Catálise ácida micelar e efeito da ligação do ânion ClO₄ em micelas zwiteriônicas do 3-(1-tetradecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato.

Daniel W.Tondo (PG)*, Elder C. Leopoldino (IC), Faruk Nome (PQ) hairwalker@pop.com.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

Palavras Chave: micelas zwiteriônicas, imidazólio, sulfobetaína, ligação de íons.

Introdução

O fenômeno da ligação de íons em micelas zwiteriônicas tem sido bastante explorado, principalmente para sulfobetaínas, onde a interação íon-micela é específica, sendo fraca para íons pequenos e hidratados e forte para íons grandes e pouco hidratados, como o ânion CIO₄, que ao se ligar à micela confere à mesma caráter aniônico e a capacidade de atrair prótons da solução. A ordem de ligação segue a série de Hofmeister e a classificação de Pearson e tal comportamento ficou conhecido recentemente como tipo "Camaleão" 1-3. Para generalizar o fenômeno são necessários estudos com outros surfactantes zwiteriônicos além das sulfobetaínas e daqueles encontrados em sistemas biológicos, como a família dos derivados da fosfatidilcolina. Neste trabalho descrevemos brevemente a síntese do surfactante inédito 3-(1tetradecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato (ImS3-14) e apresentamos o estudo da catálise ácida micelar pela presença do CIO₄ na hidrólise do 2-(p-Heptoxifenil)-1,3-Dioxolano (HPD) (Esquema 1).

Esquema 1

Resultados e Discussão

A preparação do ImS3-14 foi feita em duas etapas: i) alguilação do imidazol e ii) reação do alguil imidazol com a 1,3-propanosultona em acetona por 5 dias a temperatura ambiente. ¹H RMN (CDCl₃ 400 MHz), δ , ppm, 9.73 s (1H), 7.39 s (1H), 7.17 s (1H), 4.59 t (2H), 4.26 t (2H), 2.88 t (2H), 2.42 m (2H), 1.89 m (2H), 1.25 m (22H), 0.88 t (3H). A cinética da hidrólise ácida do HPD foi obtida por espectroscopia UV/Vis observando-se а formação heptoxibenzaldeído em 286 nm por no mínimo cinco tempos de meia vida. A figura 1 mostra o aumento na velocidade da reação de hidrólise do HPD em até dez vezes pela adição do íon CIO4 na presença do surfactante ImS3-14, efeito similar ao observado na presença de sulfobetaína SB3-14 1 . A ligação do íon ClO $_{4}^{-}$ nas micelas promove o aumento na concentração hidrogeniônica na região micelar interfacial, resultando no aumento da hidrólise ácida do HPD (Figura 2).

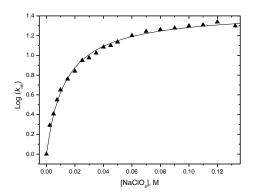


Figura 1. Efeito do íon ClO_4 sobre log k_{rel} para a hidrólise do HPD com 0.001 de M HCl e 0.01 M de ImS3-14 à 25.0 °C. A força iônica é mantida constante até 0.08 M com NaCl. Na ausência de perclorato $k_{obs} = 7.45 \times 10^{-4} \, \text{s}^{-1}$

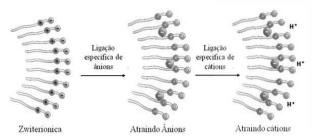


Figura 2. Representação da ligação específica de íons por micelas zwiteriônicas.

Conclusões

A velocidade de hidrólise ácida do HPD em meio micelar cresce pelo aumento na concentração do ânion ClO₄. O fenômeno é observado tanto na presença de ImS3-14 como de SB3-14, revelando a natureza dinâmica das micelas zwiteriônicas em atrair e ligar-se à íons da solução.

Agradecimentos

À UFSC, ao CNPq, FAPESC e ao INCT

¹Nome, F. e col. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 11867. ²Nome, F e col. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 14373.

³Nome, F e col. *Langmuir*, **2008**, 24, 12995.