

Laerte Miola

Estudo da Incorporação de Pseudomonômeros
Fluorescentes em Micelas Iônicas

1910000227



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS

*“Estudo da Incorporação de Pseudomonômeros
Fluorescentes em Micelas Iônicas”.*

Laerte Miola

Tese apresentada ao Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas, Campus de São José
do Rio Preto, para fins de Concurso de Livre
Docência, na Área de Química Aplicada do
Departamento de Geociências.



227/84

*São José do Rio Preto, SP.
Agosto de 1983.*

113

AGRADECIMENTOS

A FAPESP, pela subvenção fornecida ao Projeto "Síntese e Avaliação de Sondas Anilínicas Fluorescentes" (Processo 16-4461/81/82/83-4).

Ao Prof. Dr. Frank H. Quina, pela amizade, estímulo e colaboração durante a realização deste trabalho e grande parte da minha vida científica.

Ao Prof. Dr. Vicente G. Toscano, pela amizade, apoio e ajuda técnica científica e por ter liberado seu laboratório.

Ao grupo do Prof. Dr. Giuseppe Cilento, por ter me recebido em seu laboratório e por ter me permitido trabalhar em seu grupo.

Ao Prof. Roberto Elias, pela paciência e revisão de português.

Ao Sr. João Rodrigo, das Tintas e Traças, pela ajuda técnica e pelos serviços prestados em sua empresa.

Aos colegas do IILQ e do Departamento de Genética.

À Izabel, Marco Aurélio, Carlos Elias e Candice Izabel, que suportaram meu mau humor em períodos da realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pela subvenção fornecida ao Projeto " Sínteses e Avaliação de Sondas Anfífilas Fluorescentes " (Processo 16-química 81/0267-4).

Ao Prof. Dr. Frank H.Quina, pela amizade, estímulo e colaboração recebidas durante a realização deste trabalho e grande parte de minha vida científica.

Ao Prof. Dr. Vicente G. Toscano pela, amizade, apoio em minha iniciação científica e por ter franqueado seu laboratório.

Ao grupo do Prof. Dr. Giuseppe Cilento, pelo uso do fluorímetro, sem o qual este trabalho não seria realizado.

Ao Prof. Dr. Zêqui Elias, pela paciência na revisão do português.

Ao Sr. João Rodrigues dos Santos e Sra. Maria José Abreu dos Santos pelos serviços técnicos e de datilografia.

Aos Colegas do IBILCE e do Departamento de Geociências.

Aos colegas da Área de Química Aplicada ; Ceron, Natal, Elizeu e Sérgio.

Aos Colegas do GIST: Valdir, Norma e Elenir.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	III
I. INTRODUÇÃO	
I.1. Generalidades Sobre Micelas	1
I.2. Solubilização de Substratos em Sistemas Micelares	6
I.3. Supressão de Estados Eletrônicos Excitados	10
I.4. Objetivos	16
II. PARTE EXPERIMENTAL	
II 1. Materiais	19
II.2. Sínteses	20
II.2.1. Sulfato de N-(n-hexadecil)- piridínio (HP) ₂ SO ₄	20
II.2.2. Brometo de 1,2-BIS (N-(3-(9-antraceno) propil)- N,N-dimetil amônio)-propano (Bis-An-3)	21
II.2.3. Brometo de 1-(N-(3-(9-antraceno)propil -N,N-dimetil, amônio)-3-(dimetil-N,N - dodecil - N, amônio) propano(Bis-An-Do)	22
II.2.4. Cloreto de (9,10-BIS-N,N-dimetil, N- ' octil) amônio-metil, antraceno (An-Oc)	22
II.2.5. Cloreto de (9,10-BIS-N,N-dimetil, N- do decil) amônio-metil, antraceno (An-Do)	23
II.3. Aparelhos e Métodos	23
III. RESULTADOS	
III.1. Detergentes Utilizados	27
III.2. Síntese e Escolha de Emissores Anfifílicos	28
III.3. Supressão da Fluorescência de Emissores An fifílicos por Ânions em Água	30
III.4. Supressão da Fluorescência de AnEt por DPCl	

em presença de Na_2SO_4 ou $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e de Bis-An-Do por DPCl em presença de NaCl	38
III.5. Determinação da Constante de partição K_s de An-Et em Micelas de $(\text{HP})_2\text{SO}_4$	45
III.6. Supressão da Fluorescência de An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do em presença de Micelas de Cloreto e Sulfato de N-(n-hexadecil)-piridínio	50
IV. DISCUSSÃO	63
V . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 01. Supressão da Fluorescência de An-Et por Sais	31
TABELA 02. Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do e Bis-An-3 por Sais	32
TABELA 03. Tempo de Vida e K_{sv}^0 para An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do	34
TABELA 04. Supressão da Fluorescência de An-Et por DPCl em Na_2SO_4	39
TABELA 05. Supressão da Fluorescência de An-Et por DPCl em $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	40
TABELA 06. Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do por DPCl em NaCl	41
TABELA 07. K_{sv} e K_s	47
TABELA 08. Supressão da Fluorescência de An-Et por HPCl em Na_2SO_4	53
TABELA 09. Supressão da Fluorescência de An-Et por HPCl em $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	54
TABELA 10. Supressão da Fluorescência de An-Et por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em NaCl	55
TABELA 11. Supressão da Fluorescência de An-Et por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em Na_2SO_4	56
TABELA 12. Supressão da Fluorescência de An-Et por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	57
TABELA 13. Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 por HPCl em NaCl	58
TABELA 14. Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 por	

HPCl em Na_2SO_4	59
TABELA 15. Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 por HPCl em $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	60
TABELA 16. Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do por HPCl em NaCl	61
TABELA 17. Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em NaCl	62

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 . Ilustração Esquemática de Micelas de HPBr	2
FIGURA 2 . Supressão da Fluorescência de An-Et por NaCl, Na_2SO_4 e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	35
FIGURA 3 . Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do e Bis-An-3 por Sais	36
FIGURA 4 . Supressão da Fluorescência de An-Et por HPCl em Na_2SO_4	42
FIGURA 5 . Supressão da Fluorescência de An-Et por DPCl em $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	43
FIGURA 6 . Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do por DPCl em NaCl	44
FIGURA 7 . Supressão da Emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ por An-Et em $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ e Na_2SO_4	48
FIGURA 8 . Análise de dados da Supressão da Emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ por An-Et em $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ e Na_2SO_4	49
FIGURA 9 . Supressão da Fluorescência de An-Et por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em Na_2SO_4	69
FIGURA 10. Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 por HPCl em NaCl	71
FIGURA 11. Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do por HPCl em NaCl	72
FIGURA 12. Supressão da Fluorescência de An-Et por HPCl em Na_2SO_4	74
FIGURA 13. Supressão da Fluorescência de An-Et por HPCl em $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	75

FIGURA 14. Supressão da Fluorescência de An-Et (HP) $_2$ SO $_4$ em K $_2$ C $_2$ O $_4$	por	76
FIGURA 15. Supressão da Fluorescência de An-Et (HP) $_2$ SO $_4$ em NaCl	por	78
FIGURA 16. Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do (HP) $_2$ SO $_4$ em NaCl	por	79
FIGURA 17. Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 HPCl em Na $_2$ SO $_4$ e K $_2$ C $_2$ O $_4$	por	80

RESUMO

Em estudos anteriores, demonstramos que a constante de equilíbrio K_S , para incorporação de um anfifílico carregado em micelas de um detergente da mesma carga depende da concentração de sal, e a magnitude de K_S cresce com o aumento da concentração de sal adicionado e o de detergente.

Para um substrato anfifílico monovalente, numa solução micelar de um detergente iônico monovalente, contendo unicamente, contraíons monovalentes, K_S varia como:

$$\log K_S = B_Y + \lambda'_S \log (Y_f + K_{X/Y} X_f)$$

onde B_Y e λ'_S são constantes para um dado contraíon comum Y do detergente. Y_f e X_f são, respectivamente, as concentrações de contraíons livres comuns e não comuns e $K_{X/Y}$ é um coeficiente de seletividade para o par de contraíons X e Y.

A generalização desta relação, conduz à expressão:

$$\log K_S = B_Y - \lambda'_S z_S/z_Y \log (Y_f + K_{X/Y}^{z_Y/z_X})$$

para a incorporação de um substrato anfifílico de carga z_S em micelas de um detergente iônico, cujo contraíon Y possui car

ga z_Y . Efeitos específicos de contração na presença de um sal não comum X, cujo contração possui carga z_X , deverão depender da seletividade ($K_{X/Y}$), da concentração de contrações não comuns livres (X_f), e da valência relativa dos contrações (z_Y/z_X).

A validade desta expressão geral, foi confirmada experimentalmente através de dados para a incorporação de sondas fluorescentes monocatiônicas (AnEt) e dicatiônicas (Bis-An-3 e Bis-An-Do) em micelas dos detergentes catiônicos, cloreto (HPCl) e sulfato (HP) $_2$ SO $_4$ de N-hexadecil piridínio, em função da concentração de detergente, a uma série de concentrações de sal comum ou não comum adicionado (NaCl, Na $_2$ SO $_4$ e K $_2$ C $_2$ O $_4$).

ABSTRACT

In previous studies, it was shown that the equilibrium constant K_s for incorporation of charged amphiphiles into micelles of a like-charged detergent is salt dependent, increasing with increasing concentration of added salt and/or detergent. For a monovalent amphiphilic substrate in a micellar solution of monovalent ionic detergent containing only monovalent counterions, K_s varies as:

$$\log K_s = B_Y + \lambda'_S \log (Y_f + K_{X/Y} X_f)$$

where B_Y and λ'_S are constants for a given common (detergent) counterion Y, Y_f and X_f are, respectively, the concentrations of free common and foreign counterions, and $K_{X/Y}$ is a selectivity coefficient for the X/Y counterion pair.

Generalization of this relationship leads to the expression:

$$\log K_s = B_Y - \lambda'_S z_S/z_Y \log (Y_f + K_{X/Y}^{z_Y/z_X})$$

for incorporation of an amphiphilic substrate of charge z_S in micelles of an ionic detergent with counterion Y of charge z_Y .

Specific counterion effects in the presence of foreign salt with counterion of charge z_X should depend on counterion selectivity ($K_{X/Y}$), the concentration of free foreign counterion (X_f), and relative counterion valency (z_Y/z_X).

The validity of this general expression is confirmed experimentally by data for the incorporation of monocationic (AnEt) and dicationic (Bis-An-3 and Bis-An-Do) fluorescence probes in micelles of the cationic detergents N-hexadecylpyridinium chloride (HPCl) and sulfate $((HP)_2SO_4)$ as a function of detergent concentration over a range of added common and foreign salt ($NaCl$, Na_2SO_4 e $K_2C_2O_4$) concentrations.



I. INTRODUÇÃO

I.1. GENERALIDADES SOBRE MICELAS

Substâncias anfifílicas, também chamadas de surfac^u tantes ou detergentes, caracterizam-se por possuírem dois e feitos antagônicos. Uma parte da molécula apresenta caráter hidrofóbico (geralmente uma cadeia hidrocarbônica com 8 a 18 átomos de carbono) e a outra caráter hidrofílico (um grupo polar não iônico, Zwitteriônico, ou iônico). Em baixas concen^u trações, em água, os detergentes encontram-se na forma de mo nômeros^{1,2}. Em concentrações maiores as moléculas do detergen^u te começam a se agregar. Nestes agregados chamados de mice las¹⁻⁶ a parte hidrofóbica ocupa o interior do agregado (nú cleo hidrofóbico) e a parte hidrofílica está voltada para a superfície do mesmo.

No caso de detergentes iônicos a interfase mice la-água, é chamada de camada de Stern. Contém, além da porção hidrofóbica iônica do detergente, água intersticial de pene tração e íons hidratados de carga contrária à das cabeças po lares do detergente (contra íons)⁷. O restante dos contra íons da micela encontra-se na dupla camada de Gouy-Chapman ao redor da micela (Figura 1). Pode-se inferir que nesta última

região há um excesso de contraíons, distribuídos de acordo com a relação de Boltzmann.

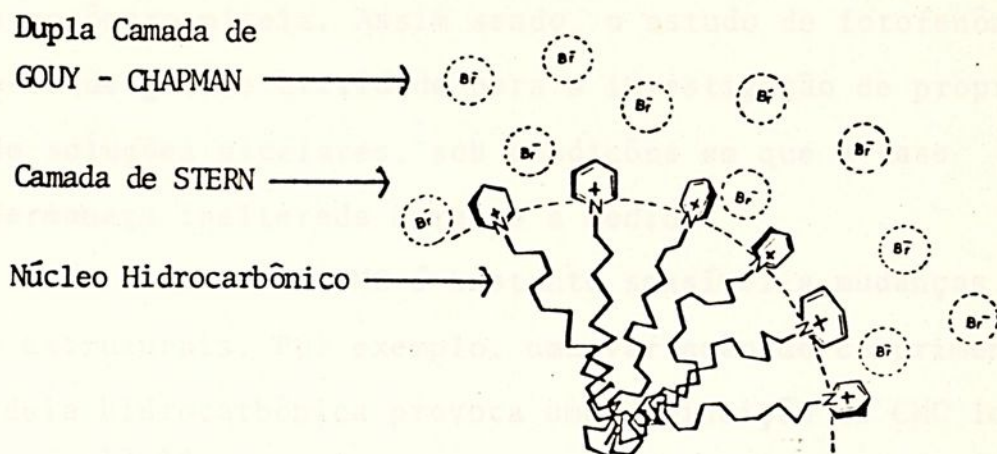


Figura 1. Ilustração esquemática de Micelas de HPB_r

A formação de micelas se deve ao balanço entre as forças atrativas, principalmente entrópicas à retirada de parte hidrofóbica (cadeia hidrocarbônica), do contacto com a água, e as forças repulsivas da porção iônica ou polar⁸.

A faixa de concentração, na qual os monômeros agregam-se formando micelas, chama-se Concentração Micelar Crítica (CMC). Acima da CMC, micelas e monômeros existem em equilíbrio dinâmico.



Estudos conclusivos sobre a troca monômero-micela' foram efetuados por absorção ultrasônica de alquil-carboxilatos de potássio¹⁰ e por investigação de ressonância de elétron Spin de nitróxido de di-ter-butil¹¹ em solução de dodecil sulfato de sódio, que determinou uma constante de velocidade de $4,3 \times 10^5 \text{ seg}^{-1}$ para este processo de troca. Uma vez que estas trocas são rápidas em relação à escala de tempo da maioria das reações químicas no estado fundamental (isto é, com meia vida de 2 mseg a minutos), o equilíbrio completo da fase micelar antecede a reação. Entretanto, os fotofenômenos

no estado excitado ocorrem em escala de tempo menor (10^{-7} e 10^{-9} seg.) do que a dos processos envolvidos na micelização e troca monômero-micela. Assim sendo, o estudo de fotofenômenos torna-se de grande utilidade para a investigação de propriedades de soluções micelares, sob condições em que a fase micelar permaneça inalterada durante a medida.

O valor da CMC é bastante sensível a mudanças físicas e estruturais. Por exemplo, uma variação do comprimento da cadeia hidrocarbônica provoca uma diminuição da CMC logaritmicamente¹²⁻¹⁴, com o aumento do número de átomos de carbono:

$$\log \text{CMC} = A - Bn \quad (3)$$

onde A e B são constantes dentro de uma série relacionada e n é o número de carbonos da porção hidrofóbica do detergente. Os dados de Trap e Col¹⁵ para brometos de N-(n-alkil) piridínio são concordantes com esta equação.

Para pequenos intervalos de variação de temperatura, a CMC geralmente aumenta com o crescimento da temperatura¹⁶.

A natureza e o tamanho do contraíon exercem grande influência na CMC de detergentes iônicos, tendo em vista o efeito estar correlacionado com o raio⁷ do contraíon. Dados experimentais, tanto com detergentes catiônicos, como aniônicos¹⁷, estão de acordo com esta afirmativa.

A cabeça polar também exerce influência na CMC; entretanto, dada a diversidade química da porção hidrofóbica, não foi possível estabelecer uma correlação adequada. A adição de sais¹⁸ demonstra que a CMC diminui logaritmicamente¹⁹⁻²² de acordo com a equação:

$$\log \text{CMC} = K - (1-\alpha) \log (\text{contra\~{i}ons})_t \quad (4)$$

onde K é uma constante para cada detergente e α é o grau aparente de ionização de micela. Ford e Col.¹ demonstraram que os efeitos de adição de sal comum (correspondente aos contra\~{i}ons) para detergentes cloreto, brometo e iodeto de N-(n-dodecil) pirid\~{i}nio são concordantes com a equação (4). Miola e Col.^{23,24} realizaram experiências com sais diferentes dos contra\~{i}ons e evidenciaram que, em baixas concentrações de sais, a CMC comporta-se como a do detergente adicionado; entretanto, a altas concentrações de sal não comum, a CMC se aproxima da do detergente com contra\~{i}on igual ao do sal adicionado.

O Peso Molecular Médio da micela aumenta logaritmicamente^{15,25} com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica:

$$\log M = C + D n \quad (5)$$

onde M é o Peso Molecular Médio, n é o número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica, e C e D são constantes para a série estudada. A combinação da equação (4) com a equação (5) correlaciona o Peso Molecular Médio da micela, com a CMC do detergente, que diminui logaritmicamente, com o aumento do número de agregação do detergente¹⁷.

$$\log \text{CMC} = K_2 - K_1 \log M \quad (6)$$

Outra relação empírica²⁵, correlaciona o Peso Molecular Médio da micela e a concentração do contra\~{i}on:

$$\log M = K_4 + K_3 \log (\text{contra\~{i}on})_t \quad (7)$$

onde K_3 e K_4 são constantes para cada detergente. Desta for

ma, o número de agregação $\bar{N}$ aumenta com a adição de sais. Por exemplo, o número de agregação de micelas de dodecil sulfato de sódio varia de 62 na ausência de sal para 126 em presença de 0,5 M de NaCl^{21,22}. Detergentes iônicos tipicamente formam micelas pequenas ($\bar{N} = 50 - 100$ monômeros-micela), enquanto que detergentes não iônicos frequentemente apresentam micelas com $\bar{N} > 1.000$ monômeros-micela. Isto ocorre porque a repulsão eletrostática das cabeças iônicas é muito maior que a repulsão entre as cabeças não iônicas. Também são concordantes com a equação (7) os resultados obtidos por Trap¹⁵, Anacker²⁶ e Ford¹⁷, podendo-se ainda evidenciar a não influência do coíon do sal adicionado.

Outro fator importante a respeito de micelas é a sua forma. Admite-se que, em concentrações muito próximas à CMC, elas são mais ou menos esféricas²⁷⁻²⁹; no entanto, em alguns casos elas podem assumir a forma cilíndrica (bastões), com o aumento da concentração do detergente. Este fato foi comprovado por Ulmius e Col³⁰, mostrando ainda a especificidade de de íons brometo e cloreto, por micelas de n-hexadecil-N,N-trimetil amônio, respectivamente de forma cilíndrica e esférica.

O grau aparente de ionização α é outro parâmetro importante que, juntamente com a CMC e o número de agregação $\bar{N}$, caracterizam a micela, sendo:

$$1 - \alpha = \frac{\text{Concentração de Contraíons Associados à Micela}}{\text{Concentração Total de Detergente Micelizado}}$$

Os valores de α obtidos por um mesmo método estão dentro do erro experimental, embora variem com o comprimento da cadeia hidrofóbica³¹, da natureza da cabeça polar³² e da natureza do contraíon^{33,34}. Quando da adição de sais, os valores de α man

têm relativa constância⁷. Entretanto, as diferenças entre valores de α são bastante significativos quando estes são determinados por métodos diferentes. Um método simples de aproximação do valor de α em presença de um sal, cujo contraíon é idêntico ao contraíon do detergente (sal comum), é através da equação:

$$\log \text{CMC} = K - (1-\alpha) \log (\text{CMC} + (\text{sal})) \quad (8)$$

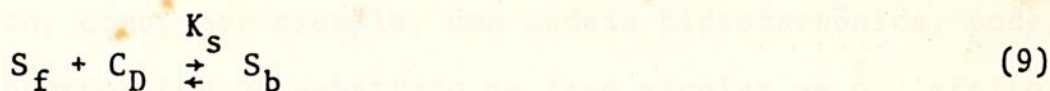
Assim, $(1-\alpha)$ corresponde ao coeficiente angular da reta originária de um gráfico de $\log \text{CMC}$ versus $\log (\text{CMC} + (\text{sal})) = \log '(\text{contraíon})$ (vide equação 4).

I. 2. SOLUBILIZAÇÃO DE SUBSTRATOS EM SISTEMAS MICELARES

Uma propriedade extremamente importante das micelas é a sua capacidade de solubilizar substratos, mesmo aqueles insolúveis ou apenas levemente solúveis em água. Esta solubilização está estritamente relacionada com a micelização, uma vez que tais substratos sem cargas são pouco ou nada solubilizados antes de atingir a CMC³⁵. Acima desta concentração, a solubilidade é diretamente proporcional à concentração do detergente. O conteúdo iônico da solução, a natureza do soluto e do detergente e a temperatura influenciam a solubilização de substratos por micelas³.

No caso de uma solução micelar de um detergente iônico, podemos classificar substratos, de acordo com sua carga em relação à da micela, como sendo não iônicos ou neutros, contraíônicos ou coiônicos.

Vários estudos demonstram que a solubilização de substratos neutros pela micela pode ser adequadamente tratada pelo equilíbrio da pseudofase:



A constante de partição (K_s) é representada pela equação:

$$K_s = \frac{S_b}{S_f C_D} \quad (10)$$

onde S_b e S_f são, respectivamente, as concentrações analíticas de substrato ligado (b) e livre (f) e C_D é a concentração de detergente micelizado.

No caso de um substrato contra iônico, em solução micelar de detergente iônico, a descrição mais adequada para a incorporação, parece ser em termos de um equilíbrio de troca iônica entre o substrato contra iônico (X^-) e o contra ião (Y^-) do detergente:



A constante de seletividade para a troca iônica é representada pela equação:

$$K_{X/Y} = \frac{\bar{X}_b Y_f}{X_f \bar{Y}_f} \quad (12)$$

onde b e f referem-se às concentrações de contra iões ligados e livres respectivamente.

Além de substratos não iônicos, ou formalmente neutros e os substratos contra iônicos, podemos ter ainda substratos coiônicos, ou seja, que apresentam a mesma carga da micela iônica. Quando se trata de um substrato coiônico hidrofílico, tipicamente há exclusão do substrato da fase micelar devido à repulsão eletrostática, entre o substrato e o potencial da superfície da micela. Por outro lado, quando o substrato coiônico é também anfifílico, ou seja, possui um grupo não hi

drofílico, como, por exemplo, uma cadeia hidrocarbônica, pode haver incorporação do substrato na fase micelar se o efeito hidrofóbico associado à incorporação for suficiente para compensar a repulsão eletrostática.

Assim, a incorporação deste tipo de substrato, deve assemelhar-se ao processo de micelização do próprio detergente, para o qual a CMC reflete a concentração de detergente em que estes fatores opostos se contrabalançam. Por este motivo, denominar-se-ã tais substratos anfifílicos de "pseudomonômeros" ou "substratos pseudomonoméricos".

Esta solubilização de substratos manifesta-se através de efeitos, às vezes dramáticos, nas velocidades de reações bimoleculares, tais como de hidrólise, oxirredução, substituição nucleofílica ou supressão de estados eletrônicos excitados, que se processam em solução micelar. Esta variação 'da velocidade, é frequentemente a consequência de uma simples variação da concentração local dos reagentes nas fases, resultante da ligação ou exclusão dos reagentes da fase micelar. Alguns exemplos selecionados servem para ilustrar este ponto.

As reações de estados fotoexcitados de 4-nitrofe-nil decil éter, 1-nitronaftaleno e 4-metoxi-1-nitronaftaleno com íon cianeto³⁶, são ineficientes na presença de SDS podeser atribuída ao efeito do detergente na concentração dos reagentes. Os nitroaromáticos são quase totalmente solubilizados na fase micelar, enquanto que o íon cianeto é repelido pelacarga superficial da micela aniônica. Por outro lado, SDS, nãoexerce efeito na reação fotoinduzida de 4-nitroanisol com íon cianeto. Neste caso, infere que, devido à alta solubilidade 'de 4-nitroanisol em água, as micelas incorporam ineficiente-mente 4-nitroanisol e a reação fotoquímica ocorre, predominatemente, na fase aquosa.

Outro estudo realizado por Quina e Col³⁷ de fotohidrólise de 3,5-dinitroanisol em micelas catiônicas de cloreto de N-tetrametiltrimetil amônio (TTACl) demonstra que o estado excitado do substrato reage com OH^- na superfície da micela. Com efeito, a adição de íon Cl^- (como NaCl), que diminui a concentração de OH^- da superfície da micela, sem alterar a incorporação do 3,5-dinitroanisol, conduz a uma diminuição da probabilidade da reação. O aumento da concentração do detergente que, apesar de aumentar a incorporação do substrato, diminui a concentração local de OH^- da superfície da micela, também provoca uma diminuição da probabilidade da reação fotoquímica.

Particularmente interessantes são estudos que explicam a transformação de um substrato catiônico hidrofílico, excluído da fase micelar, em um substrato pseudomonomérico, por meio de um aumento do caráter hidrofóbico do mesmo.

Assim, a hidrólise alcalina do íon metil-N,N,N-trimetil-glicinato³⁸ é inibida por micelas catiônicas de TTACl. Esta inibição reflete o fato de que o substrato catiônico hidrofílico, excluído da fase micelar por repulsão eletrostática, localiza-se amplamente na fase aquosa intermicelar, que está rarefeita de íon OH^- , devido à ligação deste à superfície da micela catiônica. De acordo com esta interpretação, a inibição é diminuída pela adição de íon cloreto, que desloca o íon hidróxido da superfície da micela para a fase aquosa. Por outro lado, a hidrólise alcalina do substrato pseudomonomérico análogo, ou seja, metil-N-dodecil-N,N-dimetil glicinato, que possui uma cadeia hidrofóbica, é catalizada pelo mesmo detergente, pois, tanto este substrato, como o reagente (OH^-), concentram-se na fase micelar. Este fato é comprovado pela diminuição da velocidade de reação com a adição de íons

cloreto.

O papel da cadeia hidrofóbica na incorporação e solubilização de substratos pseudomonôméricos foi analisado, através de um estudo da supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, por uma série de íons N-alquil-4-ciano piridínicos³⁹, em soluções micelares dos detergentes catiônicos CTAB e HPCl. Sendo o íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ excluído da fase micelar, a supressão da sua emissão reflete a concentração de supressor presente na fase aquosa intermicelar como o supressor N-metil-4-ciano piridí - nio (MCP). A eficiência da supressão do estado excitado do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ depende, exclusivamente, da concentração total do supressor (MCP) adicionado, indicando exclusão do MCP da fase micelar. Entretanto, a supressão por análogos pseudomonôméricos, tais como os íons N-dodecil-4-ciano piridínio (DCP) e N-hexadecil-4-ciano piridínio (HCP), diminui com o aumento da concentração de detergente, refletindo a incorporação destes substratos pelas micelas. Numa dada concentração de detergente, um aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica do substrato (DCP→HCP) conduz a um aumento da incorporação e, conseqüentemente, a uma diminuição da eficiência de supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

Além destes exemplos, podemos fazer menção da existência de um grande número de estudos, que tem aproveitado sondas anfifílicas carregadas como supressores, que se assemelham aos detergentes iônicos. Estes estudos abrangem investigações de processos fotofísicos⁴⁰⁻⁴⁴ e fotoquímicos³⁶, bem como trabalhos de radiólise de pulsação⁴⁵⁻⁴⁷ e de cinéticas no estado fundamental^{37,48-54}.

I.3. SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS

É possível obter informações importantes, a respeito do estado excitado e da influência do meio na probabilidade de encontros bimoleculares, através da supressão destes estados.

Admite-se o equilíbrio, no estado fundamental na interação de um fluoressor F e um supressor Q.



onde K_{FQ} é a constante de equilíbrio. No momento da excitação, formam-se o estado excitado fluorescente F^* e o estado excitado não fluorescente do complexo FQ^* . De forma geral, pode-se exprimir a supressão da emissão de F^* por Q, pelas equações de Stern-Volmer⁵⁵:

$$\frac{\phi_{em}^0}{\phi_{em}} = (1 + k_q \tau_{em}^0 (Q)) \left(1 + \frac{\epsilon_{FQ}}{\epsilon_F} K_{FQ} (Q)\right) \quad (14)$$

$$\frac{\tau_{em}^0}{\tau_{em}} = 1 + k_q \tau_{em}^0 (Q) \quad (15)$$

onde ϕ_{em}^0 e ϕ_{em} são, respectivamente, o rendimento quântico de emissão em ausência e presença do supressor. τ_{em}^0 e τ_{em} representam os tempos de vida de fluorescência na ausência e presença do supressor. k_q é a constante de velocidade para a supressão dinâmica de F^* e os termos ϵ_{FQ} e ϵ_F correspondem aos coeficientes de extinção para o complexo FQ e para F, respectivamente, no comprimento de onda de excitação.

A supressão dinâmica, para a qual contribuem os encontros bimoleculares entre F^* e Q, após a excitação, é representada pelo termo $1 + k_q \tau_{em}^0 (Q)$, enquanto que a supressão estática, que ocorre no complexo FQ^* concomitante à excitação

e para a qual não contribuem encontros bimoleculares posteriores, é representada pelo termo $(1 + \frac{\epsilon_{FQ}}{\epsilon_F} K_{FQ} (Q))$.

Para a supressão da fluorescência em que somente o corre a supressão dinâmica, a equação (14) se iguala à equação (15), equivalendo-se portanto a relação de rendimentos quânticos de fluorescência e a relação de tempos de vida. O coeficiente angular de um gráfico de τ_{em}^0/τ_{em} (ou, quando a supressão é totalmente dinâmica, de ϕ_{em}^0/ϕ_{em}), em função da concentração do supressor Q, fornece a constante de Stern-Volmer⁵⁵.

$$K_{sv} = k_q \tau_{em}^0 \quad (16)$$

K_{sv} representa uma medida da eficiência do fenômeno de supressão e, a sua determinação, não implica no conhecimento da natureza dos processos responsáveis pela supressão. Mesmo com a ausência de tal conhecimento, as equações de Stern-Volmer são de grande utilidade, para a determinação das velocidades de encontros controlados por difusão.

Uma solução micelar de um detergente constitui um meio anisotrópico, onde o fator principal é o equilíbrio da incorporação do emissor (e ou supressor) na fase micelar:



levando a um comportamento bifásico de supressão do emissor, na fase aquosa e micelar.

Um caso simples é o de um emissor (pseudo-monômero) em solução micelar de um detergente iônico, cuja porção hidrofílica é um supressor da fluorescência do emissor. A excitação do meio cria dois estados excitados, o do emissor livre na fase aquosa F_{Aq}^* e o do emissor localizado na micela

F_{mic}^* . Este último não emite, porque é prontamente suprimido' pela alta concentração de supressor localizado na micela (su pressão estática). Assim, a fluorescência emitida provém to talmente dos estados excitados existentes na fase aquosa.

Uma vez que a fase aquosa intermicelar é uma fase contínua, o decaimento de F_{Aq}^* , ocorrerá como em um meio iso trópico (equação 14), isto é, por decaimento expontâneo, e por supressão pelas espécies supressoras existentes na fase aquosa. Na ausência de encontros supressor-emissor na fase a quosa, a supressão de F_{Aq}^* se dará pelo monômero livre do de tergente, o contraíon do detergente, íons de sais adicionados e a própria micela, e será puramente dinâmica:

$$\frac{\phi_f^o}{\phi_f} = (1 + \sum_i k_{qi} \tau_f^o (Q_i)) \left(1 + \frac{\epsilon_M}{\epsilon_{Aq}} K_s (Q)\right) \quad (18)$$

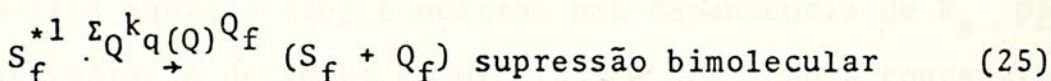
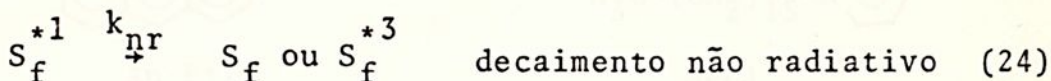
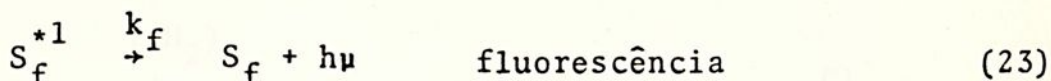
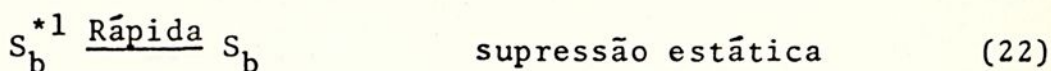
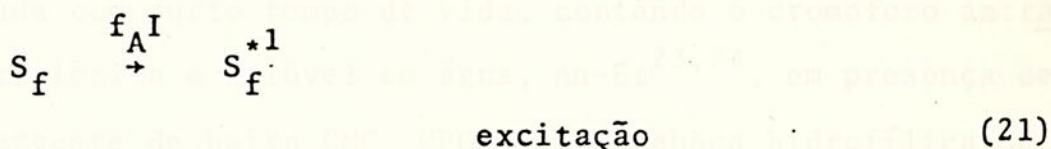
$$\frac{\tau_f^o}{\tau_f} = (1 + \sum_i k_{qi} \tau_f^o (Q_i)) \quad (19)$$

A supressão dinâmica depende de dois fatores importantes: o tempo de vida do emissor (τ_f^o) e a CMC do detergente supressor.

A seleção de um emissor, com curto tempo de vida e de um detergente supressor com CMC baixa, reduz a eficiência da supressão, por encontros bimoleculares do estado excitado F_{Aq}^* pelo monômero livre do detergente. Assim o termo $\sum_i k_{qi} \tau_f^o (Q_i)$ e, portanto, a supressão dinâmica tenderá a ze ro. Nestas condições, a supressão da fluorescência será domi nada pela supressão estática dos fluoressores localizados na micela, de modo que podemos admitir que:

$$\frac{\phi_f^o}{\phi_f} \approx \frac{S_T}{S_{Aq}} \quad (20)$$

Deste modo, a relação de rendimentos quânticos de fluorescência, fornece uma medida quase direta da incorporação do emissor pela micela e, portanto, da sua distribuição entre as fases aquosa e micelar. Entretanto, uma análise mais detalhada da situação, levando-se em conta, explicitamente, a supressão dinâmica do emissor aquoso, pelo monômero livre do detergente e pelos contraíons presentes, sugere o modelo fotofísico:



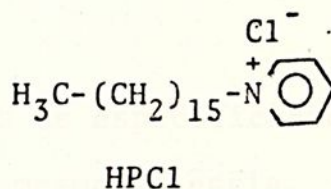
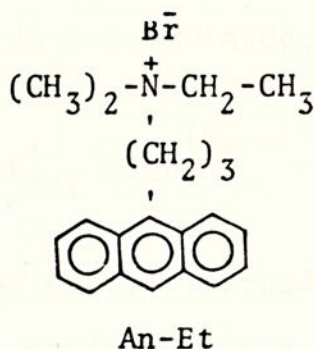
A aplicação da aproximação de estado estacionário, leva à expressão:

$$\frac{\phi_f'}{\phi_f} = \frac{(1 + \sum_Q K_{sv}(Q) (Q_f) (1 + \epsilon_M/\epsilon_A K_S (C_D + S_b)))}{(1 + K'_{sv}(Y) Y_{Ad}^0 + K'_{sv}(X) X_{Ad}^0)} \quad (26)$$

onde ϵ_A e ϵ_M são os coeficientes de extinção molar da sonda na água e na micela, respectivamente, no comprimento de onda de excitação. Esta equação difere da equação (18) pela presença do termo $(1 + K'_{sv}(Y) Y_{Ad}^0 + K'_{sv}(X) X_{Ad}^0)$ no denominador. Es

te termo, igual à relação ϕ_f^0/ϕ_f' , representa a diferença entre o rendimento quântico de fluorescência ϕ_f^0 do emissor em água e o rendimento ϕ_f' em presença da concentração inicial de sal, rendimento este que serve como a referência experimental, quando da adição de detergente a uma solução de emissor contendo sal.

Dados referentes à supressão da fluorescência de uma sonda com curto tempo de vida, contendo o cromóforo antraceno, catiônica e solúvel em água, An-Et^{23,24}, em presença de um detergente de baixa CMC, HPC1, cuja cabeça hidrofílica HP⁺ suprime o estado excitado de An-Et, em presença de sal comum ao contraíon do detergente (NaCl),



ajustam-se à equação (26) e mostram uma dependência de K_s para a incorporação de An-Et em micelas de HP⁺, com a concentração do sal adicionado.

$$\log K_s = B_Y + \lambda_Y' \log Y_f \quad (27)$$

onde B_Y e λ_Y' são constantes. Os valores ótimos destas constantes estão de acordo com aquelas determinadas independentes, através da supressão da emissão do íon Ru(bipy)_3^{2+} , exclusivamente localizado na fase aquosa e suprimida pelos monômeros de An-Et também na fase aquosa, em presença de micelas de HPC1 com sal (NaCl).

Experiências análogas, com outros detergentes

(HPBr e HPNO_3), em presença de sal comum (KBr e KNO_3) e a mesma sonda mostram que a dependência da incorporação da concentração de sais comuns, também estão de acordo com a equação (27).

Por outro lado, utilizando sais cujo contraíon (X) difere (Y) daquele do detergente (por exemplo HPCl em presença de KBr), verificou-se que K_s para incorporação de An-Et varia de acordo com a seguinte equação:

$$\log K_s = B_Y + \lambda'_Y \log (Y_f + K'_{X/Y} X_f) \quad (28)$$

onde B_Y , λ'_Y e B_X são os parâmetros da equação (27) para os detergentes HPY e HPX, respectivamente. O termo $K'_{X/Y}$ é um coeficiente de seletividade, dado por:

$$K'_{X/Y} = 10^{(B_X - B_Y) / \lambda'_Y} \quad (29)$$

que leva em consideração a existência de especificidade nos efeitos provocados por contraíons da mesma valência.

I. 4. OBJETIVOS

As equações acima citadas, que relacionam a dependência da constante de incorporação K_s com o sal adicionado, seja comum ou não comum ao contraíon do detergente, representam bem sistemas em que todas as espécies iônicas presentes são monovalentes. Entretanto, estas equações não são gerais, na medida que não se aplicam a sistemas com espécies (sonda, contraíon do detergente ou sal adicionado) de valências diferentes.

A fim de generalizar estas equações a tais situações, selecionamos um conjunto de sistemas envolvendo combina

ções apropriadas de valências, mantendo constante a valência do monômero do detergente. Estes sistemas incluem:

1 - Sonda catiônica monovalente, contração do detergente monovalente e contração do sal adicionado bivalente.

2 - Sonda catiônica monovalente, contração do detergente bivalente e contração do sal monovalente ou bivalente.

3 - Sonda catiônica bivalente, contração do detergente bivalente e contração do sal monovalente ou bivalente.

4 - Sonda catiônica bivalente, contração do detergente monovalente e contração do sal monovalente ou bivalente.

Quanto às sondas fluorescentes, estas devem atender às seguintes especificações: cromóforo hidrofóbico com curto tempo de vida de fluorescência (≤ 10 ns), ligado a um grupo polar com carga igual à do monômero anfifílico dos detergentes escolhidos e relativa facilidade de obtenção. Uma vez que fluoressores derivados do antraceno (tempo de vida ca. 5-10 ns) cumprem plenamente estas exigências, escolhemos, como sonda monovalente, o brometo de N-((9 - antraceno) propil)-N,N-dimetil-N-etil amônio (An-Et) e, como candidatos a sondas bivalentes, o brometo de 1,2-Bis (N-(3 (9-antraceno) propil)-N,N-dimetil amônio)-propano (Bis-An-3), brometo de 1 - (N-(3-(9-antraceno) propil (-N,N-dimetil amônio) -3-(dimetil-N,N-dodecil-N, amônio) propano (Bis-An-Do), cloreto de (9,10-Bis-N,N-dimetil, N-octil) amôniometil, antraceno (An-0c) e cloreto de (9,10-Bis-N,N-dimetil, N-dodecil) amôniometil, antraceno (An-Do).

A escolha dos detergentes, ou seja, cloreto de N-(n-hexadecil) piridínio (HPCl) e sulfato de N-(n-hexadecil)piridínio $(HP)_2SO_4$, decorre do fato de que o monômero é um ex

celente supressor de fluorescência de derivados de antrac
no^{32,56,57}, de modo que, sondas incorporadas nestas micelas,
são quase totalmente suprimidas⁵⁷. Além disto, apresentam CMC
baixa ($\leq 1 \text{ mM}$)¹², o que implica em apenas uma pequena contri
buição de supressão dinâmica da fluorescência da sonda, pelo
monômero livre do detergente.

Finalmente, escolhemos como sal de contração mono
valente o cloreto de sódio (NaCl) e, como sais de contrações
divalentes, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e o oxalato de potás
sio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), este último sempre no papel de sal não comum.



II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIAIS

Brometo de N-(3-(9-antraceno) propil)-N,N-dimetil-N-etil amônio (An-Et)^{23,24}. Cromatograficamente puro, foi proveniente de estudos anteriores.

N,N-dimetil-dodecil amina e N,N-dimetil-octil amina, cromatograficamente puros⁵⁸, foram gentilmente cedidas pelo Dr. Omar A.El. Seoud (IQ - USP).

Cloreto de N-(n-hexadecil) piridínio (HPCl, BDH Ltda, p.f. 80-81°C), foi recristalizado 5 vezes com acetona (Aldrich Chemical Co., grau espectroscópico), empregando-se carvão ativo. Análise (IQ-USP), calculado ($C_{21}H_{38}NCl \cdot H_2O$ (358,07)): 3,93% N, 70,44% C e 11,26% H; encontrado: 3,79% N, 70,53% C e 11,35% H.

Cloreto de N-(n-dodecil)piridínio (DPCl, BDH Ltda, grau técnico) foi recristalizado cinco vezes com acetona e carvão ativo, p.f. 67-68°C. Análise (IQ-USP), calculado ($C_{17}H_{30}NCl \cdot H_2O$ (301,96)): 4,66% N, 67,62% C e 10,68% H; encontrado: 4,30% N, 67,70% C e 10,63% H.

Cloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio (II) hexa



hidratado, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (G. Frederick Smith Company).

Na preparação de todas as soluções foi utilizada água desionizada e bidestilada. O sulfato de prata empregado' na síntese de sulfato de N(n-hexadecil)piridínio, foi preparado, através de precipitação em meio aquoso em ausência de luz, de nitrato de prata e sulfato de sódio. O cloreto de sódio (Carlo Erba, 99,5%) foi recristalizado, várias vezes, em água bidestilada e secado a vácuo sobre P_2O_5 . Sulfato de Sódio (Merck 99,0%) e Oxalato de Potássio (Matheson Coleman e Bell 99,4%) não foram repurificados, porém foram secos a vácuo sobre P_2O_5 . 1,3-dibromo propano foi passado em coluna de alumina para eliminar bromo livre. Acetonitrila foi recém destilada, antes de ser utilizada nas sínteses. Etanol, metanol e acetona (comerciais) foram repurificados. Os demais reagentes (p.a.), não foram repurificados.

II. 2. SÍNTESES

II.2.1. Sulfato de N-(n-hexadecil)-piridínio-((HP)₂SO₄)

9,63 (0,03 mol) de sulfato de prata seco, foram adicionados a uma solução aquosa contendo 21,48 g de cloreto de N-(n-hexadecil)-piridínio e agitado no escuro, durante 48 horas. Testes sucessivos foram realizados na solução, para determinação de resíduos de cloreto (com AgNO_3) e prata (com NaCl). Após a agitação, o cloreto de prata formado foi filtrado. A água foi cuidadosamente eliminada no evaporador rotatôrio, pois havia tendência de espumar. O sulfato de N-(n-hexadecil)-piridínio formado foi recristalizado cinco vezes em acetona (Merck) e carvão ativo.p.f. 235-237°C.

II.2.2. Brometo de 1,2-Bis (N-(3-(9-antraceno) propil)-N,N-dimetil amônio)-propano (Bis-An-3).

Em um balão de 100 ml, equipado com condensador de refluxo e tubo de cloreto de cálcio, foram adicionados 5,1 g (0,02 mol) de ácido 3-(9-antraceno)propiónico⁵⁹, 3,0 ml de cloreto de oxalila e 30 ml de benzeno (seco). Após 24 horas de agitação magnética à temperatura ambiente, o sólido, no fundo do balão, desapareceu. O solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram eliminados por destilação.

Foi então adicionada, com agitação, uma solução em benzeno de dimetil amina (0,2 mol), gerada de uma solução de cloridrato de dimetil amônio em 50% de KOH e benzeno. Após algumas horas de repouso, a solução foi seca com MgSO_4 e o benzeno foi eliminado. A amida bruta, assim obtida, foi reduzida com excesso de LiAlH_4 em THF, refluxando-se durante uma noite. Após a eliminação de hidreto de lítio e alumínio, com H_2O , NaOH 15% e H_2O , obteve-se 4,0 g da amina bruta N-(3-(9-antraceno) propil)-N,N-dimetil amina. 1,0g da amina bruta foi refluxada com 0,4g de 1,3-dibromo propano em 40 ml de acetona, recém destilada por dois dias. Formou-se um sólido amarelo e uma resina vermelha. Na filtração, parte da resina ficou impregnada no papel de filtro. O sólido foi dissolvido em metanol, sendo grande parte da resina insolúvel e separada por filtração. A solução em metanol foi tratada com carvão ativo, sucessivas vezes. O metanol foi eliminado no evaporador rotatório e o sólido amarelo secado no dessecador com bomba de vácuo.p.f. 164-166 °C. Análise (IQ-USP), calculado ($\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{M}_2\text{Br}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (782,67)): 3,58% N, 62,91% C e 6,96% H; encontrado: 3,50%N, 63,23% C e 7,14% H.

II.2.3. Brometo de 1-(N-(3-(9-antraceno) propil)-N,N-di

metil, amônio)-3-(dimetil-N,N-dodecil-N, amônio) propano (Bis-An-Do).

Uma solução de 1,0 g (0,004 mol) de N-(3-(9-antraceno)propil)-N,N-dimetil amina, obtida na síntese 2.2., e 0,8 g (0,004 mol) de N,N-dimetil-dodecil amina em 3 ml de metanol e 20 ml de acetonitrila foi adicionada lentamente a 0,76 g (0,004 mol) de 1,3-dibromo propano dissolvido em 50 ml de acetonitrila em refluxo. Após o término da adição, a mistura foi refluxada por mais dois dias, formando uma solução amarela. O solvente foi eliminado no evaporador rotatório e a massa amarela foi dissolvida em metanol e purificada, por passagem, em coluna de sílica gel. Posteriormente, foi recristalizada com acetona, produzindo um sólido amarelo que foi seco na pistola de Abderhalden. p.f. 161-164 °C. Análise (IQ-USP), calculado ($C_{36}H_{58}N_2Br_2 \cdot 3H_2O$ (732,84)): 3,82% N, 58,99% C e 8,80% H; encontrado: 3,96%N, 57,23%C e 9,41% H.

II.2.4. Cloreto de (9,10-Bis-N,N-dimetil, N-octil) amônio-metil, antraceno. (An-Oc).

Em um balão de 100 ml, equipado com condensador de refluxo e tubo de cloreto de cálcio, foram adicionados 0,75 g (0,003 mol) de 9,10-Bis (clorometil)-antraceno⁶⁰ e 0,9 g (0,006 mol) de N,N-dimetil, octil amina dissolvidos em 50 ml de acetonitrila. A mistura foi refluxada durante três dias, formando-se um sólido amarelo, que foi separado por filtração. O precipitado foi dissolvido em metanol, restando um resíduo insolúvel. Após a filtração, o metanol foi eliminado no evaporador rotatório. O produto foi dissolvido em uma pequena porção de metanol. Entretanto, com a adição de acetonitrila não

ocorreu a precipitação. Levando-se a solução ao evaporador rotatório, após a eliminação do metanol, recristalizou-se um sólido amarelo (a operação foi repetida duas vezes), que foi filtrado e seco sob pressão reduzida. p.f. 182-185°C. Análise (IQ-USP), calculado ($C_{36}H_{58}N_2Cl_2$ (589,78)): 4,75% N, 73,32% C e 9,91% H; encontrado: 5,15% N, 70,47% C e 9,80% H.

II.2.5. Cloreto de (9-10-Bis-N,N-dimetil, N-dodecil)amônio-metil, antraceno. (An-Do).

Esta síntese foi realizada de maneira idêntica à anterior, utilizando-se N-N-dimetil, -dodecil amina. p.f.194-197°C. Análise (IQ-USP), calculado ($C_{44}H_{74}N_2Cl_2 \cdot 2 H_2O$ (783,03)): 3,79% N, 71,6% C e 10,7% H; encontrado: 3,52 % N, 71,07% C e 11,03% H.

Os pesos moleculares aparentes de Bis-An-3, Bis-An-Do, An-Oc, An-Do e An-Et foram determinados por titulação⁶¹, utilizando-se aproximadamente 20 miligramas do haleto, com uma solução padrão de $Hg(NO_3)_2$, 0,018 N, tendo como indicador a difenilcarbazona (Merck).

II.3. APARELHOS E MÉTODOS

Os espectros de emissão foram registrados, com um espectrofotômetro Hitachi-Perkin-Elmer MPF-4, numa faixa de 360 a 460 nm (fenda 4,0 nm) para An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do, e os espectros de absorção foram registrados num espectrofotômetro Zeiss DMR-21; os espectros da supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ foram registrados na faixa de 460 a 540 nm (fenda de 10,0 nm) e todas as experiências foram realizadas a 30°C e em cubetas de fluorescência ou de absorbância, de quar

tzo (Helma) com caminho ótico de 1 cm e tampas de teflon.

O comprimento de onda escolhido, para excitação, para o An-Et, Bis-An-Do, Bis-An-3, An-Oc e An-Do corresponde a um ponto isosbético das sondas nas fases aquosas e micelar, foi de 357 nm (fenda de 1,5 nm). Utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 450 nm para o íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (fenda 4,0 nm).

As intensidades relativas da emissão foram determinadas no máximo das bandas de emissão. A relação de intensidades da emissão, na ausência e presença de supressor, é igual à relação de rendimentos quânticos de emissão, nas condições empregadas.

Os tempos de vida de fluorescência de An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do, foram determinadas a 30°C em água, utilizando-se fluorômetro de Tempo de Decaimento, Modelo 75 A, com computador de Tempo de Decaimento Modelo 32 A, da TRW Systems, acoplados a um Osciloscópio Tektronix Tipo 7704. A luz de excitação (lâmpada de D_2) de emissão foram isoladas por filtros da Corning Glass (excitação: C S 7-54 e C S 7-60; emissão C S 7-32).

Nas experiências de supressão da fluorescência foram adicionadas às cubetas 3,0 ml da sonda ($8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) em solução aquosa, contendo concentrações iniciais de sal desejado. O procedimento para An-Et em presença de sal (0 a 0,08 M de NaCl , Na_2SO_4 ou $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) foi o seguinte: após termostatização a 30°C, os espectros de fluorescência foram registrados. Aliquotas sucessivas de uma solução estoque de detergente foram adicionados, através de uma microseringa calibrada da Hamilton, e os espectros de fluorescência registrados após cada adição. As soluções estoques dos detergentes HPC1 e DPC1 (0,4 M) e $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ (0,342 M), continham emissor em concentração

igual àquela da solução aquosa do mesmo, para manter a mesma concentração da sonda, após a adição de detergente. Sendo o detergente $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ altamente hidrocópio, não conseguimos preparar a solução estoque deste por pesagem correta. Assim, sendo, as concentrações de suas soluções foram determinadas espectroscopicamente. Diluindo-se a solução estoque de $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em metanol (para impedir a formação de micelas de HP^+), mede-se a absorbância em 260 nm. A concentração molar da solução do estoque foi então obtida através da equação:

$$C = \frac{A}{2 \cdot \epsilon_{\text{HP}^+}} \times \text{dil.}$$

o valor de $\epsilon_{\text{HP}^+} = 4.330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ foi determinado através da medida de absorbância de uma solução, em metanol, de HPCl , de concentração conhecida, cuidadosamente preparada.

O mesmo procedimento se deu para Bis-An-3 (fluoresor $8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, com 0 a 0,02 M de NaCl , Na_2SO_4 ou $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), adicionando-se HPCl (estoque 0,1 M) e para Bis-An-Do (fluoresor $8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, com 0 a 0,02 M de NaCl), adicionando-se DPCl (estoque 0,4 M), HPCl (estoque 0,1 M) ou $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ (estoque 0,04424 M). As experiências de supressão da emissão de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$), por An-Et (0,16 M), foram feitas em presença de Na_2SO_4 (0,02 a 0,08 M) adicionando-se $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ (estoque 0,1923 M). As medidas da Concentração Micelar Crítica (CMC) dos detergentes HPCl e $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ foram feitas em todas as combinações possíveis, com concentrações variáveis (0 a 0,08 M), dos sais NaCl , Na_2SO_4 e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. As CMCs do emissor Bis-An-Do foram determinadas em água e em concentrações de 0,02 e 0,05 M de NaCl , 0,02 M de KBr e 0,02 M de Na_2SO_4 . Os valores de Tensão Superficial foram determinadas a 30°C com um Tensiômetro A. Krüss, Modelo 2283, equipado com um anel

de platina. Os valores da CMC foram obtidos a partir de gráfi-
cos dos valores da Tensão Superficial versus log da concentra-
ção de detergente.

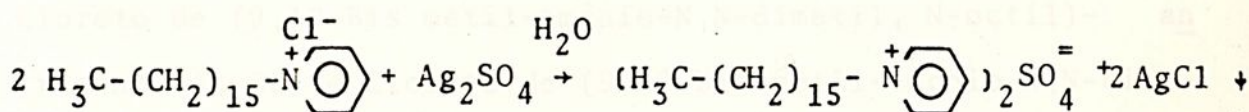
Todos os cálculos e simulações de dados foram fei-
tos com uma calculadora programável Casio, Modelo FX-702P a
coplada a uma impressora Casio MP-10.



III. RESULTADOS

III.1. DETERGENTES UTILIZADOS

Os detergentes Cloreto de N-(n-hexadecil) piridí - nio (HPCl) e Cloreto de N-(n-dodecil) piridí nio (DPCl), produ tos comerciais, foram purificados por recristalização. Por sua vez, o detergente Sulfato de N-(n-hexadecil) piridí nio, ' foi sintetizado através de reação de HPCl com Ag_2SO_4 , em meio aquoso e purificado por recristalização (Esquema I).



As concentrações Micelares Críticas (CMC) de HPCl e $(\text{HP})_2\text{SO}_4$, em presença de cloreto de sódio, sulfato de sódio ou oxalato de potássio, determinados através de gráficos de Tensão Superficial aparente versus $\log (\text{Det.})$, levaram à se guinte equação geral:

$$\log (\text{HP}^+)_{\text{CMC}} = -5,077 - 0,68 \log [(\text{Cl})_{\text{CMC}} + 0,44 (\text{SO}_4)_{\text{CMC}}^{1/2} + 0,44 (\text{OX.})_{\text{CMC}}^{1/2}] \quad (30)$$

que engloba todos as combinações possíveis de detergentes e

sais utilizados.

Nesta equação, $(HP^+)_{CMC}$ significa a concentração ' do monômero (HP^+ ou íon N-(n-hexadecil) piridínio) livre na CMC. Os termos $(Cl)_{CMC}$, $(SO_4)_{CMC}$ e $(C_2O_4)_{CMC}$, referem-se às concentrações na CMC de contraíons eventualmente presentes na solução, sejam provenientes do detergente, sejam de sais adicionados.

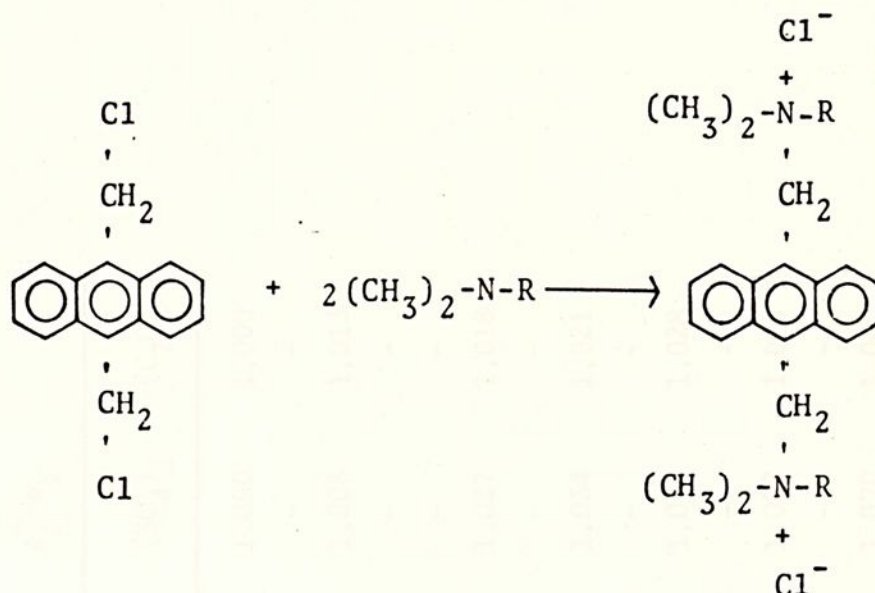
III.2. SÍNTESE E ESCOLHA DE EMISSORES ANFIFÍLICOS

As sondas utilizadas Brometo de Bis(N-(3-(9-antraceno) propil)-N,N-dimetil amônio) - 1,3-propano (Bis-An-3), o Brometo de (N-(3-(9-antraceno)propil)-N,N-dimetil, amônio-1 , (dimetil-N-N-dodecil- N, amônio-3) propano (Bis-An-Do) e Bromometo de N -(3-(9-antraceno) propil)-N,N-dimetil-N-etil amônio (An-Et), foram sintetizados de acordo com o Esquema II.

Além destes emissores, sintetizamos e realizamos ' algumas medidas de fluorescência com os seguintes compostos : Cloreto de (9,10-Bis metil-amônio-N,N-dimetil, N-octil)- antraceno (An-Oc) e Cloreto de (9,10-Bis-metil-amônio-N,N-dimetil, N-dodecil)- antraceno (An-Do), (Esquema III); os dados ' de supressão da fluorescência mostraram que o primeiro destes compostos incorporava-se ineficientemente, na fase micelar, enquanto que o segundo composto incorporava-se quase totalmente na fase micelar, em presença de sais. Tendo em vista grande variação de incorporação, com pequeno aumento de comprimento ' da cadeia hidrocarbônica, é de se esperar que, um emissor análogo contendo duas cadeias hidrofóbicas de dez átomos de carbono, seria ideal do ponto de vista da incorporação na fase micelar. Entretanto, com An-Oc e An-Do, pudemos observar que soluções preparadas com um dia de antecendência apresentavam '

espectros de emissão de fluorescência, distintas daqueles de soluções recém preparadas, revelando uma instabilidade (térmi-
ca ou fotoquímica) que inviabiliza o emprego desta última
classe de emissores.

ESQUEMA III.



Por estes motivos, utilizamos neste estudo, os e-
missores An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do que, além de fotoestá-
veis, incorporam-se de maneira conveniente. Para estudarmos a
supressão de fluorescência destas sondas, em presença de mice-
las, necessitávamos de alguns parâmetros em ausência dos mes-
mos, razão pela qual efetuamos medidas de Concentrações Mice-
lares Críticas, tempos de vida, supressão por sais e supres-
sões pelo monômero livre análogo (DP^+).

III.3. SUPRESSÃO DA FLUORESCÊNCIA DE EMISSORES ANFIFÍ- LICOS, POR ÂNIOS EM ÁGUA.

Os dados experimentais da supressão da fluorescên-
cia de An-Et por NaCl, Na_2SO_4 e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em água (Tabela 1), de
Bis-An-Do por NaCl e de Bis-An-3 por Na_2SO_4 e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Tabela

TABELA 01. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,5 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por Sais.

V_T ml	(Sal) $\text{M} \times 10^3$	Φ_f^0 / Φ_f		
		$(\text{Cl})_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$
3,000	0	1,000	1,000	1,000
3,015	4,98	1,002	-	-
3,025	8,26	-	1,008	1,013
3,030	9,90	1,004	-	-
3,045	14,80	1,008	-	-
3,050	16,39	-	1,027	1,018
3,060	19,6	1,010	-	-
3,075	24,39	-	1,034	1,021
3,090	29,10	1,015	-	-
3,100	32,26	-	1,039	1,028
3,120	38,50	1,020	-	-
3,150	47,62	1,021	1,057	1,035
3,180	56,60	1,023	-	-
3,200	62,5	-	1,070	1,040
3,240	74,10	1,025	-	-
3,250	76,92	-	1,090	1,043

TABELA 02. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) e Bis-An-3 ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por Sais.

V_T	(Sal)	ϕ_f^0 / ϕ_f		
		Bis-An-3		Bis-An-Do
		$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{Cl})_I$
ml	$\text{M} \times 10^3$			
3,000	0	1,000	1,000	1,000
3,025	8,26	1,042	1,059	1,020
3,050	16,39	-	-	1,028
3,075	24,39	1,083	1,092	1,041
3,100	32,26	1,095	1,111	1,058
3,150	47,62	1,104	1,150	1,091
3,200	62,5	1,120	1,118	1,238
3,250	76,92	1,133	1,135	1,428
3,300	90,91	1,150	1,142	1,614



2), foram analisados de acordo com a equação de Stern-Volmer:

$$\frac{\phi_f^0}{\phi_f'} = 1 + K_{sv}(Y) Y_{Ad}^0 \quad (31)$$

Nesta equação, ϕ_f^0 e ϕ_f' são, respectivamente, os rendimentos quânticos de fluorescência em água e em presença do sal (Y_{Ad}^0). Levou-se em conta a influência da força iônica (μ) na constante de Stern-Volmer ($K_{sv}(Y)$) para a supressão da fluorescência destes emissores pelos ânions do sal, através da equação^{55,62,63}:

$$\log K_{sv} = \log K_{sv}^0 + 1,03 z_f z_q \sqrt{\mu} / 1 + 2 \sqrt{\mu} \quad (32)$$

onde z_f e z_q são, respectivamente, as cargas do fluoressor e do supressor. A força iônica foi calculada na maneira usual, isto é, como:

$$\mu = 1/2 \sum_i z_i^2 c_i \quad (33)$$

onde z_i e c_i são a carga e concentração, respectivamente, de cada espécie iônica i presente na solução.

Os valores de K_{sv}^0 em força iônica zero ($\mu=0$), para supressão de An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do, pelos contraíons Cl^- , $SO_4^{=}$ e $C_2O_4^{=}$, estão relacionados na Tabela 3, junto com os valores do tempo de vida destes emissores em água, na ausência do supressor (τ_f^0) para os emissores An-Et (Figura 2) e Bis-An-3 (Figura 3, curvas C e D); observa-se boa concordância entre as curvas calculadas (equações^{31 e 32}) e os dados experimentais. Entretanto, para o emissor Bis-An-Do, os dados experimentais referentes à supressão de fluorescência pelo íon Cl^- , somente se comportam de acordo com a previsão até uma concentração de cerca de 40 mM de sal, havendo um desvio

TABELA 03. Dados referentes a Tempo de vida e K_{SV}^0 (constante de Stern-Volmer para $\mu=0$) para os fluoressores An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do.

FLUORESSOR	An-Et	Bis-An-3	Bis-An-Do
SUPRESSOR	$\tau_f^0 = 8,5 \pm 0,5 \text{ ns}$	$\tau_f^0 = 4,5 \pm 0,5 \text{ ns}$	$\tau_f^0 = 8,5 \pm 0,5 \text{ ns}$
	$K_{SV}^0, \text{ m}^{-1}$	$K_{SV}^0, \text{ m}^{-1}$	$K_{SV}^0, \text{ m}^{-1}$
Cl^-	0,60	1,8	3
$\text{SO}_4^{=}$	3,5	21	-
$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	2,2	23	-
DP^+	50	20	37

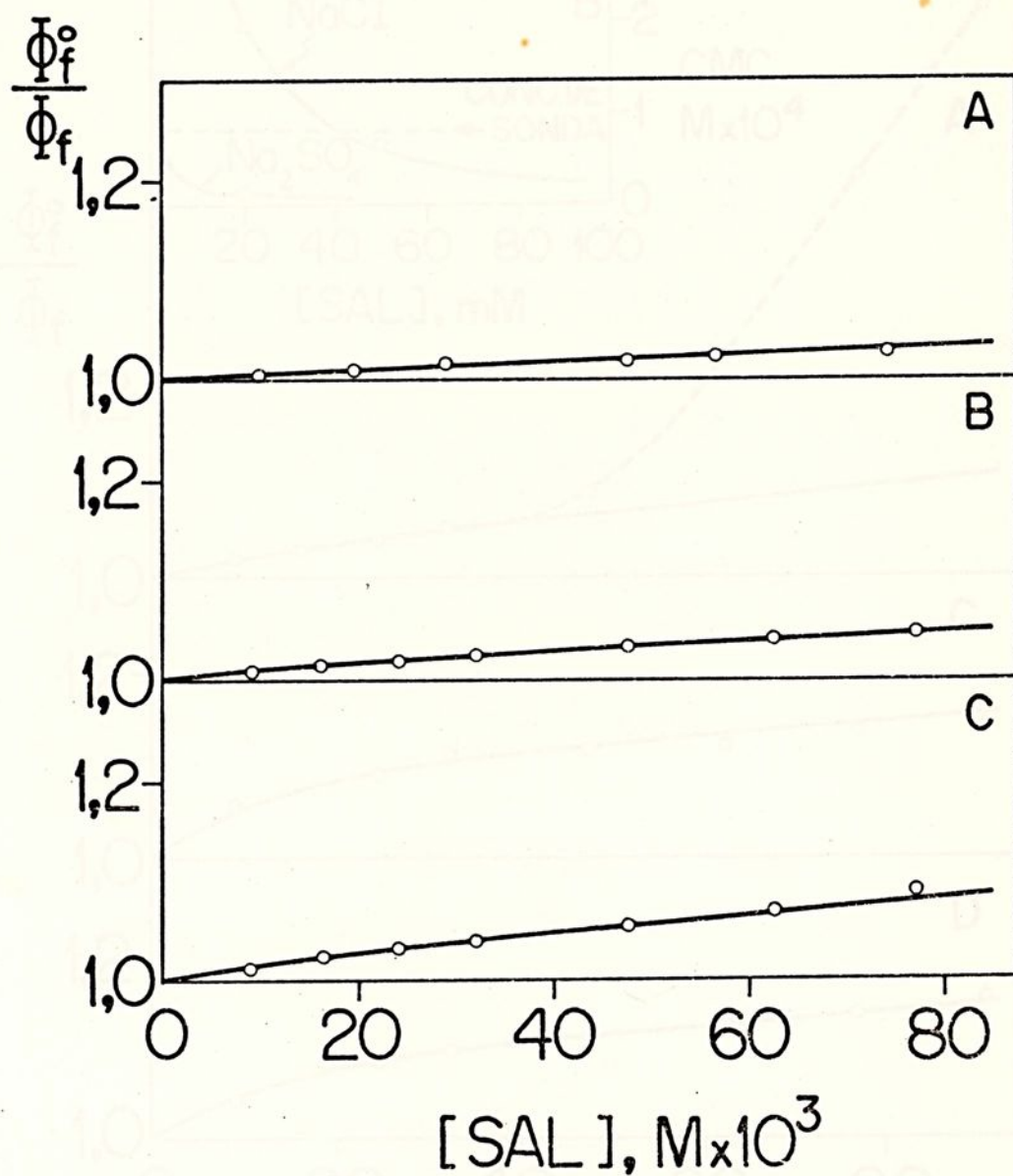


Figura 2. Supressão da fluorescência de An-Et por NaCl (A), $K_2C_2O_4$ (B) e Na_2SO_4 (C). As curvas são calculadas.

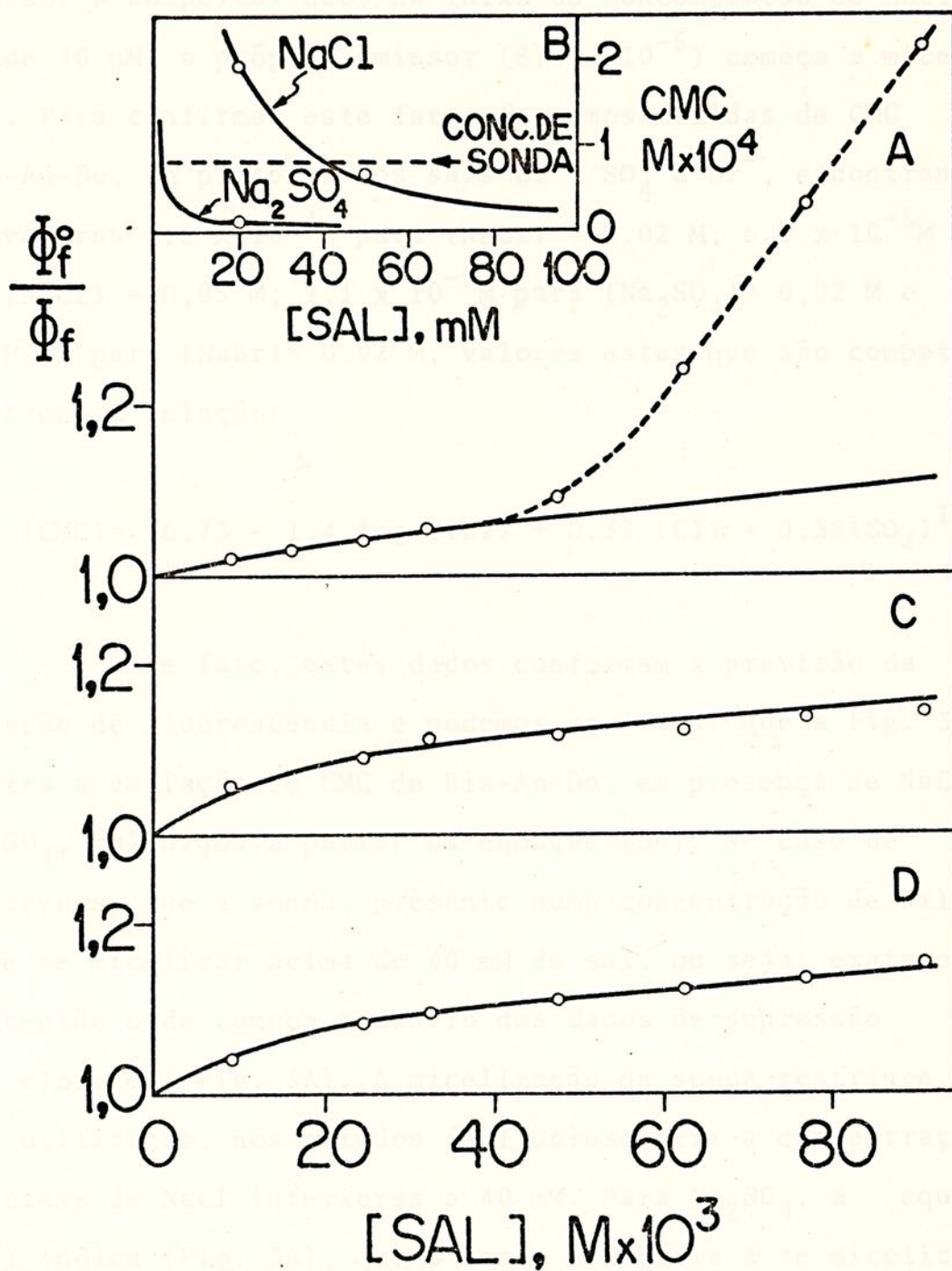


Figura 3. Supressão da fluorescência de Bis-An-Do por NaCl (A) e correlação de (sal) com CMC(B). Supressão de Bis-An-3 por $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (C) e Na_2SO_4 (D).

acima desta concentração (Fig.3 curva A).

Este desvio do comportamento, aliado ao fato de que os emissores possuem uma estrutura de anfifílico, induziram-nos a suspeitar que, na faixa de concentração de NaCl acima de 40 mM, o próprio emissor ($8,0 \times 10^{-5}$) começa a micelizar. Para confirmar este fato efetuamos medidas de CMC de Bis-An-Do, em presença dos sais Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$ e Br^- , encontrando os valores $1,9 \times 10^{-4}\text{M}$ para $(\text{NaCl}) = 0,02\text{ M}$; $6,6 \times 10^{-5}\text{M}$ para $(\text{NaCl}) = 0,05\text{ M}$; $1,1 \times 10^{-5}\text{M}$ para $(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,02\text{ M}$ e $4,4 \times 10^{-5}\text{M}$ para $(\text{NaBr}) = 0,02\text{ M}$, valores estes que são compatíveis com a relação:

$$\log (\text{CMC}) = -6,73 - 1,4 \log ((\text{Br}) + 0,32 (\text{Cl}) + 0,38(\text{SO}_4)^{1/2}) \quad (34)$$

De fato, estes dados confirmam a previsão da supressão de fluorescência e podemos verificar que a Fig. 3A mostra a variação de CMC de Bis-An-Do, em presença de NaCl e Na_2SO_4 , calculada a partir da equação (34). No caso de NaCl observa-se que a sonda, presente numa concentração de $8 \times 10^{-5}\text{M}$, deve se micelizar acima de 40 mM do sal, ou seja, exatamente na região onde começa o desvio dos dados de supressão pelo íon cloreto (Fig. 3A). A micelização da sonda restringe a sua utilização, nos estudos de fluorescência a concentrações iniciais de NaCl inferiores a 40 mM. Para Na_2SO_4 , a equação (34) indica (Fig. 3A), que a sonda começaria a se micelizar em concentrações acima de $1,2 \times 10^{-3}\text{ M}$ de sal, uma concentração tão baixa, que inviabilizaria qualquer estudo mais detalhado desta sonda em presença de Na_2SO_4 . Inferimos o mesmo tipo de comportamento, com relação à micelização induzida pelo íon oxalato, pois a supressão de fluorescência pelos sais Na_2SO_4 e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é correspondente.

Em vista disto, foi necessário restringir os estudos de supressão desta sonda a soluções dos detergentes HPCl e $(HP)_2SO_4$, contendo concentrações relativamente baixas de NaCl (0,020 M).

III.4. SUPRESSÃO DA FLUORESCÊNCIA DE An-Et POR DPCl EM PRESENÇA DE Na_2SO_4 ou $K_2C_2O_4$ E DE Bis-An-Do POR DPCl EM PRESENÇA DE NaCl.

A baixa CMC dos detergentes hexadecil piridínicos' (HPCl $0,34 \times 10^{-3} M$ a 0,04 M de NaCl) e os tempos de vida relativamente curtos de An-Et ($8,5 \pm 0,5$ ns) e Bis-An-Do ($8,5 \pm 0,5$ ns), não nos permitiram um estudo de supressão dinâmica de fluorescência destes emissores pelo íon HP^+ . Procuramos o homólogo de HP^+ com número de carbono menor, mais próximo possível e com uma CMC conveniente. O homólogo que melhor se prestou para este trabalho foi o íon N-(n-dodecil) piridínio' (DP^+ ; a CMC do DP^+ é ca. $8 \times 10^{-3} M$ a 0,05 M de NaCl)⁶⁴.

Os dados experimentais para supressão de fluorescência de An-Et por DPCl, em presença de Na_2SO_4 (Tabela 4) e $K_2C_2O_4$ (Tabela 5), constituem as Figuras 4 e 5 e os dados para Bis-An-Do, em presença de NaCl (Tabela 6 da Figura 6). O tratamento matemático é o mesmo utilizado para a supressão por sais, ligeiramente modificado, pois o meio está acrescido de uma nova espécie supressora, o cátion N-(n-dodecil) piridínio (DP^+). A equação utilizada na simulação das curvas das figuras 4, 5 e 6 é:

$$\frac{\phi_f'}{\phi_f} = \frac{1 + K_{sv}(CI) (CI_{Ad}') + K_{sv}(Cl) (DPCl) + K_{sv(m)} (DPCl)}{1 + K_{sv}'(CI) (CI_{Ad}^o)} \quad (35)$$

TABELA 04. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por DPCl em Presença de Na_2SO_4 .

V_T	C_T	Φ_f' / Φ_f				
		$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$
		0mM	5mM	10mM	15mM	20mM
ml	$\text{M} \times 10^4$					
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,004	5,33	1,027	1,023	1,033	1,038	1,038
3,008	10,64	1,058	1,061	1,067	1,077	1,074
3,012	15,94	1,083	1,103	1,098	1,115	1,109
3,016	21,22	1,121	1,134	1,140	1,154	1,154
3,020	26,49	1,152	1,174	1,179	1,186	1,185
3,025	33,06	1,194	1,208	1,220	1,230	1,231
3,030	39,60	1,248	1,259	1,273	1,276	1,284
3,035	46,13	1,302	1,306	1,316	1,333	1,338
3,040	52,63	1,347	1,347	1,367	1,389	1,388

TABELA 05. Dados Referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por DPCl em Presença de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

		ϕ_f'/ϕ_f				
V_T	C_T	$(C_2O_4)_I$	$(C_2O_4)_I$	$(C_2O_4)_I$	$(C_2O_4)_I$	$(C_2O_4)_I$
ml	$M \times 10^4$	0mm	5mM	10mM	15mM	20mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,004	5,33	1,029	1,031	1,032	1,042	1,033
3,008	10,64	1,064	1,066	1,074	1,071	1,069
3,012	15,94	1,096	1,100	1,111	1,118	1,110
3,016	21,22	1,133	1,140	1,144	1,155	1,149
3,020	26,49	1,163	1,173	1,183	1,197	1,179
3,025	33,06	1,200	1,216	1,231	1,253	1,232
3,030	39,60	1,248	1,258	1,274	1,297	1,283
3,035	46,13	1,302	1,305	1,336	1,341	1,336
3,040	52,63	1,347	1,357	1,386	1,395	1,389

TABELA 06. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por DPCl em Presença de NaCl.

		ϕ_f'/ϕ_f				
V_T	C_T	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$
ml	$M \times 10^4$	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,004	5,33	1,029	1,038	1,036	1,034	1,042
3,008	10,64	1,061	1,064	1,066	1,062	1,068
3,012	15,94	1,084	1,085	1,093	1,084	1,123
3,016	21,22	1,113	1,114	1,121	1,125	1,133
3,020	26,49	1,130	1,142	1,159	1,152	1,173
3,025	33,06	1,164	1,181	1,191	1,191	1,216
3,030	39,60	1,196	1,215	1,235	1,236	1,260
3,035	46,13	1,241	1,262	1,280	1,284	1,325
3,040	52,63	1,273	1,294	1,325	1,325	1,388

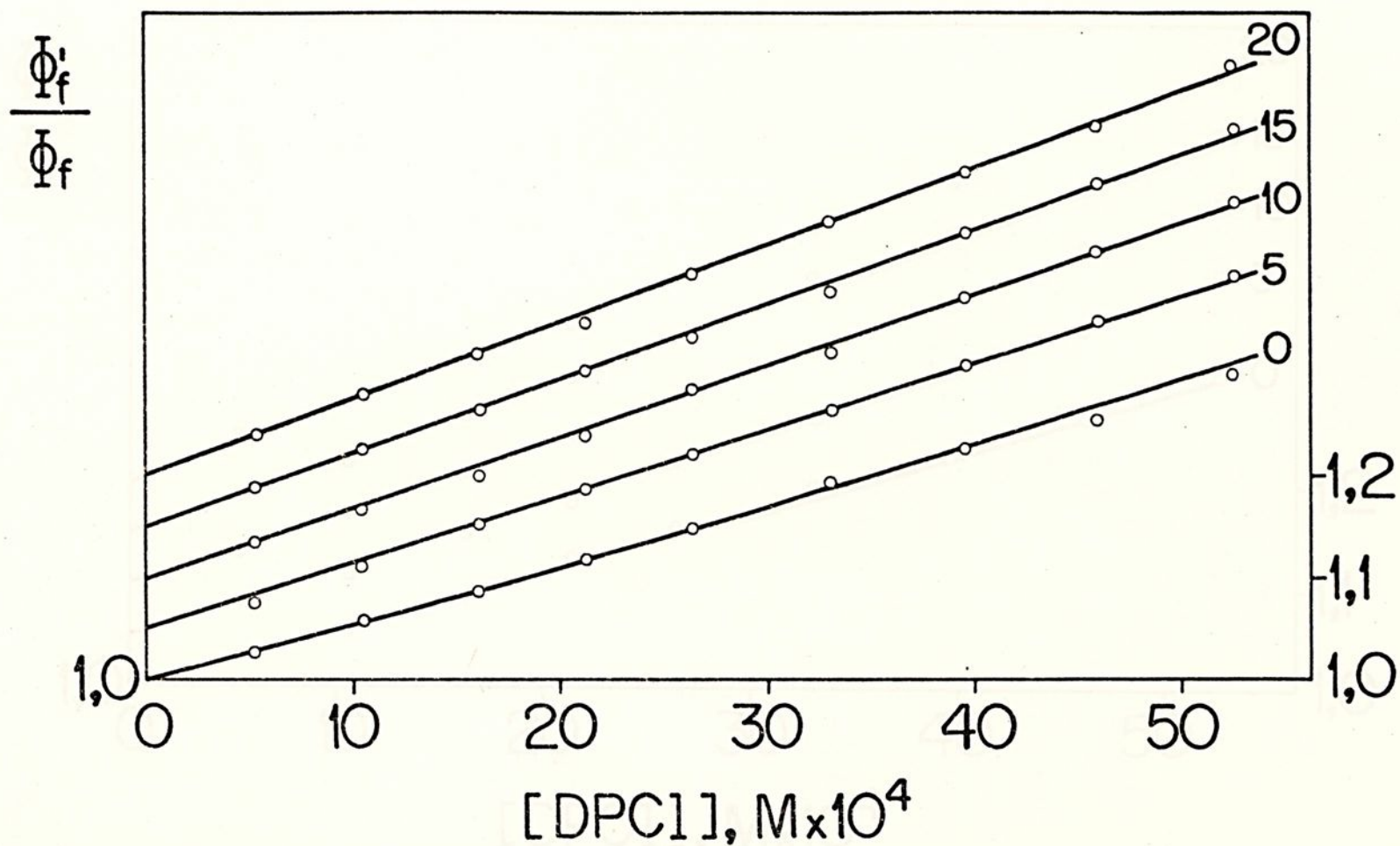


Figura 4. Supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5}M$) por DPCl em presença de Na_2SO_4 (dados da tabela 04). A concentração inicial de Na_2SO_4 (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

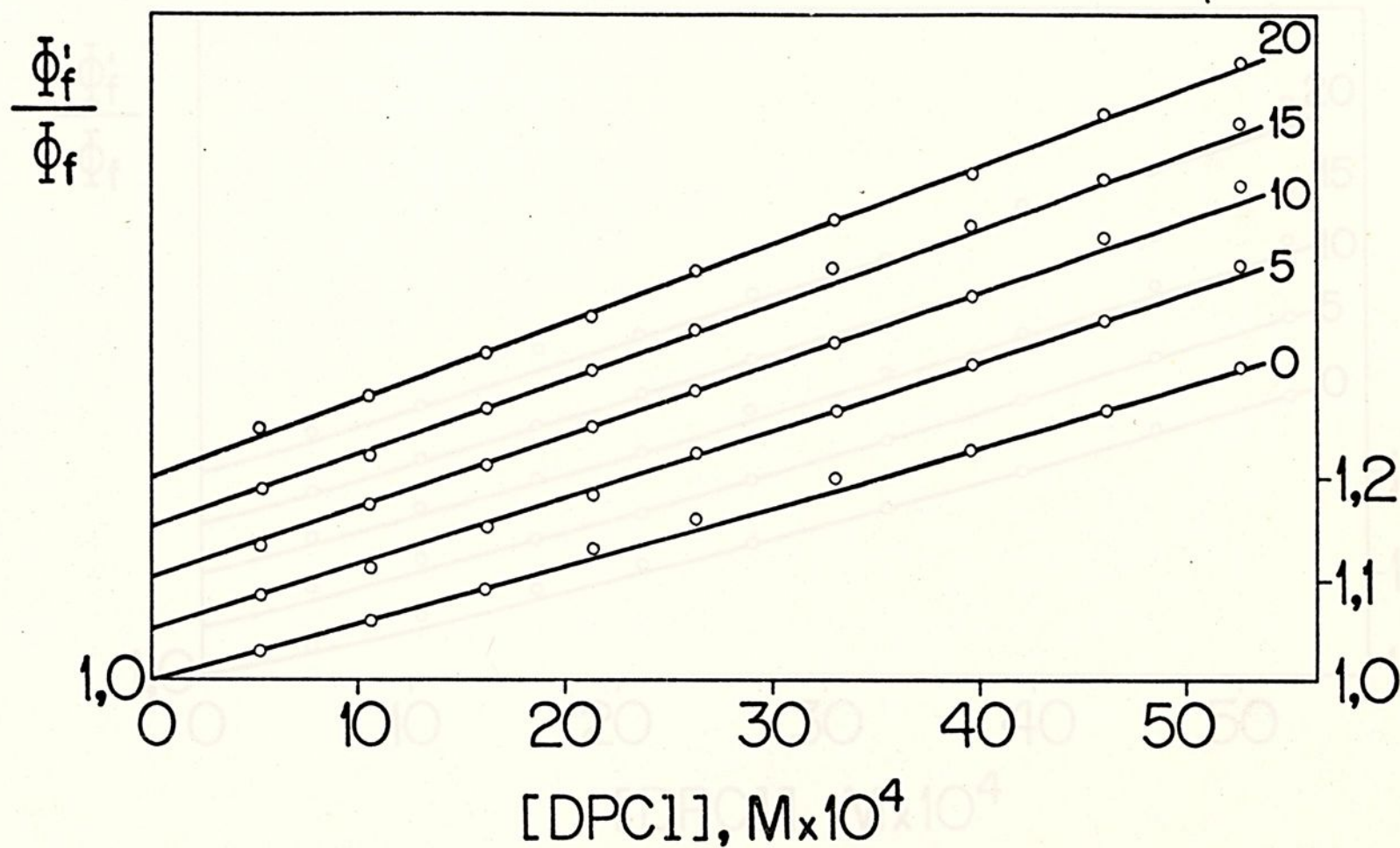


Figura 5. Supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5}M$) por DPC1 em presença ' de $K_2C_2O_4$ (dados da tabela 05). A concentração inicial de $K_2C_2O_4$ (mM) ' está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

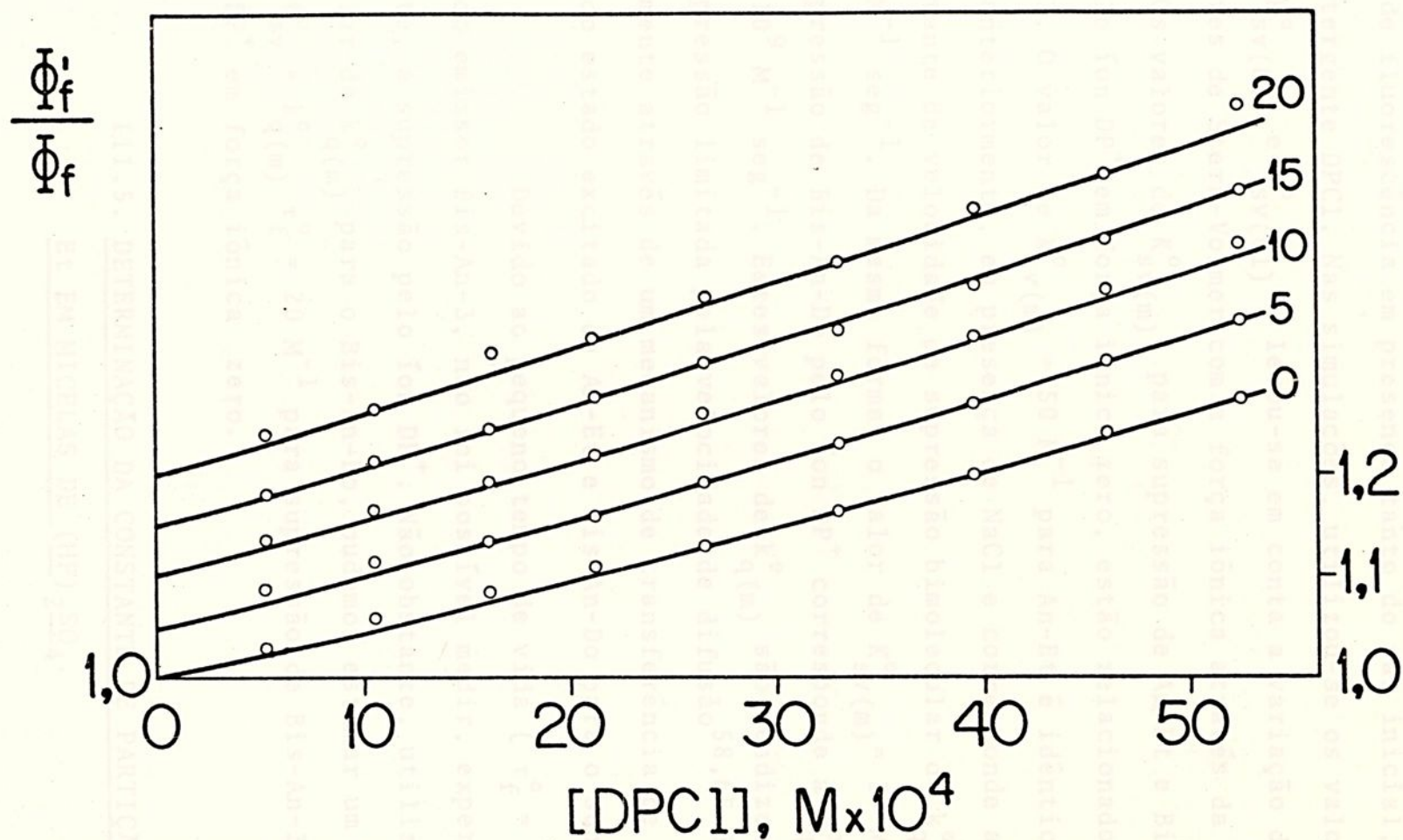


Figura 6. Supressão da fluorescência de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5}M$) por DPC1 em presença de NaCl (dados da tabela 06). A concentração inicial de NaCl (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

onde ϕ_f' é o rendimento quântico de fluorescência do emissor em presença do sal inicial (CI_{Ad}), na ausência do detergente' ($\phi_f' = \phi_f^0$ em ausência de sal) e ϕ_f é o rendimento quântico de fluorescência em presença tanto do sal inicial, como de detergente DPCl. Nas simulações, utilizou-se os valores de $K_{sv}^0(CI)$ e $K_{sv}^0(Cl)$ e levou-se em conta a variação das constantes de Stern-Volmer com a força iônica através da equação (32). Os valores de $K_{sv(m)}^0$, para supressão de An-Et e Bis-An-Do pelo íon DP^+ em força iônica zero, estão relacionados na Tabela 3: O valor de $K_{sv(m)}^0 = 50 \text{ M}^{-1}$ para An-Et é idêntico ao obtido anteriormente, em presença de NaCl e corresponde a uma constante de velocidade de supressão bimolecular de $k_{q(m)}^0 = 6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Da mesma forma, o valor de $K_{sv(m)}^0 = 37 \text{ M}^{-1}$ para supressão de Bis-An-Do pelo íon DP^+ corresponde a $k_{q(m)}^0 = 4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Estes valores de $k_{q(m)}^0$ são condizentes com supressão limitada pela velocidade de difusão^{58,65-69}, provavelmente através de um mecanismo de transferência de elétron⁷⁰⁻⁷², do estado excitado de An-Et e Bis-An-Do para o supressor DP^+ .

Devido ao pequeno tempo de vida ($\tau_f^0 = 4,5 \pm 0,5 \text{ ns}$) do emissor Bis-An-3, não foi possível medir, experimentalmente, a supressão pelo íon DP^+ . Não obstante, utilizando o valor de $k_{q(m)}^0$ para o Bis-An-Do, pudemos estimar um valor de $K_{sv}^0 = k_{q(m)}^0 \tau_f^0 \approx 20 \text{ M}^{-1}$ para supressão de Bis-An-3 pelo íon DP^+ em força iônica zero.

III.5. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE PARTIÇÃO K_s DE An-Et EM MICELAS DE $(HP)_2SO_4$.

Um método simples para se obter K_s é através de medidas de supressão da emissão de uma espécie localizada, exclusivamente, na fase aquosa intermicelar³⁹. Na ausência de

detergente, a supressão obedece à equação de Stern-Volmer:

$$\frac{\phi'_{em}}{\phi_{em}} = 1 + K_{sv} S_f \quad (36)$$

onde ϕ'_{em} e ϕ^o_{em} são os rendimentos quânticos da emissão na presença e ausência de uma concentração total de supressor e K_{sv} é a constante de Stern-Volmer. Em presença de detergente, o comportamento da supressão depende somente da concentração do supressor livre na fase aquosa (S_f).

$$\frac{\phi^o_{em}}{\phi_{em}} = 1 + K_{sv(s)} S_f \quad (37)$$

Uma vez que $S_t = S_f + S_b$, podemos usar os dados de supressão da emissão para calcular K_s através da equação:

$$\frac{S_t}{S_f} = K_s (C_d + S_b) + 1 \quad (38)$$

Vários fatores apontam para o íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, como uma sonda emissora quase ideal para este tipo de estudo. Entre estes podemos destacar: não é incorporado por micelas de N-(n-hexadecil) piridínio^{44,73,74}, e sua emissão não é suprimida pelo íon HP^+ do detergente^{70-72,74} e pelos sais empregados¹⁶, em presença de um pseudomonômero^{23,24} An-Et.

Além disso derivados de antraceno⁷⁵ também suprimem a emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (provavelmente por transferência de energia de excitação⁷⁵⁻⁷⁷). De fato já utilizamos esta técnica com $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, como emissor para estimar valores de K_s para incorporação de An-Et em micelas de HPCl, HPBr e HPNO_3 , em diferentes concentrações de NaCl, KBr e KNO_3 ^{23,24}.

TABELA 07. Valores de K_{sv} e K_s derivados da Supressão da Emissão de Ru (bipy) $_3^{2+}$ ($4 \times 10^{-5} M$, $30^\circ C$) por An-Et na Presença de (HP) $_2SO_4$ em Função da Concentração de (Na $_2SO_4$).

(Na $_2SO_4$), mM	K_{sv}, M^{-1}	K_s, M^{-1}
20	1,000	56
30	1,060	52
40	1,070	50
50	1,070	45
60	1,080	40
80	1,150	35

Figura 7. Supressão da emissão do íon Ru(bipy) $_3^{2+}$ por An-Et a $30^\circ C$, em presença de (HP) $_2SO_4$ e Na $_2SO_4$. (A) supressão por An-Et na ausência de (HP) $_2SO_4$. (B) efeito da adição subsequente de (HP) $_2SO_4$.

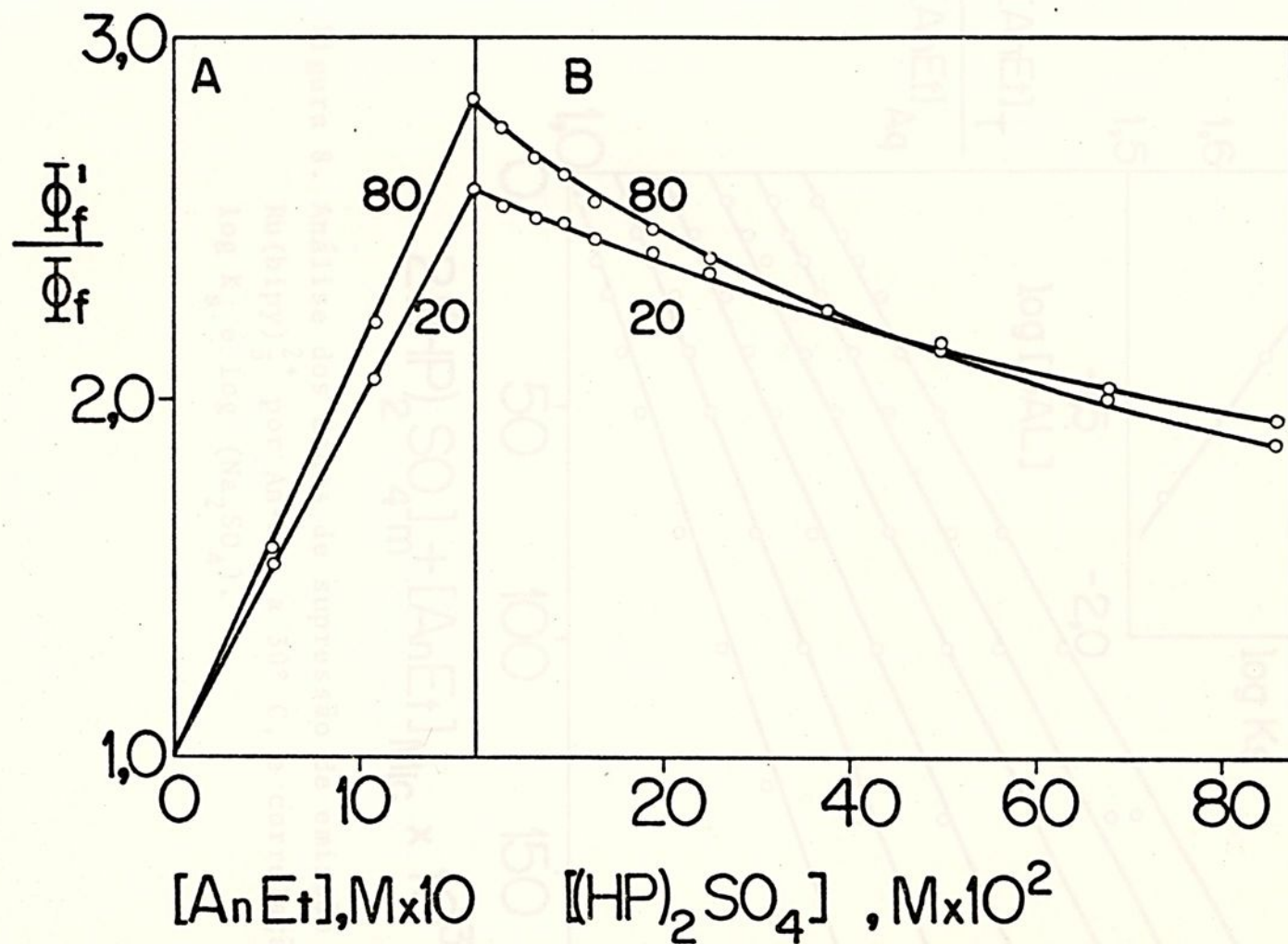


Figura 7. Supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ por An-Et a 30°C, em presença de $(HP)_2SO_4$ e Na_2SO_4 . (A) supressão por An-Et na ausência de $(HP)_2SO_4$. (B) efeito da adição subsequente de $(HP)_2SO_4$.

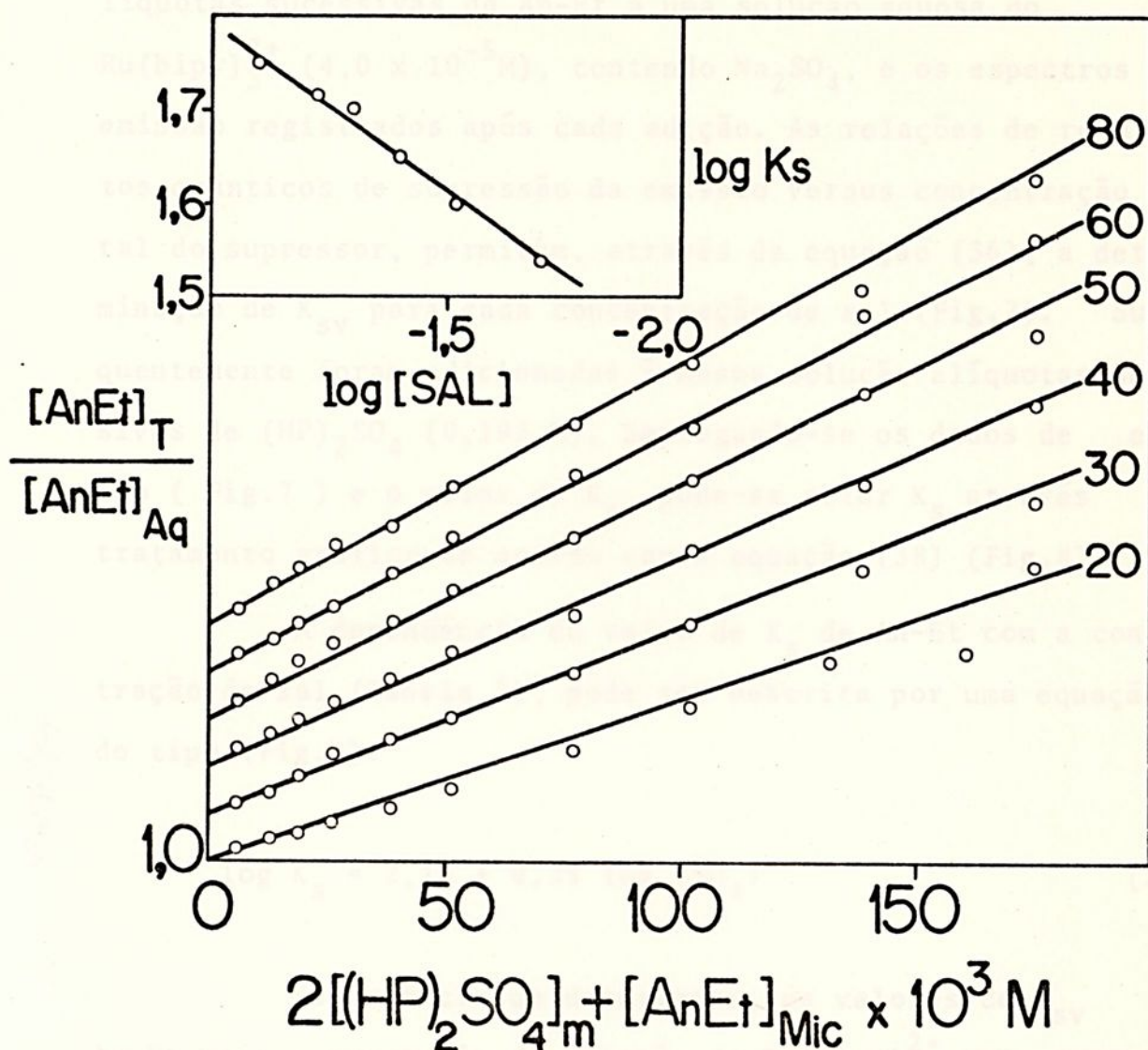


Figura 8. Análise dos dados de supressão de emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ por An-Et, a 30° C, e correlação entre $\log K_s$ e $\log (\text{Na}_2\text{SO}_4)$.

Presentemente, utilizamos este método para a determinação de K_s para incorporação de An-Et em micelas de $(HP)_2SO_4$ na presença de Na_2SO_4 . Inicialmente, foram adicionadas a líquotas sucessivas de An-Et a uma solução aquosa do ion $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($4,0 \times 10^{-5}M$), contendo Na_2SO_4 , e os espectros de emissão registrados após cada adição. As relações de rendimentos quânticos de supressão da emissão versus concentração total do supressor, permitem, através da equação (36), a determinação de K_{sv} para cada concentração de sal (Fig.7). Subse^uquentemente foram adicionadas à mesma solução alíquotas suces^usivas de $(HP)_2SO_4$ (0,192 M). Empregando-se os dados de emissão (Fig.7) e o valor de K_{sv} pode-se obter K_s através de tratamento gráfico de acordo com a equação (38) (Fig.8).

A dependência do valor de K_s de An-Et com a concen^utração de sal (Tabela 7), pode ser descrita por uma equação 'do tipo (Fig.8):

$$\log K_s = 2,14 + 0,35 \log (SO_4) \quad (39)$$

Na ausência de detergente, os valores de K_{sv} de An-Et para a supressão de emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ pelo supres^usor, apresentam a esperada dependência da força iônica, aumen^utando de $1.000 \pm 50 M^{-1}$ a $0,020 M$ de Na_2SO_4 inicial, para $1.150 \pm 50 M^{-1}$ a $0,080 M$ de Na_2SO_4 (Tabela 7).

III.6. SUPRESSÃO DA FLUORESCÊNCIA DE An-Et, Bis-An-3 E Bis-An-Do EM PRESENÇA DE MICELAS DE CLORETO E SULFATO DE N-(n-HEXADECIL) PIRIDÍNIO.

Em presença de micelas de HPCl e $(HP)_2SO_4$, os espectros de absorção dos emissores An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do,



apresentam um pequeno deslocamento (ca. 2 nm para o vermelho, na região da transição $S_0 \rightarrow S_1$, a alta concentração de detergente e sal adicionado) relativo à fase aquosa, indicando incorporação das sondas na fase micelar. Uma série de pontos isosbéticos (350, 357, 368, 377 e 388 nm) é mantida sobre toda a faixa das concentrações de sais de 0-80 mM. O ponto isosbético em 357 nm foi o comprimento de onda escolhido, para a excitação da fluorescência destas sondas anfifílicas. Neste comprimento de onda (357 nm), os coeficientes de extinção na fase micelar (ϵ_M) e aquosa (ϵ_A) são iguais ($3.600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para An-Et e Bis-An-Do e $5.700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para Bis-An-3). Os espectros de absorção mostraram ainda que tanto os detergentes, como os sais, não absorvem nesta região. Ao contrário dos espectros de absorção, os de fluorescência das sondas An-Et, Bis-An-3 e Bis-An-Do não apresentam nenhum deslocamento, quando da adição de detergente e sal. Esta ausência de efeito sobre a emissão da fluorescência, está de acordo com o modelo fotofísico, que pressupõe que a fluorescência se origina exclusivamente dos emissores que se encontram na fase aquosa.

Escolhido o comprimento de onda de excitação (357 nm) e comprovada a ausência de absorção competitiva, realizamos o estudo do comportamento da supressão dos emissores em função de concentração de detergente N-(n-hexadecil) piridí - nio e de sal adicionado.

A supressão da emissão da sonda monovalente An-Et foi estudada, em função da concentração do detergente monovalente HPCl, em presença de dois sais com contraíons divalentes, ou seja Na_2SO_4 (Tabela 8) e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Tabela 9). A supressão de An-Et foi investigada, também, em função da concentração do detergente mono-divalente $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em presença de NaCl

(Tabela 10), Na_2SO_4 (Tabela 11) e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Tabela 12). O comportamento da fluorescência do emissor dicatiônico Bis-An-3 ' foi estudado, em solução micelar de HPCl contendo NaCl (Tabela 13), Na_2SO_4 (Tabela 14) e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Tabela 15). Tentativas ' de estudar a supressão desta sonda, em solução micelar de $(\text{HP})_2\text{SO}_4$, foram frustradas pela eficiente incorporação da sonda na fase micelar (alta eficiência de supressão). Finalmente, a supressão da fluorescência do emissor dicatiônico, Bis-An-Do, foi investigada em soluções micelares de HPCl (Tabela 16) e $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ (Tabela 17) contendo NaCl.

TABELA 08. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por HPCl em presença de Na_2SO_4 .

V_T	C_T	ϕ_f' / ϕ_f									
		$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$
ml	$\text{M} \times 10^4$	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM	30mM	40mM	50mM	60mM	80mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,33	1,009	1,022	1,004	1,005	-	-	-	-	-	-
3,005	6,66	1,038	1,040	1,023	1,015	1,051	1,028	1,039	1,018	1,030	1,058
3,0075	9,98	1,048	1,049	1,036	1,044	-	-	-	-	-	-
3,010	13,29	1,051	1,062	1,045	1,049	1,073	1,059	1,108	1,048	1,093	1,089
3,0125	16,60	1,057	1,077	1,060	1,068	1,098	-	-	-	-	-
3,015	19,90	1,067	1,115	1,073	1,082	1,119	-	-	-	-	-
3,020	24,49	1,067	1,136	1,100	1,106	1,141	1,128	1,147	1,134	1,161	1,149
3,030	39,60	1,068	1,176	1,149	1,166	1,199	-	-	-	-	-
3,035	46,10	-	-	-	-	-	1,228	1,251	1,237	1,296	1,268
3,040	52,63	1,085	1,212	1,196	1,216	1,263	-	-	-	-	-
3,050	65,57	1,098	1,255	1,244	1,262	1,335	1,337	1,365	1,349	1,436	1,450
3,075	97,56	1,131	1,348	1,368	1,408	1,483	1,502	1,548	1,561	1,658	1,704
3,100	129,03	1,173	1,434	1,479	1,542	1,632	1,705	1,741	1,771	1,886	1,879
3,125	160,00	1,241	1,523	1,611	1,695	1,802	1,874	1,936	1,978	2,124	2,093
3,150	190,48	1,302	1,577	1,712	1,838	1,975	2,061	2,156	2,200	2,382	2,330
3,175	220,47	1,374	1,733	1,854	1,993	2,132	2,269	2,369	2,431	2,632	2,565
3,200	250,00	1,456	1,851	1,963	2,145	2,327	-	-	-	-	-
3,225	279,07	1,543	1,947	2,081	2,287	2,484	-	-	-	-	-
3,250	307,77	1,617	2,063	2,239	2,448	2,701	-	-	-	-	-
3,300	363,64	1,815	2,312	2,483	2,776	3,013	-	-	-	-	-

TABELA 09. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por HPCl em Presença de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

V_T	C_T	ϕ'_f/ϕ_f									
		$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$
ml	$\text{M} \times 10^4$	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM	30mM	40mM	50mM	60mM	80mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,33	1,004	1,006	1,006	1,012	1,011	-	-	-	-	-
3,005	6,66	1,027	1,015	1,026	1,039	1,034	1,036	1,043	1,062	1,039	1,046
3,0075	9,98	1,046	1,033	1,038	1,058	1,044	-	-	-	-	-
3,010	13,29	1,048	1,044	1,062	1,071	1,071	1,073	1,092	1,119	1,096	1,098
3,0125	16,60	1,051	1,057	1,064	1,088	1,096	-	-	-	-	-
3,015	19,90	1,060	1,074	1,086	1,118	1,116	-	-	-	-	-
3,020	24,49	1,062	1,094	1,113	1,148	1,152	1,150	1,174	1,214	1,191	1,195
3,030	39,60	1,074	1,140	1,165	1,211	1,221	-	-	-	-	-
3,035	46,10	-	-	-	-	-	1,207	1,305	1,345	1,337	1,354
3,040	52,63	1,077	1,180	1,222	1,279	1,296	-	-	-	-	-
3,050	65,57	1,096	1,224	1,279	1,344	1,367	1,405	1,439	1,475	1,481	1,516
3,075	97,56	1,135	1,325	1,411	1,513	1,564	1,635	1,667	1,740	1,731	1,777
3,100	129,03	1,196	1,413	1,555	1,671	1,758	1,859	1,904	1,985	2,004	2,049
3,125	160,00	1,260	1,498	1,688	1,845	1,942	2,079	2,140	2,249	2,256	2,332
3,150	190,48	1,328	1,587	1,826	2,015	2,157	2,251	2,393	2,509	2,532	2,646
3,175	220,47	1,404	1,691	1,943	2,173	2,365	2,507	2,639	2,771	2,825	2,930
3,200	250,00	1,489	1,802	2,113	2,353	2,560	-	-	-	-	-
3,225	279,07	1,593	1,914	2,216	2,523	2,790	-	-	-	-	-
3,250	307,77	1,677	2,035	2,359	2,696	3,006	-	-	-	-	-
3,300	363,64	1,871	2,230	2,654	3,055	3,305	-	-	-	-	-

TABELA 10. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em Presença de NaCl.

ϕ_f'/ϕ_f											
V_T	C_T	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$	$(\text{Cl})_I$
ml	$\text{M} \times 10^4$	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM	30mM	40mM	50mM	60mM	80mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,14	1,015	1,006	1,011	1,017	1,012	-	-	-	-	-
3,005	5,69	1,032	1,024	1,035	1,044	1,037	1,043	1,049	1,055	1,067	1,085
3,0075	8,53	1,042	1,035	1,051	1,065	1,059	-	-	-	-	-
3,010	11,36	1,056	1,052	1,067	1,080	1,077	1,088	1,107	1,116	1,136	1,155
3,0125	14,19	1,072	1,075	1,084	1,100	1,099	-	-	-	-	-
3,015	17,02	1,082	1,082	1,103	1,127	1,126	-	-	-	-	-
3,020	22,65	1,118	1,109	1,135	1,167	1,168	1,232	1,207	1,243	1,285	1,329
3,030	33,86	1,186	1,183	1,215	1,250	1,269	-	-	-	-	-
3,035	39,44	-	-	-	-	-	1,361	1,403	1,451	1,501	1,591
3,040	45,00	1,257	1,265	1,307	1,355	1,367	-	-	-	-	-
3,050	56,07	1,341	1,357	1,391	1,448	1,462	1,522	1,591	1,652	1,727	1,831
3,075	83,42	1,562	1,587	1,633	1,702	1,723	1,813	1,899	2,004	2,097	2,272
3,100	110,33	1,802	1,844	1,876	1,980	2,023	2,139	2,254	2,362	2,477	2,708
3,125	136,80	2,068	2,093	2,161	2,256	2,324	2,465	2,590	2,733	2,903	3,150
3,150	162,86	2,336	2,389	2,453	2,559	2,632	2,820	2,965	3,144	3,318	3,635
3,175	188,50	2,630	2,688	2,723	2,887	2,960	3,172	3,357	3,588	3,701	4,073
3,200	213,75	2,934	2,994	3,029	3,233	3,286	-	-	-	-	-
3,225	238,60	3,249	3,308	3,388	3,553	3,665	-	-	-	-	-
3,250	263,08	3,612	3,638	3,694	3,927	4,004	-	-	-	-	-

TABELA 11. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em Presença de Na_2SO_4 .

V_T	C_T	ϕ_f'/ϕ_f									
		$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$
		0mM	5mM	10mM	15mM	20mM	30mM	40mM	50mM	60mM	80mM
ml	$\text{M} \times 10^4$										
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,14	1,017	1,003	1,007	1,013	1,002	-	-	-	-	-
3,005	5,69	1,035	1,031	1,044	1,046	1,050	1,067	1,069	1,085	1,080	1,072
3,0075	8,53	1,046	1,041	1,067	1,061	1,064	-	-	-	-	-
3,010	11,36	1,054	1,055	1,092	1,082	1,093	1,130	1,137	1,104	1,146	1,162
3,0125	14,19	1,086	1,083	1,116	1,105	1,122	-	-	-	-	-
3,015	17,02	1,091	1,095	1,129	1,140	1,150	-	-	-	-	-
3,020	22,65	1,121	1,130	1,177	1,176	1,207	1,237	1,250	1,271	1,285	1,292
3,030	33,86	1,216	1,199	1,267	1,265	1,310	-	-	-	-	-
3,035	39,44	-	-	-	-	-	1,436	1,431	1,469	1,485	1,514
3,040	45,00	1,269	1,295	1,365	1,377	1,389	-	-	-	-	-
3,050	56,07	1,352	1,376	1,450	1,466	1,510	1,595	1,613	1,665	1,675	1,723
3,075	83,42	1,571	1,603	1,699	1,685	1,775	1,894	1,927	2,000	2,060	2,128
3,100	110,33	1,820	1,837	1,943	1,960	2,056	2,201	2,262	2,369	2,424	2,531
3,125	136,80	2,074	2,095	2,220	2,237	2,355	2,538	2,568	2,726	2,800	2,901
3,150	162,86	2,333	2,364	2,493	2,520	2,654	2,855	2,932	3,143	3,198	3,360
3,175	188,50	2,630	2,665	2,819	2,825	2,971	3,228	3,276	3,554	3,598	3,800
3,200	213,75	2,920	2,955	3,115	3,138	3,301	-	-	-	-	-
3,225	238,60	3,271	3,242	3,442	3,463	3,626	-	-	-	-	-
3,250	263,08	3,552	3,520	3,714	3,754	3,925	-	-	-	-	-
3,300	310,91	4,250	4,149	4,285	4,332	4,515	-	-	-	-	-

TABELA 12. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em Presença de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

V_T	C_T	ϕ_f'/ϕ_f									
		$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$
		0mM	5mM	10mM	15mM	20mM	30mM	40mM	50mM	60mM	80mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,14	1,002	1,017	1,016	1,013	1,010	-	-	-	-	-
3,005	5,69	1,014	1,045	1,056	1,054	1,056	1,070	1,074	1,069	1,080	1,083
3,0075	8,53	1,029	1,063	1,079	1,082	1,082	-	-	-	-	-
3,010	11,36	1,040	1,082	1,099	1,110	1,114	1,149	1,147	1,143	1,151	1,168
3,0125	14,19	1,051	1,100	1,127	1,133	1,142	-	-	-	-	-
3,015	17,02	1,062	1,116	1,146	1,162	1,173	-	-	-	-	-
3,020	22,65	1,086	1,154	1,194	1,221	1,229	1,244	1,277	1,283	1,310	1,338
3,030	33,86	1,155	1,227	1,280	1,330	1,332	-	-	-	-	-
3,035	39,44	-	-	-	-	-	1,436	1,479	1,500	1,540	1,602
3,040	45,00	1,223	1,308	1,371	1,446	1,443	-	-	-	-	-
3,050	56,07	1,304	1,397	1,458	1,551	1,553	1,621	1,678	1,709	1,772	1,847
3,075	83,42	1,517	1,617	1,698	1,829	1,860	1,947	2,043	2,099	2,170	2,295
3,100	110,33	1,751	1,880	1,956	2,117	2,182	2,270	2,376	2,460	2,567	2,737
3,125	136,80	2,004	2,150	2,220	2,398	2,499	2,582	2,720	2,806	2,984	3,057
3,150	162,86	2,276	2,430	2,521	2,686	2,784	2,912	3,048	3,211	3,363	3,618
3,175	188,50	2,536	2,730	2,814	3,032	3,061	3,247	3,322	3,598	3,805	4,146
3,200	213,75	2,845	3,047	3,123	3,357	3,448	-	-	-	-	-
3,225	238,60	3,155	3,411	3,520	3,730	3,820	-	-	-	-	-
3,250	263,08	3,476	3,753	3,872	4,087	4,191	-	-	-	-	-
3,300	310,91	4,157	4,278	4,427	4,662	4,991	-	-	-	-	-
3,350	357,31	4,878	4,821	5,006	5,322	5,602	-	-	-	-	-

TABELA 13. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por HPCl (0,4 M) em Presença de NaCl.

		ϕ_f'/ϕ_f				
V_T	C_T	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$
ml	$M \times 10^4$	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,66	1,015	1,032	1,054	1,074	1,126
3,005	6,66	1,029	1,073	1,183	1,332	1,458
3,0075	9,98	1,036	1,125	1,274	1,489	1,669
3,010	13,29	1,048	1,188	1,379	1,645	1,848
3,0125	16,60	1,061	1,216	1,466	1,759	2,082
3,015	19,90	1,072	1,291	1,581	1,889	-
3,020	24,49	1,087	1,398	1,758	-	-
3,030	39,04	1,127	1,607	-	-	-
3,040	53,63	1,197	1,820	-	-	-
3,050	65,57	1,296	1,980	-	-	-
3,075	97,56	1,583	-	-	-	-

TABELA 14. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 ($8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, 30°C) por HPCl (0,1 M) em presença de Na_2SO_4 .

ϕ'_f / ϕ_f					
V_T	C_T	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$	$(\text{SO}_4)_I$
ml	$\text{M} \times 10^4$	5mM	10mM	15mM	20mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000
3,001	1,66	1,014	1,016	1,010	1,020
3,005	2,49	1,090	1,195	1,264	1,308
3,0075	3,32	1,221	1,340	1,417	1,478
3,010	4,15	1,316	1,494	1,550	1,624
3,0125	4,96	1,419	1,583	1,700	1,759
3,015	6,62	1,485	1,693	1,789	-
3,020	9,90	1,688	1,857	-	-

TABELA 15. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-3 ($8,0 \times 10^{-5}$ M, 30°C) por HPCl (0,1 M) em presença de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

V_T	C_T	ϕ_f'/ϕ_f			
		$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_I$
	$\text{M} \times 10^4$	5mM	10mM	15mM	20mM
ml					
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000
3,0025	2,49	1,030	1,080	1,131	1,150
3,005	3,32	1,142	1,265	1,329	1,335
3,0075	4,15	1,235	1,419	1,479	1,524
3,010	4,96	1,355	1,544	1,623	1,679
3,0125	6,62	1,445	1,641	1,756	1,795
3,015	9,90	1,554	1,765	1,875	-
3,020	13,16	1,689	1,944	-	-

TABELA 16. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$, 30°C) por HPCl (0,1 M) em presença de NaCl.

V_T	C_T	ϕ_f' / ϕ_f				
		$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$
	ml	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM
	$\text{M} \times 10^4$					
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,005	1,66	1,004	1,035	1,070	1,211	1,420
3,0075	2,49	1,016	1,060	1,141	1,421	1,657
3,010	3,32	1,017	1,095	1,260	1,623	1,944
3,0125	4,15	1,018	1,115	1,360	1,789	-
3,015	4,96	1,029	1,169	1,463	1,965	-
3,020	6,62	1,038	1,247	1,642	-	-
3,030	9,90	1,057	1,443	2,052	-	-
3,040	13,16	1,094	1,637	-	-	-
3,050	16,39	1,131	1,840	-	-	-
3,075	24,39	1,219	-	-	-	-
3,100	32,26	1,320	-	-	-	-

TABELA 17. Dados referentes à Supressão da Fluorescência de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, 30°C) por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ ($0,04424 \text{ M}$) em Presença de NaCl.

		ϕ_f'/ϕ_f				
V_T	C_T	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$	$(Cl)_I$
ml	$M \times 10^5$	0mM	5mM	10mM	15mM	20mM
3,000	0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,005	7,36	1,008	1,040	1,043	1,138	1,250
3,0075	11,03	1,015	1,080	1,156	1,326	1,531
3,010	14,69	1,033	1,128	1,322	1,469	1,770
3,0125	18,35	1,088	1,220	1,413	1,706	-
3,015	22,00	1,143	1,319	1,552	-	-
3,020	29,29	1,261	1,508	-	-	-
3,030	43,80	1,549	-	-	-	-
3,040	58,21	1,875	-	-	-	-

IV. DISCUSSÃO

Nesta secção, pretendemos estabelecer uma relação teórica, para a dependência da constante de incorporação de um substrato carregado S de variáveis tais como, a carga do substrato (z_S), a carga do contraíon comum ao detergente (z_Y) e a carga dos contraíons não comuns (z_X) eventualmente presentes.

Supondo comportamento ideal, podemos escrever o potencial eletroquímico de S na Fase aquosa como:

$$\mu_{e1} = \mu^0 + RT \ln X_S + z_S F \Psi_{Aq} \quad (40)$$

onde μ^0 representa o potencial químico de S no estado padrão, X_S é a fração molar de S na fase aquosa e Ψ_{Aq} é o potencial elétrico efetivo (relativo à diluição infinita) no interior da fase aquosa. Definindo $\bar{\mu}^0$, $\bar{X}_S$ e $\bar{\Psi}_{mic}$ de forma análoga para S na fase micelar, podemos escrever para o potencial eletroquímico ($\bar{\mu}_{e1}$) de S na micela:

$$\bar{\mu}_{e1} = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{X}_S + z_S F \bar{\Psi}_{mic} \quad (41)$$

Em ambas as equações F é a constante de Faraday e RT a ener -

gia térmica disponível. Sendo, pois, condição de equilíbrio ' que o potencial eletroquímico de S é constante através da so-
lução, isto é, $\bar{\mu}_{el} = \mu_{el}$, temos que:

$$\bar{\mu}^o + RT \ln \bar{X}_S + z_S F \bar{\Psi}_{mic} = \mu^o + RT \ln X_S + z_S F \Psi_{Aq} \quad (42)$$

ou após o rearranjo, que:

$$RT \ln (\bar{X}_S / X_S) = (\mu^o - \bar{\mu}^o) - z_S F (\bar{\Psi}_{mic} - \Psi_{Aq}) \quad (43)$$

As frações molares de S nas fases aquosa e micelar, são dados por:

$$X_S = \frac{S_f}{55,5} \quad e \quad \bar{X}_S = \frac{S_b}{S_b + C_D} \quad (44)$$

utilizando a definição da constante experimental K_S para a incorporação de S:

$$K_S = \frac{S_b}{S_f C_D} \quad (10)$$

e a condição de excesso de detergente micelizado em relação ' ao substrato incorporado à micela ($C_D \gg S_b$), temos que:

$$\frac{\bar{X}_S}{X_S} = 55,5 \frac{S_b}{S_f (C_D + S_b)} \approx 55,5 \frac{S_b}{S_f C_D} = 55,5 K_S \quad (45)$$

Segundo Shinoda⁷⁸, o trabalho elétrico efetivo $z_S F(\bar{\Psi}_{mic} - \Psi_{Aq})$, como sendo proporcional, através de uma cons-
tante λ_S , ao trabalho ideal $z_S F \Psi_o$ para uma carga pontual, on-
de Ψ_o é o potencial de superfície da micela. Finalmente trans-
formando a base logarítmica de naperiana para decimal, pode-
mos reescrever a equação 43 na forma:

$$\log K_S = \frac{\mu^0 - \bar{\mu}^0}{2,303 RT} - \log 55,5 - \frac{\lambda'_S z_S F \psi_o}{2,303 RT} \quad (46)$$

Uma vez que o potencial da superfície micelar varia com a concentração de sal presente, K_S também deverá variar. De fato, a magnitude de ψ_o , decresce com o aumento da concentração de sal. Assim, se S for um substrato anfifílico da mesma carga que o detergente, temos que $z_S \psi_o > 0$, a magnitude de K_S crescerá com o aumento da concentração de sal.

A suposição da isoterma de Langmuir-Stern para ligação dos contraíons à superfície micelar, conduz à seguinte relação para a dependência de ψ_o da carga e natureza dos contraíons presentes na solução:

$$\begin{aligned} \frac{z_Y F \psi_o}{2,303 RT} = & \log \beta_o + \log (1-\theta)/\theta + \Omega_Y/2,303 RT + \\ & + \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^{z_Y/z_X}) \end{aligned} \quad (47)$$

Nesta equação, z_Y é a carga do contraíon Y do detergente, presente em concentração Y_f na fase aquosa; z_S a carga da sonda, e X_f a concentração do contraíon não comum, presentes na fase aquosa. θ é a fração total de cobertura da superfície da micela pelos contraíons, na região de Stern, $K_{X/Y} = ((\Omega_X - \Omega_Y)/RT)$ é o coeficiente dos contraíons X e Y e β_o é uma constante independente da natureza do contraíon envolvido.

Substituindo a relação de ψ_o proveniente da equação (47), na equação (46), obtemos a relação:

$$\log K_S = \frac{(\mu^0 - \bar{\mu}^0)}{2,303 RT} - \log 55,5 - \frac{\lambda'_S z_S}{z_Y} (\log \beta_o + \log(1-\theta)/\theta +$$

$$+ \Omega_Y/2,303 RT + \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^{z_Y/z_X}) \quad (48)$$

Denominando os termos constantes da equação 48 de B_Y , teremos

$$B_Y = (\mu^0 - \bar{\mu}^0)/2,303 RT - \log 55,5 - (\log \beta_0 + \log(1-\theta)/\theta + \Omega_Y/2,303 RT) \quad (49)$$

chegamos à relação final desejada:

$$\log K_S = B_Y - \frac{\lambda'_S z_S}{z_Y} \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^{z_Y/z_X}) \quad (50)$$

Em estudos anteriores, a variação de K_S com sal, bem como a sua grandeza em um sistema envolvendo sonda AnEt e detergente (HPCl) monovalentes ($z_S = +1$ e $z_Y = -1$), foi estimada independentemente a partir de experiências da supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ por AnEt em presença de HPCl e concentrações variáveis de sal comum (NaCl) e também pela supressão de fluorescência de AnEt por HPCl em presença de NaCl. Os valores obtidos, são concordantes para os dois processos, dentro do erro experimental e obedecem à seguinte equação:

$$\log K_S = B_Y + \lambda'_Y \log Y_f \quad (27)$$

sendo $B_Y = 2,57$ e $\lambda'_Y = 0,62$ para a supressão da fluorescência de AnEt pelo HPCl e $B_Y = 2,57$ e $\lambda'_Y = 0,665$ para supressão da emissão do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ pelo AnEt.

Entretanto, quando o sistema foi modificado pela inclusão de um contraíon (X) diferente do contraíon do detergente e de mesma valência ($z_X = -1$), verificou-se que K_S para a

incorporação de AnEt varia de acordo com a equação:

$$\log K_s = B_Y + \lambda_Y' \log (Y_f + K_{X/Y}' X_f) \quad (28)$$

sendo que os valores de $K_{X/Y}$ são parecidos com os obtidos por métodos independentes (efeito de sal não comum na CMC do de tergente).

Já tendo verificado então a equação 29 que se re fere à situação de sonda e contraíons monovalentes, propuse - mos, neste trabalho, estudar as influências da carga da sonda ($z_S = +1$ ou $+2$), da carga do contraíon do detergente ($z_Y = -1$ ou -2) e da carga do contraíon adicionado ($z_X = -1$ ou -2), co mum ou não, na variação da constante de incorporação K_s .

Como mostramos acima, a generalização da equação 29 fornece a equação 50, equação esta que prevê três interde - pendências principais entre K_s e as cargas e concentrações ' das espécies envolvidas:

- 1) $\log$ de K_s varia com o $\log$ de uma função da concentração de contraíons livres, sendo que um contraíon não comum X exer - ce um efeito proporcional a $X_f^{z_Y/z_X}$, onde z_Y e z_X são as respectivas cargas dos contraíons comuns (Y) e não comuns (X);
- 2) Os efeitos relativos dos contraíons X e Y são também depen - dentes da magnitude da constante de relatividade $K_{X/Y}$;
- 3) A constante de proporcionalidade entre $\log K_s$ e o $\log$ da função de concentração de sal deve ser da forma $\lambda_S' z_S/z_Y$, isto é, deve depender diretamente da carga da sonda S e in - versamente da carga do contraíon Y.

Com o intuito de verificar a dependência de K_s da

carga do contração do detergente, investigamos a incorporação da sonda monovalente AnEt ($z_S = +1$) em micelas do detergente' $(HP)_2SO_4$, cujo contração é bivalente ($z_Y = -2$).

Em presença de sal comum, isto é, Na_2SO_4 , a equação para a variação de K_S com a concentração de sal é a seguinte:

$$\log K_S = B_Y + \lambda'_S/2 \log (SO_4)_f \quad (51)$$

Uma vez que os valores de λ'_S para sistemas monovalentes determinados anteriormente estão na faixa de 0,6 - 0,7, era de se esperar, para este sistema, que a relação $\lambda'_S/2 = \lambda'_{SO_4}$ (inclinação de um gráfico de $\log K_S$ em função de $\log (SO_4)_f$, fosse da ordem de 0,3 a 0,35. De acordo com esta expectativa, tanto as experiências realizadas com supressão da emissão do íon $Ru(bipy)_3^{2+}$ por AnEt em presença de $(HP)_2SO_4$ e concentrações variáveis de Na_2SO_4 (20 a 80 mM) Figuras 7 e 8, quanto aquelas da supressão da fluorescência de AnEt por $(HP)_2SO_4$ em presença de Na_2SO_4 (0 a 80 mM), Figura 9, conduziram aos valores de $\lambda'_{SO_4} = 0,35$ e $B_Y = 2,14$.

Embora a concordância entre os valores calculados e experimentais seja bastante satisfatória em presença de concentrações de sal, acima de 5 mM, os valores das constantes ' que melhor representam a curva em ausência do sal, são $B_Y = 2,2$ e $\lambda'_{SO_4} = 0,50$ (curva O_b da Figura 9).

Para verificar a dependência de K_S da carga da sonda, estudamos a supressão da fluorescência da sonda bivalente Bis-An-3 ($z_S = +2$) por HPCl ($z_Y = -1$) em presença de NaCl (0 a 20 mM). Devido à carga bivalente da sonda, a constante de incorporação K_S deve variar de acordo com a equação:

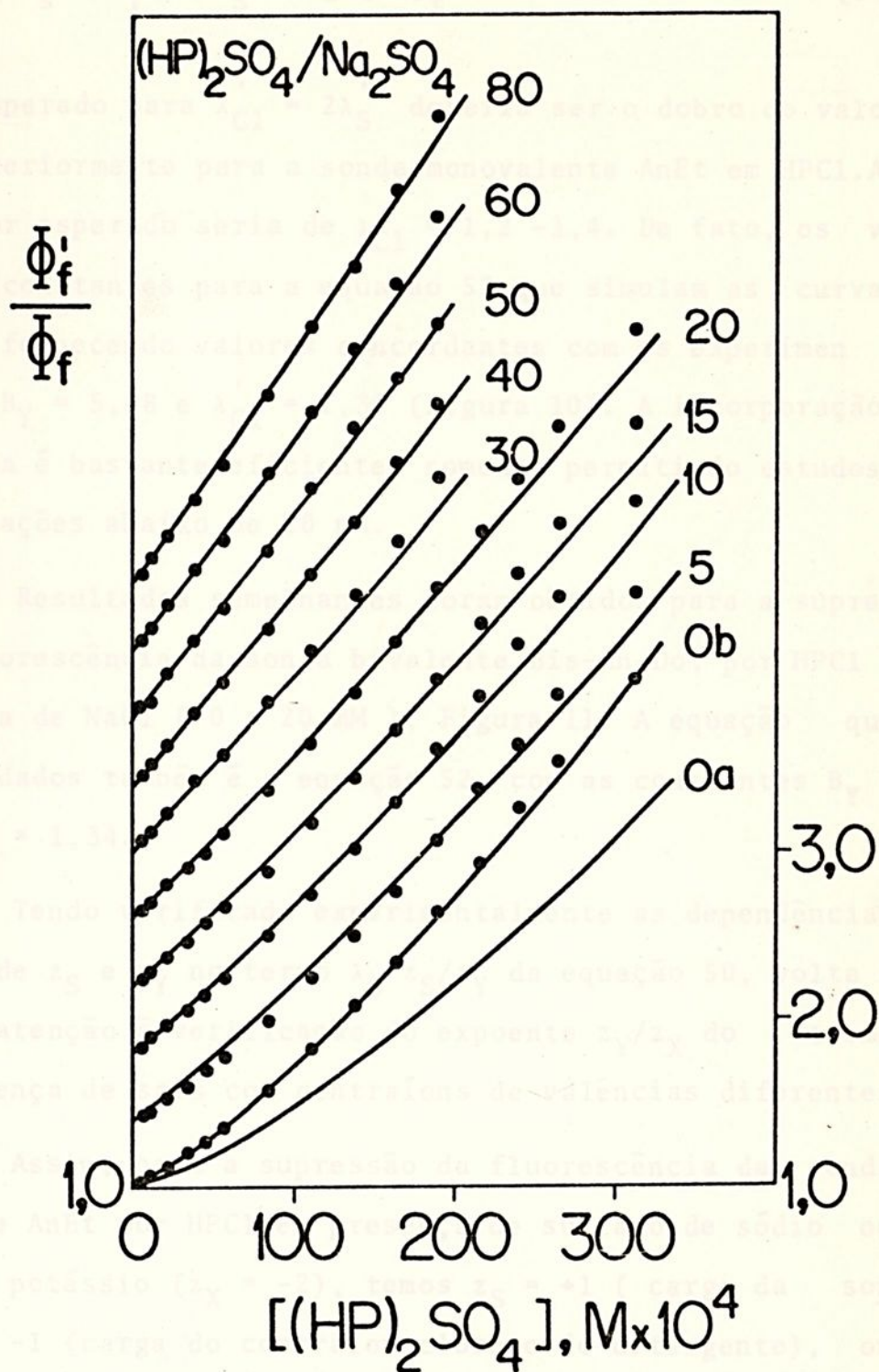


Figura 9. Comportamento da supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} M$) por $(HP)_2SO_4$ em presença de Na_2SO_4 (dados da tabela 11). A concentração inicial de Na_2SO_4 (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

$$\log K_S = B_Y + 2\lambda'_S \log (Cl)_f \quad (52)$$

O valor esperado para $\lambda'_{Cl} = 2\lambda'_S$ deveria ser o dobro do valor obtido anteriormente para a sonda monovalente AnEt em HPCl. Assim o valor esperado seria de $\lambda_{Cl} = 1,2 - 1,4$. De fato, os valores das constantes para a equação 52 que simulam as curvas teóricas, fornecendo valores concordantes com os experimentais, são $B_Y = 5,08$ e $\lambda'_{Cl} = 1,30$ (Figura 10). A incorporação desta sonda é bastante eficiente, somente permitindo estudos a concentrações abaixo de 20 mM.

Resultados semelhantes foram obtidos para a supressão da fluorescência da sonda bivalente Bis-An-Do, por HPCl em presença de NaCl (0 a 20 mM), Figura 11. A equação que simula os dados também é a equação 52, com as constantes $B_Y = 5,77$ e $\lambda'_{Cl} = 1,34$.

Tendo verificado experimentalmente as dependências esperadas de z_S e z_Y no termo $\lambda_S z_S/z_Y$ da equação 50, voltamos nossa atenção à verificação do expoente z_Y/z_X do termo X_f em presença de sais com contraíons de valências diferentes.

Assim, para a supressão da fluorescência da sonda monovalente AnEt por HPCl em presença de sulfato de sódio ou oxalato de potássio ($z_X = -2$), temos $z_S = +1$ (carga da sonda) e $z_Y = -1$ (carga do contraíon cloreto do detergente), ou seja, o termo $\lambda'_S z_S/z_Y$ se reduz a λ'_S . Além do mais, as constantes B_Y e λ'_S devem ser iguais àquelas encontradas para a supressão de AnEt por HPCl em soluções contendo NaCl adicionado.

A partir do efeito de Na_2SO_4 e $K_2C_2O_4$ na CMC de HPCl, sabemos ainda que a constante de seletividade $K_{X/Cl}$ é da mesma grandeza para sulfato e oxalato.

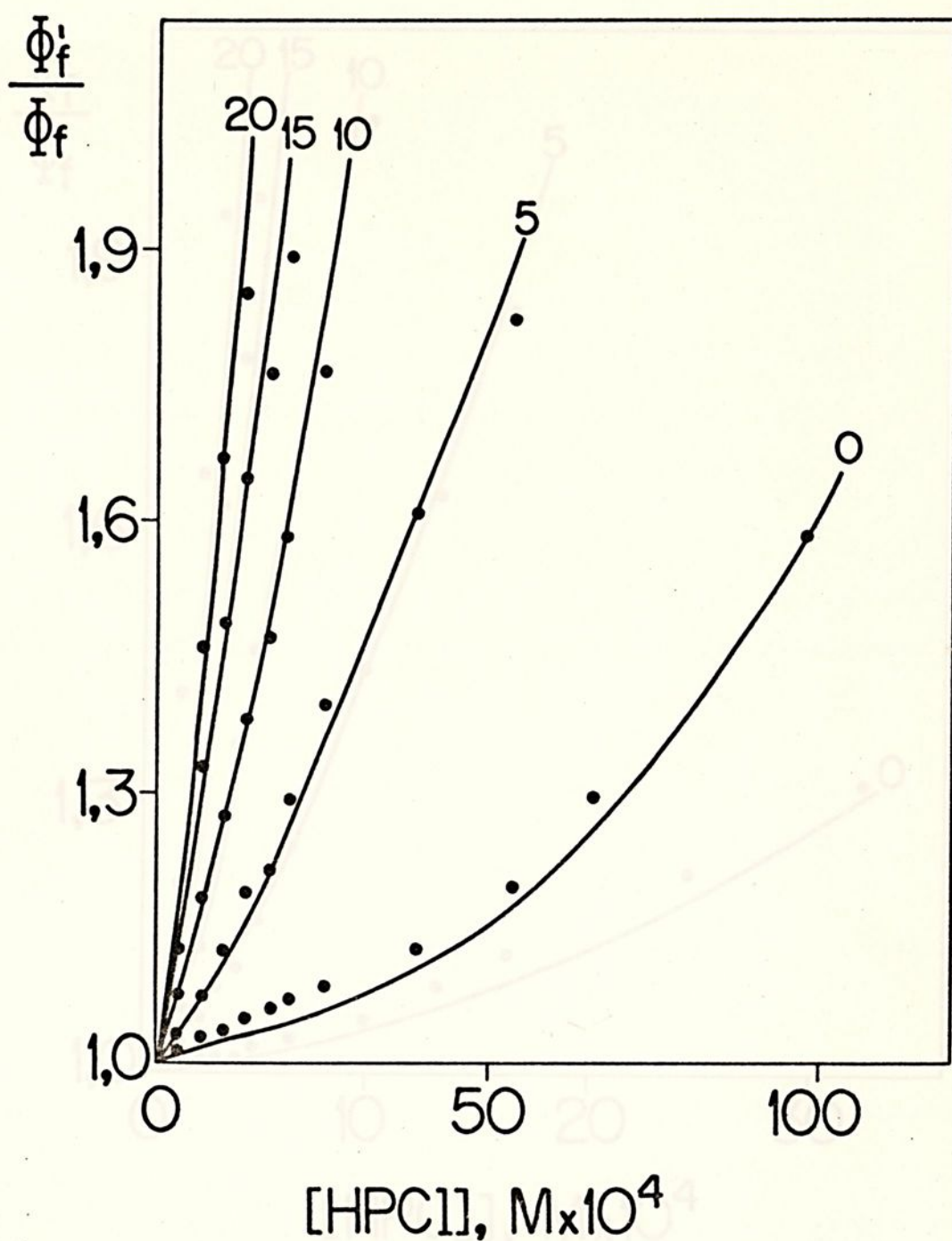


Figura 10. Comportamento da supressão da fluorescência ' de Bis-An-3 ($8,0 \times 10^{-5} M$) por HPCl em presença de NaCl (dados da tabela 13). A concen tração inicial de NaCl (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

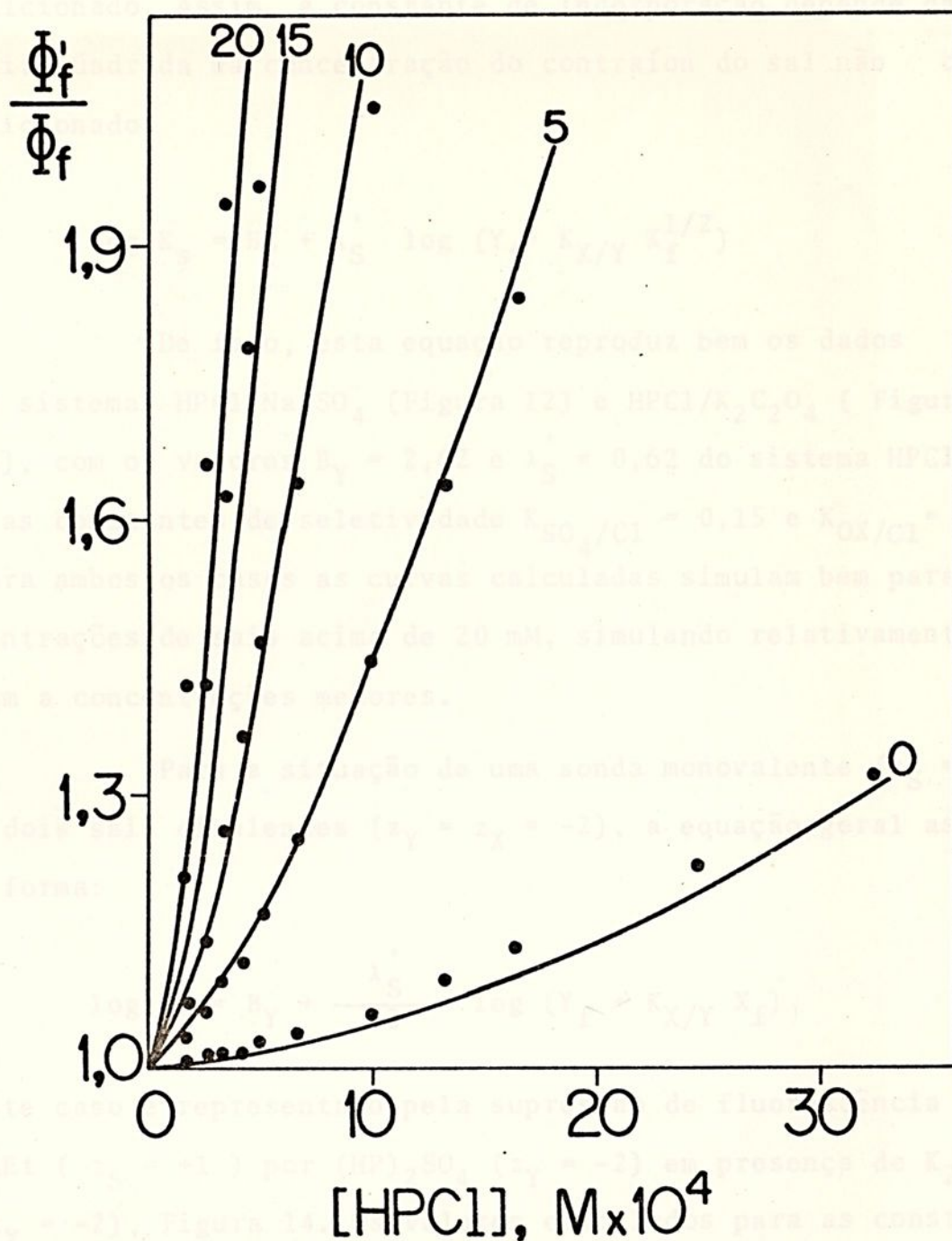


Figura 11. Comportamento da supressão da fluorescência ' de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5} M$) por HPCl em pre sença de NaCl (dados da tabela 16). A con centração inicial de NaCl (mM) está indicada' ao lado de cada curva. As curvas são calcula das.

De acordo com a equação 50, o termo $X_f^{z_Y/z_X}$ assume a forma $X_f^{1/2}$, onde z_X representa a carga do contraíon do sal adicionado. Assim, a constante de incorporação depende da raiz quadrada da concentração do contraíon do sal não comum adicionado:

$$\log K_S = B_Y + \lambda'_S \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^{1/2}) \quad (53)$$

De fato, esta equação reproduz bem os dados para os sistemas $\text{HPCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Figura 12) e $\text{HPCl}/\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Figura 13), com os valores $B_Y = 2,62$ e $\lambda'_S = 0,62$ do sistema HPCl/NaCl e as constantes de seletividade $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}} = 0,15$ e $K_{\text{OX}/\text{Cl}} = 0,23$. Para ambos os casos as curvas calculadas simulam bem para concentrações de sais acima de 20 mM, simulando relativamente bem a concentrações menores.

Para a situação de uma sonda monovalente ($z_S = +1$) e dois sais divalentes ($z_Y = z_X = -2$), a equação geral assume a forma:

$$\log K_S = B_Y + \frac{\lambda'_S}{2} \log (Y_f + K_{X/Y} X_f) \quad (54)$$

Este caso é representado pela supressão de fluorescência de AnEt ($z_S = +1$) por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ ($z_Y = -2$) em presença de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($z_X = -2$), Figura 14. Os valores calculados para as constantes são, $K_{\text{OX}/\text{SO}_4} = 1,5$, $B_Y = 2,2$ e $\lambda'_S/2 = 0,32$. Estes últimos valores são concordantes com os valores de $B_Y = 2,2$ e $\lambda'_S/2 = 0,35$ obtidos para o sistema $(\text{HP})_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$. As curvas calculadas são concordantes com os resultados experimentais, até concentrações de detergentes em torno de 20 mM, sendo também representativas para concentrações de 5 a 80 mM de oxalato.

Resultados da supressão da fluorescência de AnEt

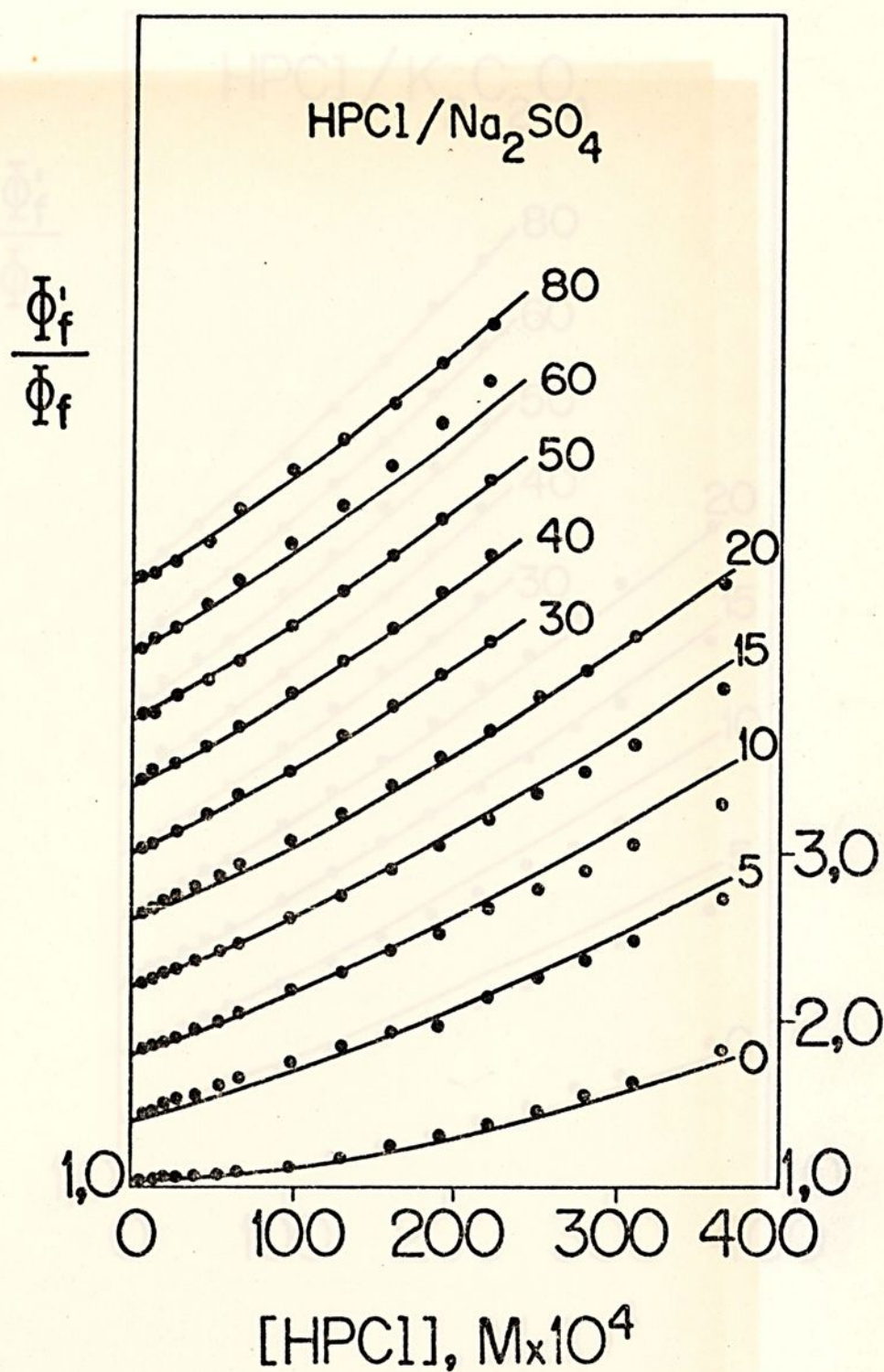


Figura 12. Comportamento da supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} \text{M}$) por HPCl em presença de Na_2SO_4 (dados da tabela 08). A concentração inicial de NaCl (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

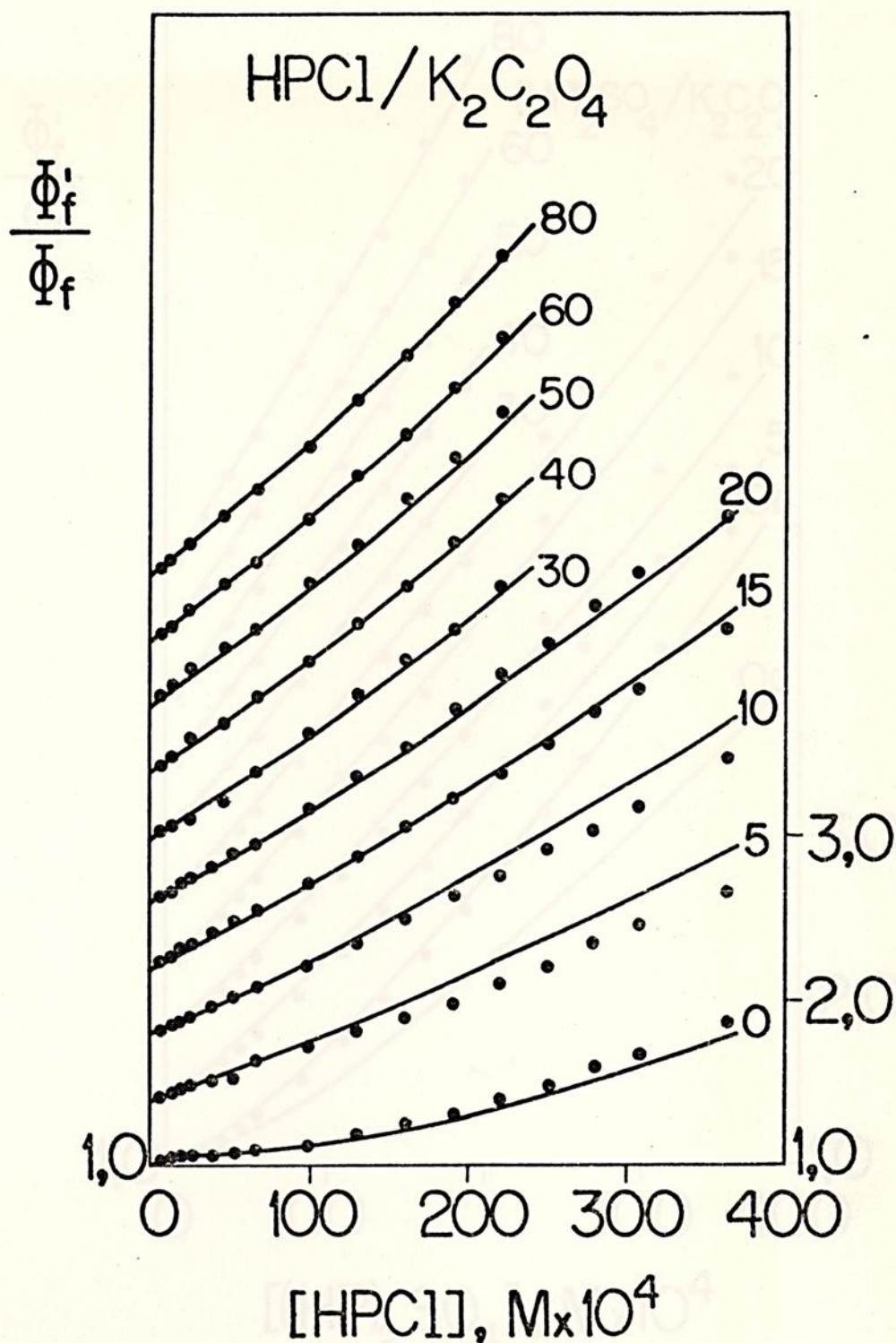


Figura 13. Comportamento da supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5}\text{M}$) por HPCl em presença de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (dados da tabela 09). A concentração inicial de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

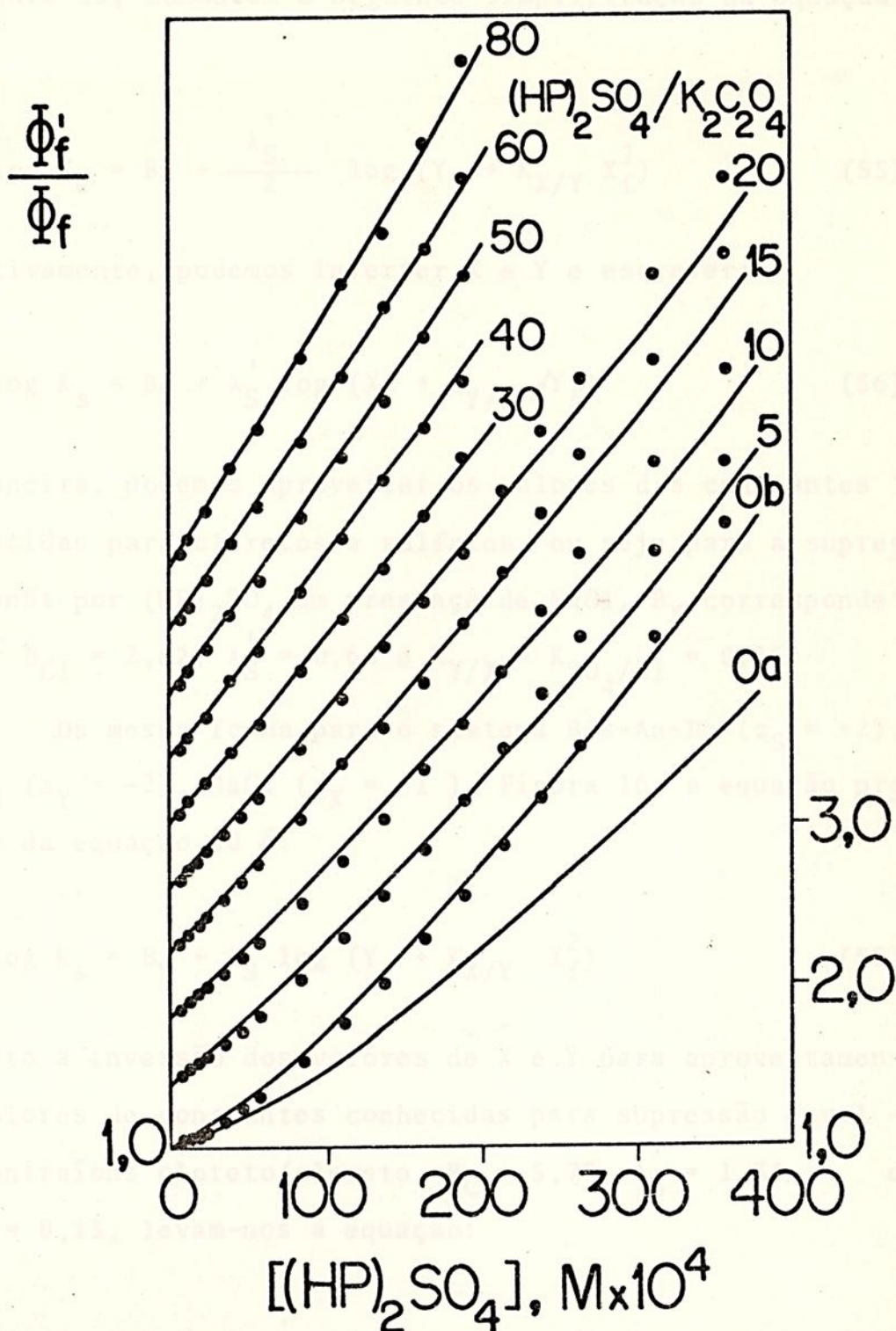


Figura 14. Comportamento da supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5}M$) por $(HP)_2SO_4$ em presença de $K_2C_2O_4$ (dados da tabela 12). A concentração inicial de $K_2C_2O_4$ (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

($z_S = +1$) por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ ($z_Y = -2$) em presença de NaCl ($z_X = -1$), Figura 15, conduzem à seguinte simplificação da equação 50:

$$\log K_S = B_Y + \frac{\lambda'_S}{2} \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^2) \quad (55)$$

Alternativamente, podemos inverter X e Y e escrever:

$$\log K_S = B_X + \lambda'_S \log (X_f + K_{Y/X} \sqrt{Y_f}) \quad (56)$$

desta maneira, podemos aproveitar os valores das constantes já conhecidas para cloretos e sulfatos, ou seja para a supressão de AnEt por $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ em presença de NaCl . B_X corresponde ao valor $B_{\text{Cl}} = 2,62$, $\lambda'_S = 0,64$ e $K_{Y/X} = K_{\text{SO}_4/\text{Cl}} = 0,15$.

Da mesma forma para o sistema Bis-An-Do ($z_S = +2$), $(\text{HP})_2\text{SO}_4$ ($z_Y = -2$), NaCl ($z_X = -1$), Figura 16, a equação proveniente da equação 50 é:

$$\log K_S = B_Y + \lambda'_S \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^2) \quad (57)$$

entretanto a inversão dos valores de X e Y para aproveitamento de valores de constantes conhecidas para supressão envolvendo contraíons cloreto/cloreto, $B_{\text{Cl}} = 5,77$, $\lambda'_S = 1,34$ e $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}} = 0,15$, levam-nos à equação:

$$\log K_S = B_X + 2 \lambda'_S \log (X_f + K_{Y/X} \sqrt{Y_f}) \quad (58)$$

Finalmente, a equação que melhor se presta para o cálculo da constante de incorporação da sonda Bis-An-3 ($z_S = +2$) em micelas de HPCl ($z_Y = -1$) em presença de Na_2SO_4 ou $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($z_X = -2$), Figura 17, é

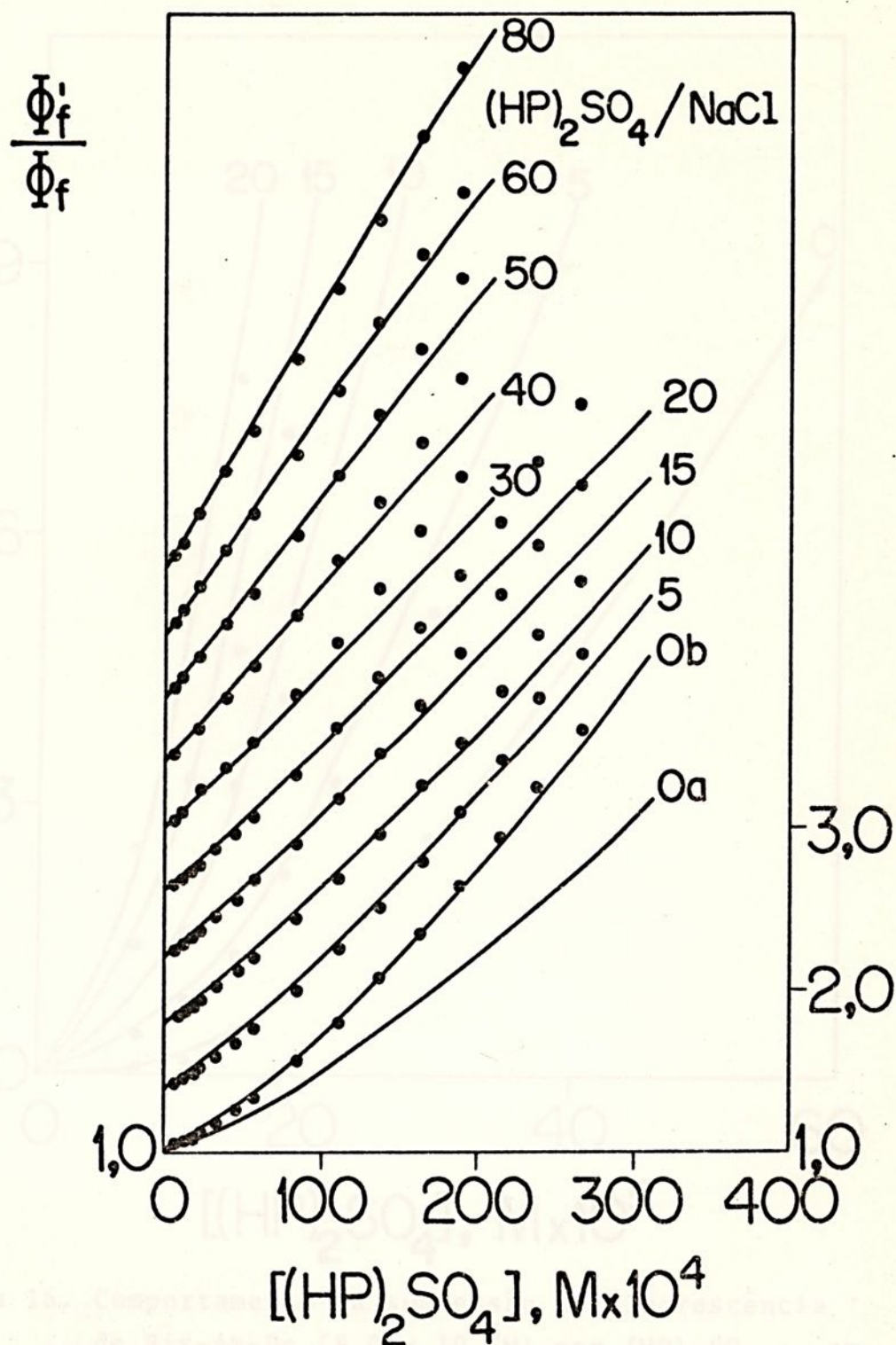


Figura 15. Comportamento da supressão da fluorescência de An-Et ($8,0 \times 10^{-5} M$) por $(HP)_2SO_4$ em presença de NaCl (dados da tabela 10). A concentração inicial de NaCl (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

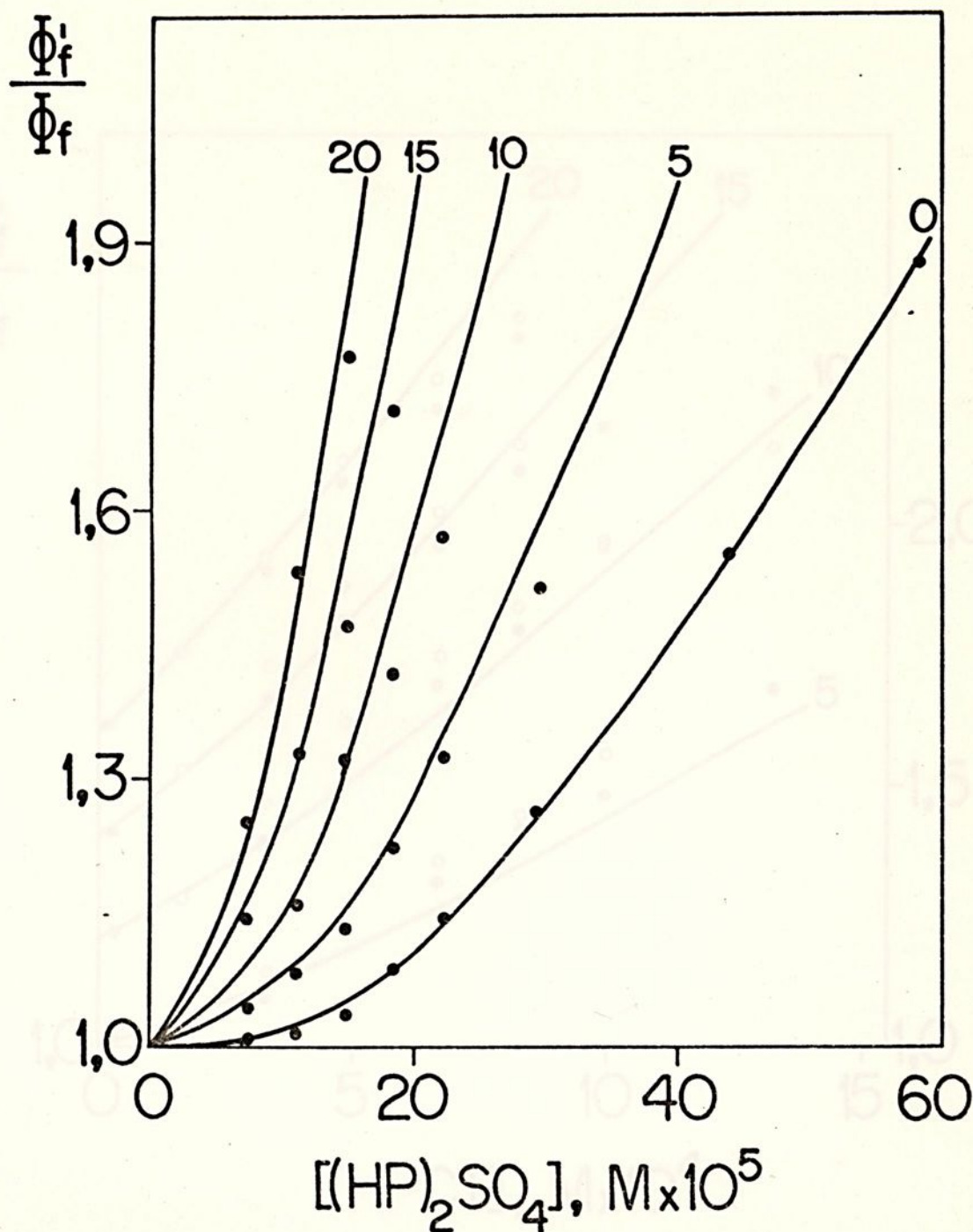


Figura 16. Comportamento da supressão da fluorescência ' de Bis-An-Do ($8,0 \times 10^{-5} M$) por $(HP)_2SO_4$ em presença de NaCl (dados da tabela 17). A concentração inicial de NaCl (mM) está indicada ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

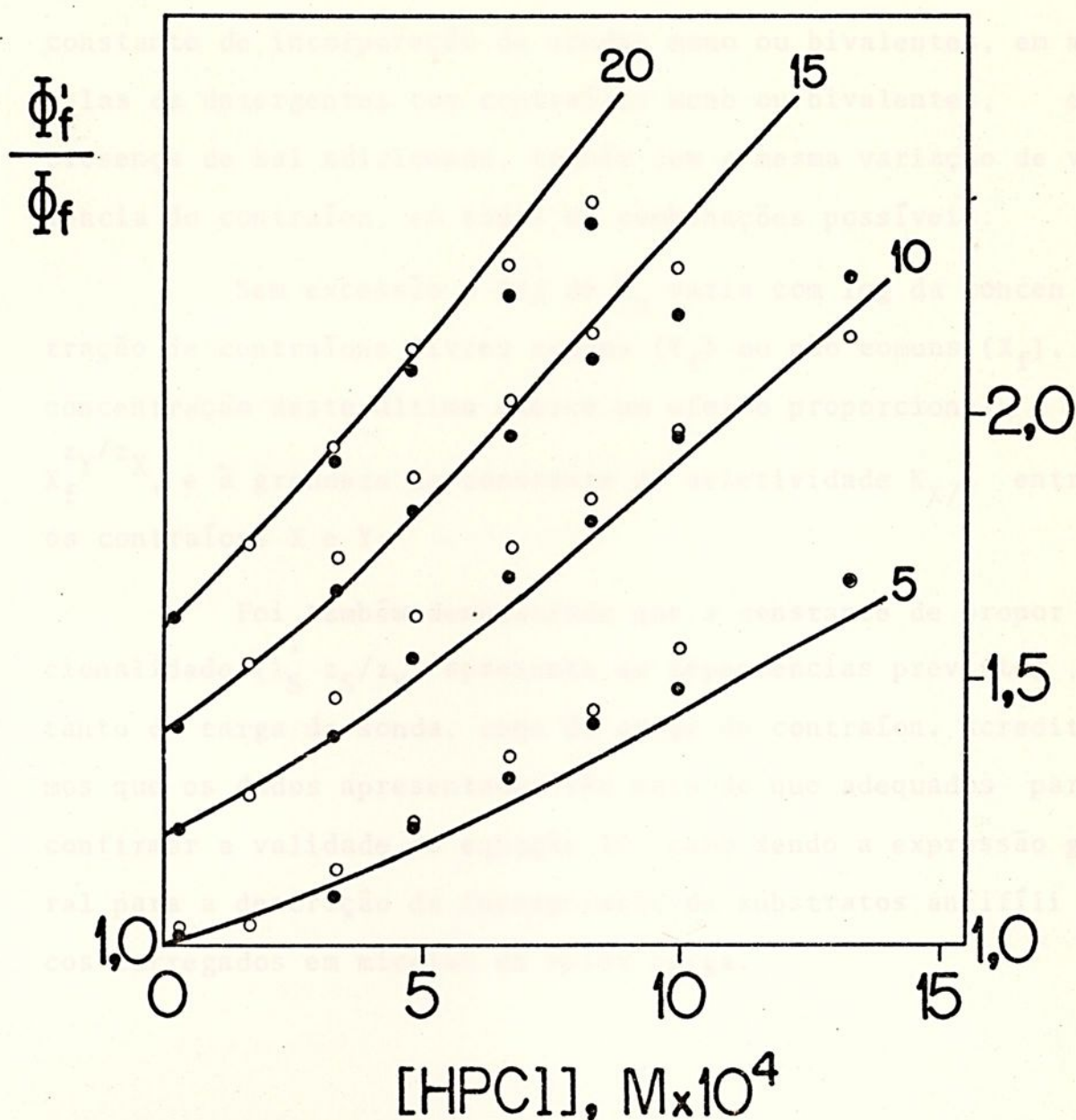


Figura 17. Comportamento da supressão da fluorescência de Bis-An-3 ($8,0 \times 10^{-5} M$) por HPCl em presença de Na_2SO_4 (●) ou $K_2C_2O_4$ (○) (dados das tabelas' 14 e 15). As concentrações iniciais de Na_2SO_4 e $K_2C_2O_4$ (mM) estão indicadas ao lado de cada curva. As curvas são calculadas.

$$\log K_s = B_Y + 2\lambda'_S \log (Y_f + K_{X/Y} X_f^{1/2}) \quad (59)$$

com as constantes $B_Y = 5,08$ e $\lambda'_S = 1,30$.

Os experimentos aqui realizados permitem avaliar a constante de incorporação de sondas mono ou bivalentes, em micelas de detergentes com contraíons mono ou bivalentes, em presença de sal adicionado, também com a mesma variação de valência do contraíon, em todas as combinações possíveis.

Sem excessão o log de K_s varia com log da concentração de contraíons livres comuns (Y_f) ou não comuns (X_f). A concentração deste último exerce um efeito proporcional a $X_f^{z_Y/z_X}$, e à grandeza da constante de seletividade $K_{X/Y}$ entre os contraíons X e Y.

Foi também demonstrado que a constante de proporcionalidade ($\lambda'_S z_S/z_Y$) apresenta as dependências previstas, tanto da carga da sonda, como da carga do contraíon. Acreditamos que os dados apresentados são mais do que adequados para confirmar a validade da equação 50, como sendo a expressão geral para a descrição da incorporação de substratos anfifílicos carregados em micelas da mesma carga.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) G.S. Hartley, "Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts",
Hermman e Cie, Paris, 1936.
- 2) T. Drakemberg e B. Lindman, J. Colloid. Int. Sci., 44, 184
(1973).
- 3) J.H. Fendler e E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Ma
cromolecular Systems". Academic Press, New York, NY,'
1975.
- 4) L.R. Fisher e D.G. Oakenfull, Chem. Soc. Rev., 6, 25 (1977).
- 5) E.P. Elworthy, A.T. Florence e C.B. Macfarlane, "Solubiza
tion by Surface Active Agents", Chapman and Hall, Lon
don, 1968.
- 6) J.H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley-Inters -
cience, New York, 1982.
- 7) L. Rondsted, Tese de Doutorado, Universidade de Indiana,
Bloomington, Ind., USA, 1975.
- 8) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles
And Biological Membranes", Wiley - Interscience Publi
cation, New York, 1980.
- 9) K.K. Fox, Trans Faraday Soc., 67, 2802 (1971)

- 10) E. Graber e Zana, Kolloid Z.Z. Polym., 238, 479 (1970).
- 11) N.M. Atherton e S.J. Strach, J. Chem. Soc. Faraday Trans.
2, 68, 374 (1972).
- 12) H.B. Klevem, J. Am. Oil. Chem. Soc., 30, 74 (1953).
- 13) M.L. Corrin, H.B. Klevem e W.D. Darkins, J. Chem. Phys.,
14, 480 (1946).
- 14) K.A. Wright, A.D. Abbott, V. Sivertz e H.V. Tartar. J. Am.
Chem. Soc., 61, 549 (1939).
- 15) H.J.L. Trap e J.J. Hermans, Proc. Koninkl. Ned. Akad.
Weters Chap., 58B, 97 (1955) C.A., 49, 12918g (1955).
- 16) S. Shishido, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 41 (1951).
- 17) W.J. Ford, R.H. Ottewil e H.C. Parreira, J. Coll. Int.
Sci., 5, 506 (1950).
- 18) M.J. Vold, J. Coll. Sci., 5, 506 (1950).
- 19) E.D. Goddard, O. Harva e T.G. Jones, Trans. Faraday Soc.,
49, 980 (1953).
- 20) K. Shinoda, J. Phys. Chem., 59, 432 (1955).
- 21) M.L. Corrin, J. Coll. Sci., 3, 333 (1948).
- 22) E.K. Mysels e K.J. Mysels, J. Coll. Sci., 20, 315 (1965).
- 23) L. Miola, Tese de Doutorado, Instituto de Química-USP,
São Paulo, 1979.
- 24) L. Miola, R.B. Abakerli, M.F. Ginani, P. Berci Filho, V.
G. Toscano e F.H. Quina, J. Phys. Chem. (aceito para
publicação).
- 25) B.W. Barry e G.F.J. Russel, J. Coll. Int. Sci., 40, 174
(1972)
- 26) E.W. Anacker, J. Phys. Chem., 62, 41 (1958).

- 27) F. Reiss-Husson e V. Luzzati, J. Phys. Chem., 68, 3504 (1964).
- 28) F. Reiss-Husson e V. Luzzati, J. Coll. Int. Sci., 21, 534 (1966).
- 29) B. Sorens e B. Rosenhelm, J. Coll. Int. Sci., 44, 495 (1973).
- 30) J. Ulmius, B. Lindman, G. Lindblom e T. Drakemberg, J. Coll. Int. Sci., 65, 88 (1978)
- 31) N.C. Evans, J. Chem. Soc., Pt 1, 579 (1956)
- 32) M.J. MacDowell e C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 73, 2173 (1951).
- 33) A. Packter e M. Donbrow, J. Pharm. Pharmacol., 15, 317 (1963).
- 34) D.C. Robins e I.L. Thomas, J. Coll. Int. Sci., 26, 407 (1968).
- 35) I.V. Berezin, K. Martinek e A.K. Yatsimirskii, Russ. Chem. Rev., 42, 787 (1973).
- 36) R.R. Hautala e R.L. Letsinger, J. Org. Chem., 36, 3762 (1971).
- 37) J.B.S. Bonilha, H. Chaimovich, V.C. Toscano e F.H. Quina, J. Phys. Chem., 83, 2463-70 (1979).
- 38) H. Al-Lohedan, C.A. Bunton e L.S. Ronsted, J. Phys. Chem., 85, 2123 (1981).
- 39) F.H. Quina, Tese de Livre Docência, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1977.
- 40) S.S. Atik, C.L. Kwan e L.R. Singer, J. Am. Chem. Soc., 101, 5696 (1979).
- 41) S.S. Atik e L.R. Singer, Chem. Phys. Letters, 59, 519

(1978).

42) F.H. Quina e V.G. Toscano, J. Phys. Chem., 81, 1750
(1977).

43) P.A. Bruger e M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 102, 2461
(1980).

44) J.D. Bolt e N.J. Turro, J. Phys. Chem., 85, 4029 (1981).

45) M. Almgren, F. Grieser e J.K. Thomas, J. Chem. Soc. Faraday I, 75, 1674 (1979).

46) A. Henglein e Th. Proske, J. Am. Chem. Soc., 100, 3706
(1978).

47) L.K. Patterson e M. Grätzel, J. Phys. Chem., 79, 956
(1975).

48) M. Politi, I. M. Cuccovia, H. Chaimovich, M.L. de Almeida, J.B.S. Bonilha e F.H. Quina, Tetrahedron Letters nº 2, 115 (1978).

49) R. Fornasier e U. Tonellato, J. Chem. Soc. Faraday I, 76
1301 (1980).

50) J. Baumrucker, M. Calzadilla, M. Centeno, G. Lehrmann, M. Vidaneta, P. Lindquist, D. Dunham, M. Price, B. Sears e E.H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., 94:23, 8164 (1972).

51) C.A. Bunton, L.S. Ronsted e C. Thamavit, J. Am. Chem. Soc., 102, 3900 (1980).

52) K. Takuma, T. Sakamoto, T. Nagamura e T. Matsuo, J. Phys. Chem. 85, 619 (1981).

53) R.A. Moss e C. Rav-Acha, J. Am. Chem. Soc., 102, 5045
(1980).

54) J. Epstein, J.J. Kominski, N. Bodor, R. Emever, J. Sowa e

- T. Higuchi, J. Org. Chem., 43, 2816 (1978).
- 55) J.N. Demas e J.W. Addington, J. Amer. Soc., 98, 5800' (1976).
- 56) A.A. Krashennnikov, C.A., 82, 518j (1975).
- 57) G.A. Davis, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 728 (1973).
- 58) H.T. Clarke, H. B. Gillespie e S.L. Weissmans, J. Am. Chem. Soc., 55, 4571 (1933).
- 59) D.H. Daub e W. Carter Doyle, J. Am. Chem. Soc., 74, 4449 (1952).
- 60) M.W. Miller, R.W. Amidon e P.O. Tawney, J. Am. Chem. Soc., 77, 2845 (1955).
- 61) O. Sholes e S.S. Sholes, J. Biol. Chem., 140, 879 (1941).
- 62) G.L. Gaines Jr., J. Phys. Chem., 83, 3088 (1979).
- 63) A. Weller, Prog. Reaction Kinetics, 1, 187 (1961).
- 64) P. Mukerjee, K.J. Mysels, "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", U.S. Department of Commerce: NSR DS - NBS 36, (1971).
- 65) R.A. Hann, D.R. Rosseinsky e T. P. White, J. Chem. Soc. Faraday 2, 70, 1522 (1974).
- 66) H.J. Pownall e L. C. Smith, Biochemistry, 13, 2594 (1974).
- 67) A.V. Sapre, K.V.S. Rama Rao e K.N. Rao, J. Phys. Chem., 84, 2281 (1980).
- 68) M.A. Rodgers, J. da Silva e M.F. Wheeler, Chem. Phys. Lett., 53, 165 (1978).
- 69) G.M. Blackburn, G. Lochword e V. Solan, J. Chem. Soc. Perkin 2, 1452 (1976)
- 70) C.R. Bock, J.A. Connor, A.R. Gutierrez, T.J. Meyer, D. G.

Whitten, B.P. Sullivan e J.K. Nagle, Chem. Phys. Lett., 61, 522 (1979).

71) E.S. Pysh e N.C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2124 (1963).

72) R.A. Mackay, J.R. Landolph e E.J. Poziomek, J. Am. Chem. Soc., 93, 5026 (1971).

73) F.H. Quina, M.J. Politi, I.M. Cuccovia, E. Baumgarten, S. M. Martins-Franchetti e H. Chaimovich, J. Phys. Chem., 84, 361 (1980).

74) J.B.S. Bonilha, G. Chiericato Jr., S.M. Martins-Franchetti, E.J. Ribaldo e F.H. Quina, J. Phys. Chem., 86 (1982).

75) N.J. Turro e A. Yekta, J. Am. Chem. Soc., 100, 5951 (1978).

76) C.R. Bock, T.J. Meyer e D.G. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 97, 1909 (1975).

77) C.R. Bock, Tese de Doutorado, Universidade de Carolina do Norte, Chapel Hill, NC, 1974.

78) K. Shinoda, T. Nakagawa, B.I. Tamuchi e T. Isemura, "Colloidal Surfactants", Academic Press: New York, 1963.



