

Universidade Federal de Santa Catarina  
Curso de Pós-Graduação em Química

*Estudo das Propriedades de [n,14]-Ionenos  
através de Sondas Fluorescentes*

Dissertação Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de  
Mestre em Ciências

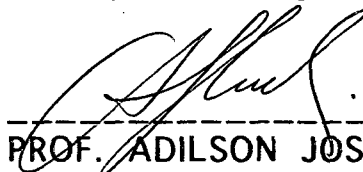
**Ieda Vieira**

Florianópolis  
Santa Catarina - Brasil  
Outubro - 1995

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de "Mestre em Ciências" com especialidade em Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação



-----  
PROF. VALDIR SOLDI, Ph.D.  
ORIENTADOR

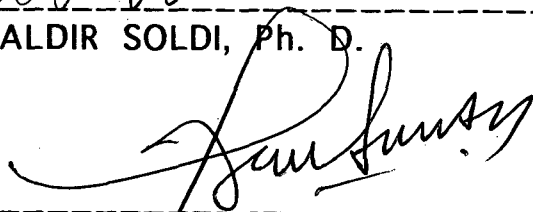


-----  
PROF. ADILSON JOSÉ CURTIUS, Ph. D.  
COORDENADOR

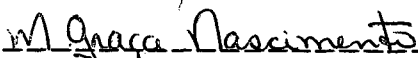
Banca Examinadora:



-----  
PROF. VALDIR SOLDI, Ph. D.



-----  
PROF. IVAN GONÇALVES DE SOUZA, Ph.D



-----  
PROF. MARIA DA G. NASCIMENTO, Ph.D.

A minha irmã Elzi Cadorin.

## AGRADECIMENTOS

Em especial ao Professor Valdir Soldi pela amizade e orientação, no decorrer do trabalho.

Aos Professores Ivan Gonçalves de Souza, Maria da Graça Nascimento e Nito Angelo Debacher por suas participações e sugestões.

Ao Professor Alfredo pela colaboração e amizade.

Aos amigos pelo apoio e incentivo.

Aos funcionários e colegas do Departamento de Química da UFSC pelo apoio prestado.

A minha mãe e irmãos pela dedicação, apoio e incentivo.

Ao CNPq, CAPES e FINEP pelo suporte financeiro.

## INDICE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| I.1-Objetivos.....   | 1  |
| I.2- Polieletrólitos anfifílicos do tipo [n,m]-ioneno.....               | 1  |
| I.3- Modelo cinético para a supressão da fluorescência do<br>pireno..... | 5  |
| I.4- Estratégia para alcançar os objetivos propostos.....                | 10 |
| II-PARTE EXPERIMENTAL.....   | 13 |
| II.1-Reagentes.....  | 13 |
| II.2 - Preparação e purificação dos ionenos.....                         | 13 |
| II.2.2 - 1,14 Bis (N,N - dimetilamida) tetradecano.....                  | 13 |
| II.2.3 - 1,14 Bis (N,N - dimetilamina) tetradecano.....                  | 15 |
| II.2.4 - Preparação dos [n,14] - ionenos.....                            | 15 |
| II.3-Metodologia.....  | 18 |
| II.3.1 - Preparação das soluções.....                                    | 18 |
| II.3.2 - Efeito de NaBr, KCl e NEP na fluorescência do<br>pireno.....    | 18 |
| II.3.3 - Medidas de condutividade.....                                   | 20 |
| II.3.4 - Medidas de viscosidade e densidade.....                         | 20 |
| II.3.5 - Polarização de fluorescência.....                               | 21 |

|   |    |
|---|----|
| III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 22 |
| III. 1 - Associação de contra-íons brometo nos [n,14]-<br>ionenos.....              | 22 |
| III.2 - Efeitos de viscosidade e anisotropia de fluorescência                       | 26 |
| III.3 - Supressão da fluorescência do pireno por brometo de<br>N-etilpiridínio..... | 33 |
| IV-CONCLUSÕES.....  | 53 |
| V-BIBLIOGRAFIA.....   | 54 |

## INDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 - Estrutura das sondas bis(carboxietil) fluoresceína (BCF), pireno e brometo de N-etilpiridínio (NEP).....  | 11 |
| FIGURA 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear ( $\text{CDCl}_3$ ) da 1,14-bis- (N,N-dimetilamida) tetradecano.....  | 16 |
| FIGURA 3 - Espectro de ressonância magnética nuclear ( $\text{D}_2\text{O}$ ) do[8,14]-ioneno.....   | 17 |
| FIGURA 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear ( $\text{D}_2\text{O}$ ) do[9,14]-ioneno.....   | 19 |
| FIGURA 5- Gráfico de condutividade versus a concentração parao[5,14]-ioneno.....   | 23 |
| FIGURA 6 - Grau de associação de contra-íons brometos nos [n,14]-ionenos em solução aquosa.....  | 27 |
| FIGURA 7 - Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno por NaBr adicionado.....  | 28 |
| FIGURA 8- Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno por KCl adicionado.....  | 29 |
| FIGURA 9 - Viscosidade reduzida em função da concentração de ioneno para os [6,14]- e [9,14]-ionenos a 30°C.....   | 30 |
| FIGURA 10 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno por NEP em água e em solução aquosa de ionenos pares.....   | 34 |
| FIGURA 11 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno por NEP em água e em solução aquosa de ionenos pares (concentração de ionenos aumentada por um fator 10)..... | 35 |
| FIGURA 12 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno por NEP em NaBr 50 mM (série par).....  | 36 |
| FIGURA 13 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno por NEP em água e em solução aquosa de ionenos ímpares.....   | 37 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 14 - Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno por NEP em água e em solução aquosa de ionenos ímpares( $[\text{ioneno}] \times 10$ )..... | 38 |
| FIGURA 15 - Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do pireno por NEP em NaBr 50 mM (série ímpar).....   | 39 |
| FIGURA 16 - Supressão de fluorescência do pireno por Brometo de NEP em água e em solução aquosa de [7,14]-ioneno à diferentes concentrações.....                           | 41 |
| FIGURA 17 - Supressão de fluorescência do pireno por Brometo de NEP em NaBr 0,05M.....   | 42 |
| FIGURA 18 - Determinação da constante de incorporação do pireno em [7,14]-ioneno.....  | 44 |
| FIGURA 19 - Correlação entre o logaritmo natural das constantes de incorporação de pireno e o comprimento dos segmentos $n$ para uma série par de [n,14].....              | 47 |
| FIGURA 20 - Correlação entre o logaritmo natural das constantes de incorporação de pireno e o comprimento dos segmentos $n$ para uma série ímpar de [n,14].....            | 48 |
| FIGURA 21 - Porcentagem de pireno incorporado em função do comprimento do segmento $n$ para a série par.....   | 50 |
| FIGURA 22 - Porcentagem de pireno incorporado em função do comprimento do segmento $n$ para a série ímpar.....   | 51 |



## ABREVIATURAS E SIMBOLOS

- NPO - octanoato de p-nitrofenila  
 $\mu^{\circ}$  - potencial químico padrão  
 $k$  - constante de Boltzmann  
 $\tau$  - tempo de vida  
 $T$  - temperatura  
 $k_q$  - constante de supressão de fluorescência  
 $\phi_o$  - rendimento quântico de fluorescência na ausência de supressor  
 $\phi$  - rendimento quântico de fluorescência na presença de supressor  
 $\tau_o$  - tempo de vida na ausência de supressor  
 $Q$  - supressor  
 NEP - brometo de N-etilpiridínio  
 $f_{aq}$  - frações de pireno na fase aquosa  
 $f_p$  - frações de pireno na fase polimérica  
 $M$  - molécula de pireno  
 $M^*$  - molécula de pireno no estado excitado  
 $k_+$  - constante de entrada de pireno excitado do ioneno  
 $k_-$  - constante de saída de pireno excitado do ioneno  
 $I^{\circ}$  - intensidade de fluorescência na ausência de supressor  
 $I$  - intensidade de fluorescência na presença de supressor  
 $K_{SV}^{\circ}$  - constante de supressão de Stern-Volmer em água  
 $K_{SV}^{ap}$  - constante de supressão de Stern-Volmer em ioneno  
 $K_s$  - constante de incorporação  
 $[P]$  - concentração de polímero  
 $K_+, K_-^{\circ}$  - constantes cinéticas de entrada e saída do pireno excitado do ioneno  
 $r$  - anisotropia de fluorescência  
 $r_o$  - anisotropia intrínseca da sonda  
 $I_{WV}$  - intensidade de emissão polarizada no plano de detecção vertical  
 $I_{VH}$  - intensidade de emissão polarizada no plano de detecção horizontal  
 $I_{HV}$  - intensidade de emissão polarizada paralela  
 $I_{HH}$  - intensidade de emissão polarizada perpendicularmente  
 $\eta$  - viscosidade do meio  
 $V$  - volume efetivo

- $R$  - constante dos gases
- BCF - bis(carboxietil) fluoresceína
- $\alpha$  - grau aparente de dissociação iônica
- $\beta_{IONENO}$  - inclinação de um gráfico da condutividade específica versus a concentração do ioneno
- $\beta_{CTAB}$  - inclinação de um gráfico da condutividade específica versus a concentração de CTAB
- $\xi$  - densidade de carga
- $l_B$  - constante de Bjerrum
- $b$  - espaçamento efetivo entre os centros de carga
- $e_o$  - carga protônica
- $D$  - constante dielétrica
- $j$  - número de ligações entre os dois centros iônicos
- $K_T$  - constante termodinâmica de incorporação
- $\chi$  - fração molar

## RESUMO

Foram estudadas as propriedades de uma série de polieletrólitos do tipo  $[n,14]$ - Ioneno ( $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$  e  $9$ ) utilizando-se o pireno como sonda fluorescente.

O aumento de  $n$  não afeta o grau de dissociação iônica ( $\alpha$ ) destes polieletrólitos em solução aquosa. As viscosidades reduzidas dos  $[6,14]$ - e  $[9,14]$ -ionenos diminuem com o aumento da concentração de ioneno, enquanto que os valores para as viscosidades intrínsecas são altos quando comparados com o  $[3,22]$ -ioneno, um polieletrólito de conformação globular.

A anisotropia de fluorescência ( $r$ ) da bis(carboxietil) fluoresceína [BCF] adsorvida no ioneno apresenta um pequeno aumento com o aumento de  $n$ , evidenciando uma maior densidade de carga na superfície dos ionenos com segmentos metilênicos mais longos.

A constante de incorporação ( $K_s$ ) do pireno nesta série de ionenos, assumindo-se que a entrada e saída da sonda no ioneno é lenta e a incorporação é parcial, aumenta com o aumento de  $n$ . Observou-se, entretanto, que para os valores ímpares de  $n$ , o aumento de  $K_s$  é mais acentuado que os pares, provavelmente devido a diferenças no empacotamento ou dobra da cadeia metilênica do polieletrólito.

Os resultados obtidos mostram que embora não ocorram efeitos muito significativos nas propriedades estudadas, a anisotropia de fluorescência ( $r$ ) e a constante de incorporação ( $K_s$ ) aumentam com  $n$  indicando que devem ocorrer mudanças de característica conformacional nestes ionenos.

## ABSTRACT

The properties of a series of polyelectrolytes of  $[n,14]$  - Ionene type ( $n = 3,4,5,6,7,8$  and  $9$ ) were studied using pyrene as a fluorescent probe.

No effect in the ion dissociation degree was observed in these polyelectrolytes in water solution. The reduced viscosity of  $[6,14]$  and  $[9,14]$  - ionenes decreased with the increase of ionene concentration while the values for the intrinsic viscosity were higher when compared with  $[3,22]$  - ionene, a polyelectrolyte with globular conformation.

The fluorescence anisotropy of bis-(carboxyethyl) fluorescein (BCF) adsorbed in the ionene increased with  $n$  indicating a higher charge density on the ionene surface with longer methylenic groups.

The incorporation constant ( $K_s$ ) of pyrene in these ionene series, assumed that the entry and exit of the probe in the ionenes is slow and the incorporation is partial, increases with  $n$ . We observed, therefore, that for the odd values of  $n$ , the  $K_s$  increase is higher than for the even values, probably due to the differences in the packing or fold of the methylenic chain of the polyelectrolyte.

The results showed that although the observed effect is not significant in the studied properties, the fluorescence anisotropy ( $r$ ) and the incorporation constant ( $K_s$ ) increase with  $n$  indicating that changes of conformational characteristic should occur in these ionenes.

## I - INTRODUÇÃO

### I.1 - Objetivos

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar as propriedades de  $[n, 14]$ - ionenos ( $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$  e  $9$ ), em função dos seguintes aspectos:

1) Solubilização e incorporação de substratos hidrofóbicos (pireno), em soluções aquosas destes ionenos.

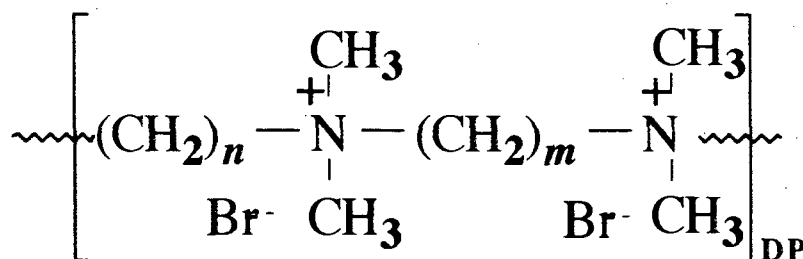
2) Análise dos efeitos de densidade de carga e adsorção de sondas fluorescentes, comparativamente a ionenos mais hidrofílicos (como o  $[3,6]$ -ioneno) e mais hidrofóbicos (como o  $[3,22]$ -ioneno).

3) Efeitos de viscosidade e dissociação iônica de contraíons brometo em solução.

4) Associação das propriedades acima com os efeitos de característica conformacional e estrutural destes ionenos.

### I.2- Polieletrólitos anfifílicos do tipo $[n, m]$ -ioneno

Os polieletrólitos designados como  $[n, m]$ -ionenos apresentam em sua estrutura grupos amônio quaternários interconectados alternadamente por segmentos contendo  $n$  e  $m$  grupos metilênicos.<sup>1</sup>



### $[n, m]$ -IONENO

Pela nomenclatura do Chemical Abstracts os ionenos alifáticos não simétricos (com dois segmentos hidrofóbicos distintos), são

chamados de: Poly-[(dimethylimínio)-1,*n* -alkandiyl (dimethylimínio) -1,*m* -alkandiyl dibromide] (ver estrutura acima) e os ionenos alifáticos simétricos de: Poly [(dimethylimínio)-1,*n* - alkandioyl dibromide].

Ionenos de maneira geral tem aplicações na área médica como anticoagulantes ou antiheparínicos<sup>2</sup>, na área biológica como bactericidas e fungicidas<sup>3</sup>. (presença de grupos amônio quaternários), na indústria de plásticos (compósitos), na formação de membranas através da interação com polieletrólitos aniônicos, na flotação mineral e como floculantes.<sup>4</sup>

A alternância de caráter hidrofóbico e hidrofílico ao longo da cadeia principal nos polieletrólitos do tipo [*n*, *m*]-ioneno dificulta a adsorção interfacial em interfaces ar-água ou fase orgânica-água sugerindo desta forma uma diminuição da sua tensoatividade. Ao mesmo tempo, a flexibilidade da cadeia principal afeta igualmente a formação de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, ou seja, a agregação intrapolimérica dos segmentos hidrofóbicos implica numa justaposição simultânea de cargas na superfície dos domínios hidrofóbicos resultantes. Esta característica afeta a conformação que estes polieletrólitos adquirem em solução e conseqüentemente as propriedades catalíticas em reações do tipo bimolecular. Sabe-se que os ionenos com segmentos curtos, como o [3,6]-ioneno, adotam conformações estendidas em solução aquosa devido a alta densidade linear de carga na cadeia principal.<sup>5,6</sup> De fato o [3,6]-ioneno exerce apenas um pequeno efeito catalítico na velocidade de reações tais como a hidrólise de complexos de cobalto.<sup>7,8</sup> Um aumento no comprimento dos segmentos metilênicos (aumento do caráter hidrofóbico), no entanto, parece provocar uma mudança drástica na conformação dos ionenos, de modo que os [*n*, *n*]-ionenos (*n* = 12, 16, 20) apresentam estruturas típicas de bicamadas quando examinados por microscopia eletrônica.<sup>9</sup>

Os primeiros trabalhos que efetivamente foram desenvolvidos com ionenos lineares ( ionenos com segmentos metilênicos com até 10 grupos CH<sub>2</sub> ) tinham como objetivo elucidar os possíveis mecanismos de polimerização e determinar o peso molecular médio a partir da viscosidade intrínseca<sup>1,5,6</sup> , e em alguns casos por sedimentação.<sup>10</sup>

ionenos com pequenas distâncias entre os grupos amônio quaternários<sup>5</sup>, tem pesos moleculares elevados (~ 60.000) enquanto que para uma série de [6,*m*]-ionenos, com *m* = 5, 6, 8 e 10, o peso molecular médio determinado situa-se na faixa de 10.000-15.000. A diferença deve-se a fatores como a alta densidade linear de carga na superfície do ioneno, como evidenciado pela ligação de contraíons cloreto no [3,3]-ioneno que é significativamente maior do que no [6,6]-ioneno<sup>11</sup>, e ainda a efeitos de solvente e temperatura.<sup>12</sup> Um aumento no comprimento dos segmentos metilênicos, e portanto, uma menor densidade linear de carga na superfície do ioneno, provoca um aumento no grau de dissociação iônica de contraíons brometo associados.<sup>13</sup> Este fator também é responsável pelo aumento da mobilidade da cadeia alquílica entre os grupos amônio quaternários de ionenos complexados com poli(4-estirenosulfonato de sódio).<sup>14</sup>

Estudos realizados por Nieves e colaboradores<sup>15</sup> mostram que os [3,10]- e [6,10]-ionenos que apresentam viscosidades intrínsecas altas não provocam nenhuma alteração na velocidade de hidrólise alcalina do octanoato de p-nitrofenila (NPO), enquanto que, os [3,16]- e [3,22]-ionenos, que apresentam viscosidades intrínsecas baixas, causam uma aceleração significativa na velocidade desta reação. Estes autores postulam que as diferenças nas propriedades catalíticas dos ionenos devem-se a mudanças nas conformações preferenciais destes em solução aquosa, ou seja, os dois ionenos mais hidrofóbicos (segmentos mais longos) adotam espontaneamente, conformações globulares através da agregação intrapolimérica dos segmentos longos.

O estudo sistemático de uma série de [*n*,*m*]-ionenos realizado por Soldi e colaboradores mostrou que os ionenos com *m* ≤ 14 exibem um comportamento típico de polieletrólitos com conformação estendida. No entanto, um aumento de *m* acima de 14 resulta num progressivo aumento no grau de associação de contraíons brometo, aumento na incorporação de substratos hidrofóbicos como o pireno, um gradual aumento da anisotropia de fluorescência de um derivado aniônico da fluoresceína adsorvido no ioneno e num aumento na seletividade de troca de contraíon cloreto/brometo na superfície do ioneno.<sup>16,17</sup>

Estudos recentes<sup>18</sup> das propriedades de quatro polieletrólitos catiônicos do tipo  $[n, 22]$ -ioneno ( $n = 3, 4, 5$  e  $6$ ) e três do tipo  $[R, 22]$ -ioneno com  $R = 2$ -hidróxi-1,3-propileno,  $[2HP, 22]$ -, com contraíon brometo e  $R = 1,4$ -dimetilenobenzeno,  $[1,4-DMB, 22]$ -, com contraíons brometo e cloreto, foram investigadas utilizando-se pireno como sonda fluorescente. As razões entre as bandas vibracionais III / I do espectro de fluorescência do pireno situam-se na faixa de 0.66-0.81 (valores típicos de um microambiente mais hidrofóbico que em água pura (0.55)). A ausência de supressão pelo cátion hidrofílico N-etilpiridínio, um supressor seletivo da fluorescência do pireno na fase aquosa, indica a incorporação total desta sonda nos ionenos. Informações relacionadas com a troca iônica cloreto/brometo e com a anisotropia de fluorescência de sondas adsorvidas na superfície do ioneno, indicam que estes ionenos preferem uma conformação mais compacta (globular), com alta densidade de carga na superfície. O favorecimento de uma conformação globular em relação a uma estendida, está relacionada com uma maior contribuição hidrofóbica do que eletrostática na energia livre. Em sistemas micelares, considerando-se uma série homóloga de detergentes, a contribuição hidrofóbica esta relacionada com a diferença de potenciais químicos padrão, que geralmente varia linearmente com o número de átomos de carbono ( $n_c$ ) na cadeia hidrofóbica<sup>19</sup> conforme mostrado na Equação 1, onde  $a$  e  $b$  são valores constantes com  $b$  aproximadamente igual a 1,2 para detergen-

$$(\mu_{mic}^{\circ} - \mu_{aq}^{\circ}) / kT = (a - bn_c) \quad (1)$$

tes com cadeias não ramificadas, enquanto  $a$  depende da natureza do grupo polar. A energia livre eletrostática, por sua vez, é proporcional ao potencial elétrico da superfície da micela e a carga do grupo iônico do monômero.

De forma análoga, para um ioneno com segmentos metilênicos alternados, curtos e longos, Nieves e colaboradores<sup>15</sup> estimaram que a contribuição eletrostática à energia livre por segmento longo deve ser da ordem de 6-8 kT. A contribuição hidrofóbica, ou seja, a diferença entre os potenciais químicos padrão de um segmento nas conformações



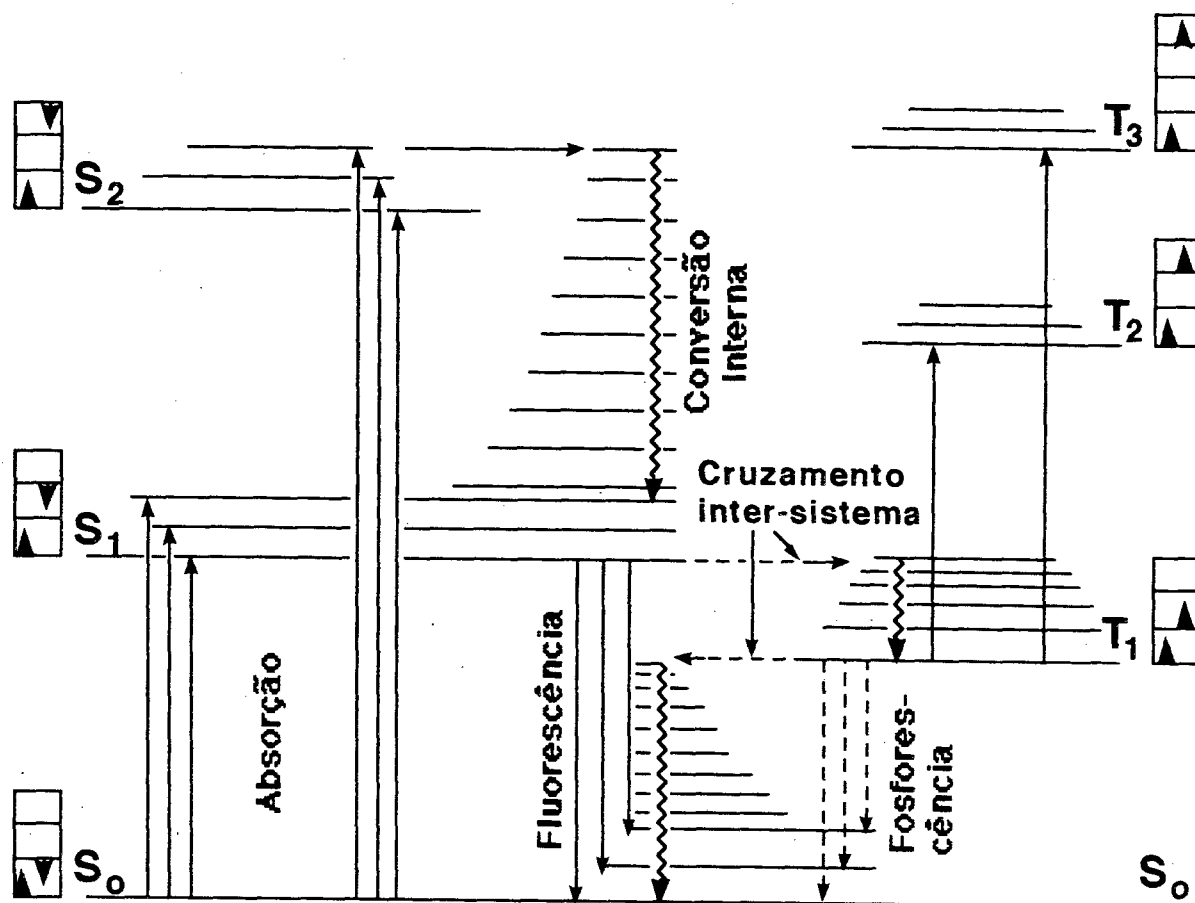
estendida e globular deve ser da ordem de  $-(m - 6) kT$ , isto é,  $-kT$  por grupo metilênico do segmento longo, excluindo-se os três primeiros grupos metilênicos adjacentes aos centros iônicos. Com base nestes valores Nieves e colaboradores<sup>15</sup> postularam que a conformação globular deve ser energeticamente acessível a partir de  $m \geq 14$ .

### \* I.3- Modelo cinético para a supressão da fluorescência do pireno

Sondas luminiscentes, de maneira geral, tem sido usadas para o estudo da dinâmica de sistemas micelares, distribuição de solutos, microambiente de solubilização e efeitos catalíticos em reações químicas.<sup>20,21</sup> Mais especificamente, podem ser usadas para estimar a dinâmica de entrada e saída de monômeros e/ou substratos em agregados micelares e mais recentemente, em polieletrólitos anfifílicos. Em geral, as propriedades de emissão de sondas luminiscentes são influenciadas pelo microambiente de solubilização, ou seja, mostram diferentes espectros, tempo de vida, eficiência e parâmetros de polarização nestes sistemas, quando comparados com a fase aquosa.<sup>22</sup>

Estados eletronicamente excitados de moléculas orgânicas luminiscentes (normalmente hidrocarbonetos aromáticos com ou sem substituintes polares) podem ser analisados por diferentes caminhos conforme mostrado no Esquema 1. O estado excitado singlete  $S_1$  pode retornar ao estado fundamental  $S_0$  via transição radiativa (fluorescência) ou não radiativa ou pelo cruzamento inter-sistema para o estado triplete. O tempo de decaimento para a fluorescência é da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  segundos. Moléculas no estado triplete retornam mais lentamente ( $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  segundos) ao estado fundamental ainda via transição não-radiativa ou radiativa (fosforescência). Neste trabalho o interesse está voltado ao estudo das propriedades de sistemas anfifílicos (polieletrólitos) via fluorescência e supressão de fluorescência de sondas emissivas. O processo de supressão de fluorescência de uma molécula no estado excitado compete com o normal decaimento para o estado fundamental. Tipicamente, o processo de supressão de fluorescência em soluções homogêneas ocorre via coli-

**Esquema 1-** Representação esquemática dos vários estados eletrônicos excitados de uma molécula orgânica (Diagrama de Jablonski).



ções bimoleculares entre a molécula no estado excitado ( $S^*$ ) e o supressor ( $Q$ ) ( Equação 2 ). Estudos de supressão de fluorescência tem



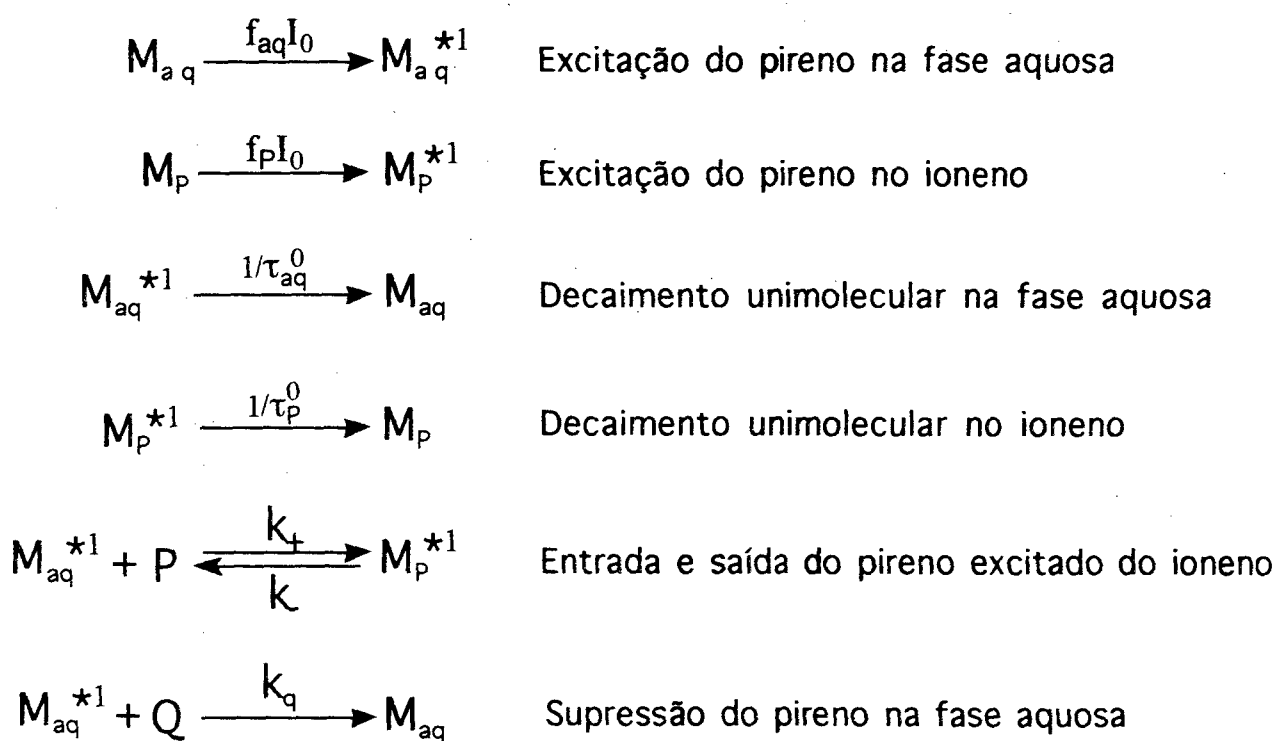
sido um caminho fundamental para várias teorias desenvolvidas a partir de reações controladas por difusão. A constante de supressão de fluorescência  $k_q$  para a Equação 2 segue a cinética de Stern-Volmer (Equação 3) onde  $\Phi_0$  e  $\Phi$  representam o rendimento quântico de fluo-

$$\Phi_0/\Phi = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3)$$

rescência na ausência e presença de supressor ( $Q$ ), respectivamente e  $\tau_0$  é o tempo de vida na ausência de supressor.

No estudo de sistemas como surfactantes, polieletrólitos e polímeros a sonda mais utilizada tem sido o pireno por ser totalmente hidrofóbico e sensível a polaridade do meio em que está incorporado. Por exemplo, em trabalho recente, Soldi e colaboradores<sup>17</sup> estudaram a incorporação do pireno em [3,  $m$ ]-ionenos ( $m = 6-22$ ) utilizando o cátion N-etilpiridínio (NEP) como um supressor seletivo da fluorescência do pireno na fase aquosa. O NEP por ser um íon hidrofílico deve ser excluído eletrostaticamente das vizinhanças de ionenos catiônicos, fato este comprovado pela ausência de supressão em ionenos como [3,18]- e [3,22]- que são comprovadamente de conformação globular. Com base nestas considerações foi proposto o modelo fotofísico (Esquema 2) para supressão da fluorescência de pireno em solução aquosa de ionenos (onde  $M$  representa a molécula de pireno e  $Q$  o supressor, N-etilpiridínio), o qual considera: (a) o equilíbrio de solubilização do pireno no estado fundamental antes da excitação ( $f_{aq}$  e  $f_p$  representam as frações de pireno na fase aquosa e solubilizado no ioneno, respectivamente); (b) decaimento unimolecular do estado singlete excitado do pireno ( $M^*$ ) no ioneno (tempo de vida  $\tau_p^o$ ) e na fase aquosa (tempo de vida  $\tau_{aq}^o$ ); (c) entrada e saída do pireno excitado do ioneno (constantes de velocidade  $k_+$  e  $k_-$ , respectivamente); e (d) supressão do pireno na fase aquosa pelo íon N-etilpiridínio( $Q$ ). Aplicando-se a aproximação do estado estacionário a este esquema

Esquema 2- Modelo fotofísico para a supressão de fluorescência de pireno (M) pelo cátion N-etilpiridínio (NEP) em solução aquosa de ioneno (P).



cinético<sup>23</sup>, pode-se demonstrar que a razão de intensidade de fluorescência do pireno na ausência ( $I^o$ ) e presença ( $I$ ) do supressor é dada por:

$$I^o/I = (1 + K_{SV}^{ap}[Q]) / (1 + BK_{SV}^o[Q]) \quad (4)$$

onde  $K_{SV}^o = k_q \tau_{aq}^o$  é a constante de supressão de Stern-Volmer em água na ausência de ioneno;  $B$  depende da concentração do ioneno, dos rendimentos quânticos intrínsecos de fluorescência do pireno no ioneno e na fase aquosa ( $\Phi_{fp}^o, \Phi_{faq}^o$ ) e dos parâmetros relacionados com a cinética de entrada e saída de pireno excitado de um dado grau de polimerização ( $K_+^o, K_-^o$ ); a constante de supressão "aparente"  $K_{SV}^{ap}$  é relacionada com  $K_{SV}^o$  por:

$$K_{SV}^o / K_{SV}^{ap} = 1 + K_+^o[P] / (1 + K_-^o) \quad (5)$$

A partir do modelo cinético acima pode-se esperar três tipos limitantes de comportamento fotofísico, ou seja: (1) um equilíbrio rápido do pireno excitado, no qual a entrada e saída do estado excitado do pireno no polímero ocorrem na mesma escala de tempo do decaimento unimolecular do pireno excitado. Neste caso o valor de  $K_{SV}^{ap}$  será menor do que o de  $K_{SV}^o$  e um gráfico de  $K_{SV}^o / K_{SV}^{ap}$  em função da concentração de polímero deve ser linear com inclinação  $A = K_+^o / (1 + K_-^o)$ . Através de considerações relativas ao tempo de vida do pireno em água e no polímero e a velocidade de encontro de um pireno excitado e uma unidade de repetição do polímero, a constante de incorporação  $K_s$  pode ser definida de maneira aproximada através da Equação 6. Este comportamento cinético foi observado por Soldi e colaboradores para

$$K_s = 390A / 390 - A \quad (6)$$

ionenos mais hidrofílicos como os [3,6]-, [3,10]- e [6,10]- ionenos. (2) equilíbrio lento com incorporação parcial do pireno onde a entrada e saída do pireno excitado no polímero são processos lentos, ou seja, não ocorrem no tempo de vida do pireno, e (3) quando ocorre incorporação total do pireno, caracterizada pela ausência de supressão pelo íon NEP,

como foi observado para os [3,18]- e [3,22]-ionenos.<sup>17</sup> O valor da constante de incorporação neste caso pode ser estimada através da Equação 7 onde  $f_p$  e  $f_{aq}$  são as frações do pireno incorporado no polímero

$$K_s = f_p / f_{aq} \cdot [P] \quad (7)$$

e na fase aquosa, respectivamente. Para estes ionenos foi estimado um valor de  $K_s > 10^4 M^{-1}$ .

Para os ionenos estudados no presente trabalho foi aplicado o segundo tipo limitante de comportamento fotofísico (ver secção III.3).

#### I.4 - Estratégia para alcançar os objetivos propostos

A incorporação do pireno pelos ionenos em solução pode ser quantificada através do efeito de supressão de fluorescência do mesmo por cátions hidrofílicos excluídos eletrostaticamente das vizinhanças dos polieletrólitos, tais como o íon N-etilpiridínio (Figura 1). A relação entre a supressão de fluorescência do pireno e a concentração do supressor é definida pela Equação 2. A partir das equações relacionadas com o modelo cinético proposto no Esquema 2 pode-se determinar as constantes de incorporação ( $K_s$ ) do pireno nos ionenos estudados que efetivamente devem estar associadas com os efeitos de característica estrutural e conformacional dos ionenos em solução.

A seletividade para troca iônica cloreto/brometo na superfície do ioneno pode ser analisada, uma vez que a fluorescência do pireno é suprimida por altas concentrações de íons brometo, mas não por íons cloreto. Os efeitos causados pelos íons cloreto e brometo adicionados à solução aquosa dos ionenos, fornecem, portanto informações quanto à associação e troca de contraíons na superfície destes.

Estudos de condutividade e viscosidade foram realizados com o objetivo de caracterizar a mobilidade iônica em solução e os efeitos conformacionais, já que uma conformação mais compacta está associada a uma baixa viscosidade.

Para medidas de anisotropia de fluorescência foi utilizada a sonda bis(carboxietil) fluoresceína (BCF), representada na Figura 1 na sua forma aniônica. Como esta sonda adsorve eletrostaticamente na

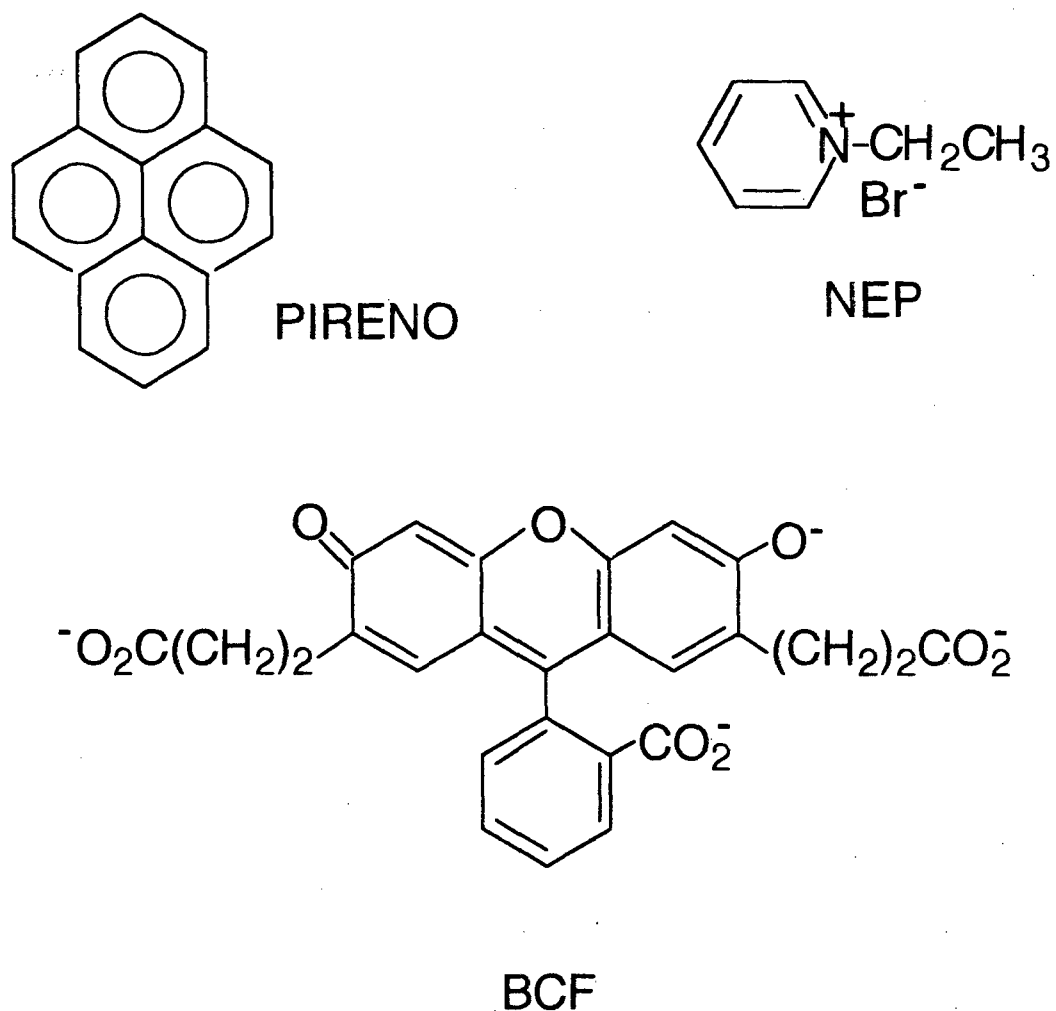


Figura 1 - Estruturas das sondas bis(carboxietil) fluoresceína (BCF), pireno e brometo de N-etilpiridínio (NEP).

superfície do ioneno pode ser usada para detectar mudanças de conformação destes em solução.

Se uma sonda fluorescente é excitada com luz polarizada no plano vertical, a anisotropia de fluorescência ( $r$ )<sup>24,25</sup> detectada a 90° é definida como:

$$r = I_{VW} - GI_{VH} / (I_{VW} + 2GI_{VH}) \quad (8)$$

onde  $I_{VW}$  e  $I_{VH}$  são as intensidades de emissão de fluorescência polarizada da sonda nos planos de detecção vertical e horizontal.  $G$  é um fator de correção (do aparelho) igual a  $I_{HV} / I_{HH}$ , ou seja, igual a relação das intensidades de emissão polarizada nos planos verticais e horizontais, com excitação polarizada horizontalmente.

Assumindo que a relaxação rotacional é o único fenômeno significativo que provoca o decréscimo da anisotropia,  $r$  é dado por :

$$r = r_0 / (1 + (\tau / \phi)) \quad (9)$$

onde  $r_0$  é a anisotropia intrínseca da sonda medida na ausência de relaxação rotacional (admitindo que  $\phi \gg \tau$ ),  $\phi$  é o tempo de relaxação rotacional e  $\tau$  é o tempo de vida de fluorescência da sonda.

Num sistema onde as rotações que despolarizam a sonda são simétricas ou isotrópicas, o tempo de relaxação rotacional é dado por :

$$\phi = \eta V / (RT) \quad (10)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do meio (poise) e  $T$  é a temperatura absoluta,  $R = 8,314 \times 10^7$  ergs / mol.K e  $V$  é o volume efetivo (cm<sup>3</sup> / mol) da unidade que gira junto com a sonda. Sendo assim, se a sonda estiver fortemente associada à macromolécula de interesse a anisotropia dependerá da forma, tamanho e flexibilidade dos segmentos da espécie macromolecular.



## II - PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 - Reagentes

Os reagentes 1,*n* - dibromoalcanos ( *n* = 3, 4; 5, 6, 7, 8 e 9) e o ácido tetradecanodióico, ambos de procedência Aldrich, foram utilizados como recebidos. O brometo e cloreto de sódio, foram utilizados sem purificação prévia. Pireno, brometo de N-etil piridínio (NEP) e bis(carboxietil) fluoresceína (BCF) foram provenientes de trabalhos anteriores.<sup>26,27</sup> Todos os demais reagentes orgânicos utilizados eram de grau analítico.

### II.2 - Preparação e purificação dos ionenos

Os [*n*,14]-ionenos foram preparados pela reação de polimerização entre a 1,14-bis (N,N dimetilamina) tetradecano e os correspondentes 1,*n* - dibromoalcanos. A 1,14 bis (N,N dimetilamina) foi obtida pela redução da 1,14-bis (N,N-dimetilamida) tetradecano que por sua vez foi preparada a partir do ácido tetradecanodióico. Detalhes da preparação são mostrados nos itens seguintes conforme Esquema 3.

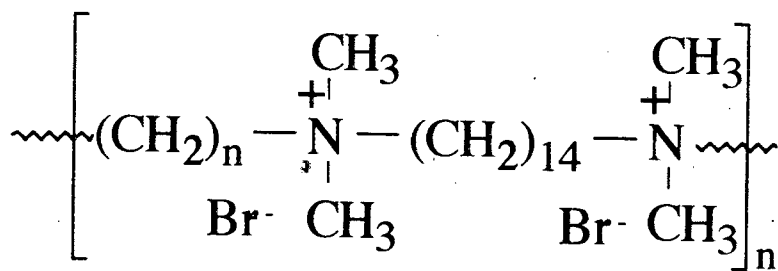
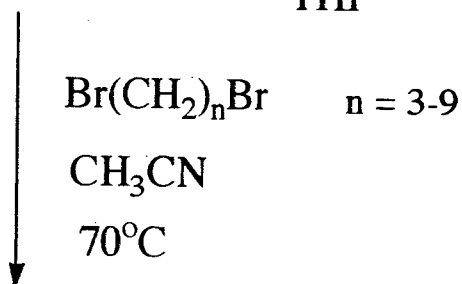
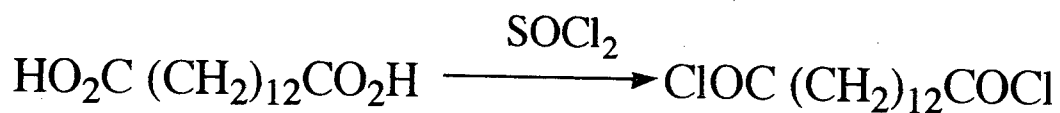
#### II. 2. 1 - 1,14 Bis (N,N-dimetilamida) tetradecano

O ácido tetradecanodióico (5g; 0,02 moles) foi refluxado por quatro horas em 30 mL de cloreto de tionila ( 1,5 moles). Após o refluxo, o cloreto de tionila em excesso, foi retirado num evaporador rotatório com ajuda do benzeno.

O dicloreto de ácido foi dissolvido em benzeno (70 mL) num balão de três bocas munido com dedo frio (mistura refrigerante - CaCl<sub>2</sub> e gelo). Num segundo balão de três bocas adaptado com condensador e funil de adição, colocou-se 50 mL de dimetilamina. Os dois balões foram conectados com mangueira intercalada por um tubo com cloreto de cálcio.

Reagiu-se então o dicloreto do primeiro balão com dimetilamina gasosa liberada pelo aquecimento do segundo balão. Para facilitar a produção de dimetilamina gasosa (segundo balão) adicionou-se lenta-

**Esquema 3** - Caminho sintético para a obtenção dos [n,14]-ionenos



[n,14]-IONENO

mente 30 mL de hidróxido de potássio a 50%, através de um funil de adição. Ao final da adição, deixou-se a mistura reagente em contato com o excesso de dimetilamina durante uma noite a temperatura ambiente. Diluiu-se, então, a mistura com água para separar a 1,14-bis(N,N-dimetilamida) tetradecano do cloreto de amina também formado na reação. Após a separação de fases, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e após filtração, evaporou-se o solvente. O produto (diamida) foi recristalizado em acetato de etila. Foram obtidas 3,24 g da 1,14 bis-(N,N-dimetilamida) com: ponto de fusão: 87-88 °C (literatura<sup>16</sup> ; 87-87,5 °C); análise elementar: % (calculado; encontrado): %C (69,23; 68,91); %H (11,54; 11,84) e %N (8,97; 8,81). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1,30 (16 H, grupos metílenos internos), 1,60 (4 H β CH<sub>2</sub>), 2,28 (4 H, CH<sub>2</sub>CO), 2,95 (12 H, CH<sub>3</sub>) (Figura 2).

## II. 2. 2 - 1,14 Bis (N,N-dimetilamina) tetradecano

Num balão de 125 mL com 15 mL de THF sob agitação magnética, adicionou-se primeiro e lentamente 1 g de LiAlH<sub>4</sub>, e após 3 g da 1,14 bis (N,N-dimetilamida) tetradecano em THF (30 mL) e refluxou-se a mistura por um período de 12 horas. Após resfriamento, destruiu-se o excesso de LiAlH<sub>4</sub> com acetato de etila. Filtrou-se o resíduo, e eliminou-se o solvente em evaporador rotatório obtendo-se a diamina líquida que foi destilada a vácuo a 150 °C.

## II. 2. 3 - Preparação dos [n,14]-ionenos

Quantidades equimolares de diamina e 1,n-dibromoalcano ( $n=3, 4, 5, 6, 7, 8$  e 9) foram aquecidos (70° C, 60-140 h) em acetonitrila grau espectroscópico sob atmosfera de nitrogênio.<sup>28,29</sup> Após evaporação do solvente, os ionenos foram dissolvidos em água e filtrados em membranas milipore (0,45 mm) e recuperados por liofilização. Para os ionenos pares, ou seja, [4,14]-, [6,14]- e [8,14]-ionenos, os espectros de <sup>1</sup>H RMN foram análogos, com idênticos deslocamentos e acoplamentos químicos. Um espectro típico <sup>1</sup>H RMN é mostrado para o [8,14]-ioneno (Figura 3) onde são observadas as seguintes bandas de <sup>1</sup>H RMN (200 MHz,

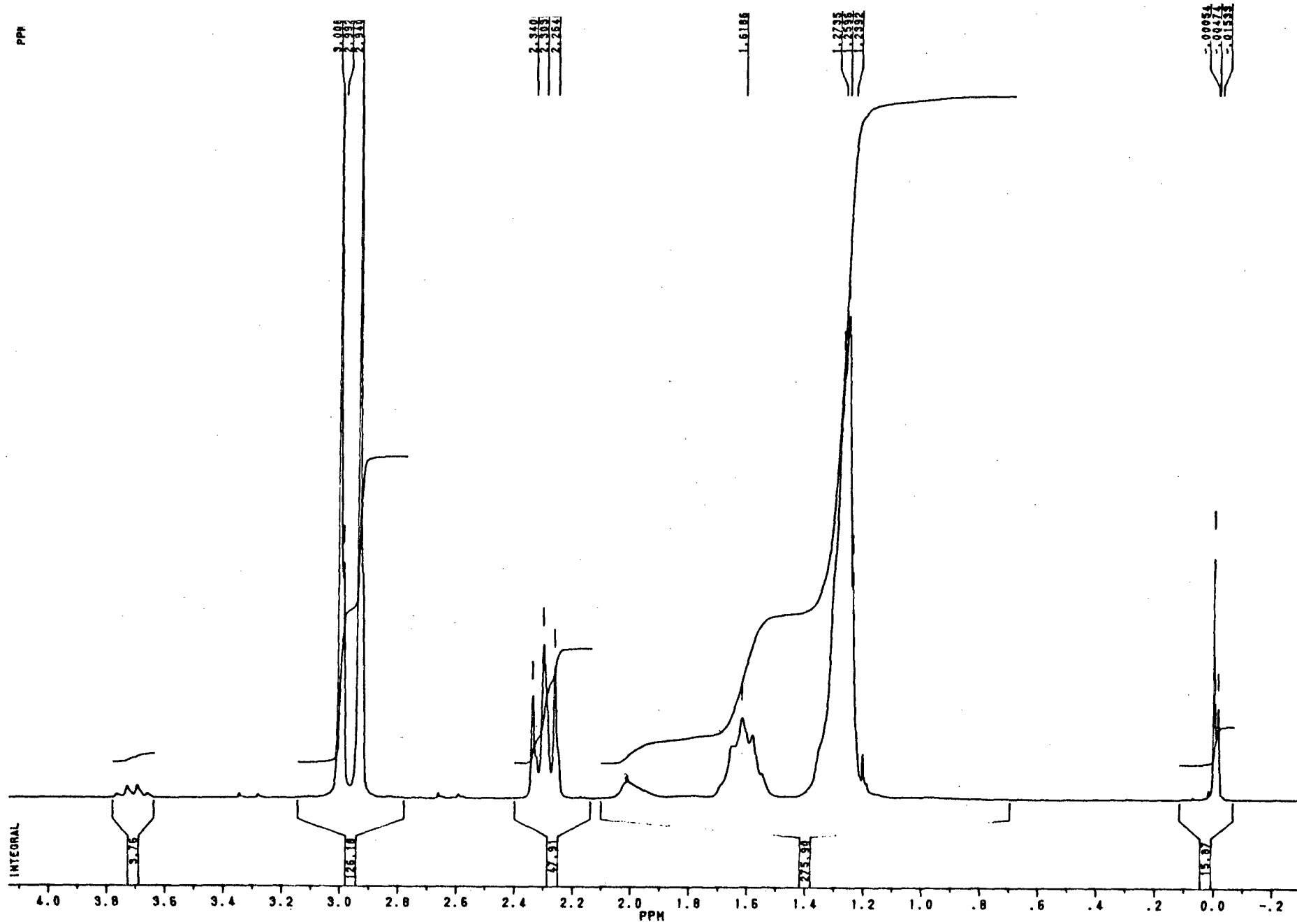


Figura 2 - Espectro de ressonância magnética nuclear (CDCl<sub>3</sub>) da 1,14-Bis(N,N-dimetilamida) tetradecano.

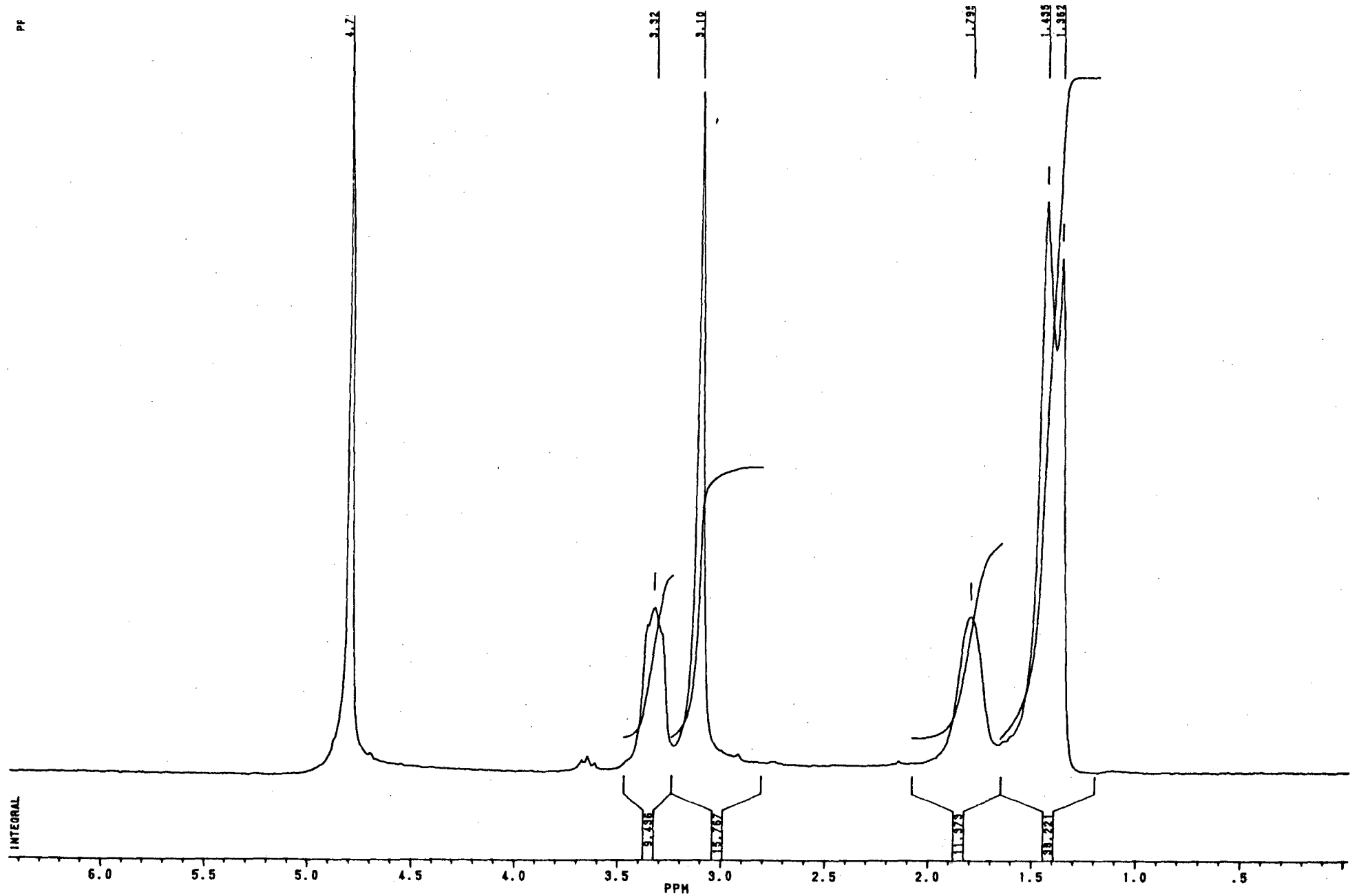


Figura 3 - Espectro de ressonância magnética nuclear (D<sub>2</sub>O) do [8,14]-ioneno.

D<sub>2</sub>O):  $\delta$  1,40 (24 H, grupos metilenos internos), 1,80 (8 H,  $\beta$  CH<sub>2</sub>), 3,15 (12 H, CH<sub>3</sub>), 3,35 (8 H, CH<sub>2</sub>-N). Para os ionenos ímpares ([3,14]-, [5,14]-, [7,14]- e [9,14]-ionenos) os espectros de <sup>1</sup>H RMN foram similares, como mostrado tipicamente para o [9,14]-ioneno <sup>1</sup>H RMN (200 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  1,40 (24 H, grupos metilenos internos), 1,80 (8 H,  $\beta$  CH<sub>2</sub>), 2,15 (2 H, CH<sub>2</sub> central do segmento curto), 3,20 (12 H, CH<sub>3</sub>), 3,40 (8 H, CH<sub>2</sub>-N). (Figura 4)

## II.3 - Metodologia

### II.3.1 - Preparação das soluções

A concentração final das soluções aquosas dos ionenos (concentração expressa como brometo iônico) foi determinada por titulação, com nitrato de mercúrio ( $1,58 \times 10^{-2}$  M), padronizado com brometo de sódio ( $1,5 \times 10^{-2}$  M), utilizando-se difenil carbazona (0,2% em etanol) como indicador.<sup>30</sup> As concentrações das soluções estoques de brometo de N-etilpiridínio também foram determinadas por titulação do íon brometo.

As soluções estoques de cloreto de sódio, brometo de sódio (3 M) em água e a solução estoque do pireno em etanol foram preparadas por peso.

As soluções aquosas dos [*n*, 14]-ionenos foram preparadas em água milipore.

As medidas de fluorescência foram determinadas em celas de quartzo de 1 cm de caminho óptico sendo que os experimentos foram realizados a  $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### II.3.2 - Efeito de NaBr, KCl e NEP na fluorescência do pireno

Nas medidas relativas ao efeito de NaBr e KCl na fluorescência do pireno, fez-se o uso de cubetas de quartzo, contendo 2,5 mL de solução de ioneno a qual foi adicionado 10  $\mu\text{L}$  de solução estoque de pireno (concentração final na faixa de  $1-5 \times 10^{-7}$  M) e em seguida adicionou-se, sucessivamente, alíquotas apropriadas (0 a 100  $\mu\text{L}$ ) das soluções aquosas estoques (3 M) de brometo de sódio e/ou cloreto de sódio (0 -

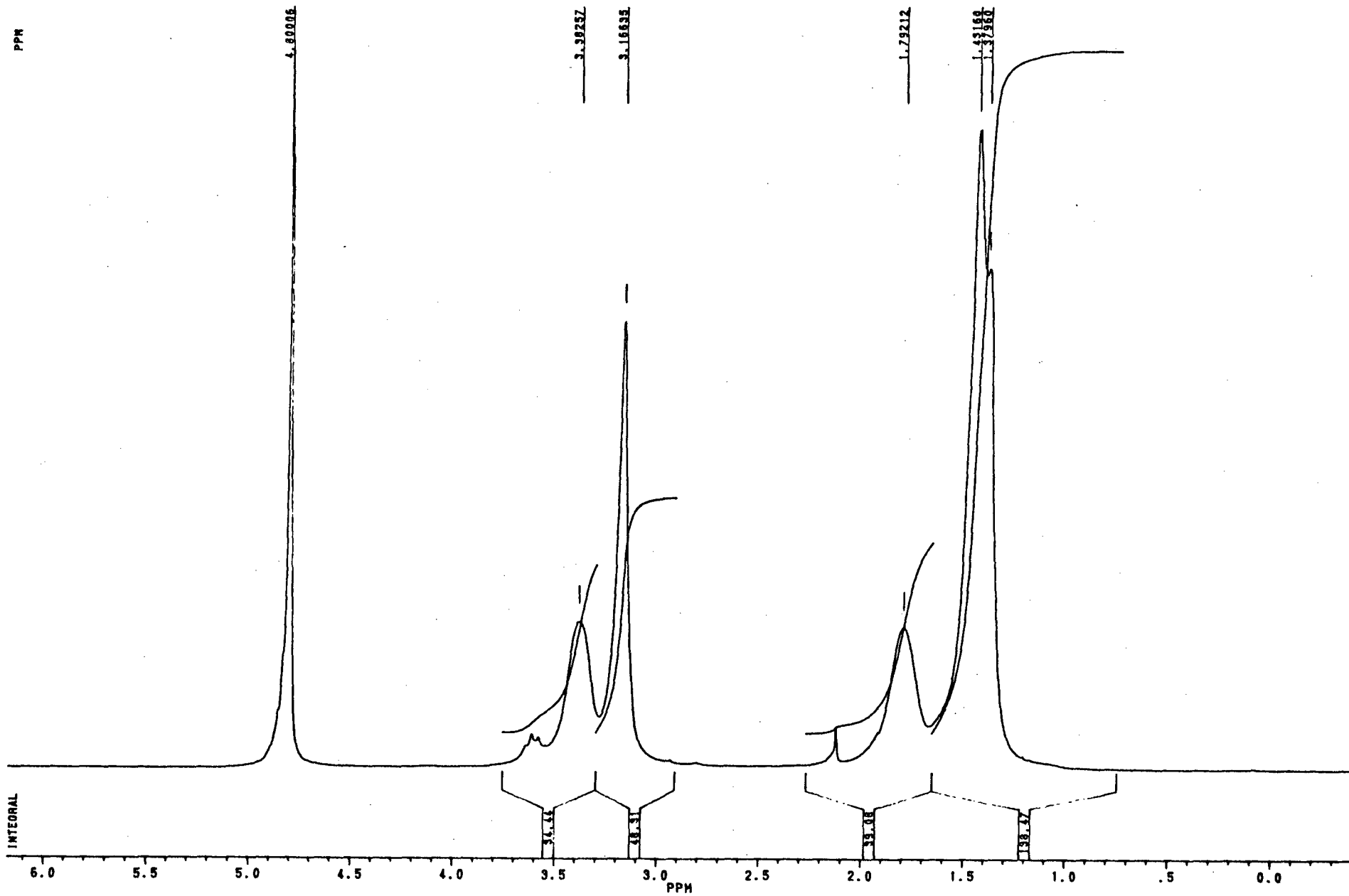


Figura 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear (D<sub>2</sub>O) do [9,14]-ioneno.

0,12 M final) .Registrou-se os espectros de fluorescência para determinar a intensidade de emissão após cada adição. As intensidades de fluorescência foram corrigidas para a diluição.

A supressão de fluorescência por brometo de N-etilpiridínio foi verificada em soluções aquosas através do mesmo método utilizado para avaliar o efeito dos íons brometo e cloreto. Neste caso adicionou-se sucessivamente alíquotas apropriadas (0 a 60  $\mu\text{L}$ ) de supressor (0 -  $4 \times 10^{-3}$  M final).

Os espectros de emissão foram registrados na faixa de comprimento de onda de 360 a 460 nm (fendas de excitação/emissão de 5/5 nm) num espectômetro de fluorescência LS 5B da Perkin Elmer,

### II.3.3 - Medidas de condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro Micronal Modelo B-374 com célula de condutividade de constante de  $0.86 \text{ cm}^{-1}$ . Em cada 10 mL de solução de ionenos de concentração conhecida, adicionou-se alíquotas de água milipore até a diluição infinita, sob agitação magnética e mediu-se a condutividade após cada adição. As medidas foram realizadas a  $30^\circ\text{C}$ .

### II.3.4 - Medidas de viscosidade e densidade

As medidas de viscosidade foram realizadas num viscosímetro de Ubbelohde adaptado a um banho termostatizado capaz de manter a temperatura a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , enquanto que as medidas de densidade, foram realizadas num densímetro DMA-60 (Anton Paar K.G.) termostatizado a  $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , acoplado a uma célula DMA-602.

Para diferentes concentrações de [6,14]- e [9,14]-ionenos (0,4 - 0,9 g/dL) e em solução 0,5 M de NaCl mediu-se as viscosidades observando-se um comportamento linear para o gráfico da viscosidade reduzida versus a concentração de ioneno obtendo-se os valores da viscosidade intrínseca por extrapolação. Para [6,14] e [9,14]-ionenos os valores encontrados da viscosidade intrínseca são 0,14 e 0,13 dl/g, respectivamente.



### II.3.5 - Polarização de fluorescência

Para os estudos relativos a polarização empregou-se como sonda fluorescente a bis (carboxietil) fluoresceína (BCF), um derivado tetraaniônico da fluoresceína. Na realização das medidas usou-se cubetas de quartzo contendo 2 mL de água ou soluções aquosas de íonenas adicionando-se a cada solução 10  $\mu$ L de solução de BCF  $2 \times 10^{-5}$  M (concentração final das soluções  $1 \times 10^{-7}$  M). O pH de todas as soluções foi ajustado entre 8-9 pela adição de NaOH.

Para a determinação da anisotropia de fluorescência ( $r$ ), excitou-se a 490 nm cada solução com luz polarizada verticalmente e mediu-se as intensidades de emissão (520 nm) polarizadas paralela ( $I_w$ ) e perpendicularmente ( $I_{vh}$ ).<sup>25,31,32</sup> O fator de correção ( $G$ ) para a polarização do próprio aparelho foi determinado excitando-se cada solução com luz polarizada horizontalmente e medindo-se, então, as intensidades de emissão polarizada paralela ( $I_{hv}$ ) e perpendicularmente. Sob estas condições, o fator de correção ( $G$ ) é dado por ( $I_{hv} / I_{hh}$ ).

Todas as medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência da Perkin-Elmer modelo LS-5B, equipado com polarizadores, com comprimento de onda de excitação 490 e emissão de e 520 nm, respectivamente (fendas de excitação/emissão 5/5 nm).

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1. Associação de contra-íons brometo nos $[n, 14]$ -ionenos

O grau aparente de dissociação iônica ( $\alpha$ ) dos ionenos foi determinado, admitindo-se que as mobilidades iônicas sejam semelhantes ao CTAB<sup>16</sup>, utilizando-se a Equação 11. Nesta equação,  $\beta_{CTAB}$  é a inclinação da reta de condutividade específica versus concentração de CTAB acima da cmc, cujo valor determinado é 0,022.<sup>16</sup>

$$\alpha = 0.2 \frac{\beta_{IONENO}}{\beta_{CTAB}} \quad (11)$$

$\beta_{ioneno}$  corresponde a inclinação da reta de um gráfico de condutividade específica versus concentração de ioneno como mostrado na Figura 5 para o  $[5,14]$ -ioneno. Os valores de  $\beta_{ioneno}$  e  $\alpha$  para cinco dos ionenos estudados encontram-se na Tabela 1. Os valores mostram que estes ionenos apresentam o mesmo comportamento relativamente a associação de contra-íons, ou seja, o aumento do espaçamento entre os grupos amônio quaternários de 3 para 9 grupos CH<sub>2</sub> não afeta o grau de dissociação iônica. Dados da literatura<sup>16,17</sup> demonstram que o efeito é acentuado quando um dos segmentos metilênicos ( $n$  ou  $m$  em  $[n, m]$ -ionenos), apresenta mais do que 14 grupos CH<sub>2</sub>. O grau de dissociação de contra-íons brometo nos  $[3,10]$ - e  $[3,16]$ -ionenos são 0,95 e 0,61, respectivamente, demonstrando que efeitos de características conformacionais e estruturais devem ser responsáveis pela diminuição de  $\alpha$ . De maneira geral, a dissociação de contra-íons leva a uma maior repulsão entre os grupos carregados da cadeia principal e como consequência a uma conformação mais estendida. Através da teoria de condensação de Manning<sup>33,34</sup>, pode-se estimar a associação de contra-íons em polieletrólitos lineares em solução. O parâmetro  $\xi$  (densidade de carga) que controla a ligação de contra-íons é definido como  $l_B/b$ . A constante  $l_B$ , por sua vez, é definida por:

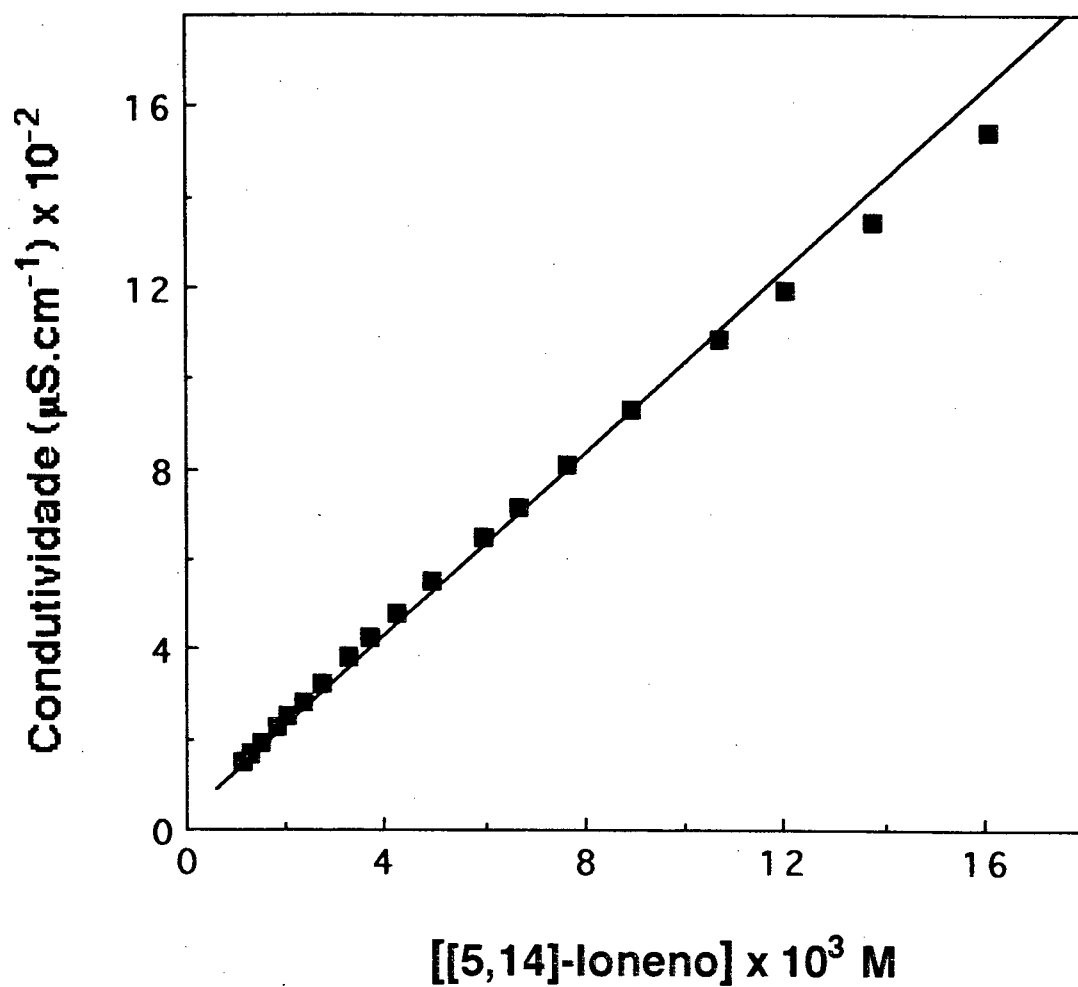


Figura 5 - Gráfico de condutividade versus a concentração (expressa como brometo iônico) para o [5,14]-loneno.

TABELA 1 - Valores de  $\beta_{IONENO}$  determinados a partir dos gráficos de condutividade específica versus  $[P]$  (Figura 5) e de  $\alpha$  calculados a partir da equação 10.

| $IONENO$ | $\beta_{IONENO}$ | $\alpha$           |
|----------|------------------|--------------------|
| [3,10]-  | 0,105            | 0,950 <sup>a</sup> |
| [3,14]-  | 0,090            | 0,825              |
| [5,14]-  | 0,092            | 0,841              |
| [6,14]-  | 0,095            | 0,861              |
| [8,14]-  | 0,092            | 0,838              |
| [9,14]-  | 0,094            | 0,854              |
| [3,16]-  | 0,067            | 0,610 <sup>a</sup> |

(a) Referência 16

$$l_B = \frac{e_o^2}{DkT} \quad (12)$$

onde  $l_B$  é a constante de Bjerrum (na qual  $e_o$  é a carga protônica,  $D$  é a constante dielétrica do meio,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta) e  $b$  é o espaçamento efetivo entre os centros iônicos do polieletrólito. Em água, a 25° C,  $l_B = 0,7153$  nm.

A dependência do grau de dissociação ( $\alpha$ ) de um polieletrólito linear com contra-íons monovalentes, com  $\xi$ , no limite de diluição infinita e de acordo com a teoria de Manning<sup>33,34</sup>, pode ser vista de duas maneiras distintas: 1) Se  $\xi \leq 1$ , ou seja, se o espaçamento entre os centros de carga excede  $l_B$  ( $b \geq l_B$ ), os contra-íons não se associam ao polieletrólito e neste caso  $\alpha = 1$ . 2) Se  $\xi > 1$ , ou seja,  $b < l_B$ , uma fração  $1 - \alpha = 1 - 1/\xi$  dos contra-íons se associam ao polieletrólito e a fração restante ( $\alpha = 1/\xi$ ) comporta-se como se fosse livre ou dissociada.

A teoria de Manning foi aplicada por Fujii<sup>35</sup> para uma série de  $[n,n]$ -lonenos, onde a partir dos valores experimentais de  $\alpha$ , foram calculados os valores correspondentes de  $b$ (efetivo) pela relação:

$$b(\text{efetivo}) = l_B \cdot \alpha(\text{experimental}) \quad (13)$$

Os valores de  $b(\text{efetivo})$  eram significativamente menores do que a distância entre os centros iônicos calculados supondo que a cadeia polimérica fosse totalmente estendida. Por outro lado, Fujii encontrou uma concordância razoável entre os valores de  $b(\text{efetivo})$  e as distâncias calculadas a partir da equação de Eyring<sup>36</sup>, que fornece a distância média  $\langle d \rangle$  entre as duas extremidades de uma cadeia constituída de grupos metilênicos com rotação livre. Utilizando um comprimento de 0,15 nm para as ligações C-C e C-N e 109,5° para os ângulos C-C-C e C-C-N, esta equação pode ser expressa numericamente como:

$$\langle d \rangle = (\sqrt{4,5j - 3,38})/10 \quad (14)$$

onde  $j$  é igual ao número de ligações entre os dois centros de carga, sendo que para um ioneno simétrico  $j = n + 1$ .

No presente trabalho, admitindo-se que os ionenos estudados possuem uma conformação estendida (forma cilíndrica), determinou-se o grau de dissociação ( $\alpha$ ) de duas maneiras distintas: (a) considerando-se que o grau de dissociação de um  $[n, m]$ -ioneno ( $\alpha_{n,m}$ ) é a média aritmética dos valores de  $\alpha$  para os correspondentes  $[n, n]$ -ioneno ( $\alpha_{n,n}$ ) e  $[m, m]$ -ioneno ( $\alpha_{m,m}$ ); (b) o valor de  $\alpha$  para um  $[n, m]$ -ioneno é equivalente ao de um ioneno simétrico com segmentos de comprimento  $(n+m)/2$ , utilizando-se desta forma um valor de  $j = (n+m)/2 + 1$  na equação 14 para calcular  $\langle d \rangle$ .

Os valores experimentais de  $1 - \alpha$  obtidos para os  $[n, m]$ -ionenos (Tabela 1) comparativamente aos calculados pelas duas maneiras acima são mostrados na Figura 6. A medida que  $n$  aumenta, observa-se um pequeno desvio dos dados estimados com relação aos experimentais. Embora o desvio não seja muito acentuado, observa-se que o  $[9,14]$ -ioneno deve diferir conformacionalmente do  $[3,14]$ -ioneno.

O efeito observado acima é coerente com a supressão da fluorescência do pireno por íons brometo investigada sob duas condições: (a) em função de NaBr adicionado (Figura 7) com a finalidade de determinar a acessibilidade da sonda ao íon brometo adicionado externamente e (b) em função de KCl adicionado (Figura 8), com o objetivo de demonstrar a ocorrência de troca iônica cloreto/brometo na superfície do ioneno. Para a supressão por NaBr adicionado, pouco ou nenhum efeito foi observado nos  $[8,14]$ - e  $[9,14]$ -ionenos (na Figura 7, para estes ionenos,  $I^0/I$  foi normalizado para a unidade) enquanto que nos demais ionenos observa-se um pequeno efeito relativamente à água. Com a adição de KCl (Figura 8) o efeito de troca iônica é praticamente o mesmo para todos os ionenos. Os dados relativos a adição de NaBr e KCl indicam pequenas mudanças de características conformacionais com o aumento de  $n$ , como evidenciado a partir da associação de contra-íons ( $\beta_{\text{ioneno}}$ ).

### III.2 - Efeitos de viscosidade e anisotropia de fluorescência

A Figura 9 mostra o efeito da viscosidade, onde os valores são expressos em viscosidade reduzida ( $\eta_r = \eta_{\text{esp}}/C$ , expressa em dL/g;  $\eta_{\text{esp}}$  é a viscosidade específica do meio, dada por  $\eta/\eta_0 - 1$ ;  $\eta$  é a viscosidade

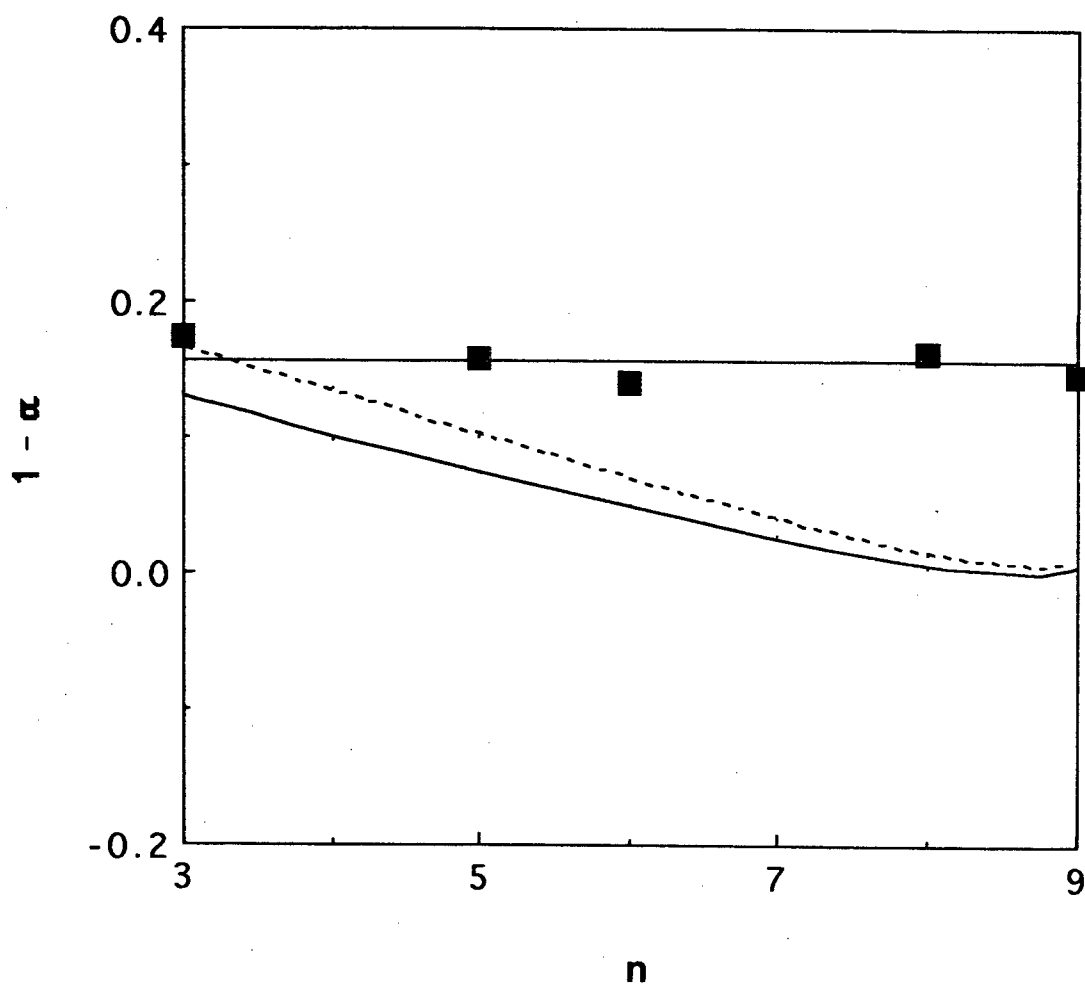


Figura 6 - Grau de associação de contra-íons brometo nos  $[n, 14]$ -íons em solução aquosa: (■) valores determinados por condutimetria neste trabalho; (---) curva calculada considerando  $j = n + 1$  ; (—) curva calculada considerando  $j = (n + m)/2 + 1$  .

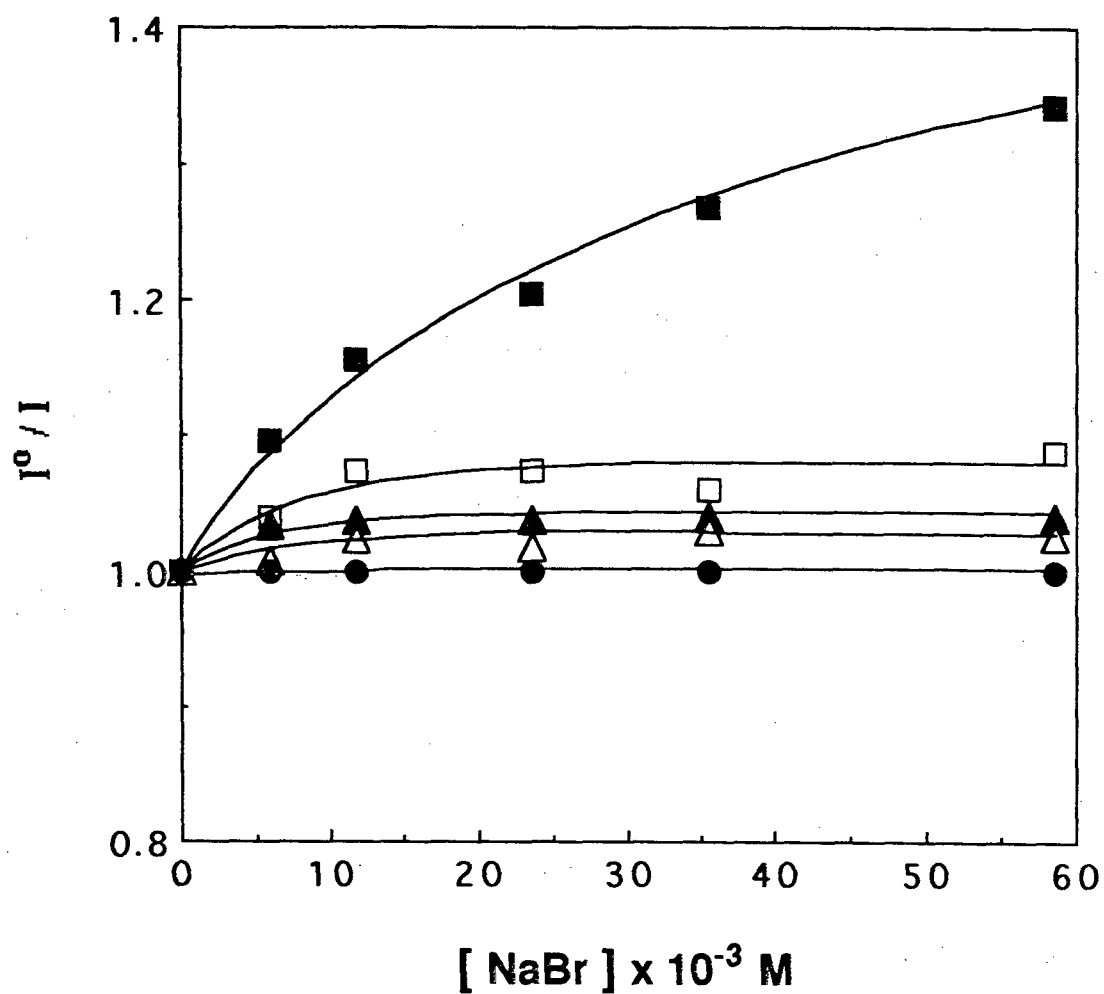


Figura 7 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $5 \times 10^{-7}$  M final) por NaBr adicionado: em água (■) e em soluções aquosas dos [3,14] - (□;  $15,4 \times 10^{-3}$  M); [5,14] - (▲;  $14,0 \times 10^{-3}$  M); [6,14] - (△;  $12,2 \times 10^{-3}$  M); [8,14] - (●;  $11,0 \times 10^{-3}$  M) e [9,14] - ionenos (○;  $12,0 \times 10^{-3}$  M).



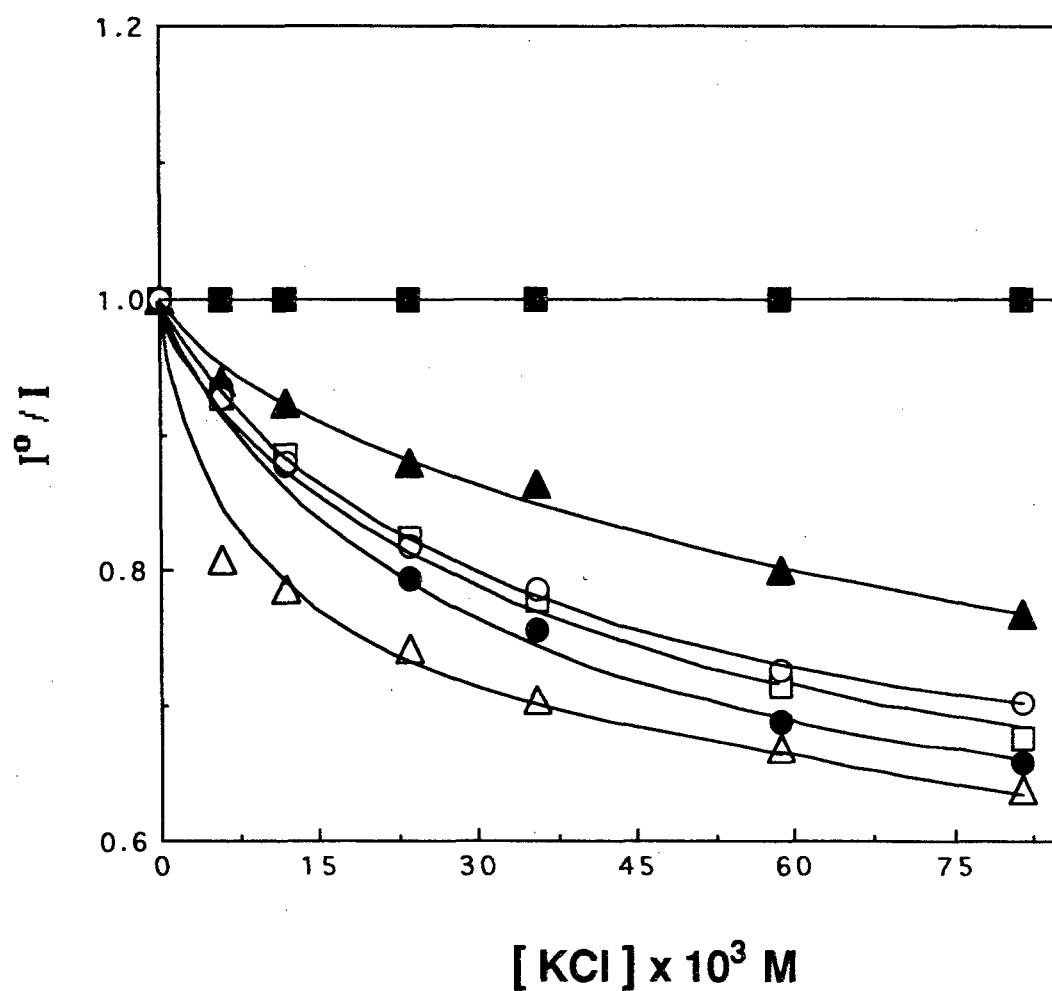


Figura 8 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $5 \times 10^{-7}$  M final) por KCl adicionado: em água (■) e em soluções aquosas dos [3,14] - (□;  $15,4 \times 10^{-3}$  M); [5,14] - (▲;  $14,0 \times 10^{-3}$  M); [6,14] - (Δ;  $12,2 \times 10^{-3}$  M); [8,14] - (●;  $11,0 \times 10^{-3}$  M) e [9,14] - ionênos (○;  $12,0 \times 10^{-3}$  M).

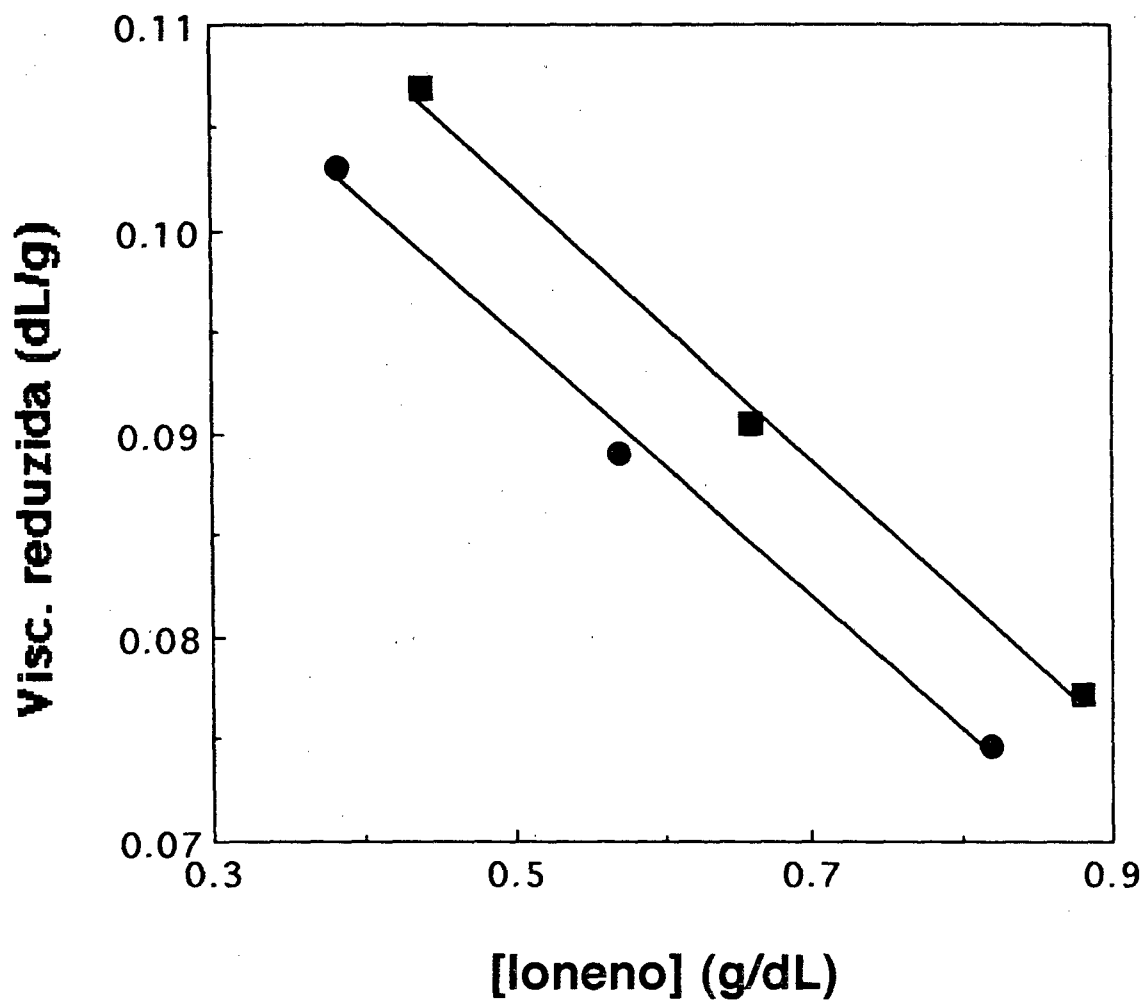


Figura 9 - Viscosidade reduzida em função da concentração de ioneno para os (■) [6,14]- e (●) [9,14]-ionenos a 30°C.

da solução,  $\eta_0$  a viscosidade do solvente e  $C$  a concentração da solução) para os [6,14]- e [9,14]-ionenos. Um típico comportamento de polieletrólitos é observado, ou seja, aumentando-se a concentração de ioneno a viscosidade reduzida diminui. Os valores das viscosidades intrínsecas determinados por extrapolação são 0,14 e 0,13 dL/g, respectivamente. Dados da literatura<sup>5,6</sup> mostram que os [6,5]- e [6,10]-ionenos apresentam viscosidades intrínsecas de 0,17 e 0,22 dL/g, respectivamente, em 0,40 M KBr, enquanto que no [3,22]-ioneno, o valor é extremamente baixo ( $\eta_{esp} < 0,005$  a 0,42 g/dL). Os valores de viscosidade refletem a característica conformacional destes ionenos em solução aquosa, ou seja, uma conformação estendida para os [6,5]- e [6,10]-ionenos e comprovadamente globular<sup>16,17</sup> para o [3,22]-ioneno. Os [6,14]- e [9,14]-ionenos apresentam valores intermediários que são coerentes com as propriedades observadas.

Na Tabela 2 são mostrados os valores da anisotropia de fluorescência ( $r$ ) da sonda BCF para quatro ionenos estudados. Observa-se que a variação de  $r$  não é muito acentuada relativamente ao aumento de  $n$ . Os valores obtidos são intermediários aos observados para os [3,12]- e [3,16]-ionenos, 0,055 e 0,134 respectivamente. Considerando-se que a sonda adsorvida rotaciona simetricamente, ou seja, apresente rotações com a mesma velocidade em todos os eixos moleculares, o volume efetivo de giracão ( $V$ , em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) da unidade que gira junto com a sonda pode ser calculado através da equação<sup>15,25</sup>, onde  $\tau = 4,37\text{ns}$ ,

$$V = \frac{RT\tau}{\eta} [r/(r_0 - r)] \quad (15)$$

$\eta$  é a viscosidade da água ( 0,7975 cP a 30°C ) e  $r_0$  a anisotropia intrínseca de fluorescência do BCF que é igual a 0,35. Os valores de  $V$  para os quatro [ $n$ ,14]-ionenos estudados calculados através da equação 15 situam-se na faixa de 3400  $\text{cm}^3/\text{mol}$  ( [4,14]-ioneno ) a 6200  $\text{cm}^3/\text{mol}$  ( [9,14]-ioneno ). O valor para o [9,14]-ioneno indica uma transição de uma conformação estendida para uma mais compacta

TABELA 2 - Valores de anisotropia de fluorescência ( $r$ ) de BCF ( $1 \times 10^{-7}$  M) em solução aquosa (pH=8-9) de  $[n, 14]$ -ionenos.

| Ionenos <sup>a</sup> | Solvente          | $r$ <sup>b</sup>   |
|----------------------|-------------------|--------------------|
| -                    | H <sub>2</sub> O  | 0,024              |
| [3,12]-              | H <sub>2</sub> O  | 0,055 <sup>c</sup> |
| [3,14]-              | H <sub>2</sub> O  | 0,093              |
| [4,14]-              | H <sub>2</sub> O  | 0,068              |
| [5,14]-              | H <sub>2</sub> O  | 0,084              |
| [9,14]-              | H <sub>2</sub> O  | 0,108              |
| [3,16]-              | H <sub>2</sub> O  | 0,134 <sup>c</sup> |
| -                    | CTAB <sup>c</sup> | 0,133              |

(a) Concentração dos  $[n, 14]$ -ionenos na faixa de 10 mM

(b)  $G = 0,702$

(c) Referência 16.

(globular) quando comparado com [3,16]-ioneno, de conformação globular, cujo volume efetivo de giração é da ordem de  $8000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

### III.3 - Supressão da fluorescência do pireno por brometo de N-etilpiridínio.

O estudo de supressão da fluorescência do pireno pelo íon N-etilpiridínio foi realizado com a finalidade de se determinar as constantes de incorporação do pireno nos  $[n,14]$ -ionenos. O íon N-etilpiridínio, em solução homogênea, suprime o estado singlete excitado do pireno com uma velocidade aproximadamente igual à limitada por difusão, ou seja, a constante de velocidade para a supressão bimolecular,  $k_q$ , é da ordem de  $1,4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Em função de ser um íon pequeno, hidrofílico e de mesma carga que os ionenos, o íon N-etilpiridínio deve ser excluído da vizinhança do ioneno, de modo que a supressão deve se restringir aos pirenos excitados que se encontram na fase aquosa. A exclusão eletrostática do íon N-etilpiridínio foi confirmada experimentalmente pelo fato de que não foi observado nenhuma supressão de fluorescência do pireno por este íon em solução micelar de CTAB e [3,22]-ioneno onde o pireno encontra-se totalmente incorporado (para o [3,22]-ioneno,  $K_s > 10^4$ ).<sup>17</sup> Para os  $[n,14]$ -ionenos estudados, a eficiência da supressão por brometo de N-etilpiridínio depende da estrutura e concentração do ioneno como mostrado nos gráficos de Stern-Volmer (Figuras 10, 11 e 12 para a série par e 13, 14 e 15 para a série ímpar de  $[n,14]$ -ionenos) de acordo com a equação 2. Para ambas as séries, o efeito de supressão do pireno depende da concentração de ioneno e da presença de sal na solução. Para a faixa de concentração dos ionenos consideradas nas Figura 10 e 13, observa-se um efeito acentuado de supressão enquanto que para uma concentração de ioneno dez vezes maior ou na presença de 50 mM NaBr, pouco ou nenhum efeito é observado. A ausência de efeito na presença de NaBr se deve a uma maior incorporação do pireno nos ionenos devido aos efeitos salinos envolvidos.

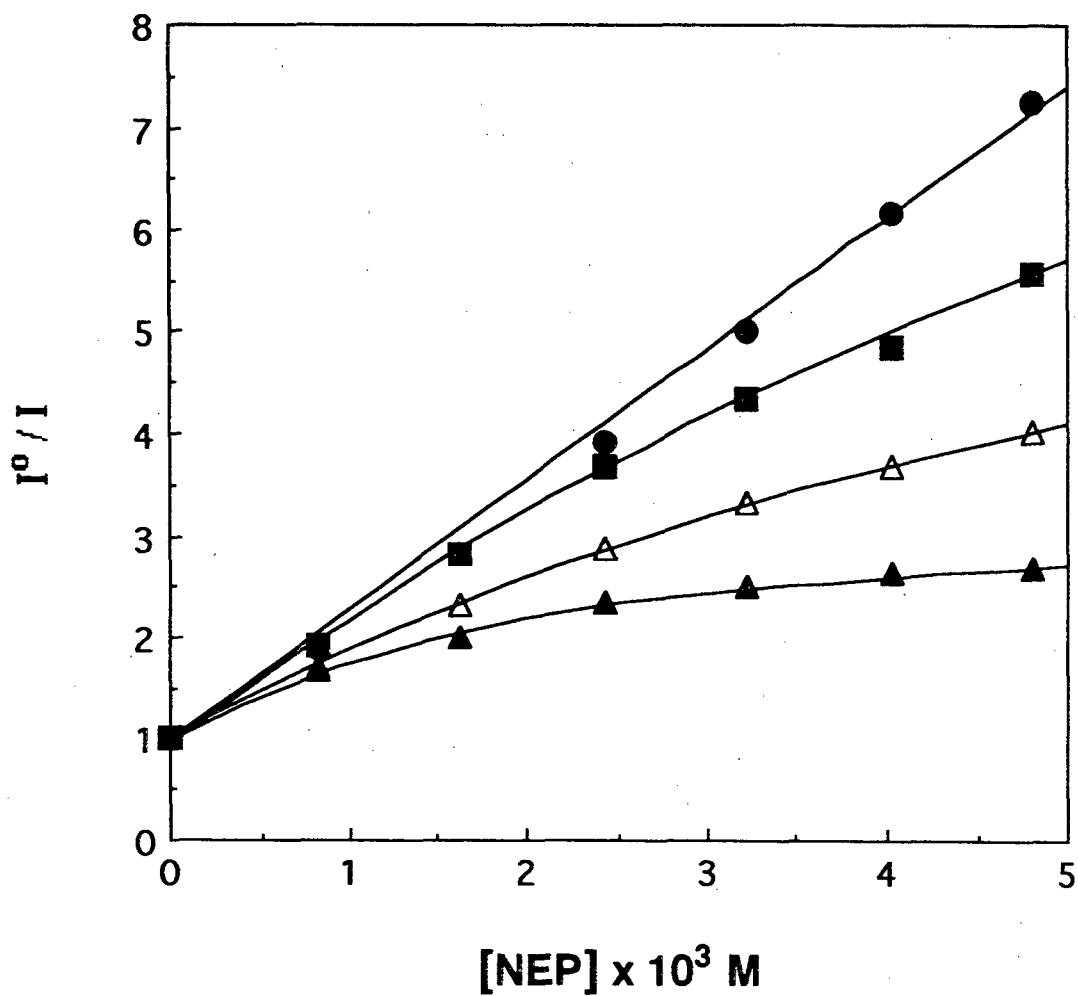


Figura 10 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $1 \times 10^{-7}$  M final) por NEP adicionado em água (●) e em soluções aquosas dos [4,14]- (■;  $8,0 \times 10^{-4}$  M); [6,14]- (△;  $8,1 \times 10^{-4}$  M) e [8,14]-ionenos (▲;  $9,8 \times 10^{-4}$  M).

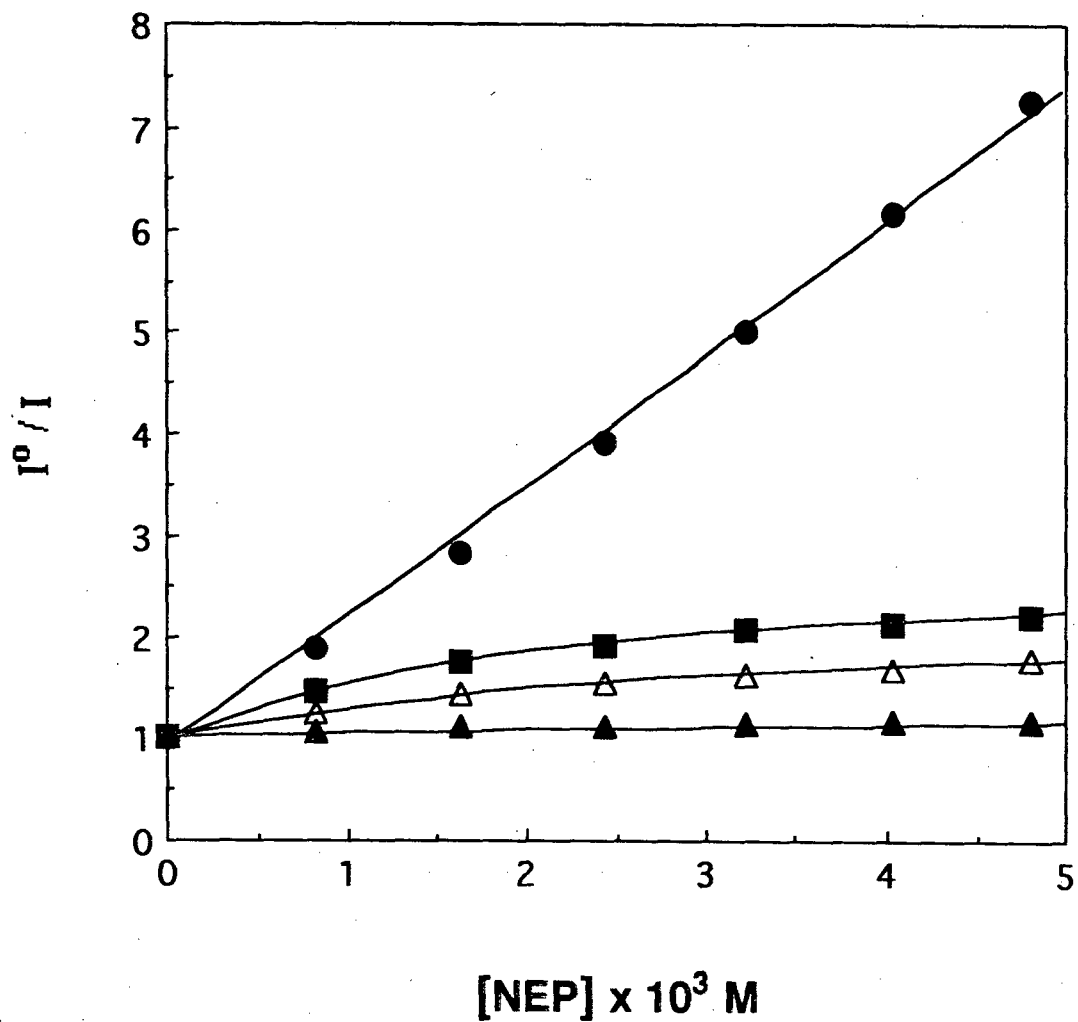


Figura 11 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $1 \times 10^{-7}$  M final) por NEP adicionado em água (●) e em soluções aquosas dos [4,14]- (■;  $8,0 \times 10^{-3}$  M); [6,14]- (△;  $8,1 \times 10^{-3}$  M) e [8,14]-ionenos (▲;  $9,8 \times 10^{-3}$  M).

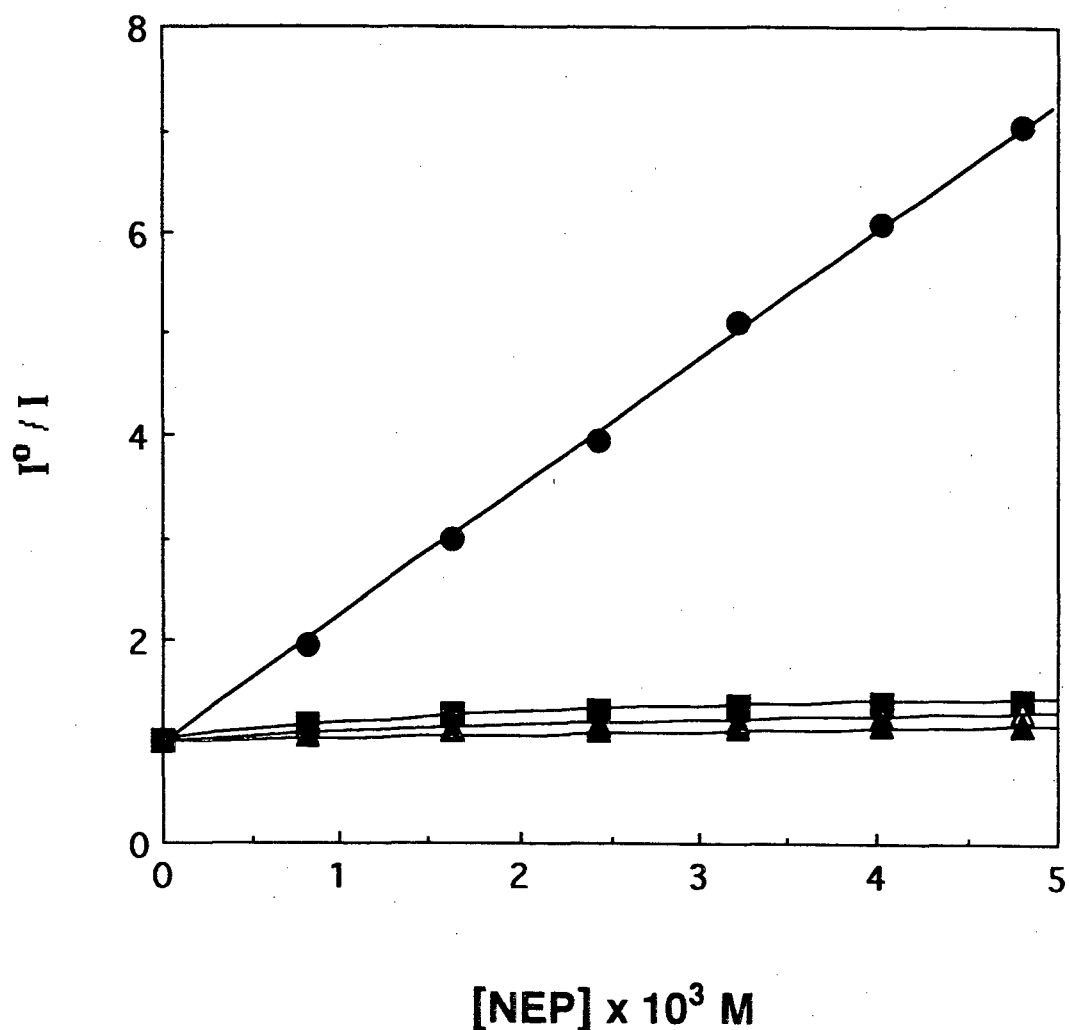


Figura 12 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $1 \times 10^{-7}$  M final) por NEP adicionado em NaBr 50 mM ( $\bullet$ ) e em soluções aquosas dos [4,14]- ( $\square$ ;  $9,4 \times 10^{-3}$  M); [6,14]- ( $\triangle$ ;  $8,1 \times 10^{-3}$  M) e [8,14]-ionenos ( $\blacktriangle$ ;  $9,8 \times 10^{-3}$  M) contendo NaBr 50 mM.



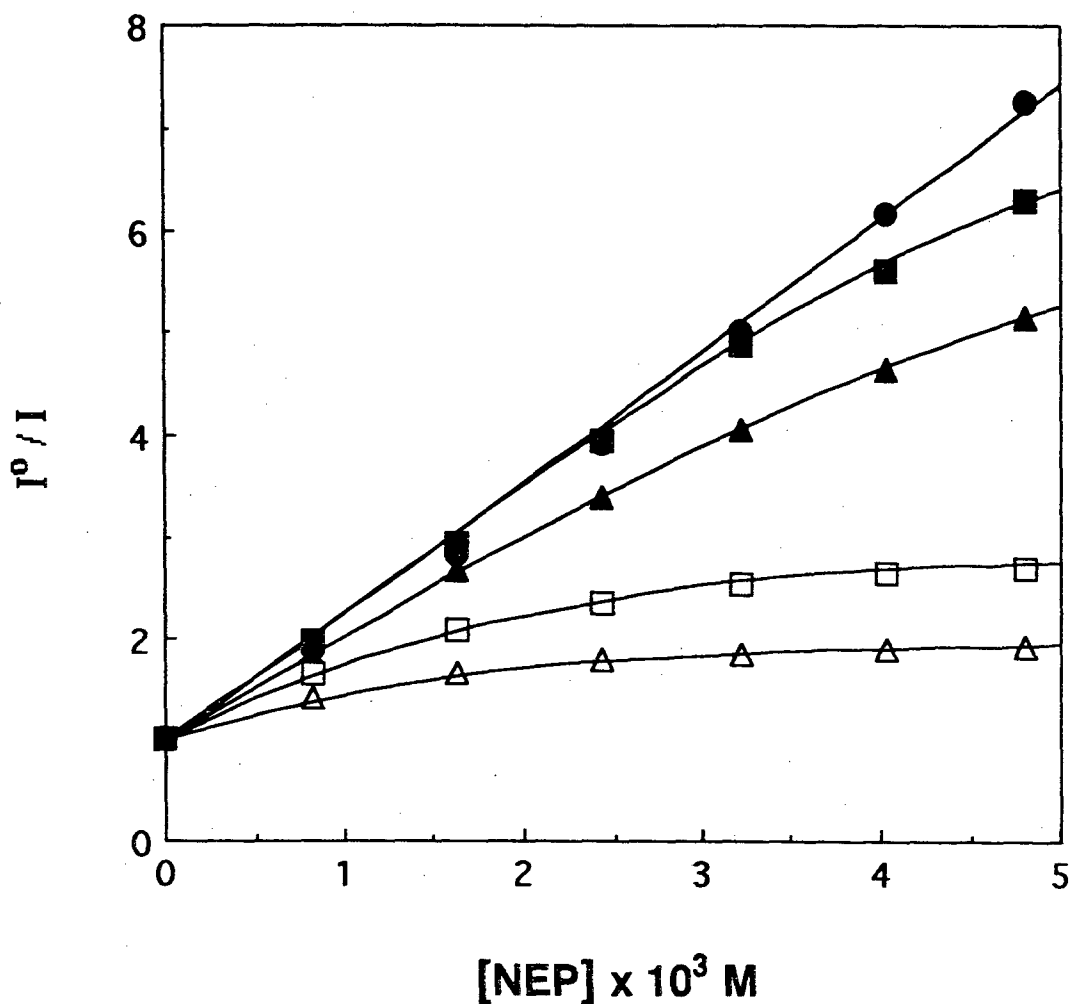


Figura 13 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  final) por NEP adicionado em água (●) e em soluções aquosas dos [3,14]- (■;  $6,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ ); [5,14]- (▲;  $5,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ); [7,14]- (□;  $9,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) e [9,14]-ionenos (△;  $8,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

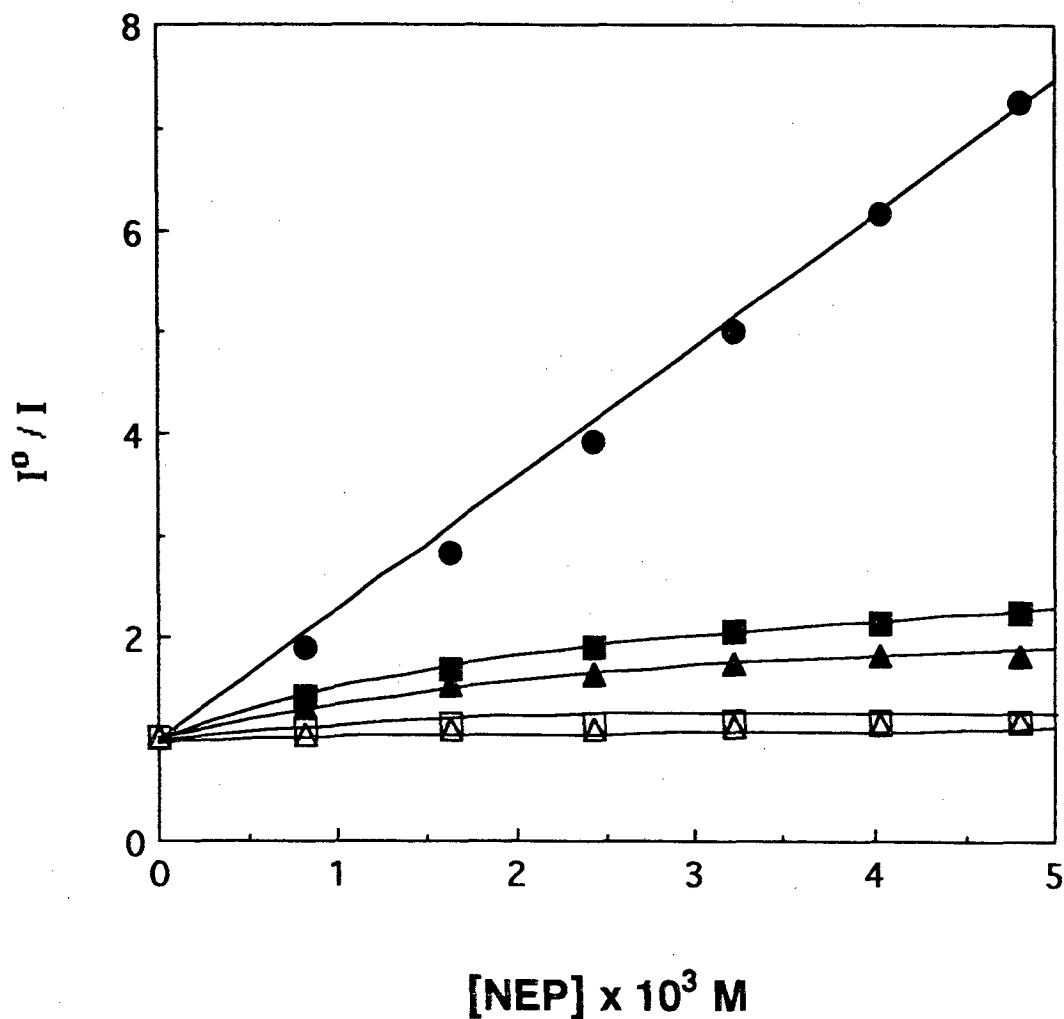


Figura 14 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  final) por NEP adicionado em água (●) e em soluções aquosas dos [3,14]- (■;  $9,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) ; [5,14]- (▲;  $5,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) ; [7,14]- (□;  $9,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) e [9,14]-ionenos (△;  $8,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

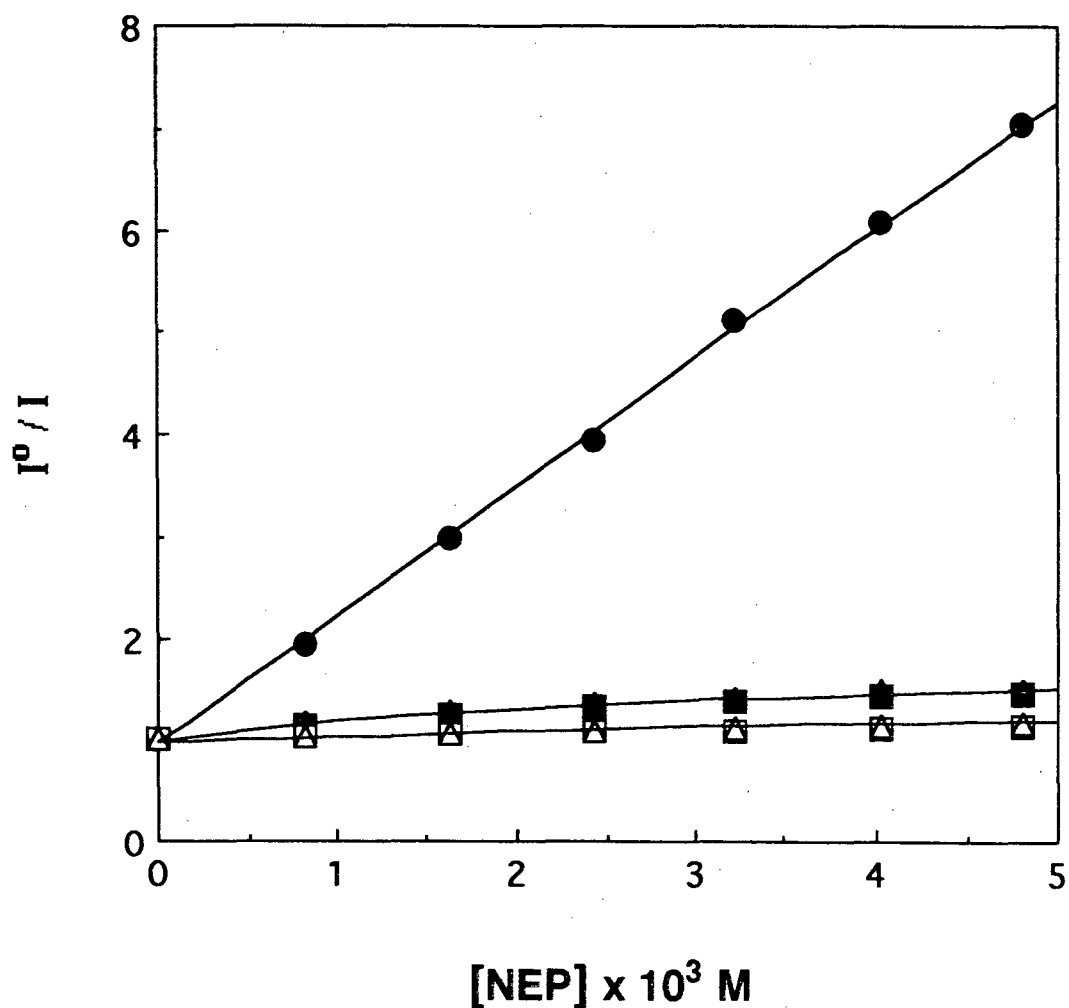


Figura 15 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  final) por NEP adicionado em NaBr 50 mM (●) e em soluções aquosas dos [3,14]- (■;  $9,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) ; [5,14]- (▲;  $5,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) ; [7,14]- (□;  $9,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) e [9,14]-ionenos (△;  $8,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) contendo NaBr 50 mM.

A partir de uma forma rearranjada da equação 2 (Equação 16) pode-se determinar de uma maneira mais prática os valores de  $K_{SV}^{ap}$  e de

$$I^{\circ}/(I^{\circ} - I) = [1/(K_{SV}^{ap} - BK_{SV}^{\circ})](K_{SV}^{ap} + 1/[Q]) \quad (16)$$

B. De acordo com a equação 16, um gráfico de  $I^{\circ}/(I^{\circ} - I)$  versus o inverso da concentração de supressor deve ser linear, com a relação intersecção / inclinação fornecendo o valor de  $K_{SV}^{ap}$  e a relação (intersecção - 1)/(inclinação x  $K_{SV}^{\circ}$ ), o valor de B. Como exemplificado para o [7,14]-ioneno (Figura 16 em água e Figura 17 em 50 mM de NaBr) os gráficos  $I^{\circ}/(I^{\circ} - I)$  versus  $1/[Q]$  foram lineares para todos os ionenos estudados. Os dados de supressão do pireno pelo íon N-etipiridínio nos [n,14]-ionenos mostram que ocorre uma incorporação parcial do pireno com equilíbrio lento, ou seja, a entrada e saída do pireno excitado do polímero não ocorrem durante o tempo de vida do pireno no estado excitado. Experimentalmente é possível observar  $K_{SV}^{ap} \approx K_{SV}^{\circ}$  e neste caso a intersecção do gráfico da equação 16 se reduz a  $D = 1/(1 - B)$  e a inclinação de um gráfico do valor da intersecção em função da concentração do polímero fornece uma estimativa do valor da constante de equilíbrio ( $K_S$ ) para a incorporação do pireno no polímero no estado fundamental:

$$D = 1 + K_S(\Phi_{fp}^{\circ}/\Phi_{faq}^{\circ})[P] \quad (17)$$

Os valores de  $K_S$  estimados a partir da inclinação de um gráfico das intersecções (Tabela 3) versus  $[P]$  (Figura 18 para o [7,14]-ioneno) estão relacionados na Tabela 4. De maneira geral observa-se que os valores de  $K_S$  aumentam com o aumento de  $n$ , entretanto, os valores são maiores para a série ímpar de [n, 14]-ionenos. Por exemplo, para o [7,14]-ioneno, o valor de  $K_S$  em água é igual a 414 enquanto que para o [8,14]-ioneno é 208. Em 50 mM de NaBr os valores de  $K_S$ , para os mesmos ionenos, são iguais a 657 e 541, respectivamente. A mesma alternância foi observada relativamente ao grau de seletividade para a troca iônica cloreto/brometo na superfície de [n, 22]-ionenos.<sup>18</sup> Uma maior seletividade foi observada quando  $n = 3$  ou 5 ( números ímpares )

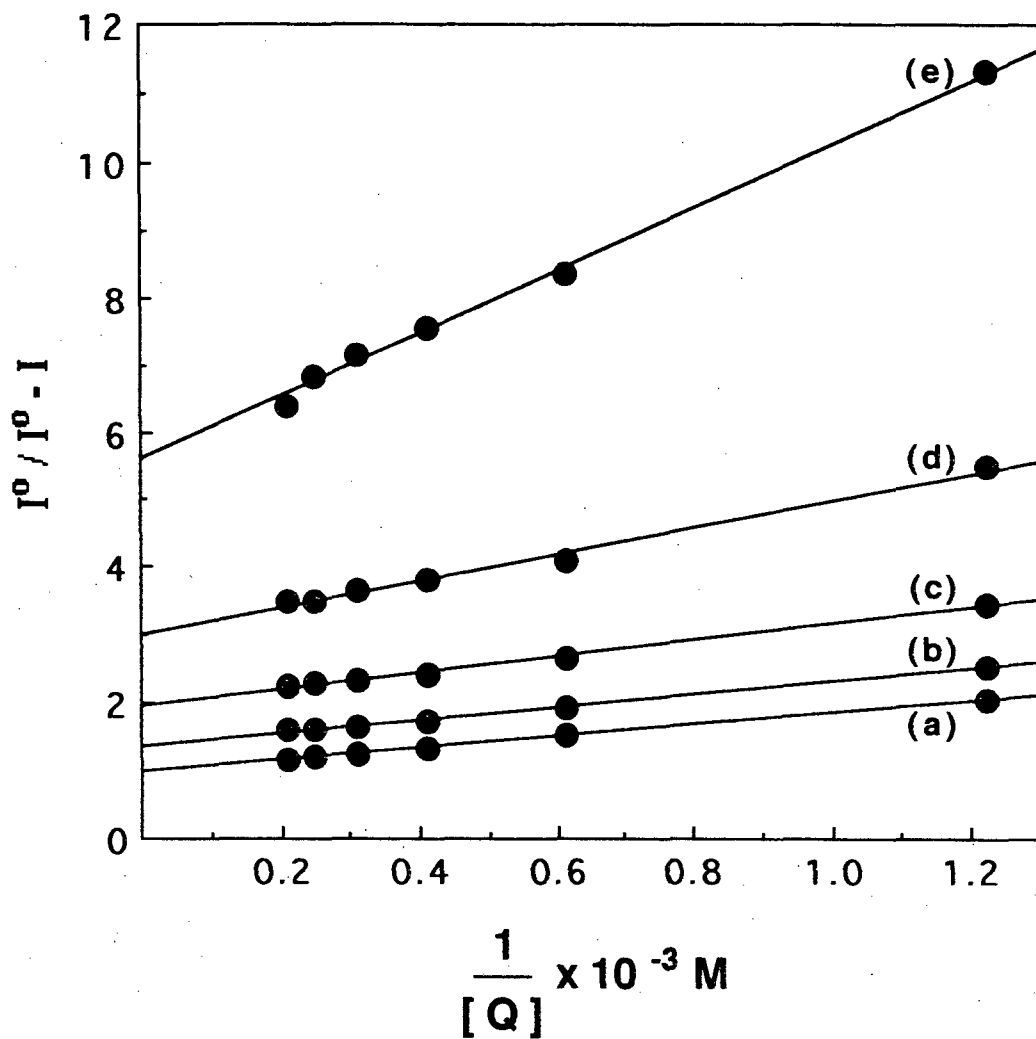


Figura 16 - Supressão de fluorescência do pireno ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ) por brometo de N-etilpiridínio em água (a) e em solução aquosa do [7,14]-loneno: (b)  $0,98 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (c)  $2,46 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (d)  $4,92 \times 10^{-3} \text{ M}$  e (e)  $9,84 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

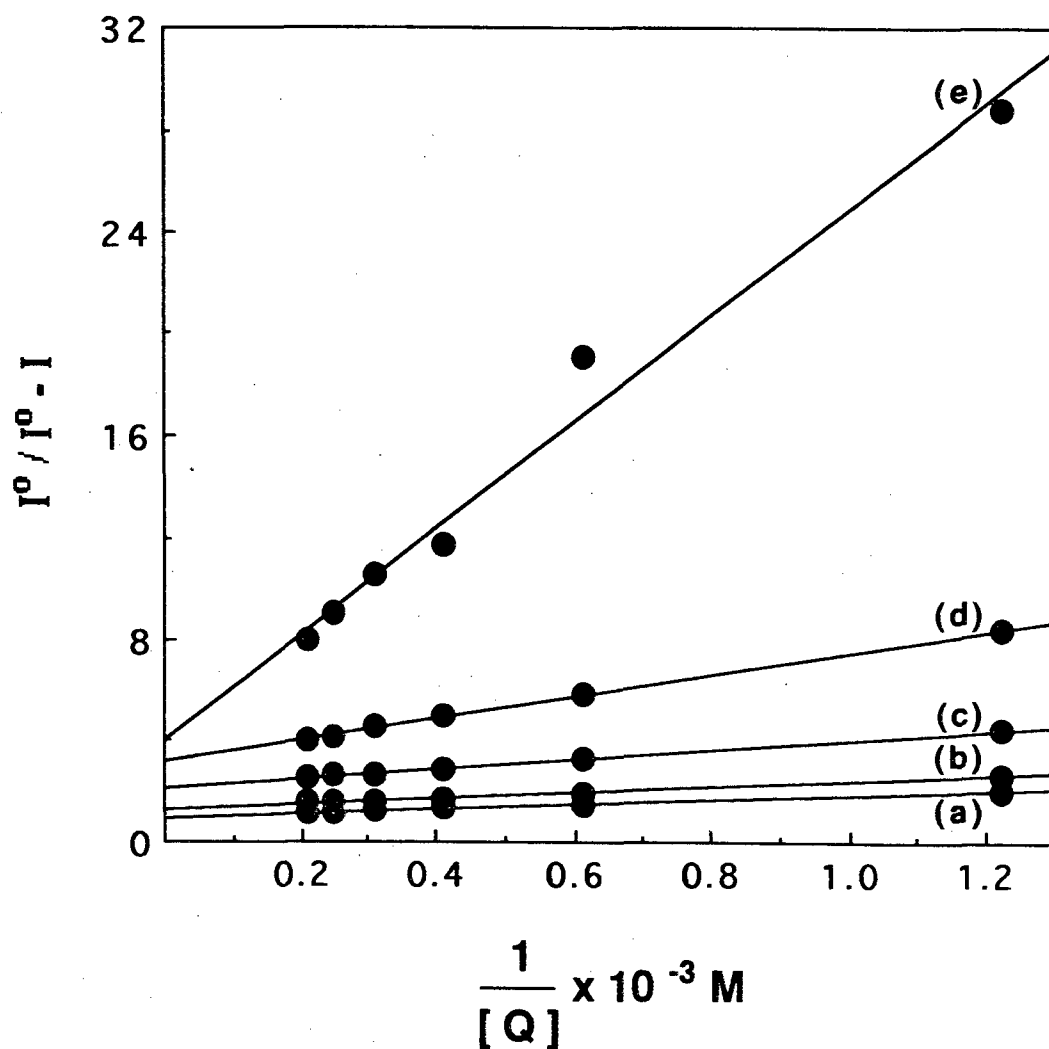


Figura 17 - Supressão de fluorescência do pireno ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ) por brometo de N-etilpiridínio em NaBr 0,05 M (a) e em solução aquosa do [7,14]-loneno: (b)  $0,71 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (c)  $1,77 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (d)  $3,54 \times 10^{-3} \text{ M}$  e (e)  $7,10 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) contendo NaBr 0,05 M.

TABELA 3 . Valores das intersecções determinadas a partir dos gráficos  $I^{\circ}/I^{\circ} - I$  vs.  $1/[Q]$  (Equação 16).

| Ionenos | Concentração, mM |       | Intersecção |      |
|---------|------------------|-------|-------------|------|
|         | 1                | 2     | 1           | 2    |
| [3,14]- | 1,574            | 0,960 | 1,05        | 1,44 |
| [3,14]- | 3,147            | 1,046 | 1,24        | 1,98 |
| [3,14]- | 6,295            | 1,235 | 1,82        | 2,98 |
| [4,14]- | 1,430            | 0,940 | 1,04        | 1,18 |
| [4,14]- | 3,570            | -     | 1,19        | -    |
| [4,14]- | 7,150            | 4,720 | 1,56        | 1,64 |
| [4,14]- | 14,310           | 9,340 | 2,15        | 2,64 |
| [5,14]- | 0,562            | 0,562 | 1,04        | 1,32 |
| [5,14]- | 1,404            | 1,404 | 1,11        | 1,74 |
| [5,14]- | 2,808            | 2,808 | 1,31        | 2,30 |
| [5,14]- | 5,616            | -     | 1,72        | -    |
| [6,14]- | 0,815            | 0,815 | 1,10        | 1,57 |
| [6,14]- | 2,038            | 2,038 | 1,23        | 1,98 |
| [6,14]- | 4,076            | 4,076 | 1,39        | 2,40 |
| [6,14]- | 8,140            | -     | 1,73        | -    |
| [7,14]- | 0,984            | 0,709 | 1,37        | 1,30 |
| [7,14]- | 2,460            | 1,772 | 1,95        | 2,13 |
| [7,14]- | 4,920            | 3,546 | 2,99        | 3,18 |
| [8,14]- | 0,960            | 0,438 | 1,13        | 2,09 |
| [8,14]- | 2,400            | 1,096 | 1,41        | 2,24 |
| [8,14]- | 4,800            | 4,038 | 1,96        | 4,15 |
| [8,14]- | 9,600            | -     | 2,92        | -    |
| [9,14]- | 0,878            | 0,584 | 1,80        | 1,81 |
| [9,14]- | 2,190            | 1,460 | 2,83        | 2,96 |
| [9,14]- | 4,390            | 2,900 | 3,79        | 3,83 |

(1) em solução aquosa

(2) em NaBr 50 mM

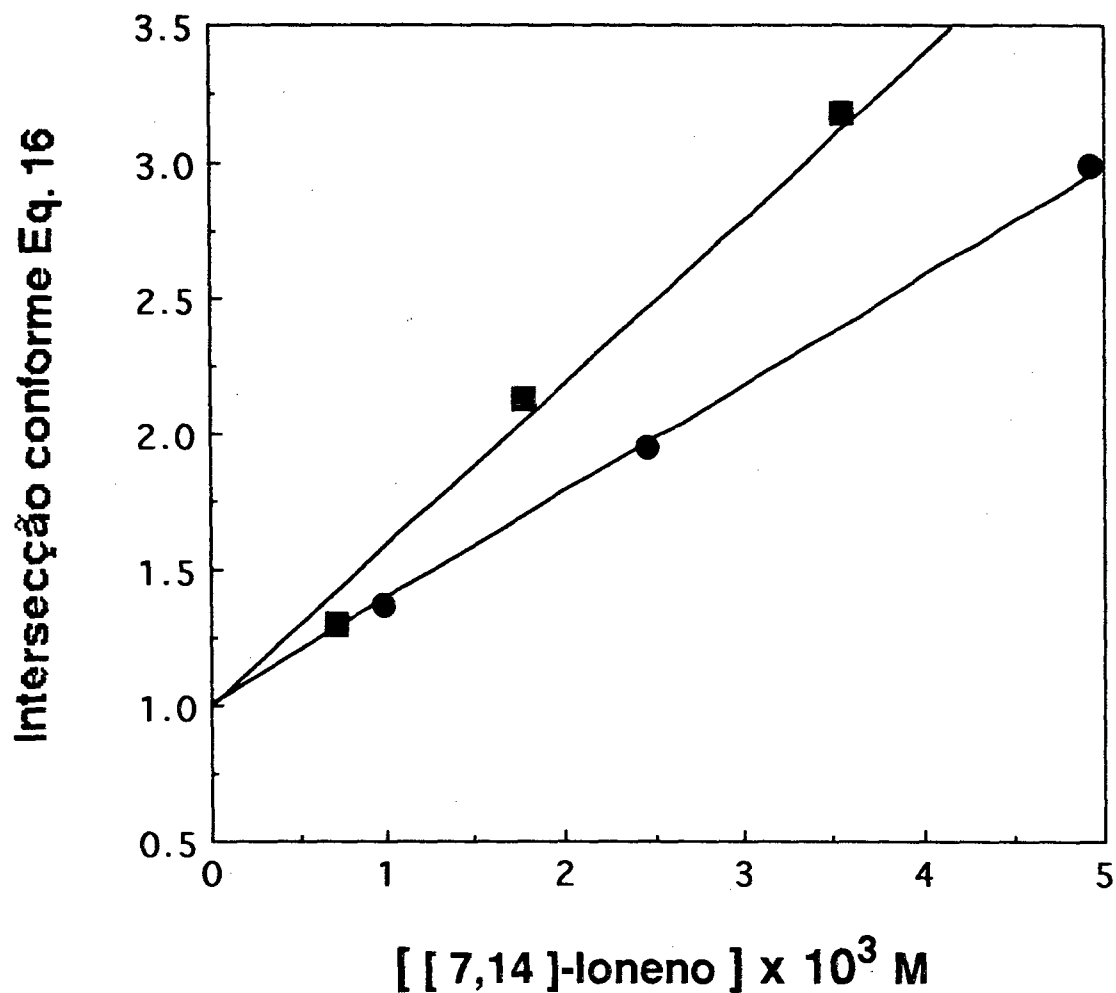


Figura 18 - Determinação da constante de incorporação ( $K_S$ ) de pireno em [7,14]-loneno, segundo a equação 17. Os valores das intersecções na abcissa foram determinados a partir de gráficos de  $I^0 / I^0 - I$  em função de  $1 / [N\text{-etilpiridínio}]$  (equação 16) para cada concentração de loneno.



TABELA 4- Valores de  $K_S$  (admitindo-se um equilíbrio lento) para incorporação do pireno nos  $[n,14]$ -ionenos.

| Ioneno | $K_S$ em água | $K_S$ em sal |
|--------|---------------|--------------|
| [3,14] | 162           | 413          |
| [4,14] | 87            | 175          |
| [5,14] | 200           | 433          |
| [6,14] | 98            | 250          |
| [7,14] | 414           | 657          |
| [8,14] | 208           | 541          |
| [9,14] | 554           | 845          |

do que quando há um número par ( $n = 4$  ou  $6$ ) de grupos metilênicos no segmento curto. Esta alternância nas séries par/ímpar deve refletir diferenças no empacotamento ou dobra da cadeia metilênica do polieletrólito como observado em sistemas como moléculas mesofases induzidas<sup>37</sup>, na flexibilidade da cadeia alquil em cristais líquidos<sup>38</sup> e no efeito Kerr para mesofases nemáticas.<sup>39</sup>

A variação de energia livre que acompanha a transferência do pireno da fase aquosa para o polímero é dada por:

$$\Delta G_{tr} = -kT \ln K_T \quad (18)$$

onde  $K_T$  é a constante termodinâmica de incorporação expressa em termos das frações molares de pireno ( $M$ ) na fase aquosa ( $\chi_{aq} = [M]_{aq}/55,5$ ) e no ioneno ( $[M]_p/[P]$ ). A relação entre  $K_T$  e as constantes de incorporação experimentais ( $K_S$ , Tabela 4) é dada por:

$$K_T = \chi_p/\chi_{aq} = 55,5K_S \quad (19)$$

Para uma série homóloga de  $[3,m]$ -ionenos e uma molécula sem carga como o pireno, Soldi e colaboradores<sup>17</sup> postularam que  $\Delta G_{tr}$  deve ser uma função linear do número  $m$  de grupos metilênicos no segmento longo dos ionenos, ou seja:

$$\Delta G_{tr} = a + b.m \quad (20)$$

onde  $a$  é uma constante e  $b$  é o incremento de energia livre por grupo  $CH_2$  do segmento hidrofóbico de comprimento  $m$ .

A partir das equações 19 e 20 obtém-se:

$$\ln K_S = -\left(\frac{a}{kT} + \ln 55,5\right) - \frac{b}{kT}m \quad (21)$$

Nas Figuras 19 e 20 estão representados os logaritmos naturais dos valores de  $K_S$  para as séries par e ímpar dos  $[n, 14]$ -ionenos estudados (Tabela 4), em água e em 50 mM NaBr. Como era esperado o efeito é mais acentuado na presença de NaBr 50 mM. A variação do  $\ln K_S$  com  $n$

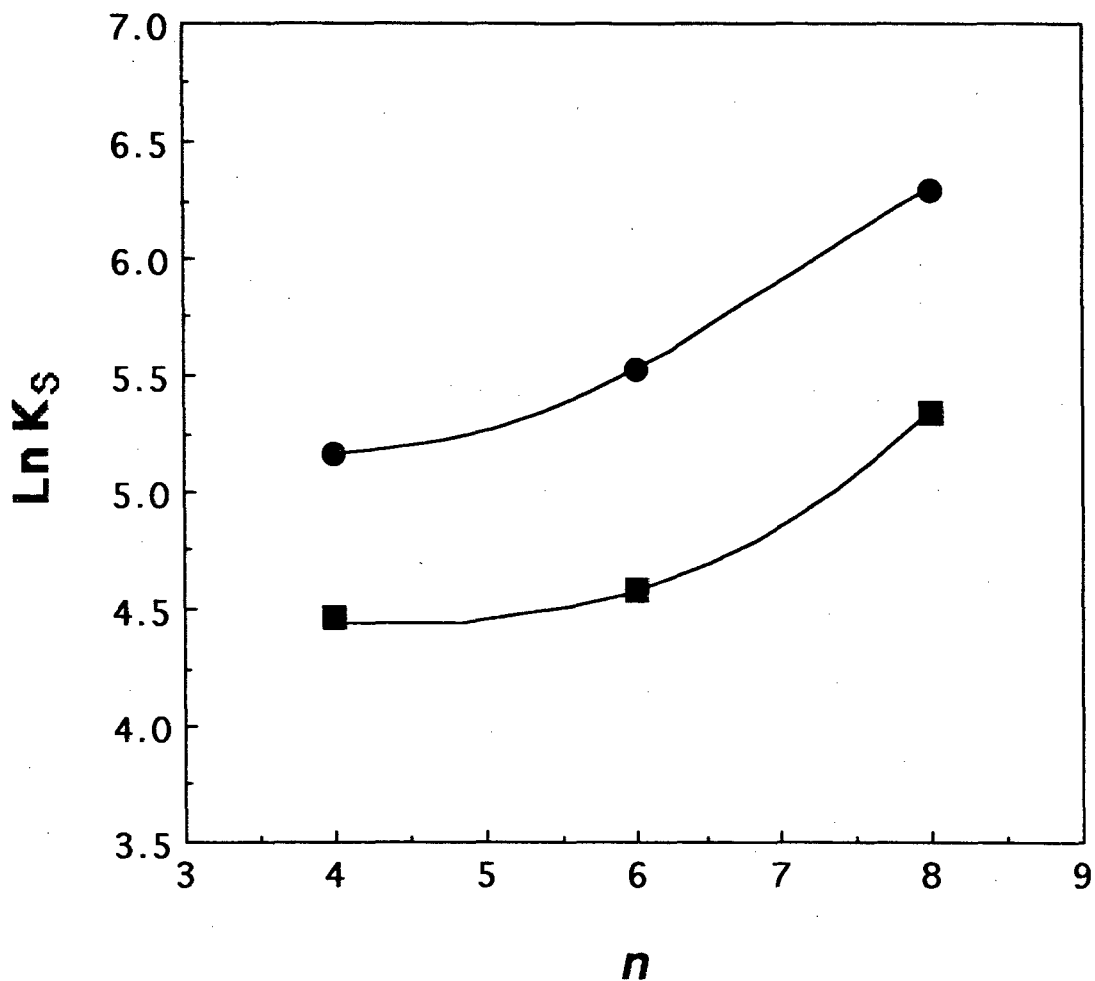


Figura 19 - Correlação entre o logaritmo natural das constantes de incorporação de pireno e o comprimento do segmento  $n$  para a série par de  $[n, 14]$ -lonenos: (■) em água e em (●) NaBr 0,05 M.

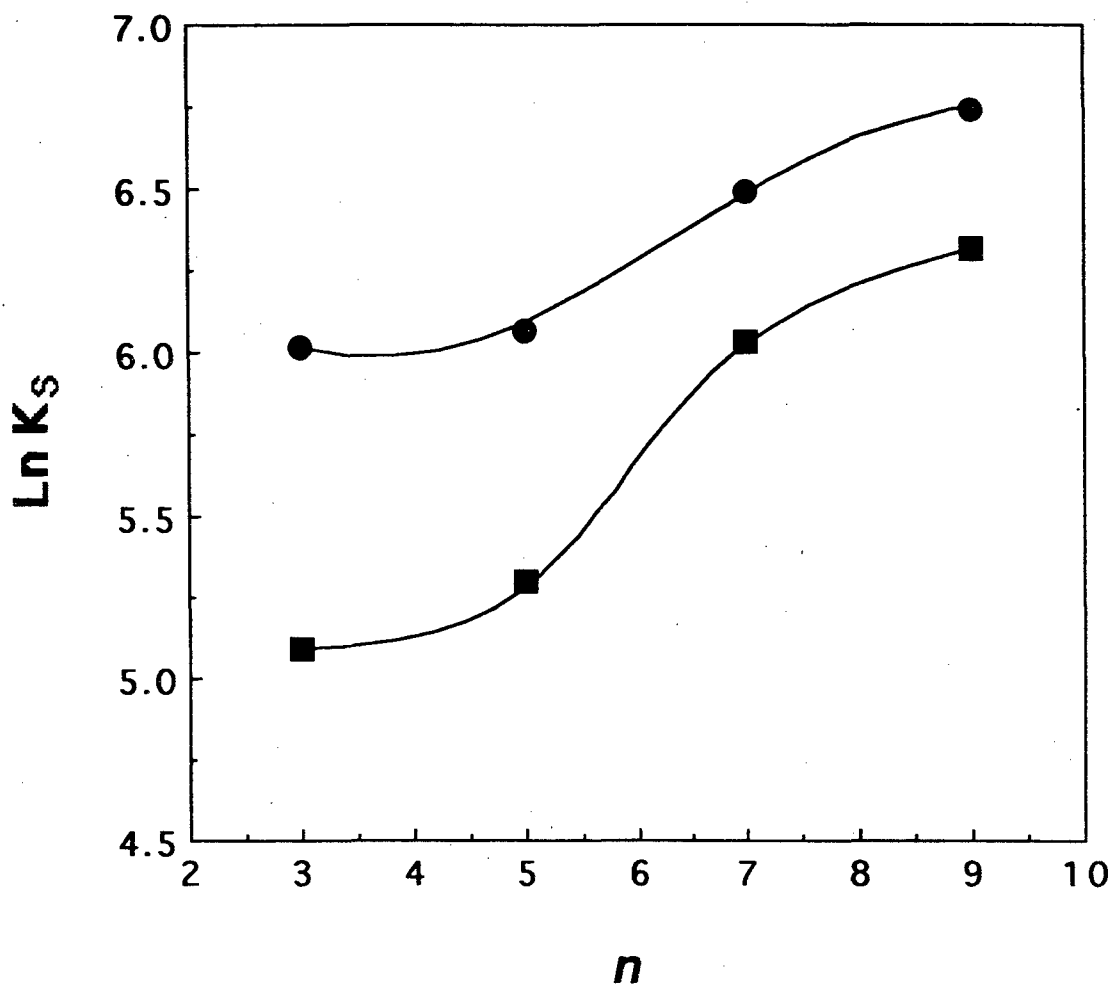


Figura 20 - Correlação entre o logaritmo natural das constantes de incorporação de pireno e o comprimento dos segmentos  $n$  para a série ímpar de  $[n, 14]$ -lonenos: (■) em água e em (●) NaBr 0,05 M.

não é muito significativa mesmo considerando-se a série ímpar cujo efeito parece ser maior conforme discutido anteriormente.

Para a série de  $[3, m]$ -ionenos, estudada por Soldi e colaboradores<sup>17</sup>, a inclinação do gráfico  $\ln K_s$  vs  $m$  correspondeu a uma contribuição hidrofóbica por grupo  $CH_2$ , de  $-0,88kT$ , um valor muito próximo ao de  $-kT$  sugerido anteriormente.<sup>15</sup> Para a série de  $[n, 14]$ -ionenos estudada no presente trabalho, o valor estimado para a contribuição de energia livre por grupo  $CH_2$  está na faixa de  $-0,2kT$ , indicando que a contribuição hidrofóbica não é muito significativa e está dentro do que se poderia esperar para sistemas com segmentos metilênicos com menos de 14 grupos  $CH_2$ .

Nas Figuras 21 e 22 estão sendo mostradas as porcentagens de pireno incorporado nos  $[n, 14]$ -ionenos em água e em NaBr 50 mM em função de  $n$  para concentrações de ioneno  $[ION]$  de 1 mM e 10 mM, segundo a equação:

$$\% \text{ pireno incorporado} = \frac{K_s [ION]}{1 + K_s [ION]} \times 100 \quad (22)$$

Um comportamento similar é observado para as duas séries estudadas, ou seja, um aumento pouco significativo relativamente ao aumento de  $n$ , efeito este coerente com os resultados discutidos anteriormente. Para a série ímpar de  $[n, 14]$ -ionenos a porcentagem de pireno incorporado em NaBr 50 mM, atinge praticamente um valor constante próximo a 80 %. Os demais valores são inferiores a 80 % independentemente do comprimento do segmento  $n$ .

De maneira geral observa-se que a constante de incorporação  $K_s$  aumenta pouco com o aumento de  $n$ , ou seja, reflete claramente o comportamento de ionenos com cadeias hidrocarbônicas menores do que 14 grupos  $CH_2$ . Dados da literatura<sup>17</sup> mostram para os  $[3,6]$ - e  $[3,12]$ -ionenos valores de  $K_s$  são de 11 e 45 (15 e 65 em 50 mM NaBr), respectivamente, enquanto que para o  $[3,16]$ -ioneno o valor aumenta para 1400 (2800 em 50 mM NaBr). Comparando-se os valores para os  $[3,12]$ -,  $[3,14]$ - e  $[3,16]$ -ionenos (valores de  $K_s$  iguais a 45, 162 e 1400, respectivamente), observa-se que a constante de incorporação aumenta

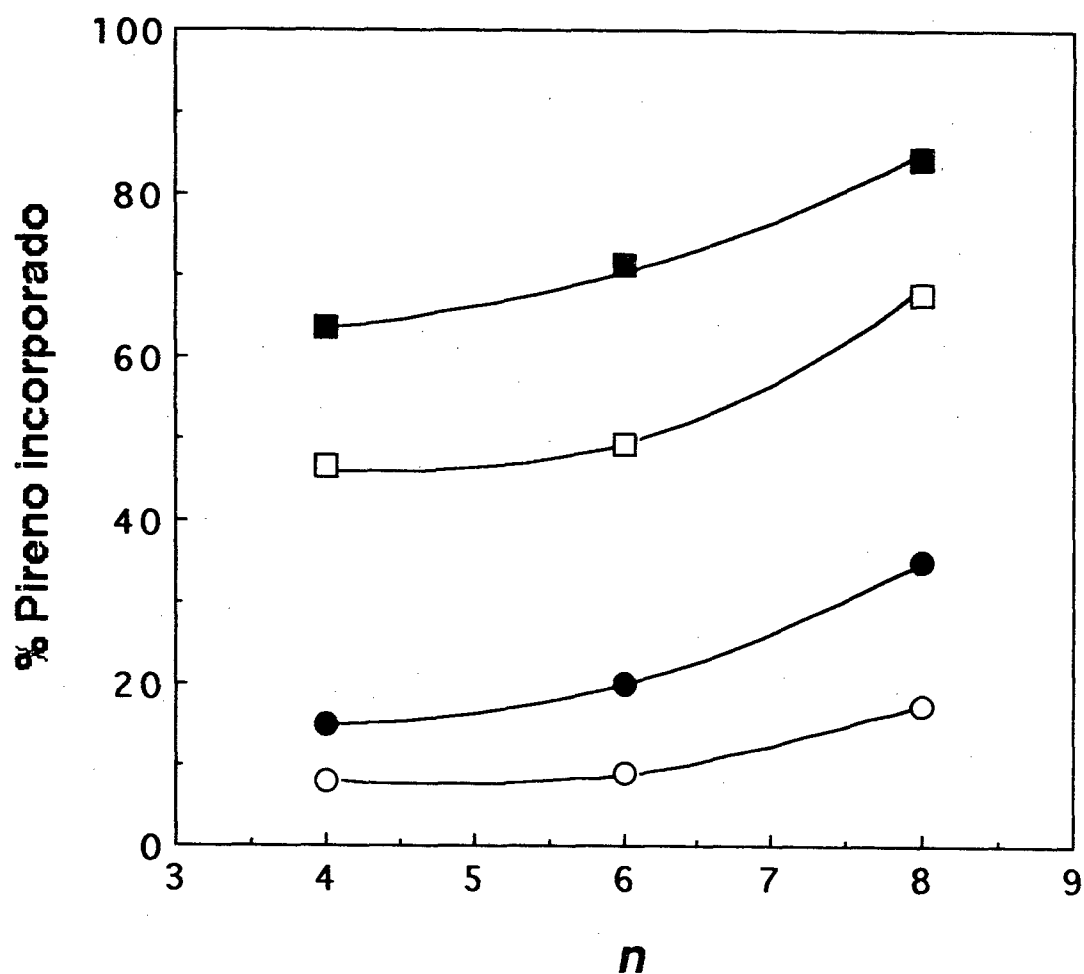


Figura 21 - Porcentagem de pireno incorporado em função do comprimento do segmento  $n$  para a série par de  $[n,14]$ -lonenos: 1 mM (○) ; 10 mM (□).

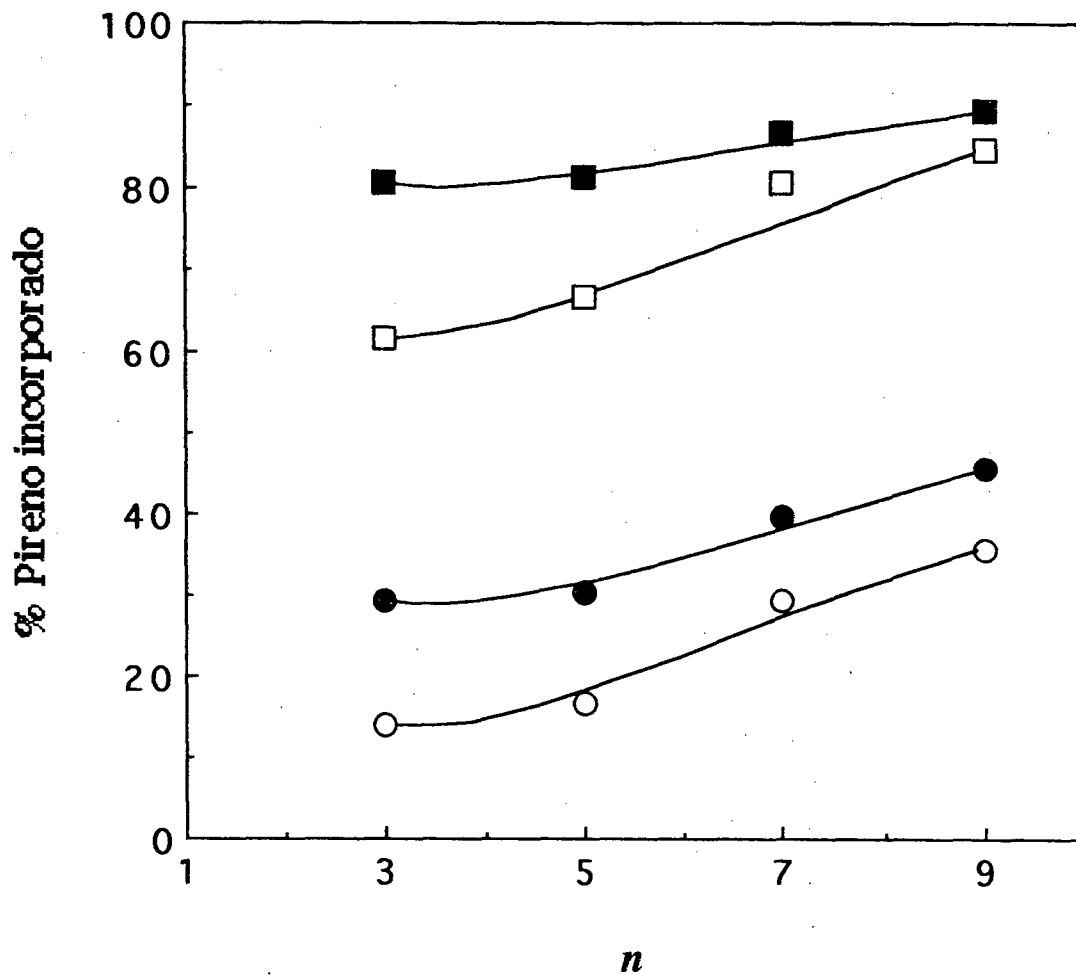


Figura 22 - Porcentagem de pireno incorporado em função do comprimento do segmento  $n$  para a série ímpar de  $[n,14]$ -Ionenos: 1 mM ( $\circ$ ) ; 10 mM ( $\square$ ).

significativamente quando os segmentos metilênicos apresentam mais do que 14 grupos  $CH_2$  em sua estrutura. Os valores de  $K_s$  determinados neste trabalho para a série de  $[n, 14]$ -ionenos, parecem razoáveis relativamente ao aumento de  $n$ , ou seja, são condizentes com uma contribuição estimada de energia livre por grupo  $CH_2$  de  $-0,2 kT$ . Este valor indica o favorecimento de uma conformação mais estendida do que globular, nestes ionenos, para um valor de  $n$  de até 9 grupos  $CH_2$ .



#### IV - CONCLUSÕES

A solubilização de substratos hidrofóbicos como o pireno em soluções aquosas dos ionenos estudados indica a presença de um microambiente menos aquoso que em [3,6]-ioneno, porém, acentuadamente mais aquoso do que o [3,22]-ioneno. Esta característica está associada a uma conformação mais estendida do que globular destes ionenos em solução.

Medidas do grau de dissociação iônica de contra-íons brometo em solução, mostram a ausência de efeitos nos valores de alfa devido o aumento do segmento  $n$ , condizente com o pequeno efeito observado relativamente a anisotropia de fluorescência da sonda bis(carboxietil) fluoresceína [BCF] adsorvida nos ionenos. A adsorção da sonda BCF depende essencialmente da densidade de carga na superfície do ioneno e o pequeno aumento de  $r$  deve refletir um aumento na densidade de carga com o aumento de  $n$ .

As viscosidades reduzidas dos [6,14]- e [9,14]-ionenos diminuem com o aumento da concentração de ioneno, enquanto que os valores para as viscosidades intrínsecas são altos quando comparados com o [3,22]-ioneno, um polieletrólito com conformação comprovadamente globular.

A constante de incorporação ( $K_s$ ) do pireno nesta série de ionenos, aumenta com o aumento de  $n$ , observando-se no entanto que para os ionenos com valores ímpares de  $n$ , o aumento da constante de incorporação é mais acentuado que nos pares. Este efeito deve-se provavelmente a diferenças no empacotamento ou dobra da cadeia metilênica do polieletrólito associadas com o efeito par-ímpar observado em outros sistemas.

Os resultados obtidos mostram que embora não ocorram efeitos muito significativos nas propriedades estudadas, a anisotropia de fluorescência e a constante de incorporação, aumentam com  $n$  indicando que devem ocorrer pequenas mudanças de características conformacionais nestes ionenos.

## V - BIBLIOGRAFIA

1. REMBAUM, A. - Polyelectrolyte Complexes. J. Macromol. Sci. Chem., **3** (1), 87-99, 1969.
2. ERMAKOVA, T.G., MEDVEDEVA, E.N, CHEKALINA, O,V.; CHERNOVA,O.V., EFIMOV, V.S., LOPYREV, V,A. Synthesis and Antiheparinic Activity of Polymeric Quaternary Ammonium Salts. Khim.-Pharm. Zh. **22**, 691, 1989.
3. DIMOV, A., PRODANOV, E., SIMEONOV, S. Bactericidal Effectiveness of Quaternary Amino-Oligomeric Salts. Ekologiva. **22**, 30, 1989.
4. NOREN, G. K., Comb Cationic Polymers and their Aqueous Dispersions. J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed. **20**, 433, 1982.
5. REMBAUM, A., BAUMGARTNER, W., EISENBERG, A. - Alifatic Ionenes. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. , **6**, 159-171, 1968.
6. REMBAUM, A., NOGUCHI, H., - Reactions of N,N,N',N'-Tetramethyl- $\alpha,\omega$ -diaminoalkanes with  $\alpha,\omega$ -Dihaloalkanes. II. x-y Reactions. Macromolecules, **5**, 261, 1972.
7. OKUBO, T., MARUNO, T., ISE, N. - Role of Solvation and Desolvation in Polymer Catalysis. II. The Influence of High Pressures on the Alkaline Hydrolyses of  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$  Catalyzed by Macro-ions. Proc. R. Soc. London, Ser. A, **370**, 501, 1980.
8. SUGIMURA, M., OKUBO, T., ISE, N. - Role of Solvent in Polymer "Catalysis". Polyelectrolyte Catalysis in the Equation of Tris(oxalato) Cobaltate in Binary Mixtures of Water with Dimethylformamide or Dimethyl Sulfoxide. Macromolecules, **14**, 124, 1981.
9. KUNITAKE, T., NAKASHIMA, N., TAKARABE, K., NAGAI, N., TSUGE, A., YANAGI, H. Vesicles of Polymeric Bilayer and Monolayer Membranes. J. Am. Chem. Soc., **103**, 5945, 1981.
10. SCHMIR, M., REMBAM, A., - Sedimentation Equilibrium of High Charge Density Cationic Polyelectrolytes. Polym. Sci. Technol, **2**, 327, 1973.

11. KODA, S., HASHITANI, R. NOMURA, H., - Counterion Binding of Ionene Polymers in Water-Acetone Mixtures by Means of Activity Measurement. *Polymer Journal*, 20 (4) , 357, 1988.
12. YEN, S. S., CLASSON, D. , REMBAUM, A., - Polymerization of 3-Dimethylamino-n-Propyl Chloride and Formation of Star-Shaped and Branched Polyelectrolytes. *Polym. Sci. Technol.* , 2, 291, 1973.
13. FUJII, M., - Ionic Dissociation of Ionene Polymers in Aqueous Solutions. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* , 24, 39, 1986.
14. WESTERMARK, B. SPIESS, H. W. , - Chain Mobility in Solid Polyelectrolyte Complexes. *Makromol. Chem.*, 189, 2367, 1988.
15. NIEVES, V. E. R., RIBALDO. E. J., BAROUD, R., QUINA, F. H., - Acceleration of the Rate of Alkaline Ester Hydrolysis by Linear Amphiphilic Ionenes. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 20, 433, 1982.
16. SOLDI, V., - *Correlação Entre Estrutura e Propiedades Catalíticas de Polieletrólitos Anfifílicos do tipo Ioneno*, Tese Doutorado, São Paulo, 1987.
17. SOLDI, V., ERISMANN, N. M., QUINA, F. H., Micelle-Mimetic Ionene Polyelectrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* . 110, (15), 5137, 1988.
18. AYRES, A. B., DARIO, J. B., PIRES, A.T.N., SOLDI, V., Properties of Cationic Polyelectrolytes of the Ionene Type. *J. Braz. Chem. Soc.* 4 (2), 93-96, 1993.
19. TANFORD, C., "The Hydrophobic Effect ". *Wiley E Sons*, New York, 1973.
20. GREGURY, C., McINTIRE., Micelles in Analytical Chemistry, *Analytical Chemistry*, 257-278, 1990 .
21. KALYANASUNDARAM, K., Photochemistry in Microheterogeneous Systems. *Academic Press, INC*, 1987, New York, 8-10.
22. NICOLAS, J. TURRO., G. SIDEY COY., MARK A. PACZKOWSKI., Photochemistry in Micelles. *Top. Curr. Chem.* 129 , 1985 New York.

23. SHETLAR, M. D. A generalized form of the Stern-Volmer equation and its application., Mol. Photochem., 6, 191.
24. MURKHERJEE, K. K. R. Fundamentals of Photochemistry., Wiley, New Delhi, 1978.
25. LAKOWICZ, J.R. (1983), " Principles of Fluorescence Spectroscopy" Plenum Press, New York, p. 111.
26. AYRES, A. B., Estudo das Propriedade de Polieletrólitos do Tipo (n,22)-loneno em Solução Aquosa, Tese Mestrado, Santa Catarina, 1991.
27. DARIO, J. B., Propriedades Físico-Químicas de Polieletrólitos do Tipo (n,22)-loneno Modificados Funcionalmente, Tese de Mestrado, Santa Catarina.
28. AMES, D. E., BOWMAN, R.E., BUTTLE, G. A. H., SQUIRES, S. Synthetic Longchain aliphatic compounds, J. Chem. Soc., v. 47, p. 1057, 1952.
29. CAVALLITO, C. J., A. P., SPINNER, E. E. Bis-ammonium salts derivative of fluorescence, carbazole and phenothiazine, J. Am. Chem.Soc., v. 76, p 1862, 1954.
30. SCHALES, O., SCHALES, S. S. A simple and accurate method for the determination of choride in biological fluids, J. Biol. Chem., v. 140, p. 879, 1941.
31. PARKER, C. A., - Photoluminescence of Solutions. Elsivier Publishing Company, London, 1968.
32. SHINITZKY, M., BARENHOLZ, Y., - Fluidity Parameters of Lipid Regions Determined by Fluorescence Polarization. Bioquim. Biophysica Acta., 515, 367, 1978.
33. MANNING, G. S. - Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. I-Colligative Properties. J. Chem. Phy, 51 (3), 934-933, 1969.

34. MANNING, G. S. - Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte solutions. II - Self - Diffusion of the Small Ions. J. Chem. Phys., 51 (3), 934-933, 1969.
35. FUJII, M. -Ionic Dissociation of Ioneno Polymers in Aqueous Solutions. J. of Polymer Sci., 24 39-44, 1986.
36. EYRING, H. (1932), The resultant electric moment of complex molecules. Phys. Rev., 39, 746.
37. BUALEK, S., PATUMTEVAPIBAL, S., SIRIPITAYANANON, J. Odd-even effect in the helical twisting power of chiral molecules in induced cholesteric mesophases. Chemical Phisics Letters, 79 (2), 389-391 (1981).
38. SAMULSKI, E. T., Alkyl chain flexibility in liquid crystals. Israel Journal of Chemistry, 23(3), 329- 339 (1983).
39. YAMAMOTO, R., ISHIHARA, S., HAYAKAWA, S. The Even-Odd Effet in the Kerr Effect for Nematic Homologous Series.. Physics Letters, 60 A (5), 414-416 (1977).