

**Propriedades Físico-Químicas de Polieletrólitos do
Tipo [n,22]-loneno Modificados Funcionalmente**

Jucélia Beatriz Dário

Dissertação

Submetida ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de

Mestre em Ciências

UFSC

Florianópolis, fevereiro de 1992

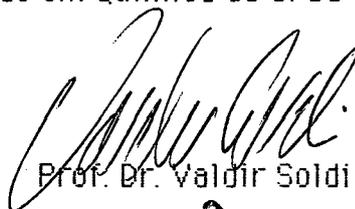
87133

**Propriedades Físico-Químicas de Polieletrólitos do
Tipo [n,22]-loneno Modificados Funcionalmente**

Jucélia Beatriz Dário

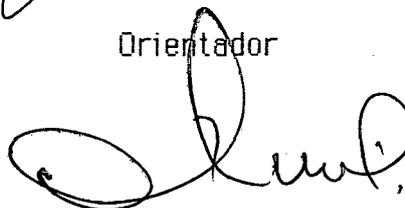
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de
Mestre em Ciências

Especialização Físico-Química e aprovada em sua forma final
pelo curso de Pós-Graduação em Química da UFSC



Prof. Dr. Valdir Soldi

Orientador



Prof. Dr. Cesar Zucco

Coordenador

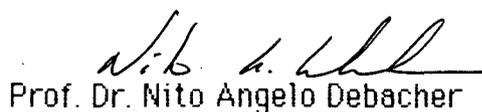
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Valdir Soldi



Prof. Dr. Cesar Zucco



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao querido amigo e Professor Valdir Soldi pela orientação e compreensão durante o transcorrer do trabalho.

Aos Professores Hugo Galhardo, Dino Zanette, Ademir Neves, Rosendo Yunes, Mauro Laranjeira por possibilitarem o uso de materiais e aparelhos de seus laboratórios.

Aos membros da banca pela contribuição ao trabalho.

Ao Professor Frank Quina pelas análises realizadas.

Ao Professor Alfredo Tibúrcio por possibilitar o uso do Micro onde o trabalho foi escrito e pelo seu companherismo.

A minha querida Marly que tantas vezes emprestou o seu ombro amigo.

Aos colegas do grupo pelo auxílio.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos que apostaram no meu trabalho.

A CAPES, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro

RESUMO

Neste trabalho estudou-se as propriedades de quatro polieletrólitos anfifílicos do tipo ioneno, modificados funcionalmente, ou seja, os [3,22]-, [3(OH),22]-, [2(p-φ),22]-(Br⁻) e [2(p-φ),22]-ionenos (Cl⁻).

A relação entre as bandas vibracionais III/I e IV/I do espectro de fluorescência do pireno situa-se na faixa de 0,66-0,81, característica de um microambiente significativamente menos aquoso que em água(0,53) e em [3,6]-ioneno(0,55).

A ausência de supressão de fluorescência do pireno pelo cátion N-etilpiridínio evidencia uma incorporação total do pireno nestes ionenos. A adição de cloreto de sódio provoca um aumento significativo na intensidade de fluorescência devido a troca de contraíons na superfície do ioneno.

O grau de dissociação iônica (na faixa de 0,28±0,06) e os valores da anisotropia de fluorescência das sondas bis(carboxietil)-fluoresceína (BCF) e diacetato de fluoresceína (FDA) mostram que os ionenos possuem baixa dissociação iônica e adquirem uma conformação mais compacta em solução aquosa.

O [3(OH),22]-ioneno em função da sua característica funcional tem um efeito significativamente maior que os demais ionenos, na velocidade de hidrólise alcalina do octanoato de p-nitrofenila.

ABSTRACT

The properties of four amphiphilic polyelectrolytes with functional modification such as [3,22]-, [3(OH),22]-, [2(p- ϕ),22]_(Br⁻) and [2(p- ϕ),22]_(Cl⁻) ionenes, were studied in this work.

The III/I and IV/I bands relation in the pyrene monomer fluorescence spectrum are in the range of 0,66-0,81, which are typical values of a microenvironment less aqueous than water (0,53) and [3,6]-ionene (0,55), respectively.

The absence of pyrene fluorescence suppression due to N-ethylpyridinium cation is an evidence of total incorporation of the pyrene in these ionenes. During the addition of sodium chloride, it was observed a significative increase in fluorescence intensity due to changes of counterions in the ionene surface.

The degree of ionic dissociation (α) (which is $0,28 \pm 0,06$) and the values of fluorescence anisotropy (r) of two adsorbed fluorescein derivatives, bis(carboxyethyl) fluorescein (BCF) and fluorescein diacetate (FDA), indicated that the ionene has a very low ionic dissociation and prefers a more compact conformation in aqueous solution.

The rate constant for the hydrolysis of p-nitrophenyl octanoate increases due the presence of hydroxyl groups in the shorter segment of the [3(OH),22]-ionene.

INDICE

| | |
|---|----|
| I. Introdução | 1 |
| I.1 Polieletrólitos Anfifílicos..... | 1 |
| I.2 Efeitos Catalíticos..... | 6 |
| I.3 Objetivos..... | 9 |
| I.3.1 Aspectos Teóricos Relacionados com os Objetivos Propostos..... | 9 |
| II. Parte Experimental | 14 |
| II.1 Reagentes..... | 14 |
| II.2 Preparação e purificação dos ionenos..... | 14 |
| II.2.1 Acido Docosanodióico..... | 16 |
| II.2.2 1,22 Bis(N,N-dimetilamida docosano)..... | 16 |
| II.2.3 1,22 Bis(N,N-dimetilamina docosano)..... | 17 |
| II. 2.4 Preparação dos [n,22]-Ionenos..... | 18 |
| II.3 Métodos..... | 19 |
| II.3.1 Preparação das soluções..... | 19 |
| II.3.2 Espectro de Fluorescência do pireno..... | 24 |
| II.3.3 Efeito da Adição de Supressores no Espectro de Fluorescência do Pireno..... | 24 |
| II.3.4 Constante de Seletividade para Troca Iônica..... | 25 |

| | |
|--|----|
| II.3.5 Medidas de Condutividade..... | 25 |
| II.3.6 Polarização de Fluorescência..... | 26 |
| II.3.7 Cinética do Octanoato de p-Nitrofenila..... | 27 |
| | |
| III. Resultados e Discussão | 29 |
| III.1 Obtenção dos Ionenos..... | 29 |
| III.2 Bandas Vibracionais do Espectro de Fluorescência do pireno.... | 30 |
| III.3 Supressão da Fluorescência do Pireno por NEP..... | 34 |
| III.4 Efeito da Adição de Brometo e Cloreto de Sódio..... | 36 |
| III.5 Condutividade Iônica..... | 39 |
| III.6 Anisotropia de Fluorescência..... | 44 |
| III.7 Cinética de Hidrólise do Octanoato de p-Nitrofenila..... | 47 |
| | |
| IV. Conclusões | 50 |
| Bibliografia | 51 |

I. INTRODUÇÃO

A teoria de polieletrólitos em solução está baseada na análise das propriedades de uma estrutura cilíndrica infinitamente longa com cargas elétricas distribuídas ao longo de sua superfície **1,2**. Independente do tipo de polieletrólito, uma estrutura assim caracterizada, deve ser analisada em termos de efeitos de densidade de carga, associação de contraíons, volume efetivo ocupado pela macromolécula e a sua conformação adquirida em solução. Mesmo que estes mantenham algumas das propriedades dos polímeros de origem, a presença de grupos iônicos deve modificar consideravelmente aspectos como os mencionados acima **3**.

No estudo de polieletrólitos, medidas experimentais de condutividade e viscosidade, tem se caracterizado como fundamentais para o entendimento de fenômenos conformacionais e de dissociação iônica, interações eletrostáticas (devido a presença de contraíons) e hidrofóbicas, em soluções diluídas ou não. Atualmente, estudos relacionados com as propriedades acima, são realizados também por determinações indiretas através do uso de sondas fluorescentes **4,5**.

I.1 - Polieletrólitos Anfifílicos

O caráter anfifílico de polieletrólitos deve-se a presença de grupos com propriedades antagônicas, ou seja, a sua unidade estrutural básica contém um grupo hidrofóbico (normalmente uma cadeia hidrocarbônica) e um grupo hidrofílico **6**.

De modo geral, podem existir três tipos de polieletrólitos anfifílicos (**Figura 1**): i) as unidades anfifílicas estão ligadas a cadeia principal pelos grupos iônicos; ii) os segmentos hidrofóbicos estão unidos a uma cadeia principal hidrofóbica e os grupos iônicos se localizam nas extremidades distais destes; iii) os grupos iônicos e hidrofóbicos estão dispostos de forma alternada ao longo de uma cadeia principal. Estruturas características dos três tipos de polieletrólitos anfifílicos são mostrados na **Figura 2**.

Poli(vinilpiridínio) (polieletrólito do tipo i) tem sido usado para catalisar diferentes reações de hidrólise e tiólise de ésteres em função do aumento da cadeia alquílica lateral ($R = C_2, C_8, C_{12}, C_{18}$ e C_{22}) **7, 8, 9, 10**. O poli(etilenoimínio), com $R = C_{12}$, foi usado para catalisar a hidrólise de ésteres de p-nitrofenila **11, 12, 13**. No polieletrólito do tipo i a pouca flexibilidade da cadeia principal limita os possíveis arranjos dos grupos iônicos, porém, cadeias laterais mais longas favorecem a formação de domínios hidrofóbicos mais adequados para a solubilização de substratos.

Exemplos de polieletrólitos de tipo ii) incluem o poli(estireno-estirenoundecanoato) que em solução, possui uma acentuada capacidade de solubilizar colesterol **14**. Neste tipo de polieletrólito, o volume da parte hidrofóbica é relativamente grande e, embora isto facilite a formação de domínios hidrofóbicos, a pouca flexibilidade da cadeia principal dificulta a obtenção de altas densidades de carga.

O tipo iii) inclui polieletrólitos anfifílicos onde os grupos iônicos e hidrofóbicos estão dispostos de forma alternada ao longo de uma cadeia principal **15, 16, 17**. Estes polieletrólitos adquirem em solução conformações favoráveis para a catálise de reações bimoleculares, isto é, conformações que apresentam domínios hidrofóbicos relativamente compactos com uma

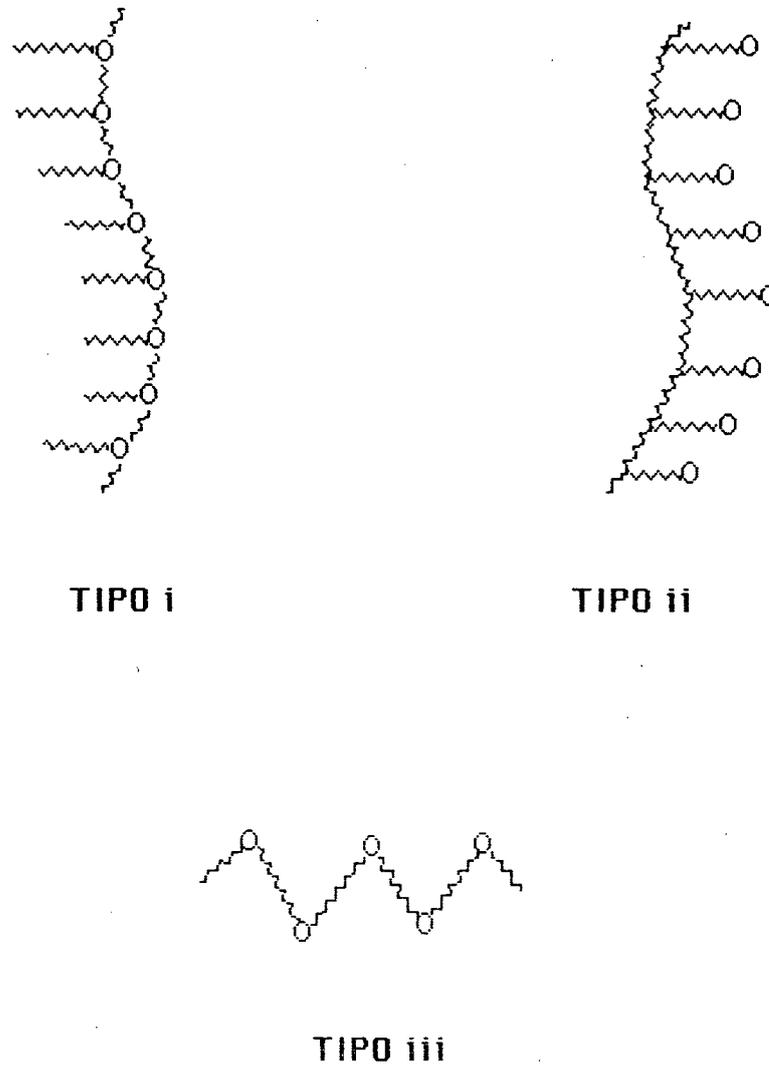
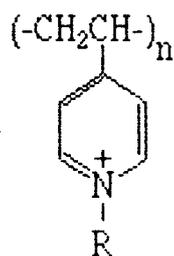
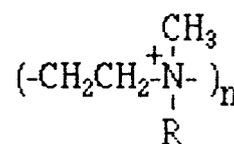


FIGURA 1 - Representação esquemática dos principais tipos estruturais de polieletrólitos anfifílicos.

TIPO i :

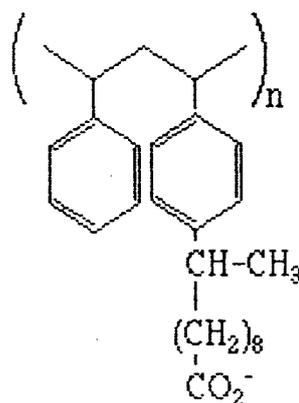


1. Poli(vinilpiridínio)



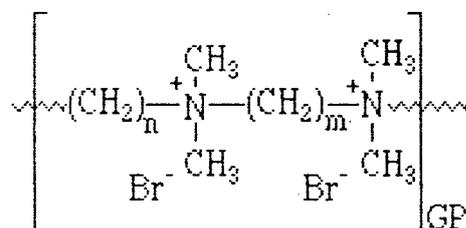
2. Poli(etilenoimínio)

TIPO ii :



3. Poli(estireno-estirenoundecanoato)

TIPO iii :



4. [n,m]-Ioneno

FIGURA 2 - Estruturas de polieletrólitos anfifílicos representativos dos três tipos esquematizados na Figura 1. GP representa o grau de polimerização do ioneno.

alta densidade de carga na superfície dos mesmos. Neste tipo destacam-se os [n,m]-ionenos (**ver Figura 2**) que apresentam em sua estrutura grupos amônio quaternários e segmentos metilênicos dispostos alternadamente. O grau de polimerização de [n,m]-ionenos depende da temperatura e do solvente utilizado, visto que, aumentando-se a constante dielétrica do meio ocorre maior estabilização de intermediários de reação **18**.

Ionenos com segmentos metilênicos de 3 até 10 grupos CH₂ mostram que o peso molecular médio, determinado a partir da viscosidade intrínseca, depende de fatores como a densidade de carga em sua superfície. O [3,3]-ioneno de peso molecular médio de 60.000 **15** liga mais fortemente contraíons cloreto que o [6,6]-ioneno, com peso molecular médio de 12.000 **19**. Tanto o [3,3]-ioneno como o [6,6]-ioneno são polieletrólitos lineares (tipo bastão), porém a densidade de carga na superfície do [3,3]-ioneno é maior e, portanto, deve ligar mais fortemente contraíons cloreto.

Em solução, tanto a densidade de carga como a viscosidade destes polieletrólitos, refletem as características conformacionais em função de efeitos eletrostáticos **20** e do aumento do caráter hidrofóbico **21** (aumento do comprimento dos segmentos metilênicos). Ionenos com conformação mais compacta (globular) apresentam maior densidade de carga na superfície e uma baixa viscosidade intrínseca.

Ionenos (polieletrólitos do tipo iii) de maneira geral tem aplicações na área médica (coagulante), biológica (bactericida), na indústria de plásticos (compósitos), na formação de membranas, através da interação com polieletrólitos aniônicos, em flotação mineral e como floculantes.

1.2 - Efeitos Catalíticos

Paralelamente ao estudo da catálise de reações por micelas **22, 23, 24**, a catálise por polímeros sintéticos tem recebido a atenção de um grande número de pesquisadores **5, 25, 26, 27, 28**. Alguns aspectos relacionados com o mecanismo observado para a catálise por micelas e polímeros, mostram certa similaridade com sistemas enzimáticos que apresentam sítios propícios para a ligação de pequenas moléculas **29**.

Klotz e Sloniewsky **29** estudaram a ligação de pequenas moléculas a polímeros como polivinilpiridina, poli(acrilamida), poli(isopropil acrilamida) e observaram que os mesmos não ligam eficientemente a moléculas, quando comparados a albumina do soro animal.

A baixa viscosidade intrínseca da albumina (0,04 dl/g) caracteriza uma estrutura mais compacta que favorece a catálise de reações (ligações com pequenas moléculas) contrariamente aos polímeros que em função da sua alta viscosidade devem adquirir conformação mais estendida. Na tentativa de que as macromoléculas adquirissem em, solução, conformação semelhante a da albumina, foram introduzidas ramificações na estrutura polimérica. Como resultado observou-se maior capacidade destes em se ligar a pequenas moléculas.

Posteriormente, polieletrólitos com cadeia ramificada foram sintetizados para investigar as interações hidrofóbicas e eletrostáticas entre o substrato e o polieletrólito **10**, uma vez que muitos destes não formam estruturas bem organizadas e geralmente dependem de forças eletrostáticas mais do que hidrofóbicas para complexação com pequenas moléculas. Observou-se que a constante de velocidade para hidrólise de ésteres carboxílicos, sulfato de ésteres carboxílicos e fenil fosfato

diânions aumenta com a hidrofobicidade do polieletrólito **10**, indicando que a interação hidrofóbica também contribui para a diminuição da energia de ativação.

Polieletrólitos com alta viscosidade intrínseca, como o [2,4]-ioneno, exercem apenas pequeno efeito catalítico na velocidade de hidrólise de complexos de cobalto **30, 31**, uma vez que estes ionenos adotam conformação estendida em solução aquosa, devido a alta densidade de carga linear. Estudos através de microscopia eletrônica mostraram que os [n,n]-ionenos com n=12, 16, 20 apresentam estruturas de bicamadas em solução em função da presença de grupos alquilas longos e simétricos **32**.

Nieves e colaboradores **26** estudaram as propriedades catalíticas de quatro ionenos: [6,10]-, [3,10]-, [3,16]-, [3,22]-ionenos. Destes, os ionenos [3,10]- e [6,10]- não provocam alteração na velocidade de hidrólise do octanoato de p-nitrofenila (NPO) e suas viscosidades intrínsecas são altas, ou seja, da ordem de 0,11 e 0,22 dl/g, respectivamente. Já os [3,16]- e [3,22]-ionenos que possuem viscosidades extremamente baixas, provocaram uma aceleração significativa na velocidade de hidrólise deste éster. A diferença observada nas propriedades catalíticas destes ionenos deve-se a mudanças nas suas conformações em solução aquosa. Os autores **26** postularam que através da agregação intrapolimérica dos segmentos longos (m=16, 22) estes ionenos adotam conformação globular. De acordo com Nieves, para que um ioneno adote conformação globular, a energia livre associada com a justaposição do segmento hidrofóbico deve ser maior que a energia livre eletrostática, devido a aproximação concomitante dos grupos iônicos da cadeia principal **28, 33**.

Para um ioneno com segmentos longos e curtos (n=3) alternados, Nieves **26** estimou que a conformação globular deve ser energeticamente

acessível a partir de $m = 14$, pois a contribuição eletrostática à energia livre deve ser da ordem de $6-8 \text{ KT}$ por segmento longo; e ao mesmo tempo, a contribuição hidrofóbica à energia livre deve ser da ordem de $-(m - 6)\text{KT}$, isto é, $-\text{KT}$ por grupo metilênico adjacente aos centros iônicos.

Recentemente, Soldi e colaboradores ²⁸ estudaram as propriedades catalíticas de uma série de $[n, m]$ -ionenos: $[6, 10]$ -ioneno, $[3, m]$ -ioneno com $m=6, 10, 12, 14, 18$ e 22 e o $[3, 10-\phi-10]$ -ioneno. Propriedades como o grau de dissociação iônica, anisotropia de fluorescência, incorporação de pireno e associação de contraíons mostraram ser fortemente dependentes de m .

Observou-se que o grau de dissociação iônica (α) diminui com o aumento de m e esta diminuição deve-se à justaposição dos grupos iônicos numa conformação mais compacta, pois α de uma partícula coloidal é inversamente proporcional à densidade de carga na superfície do ioneno.

Anisotropia de fluorescência, incorporação de pireno e associação de contraíons, no entanto, aumentam com o aumento de m . Todas as propriedades estudadas demonstraram que a transição de conformação estendida para globular, aparentemente ocorre quando $m = 14$, o que está de acordo com a hipótese levantada por Nieves ²⁶.

Ayres ³³ estudou quatro $[n, 22]$ -ionenos, onde $n=3, 4, 5$ e 6 , com objetivo de avaliar a conformação do ioneno com aumento de n . Medidas de condutividade e estudos com as sondas fluorescentes bis(carboxietil)fluoresceína (BCF), diacetato de fluoresceína (FDA) e pireno (ver Figura 3) demonstraram que estes ionenos também apresentam conformação globular em solução aquosa.

1.3 - Objetivos

Pretende-se neste trabalho estudar as propriedades de ionenos modificados funcionalmente, mais especificamente as propriedades de quatro [n,22]-ionenos, ou seja; [3,22]-, [3(OH),22]-, [2(p-φ),22]-^(a) (contraíon brometo) e [2(p-φ),22]-ioneno (contraíon cloreto). Diferentes aspectos relacionados com a solubilidade de substratos hidrofóbicos (pireno), densidade de carga e adsorção de sondas fluorescentes serão estudadas comparativamente ao [3,6]-ioneno.

Além do estudo das propriedades acima mencionadas, pretende-se avaliar o efeito catalítico destes ionenos com relação a hidrólise do octanoato de p-nitrofenila (NPO) (**ver Figura 3**).

1.3.1- Aspectos Teóricos Relacionados com os Objetivos Propostos

O pireno foi utilizado como sonda fluorescente, pois além da sua hidrofobicidade o seu espectro de fluorescência é sensível a polaridade do microambiente de solubilização ³⁴. A incorporação do pireno pelos ionenos 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 3**). A relação entre a supressão de fluorescência do pireno e a concentração do supressor é definida pela equação de Stern-Volmer ³⁵ (**equação 1**)

(a) p-φ: p-fenileno

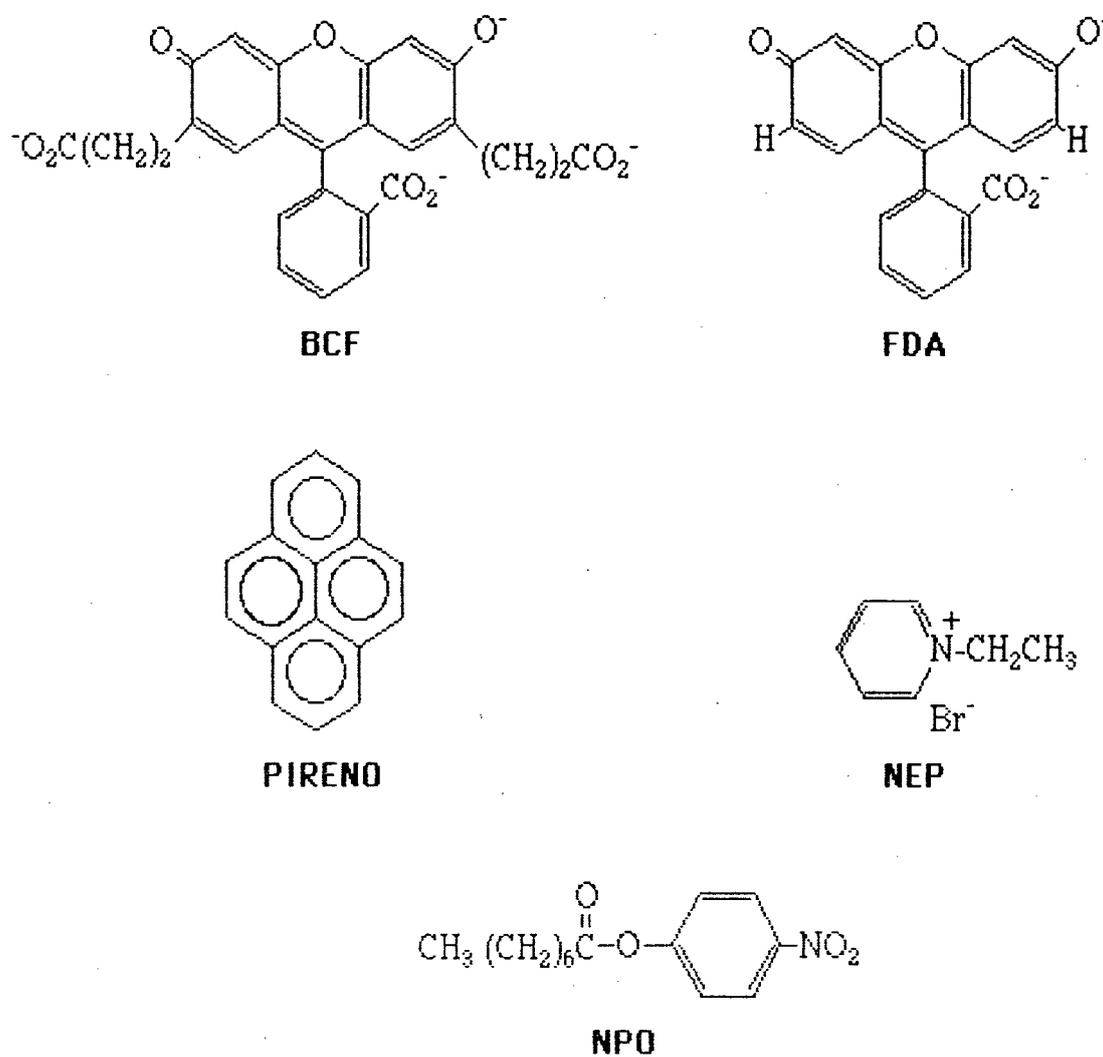


FIGURA 3- Estruturas das sondas (bis(carboxietil) fluoresceína(BCF), diacetato de fluoresceína(FDA) e pireno), brometo de N-etilpiridínio (NEP) e octanoato de p-nitrofenila (NPO) .

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

onde I° e I representam as intensidades de fluorescência na ausência e na presença do supressor, respectivamente; $[Q]$ é a concentração do supressor, e K_{SV} é a constante de Stern-Volmer que é definida como a razão entre a constante de supressão bimolecular e a constante de decaimento unimolecular.

Através do método descrito por Abuin e colaboradores ³⁶ é possível calcular a constante de seletividade para troca iônica cloreto/brometo (**Equação 2**), uma vez que a fluorescência do pireno é suprimida por altas concentrações de íons brometo, mas não por íons cloreto.

$$\ln (\phi_{Cl}/\phi_{Br}) = \ln k_{Cl/Br} + \ln ([Cl_{aq}]/[Br_{aq}]) \quad (2)$$

Na equação acima, a razão ϕ_{Cl}/ϕ_{Br} representa os graus de cobertura catiônica pelos contraíons cloreto (ϕ_{Cl}) e brometo (ϕ_{Br}) e estes estão relacionados com as intensidades de fluorescência do pireno na presença de íons cloreto e brometo e com o grau de dissociação (α) determinado experimentalmente, $[Cl_{aq}]$ e $[Br_{aq}]$ são as concentrações de NaCl e NaBr adicionados e $k_{Cl/Br}$ é a constante de troca iônica. Os efeitos causados pelos íons cloreto e brometo adicionados à solução aquosa dos ionenos, fornecem, portanto informações quanto a associação e troca do contraíons na superfície destes.

Para medidas de anisotropia de fluorescência foram utilizadas as sondas bis(carboxietil) fluoresceína (BCF) e o diacetato de fluoresceína (FDA), representadas na **Figura 3** na sua forma aniônica. Como estas sondas

adsorvem eletrostaticamente à superfície do íoneno podem ser usadas 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) detectada a 90° é definida como:

$$r = I_{VV} - GI_{VH} / (I_{VV} + 2GI_{VH}) \quad (3)$$

onde I_{VV} 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 a 90° polarizada no plano vertical.

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

$$r = r_0 / (1 + (\tau/\phi)) \quad (4)$$

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

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

$$\phi = \eta V / (R T) \quad (5)$$

onde η 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^3 / 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 1,3 dibromo propano; 1,3 dibromo-2-propanol; α,α' dicloro(e/ou dibromo)-p-xileno e pireno de procedência Aldrich e os demais reagentes orgânicos eram de grau analítico. O brometo e o cloreto de sódio, foram utilizados sem purificação.

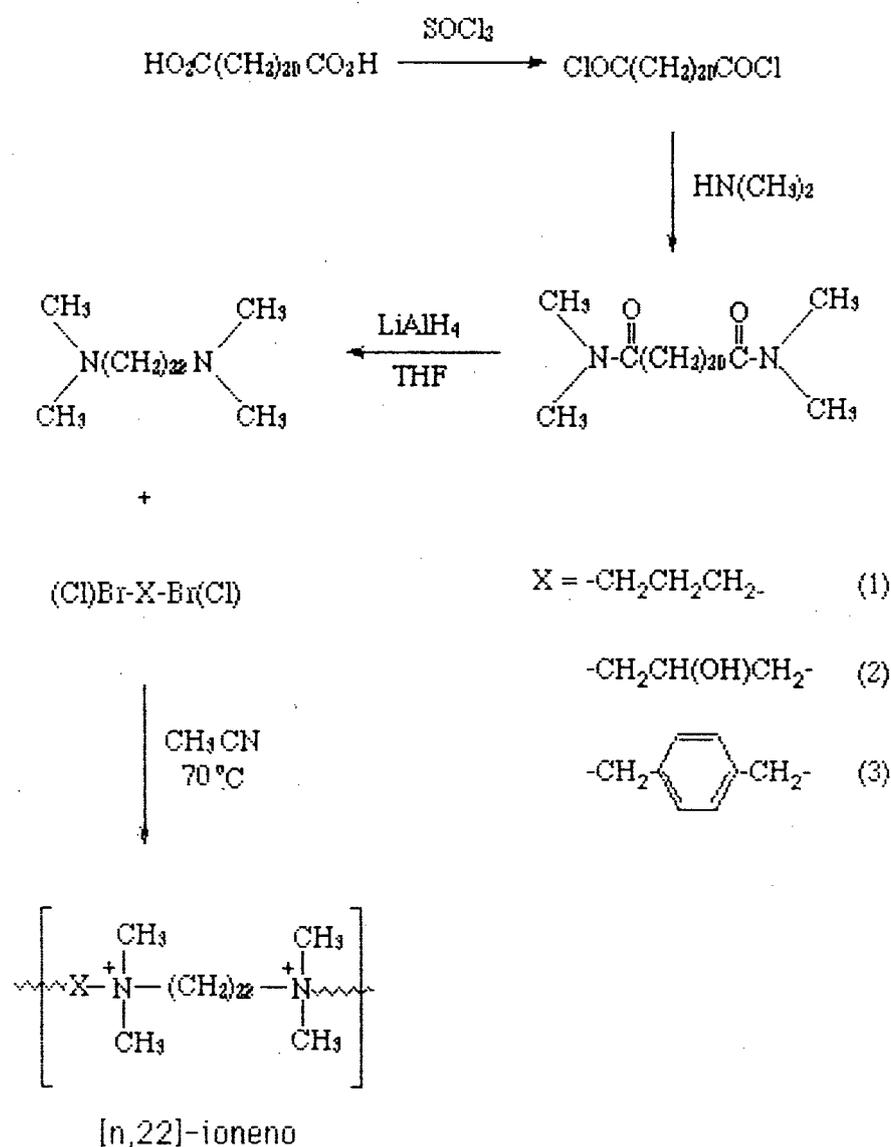
O brometo de N-etil piridínio (NEP) foi preparado pela reação **5** (quatro dias a temperatura ambiente) de piridina seca com 1-bromoetano em excesso. O produto branco, cristalino, foi coletado por filtração, lavado várias vezes com acetato de etila e seco a vácuo.

A bis(carboxietil)fluoresceína (BCF) e o diacetato de fluoresceína (FDA) foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Frank H. Quina da Universidade de São Paulo.

II.2 – Preparação e Purificação dos Ionenos

Os [n,22]-ionenos foram obtidos através da reação de polimerização com 1,22 bis (N,N dimetilamino) docosano e/ou 1,3 dibromo propano, 1,3 dibromo-2-propanol, α,α' dicloro p-xileno e α,α' dibromo p-xileno. A 1,22 bis (N,N dimetilamina) foi obtida através de sucessivas reações a partir do ácido docosanodióico. O **Esquema 1** apresenta o caminho sintético para a obtenção dos [n,22]-ionenos.

ESQUEMA 1 - Caminho sintético para a obtenção dos [n,22]-ionenos



Quando nos [n,22]-ionenos X é igual a (1) e (2) tem-se o [3,22]- e [3(OH),22]-ionenos (contraíon brometo), respectivamente. Para X igual a (3) tem-se os [2(p-φ), 22]-ionenos (contraíon brometo e/ou cloreto).

II. 2.1 - Acido Docosanodióico

O ácido docosanodióico foi preparado pelo método de Hunig e Lucke^{38,39} e purificado através da conversão do mesmo em diéster metílico (ácido sulfúrico/metanol) e este recristalizado várias vezes com metanol (ponto de fusão determinado (Forno Mettler FP 52 e controlador de temperatura Mettler FP 5): 69-70°C, literatura ³³: 69-70° C). O diácido puro foi obtido a partir do diéster por hidrólise alcalina (hidróxido de potássio/metanol), seguida de recristalizações em álcool etílico. Ponto de fusão determinado 124 - 126° C (literatura ³³ : 124 - 125° C).

II. 2. 2 - 1,22 Bis (N,N-dimetilamida) docosano

O ácido docosanodióico (6g; 0,016 moles) foi refluxado por três horas em 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 - CaCl₂ 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 lentamente 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. Dilui-se, então, a

mistura com água sendo que parte da 1,22 bis (N,N-dimetilamina) docosano ficou precipitada na água e parte dissolvida no benzeno.

Após a separação das fases, o precipitado foi recolhido e seco na temperatura ambiente e posteriormente recristalizado em acetato de etila. Secou-se o benzeno com sulfato de sódio anidro e após filtração, evaporou-se o solvente e o produto (diamida) foi recristalizado em acetato de etila após tratamento com carvão ativo. Foram obtidas aproximadamente 5g da 1,22 bis-(N,N-dimetilamida) com as seguintes características: ponto de fusão: 99,3-100,3°C (literatura ⁵ : 99-100°C); análise elementar: % (calculada; encontrada): %C (73,60; 73,62); %H (12,30; 12,45) e %N (6,60; 7,20).

II. 2. 3 - 1,22 Bis (N,N-dimetilamina) docosano

Num balão de 100 ml de 3 bocas com THF (aproximadamente 15 ml) adicionou-se lentamente de LiAlH₄ (0,4 g), sob agitação magnética, e acrescentou-se 1,22 bis (N,N-dimetilamida) docosano (1,0 g) misturada em THF (20 ml) e refluxou-se durante 12 horas com agitação magnética. Após resfriamento destruiu-se o excesso de LiAlH₄ com acetato de etila (aproximadamente 5 ml). Filtrou-se e concentrou-se o solvente em evaporador rotatório e recristalizou-se o sólido branco (diamina) em acetonitrila. Ponto de fusão determinado: 48,3 - 48,5° C (literatura ⁵ : 48 - 48,5° C) e análise elementar : % (calculada, encontrada), %C (78,80; 79,55), %H (14,20; 14,61), %N (7,10; 9,15).

II. 2. 4 – Preparação dos [n,22]-ionenos

Quantidades equimolares de diamina e/ou 1,3 dibromo propano; 1,3 dibromo-2- propanol, α,α' dibromo(e/ou dicloro)-p-xileno foram aquecidos (70° C, 30 h) em acetonitrila grau espectroscópico sob atmosfera de nitrogênio **40, 41**. Após evaporação do solvente, os ionenos foram dissolvidos em água e filtrados em milipore (0,45 μm - 1,2 μm), dialisados contra água (aproximadamente 30 h) com membranas (que foram tratadas de acordo com o método de Maniatis e colaboradores **42**) para polímeros de alto peso molecular (aproximadamente 11.000). Após a purificação, os ionenos foram recuperados por liofilização.

Nas **Figuras 4, 5, 6 e 7** são mostrados os espectros de RMN (aparelho da HP de 200 MHz modelo 5980 A) para os ionenos obtidos.

[3,22]-ioneno

RMN (D_2O) δ (ppm) : 1,38 (36 H); 1,80 (4 H); 2,34 (2 H); 3,30 (12 H);
3,58 (8 H). **Figura 4.**

Análise Elementar : % (calculada; encontrada): % C (53,83; 53,73); % H (10,44; 10,61); % N (4,68; 4,15).

[3(OH),22]-ioneno

RMN (D_2O) δ (ppm) : 1,39 (36 H); 1,90 (4 H); 2,40 (1 H); 3,35 (12 H);
3,67 (8 H). **Figura 5.**

Análise Elementar : % (calculada; encontrada) : % C (57,15; 54,85); % H (10,25; 10,20); % N (4,59; 4,47)

[2(p-φ),22]-ioneno

RMN (D₂O) δ (ppm) : 1,34-1,37 (36 H); 1,95 (4 H); 3,24 (20 H); 7,76 (4

H). **Figuras 6 e 7.**

Análise Elementar (com contraíon brometo) : % (calculado, encontrado), % C (64,29; 68,28); % H (11,03; 10,16); % N (4,41; 4,45).

II. 3-Métodos

A concentração final das soluções aquosas dos ionenos (concentração expressa como brometo iônico) foi determinada por titulação, com nitrato de mercúrio ($1,84 \times 10^{-2}$ M), padronizado com brometo de sódio ($1,5 \times 10^{-2}$ M), utilizando difenil carbazona (0,2% em etanol) como indicador **43**. As concentrações das soluções estoques de brometo de N-etilpiridínio (0,16 - 0,18 M) 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 medidas de fluorescência foram determinadas em celas de quartzo de 1 cm de caminho óptico sendo que os experimentos foram realizados a $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

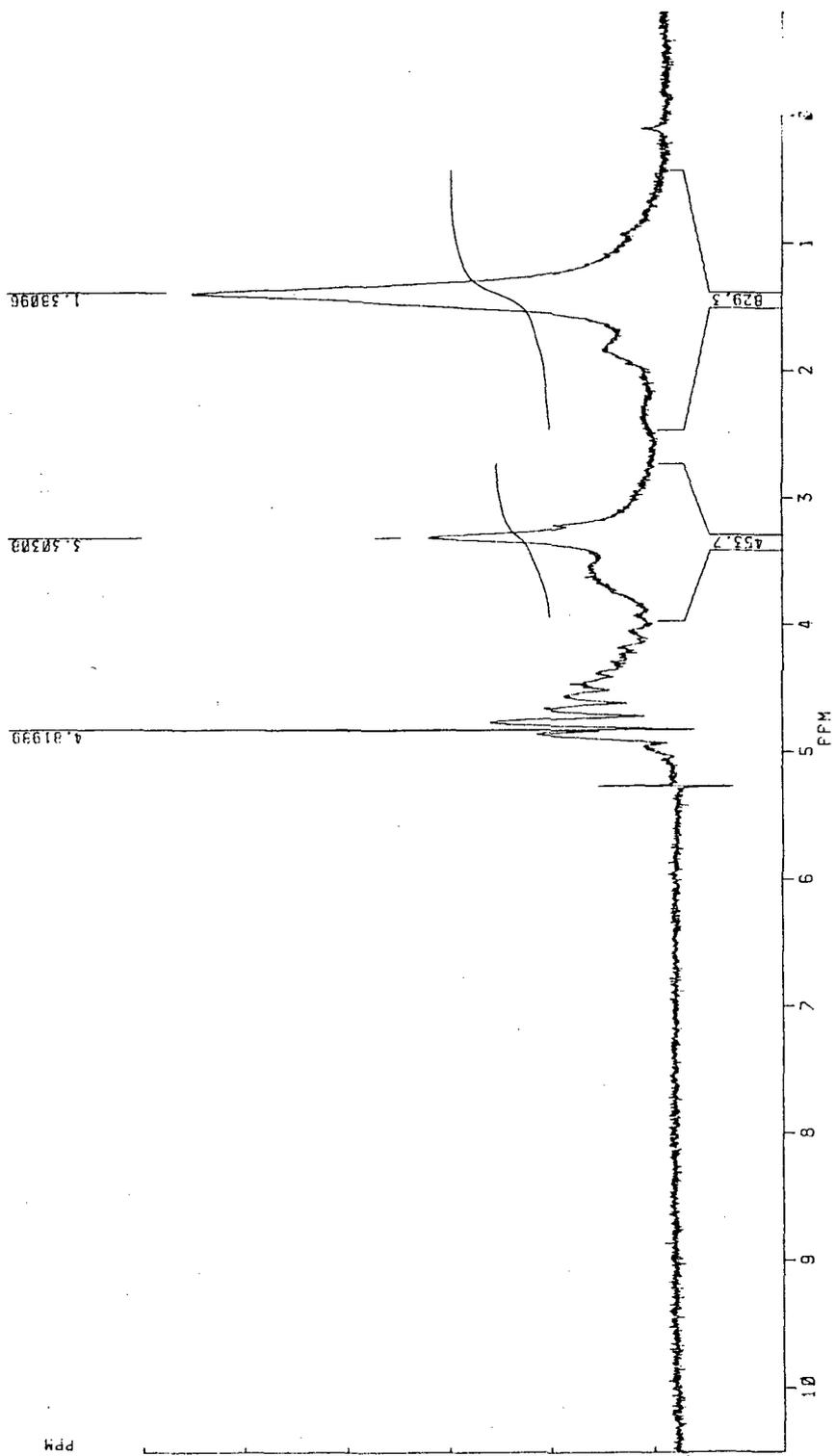
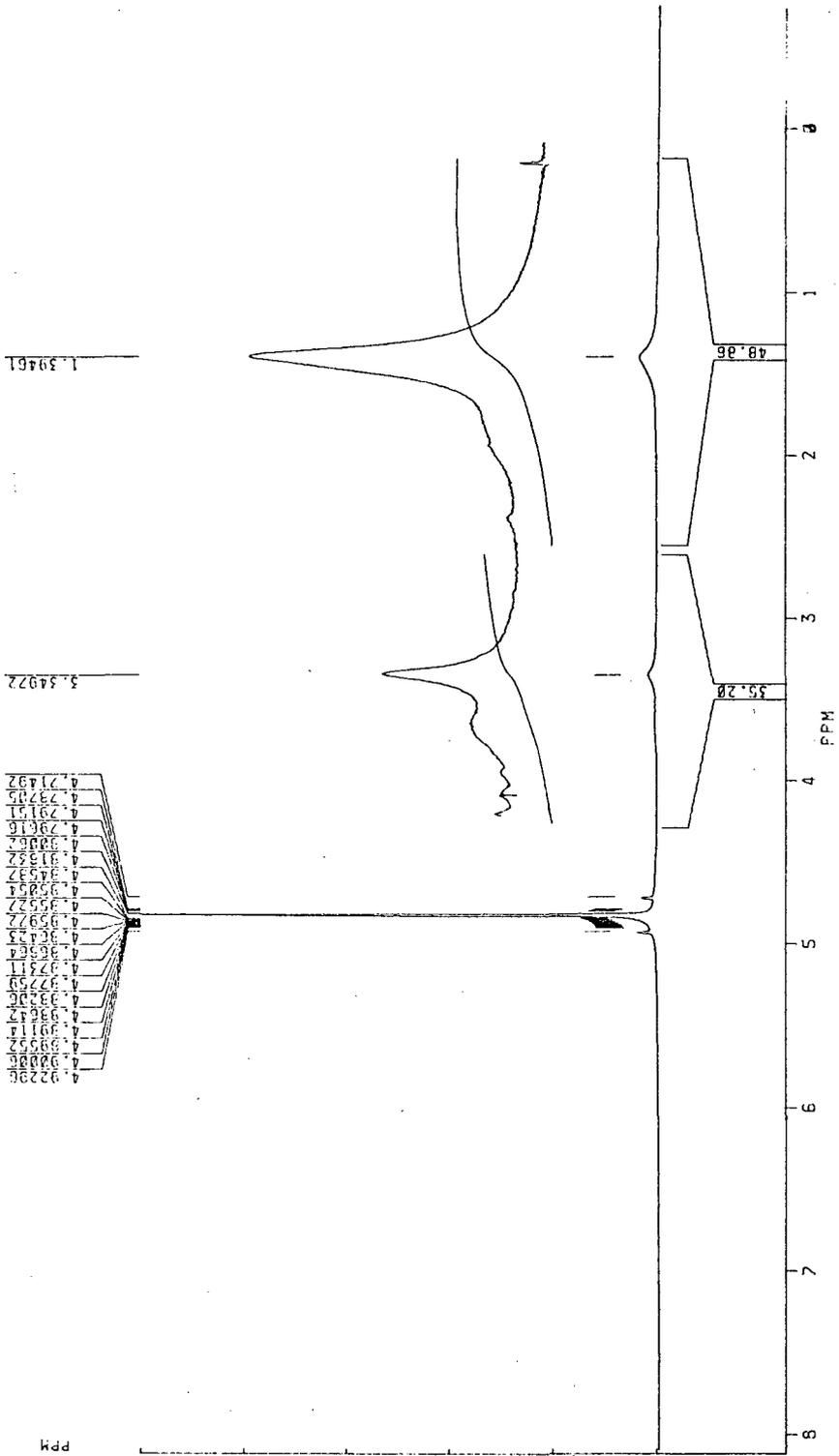


FIGURA 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear (D₂O) do [3,22]-ioneno.



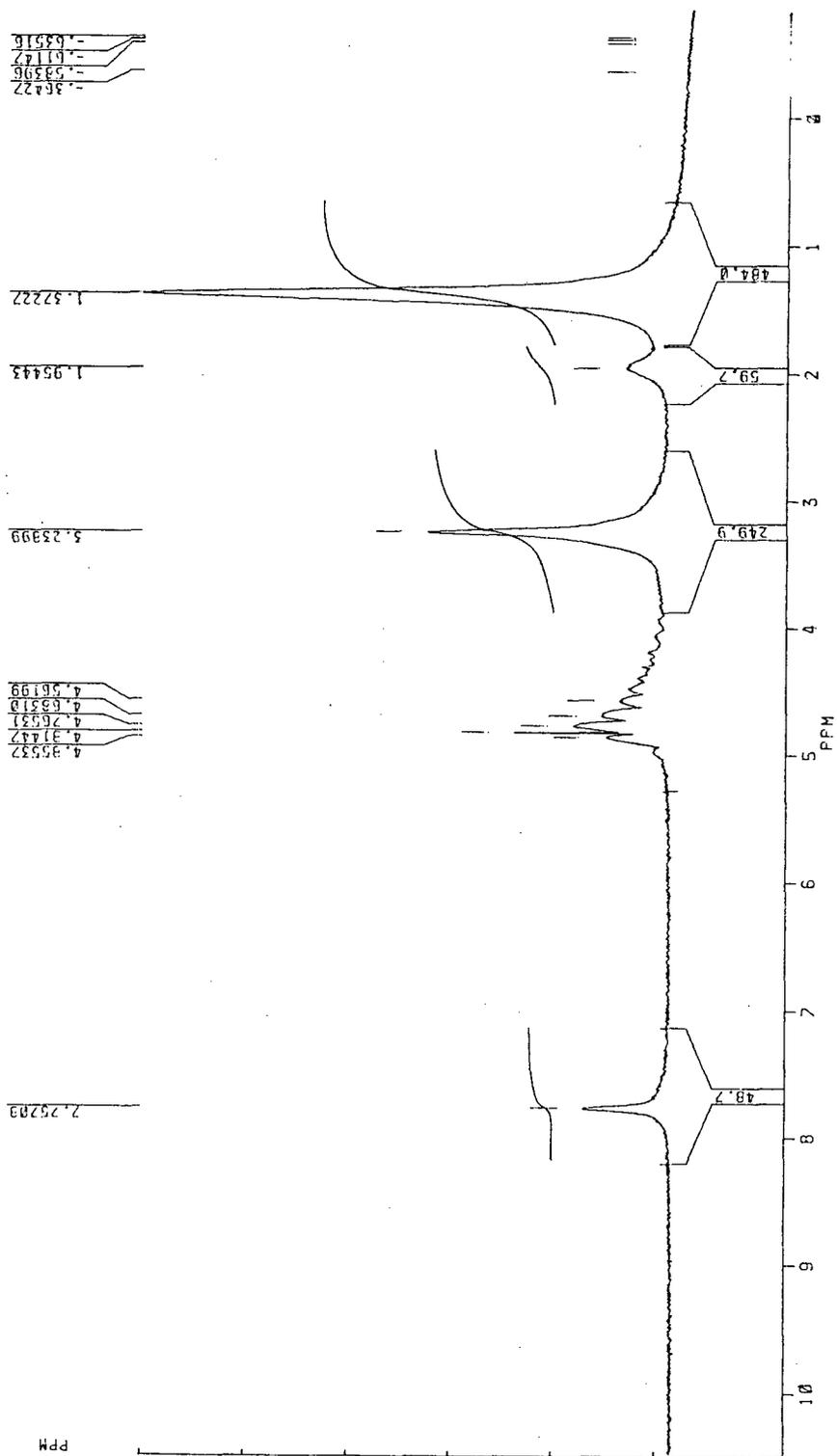


FIGURA 6 - Espectro de ressonância magnética nuclear (D₂O) do [2(p-ψ), 22]-ioneno (brometo)

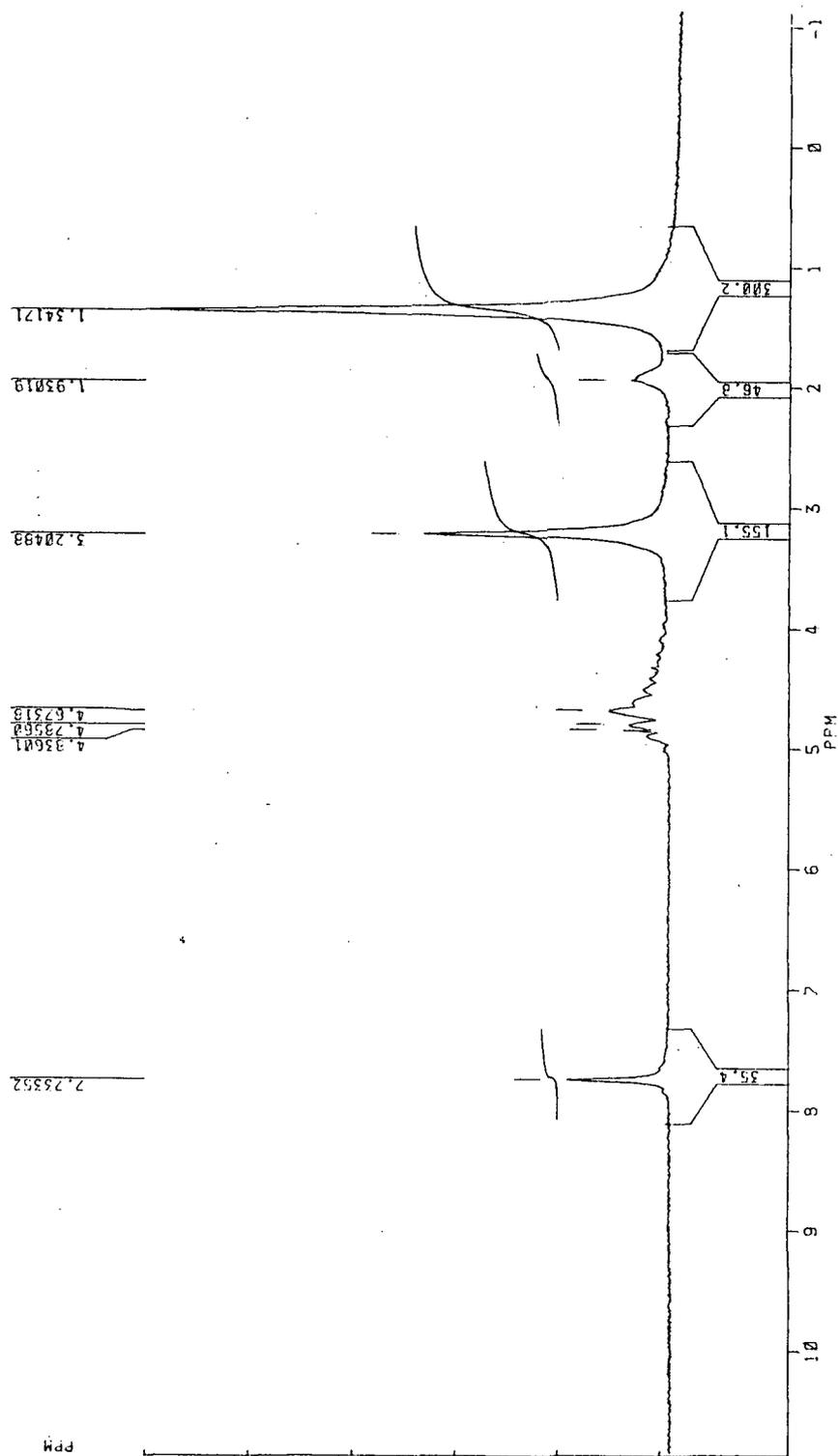


FIGURA 7 - Espectro de ressonância magnética nuclear (D₂O) do [2(p-φ),2,2)-ioneno (cloro)

II.3.1- Espectro de Fluorescência do Pireno

As intensidades de fluorescência do pireno, com concentrações finais da ordem de $2,5 \times 10^{-7}$ M, foram medidas com excitação em 310 nm e emissão em 393 nm. As intensidades relativas das bandas vibracionais do espectro de fluorescência do pireno foram determinadas a partir do espectro registrado com fenda de emissão/excitação de 2,5/5,0 nm num espectrofluorímetro Perkin Elmer modelo LS-5 e fendas 2,5/10,0 nm num espectrofluorímetro da Aminco modelo SL.

II.3.2-Efeito da Adição de Supressores no Espectro de Fluorescência do Pireno

A cada solução inicial (2 ml de água ou de solução aquosa dos ionenos) foi adicionado 5 μ l de solução estoque do pireno (concentração final da ordem de 1×10^{-7} a 5×10^{-7} M) e em seguida adicionou-se, sucessivamente, alíquotas apropriadas (0 a 100 μ l) das soluções aquosas estoques (3 M) de brometo de sódio e/ou cloreto de sódio (0 - 0,14 M final). Registrou-se os espectros de fluorescência para determinar a intensidade de emissão após cada adição. As intensidades de fluorescência foram corrigidas para diluição.

A supressão 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 (0,16 - 0,18 M) de supressor (0 - 5×10^{-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 2,5/2,5 nm para os sais e para brometo de N-etilpiridínio fendas de 5/5 nm).

II.3.3- Constante de Seletividade para Troca Iônica

A seletividade na troca de contraíons cloreto/brometo foi estudada seguindo-se a supressão da fluorescência do pireno (aproximadamente 10^{-7} M) em função da adição de alíquotas apropriadas (0 a 100 μ l) de solução estoque (3 M) de cloreto de sódio (0 - 0,14 M final) a 2 ml de solução aquosa dos ionenos contendo concentrações fixas de brometo de sódio (0,5, 1,0 e 2,0 $\times 10^{-2}$ M de NaBr).

As relações de intensidade de fluorescência (I^0/I) foram corrigidas para a diluição em todas os experimentos realizados.

II.3.4 - Medidas de Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas com um condutivímetro Digimed Modelo CD 20 com célula de condutividade de constante de 1cm^{-1} . Em cada 5 ml de solução de ionenos de concentração conhecida, preparada em água milipore, adicionou-se alíquotas de água deionizada até a diluição infinita, sob agitação magnética e mediu-se a condutividade após cada adição. As medidas foram realizadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e extrapoladas para 30°C .

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

II. 3. 6 - Cinética do Octanoato de p- nitrofenila

A hidrólise do octanoato de p-nitrofenila (NPO) foi acompanhada espectroscopicamente pelo aparecimento do produto da reação (p-nitrofenóxido) a 405 nm (**Figura 8**). As corridas cinéticas foram realizadas a 30° C em pH = 9,5 com soluções de ionenos de $0,13 \times 10^{-3} \text{ M}$ - $11 \times 10^{-3} \text{ M}$ as quais continham NPO (concentrações final $4,32 \times 10^{-5} \text{ M}$). Foi utilizado um espectrofotômetro UV visível Shimadzu 190 para realização dos experimentos.

As constantes de velocidade (k_{ψ}) foram calculadas a partir dos gráficos de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ versus tempo, onde A_t e A_{∞} são as absorvâncias no tempo t e no tempo infinito respectivamente, de modo que o coeficiente angular assim determinado é igual a k_{ψ} . Na **Figura 9** está representado um gráfico típico de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ versus tempo já que todas as cinéticas obedecem a equação linear:

$$\ln (A_{\infty} - A_t) = - Kt \quad (8)$$

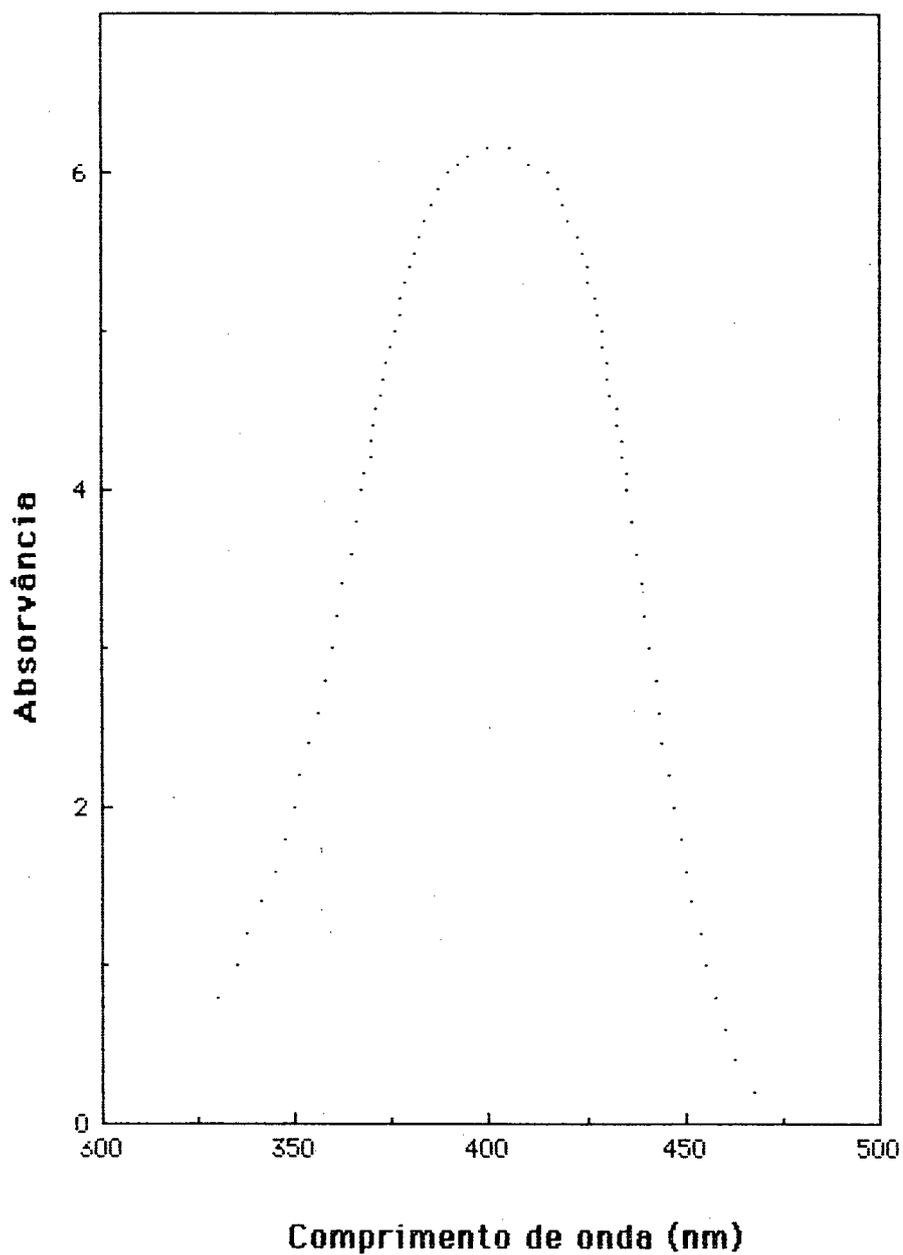


FIGURA 8 - Espectro de absorvância do p-nitrofenóxido (produto da reação de hidrólise do octanoato de p-nitrofenila) a 405 nm.

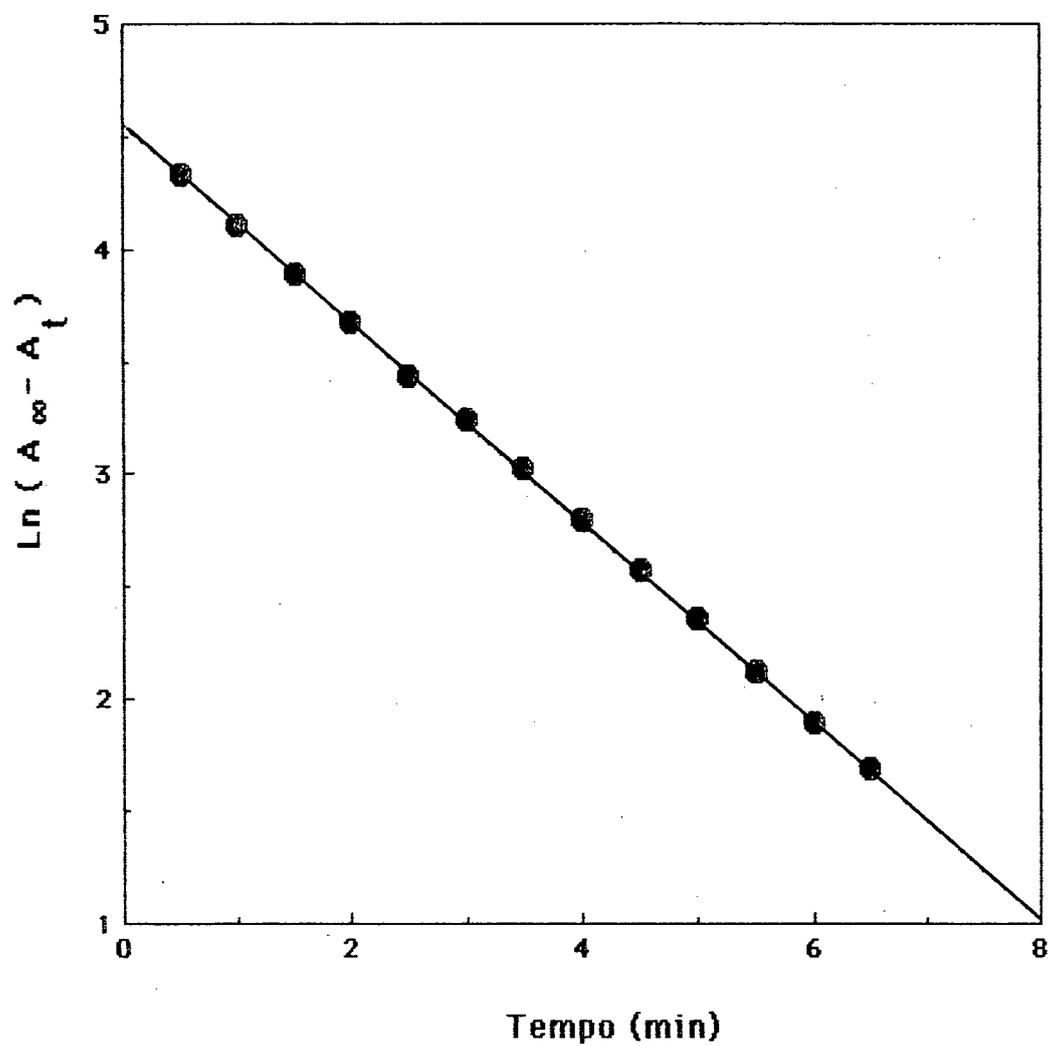


FIGURA 9 - Gráfico de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo para hidrólise do octanoato de p-nitrofenila em [3(OH),22]-ioneno.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III. 1 - Obtenção e Caracterização dos Ionenos

Os [n,22]-ionenos foram obtidos através de sucessivas reações a partir do ácido docosanodióico (como descrito na secção II.2).

O peso molecular médio foi estimado a partir do volume efetivo que uma molécula ocupa em solução e este foi determinado através do estudo de anisotropia de fluorescência de acordo com a equação :

$$V_e = \frac{R.T.\tau}{\eta} \left[r / (r_0 - r) \right] \quad (9)$$

onde η é a viscosidade da água (0,7975 cP a 30°C), r é a anisotropia de fluorescência, r_0 é a anisotropia intrínseca ($r_{0(BCF)} = 0,35$ **5**), R é a constante dos gases (8,314 ergs. mol⁻¹. K⁻¹), T a temperatura absoluta (K) e τ é o tempo de vida de fluorescência da sonda ($\tau_{(BCF)} = 4,36$ ns **5**).

O valor do volume efetivo deve ser aproximadamente igual ao volume hidratado do polímero quando o mecanismo da despolarização de fluorescência for igual a rotação do polímero como um todo.

Soldi e colaboradores **5** determinaram o peso molecular médio para o [3,22]-ioneno através da modificação do método descrito por Turro e Yekta⁴⁸ que determina o número de agregação média de detergentes aniônicos. Para o [3,22]-ioneno foi utilizada como sonda emissiva a tris(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) rutênio (II) um derivado tetra-aniônico do cloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio (II) hexahidratado. Mediu-se as intensidades da sonda

aniônica na presença e ausência do supressor 9-Metilantraceno (9-MeAn). Como esta sonda não liga completamente a superfícies catiônicas como o [3,22]-ioneno e incluindo-se então uma correção para a fluorescência residual proveniente da sonda na fase aquosa, relaciona-se a intensidade de emissão da sonda na presença (I) e ausência (I°) de 9-MeAn com o grau de polimerização (GP) por:

$$-\ln [1 - (1 - I/I^\circ) (I^\circ/I_p^\circ)] = ([9\text{-MeAn}]/C_p) GP \quad (10)$$

onde I e I° são as intensidades totais de emissão da sonda na presença e ausência de 9-MeAn, respectivamente, I_p[°] é a intensidade de emissão da sonda ligada ao polímero na ausência de 9-MeAn. A concentração do ioneno C_p é expressa como moles de unidades de repetição por litro (monomoles por litro, equivalente a metade da concentração de brometo iônico ou de grupos amônio quaternários). O valor do fator de correção I°/I_p[°] foi determinado por supressão da emissão da sonda na fase aquosa com o cátion hidrofílico N-metil-4-carboxiamidopiridínio (MAP; K_{sv} ≈ 450 M⁻¹).

A inclinação da reta do gráfico a partir da **equação 10** fornece o grau de polimerização. Soldi e colaboradores **5, 28** encontraram um valor de 17,5 para o grau de polimerização (GP) o que corresponde a 35 grupos amônio quaternários por ioneno ou um peso molecular médio de 11.000 (incluindo os grupos terminais). Este valor obtido para polímero seco corresponde aproximadamente a metade do peso molecular médio do polímero hidratado que é igual ao volume hidratado considerando-se a densidade da água igual a unidade.

Assim, com os dados de anisotropia de fluorescência da BCF (**ver**

tabela 2) aplicados na equação 10 determinou-se o volume hidratado para os ionenos estudados. A partir dos valores calculados para o volume hidratado e da consideração acima, estimou-se para os ionenos estudados um peso molecular médio da ordem de 8.000 a 12.000 g/mol.

Com a estimativa do peso molecular médio, calculamos teoricamente as percentagens de C, H, N. Os valores calculados, assumindo uma molécula de hidratação residual por grupo amônio quaternário, estão condizentes com os resultados da análise elementar para os ionenos, como mostrado abaixo (valores **calculados** e **experimentais** respectivamente):

| | %C | %H | %N |
|---------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| [3,22]-Ionenno | (53,83 ; 53,73) | (10,44 ; 10,61) | (4,68 ; 4,15) |
| [2(p-φ),22]-Ionenno | (64,29 ; 68,28) | (11,03 ; 10,16) | (4,41 ; 4,45) |
| [3(OH),22]-Ionenno | (57,15 ; 54,85) | (10,25 ; 10,61) | (4,59 ; 4,47) |

III.2-Bandas Vibracionais do Espectro de Fluorescência do Pireno

A intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de fluorescência do pireno são sensíveis a natureza do microambiente de solubilização **34, 50**. As bandas apresentam vibrações permitidas e proibidas sendo que o solvente afeta marcadamente a intensidade das bandas

vibracionais em transições fracas. No pireno, o pico III (ver **Figura 10**) é forte, permitido e mostra pequena variação com o solvente, enquanto que o pico I é proibido e fraco em solventes apolares. Desta forma, a razão III/I serve como uma medida do microambiente de solubilização do pireno, ou seja, a relação entre as bandas vibracionais aumenta a medida que o meio se torna menos aquoso.

Na **Figura 10** estão representados os espectros de fluorescência do pireno em água, n-butanol e em solução aquosa de [3, 22]- e [3 (OH), 22]-ioneno. Observa-se um aumento significativo da banda III (aumento da relação III/I) quando o microambiente de solubilização muda da água para n-butanol. A **Tabela 1** apresenta os valores da relação III/I para diferentes solventes e para os ionenos estudados. Observa-se que além da relação III/I, também a relação IV/I é determinada pelo microambiente de solubilização do pireno. A mudança para solventes menos polares como metanol e n-butanol reflete-se num acentuado aumento tanto na relação III/I como na relação IV/I comparado com o valor em água. No [3,6]-ioneno onde a incorporação do pireno é menor que 5%⁵ as relações entre as bandas consideradas estão muito próximas dos valores encontrados em água.

Para os [n,22]-ionenos, no entanto, os valores das relações III/I e IV/I aumentam significativamente mostrando que o microambiente de solubilização do pireno nestes ionenos é consideravelmente menos aquoso. O valor relativamente alto observado para o [3 (OH), 22]-ioneno (III/I = 0,81) reflete um microambiente ainda menos aquoso e muito próximo ao observado para o metanol.

III.3 - Supressão da Fluorescência do Pireno por NEP

Na **Figura 11** estão representados os gráficos de Stern - Volmer para a supressão da fluorescência do pireno em solução aquosa dos [3,6]-; [3,12]-; [n,22]-ionenos, pelo íon brometo de N-etilpiridínio.

Para o [3,6]- e o [3,12]-ioneno observa-se efeito de supressão uma vez que o gráfico de Stern-Volmer tem inclinação maior que zero. Já para os [n,22]-ionenos nenhuma supressão é observada para este íon, indicando total incorporação do pireno no ioneno.

A supressão de fluorescência do íon N-etilpiridínio ocorre a uma velocidade aproximadamente igual a limitada por difusão que depende da viscosidade e temperatura do solvente **47**. O NEP é um íon pequeno, hidrofílico e de mesma carga que os ionenos, por isso deve ser excluído das vizinhanças destes, de modo que a supressão (constante de velocidade **51** para supressão bimolecular, $K_q = 1,4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) deva se restringir aos pirenos excitados que se encontram na fase aquosa.

De acordo com o modelo fotofísico **5**, **52** para a supressão de fluorescência do pireno excitado, existem três tipos limitantes de comportamento:

- a) Entrada e saída do pireno no estado excitado ocorrendo no mesmo tempo de decaimento do pireno excitado;
- b) Entrada e saída do pireno nos ionenos dá-se num tempo diferente do tempo de vida do pireno excitado;
- c) Incorporação total do pireno.

Os casos a e b estão relacionados com ionenos lineares como [3, 6]- e [3, 12]-ionenos discutidos anteriormente **5**. O caso c pode ser aplicado aos [n,22]-ionenos estudados onde nenhuma supressão de fluorescência por NEP

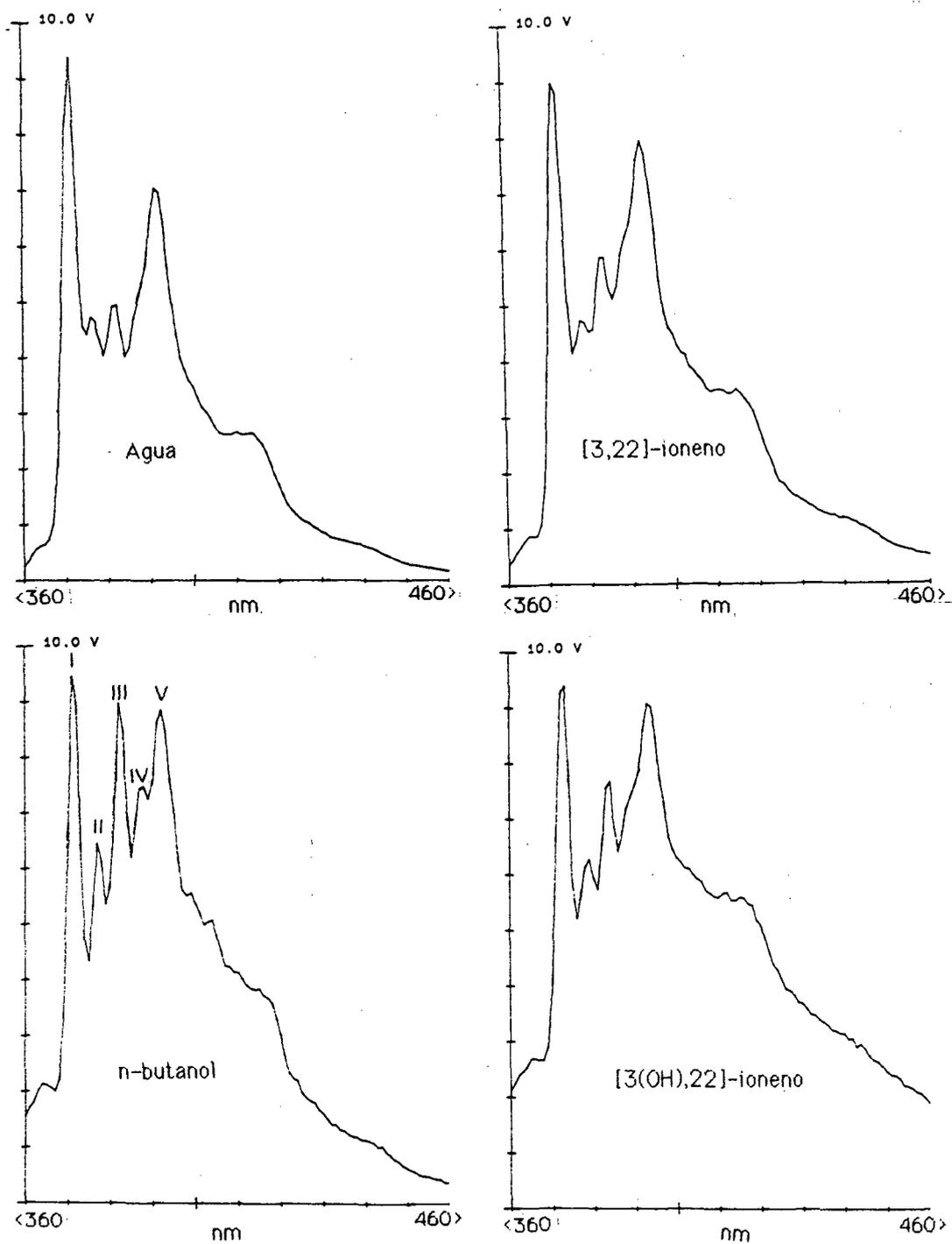


FIGURA 10 - Espectros de fluorescência do pireno (1×10^{-7} M) em água, n-butanol e em soluções aquosas dos [3,22]- e [3(OH),22]-ionenos.

TABELA 1 - Intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de fluorescência do pireno em água, metanol, n-butanol e em solução aquosa dos ionenos (contraíon brometo).

| | [], x 10 ⁻² M | I | II | III | IV | V |
|----------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| Água | - | 1.00 | 0.50 | 0.53 | 0.51 | 0.75 |
| Metanol | - | 1.00 | 0.66 | 0.78 | 0.68 | 0.80 |
| n-butanol | - | 1.00 | 0.68 | 0.95 | 0.79 | 0.94 |
| [3,6]-Ionenos | 1,00 | 1.00 | 0.51 | 0.55 | 0.56 | 0.79 |
| [3,22]-Ionenos | 1,02 | 1.00 | 0.53 | 0.66 | 0.66 | 0.89 |
| [2(p-φ),22]-Ionenos | 0,99 | 1.00 | 0.56 | 0.68 | 0.67 | 0.86 |
| [2(p-φ),22]-Ionenos* | 1,04 | 1.00 | 0.63 | 0.73 | 0.71 | 0.93 |
| [3(OH),22]-Ionenos | 1,00 | 1.00 | 0,67 | 0.81 | 0.80 | 0.97 |

(*) - contraíon cloreto

foi observada. De acordo com a equação 11,

$$K_s = f_p / (f_{aq} \cdot [P]) \quad (11)$$

onde f_p e f_{aq} são as frações do pireno incorporado no polímero e livre na fase aquosa, respectivamente, e $[P]$ é a concentração do polímero na solução, o valor mínimo de K_s (constante de incorporação) para que menos de 1% do pireno esteja na fase aquosa seria $K_s > 100/[P]$. Portanto, uma solução de aproximadamente $1,0 \times 10^{-2} M$ implica num valor de $K_s > 10^4 M^{-1}$. Comparando-se este valor com as constantes de incorporação para os [3, 6] e [3, 12]-ioneno (11 e $45 M^{-1}$, respectivamente) conclui-se que os [n,22]-ionenos estudados adquirem uma conformação mais compacta (globular) semelhante a micela de CTAB ($K_s = 1,7 \times 10^5 M^{-1}$) **53**.

III. 4 - Efeito da Adição de Brometo e Cloreto de Sódio

Estudos sobre o efeito da adição de sais NaBr e NaCl em solução aquosa dos ionenos, contendo pireno ($10^{-7} M$), estão representados nas **Figuras 12 e 13** respectivamente.

No gráfico I^0/I em função de NaBr adicionado observa-se que até uma concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-2} M$ ocorre supressão mínima da fluorescência do pireno, pois o NaBr provoca um aumento da incorporação (K_s) do pireno no ioneno e esse é levado a aproximar-se dos contraíons associados ao ioneno, provocando assim a supressão. Para concentrações acima de $1,0 \times 10^{-2} M$ a emissão de fluorescência independe da concentração

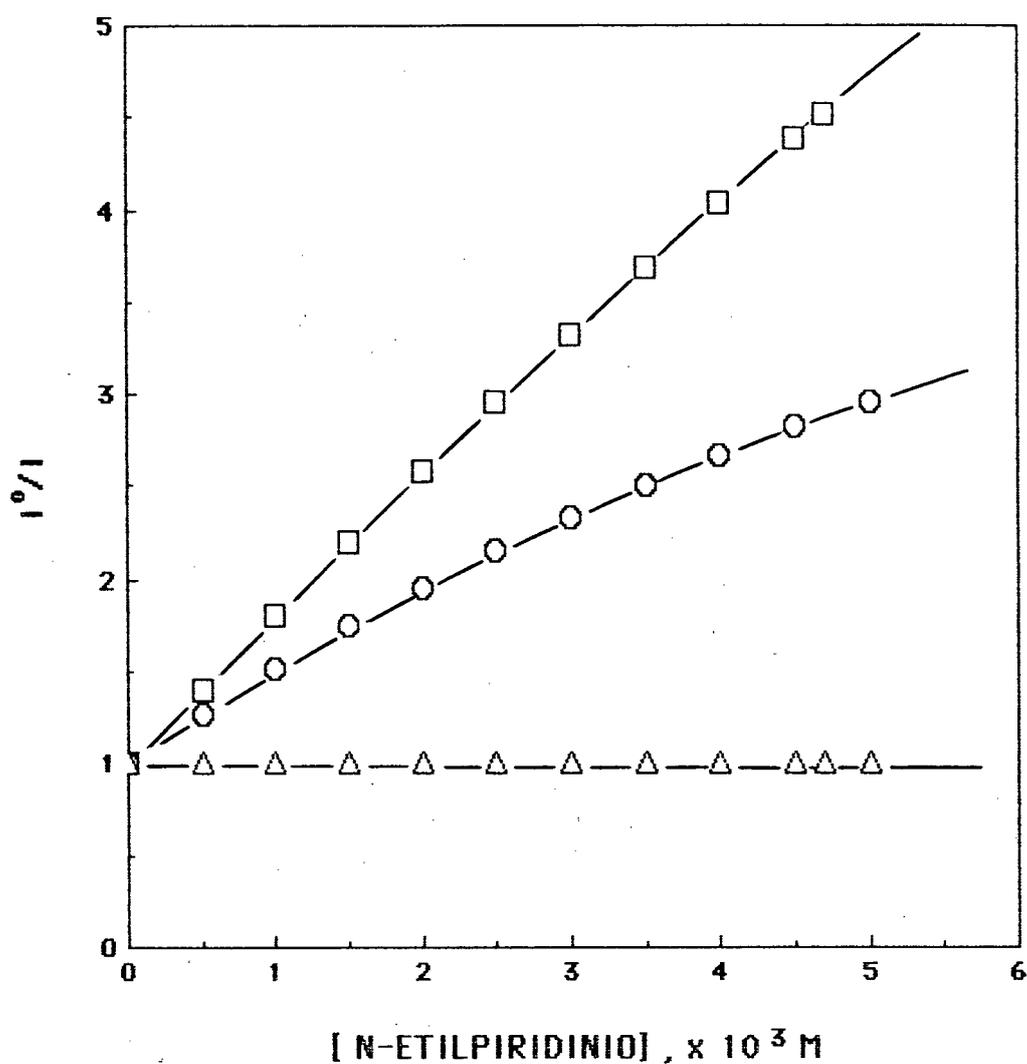


FIGURA 11 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno (1×10^{-7} M final) por NEP adicionado, a soluções aquosas dos [3,6]- (□; $1,0 \times 10^{-2}$ M), [3,12]- (○; $8,2 \times 10^{-3}$ M) e n,22]-ionenos (Δ; $\approx 1,0 \times 10^{-3}$ M).

de NaBr, pois as soluções salinas são responsáveis pelo maior empacotamento dos ionenos e conseqüentemente aumentar a hifrofobicidade do meio **54**. Fato semelhante também é observado em soluções de CTAB **55**. Abaixo da CMC ocorre supressão da fluorescência por adição de NaBr, no entanto na fase micelar a emissão é independente da concentração do supressor devido as moléculas do pireno estarem totalmente incorporadas à fase micelar e serem inacessíveis ao supressor **34, 56**.

Comportamento inverso é observado quando se adiciona NaCl nas soluções de ionenos (**Figura 13**). O NaCl provoca um aumento significativo na intensidade de emissão de fluorescência do pireno devido a troca de contraion na superfície do ioneno. Este efeito será discutido no item III. 5.

III. 5 - Condutividade Iônica

Admitindo-se que as mobilidades iônicas dos ionenos sejam semelhantes ao CTAB **28** é possível estimar o grau de dissociação dos ionenos estudados, através da equação 7. β_{CTAB} é a inclinação da reta de condutividade específica versus a concentração de CTAB acima da cmc cujo valor determinado é 0,022 **5**. β_{ioneno} corresponde a inclinação da reta de um gráfico da condutividade específica versus concentração do ioneno como o mostrado na **Figura 14** para o [3, 22]-ioneno.

$$\alpha = 0,2 \times \beta_{ioneno} / \beta_{CTAB} \quad (12)$$

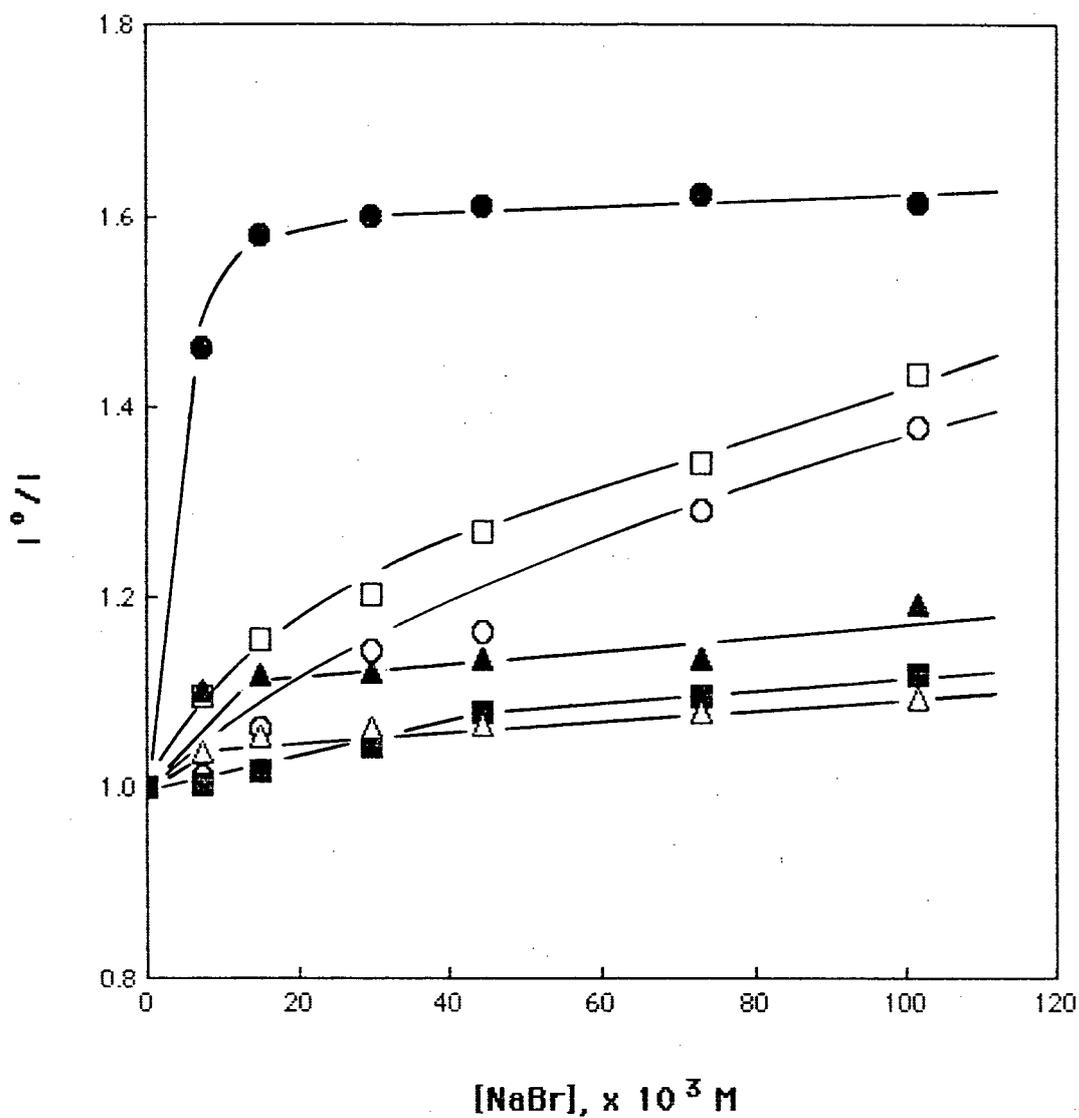


FIGURA 12 - Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} M$ final) por NaBr adicionado; em água (□) e em soluções aquosas dos [3,6]- (○ ; $1,0 \times 10^{-2} M$) ; [3,22]- (■ ; $10,2 \times 10^{-3} M$) ; [3(OH),22]- (Δ ; $1,0 \times 10^{-2} M$) ; [2(p-φ),22]_(Br-)- (▲ ; $9,9 \times 10^{-3} M$); [2(p-φ),22]_(Cl-)-ionenos (● ; $10,4 \times 10^{-3} M$).

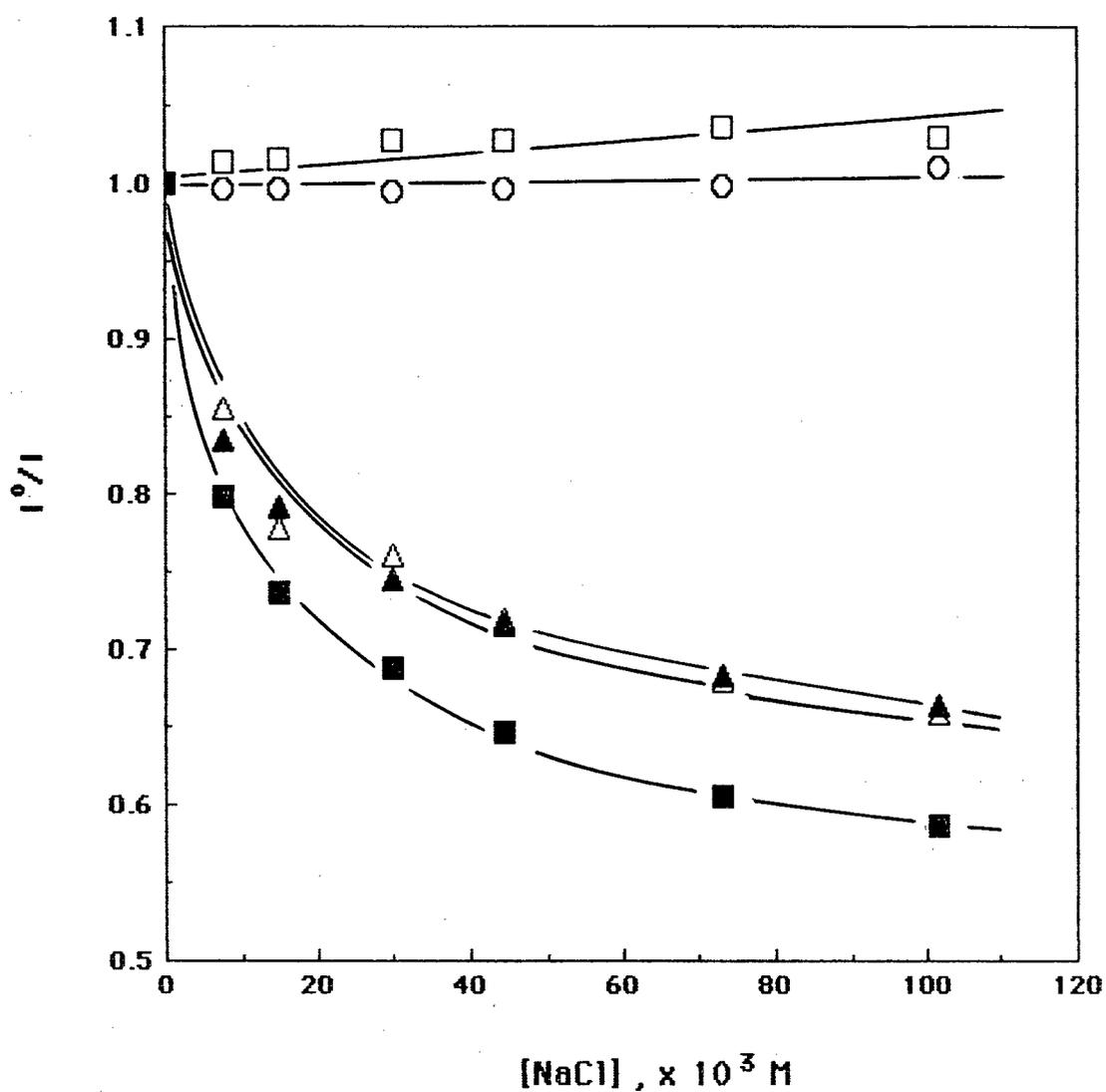


FIGURA 13 - Gráficos de Stern-Volmer para o efeito de NaCl adicionado na fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} M$ final) em água (□) e em soluções aquosas do [3,6]- (○ ; $1,0 \times 10^{-2} M$) ; [3,22]- (■ ; $10,2 \times 10^{-3} M$) [3(OH),22]- (△ ; $1,0 \times 10^{-2} M$) e [2(p-φ),22]_(Br⁻)-ionenos (▲ ; $0,99 \times 10^{-2} M$).

Os valores para o grau de dissociação iônica dos ionenos, determinados desta forma, situam-se na faixa entre $0,28 \pm 0,06$. Embora ocorra alguma variação nos valores de α , estes são muito próximos e indicam uma baixa dissociação iônica em solução aquosa. Para o [3,22]-ioneno o valor determinado neste trabalho é muito próximo aos determinado por Soldi e colaboradores **28**. Os resultados refletem uma conformação mais compacta, capaz de ligar mais fortemente contraíons brometo e/ou cloreto, similarmente a micelas de CTAB (0,20) **57**.

Como mostrado para o [3(OH),22]-ioneno (**Figura 15**), o efeito de NaCl na fluorescência do pireno diminui na presença de NaBr. No gráfico está representado este efeito, a concentrações fixas de NaBr (0,5, 1,0 e 2,0 x 10⁻² M). Para o [2(p-φ),22]-ioneno (contraíon cloreto) adicionou-se NaBr a concentrações fixas de NaCl.

Pela teoria da condensação de contraíons **20, 54**, a densidade de carga (ξ) é dada por:

$$\xi = q^2/(E.k.T.b) \quad (13)$$

onde q é a carga protônica, E é a constante dielétrica do meio, k constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta e b o espaçamento efetivo entre os centros iônicos. Como $q^2/(E.k.T)$ é igual á constante de Bjerrum (l_B) a equação transforma-se em:

$$\xi = l_B/b \quad (14)$$

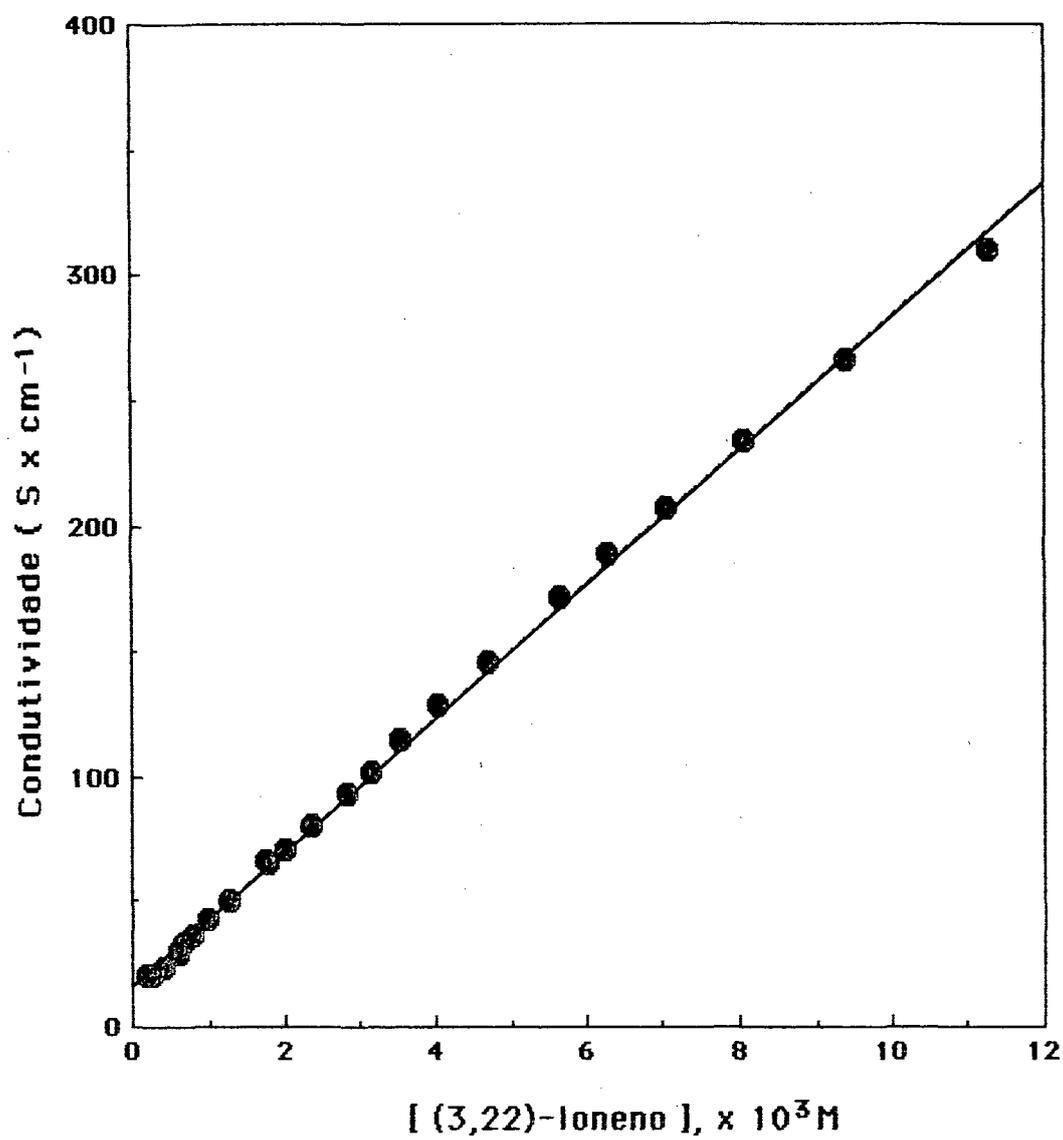


FIGURA 14 - Gráfico de condutividade versus a concentração de ioneno (expressa como brometo iônico) para o [3,22]-ioneno.

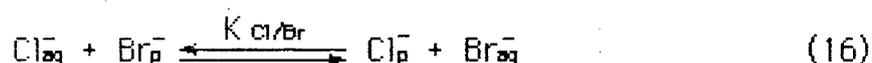
onde $l_B = 0,7153$ nm em água a 25° C. No limite da diluição infinita para polieletrólitos lineares, o grau de dissociação iônica é igual ao inverso da densidade de carga ⁵⁸, obtendo-se então a equação 15.

$$b = l_B \cdot \alpha \quad (15)$$

Aplicando-se esta expressão para os valores experimentais de α , encontramos valores para b (efetivo) de 0,1626 a 0,228 o que corresponde a um espaçamento de 1 a 2 átomos de carbono entre os centros de carga, considerando que cada ligação C-C é igual a 0,15 nm. Os valores de b são incompatíveis com os ionenos estudados que apresentam espaçamento médio de 12 átomos de C.

Os valores de b (efetivo) associados aos valores de α , indicam que estes polieletrólitos adquirem uma conformação globular em solução aquosa.

De acordo com a **Figura 13**, não se observa nenhum efeito na supressão de fluorescência do pireno em água e em solução aquosa de [3,6]-ioneno. Para os demais ionenos o efeito é significativo devido a troca de contraíon brometo por cloreto nas superfícies destes, de acordo com a expressão abaixo:



Utilizando os dados do efeito de NaCl na fluorescência do pireno e o grau de dissociação iônica experimental (α), tal qual utilizou Abuin e colaboradores ³⁶, determinou-se os coeficientes de seletividade para troca iônica brometo/cloreto e ou cloreto/brometo para os ionenos em estudo.

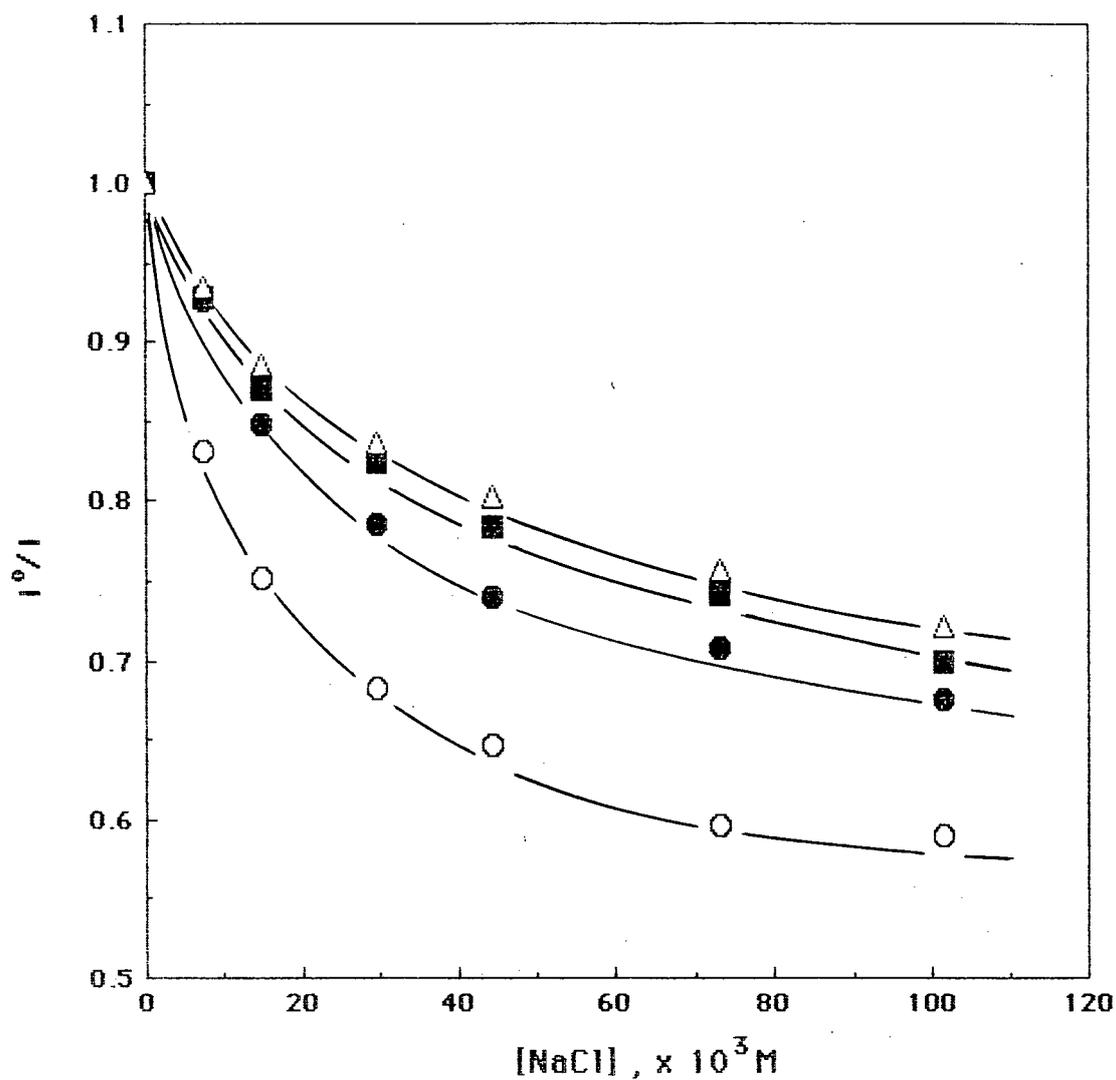


FIGURA 15 - Gráficos de Stern-Volmer para o efeito de NaCl adicionado na fluorescência do pireno ($1 \times 10^{-7} M$ final) em soluções aquosas do [3(OH),22]-ioneno (contraíon brometo, $1,0 \times 10^{-2} M$) na ausência (\circ) e na presença de NaBr: \bullet ($5 \times 10^{-3} M$); \blacksquare ($1 \times 10^{-2} M$) e Δ ($2 \times 10^{-2} M$).

A constante de troca iônica para o [3,22]-ioneno é similar ao encontrado na literatura **28**. O valor mais elevado para o [3(OH),22]-ioneno ($K_{Cl/Br} = 0,43$) deve-se a presença do grupo OH que embora levemente dissociado, deve competir com o contraíon Br^- e, portanto, deve deixar mais livre este último facilitando a troca iônica. Para os [2(p- ϕ), 22]-ioneno com contraíons cloreto ($K_{Br/Cl} = 0,40$) e brometo ($K_{Cl/Br} = 0,22$) a diferença nos valores está relacionada com a ligação destes na superfície do ioneno. A ligação do contraíon brometo é maior que o contraíon cloreto e, portanto este último deve trocar mais facilmente.

III. 6 - Anisotropia de fluorescência

Na **Tabela 2** encontram-se os valores das medidas de anisotropia de fluorescência, determinadas para as sondas BCF e FDA em soluções alcalinas (pH = 8-9) dos ionenos estudados. Este meio favorece a forma ionizada (tetra-iônica-BCF; bianiônica-FDA) que deve facilitar a adsorção eletrostática na superfície dos ionenos.

Além da adsorção eletrostática, devido a densidade de carga dos ionenos com conformação globular que deve ser maior que nos ionenos lineares, deve existir uma contribuição não eletrostática (hidrofóbica), resultando numa adsorção muito mais forte das sondas nos ionenos globulares, conseqüentemente, retardando ainda mais a relaxação rotacional das sondas adsorvidas. Quando as adsorções são muito fortes, tem-se rotações isotrópicas da sonda, ou seja, rotações com a mesma velocidade em todos os eixos moleculares, desta forma o volume efetivo que gira junto com

a sonda pode ser calculado através da **equação 9**. Para os ionenos estudados encontrou-se valores entre 20.000 ± 5.000 para os volumes efetivos os quais estão coerentes com os valores da literatura para polieletrólitos similares **28, 33**.

O fato das sondas adsorverem completamente nos ionenos (mais a BCF do que a FDA por ser tetraaniônica e a outra bianiônica) implica numa mobilidade rotacional menor da sonda no sítio de adsorção e, portanto, numa despolarização mais lenta (r maior).

Os valores de r para o BCF são maiores que para o FDA, já que existe diferença de adsorção eletrostática entre as sondas e os ionenos. Para o [3, 6]-ioneno, um polímero linear, r é menor que os ionenos estudados e próximos ao observado para água.

O valor de r maior para o [3(OH),22]-ioneno em relação aos outros polieletrólitos estudados, deve-se a presença do grupo hidroxila que em meio alcalino deve favorecer ainda mais a adsorção eletrostática entre a sonda e o ioneno.

A diferença existente entre os valores de r para [2(p- ϕ),22] contra íon cloreto e [2(p- ϕ),22] contra íon brometo atribuiu-se a uma maior supressão de fluorescência do íon brometo que do íon cloreto, pois de acordo com a **equação 3** quanto menor a intensidade de fluorescência maior será o valor de r .

TABELA 2 - Anisotropia de fluorescência de BCF(1×10^{-7} M) e FDA(1×10^{-7} M) em solução aquosa dos [n,22]-ionenos (contraíon brometo).

| Ionenos | [], $\times 10^{-2}$ M | r | |
|------------------|-------------------------|-------|-------|
| | | (BCF) | (FDA) |
| H ₂ O | - | 0,022 | 0,010 |
| CTAB | 1,00 | 0,123 | 0,084 |
| [3,22]- | 1,20 | 0,203 | 0,170 |
| [2(p-φ),22]-* | 0,88 | 0,176 | 0,150 |
| [2(p-φ),22]- | 0,99 | 0,207 | 0,180 |
| [3(OH),22]- | 1,00 | 0,227 | 0,205 |

(*) contraíon cloreto

III. 7 - Cinética da Hidrólise do Octanoato de p- nitrofenila

Polieletrólitos anfifílicos do tipo [n,22]-ioneno podem atuar como catalisadores de reações químicas de maneira similar aos sistemas micelares. Sabe-se que o efeito catalítico é atribuído a capacidade de concentrar espécies reativas, devido principalmente as forças eletrostáticas e/ou hidrofóbicas e estabilizar o estado de transição e/ou desestabilizar o estado inicial pelo microambiente micelar **59, 60, 61**. Nieves e colaboradores **26** demonstraram que a constante de velocidade para a hidrólise alcalina do octanoato de p-nitrofenila em [3,22]-ioneno é essencialmente a mesma que a observada em micelas de CTAB. A catálise por ionenos, portanto, deve também ocorrer segundo a sua capacidade em concentrar espécies reativas em função das forças eletrostáticas e/ou hidrofóbicas.

Para os ionenos estudados as constantes de velocidade foram obtidas através da determinação da tangente da reta de gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo (min) conforme **Figura 9**. A variação da constante de velocidade da hidrólise de NPD em função da concentração dos ionenos está representada na **Figura 16**.

Observa-se que a velocidade de hidrólise é mais elevada em soluções de [3(OH),22]-ioneno que nas soluções dos outros polieletrólitos. A deprotonação do grupo OH em meio básico deve aumentar o efeito eletrostático e portanto acelerar a concentração de espécies reativas. Os perfis de velocidade para [2(p-φ), 22]-ioneno contraíon cloreto e [2(p-φ),22]-ioneno contraíon brometo são semelhantes (a pouca diferença observada deve-se a diferenças na concentração final dos ionenos) o que já era esperado, pois a velocidade de reações realizadas em micelas de CTAB e

CTACl são iguais sugerindo que a mudança do contraíon tem pouca influência catalítica⁶.

O efeito catalítico é dependente da concentração de ioneno. O valor máximo para a constante de velocidade ocorre a uma concentração aproximadamente $1,0 \times 10^{-3}$ M para o [3(OH),22]-ioneno e $2,5 \times 10^{-3}$ M para os [2(p-φ),22]-ioneno (contraíons Cl⁻ e Br⁻). A existência deste máximo é atribuída a competição entre o íon ligado aos íons reativos (OH no caso acima) e os contraíons do ioneno. A medida que a concentração do ioneno aumenta, esta competição diminui em função de uma maior quantidade de contraíons presentes.

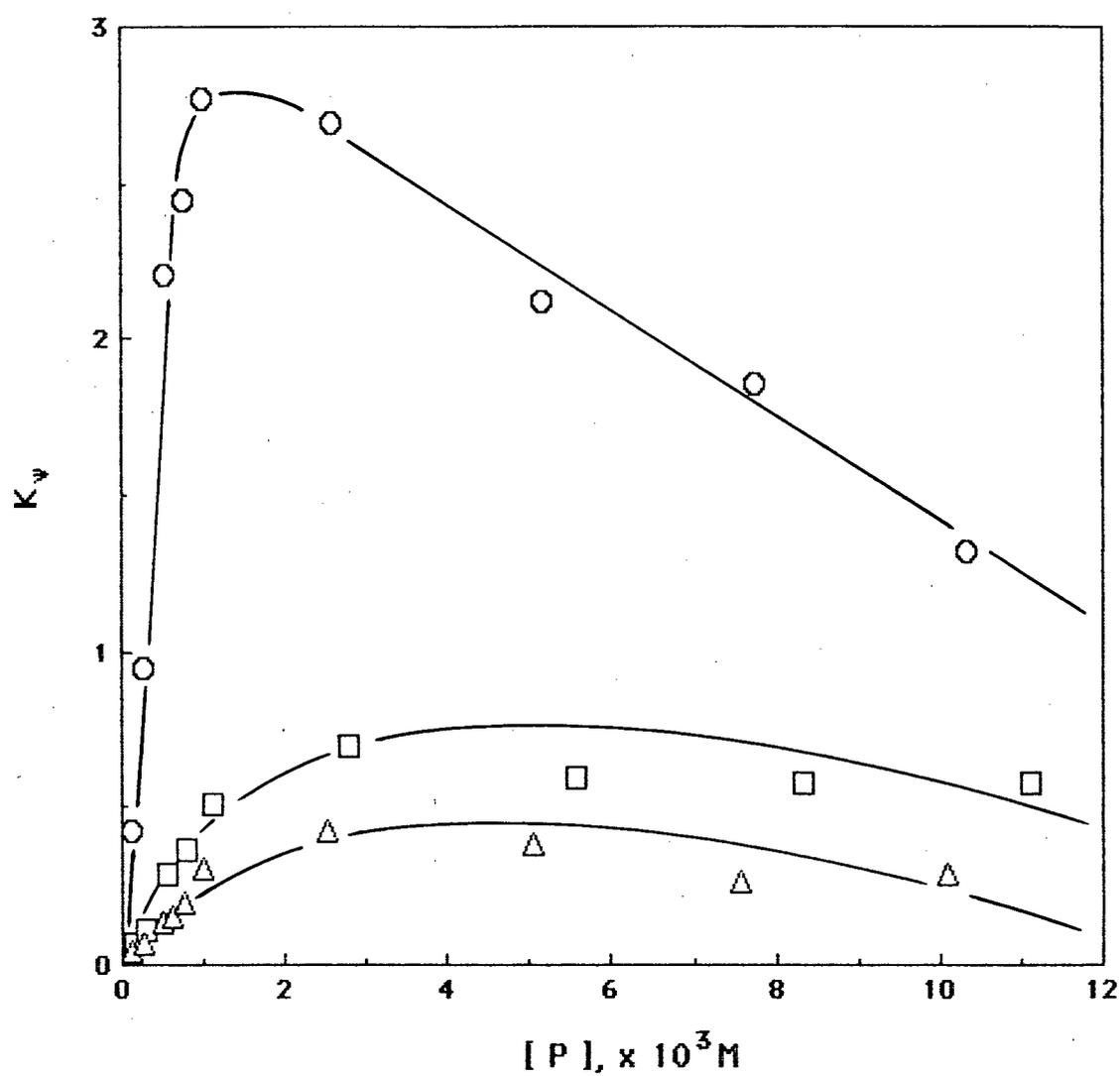


FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade para a hidrólise do octanoato de p-nitrofenila em soluções alcalinas (pH=9,52 - tampão borato) dos [3(OH),22]- (o ; $12,9 \times 10^{-3}$ M) ; [2(p-φ),22](Br)- (□ ; $12,6 \times 10^{-3}$ M) e [2(p-φ),22](Cl)-ionenos (Δ ; $13,9 \times 10^{-3}$ M).

IV – CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, conclui-se que:

1) O microambiente de solubilização do pireno em solução aquosa dos ionenos estudados é menos aquoso que o [3,6]-ioneno, observando-se um significativo aumento da relação III/I para o [3(OH),22]-ioneno, em função da mudança do grupamento funcional.

2) Não foi observado nenhum efeito de supressão de fluorescência por NEP devido a total incorporação do pireno no ioneno.

3) Ocorre troca iônica cloreto/brometo e/ou brometo/cloreto (para o [2(p-φ),22]-ioneno, contraíon Cl⁻) na superfície dos ionenos como mostrado pelo aumento de fluorescência do pireno com a adição de NaCl e/ou NaBr.

4) O grau de dissociação iônica (α) para os ionenos estudados situa-se na faixa de $0,28 \pm 0,06$, portanto uma baixa dissociação, característica de sistemas que ligam fortemente contraíons.

5) Os valores de r para as sondas BCF e FDA mostram que os [n,22]-ionenos adquirem uma conformação mais compacta (globular) e com maior densidade de carga na superfície.

6) A velocidade de hidrólise do octanoato de p-nitrofenila é mais elevada que nas soluções dos outros polieletrólitos estudados, em função da deprotonação do grupo OH e o conseqüente aumento do efeito (aumento da concentração das espécies reativas).

Os resultados obtidos demonstraram que não ocorre nenhuma mudança significativa nas propriedades destes ionenos quando o grupo funcional muda de -CH₂- para -C₆H₄- (contraíon Br⁻ e/ou Cl⁻). A presença do grupo -CH(OH), no entanto, afeta marcadamente as propriedades destes ionenos.

BIBLIOGRAFIA

- 1- FUOSS, R. M., KATCHALSKY, A., LIFSON, S. The potencial of an infinite rodlike molecule and the distribution of counter ions. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., v. 37, p. 579, 1951.
- 2- MANNING, S. G. Polyelectrolytes. Amer. Rev. Phy. Chem., v. 23, p. 117, 1972.
- 3- LONGLEY, K., Polymeric cationic surfactants. In: JUNGERMANN, E. (Ed.) Cationic surfactants. New York : Marcel Dekker, 1970. p.179.
- 4- ABUIN, E. B., SCAIANO, J. C. Exploratory study of the effect of polyelectrolyte-surfactant aggregates on photochemical behavior. J. Am. Chem. Soc., v. 106, p. 6274, 1984.
- 5- SOLDI, V., - Correlação entre Estruturas e Propriedades Catalíticas de polieletrólitos de Tipo Ioneno. Tese de Doutorado, São Paulo, 1987.
- 6- FENDLER, J. H., FENDLER, E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. New York : Academic Press, 1975.
- 7- SHINKAI, S., HIRAKAWA, S., SHIMOMURA, M., KUNITAKE, T. Decarboxylation of 6-nitrobenzioxazole-3-carboxylate anion catalyzed by systematically quaternized poly(4-vinylpyridines). "Average side-chain length" as a useful index for relative

- hydrophobicity of the polymer domain, J. Org. Chem., v. 46, p. 868, 1981.
- 8- SHINKAI, S., KUNITAKE, T. Catalyses by polymer complexes. 2, Makromol., v. 178, p. 1613, 1977.
- 9- KITANO, H. TANAKA, M., OKUBO, T. Polyelectrolyte catalysis of the alkaline hidrolisis of neutral and anionic esters, J. C. S. Perkin II, p.1074, 1976.
- 10- RODULFO, T., HAMILTON, J. A., CORDES, E. H. Secondary valence force catalysis. XV. polysoap catalysis for the alkaline hidrolisis of p-nitrophenil henanoate, J. Org. Chem., v. 39, p.15, 1974.
- 11- KLOTS, I. M., STRYKER, V. H. Macromolecule-small molecule interactions. A synthetic macromolecule with high esterolytic activity, J. Am. Chem. Soc., v. 90, p.2717, 1968.
- 12- KLOTZ, I. M., ROYER, G. P., SLONIEWSKY, A. R. Macromolecule-small molecule interactions. Strong binding and cooperativity in a model synthetic polymer, Biochemistry, v. 8, p. 4752, 1969.
- 13- ROYER, G. P., KLOTZ, I. M. Enhanced rates due to apolar interactions between polymer and substrate, J. Am. Chem. Soc., v. 91, p. 5885, 1969.

- 14- MEDALIA, A. I., FREEDMAN, H. H., SINHA, S. Polysoaps. III. Polysoaps and related materials prepared by chemical modification of polystyrene, J. Polymer Sci., v. 40, p.15, 1959.
- 15- REMBAUM, A., BAUMGARTNER, W., EISENBERG, A. Alifatic ionenes, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., v. 6, p. 159, 1968.
- 16- REMBAUM, A., NOGUCHI, H. Reactions of N, N, N', N'-tetramethyl- α - ω -diaminoalkanes with α , ω - dihaloalkanes. II. x-y reactions, Macromolecules, v. 5, p. 261, 1972.
- 17- YASUDA, M., IKEDA, K., ESUMI, K., MEGURO, K. Physicochemical properties of eicosane-1,20-bis(trimethylammonium) dibromo in aqueous solution, Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 62(2), p. 36648, 1989.
- 18- YEN, S. P. C., CLASSON, D., REMBAUM, A. Polymerization of 3-dimethylamino-n-propyl chloride and formation of star-shaped and branched polyelectrolytes, Polym. Sci. Technol., v. 2, p. 291, 1973.
- 19- KODA, S., HASHITANI, R., NOMURA, H. Counterion binding of ionene polymers in water-acetone mixtures by means of activity measurement, Polymer Journal, v. 20(4), p. 357, 1988.
- 20- KLEIN, J. W., WARE, B. R. Direct observation of transition to counterion condensation, J. Chem. Phys., v. 80(3), p. 1334, 1984.

- 21- KNAPICK, E. G., HIRSCH, J. A., ANDER, P. Synthesis and viscosity studies of some novel ioneno polymers. Macromolecules, v. 18, p. 1015, 1985.
- 22- BUNTON, C. A., ROMSTED, L. S. Reactive counterion surfactants In : MITTAL, L. K. L., FENDLER, E. J. (Ed.) Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects. New York : Plenum Press, 1982. vol 2, 975.
- 23- BUNTON, C. A., MOFFAT, J. R. Ionic competition in micellar reactions: A quantitative treatment, Am. Chem. Soc., v. 90, p. 538, 1986.
- 24- QUINA, F. H., POLITI, M. J., CUCCOVIA, I. M., MARTINS-FRANCHETTI, CHAIMOVICH, H. Alkaline hydrolysis in micellar sodium dodecyl sulfate: the "binding" of -OH to anionic micelles In: MITTAL, K. L., FENDLER, E. J. (Ed.) Solution behavior of surfactants - theoretical and applied aspects. New York : Plenum Press 1982. v. 2, p. 1125.
- 25- TONELATTO, U. Reactivity in functionalized surfactant assemblies. colloids and surfaces, v. 35, p. 121, 1989.
- 26- NIEVES, V. E. R., RIBALDO, E. J., BAROUD, R., QUINA, F. H. Acceleration of the rate of alkaline ester hidrolisis by linear amphiphilic ionene, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., v. 20, p. 433, 1982.
- 27- SUCH, J., SCARPA, I. S., KLOTZ, I. Catalysis of decarboxylation acid and of cyanophenylacetic acid by modified polyethyl enimines, J. Am.

Chem. Soc., v. 98(22), p. 7060, 1976.

- 28- SOLDI, V., EIRISMANN, N. M., QUINA, F. H. Micelle-mimetic ioneno polyeletrolytes, J. Am. Chem. Soc., v. 110, p. 5137, 1988.
- 29- KLOTZ, I. M. , SLONIEWSKY, A. R. Macromolecule-small molecule interactions: a synthetic polymer with greater affinity than serum albumin for small molecules, Biochemical and Biophysical Research Communications, v. 31(3), p. 421, 1968.
- 30- OKUBO, T. , MARUNO, T. , ISE, N. Role of solvation and desolvation in polymer catalysis II. The influence of high pressures on the hydrolyses of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ catalyzed by macro-ions, Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 370, p. 501, 1980.
- 31- SUGMURA, 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, v. 14, p. 124, 1981.
- 32- KUNITAKE, T., NAKASHIMA, N., TAKARABE, K., NAGAI, M., TSUGE, A., YANAGI, H. Vesicles of polymeric bilayer and monolayer membranes, Am. Chem. Soc., v. 103, p. 5945, 1981.
- 33- AYRES, A. B. - Estudo das Propriedades de Polieletrólitos do Tipo [n,22]- Ioneno em Solução Aquosa, Dissertação de Mestrado, Florianópolis,

1991.

- 34- KALYANASUNDARAN, K., THOMAS, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems, J. Am. Chem. Soc., v. 99(7), p. 2039, 1977.
- 35- MURKHERJEE, K. K. R. Fundamentals of Photochemistry, Wiley, New Delhi, 1978.
- 36- ABUIN, E., LISSE, E., BIANCHI, N., MIOLA, L., QUINA, F. H. Quenching of aromatic hydrocarbon fluorescence by counterions in aqueous micellar solution. Relationship to ion exchange, J. Phys. Chem., v. 87, p. 5166, 1983.
- 37- LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York : Plenum, 1983 cap. 5.
- 38- HUNIG, S., LUCKE, E. Systemen mit enaminen (III). Ber., v. 92(1), p. 652, 1959.
- 39- HUNIG, S. , LUCKE, E. , BRENNINGER, W. 1-Morpholino-1-cyclohexene. Org. Synt., v. 5, p. 808, 1960.
- 40- AMES, D. E., BOWMAN, R. E., BUTTLE, G. A. H., SQUIRES, S. Synthetic Long-chain aliphatic compounds, J. Chem. Soc., v. 47, p. 1057, 1952.

- 41- CAVALLITO, C. J., GRAY, A. P., SPINNER, E. E. Bis-ammonium salts. derivative of fluorescence, carbazole and phenothiazine, J. Am. Chem. Soc., v. 76, p. 1862, 1954.
- 42- MANIATIS, T., FRITSCHI, E. F., SAMBROOK, J. Molecular cloning - a laboratory manual cold spring harbor laboratory , USA, 1982.
- 43- 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.
- 44- PARKER, C. A. Photoluminescence of Solutions. Elsvier Publishing Company , London, 1968.
- 45- SHINITZKY, M., BARENHOLZ, Y. Fluidity parameters of lipid regions determined by fluorescence polarization, Bioquim. Biophysica Acta, v. 367, p. 515, 1978.
- 46- DEKKERS, J., J., HOORNWEG, G. Ph., MACLEAN, C., VELTHORST, N., H. Fluorescence and phosforescence. Polarization of molecules oriented in stretched polymers. General description. Chem. Phys. Lett., v. 19, p. 517, 1973.
- 47- ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. Fundamentals of Photochemistry. New York : Helsted press, 1978.
- 48- TURRO, N., YEKTA, A. Luminescent probes for detergent solutions.

- A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles, J. Am. Chem. Soc., v. 100(18), p. 59, 1978.
- 49- YEGUERABIDE, J., ESPSTEIN, H., STRYER, L. Segmental flexibility of an antibody molecule. J. Mol. Biol., v. 51, p. 573, 1970.
- 50- THOMAS, J. K. Radiation-induced reactions in organized assemblies. Chemical Reviews, v. 80(4), p. 283, 1980.
- 51- GEIGER, M., TURRO, N. J. Pyrene fluorescence lifetime as a probe of oxygen penetration of micelles. Photochem. Photobiol., v. 22, p. 273, 1975.
- 52- SHETLAR, M. A generalized form of the ster-volmer equation and its application. Mol. Photochem., v. 6(2), p. 191, 1974.
- 53- ALMGREN, M., GRIESER, F., THOMAS, J. K. Dynamic and static aspects of solubilization of neutral arenes in ionic micellar solutions. J. Am. Chem. Soc., v. 101(2), p. 279, 1979.
- 54- SUZUKI, Y., TAZUDE, S. Functionalized polyionenes 2. Absorption and fluorescence properties of a polyionene and relevant model compounds bearing (9-antryl)methyl groups. Macromolecules, v. 14, p. 1742, 1981.
- 55- NDOU, T., WANDRUSZKA, R. V. Quenching of pyrene fluorescence in pre-micellar solutions. Analytical Letters, v. 21 (11), p. 2091, 1988.

- 56- SAVVIN, S. B., MARKV, I. N., CHRNOVA, R. K., SHYKOV, S. N., SOKOLOV, A. B. Electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants. Zh. Anal. k. v. 36 (5), p. 850, 1981.
- 57- CHAIMOVICH, H., BONILHA, J. B. S., POLITI, M. J., QUINA, F. H. Ion exchange in micellar solutions. 2. Binding of hydroxide ion positive to positive micelles. J. Physical Chemistry, v. 83(14), p. 1851, 1979.
- 58- MANNING, G. S. Molecular theory of polyelectrolyte solutions. Quartely Reviews of Biophysics II, v. 2, p.181, 1978.
- 59- BUNTON, C. A. Micellar reactions. Tech. Chem. v. 10, p. 731, 1976.
- 60- ATWOOD, D., FLORENCE, A. T. Surfactantes Systems - Their Chemistry, Pharmacy and Biology, Chapman and Hall, London-New York, 1983.
- 61- REDDY, I. A. K., KATIYAR, S. S., - Micellar Effects on the Reaction of Ethyl Violet Carbocation with Hidroxide Ion. Solution Behavior of Surfactants Theoretical and Applied Aspects, K. L. Mittal, E. J. Fendler. Plenum Press - New York and London, vol. 2, 1017, 1982.