água.

Deve-se observar ainda nas Tabelas 4,5,6 e 7 a concordância entre as medidas de dosagem de piridona via espectro e via DTNB (veja Materiais e Métodos).

O limite superior da relação P/A foi obtido indepen-

dentemente de dados cinéticos (Tabela 8), uma vez que, a alta concentração de hidróxido ($[\text{NaOH}] > 0,1\text{M}$), o tempo de vida da reação ($t_{\frac{1}{2}} \leq 1\text{s}$) é inferior ao tempo de resposta da aparelhagem empregada (ver Aparelhos).

Tabela 8 - Limite superior da relação P/A

Composto*	pH**	P/A	%P
MCP	13,00	1,667	62,50
"	13,00	1,654	62,32
"	13,00	1,538	60,60
"	13,00	1,618	61,80
"	13,00	1,611	61,70
BCP	13,00	1,606	61,63
OCP	13,00	1,609	61,67
MCP	13,13	1,732	63,40
"	13,30	1,856	64,98
"	13,30	1,801	64,30
"	13,35	1,677	62,64
"	13,35	1,700	63,96
"	13,43	1,470	59,51
"	13,43	1,800	64,28
"	13,60	1,732	63,40
"	13,60	1,790	64,15
"	13,60	1,520	60,32
"	13,73	1,800	64,28
"	13,73	1,750	63,64
"	13,83	1,740	63,50
"	13,83	1,700	62,96

* RCP $\sim 5 \times 10^{-5}\text{M}$

** O pH da solução foi obtido pela adição de NaOH

Devido ao comportamento idêntico (praticamente) dos RCP frente a reação de hidrólise alcalina em água, podemos ge

neralizar a variação da relação P/A (como foi feito com k_p , vide supra) em função do pH (Tabela 9 e Figura 18).

Tabela 9 - Hidrólise alcalina em água dos íons RCP. Valores médios de P/A (P/Am) e %P(%Pm) em função do pH (onde o índice m refere-se a média aritmética dos valores).

pH	P/Am	%Pm
9,40	0,020	1,96
10,00	0,097	8,84
10,40	0,185	15,61
10,80	0,395	28,31
11,20	0,745	42,69
11,40	0,940	48,45
11,60	1,140	53,27
11,80	1,335	57,17
12,00	1,465	59,43
12,50	1,625	61,90
12,80	1,680	62,69
13,10	1,750	63,64
13,40	1,750	63,64
13,60	1,750	63,64
13,80	1,750	63,64

- Efeito de força iônica (μ)

Para a análise numérica dos dados referentes à reação de hidrólise alcalina dos RCP em água discriminamos o efeito de variação de força iônica (μ) do meio. Aplicando-se o modelo de Brønsted-Bjerrum (equações 47 e 67) obtemos o valor da constante de velocidade extrapolado à diluição infinita, isto é, zero de força iônica. Pode-se observar que a relação P/A é independente de força iônica (Tabela 10), e portanto as equa -

Figura 18 - Relação P/A_m e $\%P_m$ em função de pH para a reação de hidrólise alcalina dos íons RCP (MCP, BCP, OCP e DCP)

ções (48 a 51) são aplicáveis.

Para simular o efeito de força iônica empregamos brometo de tetrametilamônio (BTMA). Utilizou-se este sal devido a semelhança com a parte polar de CTAB (vide infra).

Na Tabela 10 apresentamos o resultado deste estudo.

Tabela 10 - Efeito de força iônica sobre a constante de velocidade e relação de produtos da hidrólise do MCP ($[MCP] \sim 5 \times 10^{-5} M$) sal utilizando brometo de tetrametilamônio (BTMA)

pH*	BTMA , $M \times 10^3$	$k\psi, \text{sec}^{-1} \times 10^2$	P/A
12,30	—	7,90	1,53
"	1	7,63	1,45
12,25	2	7,58	1,45
12,30	4	7,57	1,47
12,25	6	8,23	1,52
12,30	8	7,00	1,47
12,25	10	6,40	1,39
12,30	10	7,27	1,48
"	20	6,92	1,42
"	40	6,74	1,39
"	60	6,59	1,38
"	80	6,19	1,45
10,85	—	0,243	0,42
"	1	0,227	0,39
"	2	0,191	0,37
"	4	0,183	0,43
10,90	6	0,185	0,40
10,85	8	0,166	0,39
10,90	10	0,186	0,39
10,80	20	0,196	0,17
10,85	30	0,177	0,42
10,80	40	0,167	0,39
10,88	50	0,177	0,38

*pH obtido pela adição de NaOH

Deve-se notar na Tabela 10 a constância da relação P/A enquanto $k\psi$ descreve:

Aplicando-se a equação 51, na sua forma dependente de força iônica isto é,

$$k_1 = \frac{k_2 \psi}{P/A + 1}$$

Podemos calcular segundo os valores de P/Am (Tabela 9) e de $k_2 \psi$ (Tabela 4,5,6 e 7) o valor de k_1 e pelo efeito de força iônica (equação 47,67, Tabela 10) o valor de k_1^0 , conforme apresentado a Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de k_1 (em função de pH) e de k_1^0

pH	P/Am	$k\psi, \text{sec}^{-1} \times 10^5$	$\mu \times 10^2 (\text{mM})$	k_1	k_1^0
9,41	0,020	5,6	1,24	1,48	1,85
10,11	0,095	32,8	1,79	1,57	2,04
10,16	0,120	39,5	1,82	1,65	2,14
10,25	0,140	47,6	1,86	1,61	2,10
10,62	0,282	113,2	3,16	1,44	2,01
10,89	0,465	242,5	6,23	1,45	2,22
11,10	0,632	340,2	6,37	1,10	1,68
11,37	0,913	646,0	6,69	0,97	1,50
11,53	1,076	1130,0	6,98	1,09	1,70
11,85	1,377	2585,0	8,03	1,03	1,65
11,95	1,430	2860,0	8,41	0,88	1,41
12,09	1,500	4650,0	9,28	1,00	1,63

Tomando-se a média dos valores de k_1^0 , obtém-se

$$k_1^0 = 1,83 \pm 0,27 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$$

A relação P/A acima de pH 12,8 é constante (Tabela 8) e alcança um valor limite de 1,75 (Tabela 9 e Figura 18).

No limite de $P/A = 1,75$, aplicando-se a equação 42, chega-se a um valor de δ igual a um. Aplicando-se a equação 50, podemos calcular k_2^0 :

$$k_2^0 = (P/A)_m \cdot k_1^0 \quad (P/A \text{ no limite superior}) \text{ e portanto}$$

$$k_2^0 = 3,20 \pm 0,27 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$$

Aplicando-se a equação 50 em toda extensão da Figura 18, obtemos δ e $\delta/1-\delta$ (Tabela 12).

Tabela 12 - Valores de δ e $\delta/1-\delta$ em função da concentração de OH^-

pH	OH^- , M	P/A_m	δ	$\frac{\delta}{1-\delta}$
9,41	$3,75 \times 10^{-5}$	0,020	0,0114	0,0115
10,11	$1,88 \times 10^{-4}$	0,095	0,0543	0,0574
10,16	$2,12 \times 10^{-4}$	0,120	0,686	0,0736
10,25	$2,61 \times 10^{-4}$	0,140	0,0800	0,0870
10,62	$6,12 \times 10^{-4}$	0,282	0,161	0,192
10,89	$1,14 \times 10^{-3}$	0,465	0,266	0,362
11,10	$1,87 \times 10^{-3}$	0,632	0,361	0,565
11,37	$3,48 \times 10^{-3}$	0,913	0,522	1,09
11,53	$4,94 \times 10^{-3}$	1,076	0,615	1,60
11,85	$1,04 \times 10^{-2}$	1,377	0,788	3,72
11,95	$1,31 \times 10^{-2}$	1,430	0,818	4,49
12,09	$1,81 \times 10^{-2}$	1,500	0,858	6,04

O gráfico de $\delta/1-\delta$ em função da concentração de hidróxido (Figura 19), tem como intercepto a relação k_4/k_{-2} (equação 52) e inclinação k_5K_3/k_{-2} .

Aplicando-se uma regressão linear simples aos pontos da Tabela 12, obtem-se para o intercepto e a inclinação os valores:

$$\text{intercepto} = -0,018$$

$$\text{inclinação} = 340,81$$

os quais pela equação 52, correspondem a:

$$\text{intercepto} \frac{k_4}{k_{-2}} \approx \text{zero}$$

isto é $k_4 \ll k_{-2}$

Figura 19 - $\delta/1 - \delta$ em função de $|OH^-|$ (equação 52)
 inclinação = 340,81
 intercepto = -0,018

$$\text{inclinação} \rightarrow \frac{k_5 K_3}{k_{-2}} \approx 340,8$$

- Efeito de constante dielétrica (D)

Utilizamos, para variar a constante dielétrica do meio, misturas dioxana água nas proporções abaixo indicadas.

Tabela 13 - Porcentagem de dioxana e constante dielétrica (D) (Temperatura=30,0°C)

% volume 1-4 dioxana	% peso 1-4 dioxana	D ^a
0	0	76,72
10	10,22	67,79
30	30,49	50,11
50	50,60	32,81 ^b

a. As constantes foram calculadas pela equação $\log D = \log a - bt$ (Akerlof e Short, 1936)

b. Valor obtido de Robinson e Stokes (1955, apêndice A.1)

Nas Figuras 20,21 e 22 mostramos os resultados relativos ao efeito de D sobre a constante de velocidade observada. As linhas são calculadas utilizando as equações 67,72 e 73 e os pontos são experimentais.

Pode-se notar que o modelo teórico (equações 67,72 e 73) é próximo dos pontos experimentais. Devemos acrescentar que a relação P/A (Figura 23) acompanha o observado para $k\psi$.

Figura 20 - Constante de velocidade da reação de hidrólise alcalina de RCP (Figura 6) em função de $\log \text{OH}^-$ para 10% v/v de dioxana,

- -N-metil-4-cianopiridíneo ($\text{MCP} \approx 5,17 \times 10^{-5} \text{ M}$)
- -N-dodecil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} \approx 5,45 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Figura 21 - Constante de velocidade da reação de hidrólise (Figura 5) em função de $\log [\text{OH}^-]$ para 30% de dioxana. N-metil-4-cianopiridíneo
 ● -N-metil-4-cianopiridíneo ($\text{MCP} \approx 5,17 \times 10^{-5} \text{ M}$)
 ○ -N-dodecil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} \approx 5,45 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Figura 22 - Constante de velocidade da reação de hidrólise (Figura 6) em função de $\log \text{OH}^-$ para 9% v/v de dioxana.

- -N-metil-4-cianopiridíneo ($\text{MCP} \approx 5,17 \times 10^{-5} \text{ M}$)
- -N-dodecil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} \approx 5,45 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Figura 23 - % de piridona em função de D para: N-metil-4-cianopiridíneo ($MCP \approx 5,17 \times 10^{-5} M$) NaOH (0,1M) $\square$ 50 μ l; $\blacksquare$ 25 μ l ; $\blacktriangle$ 15 μ l . N-dodecil-4-cianopiridíneo ($DCP \approx 5,45 \times 10^{-5} M$) NaOH (0,1M) $\bullet$ 50 μ l; $\circ$ 25 μ l ; $\triangle$ 15 μ l

III.1.2. Em micelas:

- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)

Constantes de incorporação dos RCP a micelas de CTAB

As constantes de incorporação ($K_{eq}/\bar{N}$) dos RCP (equação 77,78) entre a fase aquosa e micelar foi obtida por supressão da emissão de fluorescência do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ (vide Materiais e Métodos) pelos RCP.

Inicialmente listamos os resultados relativos à supressão de fluorescência por DCP. Primeiramente aparecem os valores de rendimento quântico (ϕ^0_{em}/ϕ_{em} onde ϕ^0_{em} é o rendimento quântico de fluorescência devido ao emissor e ϕ_{em} é o rendimento quântico na presença de certa quantidade de supressor) na ausência de detergente a várias concentrações de sal (Tabela 14, veja equação 74).

Aparecem em seguida os valores de (ϕ^0_{em}/ϕ_{em}) na presença de concentrações crescentes de detergente (Tabela 15, veja equação 75) e, finalmente, os valores de γ (veja equação 80) da qual obtemos o valor de $K_{eq}/\bar{N}$ (Tabela 16) da inclinação.

Utilizando os dados das Tabelas 14,15 e 16 construímos os gráficos de γ vs CT (vide equação 74,75 e 80) (figuras 24 a 30). Vale notar que o fator CD presente na equação 80 é passível de simplificação, conforme se demonstra a seguir:

$$CD = CT - CMC$$

para concentrações salinas entre $10 \text{ mM} < \text{sal} < 100 \text{ mM}$ as CMCs correspondentes ficam na faixa $0,23 \text{ mM} > CMC > 0,057 \text{ mM}$ (Funasa-

Tabela 14 - Valores de $(\phi^0_{em}/\phi_{em})_0$ para supressão da fluorescência de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($0,4 \times 10^{-5} \text{ M}$) por C_{12}CP em H_2O (30°C) na presença de várias concentrações de KBr.

$ \text{C}_{12}\text{CP} , \text{M} \times 10^4$	$(\phi^0_{em}/\phi_{em})_0$						
	10 mM KBr	20 mM KBr	30 mM KBr	40 mM KBr	60 mM KBr	80 mM KBr	100 mM KBr
0	1	1	1	1	1	1	1
1,10	1,084	1,062	1,069	1,092	1,156	1,067	1,125
2,17	1,132	1,126	1,128	1,203	1,182	1,130	1,203
3,22	1,251	1,184	1,204	1,252	1,260	1,205	1,283
4,26	1,238	1,227	1,258	1,323	1,313	1,268	1,347
6,25	1,346	1,335	1,377	1,409	1,485	1,397	1,407
8,16	1,456	1,462	1,507	1,628	1,546	1,526	1,531
10,00	1,555	1,558	1,581	1,653	1,720	1,625	1,653

Tabela 15 - Valores de $(\phi^0_{em}/\phi_{em})_D$ para supressão de fluorescência de $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} M$) por $C_{12}CP$ ($1,00 \times 10^{-3} M$) em presença de CTAB e KBr ($30^\circ C$).

$[CTAB], M \times 10^3$	10 mM KBr	20 mM KBr	30 mM KBr	40 mM KBr	60 mM KBr	80 mM KBr	100 mM KBr
0	1,555	1,558	1,581	1,653	1,720	1,625	1,653
1,96	1,523	1,511	1,509	1,573	1,608	1,507	1,520
3,92	1,452	1,438	1,449	1,510	1,510	1,432	1,399
5,88	1,401	1,389	1,384	1,438	1,484	1,310	1,323
7,84	1,348	1,359	1,333	1,360	1,387	1,268	1,280
11,76	1,289	1,302	1,274	1,302	1,315	1,187	1,276
15,68	1,246	1,236	1,214	1,232	1,267	1,150	1,214
19,60	1,195	1,192	1,227	1,184	1,235	1,135	1,191
23,52	1,170	1,170	1,158	1,156	1,199	1,109	1,121
33,32	1,111	1,118	1,096	1,095	1,144	1,014	1,108

Tabela 16 - Valores de γ para supressão da fluorescência de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) por C_{12}CP ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) em presença de CTAB e KBr (30°C).

CTAB , $\text{M} \times 10^3$	γ						
	10 mM KBr	20 mM KBr	30 mM KBr	40 mM KBr	60 mM KBr	80 mM KBr	100 mM KBr
0	0	0	0	0	0	0	0
1,96	0,061	0,092	0,141	0,140	0,184	0,233	0,256
3,92	0,227	0,274	0,294	0,280	0,412	0,447	0,637
5,88	0,384	0,434	0,513	0,491	0,488	1,016	1,022
7,84	0,595	0,554	0,745	0,814	0,860	1,332	1,332
11,76	0,920	0,848	1,120	1,162	1,286	2,342	1,366
15,68	1,256	1,364	1,715	1,814	1,697	3,167	2,051
19,60	1,846	1,906	1,559	2,549	2,064	3,630	2,419
23,52	2,265	2,282	2,677	3,189	2,618	4,734	4,352
33,32	4,000	3,729	5,052	5,874	4,000	6,643	5,046

Figura 24 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} M$) $C_{12}CP$, à $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 10 mM.
 (A) Supressão por $C_{12}CP$ na ausência de CTAB (eq. 74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq. 75). (C) γ em função de CTAB (eq. 80).

Figura 25 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} M$) $C_{12}CP$, à $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 20 mM. (A) Supressão por $C_{12}CP$ na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 26 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} M$) $C_{12}CP$, a $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 30 mM. (A) Supressão por $C_{12}CP$ na ausência de CTAB (eq. 74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 27 - Supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ M}$) C_{12}CO , a 30°C em presença de CTAB e KBr 40 mM. (A) Supressão por C_{12}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75) (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 28 - Supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ M}$) C_{12}CP , à 30°C em presença de CTAB e KBr 60 mM. (A) Supressão por C_{12}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 29 - Supressão da emissão do íon Ru(bipy)_3^{2+} ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ M}$) C_{12}CP , à 30°C em presença de CTAB e KBr 80 mM. (A) Supressão por C_{12}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq. 80).

Figura 30 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$) $C_{12}CP$, à $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 100 mM. (A) Supressão por $C_{12}CP$ na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

ki, 1979); uma vez que $CT > 1 \text{ mM}$ podemos negligenciar os valores de CMC sem acarretar grandes desvios.

Empregando a equação 80 obtemos o valor de $K_{eq}/\bar{N}$ diretamente da inclinação das Figuras 24 a 30. Os valores de $K_{eq}/\bar{N}$ em função de sal para o DCP são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de $(K_{eq}/\bar{N})$ de DCP em CTAB

*sem
tampão!*

KBr, mM	log KBr	$K_{eq}/\bar{N}^*$	log $K_{eq}/\bar{N}$
10	- 2,000	87,6	1,942
20	- 1,699	88,4	1,946
30	- 1,523	102,3	2,001
40	- 1,398	109,1	2,038
60	- 1,222	107,2	2,030
80	- 1,097	192,5 <i>✓</i>	2,284
100	- 1,000	184,0 <i>✓</i>	2,265

* As inclinações foram obtidas por regressão linear simples das Figuras 24 a 30 até o ponto indicado pela seta

Analogamente para o DeCP temos as Tabelas 18,19,20 e 21.

Pelos valores das Tabela 18,19,20 e 21 construímos as Figuras 31 a 38 (ver equações 74,75 e 80).

Aplicando-se a equação 80 obtem-se das inclinações das Figuras 31 a 38 os valores de $K_{eq}/\bar{N}$ em função de sal os quais são apresentados na Tabela 22.

Tabela 18 - Valores de $(\phi^0_{em}/\phi_{em})_0$ para supressão da fluorescência de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{M}$) por C_{10}CP em H_2O (30°C) na presença de várias concentrações de KBr.

$[\text{C}_{10}\text{CP}], \text{M} \times 10^4$	$(\phi^0_{em}/\phi_{em})_0$						
	10 mM KBr	20 mM KBr	30 mM KBr	40 mM KBr	60 mM KBr	80 mM KBr	100 mM KBr
0	1	1	1	1	1	1	1
2,05	1,080	1,115	1,145	1,076	—	—	—
4,09	1,195	1,255	1,273	1,215	1,290	1,293	1,307
6,12	1,276	1,353	1,406	1,337	—	—	—
8,14	1,416	1,492	1,560	1,462	1,572	1,587	1,616
12,17	1,603	1,763	1,614	1,714	1,670	1,867	1,901
16,16	1,664	2,039	2,004	1,988	1,910	2,175	2,198
20,12	2,090	2,302	2,311	2,246	2,176	2,464	2,530

Tabela 19 - Valores de $(\phi^0_{em}/\phi_{em})_D$ para supressão da fluorescência de $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$) por C_{10} CP ($2,012 \times 10^{-3} M$) em presença de CTAB e KBr ($30^\circ C$)

CTAB , $M \times 10^3$	$(\phi^0_{em}/\phi_{em})_D$	CTAB , $M \times 10^3$	$(\phi^0_{em}/\phi_{em})_D$
	10 mM KBr		20 mM KBr
0	2,090	0	2,302
2,94	2,116	3,92	2,227
5,77	2,050	7,69	"
8,49	2,012	11,32	"
11,11	2,036	14,81	2,191
16,07	2,002	21,43	"
20,69	1,957	27,59	2,126
25,00	1,921	33,33	2,067
29,03	1,900	38,71	1,972
38,06	1,789	48,48	1,896
44,37	1,697	59,15	1,787

Tabela 20 - Valores de $(\phi^0_{em}/\phi_{em})_D$ para supressão da fluorescência de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($-4 \times 10^{-5} \text{M}$) por C_{10}GP ($2,012 \times 10^{-3} \text{M}$) em presença de CTAB e KBr (30°C)

$ \text{CTAB} , \text{M} \times 10^3$	$(\phi^0_{em}/\phi_{em})_D$				
	30 mM KBr	40 mM KBr	60 mM KBr	80 mM KBr	100 mM KBr
0	2,311	2,246	2,176	2,464	2,530
14,9	2,211	2,109	2,008	2,264	2,279
27,7	2,038	1,932	1,900	2,099	2,114
38,9	1,894	1,823	1,762	1,969	1,975
48,7	1,794	1,724	1,661	1,860	1,865
57,4	1,729	1,647	1,603	1,769	1,778

Tabela 21 - Valores de γ para supressão da fluorescência de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ M}$) por C_{10}CP ($2,012 \times 10^{-3} \text{ M}$) em presença de CTAB e KBr (30°C)

CTAB(M) $\times 10^3$	KBr 10 mM	KBr 20 mM	KBr 30 mM	KBr 40 mM	KBr 60 mM	KBr 80 mM	KBr 100 mM
0	0	0	0	0	0	0	0
2,94	0						
3,92		0,061					
5,77	0,038						
7,68		0,061					
8,49	0,074						
11,11	0,052						
11,32		0,061					
14,81		0,093					
14,90			0,083	0,123	0,173	0,153	0,191
16,07	0,088						
20,69	0,139						
21,43		0,093					
25,00	0,183						
27,59		0,156					
27,7			0,283	0,339	0,313	0,326	0,367
29,03	0,211						
33,33		0,221					
38,06	0,381						
38,71		0,339					
38,9			0,466	0,514	0,551	0,504	0,562
44,37	0,564						
48,48		0,453					
48,7			0,651	0,721	0,788	0,694	0,761
57,4			0,798	0,926	0,963	0,895	0,958
59,15		0,654

Figura 31 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$) por $C_{10}CP$, à $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 10 mM. (A) Supressão por $C_{10}CP$ na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 32 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$) por $C_{10}CP$, a $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 20 mM. (A) Supressão por $C_{10}CP$ na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 33 - Supressão da emissão do íon Ru(bipy)_3^{2+} ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) por C_{10}CP , a 30°C em presença de CTAB e KBr 30 mM . (A) Supressão por C_{10}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 34 - Supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) por C_{10}CP , à 30°C em presença de CTAB e KBr 30 mM. (A) Supressão por C_{10}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 35 - Supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) por C_{10}CP , à 30°C em presença de CTAB e KBr 40 mM . (A) Supressão por C_{10}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 36 - Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$) por $C_{10}CP$, à $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 60 mM. (A) Supressão por $C_{10}CP$ na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Figura 37 - Supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) por C_{10}CP , à 30°C em presença de CTAB e KBr 80 mM, (A) Supressão por C_{10}CP na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB ao sistema (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

-Figura 38 - Supressão da emissão do íon $Ru(bioy)_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$) por $C_{10}CP$, à $30^\circ C$ em presença de CTAB e KBr 100 mM. (A) Supressão por $C_{10}CP$ na ausência de CTAB (eq.74). (B) Efeito da adição de CTAB (eq.75). (C) γ em função de CTAB (eq.80).

Tabela 22 - Valores de $K_{eq}/\bar{N}$ para DCP em CTAB

KBr mM	$K_{eq}/\bar{N}$	$\log K_{eq}/\bar{N}$
10	7,4	0,869
20	5,3	0,724
30	5,6	0,748
40	8,3	0,919
60	11,3	1,053
80	11,7	1,068
100	13,2	1,121

* As inclinações foram obtidas por regressão linear simples das Figuras 31 a 38 até o ponto indicado pela seta

Modelo teórico para tratamento do efeito de CTAB sobre a constante de velocidade da hidrólise alcalina dos íons DCP

A expressão de velocidade entre íons na presença de micelas é dada pela equação 34. Aplicada ao DCP teremos:

$$k_{\psi} = k_2^0 \frac{OH_f}{DCP_t} \frac{DCP_f}{DCP_t} + k_2^m \frac{OH_b}{DCP_t} \frac{DCP_b}{DCP_t} \quad (34)$$

Uma vez que o íon DCP é um anfifílico análogo ao monômero de CTAB, isto é, ambos são sais de amônio quaternário' com cadeia hidrocarbônica longa (12 e 16 carbonos respectivamente), a CMC de cada sistema é relativamente próxima (DCP , $CMC \approx 1 \times 10^{-2} M$, Romsted, 1975; CTAB ($M \approx 1 \times 10^{-3} M$, Fendler e Fendler, 1975). Assim sendo assumimos que o DCP comporta-se como se fosse um monômero de CTAB, e portanto o equilíbrio de troca de monômeros (equação 87) deve descrever a partição de DCP a mi

celas de CTAB (Miola, 1979).

(onde, k_T^{mon} = constante de troca de monômeros

m_f = concentração de monômero livre)

supõe-se $\bar{N}$ constante a dada concentração salina (Quina, 1978).

A constante de equilíbrio da equação 87 será dada por

$$K_T^{\text{mon}} = \frac{\text{DCP}_b \cdot m_f}{\text{DCP}_f \cdot \text{CD}} \quad (88)$$

sendo $\text{DCP}_T = \text{DCP}_f + \text{DCP}_b$, associando-se à expressão de k_ψ (equação 34), obtemos, substituindo os termos correspondentes:

$$k_\psi = k_2^0 \text{OH}_f \left(1 - \frac{k_T^{\text{mon}} \text{CD}}{m_f + k_T^{\text{mon}} \text{CD}}\right) + k_2^m \overline{\text{OH}}_b \left(\frac{k_T^{\text{mon}} \text{CD}}{m_f + k_T^{\text{mon}} \text{CD}}\right) \quad (89)$$

usando-se a definição de $\overline{\text{OH}}_b$, $\overline{\text{OH}}_b = \frac{\text{OH}_b}{\text{CD} \cdot \bar{V}}$ (equação 27). e aplicando-se em 89 temos

$$k_\psi = k_2^0 \text{OH}_f \left(1 - \frac{k_T^{\text{mon}} \text{CD}}{m_f + k_T^{\text{mon}} \text{CD}}\right) + \frac{k_2^m}{\bar{V}} \text{OH}_b \left(\frac{k_T^{\text{mon}}}{m_f + k_T^{\text{mon}} \text{CD}}\right) \quad (90)$$

utilizando o formalismo de troca iônica para troca de OH^- por Br^-

$$K_{\text{OH/Br}} = \frac{\text{OH}_b \cdot \text{Br}_f}{\text{OH}_f \cdot \text{Br}_b}$$

obtemos, após as devidas simplificações

$$k_\psi = \frac{\text{OH}_f \cdot k_2^0 m_f + (k_2^m / \bar{V}) \cdot K_{\text{OH/Br}} (\text{Br}_b / \text{Br}_f) \cdot k_T^{\text{mon}}}{m_f + k_T^{\text{mon}} \text{CD}} \quad (91)$$

m_f é dado pela expressão (Sasaki et al, 1975)

$$N m_f + (1-\alpha'-\beta) Br_f + N \beta B_f^- \xrightleftharpoons{CM} \text{Micela} \quad (92)$$

onde B_f^- refere-se à forma básica livre em sistema tamponado; neste estudo foi utilizado tampão borato (vide infra)

$$CM = -K_{eq}/N \quad \text{e } \alpha' \text{ e } \beta' \text{ são constantes}$$

A expressão 92 pela lei de ação das massas pode ser escrita na forma

$$\log m_f = CM - (1-\alpha') \log Br_f + \beta \log \frac{Br_f}{B_f} \quad (93)$$

Na C.M.C. temos a seguinte condição

$$m_f = |Br_f| = CMC \quad (94)$$

Substituindo 94 em 93 obtemos

$$\log CMC = CM - (1-\alpha') \log CMC + \beta \log \frac{CMC}{B_f} \quad (95)$$

esta expressão exprime o comportamento da CMC em função da concentração de sal, a qual é análoga as expressões (8,15 e 19) e as de Funasaki (1978 e 1979).

A constante de troca de Borato, Brometo ($K_{B/Br}$) é dada por

$$K_{B/Br} = \frac{B_b^- \cdot Br_f^-}{B_f^- \cdot Br_b^-} \quad (97)$$

na CMC temos

$$K_{B/Br} = \frac{\beta \cdot CMC}{(1-\alpha'-\beta)(B_f^-)} \quad (98)$$

Associando-se 98 à expressão de m_f na CMC (equação 95) e utilizando os valores descritos de CM, CMC e $1-\alpha'$

$$CM = -4,84$$

$$CMC = 5 \times 10^{-4} M$$

$$(1-\alpha') = 0,6 \quad (\text{Quina et al, 1980})$$

obtemos após rearranjos

$$K_{B/Br} = \frac{\beta}{0,6-\beta} \cdot 10^{\left(\frac{1,6 \log (5 \times 10^{-4}) + 4.84}{\beta} \right)} \quad (99)$$

o valor que melhor se ajusta para ($K_{B/Br} = 2,3 \times 10^{-2}$ na CMC, Quina et al, 1980) é $\beta = 0,28$.

As equações acima servem para estabelecer o valor de m_f e a concentração de Borato efetiva, isto é, transforma-se a concentração de base livre de Borato (dependente do pH) em Brometo livre. Estes valores são então aplicados na equação de k_ψ (equação 91).

É interessante ver o limite da expressão 91 quando CD tende a zero. Utilizando-se as definições de K_T^{mon} e K_{eq}/N respectivamente temos

$$K_T^{mon} = \frac{DCP_b \cdot m_f}{DCP_f \cdot CD} \quad (86)$$

$$\frac{K_{eq}}{N} = \frac{DCP_b}{DCP_f (CD + DCP_b)} \quad (78)$$

combinando as equações acima obtemos

$$K_T^{mon} = \frac{K_{eq}}{N} \cdot m_f \left(1 + \frac{DCP_b}{CD} \right) \quad (100)$$

Como a quantidade de DCP usualmente empregada é muito pequena (em geral da ordem de $5 \times 10^{-5} M$), mesmo no limite de CD zero (lembre-se que $CD = CT - CMC$), CT é razoavelmente maior

que CD (o anfifílico empregado é CTAB, $CMC \approx 1 \times 10^{-3} M$, na ausência de sal, Fendler e Fendler, 1975).

Assim sendo, o fator DCP_b/CD pode ser negligenciado e a expressão 100 reduz-se para

$$K_T^{mon} = \frac{K_{eq}}{N} \cdot m_f \quad (101)$$

Aplicando-se a equação 101 em 91 temos:

$$k_\psi = \frac{k_2^0 OH_f + k_2^{\sim} OH_f \left(\frac{1}{V} \right) K_{OH/Br} (Br_b/Br_f) (K_{eq}/N)}{1 + (K_{eq}/N) \cdot CD} \quad (102)$$

podemos então ver o limite

$$\lim_{CD \rightarrow 0} k_\psi = k_2^0 OH_f \quad (103)$$

Aplicando-se as equações 95 e 99 obtemos a concentração de monômero livre (m_f) e Borato livre (B_f). A partir destes obtemos K_T^{mon} e em seguida k_ψ pelo uso da equação 91.

Efeito de CTAB sobre k_ψ

Vemos a seguir (Tabela 23 a 26) o efeito de CTAB sobre a constante de velocidade (k_ψ), relação de produtos (P/A) e porcentagem de piridona formada (%P) para a reação de hidrólise alcalina dos íons RCP.

As Figuras 39,40,41 e 42 correspondem ao efeito de CTAB sobre a constante de velocidade do DCP, OCP, BCP e MCP respectivamente. As Figuras 43,44 e 45 correspondem ao efeito de CTAB sobre a relação dos produtos da reação de hidrólise do OCP, BCP e MCP respectivamente. Finalmente, na Fi

Tabela 23 - Efeito de CTAB na reação de hidrólise de N-dodecyl 4-cianopiridíneo ($DCP=4,72 \times 10^{-5} M$) em tampão borato 20 mM.

CTAB (M) $\times 10^2$	pH	k_p (sec^{-1}) $\times 10^2$	Piridona (espectro) $\times 10^5 (M)$	Piridona (DTNB) $\times 10^5 (M)$	P/A	%P
0,0571	9,10	0,0265	3,21	2,78	1,737	63,46
0,0571	9,22	0,0112	3,36	—	2,471	71,19
0,0951	9,10	0,0310	4,38	—	12,882	92,80
0,0951	9,20	0,0456	4,53	—	23,842	95,97
0,190	9,10	0,0966	4,52	3,11	4,215	80,82
0,190	9,10	0,136	—	—	—	—
0,38	9,13	0,266	4,49	3,71	6,613	86,86
0,761	9,15	0,440	4,70	3,63	7,505	88,24
1,90	9,10	0,501	4,65	4,23	15,857	94,07
3,80	9,10	0,385	4,55	4,63	35,308	97,24
0,0266	9,65	0,0120	0,503	0,534	0,123	10,95
0,038	9,65	0,0121	0,642	1,04	0,217	17,83
0,0517	9,65	0,0510	3,71	3,31	2,901	74,36
0,0951	9,65	0,158	4,17	3,39	3,957	79,83
0,190	9,65	0,501	4,21	3,44	4,274	81,04
0,380	9,65	0,865	4,43	3,41	4,900	83,05
0,761	9,58	1,22	4,51	3,86	5,601	84,85
1,90	9,55	1,55	4,25	4,14	7,990	88,88
3,80	9,50	1,20	0,463	—	51,444	98,09
0,0571	9,85	0,146	4,08	3,56	4,244	80,93
0,0951	9,88	0,382	4,50	3,71	6,675	86,97
0,19	9,98	1,11	4,55	3,93	8,833	89,83
0,761	9,92	2,94	4,70	3,95	10,949	91,63
1,90	9,89	4,19	4,99	4,32	16,811	94,38
3,80	9,85	2,75	4,71	—	471,000	99,79

Tabela 24 - Efeito de CTAB na reação de hidrólise de N-octil-4-cianopiridíneo ($\text{OCP} = 4,80 \times 10^{-5} \text{M}$)

Tampão 20 mM	CTAB (M) $\times 10^2$	pH	$k\psi(\text{sec}^{-1})$ $\times 10^3$ (5)	Piridona (espectro) (M) $\times 10^5$	Piridona (DTNB) (M) $\times 10^5$	P/A	%P
borato	0,102	9,95	0,256	0,968	0,956	0,251	20,06
"	0,190	9,70	0,212	2,48	1,89	0,836	45,53
"	<u>2,04</u> 0,204	9,95	0,322	1,81	1,62	0,556	35,73
"	0,380	9,80	0,345	3,08	2,41	1,336	57,19
"	0,41	9,90	0,456	2,92	2,68	1,400	58,33
"	0,761	9,80	0,466	3,45	2,98	2,028	66,97
"	0,907	9,98	0,722	3,45	2,85	1,443	59,07
"	1,90	9,70	0,585	3,81	3,36	2,951	74,69
"	2,04	9,90	1,03	3,99	3,68	3,974	79,89
"	3,80	9,85	1,21	3,94	—	4,581	82,08
"	4,08	9,85	1,18	4,11	3,94	5,193	83,85
"	5,10	9,80	1,19	3,93	4,04	4,828	82,84
bicarbonato	0,0408	10,60	1,23	1,56	1,42	0,450	31,03
"	0,0612	10,62	1,38	1,82	1,62	0,558	35,82
"	0,102	10,52	1,62	2,16	1,78	0,696	41,04
"	0,204	10,58	1,73	2,59	2,29	1,034	50,84
"	0,408	10,55	2,08	3,05	2,75	1,526	60,41
"	0,816	10,58	2,54	3,36	3,09	2,048	67,19
"	2,04	10,50	3,37	3,78	3,67	3,465	77,60
"	4,08	10,40	3,74	3,90	3,75	3,923	79,69

Tabela 25 - Efeito de CTAB na reação de hidrólise de N-butil-4-cianopiridíneo (BCP=4,80x10⁻⁵M).

Tampão 20 mM	CTAB (M) x 10 ²	pH	k (sec ⁻¹) x 10 ³	Piridona (espectro) (M) x 10 ⁵	Piridona (DTNB) (M) x 10 ⁵	P/A	%P
bicarbonato	0,0408	10,82	1,55	1,04	1,00	0,270	2,26
"	0,0612	10,83	1,60	1,16	1,08	0,304	23,31
"	0,102	10,75	1,47	1,15	1,03	0,294	22,72
"	0,204	10,78	1,46	1,40	1,26	0,383	27,69
"	0,408	10,70	1,31	1,37	1,23	0,371	27,06
"	0,816	10,75	1,54	1,67	1,40	0,470	31,97
"	2,04	10,63	1,55	2,03	2,47	0,882	46,86
"	4,08	10,51	1,13	2,12	2,22	0,825	45,20
Fosfato	0,04	10,85	2,11	1,35	—	0,391	28,11
"	0,100	10,85	2,23	1,44	1,50	0,441	30,60
"	0,102	10,83	1,73	1,58	1,26	0,420	29,58
"	0,102	10,83	1,96	1,64	1,55	0,498	33,24
"	0,200	10,85	2,17	1,59	1,53	0,481	32,48
"	0,204	10,82	2,00	1,78	1,48	0,514	33,95
"	0,400	10,85	2,14	1,76	1,63	0,546	35,32
"	0,408	10,81	2,01	1,91	1,67	0,595	41,04
"	0,800	10,82	2,05	1,64	1,51	0,488	32,80
"	0,816	10,75	1,70	2,02	1,86	0,678	40,40
"	0,816	10,83	1,43	2,11	1,92	0,723	41,96
"	2,00	10,78	2,16	2,22	2,27	0,879	46,78
"	0,0408	11,47	10,4	2,27	2,15	0,897	47,28
"	0,0612	11,49	10,6	2,26	2,23	0,879	46,78
"	0,102	11,49	11,1	2,35	2,22	1,123	52,90
"	0,204	11,48	10,7	2,39	2,27	0,943	48,53
"	0,408	11,48	10,6	2,44	2,58	1,096	52,29
"	0,816	11,40	9,49	2,53	2,68	1,187	54,27
"	2,04	11,35	7,96	2,61	2,65	1,212	54,79
"	4,08	11,18	6,04	2,69	2,87	1,376	57,91

Tabela 26 - Efeito de CTAB na reação de hidrólise de N-metil-4-cianopiridíneo
(MCP=4,70x10⁻⁵M)

Tampão 20 mM	CTAB (M) x 10	pH	k _ψ (sec ⁻¹) x 10 ²	Piridona (espectro) x 10 ⁵ (M)	Piridona (DTNB) x 10 ⁵ (M)	P/A	%P
bicarbonato	0,004	10,80	0,219	0,888	—	0,227	18,50
"	0,006	10,85	0,224	1,02	—	0,270	21,26
"	0,01	10,82	0,219	1,02	—	0,270	21,26
"	0,02	10,82	0,218	1,02	—	0,270	21,26
"	0,04	10,82	0,192	10,6	—	0,283	22,06
"	0,08	10,84	0,208	1,15	—	0,315	23,95
"	0,20	10,78	0,172	1,13	—	0,308	23,55
"	0,40	10,73	0,164	1,16	—	0,319	24,18
"	0,80	10,45	0,0642	0,803	—	0,201	16,74
"	0,80	10,43	0,118	1,09	—	0,294	22,72
"	1,00	10,45	0,0709	0,862	—	0,219	17,97
"	1,00	10,65	0,110	1,16	—	0,319	24,18
fosfato	0,00408	11,49	1,09	2,16	2,03	0,774	43,63
"	0,00612	11,50	1,05	2,18	2,05	0,788	44,07
"	0,0102	11,50	1,07	2,16	2,03	0,774	43,63
"	0,0204	11,51	1,06	2,13	2,01	0,758	43,12
"	0,0408	11,48	1,04	2,08	1,96	0,727	42,10
"	0,0816	11,48	9,04	2,14	2,02	0,765	43,34
"	0,204	11,40	0,812	2,15	2,02	0,768	43,44
"	0,408	11,30	0,627	2,25	1,95	0,778	43,76

Figura 39 - Efeito de CTAB na constante de velocidade da reação de hidrólise do N-dodecil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} = 4,72 \times 10^{-5} \text{M}$). $\circ$ pH_m (pH médio) $= 9,13 \pm 0,05$, $k_\psi \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (ordenada à esquerda); Δ $\text{pH}_m = 9,61 \pm 0,06$, $k_\psi \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (ordenada à esquerda); $\bullet$ $\text{pH}_m = 9,90 \pm 0,05$, $k_\psi \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ (ordenada à direita) (veja condições na Tabela 19). As linhas foram calculadas pela equação $k_2^m = 10 \cdot k_2^0$, nas seguintes condições: $K_{\text{OH/Br}} = 0,08$ (Chaimovich et al, 1979); $V = 0,037 \text{ mol.l}^{-1}$ (Mukerjee, 1962); as curvas foram calculadas no pH acima indicado; tampão borato 20 mM e $\text{DCP} = 5 \times 10^{-5} \text{M}$.

Figura 40 - Efeito de CTAB na constante de velocidade da reação de hidrólise do N-octil-4-cianopiridíneo ($\text{OCP} = 4,80 \times 10^{-5} \text{ M}$). $\circ$ pH_m (pH médio) = $9,84 \pm 0,09$, $\bullet$ pH_m = $10,56 \pm 0,07$ (veja condições da Tabela 20).

Figura 41 - Efeito de CTAB na constante de velocidade de hidrólise do N-butil-4-cianopiridíneo ($\text{BCP} = 4,80 \times 10^{-5} \text{ M}$). $\circ$ pHm (pH médio) = $10,72 \pm 0,11$. $\bullet$ pHm = $10,8 \pm 0,04$. Δ pHm = $11,42 \pm 0,11$ (veja condições a Tabela 21).

Figura 42 - Efeito de CTAB na constante de velocidade de hidrólise N-metil-4-cianopiridíneo ($MCP = 4,70 \times 10^{-5} M$). ○ pH_m (pH_{méd}) = $10,72 \pm 0,14$. ● pH_m = $11,46 \pm 0,07$.

Figura 43 - Efeito de CTAB sobre a relação de produtos (P/A). Hidrólise de N-octil-4-cianopiridíneo ($\text{OCP} \approx 4,80 \times 10^{-5}$). ○ pHm (pH médio) = $9,84 \pm 0,09$. ● pHm = $10,56 \pm 0,07$ (veja condições a Tabela 20).

Figura 44 - Efeito de CTAB sobre a relação de produtos (P/A). Hidrólise do N-butil-4-cianopiridíneo ($\text{BCP} = 4,80 \times 10^{-5} \text{ M}$). ○ pHm (pH médio) = $10,72 \pm 0,11$. ● pHm = $10,81 \pm 0,04$. △ pH = $11,42 \pm 0,11$ (veja condições a Tabela 21).

Figura 45 - Efeito de CTAB na relação de produtos (P/A). Hidrólise do N-metil-4-cianopiridíneo ($MCP \approx 4,70 \times 10^{-5} M$). ○ pHm (pH médio) = $10,72 \pm 0,14$. ● pHm = $11,46 \pm 0,07$ (veja condição a Tabela 22).

Figura 46 - Efeito de CTAB sobre a formação de piridona (%P)
 ○ hidrólise do N-dodecil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} \approx 4,72 \times 10^{-5} \text{M}$)
 ● hidrólise do N-octil-4-cianopiridíneo ($\text{OCP} \approx 4,80 \times 10^{-5} \text{M}$)
 △ hidrólise do N-butil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} \approx 4,80 \times 10^{-5} \text{M}$)
 ▲ hidrólise do N-metil-4-cianopiridíneo ($\text{MCP} \approx 4,72 \times 10^{-5} \text{M}$)
 (veja condições às Tabelas 19,20,21 e 22)

gura 46, mostra-se a porcentagem de piridona formada para o DCP, OCP, BCP e MCP em função de CTAB.

Das Tabelas 23 a 26 e Figuras 39 a 46 deve-se observar:

1- A constante de velocidade da reação de **hidrólise** do DCP (Tabela 23 e Figura 39) aumenta pela presença de CTAB. A Figura 39 mostra um máximo na constante de velocidade (k_ψ) por volta de 0,02M de CTAB. Após o máximo observa-se diminuição gradativa na k_ψ com aumento da concentração de CTAB. Os fatores de aceleração máximos calculados tomando-se a k_ψ no máximo ($k_{\psi\max}$) e dividindo pela constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, obtida na ausência de CTAB (k_ψ^0) estão na Tabela 27.

Tabela 27 - Fatores de aceleração ($k_{\psi\max}/k_\psi^0$) para a hidrólise do N-dodecil-4-cianopiridíneo ($\text{DCP} \approx 4,72 \times 10^{-5} \text{M}$) em função do pH.

pH	fator de aceleração
9,13	180
9,61	270
9,90	220

Tanto a relação P/A (Tabela 19), como a %P da Figura 46 mostram uma formação preferencial da piridona no meio micelar (compare com a Figura 23). A reação de hidrólise em água mostra a relação P/A de forma sigmoidal (Figura 17) enquanto que, na micela, a relação é crescente tendendo a infinito com aumento da concentração de CTAB.

2- A k_{ψ} para hidrólise de OCP (Figura 40) aumenta com a concentração de CTAB e até 40 mM não observou-se máximos nas curvas.

A relação P/A e %P é novamente maior que aquela observada em água e crescente com o aumento da concentração de CTAB (Figura 43 e 46).

3- As k_{ψ} para hidrólise de BCP permanecem praticamente constantes até 0,02 M de CTAB a pHs 10,72 e 10,81, ocorrendo, com aumento de CTAB um ligeiro decréscimo em k_{ψ} . A pH 11,4 k_{ψ} diminui com aumento da concentração de CTAB (Figura 41).

A relação P/A e %P é crescente com a concentração de detergente em todos pHs observados (Figuras 44 e 46).

4- Para o MCP (Figura 42) o comportamento de k_{ψ} é semelhante à de BCP. A pH 10,7 k_{ψ} é constante (praticamente) até pelo menos 0,04 M de CTAB diminuindo com o aumento da concentração de detergente. A pH 11,45 k_{ψ} diminui com a concentração de CTAB.

Uma vez que o MCP reside exclusivamente na fase aquosa em presença de CTAB, o efeito de CTAB sobre k_{ψ} dá uma indicação direta da concentração de OH_f . Na Tabela 26 ocorrem duas situações diversas, a primeira onde existe um sistema tampão atuante (pH próximo ao pK do tampão) e a segunda onde não há tal sistema (veja a Tabela 26 condições a pH 10,7 e pH 11,45). No caso de sistema tampão atuante, a constância de OH_f será dada pela contraposição de dois fatores: a concentração de tampão e concentração de hidróxido. No intuito de checar a manutenção do pH externo, estudamos o efeito sobre k_{ψ} devido a presença de CTAB para reação de hidrólise do MCP e do MC2P, em

Tabela 28 - Reação de hidrólise do N-metil-4-cianopiridíneo (MCP $4,70 \times 10^{-5} \text{ M}$) e N-metil-2-cianopiridíneo (MC2P $9,26 \times 10^{-5} \text{ M}$, em CTAB, com tampão borato (concentração final 20 mM)

CTAB (M) $\times 10$	RCP	pH	$k_{\psi}(\text{sec}^{-1})$ $\times 10^3$	Piridona (espectros) $\times 10^5(\text{M})$	Piridona (DTNB) $\times 10^5(\text{M})$	P/A
0,0045	MCP	9,79	0,119	—	0,223	0,049
0,010	"	9,80	0,117	0,307	—	0,068
0,018	"	9,18	0,157	0,512	0,242	0,031
0,08	"	9,80	0,151	0,273	—	0,060
0,09	"	9,80	0,141	0,213	0,162	0,041
0,18	"	9,77	0,119	0,188	0,213	0,044
0,60	"	9,80	0,138	0,282	—	0,062
0,80	"	9,79	0,12	0,230	—	0,050
—	MC2P	9,48	2,89	6,61	4,92	1,649
—	"	9,48	2,37	6,93	6,18	2,423
0,0040	"	9,48	2,82	6,73	5,92	2,155
0,010	"	9,48	2,84	6,95	6,28	2,501
0,020	"	9,48	2,89	6,90	6,31	2,487
0,040	"	9,48	2,92	6,92	6,31	2,501
0,080	"	9,48	2,72	6,98	5,39	2,011
0,20	"	9,47	2,55	6,97	6,19	2,455
0,40	"	9,46	2,39	6,95	6,51	2,660
0,80	"	9,46	2,28	6,95	6,96	3,087
1,00	"	9,45	2,50	7,10	7,97	4,368

Figura 47 - Efeito de CTAB na manutenção do pH externo (fase aquosa).

○ k_{ψ} hidrólise do MCP (MCP = $4,70 \times 10^{-5} \text{ M}$) pH = $9,79 \pm 0,02$ tampão borato 20 mM ● relação P/A; Δ k_{ψ} da hidrólise do MC2P (MC2P = $9,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) pH = $9,47 \pm 0,02$ tampão borato 20 mM ▲ relação P/A.

presença de tampão borato 20 mM e pH entre nove e dez, pois neste caso o efeito da ligação de hidróxido a micela não ultrapassa a capacidade do tampão (vide infra, Tabela 39). Os resultados desse estudo estão na Tabela 28.

Através dos dados da Tabela 28 construímos a Figura 47 que mostra o efeito sobre $k\psi$ e sobre a relação P/A.

Pode-se observar da Tabela 28 e Figura 47 que $k\psi$ permanece virtualmente constante até 0,80 mM (MCP) e 100 mM (MC₂P), como também a relação P/A.

- Dodecil sulfato de sódio (SDS)

Modelo teórico para tratamento do efeito de SDS sobre a reação de hidrólise alcalina dos íons RCP

Aplicando-se o princípio de troca iônica à superfície da micela podemos escrever para o SDS (Quina, Politi, Cuccovia, M.S. Franchetti e Chaimovich):

a constante $K_{H/Na}$ será

$$K_{H/Na} = \frac{H_b \cdot Na_f}{H_f \cdot Na_f} = \frac{\bar{H} \cdot Na}{H \cdot \bar{Na}} \quad (105)$$

(onde $H_f(H)$ e $Na_f(Na)$ são as concentrações destes íons na fase aquosa e $H_b(\bar{H})$ e $Na_b(\bar{Na})$ as concentrações na fase micelar). Multiplicando-se a equação 105 por um $\left(\frac{\bar{OH} \cdot OH}{OH \cdot OH}\right)$ temos:

$$K_{H/Na} = \frac{\bar{H} \cdot Na \cdot \bar{OH} \cdot OH}{\bar{Na} \cdot H \cdot \bar{OH} \cdot OH} \quad (106)$$

denominando

$$\bar{H} \cdot \bar{OH} = \bar{K}_w \quad (107)$$

(onde $\bar{K}_w$ é o produto iônico da água na interface micela/água)

$$\text{e } H \cdot OH = K_w \quad (108)$$

(onde K_w é o produto iônico da água no meio aquoso) temos

$$K_{H/Na} = \frac{Na \cdot OH \cdot \bar{K}_w}{\bar{Na} \cdot \bar{OH} \cdot K_w} \quad (109)$$

ou, após rearranjo

$$\bar{OH} = \frac{Na \cdot OH}{\bar{Na}} \cdot \frac{\bar{K}_w}{K_w} \quad (110)$$

ou ainda

$$\bar{OH} = \frac{Na_f \cdot OH_f}{Na_b} \cdot \frac{\bar{K}_w \cdot CD \cdot \bar{V}}{K_w \cdot K_{H/Na}} \quad (111)$$

A resolução da equação 111 pode explicitar o valor de $\bar{OH}_b$ em função de CD , uma vez que Na_f e Na_b são facilmente obtidos (equações 112 e 113)

$$Na_f = CMC + C_D + sal + H_b \quad (112)$$

e

$$Na_b = (1 - \alpha) C_D - H_b \quad (113)$$

(Neste caso o sal empregado deve conter somente como cation Na^+). $K_{H/Na}$ é conhecido ($K_{H/Na} \approx 1,2$; Bunton et al 1977,1978) e OH_f é dado pelo pH externo, isto é, aquoso.

Enfocando a hidrólise dos RCP em SDS, devemos inici

almente tratar da partição do RCP, desde que este é um cátion e portanto sofrerá uma partição por uma equação do tipo:

$$K_{\text{RCP/Na}} = \frac{\overline{\text{RCP}_b} \text{Na}_f}{\text{RCP}_f \overline{\text{Na}_b}} = \frac{\text{RCP}_b \text{Na}_f}{\text{RCP}_f \text{Na}_b} \quad (115)$$

A expressão de pseudo-primeira ordem da constante de velocidade para a hidrólise do RCP será dada por:

$$k\psi = k_2^0 \text{OH}_f \frac{\text{RCP}_f}{\text{RCP}_T} + k_2^m \overline{\text{OH}_b} \frac{\text{RCP}_b}{\text{RCP}_T} \quad (34)$$

Aplicando-se as equações 111 e 115 e utilizando do fato que $\text{RCP}_T = \text{RCP}_b + \text{RCP}_f$ e ainda que $\text{RCP} \ll \text{Na}^+$ ($|\text{RCP}| \approx 5 \times 10^{-5} \text{M}$ e empregou-se tampão fosfato dissódico 20 mM e assim $\text{Na}^+ = 40 \text{mM}$, vide infra) pode-se obter a expressão a seguir:

$$k\psi = \frac{1}{\left(1 + K_{\text{RCP/Na}} \frac{\text{Na}_b}{\text{Na}_f}\right)} \text{OH}_f \left(k_2^0 + k_2^m \frac{\overline{K}_w \overline{V} K_{\text{RCP/Na}}}{K_w K_{\text{H/Na}}} \right) \quad (116)$$

Os termos desconhecidos na expressão 116 são $\frac{k_m \overline{K}_w}{K_w}$ e

e $K_{\text{RCP/Na}}$, porém tais valores podem ser estimados.

Assumindo-se, para o MCP, que $k\psi$ é devido somente à fração aquosa, teremos:

$$k\psi = \frac{OH_f k_2^0}{1 + K_{MCP/Na} \frac{Na_b}{Na_f}} \quad (117)$$

que pode ser reescrita como

$$K_{MCP/Na} = \frac{OH_f k_2^0 - k\psi}{k\psi \frac{Na_b}{Na_f}} \quad (118)$$

e assim podemos estimar $K_{MCP/Na}$ dos dados experimentais (vide infra).

Utilizando os valores de $k\psi$ (Tabela 32) e pH (para calcular k_2^0 equação 86) obtemos:

$$K_{MCP/Na} = 7,3 \pm 1,2$$

Considerando que a diferença entre as constantes de troca do MCP para BCP, OCP e DCP são devidas a um componente não eletrostático (uma vez que a parte carregada é idêntica para estes compostos) podemos escrever (Chaimovich, Cuccovia, Aleixo, Zanette, Quina):

$$K_{BCP/Na} = K_{MCP/Na} e^{\Delta\phi_{B,M} / RT} \quad (117)$$

(onde $\Delta\phi_{B,M}$ é contribuição não eletrostática ao potencial de adsorção, isto é, $\phi_{BCP/Na} = \phi_{BCP} - \phi_{Na}$; $\phi_{MCP/Na} = \phi_{MCP} - \phi_{Na}$ e $\Delta\phi_{B,M} = \phi_{BCP} - \phi_{MCP}$).

Relacionando-se o $\Delta\phi_{B,M}$ ao ΔG de transferência por grupo metilênico da água para o interior da micela ($\Delta G/CH_2 = 0,79$, vide infra, Tanford, 1973, 1980) obtemos

$$K_{BCP/Na} = 78,1 \pm 12,8$$

analogamente obtemos para o OCP e DCP

$$K_{\text{OCP/Na}} = 1840,6 \pm 302,5$$

$$K_{\text{DCP/Na}} = 43.385,2 \pm 7.131,8$$

O outro fator desconhecido $\frac{k_m \bar{K}_w}{K_w}$ é estimado utilizando a curva de constante de velocidade vs SDS da hidrólise do DCP (Figura 48, Tabela 29), na qual assume-se que a contribuição, à constante de velocidade, devido ao DCP aquoso é desprezível ($K_{\text{DCP/Na}}$ é muito grande). Assim a expressão 116 pode ser simplificada para:

$$k\psi = \frac{\text{OH}_f k_2^m \bar{K}_w \bar{V} K_{\text{DCP/Na}} \text{CD}}{(1 + K_{\text{DCP/Na}} \frac{\text{Na}_b}{\text{Na}_f}) K_w K_{\text{H/Na}}} \quad (119)$$

designando-se $\frac{k_2^m \bar{K}_w}{K_w}$ de fk_2^0 , teremos

$$f = \frac{k\psi (1 + K_{\text{DCP/Na}} \frac{\text{Na}_b}{\text{Na}_f}) K_{\text{H/Na}}}{\text{OH}_f k_2^0 \bar{V} K_{\text{DCP/Na}} \text{CD}} \quad (120)$$

Aplicando-se os valores da Tabela 29, obtemos

$$f = 0,45 \pm 0,02$$

Efeito de SDS sobre $k\psi$

Vemos a seguir o efeito da adição de SDS sobre a velocidade de hidrólise dos RCP. Nas Tabelas 29 a 32 encontram-se os resultados relativos a reação de hidrólise do MCP, BCP, OCP e DCP respectivamente.

Tabela 29 - Efeito de SDS na constante de velocidade da reação de hidrólise do N-metil-4-cianopiridíneo (MCP = $6,25 \times 10^{-5} \text{M}$)

SDS ,M	pH [*]	k _ψ , sec ⁻¹	[piridona] ^{**} Mx10 ⁵	P/A
0,010	"	0,0353	3,59	1,35
"	12,35	0,0390	3,89	1,65
0,018	12,40	0,0260	3,75	1,50
"	"	0,0272	2,86	1,62
0,020	"	0,0263	3,68	1,43
"	"	0,0288	—	—
0,050	12,35	0,0129	3,76	1,51
"	12,40	0,0149	3,78	1,53
0,080	12,35	0,0116	3,42	1,21
"	"	0,0112	3,85	1,60

* tampão fosfato 20 mM

** piridona calculada pela média entre espectro e dosagem de cianeto (veja materiais e métodos)

Tabela 30 - Efeito de SDS na constante de velocidade da reação de hidrólise do N-butil-4-cianopiridíneo ($\text{BCP} = 6,32 \times 10^{-5} \text{ M}$)

SDS , M	pH*	k_p, sec^{-1}	Piridona $\text{M} \times 10^5$	P/A**
0,010	12,35	0,0133	3,74	1,45
"	"	0,0144	3,70	1,41
0,020	"	0,00765	4,10	1,85
"	"	0,00795	3,99	1,71
0,050	"	0,00339	4,11	1,86
"	"	0,00409	4,28	2,10
0,080	"	0,00328	4,07	1,81
"	"	0,00321	3,97	1,69

*tampão fosfato 20 mM

**piridona calculada pela média entre espectro e dosagem de cianeto
(veja Materiais e Métodos)

Tabela 31 - Efeito de SDS na constante de velocidade da reação de hidrólise do N-octil-4-cianopiridíneo ($\text{OCP} = 5,74 \times 10^{-5} \text{ M}$).

$[\text{SDS}], \text{M}$	pH*	k_p, sec^{-1}	$[\text{Piridona}]^{**}$ $\text{M} \times 10^{-5}$	P/A
0,0096	12,35	0,000891	2,91	1,03
"	12,30	0,000917	2,98	1,08
0,010	"	0,001158	2,10	0,58
0,020	"	0,000824	2,70	0,89
"	"	0,001054	3,05	1,13
"	"	0,001015	3,04	1,13
0,040	"	0,000774	2,43	0,73
0,050	12,35	0,000866	2,78	0,94
"	"	0,000947	2,85	0,99
0,072	"	0,000880	2,52	0,78
"	"	0,000882	2,60	0,83

*tampão fosfato 20 mM

**piridona calculada pela média entre espectro e dosagem de cianeto (veja Materiais e Métodos)

Tabela 32 - Efeito de SDS na constante de velocidade da reação de hidrólise do N-do decil-4-cianopiridíneo (DCP (1)= $5,36 \times 10^{-5}$ M; (2)= $4,75 \times 10^{-5}$ M; (3)= $5,72 \times 10^{-5}$ M)

[SDS], M	pH*	k_p, sec^{-1}	[Piridona]** $\text{M} \times 10^5$	P/A
0,010	12,35	0,000448	0,98(3)	0,21
"	12,40	0,000508	1,20(3)	0,38
0,020	12,35	0,000439	1,69(1)	0,46
"	"	0,000464	1,59(1)	0,42
0,050	"	0,000450	1,57(3)	0,38
"	12,30	0,000438	—	—
"	"	0,000470	1,05(3)	0,22
0,080	12,35	0,000585	1,37(2)	0,40
"	"	0,000561	1,54(1)	0,48
"	"	0,000518	1,49(1)	0,38
"	"	0,000518	1,63(1)	0,44

*tampão fosfato

**piridona calculada pela média entre espectro e dosagem de cianeto (veja Materiais e Métodos)

Segundo os dados das Tabelas 29 a 32, construímos a Figura 48 que corresponde ao efeito de SDS sobre k_{ψ} da reação de hidrólise alcalina dos íons MCP, BCP, OCP e DCP.

Deve-se notar da Figura 48, a existência de mínimos nas curvas relativas ao OCP e DCP.

No intuito de esclarecer o comportamento de hidróxi-do na superfície de SDS, estudamos o efeito de pH (Tabela 33 e Figura 49) como também o efeito de sal adicionado (Tabela 34 e Figura 50).

Graficando-se os dados da Tabela 33 em função da concentração de NaOH e do quadrado da concentração de NaOH vemos o aspecto representado na Figura 49. Pode-se notar que o k_{ψ} em função do quadrado de NaOH apresenta uma função linear (vide discussão).

O efeito de concentração de NaCl, ou melhor, de Na^+ (Tabela 34) com consequente aumento do pH interfacial é visto na Figura 50. Observa-se também uma função linear

Figura 48 - Efeito de SDS na constante de velocidade da reação de hidrólise de: ● -N-metil-4-cianopiridíneo (MCP) $\approx 6,25 \times 10^{-5} \text{M}$
 ○ -N-butil-4-cianopiridíneo (BCP) $\approx 6,32 \times 10^{-5} \text{M}$
 △ -N-octil-4-cianopiridíneo (OCP) $\approx 5,74 \times 10^{-5} \text{M}$
 ▲ -N-dodecil-4-cianopiridíneo (DCP-veja Tabela 32)
 As linhas foram calculadas utilizando a equação 116 com:
 $f=0,45$; $K_{\text{MCP}/\text{Na}}=4,5$; $7,5$ - $K_{\text{BCP}/\text{Na}}=30$; 50 ; 78
 $K_{\text{OCP}/\text{Na}}=750$; 1200 ; 1850 - $K_{\text{DCP}/\text{Na}}=18.200$; 43.500 $\text{pH}=12,35$

Tabela 33 - Efeito de SDS na constante de velocidade da reação de hidrólise de N-do decil-4-cianopiridíneo ($DCP \approx 5,80 \times 10^{-5} M$) a vários pHs* e a respectiva distribuição de produtos

[SDS] M	pH	$k\psi \text{ sec}^{-1}$	$-\log k\psi$	[Piridona**] $M \times 10^5$	P/A
0,010	11,80	0,0000785	4,106	0,76	0,15
"	11,77	0,0000628	4,202	0,76	0,15
"	12,04	0,000195	3,710	0,88	0,18
"	12,02	0,000196	3,710	1,42	0,32
"	12,33	0,000751	3,124	2,77	0,91
"	12,32	0,000725	3,140	2,68	0,86
"	12,33	0,000935	3,029	2,90	1,00
0,040	11,95	0,000113	3,947	0,77	0,17
"	12,22	0,000889	3,051	2,77	0,91
0,050	11,82	0,000878	4,056	0,63	0,12
"	12,32	0,000904	3,344	2,76	0,91
"	12,37	0,000911	3,040	2,71	0,88

*não se utilizou solução tampão, adicionou-se NaOH medindo-se o pH imediatamente após a reação em cela sob a atmosfera de argônio

**piridona calculada pela média entre espectro e dosagem de cianeto (veja Materiais e Métodos)

Figura 49 - k_{ψ} vs $[\text{NaOH}]$ e k_{ψ} vs $[\text{NaOH}]^2$, hidrólise de N-dodecil-4-cianopiridíneo (DCP $5,80 \times 10^{-5} \text{ M}$), SDS 40mM.

Tabela 34 - Efeito da adiçāo de NaCl na constante de velocidade da reaçaō de hidrōlise do N-dodecil 4-cianopiridīneo ($DCP=5,80 \times 10^{-5} M$) em meio de SDS a pH 11,85.

A $[SDS] = 10 \text{ mM}$

pH	$[NaCl]$ M	$k\psi, \text{ sec}^{-1}$	$-\log k\psi$	$[piridona]^*$ $M \times 10^5$	P/A
11,92	—	0,0000643	4,192	0,65	0,13
11,90	0,010	0,0000943	4,025	0,77	0,14
11,85	0,020	0,000111	3,955	0,88	0,18
11,80	0,040	0,000143	3,845	1,93	0,50

B $[SDS] = 40 \text{ mM}$

pH	$[NaCl]$ M	$k\psi, \text{ sec}^{-1}$	$-\log k\psi$	$[piridona]^*$ $M \times 10^5$	P/A
11,95	—	0,000113	3,947	0,77	0,13
11,90	0,010	0,000129	3,889	0,85	0,15
11,83	0,040	0,000184	3,735	0,81	0,14

Figura 50 - Efeito de NaCl na constante de velocidade (k_{ψ}) da reação de hidrólise de N-dodecil-4-cianopiridíneo

○ SDS 10mM, DCP=5,80x10⁻⁵M; △ SDS 40mM, DCP=6,56 x 10⁻⁵M

3-(N,N-dimetilalquilamônio) propano-1 sulfonato (SDP)

O efeito de SDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do DCP e porcentagem de piridona formada, estão apresentados na Tabela 35 e Figura 51.

Na Figura 51 observa-se um máximo em k_{ψ} , por volta de 20 mM de SDP. O fator de aceleração máximo ($k_{\psi_{\max}}/k_{\psi_0}$) é=

$$\frac{k_{\psi_{\max}}}{k_{\psi_0}} = 14,4$$

Deve-se notar ainda um aumento da porcentagem de piridona formada, com aumento da concentração de SDP, atinge-se o máximo (cerca de 100% de P) a 20 mM de SDP.

III.2. Análise de detergentes derivados de sais de amônio quaternário por Hoffmann direta (Micro-Hoffmann)

Como foi discutido na Introdução (I.4.2.) a eliminação de Hoffmann é o método de escolha para analisar o comprimento de cadeia de detergentes de amônio quaternário.

Apresentamos a seguir uma série de resultados de cromatografia em fase gasosa obtidos por injeção (veja Materiais, Métodos e Aparelhos) direta do detergente na forma de hidróxido. Inicialmente aparecem os cromatogramas de padrões utilizados para poder comparar os resultados (Figuras 52 a 54) e em seguida os cromatogramas obtidos pela eliminação dos compostos em estudo, nos quais assinalamos os picos relativos aos

Tabela 35 - Valores de constante de velocidade (k_{ψ}) em função da concentração de SDP adicionado a pH 10,8 e porcentagem de piridona %P. Hidrólise do N-dodecil-4-cianopiridíneo ($DCP=5,00 \times 10^{-5} M$).

SDP mM	$k_{\psi} \times 10^3, \text{ sec}^{-1}$	%P *
—	2,16	27,1
0,121	1,85	27,9
0,202	1,95	26,7
0,404	2,25	29,2
0,606	2,38	30,3
0,808	2,33	28,8
1,010	2,31	33,1
2,020	2,34	31,4
2,450	2,34	31,0
3,030	2,85	42,7
4,040	13,42	77,2
4,900	12,00	88,1
8,080	20,67	93,6
9,800	24,15	95,8
10,100	24,07	95,3
12,255	24,09	97,4
20,200	31,09	96,9
24,510	28,45	99,0
40,400	27,84	98,0
60,600	24,64	91,3
80,800	19,22	99,8

*piridona calculada via espectro (veja Materiais e Métodos)

Figura 51 - Constante de velocidade (k_{ψ}) para hidrólise de N-dodecil-4-cianopiridíneo ($DCP \approx 5,00 \times 10^{-5} M$) e porcentagem de piridona formada (%P) em função da concentração de SDP. pH=10,8 adição de NaOH.

Figura 51 A - Efeito da adição de NaCl na reação de hidrõlise de N-dodecil-4-cianopiridĩneo ($\text{DCP} \approx 5 \times 10^{-5} \text{M}$) em presença de SDP (0,05M).

padrões (Figuras 55 a 61). Devemos ressaltar que estas Figuras são amostras de uma série de cromatogramas.

A coluna empregada (veja Aparelhos) tem a propriedade de separar homólogos, diferentes por 2 carbonos no dobro do tempo de retenção (T.R.).

Uma expressão geral deste comportamento pode ser escrita como:

$$TR_{HS} = T.R_{H.I} \cdot 2^{\frac{n}{2}} \quad (121)$$

(onde HS é o homólogo superior H.I. o inferior e n é a diferença no nº de carbonos).

As tabelas a seguir são referentes ao tempo de retenção (TR) dos vários padrões e dos produtos da eliminação de Hofmann dos compostos estudados. Na Tabela 37 encontram-se os T.R. dos compostos em sequência idêntica àquela dos cromatogramas (Figuras 52 a 61).

Uma vez que a reprodutibilidade das condições experimentais (como fluxo de N₂, temperatura de injeção, etc) é difícil escolhermos um padrão interno, comum a todos os cromatogramas e relacionarmos os demais picos ao pico na Tabela 37, o tempo de retenção do 1-hexadeceno é comum em todos os cromatogramas. Na Tabela 38 mostramos os valores de tempo de retenção dos componentes dos vários cromatogramas relativos ao do 1-hexadeceno.

Como foi apresentado no esquema da eliminação de Hofman (Figura 8), uma vez formado o hidróxido do detergente este decompõem-se dando origem a alcenos e aminas.

No caso de CTAOH, CTAB e CTACl empregados (vide Materiais e Métodos Figura 55, 56 e 57; Tabelas 37 e 38) observa-se a existência dos seguintes componentes:

CTAOH - (sintetizado e cedido pelo Dr. Luis Sepulveda)

1 - tetradeceno (cerca de 48%)

1 - hexadeceno (cerca de 1%)

N - dimetil-N'-tetradecilamina (cerca de 48%)

(observe que o 1 - hexadeceno está a nível de impureza)

CTAB - (E. Merck, Darmstadt)

1 - tetradeceno (cerca de 1%)

1 - hexadeceno (cerca de 48%)

N - dimetil-N'-tetradecilamina (cerca de 1%)

N - dimetil-N'-hexadecilamina (cerca de 48%)

CTACl - (sintetizado e cedido pelo Prof.Dr. J.B.S. Bonilha)

1 - tetradeceno (cerca de 1%)

1 - hexadeceno (cerca de 48%)

N - dimetil-N'-tetradecilamina (cerca de 1%)

N - dimetil-N'-hexadecilamina (cerca de 48%)

As porcentagens foram estimadas através das áreas dos picos. Deve-se notar que o denominado CTAOH (hidróxido de hexadeciltrimetilamônio) é na realidade TTAOH (hidróxido de tetradeciltrimetilamônio).

O pico relativo a 1-hexadeceno está a nível de impureza (cerca de 5%).

No caso de TTABr e STACl (figuras 58 e 59, Tabelas 37 e 38), temos respectivamente:

TTABr - (sintetizado e cedido pelo Prof.Dr. J.B.S. Bonilha)

1 - tetradeceno (cerca de 48%)

1 - hexadeceno (cerca de 1%)

N - dimetil-N'-decilamina (cerca de 48%)

STAC1 - (sintetizado e cedido pelo Prof.Dr. J.B.S. Bonilha)

- 1 - tetradeceno (cerca de 0,5%)
- 1 - hexadeceno (cerca de 2%)
- 1 - octadeceno (cerca de 45%)
- N - dimetil-N'-tetradecilamina (cerca de 1%)
- N - dimetil-N'-hexadecilamina (cerca de 2%)
- N - dimetil-N'-octadecilamina (cerca de 45%)

No caso de Herquat na forma de cloreto (Figura 60 , Tabelas 37 e 38) ocorre uma cisão formando:

Herquat - Cl - (Herga S.A)

- 1 - hexadeceno (cerca de 0,5%)
- 1 - octadeceno (cerca de 1%)
- 1 - clorotetradecano (cerca de 3%)
- 1 - cloro hexadecano (cerca de 18%)
- 1 - cloro octadecano (cerca de 28%)
- N - dimetil-N'-tetradecilamina (cerca de 3%)
- N - dimetil-N'-hexadecilamina (cerca de 22%)
- N - dimetil-N'-octilamina (cerca de 30%)

E finalmente o Herquat na forma de hidróxido (Figura 61, Tabelas 37 e 38) produz:

Herquat - OH - (Herga S.A)

- 1 - tetradeceno (cerca de 2%)
- 1 - hexadeceno (cerca de 18%)
- 1 - octadeceno (cerca de 28%)
- 1 - cloro hexadecano (cerca de 3%)
- 1 - cloro octadecano (cerca de 5%)
- N - dimetil-N'-tetradecilamina (cerca de 2%)

N - dimetil-N'-hexadecilamina (cerca de 18%)

N - dimetil-N'-octadecilamina (cerca de 28%)

É interessante observar que Herquat na forma de Cloreto produz componentes em diferentes proporções daquela obtida com Herquat na forma de Hidróxido.

Figura 52 - Cromatogramas em fase gasosa de N-alkil-N'-dimetil aminas. (A) N-octil (8NMe_2); (B) N-dodecil (12NMe_2); (C) N-hexadecil (16NMe_2)

Figura 53 - Cromatogramas em fase gasosa de 1-alcenos. (A) 1-hexadeceno ($C_{16}=$); (B) 1-octadeceno ($C_{18}=$)

Figura 54 - Cromatograma em fase gasosa de 1-cloro-n hexadecila (C₁₆Cl)

Figura 55 - Cromatograma em fase gasosa de hidróxido de N-hexadecil-N'-trimetilamônio (CTAOH)

Figura 56 - Cromatograma em fase gasosa de brometo de N-hexadecil-N'-trimetilamônio (CTAB)

Figura 57 - Cromatograma em fase gasosa de cloreto de N-hexadecil-N'-trimetilamônio (CTACl)

Figura 58 - Cromatograma em fase gasosa de brometo de N-tetra-decil-N'-trimetilamônio (TTAB)

Figura 59 - Cromatograma em fase gasosa de cloreto de N-octadecil-N'-trimetilamônio (STACl)

Figura 60 - Cromatograma em fase gasosa de Herquat na forma de cloreto (Herq-Cl)

Figura 61 - Cromatograma em fase gasosa de Herquat na forma de hidróxido (Herq-OH)

Tabela 37 - Valores de tempo de retenção de padrões e compostos de estudo (veja Fig. 52 a 60)

Composto		Tempo de Retenção (segundos)									
		AMINAS					ALCENOS			CLOROALCANOS	
		8NMe ₂	12NMe ₂	14NMe ₂	16NMe ₂	18NMe ₂	C ₁₄ =	C ₁₆ =	C ₁₈ =	C ₁₆ Cl	C ₁₈ Cl
t ^o ,C											
PADRÕES	180	72,0	312,0		1296,0						
	180		264,0					420,0			
	207	54,0	150,0		528,0			199,2	372,0	504,0	
CTAOH	180			672,0			211,2	410,4			
	207			292,8			115,2	210,0			
	207			293,0			115,2	215,2			
CTAB	207				600,0			218,4			
	207				552,0			196,8			
	207				552,0			196,8			
CTAC1	207				592,8		115,2	211,2			
	207				619,2			218,4			
TTAB	180			633,6			199,2	427,2			
	207			391,2			117,6	285,6			
STAC1	207				590,4	1243,0	216,0	408,0			
	207				516,0	1132,8	187,2	360,0			
Herq-Cl	207				715,2	1428,0		249,6		655,2	1308,0
	207				715,2	1380,0		240,0		624,0	1267,0
Herq-OH	207				696,0	1392,0		240,0	480,0	628,8	1260,0

Tabela 38 - Valores de tempo de retenção relativos à 1-hexadeceno
(veja Tabela 37)

Tempo de Retenção Relativo à 1-hexadeceno

Composto	t ^o ,C	AMINAS					ALCENOS			CLOROALCANOS	
		8NMe ₂	12NMe ₂	14NMe ₂	16NMe ₂	18NMe ₂	C ₁₄ =	C ₁₆ =	C ₁₈ =	C ₁₆ Cl	C ₁₈ Cl
PADRÕES	180	0,18	0,74		3,09			1			
	180		0,63					1			
	207	0,27	0,75		2,64			1	1,87	2,53	
CTAOH	180			1,64			0,51	1			
	207			1,39			0,55	1			
	207			1,43			0,56	1			
CTAB	207				2,75			1			
	207				2,80			1			
	207				2,80			1			
CTACl	207				2,81		0,54	1			
	207				2,83			1			
TTAB	180			1,48			0,47	1			
	207			1,37			0,41	1			
STACl	207				2,73	5,75		1	1,89		
	207				2,76	6,05		1	1,92		
Herq-Cl	207				2,87	5,72		1		2,62	5,24
	207				2,98	5,75		1		2,60	5,28
Herq-OH	207				2,90	5,80		1	2,00	2,62	5,25

IV. DISCUSSÃO

IV.1. Reação de Hidrólise Alcalina de N-alquil-4-cianopiridíneo (RCP) em água

É fundamental esclarecer o comportamento da reação de hidrólise alcalina dos RCP em água a fim de podermos quantificar, posteriormente, os efeitos das micelas na velocidade destas reações.

O propósito desta primeira parte da discussão é esclarecer os limites, as condições, enfim, deixar esclarecida a reação de hidrólise dos RCP em água.

Os estudos de Kosower e Patton (1966) relativos a hidrólise de MCP e MC2P, demonstraram que a hidrólise desses compostos leva à formação de piridona e amida respectivas. Nesta dissertação retomamos o estudo da reação de hidrólise do MCP e MC2P, e estendemos o estudo para íons RCP de cadeias alquila maiores.

Os dados de coeficientes de extinção molar dos RCP (Tabela 2) e dos respectivos produtos de hidrólise (Tabela 3), não mostram uma variação significativa com a variação do comprimento da cadeia (cerca de 10%) sendo ainda bastante concordes com os de Kosower e Patton (1966).

A equação 86 generaliza o comportamento dos RCP perante a reação de hidrólise alcalina em água. Esta expressão é aplicada nos limites de baixa concentração de RCP ($\leq 1 \times 10^{-4} M$), em condições de pseudo primeira ordem e baixa força iônica ($\leq 0,1 M$). Sendo os RCP de cadeia N-alquila longa ($\geq$ oito carbonos) capazes de formar micelas, a alta concentração de RCP, cerca de

0,08M para o OCP e 0,01M para o DCP, atinge-se a concentração crítica de micelização destes compostos (Fendler e Fendler , 1975; Romsted, 1975) e com isso a equação 86 não pode mais ser aplicada, pois o comportamento desta reação em presença de micelas é diverso do em água. O limite de baixa forma iônica para a aplicação da equação é devido à CMC ser função decrescente com a concentração de sal adicionado (Shinoda 1963; Sasaki et al, 1975; Funasaki, 1978, 1979) e desta forma em meios de alta força iônica poderíamos atingir a CMC dos RCP.

Pela análise do efeito de força iônica na constante de velocidade e relação de produtos da reação (Tabelas 10 e 11) podemos avaliar e tecer comparações relativas às constantes k_4 , k_5 e k_{-2} , relativas aos passos intermediários na direção da formação de piridona (vide Figura 6) (as constantes k_1 e k_2 são obtidas nos limites de alta e baixa concentração de hidróxido Tabelas 9 e 11).

A análise dos dados de hidrólise em água segundo o formalismo da equação 52 indica que k_4 é muito menor que k_{-2} , isto é, o passo de transformação direta da cianohidrona intermediária (H) tem uma constante de velocidade intrínseca menor que a do passo de liberação do hidróxido do carbono 4 do anel piridíneo (intercepto da Figura 19). Pode-se estimar o valor de $K_3^{(14)}$ ($K_3 \approx 10^{-12}M$) e assim, pelo valor da inclinação (Figura 19), vemos que k_5 é muito maior que k_{-2} . Associando-se estes fatos fica claro que as espécies cianohidrínicas (H e H^-) devem estar presentes como intermediários da reação e que a transformação direta da cianohidrina (H) não ocorre, ou ocorre a velocidade baixa. Uma vez que o pK de derivados cianohidrínicos é alto (por volta de 12), a curva de relação de pro

duto ou de constante de velocidade de segunda ordem em função do pH (Figuras 14 a 18) deve ter um perfil similar ao da titulação de ácidos fracos, com o ponto de inflexão do pK do ácido. Analisando as Figuras 14 a 18 temos que o pH no ponto de inflexão é 11,4, conseqüentemente a constante de equilíbrio K_3 é $3,98 \times 10^{-12} \text{M}$. Este valor condiz com a estimativa de K_3 (14).

Estabelecido o valor de K_3 temos que $k_5 = 8,5 \times 10^{13}$. k_{-2} , ou seja, k_5 é muito maior que k_{-2} . O alto valor de k_5 relativo a k_{-2} pode ser considerado em termos da seguinte transformação molecular (Figura 62):

Figura 62 - Vibração de estiramento da ligação carbono do anel piridíneo - carbono cianídrico.

O tratamento usual para constantes de transformação química devido ao estiramento de ligações ou devido ao acúmulo de energia suficiente num modo crítico de vibração (k), pode ser expresso por (Amdur e Hammes, 1966; Benson, 1960):

$$k = \nu_0 \cdot e^{-\epsilon_a/kT}$$

(onde, ν_0 é uma frequência, no caso, uma média particular das frequências da vibração molecular e ϵ_a é a energia de ativa -

ção por molécula necessária para o processo).

O valor máximo da constante (k) é o valor ν_0 e sendo, ν_0 frequência vibracional, a ordem de magnitude de k é de 10^{13} a 10^{14} seg^{-1} (Benson, 1960). Evidentemente k_{-2} envolve frequências de estiramento também, porém o que queremos frisar é que k_5 é essencialmente uma transformação do tipo acima citado, enquanto k_{-2} deve ser mais complexa.

Pode-se apreciar finalmente que a reação em água (base deste estudo) é perfeitamente descrita pelos parâmetros e funções apresentados, ou seja:

- i) expressão geral de $k\psi$
- ii) comportamento da relação P/A e $k_2\psi$
- iii) efeito de força iônica
- iv) valores de k_1 , k_1^0 , k_2 e k_2^0
- v) valores de δ
- vi) valores de K_3
- vii) relações entre k_4 , k_{-2} e k_5 , k_{-2}

Vale salientar que, independente das interpretações, a correlação entre os pontos da Figura 19 é consistente com o tratamento numérico apresentado.

Outro fenômeno estudado foi o efeito da diminuição da constante dielétrica na reação em água, (1,4-dioxana, Figuras 20 a 21).

O modelo teórico apresentado (equações 53 a 73) descreve bastante bem o comportamento observado (Figuras 20 a 21). Vale assinalar (uma vez mais), que a concentração crescente de hidróxido e, conseqüente, aumento de força iônica, o desvio dos pontos experimentais da curva teórica é maior. Este desvio po

deria ser minimizado se utilizássemos formas estendidas da equação de Debye-Huckel (equação 65 e 66), pois neste caso teríamos um fator empírico adicional, dependente de μ , o qual implicaria numa rotação da reta teórica para valores de ângulo de inclinação maiores. Contudo uma vez que este fator empírico não tem um sentido físico definido, representando uma somatória de contribuições ao potencial interiônico, da qual a contribuição de cada termo da somatória (como raio hidratado dos íons, potenciais de curto alcance, etc) é desconhecida até a presente data (Pitzer, 1979). Optamos então, por restringir o tratamento invés de procurar um valor qualquer para que ajustasse melhor os dados experimentais ao modelo teórico, mesmo porque a extrapolação que pretendemos (vide infra) será feita a uma região inacessível experimentalmente.

Um resultado que merece destaque é o aumento do valor da relação P/A com a diminuição da constante dielétrica do meio, isto é, a formação de piridona é preferencial em meio de constante dielétrica menor. Para explicar este fato utilizamos os estados de transição prováveis na direção da formação de piridona e na da amida, a seguir representados:

Figura 63 - Estado de transição prováveis de ataque de hidróxido na direção de formação de piridona (I) e amida (II).

Pode-se apreciar da Figura 63 que o passo relativo a formação de piridona (I) implica no cancelamento da carga, enquanto no passo II forma-se uma espécie zwitteriônica. Desde que uma diminuição na constante dielétrica, sabidamente, acelera reações onde se produz uma diminuição na carga do estado de transição, o passo I será favorecido. Podemos dizer que neste caso ocorre uma diminuição no $\Delta G^\ddagger$ do passo I por estabilização do estado de transição respectivo. Poderíamos imaginar o seguinte diagrama energético da reação:

Figura 64 - Diagrama energético do passo I e passo II (veja legenda da Figura 63). A, $D \sim 80$; B, $D \sim 32$. Onde ϵ =energia, Ts=estado de transição; CR=caminho da reação.

Visto que k_{-2} é muito pequena e k_{-1} não existe (veja Figura 6, onde k_{-1} seria a suposta volta do ataque de OH^- no caminho de formação de amida), uma vez formados os intermediários, após o ataque de hidróxido, a volta para a formação de reagente praticamente inexistente.

O passo seguinte na formação de piridona, que representa a reação de ida do equilíbrio K_3 , deve ser energeticamente desfavorável. Contudo existe uma via alternativa (k_4) que no caso de baixa constante dielétrica pode ser viável. Por outro lado, os passos de formação de amida após a formação do primeiro intermediário (Figura 63, II), os quais envolvem adição de água e liberação, por fim, de OH^- , não devem ser, em termos energéticos muito diferentes daqueles da formação de piridona.

IV.2. Em Micelas

CTAB

Analisaremos primeiramente os dados relativos a constante de partição ($K_{eq}/\bar{N}$) de DCP e DeCP. Estudos quantitativos de Wishnia (1963), relativos a medida de solubilidade de hidrocarbonetos em micelas de SDS com 0,1M de NaCl, permitem obter a energia livre de transferência do hidrocarboneto da água (μ_w^0) para o interior da micela (μ_{mic}^0) (veja Tanford, 1980). A equação obtida por regressão linear simples é (assumida condições ideais para a solução aquosa e do interior da micela):

$$\mu_{mic}^0 - \mu_w^0 = -1934 - 771 \text{ nc} \quad (122)$$

(onde nc é o nº de grupos metilênicos). A expressão 122 mostra que Δ^0 ou $\Delta\Delta G/\text{mol}$ de CH_2 é 0,771 Kcal/mol. Comparando-se as $K_{eq}/\bar{N}$ de DCP e DeCP (Tabela 17 e 22 e Figuras 24 a 38) a uma mesma concentração salina, podemos obter o valor de $\Delta\Delta G^0$ de transferência por grupo metilênico ($\Delta\Delta G^0 \text{ trans}/\text{CH}_2$) uma vez

que a energia livre de transferência (G_{trans}) é relacionada a $K_{eq}/\bar{N}$ na maneira usual, isto é:

$$\Delta G_{trans}^0 = -RT \ln \frac{K_{eq}}{\bar{N}} \quad (\text{Tanford, 1973})$$

Utilizando os valores de $\frac{K_{eq}}{\bar{N}}$ (Tabelas 17 e 22), obtemos primeiramente o $\Delta\Delta G^0$ entre DCP e DeCP. Uma vez que a diferença entre estes compostos é dois grupos metilênicos o $\Delta\Delta G^0/CH_2$ ou $\Delta\mu^0$ será o valor de $\Delta\Delta G^0$ dividido por dois, como mostramos na Tabela 38.

Tabela 38 - Valores de $\Delta\Delta G^0/CH_2$ de transferência de RCP da água para micelas de CTAB

Concentração salina (KBr), mM	$\Delta\Delta G^0$ (Kcal/mol) $ \Delta G^0(\text{DCP}) - \Delta G^0(\text{DeCP}) $	$\frac{\Delta\Delta G^0}{CH_2}$ (Kcal/mol)
10	-1,48	-0,74
20	-1,69	-0,84
30	-1,74	-0,87
40	-1,54	-0,77
60	-1,35	-0,67
80	-1,68	-0,84
100	-1,58	-0,79

O valor médio de $\Delta\Delta G^0/CH_2$ ($\overline{\Delta\Delta G^0/CH_2}$) é $\overline{\Delta\Delta G^0/CH_2} = (0,79 \pm 0,06)$ Kcal/mol.

Deve-se notar a semelhança deste valor ao da expressão 122. Embora os dados de Wishnia refiram-se a transferência de CH_2 a micelas de SDS, valores de $\Delta\mu^0$ de outros autores como Tanford (1980), Almgreen e colaboradores (Almgreen et al,

1979), para CTAB e outros sistemas micelares, indicam que $\Delta\mu^0$ situa-se entre Kcal/CH₂ a -600 Kcal/CH₂).

Utilizamos para medida de $K_{eq}/\bar{N}$ a supressão da emissão de fluorescência de $Ru(bipy)_3^{2+}$ pelos RCP. Residindo o $Ru(bipy)_3^{2+}$ exclusivamente na fase aquosa, a medida que adicionamos o detergente (CTAB no caso) os RCP são incorporados (particionam-se) às micelas, com consequente diminuição da supressão. Medimos, portanto, a quantidade de supressor livre. Para os RCP de cadeia alquila menor (OCP, BCP e MCP) seria necessário uma quantidade muito grande de CTAB, para ocasionar uma queda na quantidade de supressor livre que permitisse a medida de $K_{eq}/\bar{N}$. Estes valores ($K_{eq}/\bar{N}$ de OCP, BCP e MCP) podem, no entanto, ser estimados a partir dos valores de $K_{eq}/\bar{N}$ de DCP ou DeCP, a dada concentração salina. A partir do valor de $\Delta\mu^0$ e da diferença em nº de CH₂ do RCP de referência (DCP ou DeCP) e do que se se deseja calcular, calcula-se o $K_{eq}/\bar{N}$.

Discutida a partição dos RCP em micelas de CTAB, podemos tentar entender o efeito de CTAB sobre a constante de efeito de CTAB sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise de RCP e relação P/A.

O efeito de micelas sobre a constante de velocidade pode ser explicada como sendo devida, basicamente, à concentração das espécies reagentes na interface (Berezin 1973; Romssted, 1975; Chaimovich, 1979). A adição de CTAB, em concentrações acima da CMC, ao sistema de reação dos RCP implica nos seguintes fenômenos:

- ligação de hidróxido à superfície positiva da micela

(Chaimovich et al, 1979)

- partição dos RCP entre as fases micelar e aquosa (vide supra).

Iniciando a análise para a reação do DCP (Tabela 23 e Figura 39) vemos que o fator máximo de aceleração ($k_{\psi_{\max}} / k_{\psi_{H_2O}}$) é da ordem de 200 vezes (Tabela 27). Este máximo é resultante de dois fatores, quais sejam, a partição do DCP (cuja $K_{eq}/\bar{N}$ é bastante grande, veja Tabela 17) e a diluição de hidróxido na superfície da micela como se pode ver na Figura 65.

As curvas da Figura 65 são calculadas a baixa concentração salina (cerca de 10mM de KBr). Pode-se notar que as duas componentes ($\overline{OH}_b$ e DCP_b) obtém-se um perfil similar ao da Figura 39 (compare com a Figura 5). Devemos notar ainda que a presença de sistema tampão atuante, isto é em pH próximo a pK do tampão (vide infra), implicando em concentração de hidróxido livre (OH_f) constante e uma vez que reação é feita em condições de pseudo-primeira ordem ($DCP \ll OH^-$), a fração da reação que ocorre na água (na região extramicelar) é constante, Queremos dizer com isso que a composição feita

Figura 65 - Variação de $\overline{OH}_b$ e DCP_b em função da concentração de CTAB (veja Quina e Chaimovich, 1979).

na Figura 65 ($\text{DCP} + \text{OH}_b^-$) será pouco alterada, exceto por um aumento constante no eixo da ordenada, aumento este pequeno pois $k_{eq}/\bar{N}$ é grande (veja Tabela 17). Ressaltamos esta condição - (OH_f constante), visto que simplifica em muito a análise quantitativa do sistema.

Na Figura 39 as linhas foram simuladas seguindo a equação 91. O melhor ajuste da linha teórica aos dados experimentais foi obtido na condição $k_2^m \approx 10k_2^0$, isto é, a constante de velocidade de segunda ordem na micela (k_2^m) é uma ordem de magnitude superior a da água (k_2^0). É interessante observar que este fator ($k_2^m \approx 10.k_2^0$) pode ser obtido da outra forma. Como foi mostrado na introdução o modelo micelar assumido tem as seguintes características: 1) constante dielétrica da camada de Stern da ordem de 32, isto é, semelhante a de metanol; 2) força iônica da camada de Stern da ordem de 3M.

Assume-se ainda que a reação ocorre na camada de Stern, visto que o DCP é semelhante ao monômero de CTAB (vide equação 87). A posição deste na micela deve ser análoga a do monômero, isto é, com o nitrogênio do anel piridíneo à mesma distância do centro que o nitrogênio dos monômeros de CTAB.

Aplicando esta condição nas equações 67 e 73 ($r_A + r_B = 4,5 \text{ \AA}$ (15) Weller, 1961) obtemos $k_2^{32;3M} \approx 8 k_2^0$, isto é, a constante de velocidade de segunda ordem para reação de RCP em meio de constante dielétrica 32 e força iônica 3M (analogamente ao modelo de CTAB) é uma ordem de magnitude superior a constante de velocidade de segunda ordem a força iônica usual (cerca de 20 mM).

Este fator está em perfeito acordo com o obtido por simulação (Figura 39). Podemos acrescentar ainda que caso fossem utilizadas expressões extendidas de Debye-Hückel (vide supra), do efeito em $k\psi$ na presença de dioxana, o ajuste poderia ser melhor ainda, isto é, o fator f seria maior que 8 como acima apresentado.

A comparação entre a curva obtida por simulação (Figura 39) e o efeito em $k\psi$ devido a constante dielétrica e força iônica, está sujeita a várias críticas. Primeiramente a própria simulação onde se ajustou um valor f e manteve-se o volume molar parcial do detergente ($\bar{V}$) como um valor definido e conhecido. É claro que a reação deve ocorrer num volume relativamente menor e com isso $\bar{V}$ está super estimado. Por outro lado as curvas relativas ao efeito em $k\psi$ devido a constante dielétrica e força iônica foram obtidas a baixa força iônica. A extração para concentrações iônicas da ordem de 3M é algo duvidosa (Pitzer, 1979). Contudo, em virtude da falta de parâmetros e equações definidas que estipulem o valor do coeficiente de atividade de espécies como N-trimetil-N-hexadecilamônio e outros, a comparação é bastante sugestiva, fornecendo, pela primeira vez, uma descrição completa do efeito de micelas sobre velocidade de reações. Estes efeitos por muitas vezes têm sido associados a constante dielétrica da interface, força iônica, etc (Fendler & Fendler, 1975).

Prosseguindo a análise do efeito de CTAB sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise alcalina dos RCP, enfocamos a seguir a hidrólise de OCP, BCP e MCP (Figuras 40, 41 e 42).

Para o caso da hidrólise de OCP, como não se atingiu o máximo na curva de $k\psi$ x CTAB, achamos inconveniente a simulação das curvas, principalmente porque os principais pontos de ajuste são o início (isto é $k\psi^0$), o máximo ($k\psi_{\max}$) e a posterior diluição. A visão qualitativa do efeito é, entretanto, bastante clara.

Sendo a constante de partição de OCP cerca de 100 vezes menor que DCP (vide supra) a uma mesma concentração salina o máximo da curva deve estar deslocado para regiões de alta concentração de CTAB (veja Figura 40). Não é necessário aprofundar mais a análise deste composto pois não traríamos nenhum componente adicional que a justificasse.

Para os RCP menores (BCP, $K_{eq}/N \approx 0,06 \text{ M}^{-1}$, $KBr^- 10 \text{ mM}$, extrapolado como anteriormente citado (vide supra) e MCP, $K_{eq}/N < 1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \approx 0$, o MCP reside exclusivamente na fase extramcelar, isto é, aquosa, Quina, 1978) a pequena constante de incorporação implica que a totalidade da reação ocorre na fase aquosa. As curvas das Figuras 41 e 42 podem ser separadas em duas partes:

- aquelas obtidas na presença de tampão (em pH próximo ao pK e concentração suficiente, para evitar que a ligação de hidróxido à micela positiva exceda a capacidade de manutenção do pH do sistema tampão, Quina et al, 1980) onde a concentração de hidróxido externa é constante.

- aquelas onde não se adicionou tampão. Deve-se notar que neste caso foi adicionado erradamente o sistema tampão - HPO_4^- , PO_4^{3-} num pH muito longe do seu pK (cerca de 12,50 à 25°C , veja Tabela 25 e 26). Como os dados indicam fraca ligação

ção destas espécies à micelas de CTAB, $KPO_4 / Br \approx 0,15$ (Barret et al, 1980) considera-se simplesmente a adição de hidróxido ao sistema.

Enfocando-se inicialmente a hidrólise onde não há sistema tampão atuante, pode-se apreciar que:

- a hidrólise do MCP é proporcional ao pH externo, isto é, aplicando-se a equação experimental obtem-se exatamente a $k\psi$ de água (basta substituir o pH constante da Tabela 26 e obtem-se $k\psi$, enquanto que aplicando-se o mesmo procedimento para BCP observa-se que a velocidade é cerca de 10% a 20% maior do que aquela em água. Este fato está perfeitamente de acordo com uma pequena incorporação de BCP. Pode-se notar ainda um aumento gradativo de $k\psi$ à medida que a concentração de CTAB cresce, embora a sensibilidade experimental alinhe-se à gradação observada.

Relativo ao meio tamponado (Figuras 41 e 42 e Tabelas 25 e 26), pode-se notar que $k\psi$ é virtualmente constante com o aumento da concentração de CTAB, tanto para o BCP como ~~o BCP~~ como MCP. Deve-se reparar que a altas concentrações de CTAB ($CTAB > 40mM$) a ligação de hidróxido começa a exceder a capacidade do tampão, implicando numa ligeira diminuição de $k\psi$. Tal efeito pode ser visualizado através do formalismo de troca iônica, ou seja:

- considerando-se o equilíbrio de troca de hidróxido e admitindo-se a não ligação das espécies do tampão temos que

$$K_{OH/Br} = \frac{OH_b \cdot Br_f}{OH_f \cdot Br_b} \quad (25)$$

substituindo-se as expressões analíticas de brometo ligado e livre (equações 29 e 30) e, considerando-se o limite de alta concentração de detergente, pode-se demonstrar facilmente que:

$$\lim_{CT \rightarrow \infty} K_{OH/Br} = \frac{OH_b}{OH_f} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (123)$$

substituindo-se o valor de $(\alpha = 0,2, \text{ Romsted, 1975})$ e $K_{OH/Br}$ ($K_{OH/Br} = 0,08, \text{ Chaimovich et al, 1979}$), obtemos:

$$OH_b \text{ lim} = 0,32 \text{ } OH_f$$

Pode-se verificar o efeito de CTAB no pH neste limite, admitindo-se para tanto que:

- uma vez ligado o OH^- ocorre uma queda no pH em água e o sistema tampão mantém o pH associando protons.
- as espécies do tampão não se ligam à interface.
- para uma primeira aproximação o hidróxido em água é obtido pelo valor de pH nominal da solução.

Os cálculos são prontamente realizados com auxílio da equação de Handerson Hasselbach. Pode-se apreciar (Tabela 39), que quanto menor a concentração do sistema tampão e quanto maior o pH, o efeito de CTAB na variação do pH é maior. Os cálculos foram feitos sem interações ou aproximações sucessivas, visto que pretende-se só uma visão qualitativa.

Tabela 39 - Efeito de micelas ($CT \rightarrow \infty$) sobre o pH da fase aquosa na presença de tampão

Tampão		Conc. de Tampão (mM)	pH nominal	pH final [*]
$\text{HCO}_3^- \quad \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{pK}(30^\circ\text{C})=10,30$		20	9,30	9,29
		20	10,50	10,49
		20	11,30	11,49
		10	9,30	9,29
		10	10,50	10,47
		10	11,30	10,94
		5	9,30	9,29
		5	10,50	10,45
		5	11,30	10,71
$\text{H}_3\text{BO}_3 \quad \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ $\text{pK}(30^\circ\text{C})=9,20$		20	8,20	8,20
		20	9,50	9,50
		20	10,20	10,18
		10	8,20	8,20
		10	8,90	8,90
		10	10,20	10,16
		5	8,20	8,80
		5	9,70	9,69
		5	10,20	10,13

Comparando-se os gráficos de constante de velocidade em função de CT Figuras 41, 42 e 47, verifica-se que o pH externo é mantido até concentrações de CTAB da ordem de 0,1M (Tabela 28), quando se utiliza tampão borato (pH 9,50 e 9,80, Figura 47), ou seja OH_f é constante.

Em presença de tampão de bicarbonato nota-se um de crêscimo da constante de velocidade com aumento de CTAB, devido à diminuição do pH externo.

Outro aspecto a ser analisado da reação de hidrôlise de RCP em presença de CTAB, é a relação P/A apresentada as Figuras 43, 44, 45 e 46. Como concluimos acima (veja análise do efeito de constante dielétrica na relação P/A, Figuras 23 e 64) a proporção de produtos da reação é função da polaridade do meio, efeito este que atribuímos à estabilização seletiva do estado de transição intermediário. Vimos na introdução que a constante dielétrica da interface (camada de Stern) é semelhante a de metanol, (da ordem de 32) (Tabela 1). Estes fatos permitem que estabeleçamos o esquema abaixo para a reação de hidrôlise em presença de CTAB (Figura 66).

Figura 66 - Mecanismo proposto de hidrôlise de RCP em CTAB.

onde M =micela; k_w =constante de velocidade em água; k_m =constante de velocidade na micela. Em meio de constante dielétrica baixa (adição de solvente inerte em água) a formação de piridona é preferencial.

A expressão cinética (eq.91) associada ao valor de $K_{eq}/\bar{N}$, mostra que os resultados relativos a P/A (Figuras 43 a 45) são coerentes com o esquema acima. O gráfico 46 que mostra a porcentagem de piridona formada em função da concentração de CTAB, representa melhor o que estamos analisando. Poder-se-ia obter $K_{eq}/\bar{N}$ destes gráficos, uma vez que pelo esquema a % P é função de $K_{eq}/\bar{N}$. Podemos concluir dizendo que os dados de P/A em função de CTAB (ou %P), associados aos de P/A em meio de dioxana são bastante sugestivos, garantindo assim o esquema proposto.

SDS

Pode-se observar na Figura 48 que a medida que aumenta o comprimento da cadeia alquila com consequente aumento da constante de troca ($K_{RCP/Na}$) (equação 116), ocorre uma diminuição na constante de velocidade. Na tentativa de promover um melhor ajuste do modelo teórico aos dados experimentais, abaixamos empiricamente a constante de troca do MCP e aplicamos a equação 117 para obter as demais constantes, como mostra do abaixo:

$K_{MCP/Na} = 4,5$	$K_{MCP/Na} = 3$
$K_{BCP/Na} \approx 50$	$K_{BCP/Na} = 30$
$K_{OCP/Na} \approx 1200$	$K_{OCP/Na} = 750$
$K_{DCP/Na} \approx 26700$	$K_{DCP/Na} = 18200$

Na Figura 48 apresentamos as curvas relativas a cada constante de troca iônica (vide legenda da Figura 48). Excetuando-se a curva relativa ao OCP, as demais curvas (MCP, BCP e DCP) são bastante concordantes aos dados experimentais. Devemos notar ainda que para o caso do DCP a mudança da constante de troca de 18200 para 43500 pouco influencia a forma da curva. O fator f (equação 120) calculado com ambas as constantes é invariável, fato este que justifica a aproximação efetuada, isto é, a constante de velocidade do DCP é devido somente à fração ligada ao SDS.

A previsão dada pela equação 119 na condição de $K_{RCP/Na}$ muito grande é, portanto, amplamente obedecida.

Um aspecto importante desse estudo é a demonstração da ligação de hidróxido ao sistema micelar negativo. A medida que adicionamos sal (Tabelas 33 e 34, Figuras 49 e 50) ao sistema a concentração de sódio livre aumenta e, pelo equilíbrio de troca (equação 104), os prótons ligados às micelas de SDS serão deslocados.

Portanto, o pH interfacial deverá aumentar. Tomando-se a expressão 119, no limite de $K_{RCP/Na} \rightarrow \infty$, temos:

$$\lim_{K_{RCP/Na} \rightarrow \infty} k\psi = \frac{OH_f k_m^2 \overline{K_w}}{K_w K_{H/Na}} \frac{CDV Na_f}{Na_b} \quad (124)$$

ou

$$\lim_{K_{RCP/Na} \rightarrow \infty} k\psi = \frac{OH_f k_m^2 \overline{K_w}}{K_w K_{H/Na}} \frac{Na_f}{\overline{Na_b}},$$

podemos assumir $\overline{Na_b}$ constante, uma vez que α é virtualmente constante na faixa de concentração de detergente empregado (ve

ja Tabelas 29 a 34). Assim sendo, a expressão acima pode ser transformada em:

$$\lim_{K_{RCP/Na} \rightarrow \infty} k\psi = \frac{OH_f k_m^2 \overline{K_w}}{K_w K_{H/Na} \cdot \overline{Na_b}} \cdot Na_f \quad (125)$$

a expressão de Na_f é

$$Na_f = CMC + |\text{sal adicionado}| + \alpha CD \quad (126)$$

substituindo 126 em 125 e designando $\frac{OH_f k_m^2 \overline{K_w}}{K_w K_{H/Na} \cdot \overline{Na_b}}$ de ω , temos

$$\lim_{K_{RCP/Na} \rightarrow \infty} k\psi = \omega (\alpha CD + CMC + \text{sal adicionado}) \quad (127)$$

A expressão 127 em função de sal adicionado é praticamente linear, pois, ω é constante, a CMC é uma quantidade pequena podendo ser desprezada e αCD a dada concentração de detergente é praticamente constante ($CD = CT - CMC$ e CMC é desprezível). Assim, a expressão 127 pode ainda ser reduzida para

$$\lim_{K_{RCP/Na} \rightarrow \infty} k\psi = \omega' (\text{sal adicionado}) + \omega' \quad (128)$$

(onde $\omega' = (\alpha CD + CMC)$).

A expressão 128 prevê que $k\psi$ será uma função linear da concentração de NaCl como se pode constatar na Tabela 34 e Figura 50.

A ligação de hidróxido ao sistema de SDS, previsto pela equação 111, pode ser melhor desenvolvida utilizando-se a expressão de Na_f (equação 126), ou seja:

$$\overline{OH}_b = \frac{Na_f \cdot OH_f}{Na_b} \cdot \frac{\overline{K_w} \cdot CD \bar{V}}{K_{H/Na} \cdot K_w} \quad (129)$$

ou

$$\overline{OH}_b = \frac{Na_f \cdot OH_f}{Na_b} \cdot \frac{\overline{K_w}}{K_{H/Na} \cdot K_w}$$

assumindo $\overline{Na_b}$ constante (vide supra) temos

$$\overline{OH}_b = \frac{\overline{K_w}}{K_{H/Na} \cdot K_w \cdot \overline{Na_b}} \cdot Na_f \cdot OH_f, \quad (130)$$

designando $\frac{\overline{K_w}}{K_{H/Na} \cdot K_w \cdot \overline{Na_b}}$ de Ω temos

$$\overline{OH}_b = \Omega \cdot Na_f \cdot OH_f \quad (131)$$

O efeito de pH sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do DCP (Tabela 33, Figura 49), é analisada utilizando a expressão

$$\lim_{K_{RCP/Na} \rightarrow \infty} k\psi = \omega \cdot Na_f \quad (127)$$

$$Na_f = \alpha CD + CMC + \text{sal adicionado} \quad (126)$$

como $Na_f = \frac{\overline{OH}_b}{\Omega \cdot OH_f} \quad (131)$

temos $\overline{OH}_b = \Omega (\alpha CD \cdot OH_f + OH_f \cdot CMC + \text{sal adicionado})$

A equação 131 pode ser transformada em:

$$\overline{OH}_b = \Omega (\alpha CD \cdot OH_f + CMC \cdot OH_f + OH_f^2) \quad (132)$$

expressão esta que prevê um comportamento quadrático de $k\psi$ com OH_f , explicando portanto a Figura 49. Substituindo-se os valores experimentais em 132, segundo os dados da Tabela 33, a 20 mM de hidróxido de sódio adicionado temos:

$$\overline{OH_b} = \Omega (0,00004 + 0,00003 + 0,0004)$$

da qual podemos notar que o termo dominante da expressão é OH_f^2 . No caso de CD da ordem de 30 a 40 mM o comportamento da expressão 132 será diverso. Portanto a condição de $k\psi$ proporcional ao quadrado de hidróxido é obedecida somente a baixa concentração de detergente (SDS) relativa à de hidróxido (ou sal adicionado).

Havíamos obtido anteriormente $k_m^2 \approx 10 \cdot k_2^0$ em micelas de CTAB (vide supra), e $k_2^{32,3M} \approx 8 \cdot K_2^0$ em meio de 50% de dioxana e força iônica 3M (vide supra). Em meio de SDS obtemos $f = \frac{k_2^m \overline{K_w}}{k_2^0 K_w}$ da ordem de 0,45. Substituindo-se o valor

k_2^m/k_2^0 obtido com CTAB e $K_w = 1,469 \times 10^{-14} M^2$ a $30^\circ C$ obtemos $\overline{K_w} = 6,61 \times 10^{-16} M^2$. O valor de $\overline{K_w}$ para misturas água dioxana, na ordem de 50% v/v, é $\overline{K_w} \text{ Diox } 50\% = 2,88 \times 10^{-16} M^2$ (Harned e Owen, 1943). Pode-se notar que a aproximação dos valores de $\overline{K_w}$ é razoável. O efeito de força iônica em $\overline{K_w}$ é difícil de ser atribuído pois temos várias espécies iônicas presentes, como o monômero de CTAB, os contraíons ligados, etc. Embora assumamos que a força iônica da camada de Stern é 3M, não empregamos este valor para estimar $\overline{K_w}$. Uma vez que $\overline{K_w}$ obtido é numericamente semelhante ao $\overline{K_w}$ descrito (50% de dioxana), podemos assumir que a constante de velocidade de segunda ordem intrín

seca na fase micelar (k_2^m) é uma ordem de magnitude superior a de água (k_2^0), analogamente a de dioxana 50%, 3M ($k_2^{32,3M}$).

Outro ponto de apoio a esta conclusão é a relação P/A obtida para reação de hidrólise na presença de SDS (Tabela 33). Calculando-se a quantidade de hidróxido local ($\overline{OH_b}$) pela equação 129, quer utilizando $\overline{K_w} \approx 1,5 \times 10^{-14}$, quer utilizando $\overline{K_w} \approx 6,6 \times 10^{-16}$, obtemos respectivamente $\overline{OH_b} \approx 4,6 \times 10^{-4} M$ e $\overline{OH_b} = 1,9 \times 10^{-5} M$. A variação de $\overline{OH_b}$ em função da concentração de SDS (entre 0,01 e 0,1M) não é muito grande. Portanto a relação P/A pode ser estimada a uma concentração intermediária de SDS uma vez que nos limites de concentração de detergente a variação de P/A é pequena. Aplicando-se os valores de $\overline{OH_b}$ para estimar a relação P/A esperada em água (Figura 18), obtemos que a relação P/A em SDS é duas vezes superior a relação P/A da hidrólise em água, quando se utiliza K_w para calcular OH_b , e 25 vezes quando se utiliza $\overline{K_w}$ para calcular OH_b . Em qualquer caso a relação P/A em SDS é superior a de água.

Este fato demonstra que o esquema apresentado na Figura 66 é bastante provável.

A suposição que k_2^m em CTAB é semelhante a k_2^m em SDS é, a primeira vista, contrastante, uma vez que num caso estamos adicionando um composto positivamente carregado (DCP) a um sistema positivo (CTAB), e no outro a um sistema negativo (SDS). É claro que o potencial químico do DCP em CTAB deve ser maior que em SDS. No entanto, não podemos esquecer que o hidróxido atua inversamente, ou seja, o potencial químico do hidróxido é menor em CTAB que em SDS. Assim devemos ter um cancelamento de efeitos. Esta idéia pode ser melhor esclareci

da monstando-se um diagrama energētico como apresentado na Figura 67.

Figura 67 - Diagrama energētico de transferência de DCP e OH de água para CTAB e SDS. (G=energia livre)

Obviamente os valores de G de hidróxido e DCP não devem ser os mesmos em cada sistema (H₂O, CTAB e SDS). Queremos entretanto, frisar é que o ΔG de transferência deve ser semelhante.

Podemos concluir portanto que a reação de hidrólise alcalina dos RCP em presença de dioxana, CTAB ou SDS realiza - se pelo mesmo caminho (veja Figura 66) e que a reatividade intrinseca nesses meios é superior por uma ordem de magnitude a de água.

SDP

Podemos observar (Tabela 35 , Figura 51) , que o comportamento da reação de hidrólise alcalina de DCP em presença de SDP é bastante semelhante ao comportamento da mesma reação em presença de CTAB (Tabela 23, Figuras 39 e 46). A curva de constante de velocidade em função da concentração de SDP apresenta um máximo por volta de 20 mM de SDP (Figura 51). A porcentagem de piridona produzida atinge rapidamente o máximo, (100% de P) por volta de 8 mM de SDP, indicando, mais uma vez, que a formação de piridona é preferencial em meio de constante dielétrica menor (a constante dielétrica de sistemas zwitteriônicos é também por volta de 30, veja Tabela 1).

Os dados de k_ψ vs concentração de SDP indicam que ocorre concentração de hidróxido na superfície. O fator de aceleração máximo ($k_{\psi_{\max}}/k_{\psi_0}$) é da de 15 vezes (a pH=10,8, sem sistema tampão adicionado).

O efeito de sal adicionado (NaCl) apresentado na Figura 51A demonstra a ligação de hidróxido à superfície, uma vez que aumentando-se o NaCl externo, k_ψ diminui, devido ao deslocamento de hidróxido pelo cloreto adicionado.

A concentração de espécies iônicas num sistema micelar zwitteriônico é, a primeira vista, sem sentido. Contudo não podemos esquecer a existência do dipolo ($^-S - N^+$) no SDP, o qual deve gerar as condições para adsorver sais, neste caso NaOH.

O estudo de sistemas micelares zwitteriônicos é um campo aberto para estudo de potenciais de dipolo de superfície.

V - Sumário

A reação de hidrólise alcalina em fase aquosa de íons N-alquil-4-cianopiridíneos (RCP) foi caracterizada com relação a efeitos de pH , força iônica (μ) e constante dielétrica do meio (D) .

A hidrólise alcalina dos RCP resulta na formação de dois produtos ,i.ê., a N-alquil-4-carboxiamidopiridíneo (A) e a N-alquil-4-piridona (P) correspondentes . A relação P/A é função crescente de pH e atinge um valor limite de 1,75 para todos os RCP empregados . No entanto , em misturas água/dioxana a formação de P é preferencial .

A constante de velocidade observada ($k\psi$) de pseudo-primeira ordem de hidrólise dos RCP é função de pH . Em solução aquosa ($\mu=0,02$) esta dependência pode ser expressa por :

$$\log k\psi = 1,0702 \text{ pH} - 14,3$$

Os efeitos devidos a variações em μ e D sobre $k\psi$, foram analisados segundo os modelos de Debye-Hückel (Robinson, R.A. e Stokes ,R.H. em "Electrolyte Solutions" ,1955) e Brønsted - Christiansen - Scatchard (Amis ,E.S. em "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms" ,1966) .

Os estudos dos efeitos de pH , μ e D sobre $k\psi$ serviram como modelos de referência para racionalizar efeitos de detergentes de vários tipos estruturais tanto na velocidade , como na razão de produtos resultantes da hidrólise alcalina dos RCP .

Em soluções tamponadas de micelas de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) , a $k\psi$ de hidrólise do íon N-metil-4-cianopiridíneo

ridíneo (MCP) é independente da concentração de detergente . Por outro lado , $k\psi$ aumenta com CTAB , acima da concentração crítica de micelização (CMC) para íons N-butil (BCP) , N-octil (OCP) e N-dodecil-4-cianopiridíneo (DCP) . No caso do DCP o valor máximo de $k\psi$ na presença de CTAB ($k\psi_{m\grave{a}x}$) é cerca de 200 vezes maior que $k\psi$ na ausência de CTAB ($k\psi^0$) . Os dados referentes ao efeito de CTAB para a hidrólise de DCP , foram analisados quantitativamente utilizando o modelo teórico de Troca-Iônica em micelas (Quina ,F.H. e Chaimovich ,H. J.Phys. Chem. 83,1844 (1979)) . Os resultados desta análise indicam que a constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar (k_2^m) é uma ordem de magnitude superior àquela na água (k_2^0). Esta diferença pode ser reproduzida supondo a reação num ambiente com $D=32$ e $\mu=3$.

A adição de dodecilsulfato de sódio (SDS) acima da CMC, inibe a reação . Contudo , não é observada inibição total , ' mesmo no caso do DCP o qual é completamente incorporado à fase micelar . Empregando a teoria de Troca-Iônica em soluções micelares , explicitas considerações do produto iônico da água na fase micelar ($\overline{Kw}$) , conduzem a expressões da dependência de concentração de Na^+ aquoso (livre) do pH local na superfície do SDS . Análise quantitativa dos resultados de velocidade de hidrólise dos RCP , fornecem o resultado que $\overline{Kw} = 0,025 Kw$ (Kw é o produto iônico da água na fase aquosa) , uma vez suposto $k_2^m = 10 k_2^0$.

Em soluções micelares de 3-(N,N-dimetil-N-dodecila-mônio)-propano-1-sulfonato (SDP) , $k\psi$ de hidrólise do DCP au-

menta, a razão $k_{m\bar{a}x}/k_{\psi}^0$ chega a cerca de 15. Esta aceleração pode ser devida a existência de um campo potencial dipolar na superfície da micela de SDP.

Como no caso de misturas dioxano-água, a razão de produtos P/A em presença de micelas (CTAB, SDS e SDP) refletem a formação preferencial de P. Esta preferência foi analisada considerando os possíveis estados de transição envolvidos.

Finalmente descreve-se uma metodologia simples para determinação rápida da homogeneidade dos detergentes derivados de sais de amônio (distribuição do comprimento de cadeias alquila). Esta técnica é em essência uma eliminação micro-Hoffman, devido a direta injeção do detergente na forma de hidróxido e posterior pirólise no cromatógrafo a gás. Como tal, quantidades negligíveis de detergente são requeridas, como também os passos de isolamento e manipulação (e eventuais erros sistemáticos) associados com a eliminação de Hoffman convencional, seguidos por análise no cromatógrafo a gás, são evitados.

V- Summary

The alkaline hydrolysis of N-alkyl-4-cyano pyridinium ions (RCP) in aqueous solution was characterized with respect to the effects on pH, ionic strength (μ) and medium dielectric constant (D) on the reaction. Alkaline hydrolysis of RCP results in the formation of two products, i.e., the corresponding N-alkyl-4-carboxamidopyridinium ion (A) and N-alkyl-4-pyridone (P). In aqueous solution the P/A product ratio increases with pH, attaining a limiting value of 1,75 at high pH for all the RCP. In water-dioxane mixture, however, there is preferential formation of P.

The observed pseudo-first-order rate constant (k_ψ) for hydrolysis of the RCP in aqueous solution ($\mu = 0,02$) varies with pH according to:

$$\text{LOG } k_\psi = 1,0702 \text{ pH} - 14,3$$

The effect of changes in μ or D on k_ψ were analysed within the framework of the models of Debye-Huckel (Robinson, R.A. and Stockes, R.H. in "Electrolyte Solutions", 1955) and Brønsted-Christiansen - Scatchard (Amis, E.S. in "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", 1966).

These dependences of k_ψ and of the P/A product ratio on pH, μ and D served as a basis for rationalization of the effects of detergents of various structural types on both the rate of alkaline hydrolysis of the RCP and the resultant product ratio.

In Buffered micellar solutions of hexadecyltrimethyl

ammonium bromide (CTAB), k_ψ for alkaline hydrolysis of the N-methyl-4-cyanopyridinium ion (MCP) is independent of detergent concentration. In contrast, k_ψ increases with (CTAB) above the critical micelle concentration (CMC) for the N-Butyl (BCP), N-octyl (OCP) and N-dodecyl-4 cyanopyridinium (DCP) ions. In the case of DCP, the maximum value of k_ψ in the presence of CTAB ($k_{\psi \text{ max}}$) is 200 times greater than k_ψ in the absence of CTAB (k_ψ^0). The effect of CTAB on k_ψ for alkaline hydrolysis of DCP was analyzed quantitatively using the conceptual model for ion exchange (Quina, F.H. and Chaimovich, H. J.Phys.Chem. 83, 1844 (1979)). The results of this analysis indicate that the second order rate constant for hydrolysis in the micellar phase (k_2^m) is an order of magnitude greater than that in the aqueous phase (k_2^0). This difference between k_2^m and k_2^0 can be reproduced by assuming a reaction environment with $D=32$ and $\mu = 3$.

Micellar sodium dodecyl sulfate (SDS) inhibit the rate of alkaline hydrolysis of all the RCP. Nonetheless, total inhibition is not observed, even in the case of DCP, which is completely incorporated into the micellar phase. Using the theory of ion exchange in micellar solutions, explicit consideration of the ionic product of water in the micellar phase (K_w) leads to expression for the external (free) Na^+ dependence of the local pH at the SDS micellar surface. Quantitative analysis of the rate data for the alkaline hydrolysis of the RCP, assuming $k_2^m = 10 k_2^0$, furnishes the result that $K_w = 0,025 K_w$, where K_w is the product of water in the aqueous phase.

In micellar solutions of 3-(N,N-dimethyl-N-dodecylammonium) propane-1-sulfonate (SDP), k_ψ for alkylne Hydrolysis of DCP increases, the ratio $k_{\psi_{\max}}/k_\psi^0$ attaining a value of ca. 15. The observed rate acceleration is suggested to be due to the existence of a dipolar potential field at the SDP micellar surface.

As in the case of water-dioxane mixtures, the P/A product ratio in the presence of detergent micelles (CTAB, SDS and SDP) reflects preferential formation of P. This preference was analyzed on the basis of considerations of possible transition states involved.

Finally, a simple methodology for rapid determination of the homogeneity (distribution of alkyl chain lengths) of ammonium-derived detergents is described. This technique is in essence a micro Hoffmannelimination effected by direct injection pyrolysis glpc of the detergent in the hydroxide form.

As small negligible quantities of detergent are required and the product isolation and manipulation steps and attendant systematic errors) associated with a conventional Hoffmannelimination, followed by glpc analysis of the products are circumvented.

NOTAS

1. Incluiu-se na Introdução tratamentos teóricos originais para não quebrar a fluidez do texto e facilitar a compreensão dos mesmos.
2. Esta dissertação trata unicamente de sistemas micelares iônicos formados em solução aquosa.
3. Estudos teóricos (Stigter, 1964) mostram que variando - se o fator de forma (designado por S), das equações que descrevem o potencial específico de absorção de contraíons às micelas ($\Delta\mu^0 = \mu^0_{\text{micela}} - \mu^0_{\text{água}}$), de um sistema esférico ($S=1$), para um sistema elíptico ($S=1,5$), não há alteração significativa dos resultados.
4. A estimativa do raio da esfera, núcleo da micela, baseia-se no comprimento da cadeia alquila com as ligações CH_2 em configuração trans (Tanford, 1980).
5. Impõe-se como limite de concentração de detergente até cerca de 100 vezes a CMC. Acima desta concentração ocorre frequentemente a chamada segunda CMC (Shinoda et al, 1963), onde o sistema não é mais constituído de micelas, como definidas no texto, passando para estruturas mais ordenadas como cristais líquidos e outras (Fendler & Fendler, 1975). Na condição de alta concentração de detergente o grau de dissociação (α), não pode ser definido pelas equações 9 e 10, nem tampouco é claro se α é constante (Fendler, 1980).
A outra condição indicada é referente a concentração salina. O valor de α é dependente do contraíon, como exemplo micelas de CTACl tem α igual a 0,20, enquanto micelas de CTAIO_3^- tem α igual a 0,24 (Romsted, 1975). A variação de α em função do contraíon que tem sido descrita (Romsted, 1975) é em geral pequena, por volta de 10 a 20 por cento nos casos extremos, porém ocorre. Assim sendo adicionando-se sal a dado sistema micelar, cujo contraíon é diferente

rente do sal adicionado, o grau de cobertura da micela pelo contração da micela será alterado. A medida que a porcentagem do sal adicionado seja muito grande (Chaimovich et al, 1980) relativa ao contração original da micela podemos mudar de micela, passar de CTAB para CTAOH, por exemplo. Dados recentes (Lindman, 1980) indicam que micelas de CTAB são de forma elipsoidal enquanto de CTACl esféricas, ao adicionar Cl^- em sistemas de CTAB iremos a medida que $\text{Cl}^- \gg \text{Br}^-$ passar de micelas elipsóides para esféricas, e vice-versa (veja também Miola, 1979).

6. O cálculo da força iônica 3M na camada de Stern, foi calculado para micela esférica (Mukerjee, 1962).
7. Outra crítica que pode ser feita ao modelo é a definição de três regiões com constante dielétrica definidas (2, 32, 80). Fica difícil de imaginar como é a fronteira de cada região.
8. O equilíbrio apresentado na equação 12 é um equilíbrio formal, pois representa a somatória do conjunto de reações que conduzem à formação do agregado mais provável.
9. Tratando-se da adição de sal à certa quantidade de água, a condutividade irá inicialmente crescer linearmente com quantidade de sal adicionado (assumindo dissociação completa), quando a concentração de saturação é alcançada a condutividade para de aumentar. Consequentemente o diferencial da condutância equivalente será aproximadamente constante até a concentração de saturação e a partir daí cai instantaneamente para o valor zero. A quebra aguda observada nos gráficos de condutância específica VS. concentração de soluções de detergentes (Shinoda et al, 1963) sugere uma separação de fases. Uma vez que a nova fase é microscópica in distinguível o termo pseudo fase é preferível. A pseudo fase micelar tem certas peculiaridades que a distinguem de uma separação de fases real. Considere uma mistura água benzeno em um dado recipiente, a medida que au-

menta uma das fases, a superfície de contato entre estas permanece inalterada, variando somente o volume de cada fase. Em sistemas micelares o tamanho da micela é delimitado pelo $\bar{N}$ (Chaimovich, 1979) e consequentemente adicionando-se mais detergentes a relação área/volume permanece constante, na faixa de concentração usualmente empregada.

10. A relação y/x que encontra-se na equação 8 é relacionado a $(1 - \alpha)$ (equações 15 e 19) da seguinte forma. Utilizando-se da definição de α (equação 10): a carga da micela é $p-q$ e o nº de agregação é p , ou seja, $\alpha = \frac{p-q}{p}$, que é o mesmo que a fração de contraíons ligados (q/p), isto é $1 - \alpha = \frac{q}{p}$.

11. Como a CMC de detergentes iônicos de $1 \times 10^{-3} M$ (Fendler e Fendler, 1975; Shinoda et al, 1963) o limite de $CT \rightarrow \infty$ é acessível experimentalmente.

12. O desenvolvimento usual é o seguinte:

$$v = k\psi |RT| = k_o^2 X_f R_f (1 - CD\bar{V}) + k_m^2 \bar{X}_b \bar{R}_b (CD\bar{V})$$

(onde $k\psi$ é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem; R_f a fração de R livre; $\bar{R}_b$ concentração local de R ; k_o^2 e k_m^2 constante de velocidade de segunda ordem em água e micela respectivamente)

$$\text{como } \bar{R}_b = \frac{R_b}{CD\bar{V}} \text{ e } (1 - CD\bar{V}) \approx 1$$

$$v = k\psi = k_o^2 X_f \frac{R_f}{R_T} + k_m^2 \bar{X}_b \frac{R_b}{R_T}$$

13. O desvio a que nos referimos é relativo à mudança do coeficiente de atividade da espécie iônica.
14. A constante K_3 como pode ser visto na Figura 6, representa o equilíbrio entre as cianohidrinas (H e H^-). O valor da mesma pode ser estimada por comparação ao pK de cianohidrinas correlatas (Wiberg, 1954; Stork, 1971).

15. Pelo modelo de esferas rígidas $a_i = \text{raio A} + \text{raio B}$ (Weston e Schawrz, 1972; Benson, 1960).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akerlöf, G. e Short, O.A.; J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1241 (1936).
- Almgren, M., Aniansson, E.A.G. e Holmaker, K.; Chem. Phys. **19**, 1 (1977).
- Almgren**, M., Grieser, F. e Thomas, J.K. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I. **75**, 1674 (1979).
- Amdur, I. e Hammes, G.G.; em "Chemical Kinetics" McGraw-Hill, New York (1966).
- Amis, E.S.; em "Kinetics of Chemical Change in Solution" MacMillan, New York (1949)
- Amis, E.S.; em "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms" Academic Press, New York (1966).
- Aniansson, E.A.G.; em "Chemical and Biological Applications of relaxation Spectrometry" D. Reidel, Dordrecht, Holland (1975).
- Aniansson, E.A.G. e Wall, S.N. J. Phys. Chem. **78**, 1024 (1974).
- Aniansson, E.A.G. e Wall, S.N. J. Phys. Chem. **79**, 857 (1975).
- Aniansson, E.A.G. e Wall, S.N. Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. **81** (1977).
- Aniansson, E.A.G., Wall S.N., Almgren, M., Höffmann, H.O., Keilman, I., Ulbricht, W., Zana, R., Lang, J. e Tondre, C. J. Phys. Chem. **80**, 905 (1976).
- Barry, B.W. e Russel, G.F.J. J. Colloid. Interface Sci., **40**, 174 (1972).
- Bartet, D., Gamboa, C. e Supúlveda, L. J. Phys. Chem. **84**, 272, (1980).
- Benson, S.W., em "The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw Hill, New York (1960).
- Berezin, I.V., Martinek, K. e Yatsimirskii, Russ. Chem. Rev. (English Transl.) **42**, 487 (1973).
- Bock**, C.R., Tese de Doutorado, Univ. de Carolina do Norte, Chapel Hill, M.C., U.S.A., (1974).

- Bonilha, J.B.S., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Brasil, (1979).
- Buist, G.J., Bunton, C.A., Robinson, L., Sepúlveda, L. e Stam, M, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4072 (1970).
- Bunton, C.A. Prog. Solid State Chem. 8, 239 (1973).
- Bunton, C.A., Ohmenzetter, K. e Sepúlveda, L., J. Phys. Chem. 81, 2000 (1973).
- Bunton, C.A., Romsted, L.R. e Smith, H.J. J. Org. Chem., 43, 4299 (1978).
- Chaimovich, H., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Brasil, (1979).
- Chaimovich, H., Tese de Livre-Docência, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Brasil, (1979).
- Chaimovich, H., Politi, M.J., Bonilha, J.B.S. e Quina, F.H. J. Phys. Chem. 83, 1851, (1979).
- Chaimovich, H., Cuccovia, I.M., Aleixo, R.M.V., Zanette, D. e Quina, F.H. - Resumos do "International Symposium on Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects", 1980, no prelo.
- Chan, S.K. e Kahlweit, M., Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 81, 1294 (1977).
- Clifford, J. Trans. Faraday. Soc. 61, 1276 (1965).
- Clifford, J. e Pethica, B.A., Trans. Faraday. Soc. 60, 1483, (1964).
- Cope, A.C. e Trumbull, E.R., Org. Reactions, 11, 317 (1960).
- Corkill, J.M., Goodman, J.F. e Walker, T., Trans. Faraday Soc. 63, 768 (1967).
- Corrin, M.L., J. Colloid Sci. 3, 333 (1948).
- Cuccovia, I.M., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Brasil, 1980.
- Eisenberg, D. e Kauzmann, W., em "The Structure and Properties of Water" Oxford, Clarendon Press, London, 1969.

Elworthy, P.H., Florence, A.T. e Mac Farlane, C.B., em "Solubilization by Surface Active Agents and Its Applications in Chemistry and the Biological Sciences", Chapman and Hall, London, (1968).

Fendler, J.H., em "Membrane Mimetic Chemistry", a ser publicado por Wiley-Interscience (1980).

Fendler, J.H. e Fendler, J.H., em "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975).

Fernandez, M.S. e Fromherz, P. J. Phys. Chem. 81, 1755 (1977).

Fisher, L.R. e Oakenfull, D.G. Chem. Soc. Rev. 6, 25 (1977).

Frank, H.S., e, "Desalination Research Conference Proceedings", National Soc. of Sciences - National Research Council, Publication 942, p.141 (1963).

Frank, H.S., Fendn. Proc. (Fedn. Am. Socs - exp- Biol.) 24, Supplement 15, S1 (1965).

Frank, H.S. e Evans, M.W. J. Chem. Phys. 13, 507 (1945).

Frank, H.S. e Thompson, P.T. J. Chem. Phys. 31, 1086 (1959).

Funasaki, N. J. Colloid Interface Sci. 64, 461 (1978).

Funasaki, N. J. Phys. Chem 83, 237 (1979).

Funasaki, N. J. Phys. Chem. 83, 1998 (1979).

Fuson, R.C., em "Reactions of Organic Compounds", John Willey, New York (1962).

Grätzel, M. e Thomas, J.K., em "Modern Fluorescence Spectroscopy" Plenum Press, New York, (1976).

Grunhagem, H.H. J. Colloid. Interface Sci. 53, 282 (1975).

Guggenheim, E.A., em "Thermodynamics", Interscience, New York (1945).

Harned, H.S. e Owen, B.B., em "The Physical Chemistry of Eletrolytic Solution", Reinhold, London (1943).

Harkins, W.D., Matton, R.W. e Corrin, M.L. J. Amer. Chem. Soc. 68, 220 (1946).

Harrold, S.P. J. Colloid. Sci. 15, 280 (1960).

- Hartley, G.S., em "Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts", Hermann, Paris (1936).
- Hartley, G.S. e Roe, J.W. Trans. Faraday Soc. 36, 101 (1940).
- Hasted, J.B., em "Aqueous Dielectrics", John Wiley; New York (1973).
- Infelta, P.P. Chem. Phys. Lett 61, 88 (1979).
- Jungermann, E., em "Cationic Surfactants" Marcel Dekker, New York (1970).
- Kalyanasundaram, K. Chem. Soc. Rev. 7, 453 (1978).
- Kalyanasundaram, K. e Thomas, J.K., J. Phys. Chem. 80, 1462 (1976).
- Kavanau, J.L., em "Water and Solute - Water Interactions", Holden-Day, San Francisco (1965).
- Kirschbaum, M.J., Pharm. Sci. 63, 981 (1974).
- Kosower, E.M., Skorcz, J.A.Jr., Schawartz, W.M.Jr. e Patton, J. W. J. Amer. Chem. Soc. 82, 2188 (1960).
- Kosower, E.M. e Patton, J.W. Tetrahedron 22, 2081 (1966).
- Kurz, J.L. J. Phys. Chem. 66, 2239 (1962).
- Laidler, K.J., em "Reaction Kinetics", MacMillan, New York (1963).
- Landquist, J.K. J. Chem. Soc. Perkin I 454 (1976).
- Leffler, J.E. e Grunwald, E., e, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, New York (1963).
- Lindman, B. Resumos do "International Symposium on Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects" (1980) no prelo.
- MacDonald, R.C. e Banghan, A.D. J. Membr. Biol. 9, 361 (1972).
- MacIness, D.A., em "The Principles of Eletrochemistry", Reinhold, New York (1939).
- MacLaughlin, S. Current Topics in Membranes and Transport 9, 71 (1977).
- Martinek, K., Osipov, A.P., Yatsimirski, A.K. e Berezin, I.V. Tetrahedron 31, 709 (1975).

- Martinek, K., Yatsimirski, A.K., Levashov, A.V. e Berezin, I. V., em "Micellization, Solubilization and Micro emulsions", Plenum Press, New York (1977).
- McBain, J.W., em "Advances in Colloid Science" Interscience, New York (1942).
- McBain, M.E.L. e Hutchinson, E., em "Solubilization and Related Phenomena", Academic Press, New York (1955).
- Menger, F.M. Accounts.Chem. Res. 12, 111 (1979).
- Menger, F.M. e Portnoy, C.E. J. Amer. Chem. Soc. 89, 4698 (1967).
- Menger, F.M., Jerkunica, J.M. e Johnston, J.C. J. Amer. Chem. Soc. 100, 4676 (1978).
- Miola, L., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil (1979).
- Mittal, K.L., "Micellization, Solubilization and Micro emulsions" Plenum Press, New York (1977).
- Mittal, K.L. "Solution Chemistry of Surfactants" Plenum Press, New York (1979).
- Mukerjee, P. J. Phys. Chem. 66, 943 (1962).
- Mukerjee, P. em "Micellization, Solubilization and Micro emulsions", Plenum Press, New York (1977).
- Mukerjee, P. e Mysels, K.J. "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", Natl. Stand. Ref. Data Serv. Natl. Bur. Stand (U.S.) 36 (1971).
- Muller, N. J. Phys. Chem. 76, 3017 (1972).
- Muller, N., em "Reaction Kinetics in Micelles" Plenum Press, New York (1973).
- Muller, N., em "Solution Chemistry of Surfactants", Plenum Press, New York (1979).
- Muller, N. e Birkahn, R.H. J. Phys. Chem. 71, 957 (1967).
- Mysels, K.J. "Introduction to Colloid Chemistry" Interscience, New York (1967).

- Nakagawa, T. e Jizimoto, H. Kolloid. Z. Z. Polym. 250, 594 (1972).
- Némethy, G. e Scheraga, H.A. J. Chem. Phys. 36, 3382 (1962).
- Overbeek, J. Th. G., em "Colloid Science", Elsevier, New York (1952).
- Overbeek, J. Th.G. e Stigter, D. Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas 75, 1263 (1956).
- Patey, G.N. e Valleau, J.P. J. Chem. Phys. 63, 2334 (1975).
- Pauling, L. "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- Permutter, B. e Haugman, Proc. Reaction Kinetics 6, 239 (1972).
- Pitzer, K.S. J. Phys. Chem. 77, 268 (1973).
- Pitzer, K.S. Accounts. Chem. Res. 10, 371 (1977).
- Pitzer, K.S. J. Chem. Phys. 70, 393 (1979).
- Pitzer, K.S. e Mayorga, G. J. Phys. Chem. 77, 2300 (1973).
- Pitzer, K.S. e Kim, J.J. J. Amer. Chem. Soc. 96, 5701 (1974).
- Podo, F., Ray, a e Némethy, G. J. Amer. Chem. Soc. 95, 6164 (1973).
- Politi, M.J., Cuccovia, I.M., Chaimovich, H., Almeida, M.L.C., Bonilha, J.B.S. e Quina, F.H.-Tetrahedron Lett., 115 (1978).
- Pottel, R., Kaatze, V. e Müller, St. Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 82, 1086 (1978).
- Quina, F.H., Tese de Livre Docência, Unviersidade de São Paulo, Brasil (1978).
- Quina, F.H. e Toscano, V.G. J.Phys.Chem 81, 1750 (1977).
- Quina, F.H. e Chaimovich, H. J. Phys. Chem. 83, 1844 (1979).
- Quina, F.H., Politi, M.J., Cuccovia, I.M., Baumgarten, E., Martins-Franchetti, S.M. e Chaimovich, H. J. Phys. Chem. 84, 361 (1980).
- Quina, F.H., Politi, M.J., Martins-Franchetti, S.M., Cuccovia, I.M. e Chaimovich, H. Resumos do "International Symposium on Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects"1980, no prelo.

- Robinson, R.A. e Stokes, R.H., em "Eleetrolyte Solutions", Butter Worths, London (1955).
- Romsted, L.R., Tese de Doutorado, Deptº Chem., Indiana University, Bloomington, Indiana (1975).
- Sasaki, T., Hattori, M., Sasaki, J. e Nukina, K. Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1397 (1975).
- Schales, O. e Schales, S.S. J. Biol. Chem. 140, 879 (1941).
- Schick, M.J. "Nonionic Surfactants" Dekker, New York (1967)
- Sheraga, H.A. Curr. Top. Biochem, 1 (1973).
- Schinitzky, M., Dianoux, A.C., Gitler, C. e Weber, G. Biochemistry 10, 2106 (1971).
- Shinoda, K. e Soda, T. J. Phys. Chem. 67, 2072 (1963).
- Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B. e Isemura, T. "Colloidal Surfactants" Academic Press, New York (1963).
- Shinoda, K. e Haruhiko, A. Nippon Kagaka Zasshi, 299 (1965).
- Smoluchowski, M. in "Electrokinetic Phenomena", Reinhold, New York (1934).
- Spurlin, S., Hinze, W. e Armstrong, D.W. Analytical Lett. 10, 997 (1977).
- Stigter, D. J. Phys. Chem. 68, 3603 (1964).
- Stigter, D. J. Phys. Chem. 78 2480 (1974a).
- Stigter, D. J. Colloid Interface Sci. 47, 473 (1974b).
- Stigter, D. J. Phys. Chem. 79, 1008 (1975a).
- Stigter, D. J. Phys. Chem. 79, 1015 (1975b).
- Stigter, D. e Mysels, K.J. J. Phys. Chem. 59, 45 (1955).
- Stork, G. J. Amer. Chem. Soc. 93, 5286 (1971).
- Tanford, C. "The Hydrophobic Effect", John Wiley, New York (1963)
- Tanford, C. "The Hidrophobic Effect", John Wiley, New York, 2nd ed. (1980).
- Thomas, J.K. Accounts, Chem. Res. 10, 133 (1977).

- Turro, N.J., Brown, A.M. e Grätzel, M (1979). A ser publicado no Angew. Chem.
- Vogel, A.I., em "Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro (1971).
- Weller, A., Prog. Reaction Kinetics 6, 239 (1972).
- Weston, R.E.Jr. e Schawrz, H.A., em "Chemical Kinetics" Prentice Hall, New Jersey (1972).
- Wiberg, K.H. J. Amer. Chem. Soc. 76, 5371 (1954).
- Williams, E., Sears, B., Allerhand, A. e Cordes, E.H. J. Amer. Chem.Soc. 95, 4871 (1973).
- Wishnia, A. J. Phys. Chem. 67, 2079 (1963).
- Yatsimirski, A.K., Martinek, K. e Berezin, I.V. Tetrahedron, 27, 2855 (1971).
- Yēkta, A., Aikawa, M. e Turro, N.J. Chem. Phys. Lett. 63, 543 (1979).