UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Estudo da Migração de Sondas e Supressores em
Polications Anfifílicos do Tipo Ioneno**

Celize Maia Tcacenco

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Frank H. Quina

São Paulo

2000

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

T249e Tcacenco, Celize Maia
Estudo da migração de sondas e supressores em policações anfífilas do tipo iônico / Celize Maia Tcacenco. -- São Paulo, 2000.
63p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental
Orientador: Quina, Frank Herbert

1. Polímeros : Sistema coloidal : Físico-química I. T. II.
Quina, Frank Herbert, orientador.

541.3451 CDD

“Estudo da Migração de Sondas e Supressores em Policátions Anfílicos do Tipo Ioneno”

CELIZE MAIA TCACENCO

**Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em
Ciências - Área: Físico-Química.**

Aprovado por:

**Prof. Dr. FRANK HERBERT QUINA
IQ - USP
(Orientador e Presidente)**

**Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CATALANI
IQ - USP**

**Profa. Dra. MARIA ELISABETE DARBELLO ZANIQUELLI
FFCLRP - USP**

**SÃO PAULO
13 DE ABRIL DE 2000.**

“A nobreza do Homem adquirida em cem séculos de tentativas e erros consistia em tornar-se senhor da matéria e eu me matriculara em Química porque queria manter-me fiel à esta nobreza. Vencer a matéria é compreendê-la e compreender a matéria é necessário para compreender o universo e a nós mesmos.”

Primo Levi (“A Tabela Periódica”)

*“O Todo sem a Parte não é Todo
A Parte sem o Todo não é Parte...”*

Gregório de Matos Guerra

Agradeço àqueles que são as Partes deste Todo ou, o Todo desta Parte:

Ao Prof. Dr. Frank, pela eterna PACIÊNCIA e amizade, e por agrupar as características de bom orientador e ser humano de grande valor na mesma pessoa.

À minha mãe Ilza, aos meus avós, Elza e Itamar, à minha irmã Liliane, tios Edina e Maurício, Pati e Fê, por serem as principais referências para todos os meus passos.

À Clau, a amiga-anjo/anjo-amiga imprescindível.

À Chang, pela ajuda com o fluorímetro, por nunca ter caído da parte superior do beliche e pela alegria contagiante, constante, indispensável, em casa ou no laboratório.

Ao Paulo, pela paciência e ajuda $\rightarrow \infty$ com as sínteses orgânicas, computadores e nos mais diversos “pepinos” e pelo bom humor em aguentar os meus “sarrinhos”.

Aos amigos do laboratório: Flávio, Adilson, Karina, Isabel, Laura, Celso, André, Gilson, Mafê e Ênio por toda prestatividade e pela alegria de compartilharmos juntos vários bolos, tortas, pavês, sorvetes, balas de café...

Ao Prof. Dr. Marcelo H. Gehlen, pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. Omar, pelo empréstimo de reagentes e de aparelhos.

Ao Paulinho, pela ajuda nas medidas de espalhamento de luz.

À Dona Vanda, pela alegria e pelos agradáveis papos no laboratório.

Aos amigos de Ribeirão: Ana, Irmã, Leozinho, Michael, Marcos X., Marcelo e Val, por dividirmos tantos momentos importantes e por todos os brindes que fizemos.

À Andrea-anjinho, amiga e companheira de muitas baladas, festas, piscina, congressos, viagens e Interquímicas.

Ao pessoal querido do Interação, pela musicalidade.

Ao Frank e à Chang, por não terem me deixado em Chungará.

À FAPESP, pela bolsa concedida (97/14462-1). À FAPESP (94/3505-3) e PADCT (65-92-0063-00) pelo apoio financeiro às pesquisas do grupo.

À Deus, pelo Todo.

ÍNDICE

	Pág.
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	VI
1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Sistemas Micelares	1
1.2- Polieletólitos	3
1.3- Ionenos	4
1.4- Fluorescência resolvida no tempo para o estudo de microdomínios micelares	8
1.5- Espalhamento de Luz.....	13
2- OBJETIVOS	14
3- PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1- Reagentes e Materiais	15
3.2- Aparelhos	16
3.3- Preparação de 1,22-bis(dimetilamino)docosano	16
3.4- Preparação do Polímero	16
3.5- Purificação do [3,22]-ioneno	17
3.6- Tratamento do polímero	17
3.7- Procedimentos	19
3.8- Medidas de supressão de fluorescência do pireno	21

3.9- Análise das curvas de decaimento de fluorescência	23
3.10-Medida de espalhamento de luz	23
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1- Ensaios iniciais de fluorescência	24
4.2- Estudo da dinâmica de co-íons e contra-íons na superfície do agregado polimérico de N _T -benzil-[3,22]-ioneno	33
4.3- Tamanho dos microdomínios intra-poliméricos e do N _T -benzil-[3,22]-ioneno	42
4.4- Dinâmica intra-polimérica em microdomínios de N _T -benzil-[3,22]-ioneno	44
5- CONCLUSÕES	52
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

K_s	Coeficiente de partição
η	Viscosidade
τ_0	Tempo de vida da sonda fluorescente na ausência de supressor
$[Cl^-]_{aq}$	Concentração de contra-íons cloreto na fase aquosa inter-agregado
$[M]$	Concentração total de micelas
$[P]$	Concentração da fase organizada.
$[Q]_T$	Concentração total de supressores
$[S_{aq}]$	Concentrações do soluto livre no meio aquoso
$[S_{mic}]$	Concentrações do soluto ligado à fase organizada
$\langle n \rangle$	Número médio de supressores por agregado
A_2, A_3, A_4	Coeficientes da equação de Infelta-Tachiya
CTABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CTACl	Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
D_0	Coeficiente de difusão à diluição infinita
$I(0)$	Intensidade inicial da fluorescência
$I(t)$	Intensidade da fluorescência
k	Constante de Boltzmann
k_{+q}	Constante de velocidade de entrada do supressor do agregado
k_{fus}	Constante de velocidade do processo de fusão/fissão intrapolimérico
k_p	Constante de velocidade de saída da sonda do agregado
k_{-q}	Constante de velocidade de saída do supressor do agregado
k_q	Constante de velocidade de supressão intramicelar da sonda pelo supressor
N	Número médio de unidades de repetição por unidade polimérica
pf	Ponto de fusão
py	1-pireno
R_h	Raio hidrodinâmico
T	Temperatura

RESUMO

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de decaimento de fluorescência resolvida no tempo para estudar a dinâmica agregação intra-polimérica do [3,22]-ioneno e da interação destes agregados com co-íons e contra-íons.

Brometo de [3,22]-ioneno apresenta supressão intra-polimérica da sonda fluorescente pireno, eliminada pela quaternização dos grupos amino terminais com cloreto de benzila e pela troca do contra-íon Br^- por Cl^- , obtendo-se o cloreto de N_T -benzil-[3,22]-ioneno, viabilizando a realização de medidas fotofísicas.

Medidas da dinâmica de formação de excímeros de pireno e seus derivados evidenciaram que, em contraste às micelas de cloreto de hexadeciltrimetilamônio, os agregados formados por N_T -benzil-[3,22]-ioneno participam de um eficiente processo intra-polimérico de fusão/fissão que facilita a migração de sondas e supressores durante o tempo de vida da sonda excitada. A existência deste processo de migração intra-polimérica requer a presença de vários microdomínios ao longo da cadeia do ioneno. Medidas em temperaturas baixas ($<15^\circ\text{C}$), onde o processo de fusão/fissão intrapolimérica torna-se mais lento que a supressão, forneceram uma estimativa do número de agregação dos microdomínios de 20,5.

A constante de velocidade do processo de fusão/fissão (k_{fus}) foi estimada a partir do estudo da dinâmica da formação de excímeros de pireno e derivados. Os dados para a dinâmica de saída de co-íons e de contra-íons supressores dos microdomínios de N_T -benzil-[3,22]-ioneno foram tratados, levando em conta os dois mecanismos de migração, ou seja, pela fase aquosa e facilitada pelo processo de fusão/fissão. As constantes de velocidade de saída e de supressão para os microdomínios de N_T -benzil-[3,22]-ioneno e

micelas de CTACl apresentam dependências similares com o aumento da concentração de sal comum adicionado.

ABSTRACT

In this dissertation, the technique of time-resolved fluorescence quenching has been employed to investigate the dynamics of intrapolymeric aggregation of the [3,22]-ionene and the interaction of the resultant aggregates with coions and counterions.

Undesirable quenching of the fluorescence of pyrene solubilized in [3,22]-ionene bromide was eliminated by quaternization of the amino terminal groups with benzyl chloride and by exchanging the counterion from Br^- to Cl^- , to give N_T -benzyl-[3,22]-ionene chloride.

Measurements of the dynamics of excimer formation by pyrene and its derivatives showed that, in contrast to cetyltrimethyanonium chloride (CTACl) micelles, the N_T -benzyl-[3,22]-ionene aggregates undergo an efficient intrapolymeric fusion/fission process that promotes the migration of probes and quencher between the aggregates. The existence of this intrapolymeric process requires that there be various microdomains distributed along the main ionene chain. At low temperature ($<15^\circ\text{C}$), where the intrapolymeric fusion/fission process becomes much slower than quenching, an estimate of 20.5 ionene subunits is obtained for the aggregation number of the microdomains.

The rate constant for the fusion/fission process (k_{fus}) was estimated from the dynamics of excimer formation of pyrene and its derivatives. Data for the dynamics of exit of coions and counterions from the microdomains of N_T -benzyl-[3,22]-ionene were analyzed by taking into account two simultaneous migration mechanisms: via the aqueous phase and via the fusion/fission route. The added common salt concentration

dependences of the rate constants for exit and quenching are similar for both the N_T-benzyl-[3,22]-ionene microdomains and CTACl micelles.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Sistemas Micelares

Espécies anfífilas são caracterizadas por possuírem dentro de sua estrutura molecular regiões de polaridade distintas, hidrofóbicas e hidrofílicas. Em solução aquosa, as espécies anfífilas auto organizam-se e formam “clusters” moleculares, denominados micelas.

As micelas são estruturas dinâmicas envolvidas num processo contínuo de formação e destruição (Gehlen & De Schryver, 1993; Aniansson & Wall, 1974, 1975; Aniansson *et al.*, 1976; Hall, 1982; Kalyanasundaram, 1987). Este processo dinâmico está relacionado à troca de monômeros entre as micelas, que ocorre com constantes de velocidade da ordem de 10^5 – 10^6 s⁻¹, e à formação e destruição de micelas, da ordem de 10^4 – 10^3 s⁻¹. No caso de micelas formadas por tensoativos iônicos, há ainda os equilíbrios de intercâmbio dos contra-íons micelares com os contra-íons aquosos (Chaimovich *et al.*, 1982), com velocidades da ordem de 10^9 s⁻¹ para contra-íons monovalentes, mesmo em baixa concentração de tensoativo e baixa força iônica da solução (Grünhagen, 1975).

Uma das propriedades fundamentais de sistemas interfaciais organizados, tais como micelas, vesículas, microemulsões ou polieletrólitos anfífilos é a sua capacidade de incorporar e solubilizar solutos orgânicos. No caso de um soluto neutro, esta propriedade pode ser expressa através de um coeficiente de partição, K_s , definido como:

$$K_s = \frac{[S_{mic}]}{[S_{aq}][P]}$$

onde $[S_{mic}]$ e $[S_{aq}]$ são respectivamente, as concentrações do soluto ligado à fase organizada e livre no meio aquoso, e $[P]$ é a concentração da fase organizada.

Micelas e outros agregados de tensoativos aumentam a velocidade de reações bimoleculares e afetam a posição de equilíbrios devido à capacidade destes agregados de compartimentalizar e concentrar espécies reativas no pequeno volume da sua superfície (Bunton *et al.*, 1991; Pramauro & Pelizetti, 1996). Além da sua capacidade de afetar as concentrações locais de espécies reativas, as micelas formam-se espontaneamente em solução e são termodinamicamente estáveis. O aspecto mais importante da estrutura da micela iônica é a existência de um microdomínio hidrofóbico ou “núcleo hidrocarbônico”, delimitado por uma interface hidrocarboneto-água com alta densidade de carga (camada de Stern). O núcleo hidrocarbônico e a camada de Stern, formados simultaneamente no processo de agregação dos monômeros do detergente para formar a micela, dão à micela a capacidade de solubilizar ou ligar na sua superfície tanto moléculas orgânicas como espécies contra-iônicas. Um exemplo é a tiólise de octanoato de p-nitrofenila por n-heptanotiol em micelas e vesículas catiônicas, onde a simples concentração simultânea do éster, do tiol e do íon hidróxido acelera a velocidade da reação por um fator da ordem de 10^4 - 10^5 vezes (Chaimovich *et al.*, 1982; Cuccovia *et al.*, 1982). Por outro lado, reagentes co-iônicos são repelidos pela micela iônica, dando origem a um efeito inibitório da micela, como por exemplo na hidrólise alcalina de octanoato de p-nitrofenila por micelas aniônicas (Quina *et al.*, 1982).

As propriedades químicas e físicas das micelas podem ser manipuladas pela alteração da estrutura do detergente, pela mistura de detergentes com estruturas e/ou cargas distintas e pela adição de sais ou solvente orgânico à solução. O empacotamento

dos monômeros do detergente na micela é dinâmico e permite a acomodação de solutos de tamanhos e formas distintas. No entanto, devido à presença de monômeros livres do detergente em equilíbrio dinâmico com as micelas, soluções de detergentes são fortemente tensoativas, comportamento manifestado, por exemplo, através do baixo valor de tensão superficial e formação de espuma. Sendo entidades dinâmicas, as micelas não podem ser imobilizadas em suportes sólidos ou retidas indefinidamente por membranas semi-permeáveis. Tentativas de extrair uma solução micelar com um solvente orgânico tipicamente resultam na formação de emulsões, devido à adsorção do monômero livre na interface água/fase orgânica. Algumas das estratégias para a recuperação de solutos ou produtos de reação de soluções micelares incluem a precipitação do detergente ou o uso de detergentes que possam ser quimicamente destruídos (Jaeger *et al.*, 1986).

A utilização de um polieletrólito com caráter anfifílico que forme uma interface semelhante à de uma micela iônica é uma maneira de eliminar as desvantagens de micelas devidas à presença de monômeros livres, permitindo assim a sua imobilização em suportes sólidos, tanto covalentemente como por adsorção eletrostática.

1.2- Polieletrólitos

Polieletrólitos são macromoléculas que contém em sua estrutura grupos iônicos que podem se dissociar na forma de íons em solução. Os polieletrólitos podem ser classificados em três categorias, de acordo com a natureza do grupo iônico que possuem:

- 1) Polieletrólitos aniônicos, contendo grupos ácidos, como $-\text{COO}^-$, encontrado em goma arábica ou $-\text{OSO}_3^-$, encontrado em ágar;
- 2) Polieletrólitos catiônicos contendo grupos básicos, como $-\text{NH}_3^+$;

3) Polieletrólitos contendo ambos os grupos, básicos e ácidos, chamados polianfóteros.

Nesta categoria encontram-se as proteínas, que possuem os grupos -COO^- e -NH_3^+ em sua estrutura.

Uma classe diferenciada de polieletrólitos é a dos ionômeros, que são polímeros que possuem uma pequena quantidade de grupos iônicos, geralmente não mais do que 10% de sua estrutura (Macknight & Earnest, 1981). Assim, a cadeia hidrocarbônica é o componente principal da estrutura destas espécies, característica que contrasta com a de outros polieletrólitos, que apresentam uma alta densidade de grupos iônicos em sua cadeia.

1.3- Ionenos

Os ionenos são uma classe específica de polycations lineares que possuem uma estrutura química definida contendo grupos amônio quaternário regularmente espaçados ao longo da cadeia polimérica (Holliday, 1975):

Ioneno

Os [n,m]-Ionenos, cuja estrutura consiste de grupos dimetilamônio interligados por segmentos de cadeia alifática contendo **n** e **m** grupos metilênicos, respectivamente, representam uma sub-classe importante dos ionenos (Noguchi & Renbaum, 1972):

[n,m]-Ioneno

Através de variação do comprimento dos segmentos metilênicos (Nieves *et al.*, 1982) é possível controlar a conformação preferencial dos [n,m]-ionenos em solução aquosa. Os [n,m]-ionenos com segmentos metilênicos curtos, como por exemplo os brometos de [3,6]- e [3,10]-ioneno:

comportam-se como policações lineares típicos em solução aquosa, adotando uma conformação estendida tipo “bastão”. No entanto, ionenos mais hidrofóbicos, com segmentos mais compridos, como os brometos de [3,16]- e [3,22]-ioneno:

adotam espontaneamente conformações globulares em solução aquosa ou em contato com a água, formando microdomínios intra- ou inter-poliméricos capazes de mimetizar muitas das propriedades de micelas como meio de solubilização de moléculas orgânicas, de ligação e troca de contra-íons ou de reação. A formação de microdomínios intra- ou inter-poliméricos é possível devido à predominância da contribuição favorável de energia livre proveniente da justaposição dos segmentos hidrofóbicos sobre o aumento de energia

livre eletrostática resultante da aproximação simultânea dos grupos iônicos da cadeia principal (Nieves *et al.*, 1982), como exemplificado no Esquema 1.

Além do comprimento dos segmentos metilênicos, outros fatores, tais como a natureza do contra-íon e a composição do solvente, exercem uma influência na conformação dos ionenos globulares (Soldi, 1987). Pelo fato que são intrinsecamente isentas de monômero livre, as soluções dos [3,n]-ionenos apresentam baixa tensoatividade e não formam espuma, podendo ser extraídas com solventes orgânicos sem formar emulsões. Ultimamente, vem sendo explorados vários usos práticos dos ionenos micela-miméticos (principalmente o [3,22]-ioneno) em química analítica e cromatografia, que aproveitam as características peculiares desta classe de polímeros (Hinze *et al.*, 1990, 1994, 1995; Suzuki *et al.*, 1998).

Entre as propriedades “micela-miméticas” do brometo de [3,22]-ioneno, destaca-se a capacidade de acelerar a velocidade da hidrólise alcalina de octanoato de p-nitrofenila tanto quanto micelas do detergente catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) (Soldi *et al.*, 1988). Em termos gerais, sabe-se que a aceleração da velocidade de uma reação bimolecular na presença de micelas depende basicamente de dois fatores: a magnitude das constantes de velocidade intrínsecas da reação nas fases aquosa/micelar e as concentrações locais dos reagentes em cada fase (Quina & Chaimovich, 1979; Chaimovich *et al.*, 1982; Fendler, 1982; Romsted, 1984; Bunton & Savelli, 1986; Bunton *et al.*, 1991). Essas concentrações locais dos reagentes, por sua vez, dependem da eficiência de solubilização ou incorporação dos reagentes (coeficientes de partição para espécies neutras e de troca iônica para contra-íons) e da composição da solução (Quina & Chaimovich, 1979; Bunton *et al.*, 1991). A grande semelhança entre as propriedades “catalíticas” do brometo

Esquema 1: Conformação do [3.22]-ioneno em solução aquosa

de [3,22]-ioneno e das micelas do detergente CTABr indica portanto, semelhanças nas respectivas capacidades de solubilizar moléculas orgânicas e de ligar e trocar contra-íons nas suas superfícies (Soldi *et al.*, 1988; Ayres *et al.*, 1993)

1.4- Fluorescência resolvida no tempo para o estudo de microdomínios micelares

Métodos de supressão de fluorescência têm sido utilizados frequentemente para determinar o tamanho de microdomínios micelares e parâmetros cinéticos relacionados com a dinâmica de solubilização de espécies químicas em agregados micelares. A equação básica para descrever o decaimento de fluorescência de uma sonda fluorescente em soluções micelares foi proposta por Infelta e fundamentada por Tachiya (Gehlen & DeSchryver, 1993; Kalyanasundaram, 1987; Tachiya, 1987; Barzykin & Tachiya, 1996; Malliaris, 1988; Malliaris *et al.*, 1986):

Equação 1:

$$I(t) = I(0) \exp [-A_2t - A_3\{1 - \exp (-A_4t)\}]$$

O modelo que conduz à equação 1, conhecida como a equação de Infelta-Tachiya, apresenta algumas restrições. Supõe-se que: as micelas são microestruturas monodispersas; a concentração da sonda excitada é mantida extremamente baixa (as micelas contém apenas uma sonda fluorescente); e a distribuição de sonda e supressor entre as micelas segue uma distribuição de Poisson. Para estas condições, os coeficientes A_2 - A_4 da equação de Infelta-Tachiya, obtidos pela desconvolução e ajuste da curva de decaimento de fluorescência da sonda, possuem o seguinte significado geral (Almgren *et al.*, 1986):

Equação 2:

$$A_2 = 1/\tau_0 + k_q \langle x \rangle_s$$

Equação 3:

$$A_3 = \langle n \rangle (1 - \langle x \rangle_s / \langle n \rangle)^2$$

Equação 4:

$$A_4 = k_q / (1 - \langle x \rangle_s / \langle n \rangle)$$

onde τ_0 é o tempo de vida de fluorescência da sonda na ausência do supressor, k_q a constante de velocidade de supressão intramicelar da sonda pelo supressor e $\langle n \rangle$ o número médio de supressores por agregado. O significado físico do parâmetro $\langle x \rangle_s$ varia com o mecanismo da migração de supressor/sonda e depende da presença ou não de interações entre os agregados na escala de tempo de decaimento do estado excitado da sonda.

Em soluções concentradas de micelas não iônicas, soluções micelares contendo aditivos orgânicos, em microemulsões ou micelas reversas e em algumas soluções de polieletrólitos (Kahlweit, 1982; Jada *et al.*, 1989; Gehlen *et al.*, 1991), sondas eletronicamente excitadas solubilizadas na micela podem migrar durante o tempo de vida do estado excitado. Quando a sonda e o supressor migram, não existe uma solução analítica para $\langle x \rangle_s$, mas como solução aproximada para valores baixos de $\langle n \rangle$ tem-se que o parâmetro $\langle x \rangle_s$ é dado por (Gehlen *et al.*, 1995):

Equação 5:

$$\langle x \rangle_s = (k_p/k_q) \{ 1 - \exp[-A_3 A_4 / (A_4 + k_p)] \} + \langle n \rangle k_q / A_4$$

onde, k_p e k_{-q} são as constantes de velocidade de saída de sondas e supressores, respectivamente, do agregado.

Por outro lado, quando a sonda fluorescente solubilizada na micela não migra (pode ser considerada como “imóvel”) durante o tempo de vida do estado excitado ($k_p \ll k_q$), os coeficientes da equação de Infelta e Tachiya são reduzidos à forma clássica:

Equação 6:

$$A_2 = 1/\tau_1 = 1/\tau_0 + k_{-q}\langle n \rangle k_q / (k_q + k_{-q})$$

Equação 7:

$$A_3 = \langle n \rangle [k_q / (k_q + k_{-q})]^2$$

Equação 8:

$$A_4 = 1/\tau_2 = k_q + k_{-q}$$

Munido dos valores dos coeficientes da equação de Infelta-Tachiya, pode-se calcular, independentemente da natureza do processo de migração, os valores de k_q , a constante de velocidade de supressão intramicelar e $\langle n \rangle$, o número médio de supressores por agregado:

Equação 9:

$$k_q = A_3(A_4)^2 / (A_2 - 1/\tau_0 + A_3A_4)$$

Equação 10:

$$\langle n \rangle = A_3(A_4)^2 / k_q^2$$

Na ausência de migração da sonda, a constante de velocidade de saída do supressor da micela é dada por:

Equação 11:

$$k_{-q} = A_4 - k_q$$

A partir dos valores de k_{-q} , de $\langle n \rangle$, da concentração total de supressores $[Q]_T$ e da concentração total de micelas ($[M]$), calcula-se a constante de velocidade de entrada do supressor na micela, k_{+q} :

Equação 12:

$$k_{-q} = k_q \langle n \rangle / ([Q]_T - \langle n \rangle [M])$$

A determinação das constantes de velocidade de entrada (k_{+q}) e saída (k_{-q}) de pequenos íons supressores de micelas iônicas (Alonso & Quina, 1995a, 1995b; Okano *et al.*, 1996a, 1996b; Yihwa *et al.*, 1997; Okano, 1997; Ranganathan *et al.*, 1999) forneceu informação a respeito da influência do potencial eletrostático sobre a dinâmica da interação entre o íon supressor e a superfície eletricamente carregada do agregado micelar (Alonso & Quina, 1995a, 1995b; Okano, 1997). A partir dos valores de $\langle n \rangle$ pode-se calcular as constantes de seletividade para troca de contra-íons e co-íons na superfície de micelas e de agregados detergente-polímero (Okano *et al.*, 1996a; Okano, 1997; Nassar *et al.*, 1997; Ranganathan *et al.*, 1999).

A situação em que os valores das constantes de saída do supressor (k_{-q}) e da sonda (k_{-p}) são muito menores que a constante de supressão intramicelar, k_q , caracteriza o limite em que tanto o supressor como a sonda são imóveis na escala de tempo da medida e a equação de Infelta-Tachiya é reduzida à forma:

Equação 13:

$$F(t) = F(0)\exp\{-t/\tau_0 - \langle n \rangle [1 - \exp(-k_q t)]\}$$

onde:

Equação 14:

$$A_2 = 1/\tau_0 = \text{valor constante}$$

Equação 15:

$$A_4 = k_q$$

Equação 16:

$$A_3 = \langle n \rangle$$

Neste limite pode-se determinar o número de agregação de micelas ou agregados semelhantes a partir do valor experimental de $\langle n \rangle$. Por definição, $\langle n \rangle$ é o número médio de supressores incorporados por agregado:

$$\langle n \rangle = [\text{supressor}]/[\text{agregado}]$$

Finalmente, além do caminho de migração que envolve a partição (entrada e saída) do supressor ou da sonda entre o agregado e a fase aquosa, existe também a possibilidade de migração da sonda ou do supressor através de um mecanismo de fusão/fissão dos agregados. Neste processo, um agregado ou microdomínio contendo n solutos (A_n) e um microdomínio contendo m solutos (A_m) se fundem, com constante de velocidade k_{fus} , para formar um agregado maior (o “cluster” $C_{(n+m)}$):

que subsequentemente subdivide novamente em dois microdomínios novos contendo j e

$n+m-j$ solutos (A_j e $A_{(n+m-j)}$, respectivamente):

$$C_{(n+m)} \xrightarrow{1/\tau_{\text{fus}}} A_j + A_{n+m-j}$$

Neste caso, a equação de Infelta e Tachiya ainda é obedecida (Gehlen *et al.*, 1995). Quando o único mecanismo de transporte da sonda e do supressor é por via de rápida fusão/fissão (com $1/\tau_{\text{fus}} \gg k_q$) (Gehlen, *et al.*, 1995; Barzykin, 1992), o termo $\langle x \rangle_s$ é dado por (Almgren *et al.*, 1986):

Equação 17:

$$\langle x \rangle_s = k_{\text{fus}} [1 - \exp(-\langle n \rangle / 2)] / k_q$$

1.5- Espalhamento de Luz

Entre outras utilidades, a técnica de espalhamento dinâmico de luz pode ser utilizada para determinar o tamanho aproximado de polímeros. Nesta técnica, mede-se a correlação no tempo da flutuação da intensidade de luz espalhada de um sistema de partículas que estão em movimento Browniano. Através de uma função de auto-correlação de intensidade, obtém-se o valor do coeficiente de difusão (Chen, 1986; Bhatia *et al.*, 1993). O coeficiente de difusão à diluição infinita é relacionado com o raio hidrodinâmico (R_h) das partículas pela equação de Stokes-Einstein:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0}$$

onde k é a constante de Boltzmann ($1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T a temperatura (K) e η a viscosidade do solvente (cP).

2- OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo utilizar medidas de decaimento de fluorescência resolvida no tempo de pireno e seus derivados para o estudo da migração de solutos nos agregados intra-poliméricos ou microdomínios formados pelo [3,22]-ioneno em solução aquosa. Os principais tópicos de interesse são:

Examinar o decaimento da fluorescência do pireno em soluções de brometo de [3,22]-ioneno (e análogos do mesmo) na ausência de supressores;

Estudar o decaimento da fluorescência do pireno e seus derivados na presença de supressores e determinar os mecanismos de migração de supressores e sondas incorporados nos microdomínios dos [3,22]-ionenos;

Determinar o número de agregação aproximado dos microdomínios dos [3,22]-ionenos;

Estudar a dinâmica de supressão de sondas incorporados nos microdomínios do ioneno por co-íons, contra-íons e solutos neutros, determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na dinâmica de supressão e migração e compará-los com a dinâmica de supressão e migração em micelas do detergente catiônico cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl).

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes e Materiais

LiAlH₄ (Aldrich), THF (Aldrich), EDTA sal dissódico (Synth), etanol absoluto p.a. (Merck), metanol absoluto p.a. (Merck), hidróxido de potássio (Merck), brometo de potássio (Aldrich), cloreto de potássio (Aldrich), cloreto de sódio (Aldrich), nitrato de prata (Merck), tetraborato de sódio decahidratado (Aldrich), nitrato de mercúrio (II) (Merck), ácido clorídrico (Merck), acetato de etila (Merck), cloreto de benzila (Aldrich), 1,3-dibromopropano 99% (Aldrich), difenilcarbazona (Aldrich), metóxido de sódio e acetonitrila grau espectroscópico (Merck), todos reagentes de grau analítico ou superior, foram utilizados sem purificação posterior. Como supressores foram utilizados: ácido 9-iodo nonanóico sintetizado seguindo os procedimentos da literatura (Wiberg *et al.*, 1966; Hunsdiecker & Hunsdiecker, 1942; Pattison *et al.*, 1956), tiosulfato de sódio (Merck); cloreto de N-hexadecilpiridínio monohidratado (Aldrich) purificado por recristalização em acetona; cloreto de N-docosilpiridínio (Aldrich) purificado por recristalização em acetato de etila; cloreto de N-decilpiridínio e cloreto de N-nonilpiridínio cedidos pelo Prof. João Sargi Bonilha, FFCLRP – USP, sintetizados seguindo o procedimento descrito por Causi *et al.* (1991; vide também: Ranganathan *et al.*, 1999).

O pireno (Aldrich) e seus derivados utilizados como sondas fotofísicas, o ácido 10-(1-pireno) decanóico, 10-(1-pireno) decanoato de metila e 10-(1-pireno) decanoato de sódio (sintetizados seguindo o procedimento descrito por Hubbell & McConnell, 1971), foram recristalizado em etanol. A água utilizada para preparar todas as soluções aquosas foi purificada por um sistema Milli-Q da Millipore.

3.2- Aparelhos

As medidas de fluorescência foram feitas no espectrofotômetro de fluorescência da Hitachi Modelo F-4500. As medidas de decaimento de fluorescência foram realizadas em espectrofluorímetro de tempo de vida, Modelo FL-900 da Edinburgh Analytical Instruments (lâmpada de H₂). Os espectros de absorção foram registrados num espectrofotômetro UV-Vis de conjunto de diodos (“diode array”) Modelo 8452A da Hewlett-Packard. Para medir o tamanho aproximado do agregado utilizou-se um espectrofotômetro de espalhamento de luz Modelo S4700 da Malvern Instruments England equipado com laser He/Ne ($\lambda_{exc} = 632,8$ nm).

3.3- Preparação de 1,22-bis(dimetilamino)docosano

Em um balão de três bocas contendo 15 mL de THF adicionou-se lentamente e com agitação, 1,00 g de LiAlH₄ e 3,05 g de bis(diametilamida) do ácido docosandióico (pf=95°-97°C), preparada pelo procedimento descrito por Soldi (1987; Soldi *et al.*, 1988). O sistema foi deixado em refluxo por 13 horas e o excesso de LiAlH₄ eliminado pela adição de 5,00 mL de acetato de etila. Após filtração, o solvente foi removido por evaporação rotativa e o sólido residual purificado por recristalização em acetonitrila, obtendo-se 1,10 g de 1,22-bis(dimetilamino)docosano, pf=47°-48°C (literatura pf=48°-48,5°C: Hinze *et al.*, 1990; Soldi *et al.*, 1988).

3.4- Preparação do Polímero

A preparação do [3,22]-ioneno está resumida no Esquema 2.

Esquema 2: Síntese do cloreto de N_T-benzil-[3,22]-ioneno:

A um balão contendo 0,503 g (1,26 mmol) de 1,22-bis(dimetilamino)docosano e 0,265 g (1,31mmol) de dibromopropano (filtrado em alumina neutra para a retirada de bromo, água e demais impurezas do reagente) foi adicionado 7,00 mL de acetonitrila. A solução resultante foi aquecida em ambiente de nitrogênio a 70°C durante trinta horas e a remoção do solvente à pressão reduzida forneceu o polímero bruto.

3.5- Purificação do [3,22]-ioneno

O polímero bruto formado foi purificado por: lavagens sucessivas com acetato de etila; evaporação do solvente e secagem a vácuo; dissolução em água durante a noite; centrifugação para a remoção de substâncias insolúveis; diálise contra água (com troca de 12 em 12 horas) por três dias; e, finalmente, liofilização da solução aquosa do polímero. Na diálise, utilizou-se membranas de diálise previamente tratadas, isto é, deixadas em ebulição com 500 mL de EDTA ($1 \cdot 10^{-3}$ M) e 2% de NaHCO_3 por dez minutos, lavadas e deixadas em ebulição com água destilada por dez minutos (Maniatis *et al.*, 1982).

3.6- Tratamento do polímero

Modificações no polímero foram necessárias para que pudesse ser aplicada metodologia fotofísica com pireno como a sonda fluorescente. Para isso, o [3,22]-ioneno foi tratado em duas etapas:

a) Quaternização (via benzilação) da(s) extremidade(s) do [3,22]-ioneno

Em um balão de uma boca, 0,200 g de polímero foram dissolvidas em 3,00 mL de metanol. Adicionou-se 0,100 mL de cloreto de benzila e deixou-se reagir por 24 horas à

temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o polímero lavado várias vezes com acetato de etila para a eliminação do cloreto de benzila remanescente e secado sob pressão reduzida, obtendo-se o N_T-benzil-[3,22]-ioneno.

b) Troca do contra-íon do N_T-benzil-[3,22]-ioneno

O brometo de N_T-benzil-[3,22]-ioneno (0,200 g), dissolvido em uma quantidade mínima de água (2,00 mL), foi colocado em contato com um excesso de cloreto de prata sólido, recém preparado a partir de uma solução 1,0 M de KCl e 0,5 M de AgNO₃ em ausência de luz. Após breve agitação, deixou-se a mistura em repouso por 20 horas no escuro, centrifugando-se em seguida. A solução aquosa de polímero foi então dialisada contra água destilada (com troca de 12 em 12 horas) por três dias, usando membranas de diálise previamente tratadas (Maniatis *et al.*, 1982), e posteriormente liofilizada.

3.7- Procedimentos

a) Preparo das soluções estoques do cloreto do N_T-benzil-[3,22]-ioneno.

Os polímeros foram dissolvidos em água e a concentração final das soluções aquosas do ioneno foi determinada por titulação do íon cloreto (Schales & Schales, 1941) com uma solução aquosa ácida de nitrato de mercúrio (II) 0,0267 M, padronizada com cloreto de potássio 0,0151 M, utilizando como indicador a difenilcarbazona (0,001 g/mL em etanol). A concentração do ioneno é expressa como a concentração de Cl⁻ iônico; uma

vez que cada unidade monomérica do ioneno possui dois Cl^- , é possível a sua quantificação pela titulação.

b) Preparo das soluções estoques de supressores

As soluções de tiosulfato de sódio, cloreto de N-hexadecilpiridínio monohidratado, cloreto de N-decilpiridínio e cloreto de N-nonilpiridínio foram preparadas dissolvendo-os em água, a fim de obter concentrações de 0,20 M, 0,10 M, 0,084 M e 0,099 M, respectivamente. A solução de cloreto de N-docosilpiridínio foi preparada por dissolução em acetonitrila para a obtenção de uma concentração de 0,010 M. As concentrações das soluções aquosas estoque dos cloretos de N-docosilpiridínio, N-hexadecilpiridínio, N-decilpiridínio e N-nonilpiridínio foram verificadas por espectroscopia de absorção a 260 nm ($\epsilon=4200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; Soldi *et al.*, 1988). Uma solução estoque de 9-iodononanoato de sódio 0,070 M foi preparada pela dissolução do ácido 9-iodononanóico em tampão borato (0,005 M) ajustando-se o pH a 8.

c) Preparo das soluções estoques das sondas fluorescentes

As sondas fluorescentes pireno, ácido 10-(1-pireno) decanóico e 10-(1-pireno) decanoato de metila foram dissolvidas em acetonitrila a fim de preparar soluções com concentrações finais de $2,34 \times 10^{-3} \text{ M}$, $9,92 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1,58 \times 10^{-3} \text{ M}$, respectivamente.

O ácido 10-(1-pireno) decanóico em acetonitrila, na presença de metóxido de sódio, sofre desprotonação, formando o 10-(1-pireno) decanoato de sódio. Preparou-se uma solução de 10-(1-pireno) decanoato de sódio em acetonitrila, cuja concentração final igual foi $8,98 \times 10^{-4} \text{ M}$ em pH=8.

3.8- Medidas de supressão de fluorescência do pireno

a) Na ausência de supressor adicionado:

Alíquotas de 2,00 mL da solução estoque de ioneno foram colocadas em cubetas de fluorescência de quartzo (Hellma) com 1,00 cm de caminho óptico e tampas de Teflon. Adicionou-se, com o auxílio de uma micro-seringa Hamilton, uma quantidade de solução estoque de sonda fluorescente em acetonitrila espectroscópica, de modo que a concentração final de sonda na cubeta fosse $5,00 \cdot 10^{-6}$ M. A solução foi termostatizada a 30°C e registrou-se o espectro de fluorescência no Hitachi Modelo F-4500 (excitação a 337 nm e emissão na faixa de 350-600 nm). Nos experimentos realizados mediante variação da temperatura, as soluções foram termostatizadas a 13°C, 30°C e 48°C. Fendas de excitação/emissão de 2/2 mm foram utilizadas para verificar a ausência de emissão do excímero do pireno. A cubeta contendo a solução do polímero foi então transferida para o espectrofluorímetro de tempo de vida, Modelo FL-900 e o decaimento de fluorescência coletado ($\lambda_{\text{ex}}=337$ nm e $\lambda_{\text{em}}=390$ nm, com fendas de 2 mm – lâmpada de H₂ pulsada a 40.000 Hz).

b) Na presença de supressor adicionado:

A cubeta foi então transferida novamente para o espectrofluorímetro Hitachi Modelo F-4500, adicionando-se alíquotas de supressor (via micro-seringa), monitorando a relação entre as intensidades de fluorescência (I/I^0), de suprimir de 40 a 60% da intensidade de fluorescência na ausência de supressor. A cubeta contendo a solução do polímero/supressor foi levada ao espectrofluorímetro de tempo de vida e o decaimento de fluorescência coletado.

Quando a própria sonda foi usada com supressor, pela formação de excímero (Lianos & Zana 1980), adicionou-se alíquotas da sonda até o aparecimento da banda de emissão de fluorescência do excímero em $\lambda_{em}=470$ nm.

3.9- Análise das curvas de decaimento de fluorescência

As curvas de decaimento de fluorescência da sonda na ausência de supressor foram analisadas utilizando a rotina padrão de decaimento exponencial do software operacional do próprio instrumento FL-900.

As curvas de decaimento da fluorescência na presença do supressor foram analisadas através da equação de Infelta-Tachiya (Equação 1) (Gehlen & DeSchryver, 1993; Kalyanasundaram, 1987; Tachiya, 1987; Barzykin & Tachiya, 1996; Malliaris, 1988; Malliaris *et al.*, 1986) utilizando o módulo de supressão micelar do software de análise Level 2 da Edinburgh Analytical Instruments (versão 1.60).

3.10- Medida de espalhamento de luz

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espalhamento dinâmico de luz para a determinação do tamanho aproximado do agregado polimérico. Nesta técnica é medida a correlação de tempo de flutuação da intensidade de luz espalhada de um sistema de partículas que estão em movimento Browniano, através de uma função de auto-correlação de intensidade, que fornece o valor do coeficiente de difusão (Chen, 1986; Bhatia *et al.*, 1993). O coeficiente de difusão à diluição infinita é relacionado com o raio hidrodinâmico de micelas (R_h) pela equação de Stokes-Einstein:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0}$$

onde, k = constante de Boltzmann = $1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T = temperatura (K)

η = viscosidade do solvente (cP)

Uma alíquota de 2,00 mL da solução de cloreto de N_T -benzil-[3,22]-ioneno 0,013 M em metanol ($\eta = 0,549 \text{ cP}$) foi centrifugada por trinta minutos para eliminação de impurezas que pudessem interferir na análise; colocada numa cubeta de fluorescência de quartzo (Hellma) com 1,00 cm de caminho óptico e tampa de Teflon; transferida ao espectrofotômetro de espalhamento de luz; termostatizada a 20°C e coletada a curva da distribuição do diâmetro dos agregados em função da porcentagem de luz espalhada por partículas do diâmetro correspondente.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Ensaios iniciais de fluorescência

Para pireno em micelas de CTABr observa-se um decaimento monoexponencial da fluorescência na ausência de íons supressores adicionados, com tempo de vida (τ) de aproximadamente 120 ns. A medida em que se acrescenta um supressor, como o íon N-hexadecilpiridínio, a intensidade de fluorescência diminui, observando-se um decaimento não exponencial. A princípio, este comportamento era esperado para o pireno em solução de [3,22]-ioneno.

O espectro de fluorescência do pireno em [3,22]-ioneno apresentou-se normal, sem a presença de excímero, Figura 1, mas com menor intensidade quando comparado ao CTABr. Por medidas de fluorescência resolvida no tempo, entretanto, observou-se claramente que o tempo necessário para o acúmulo da curva de decaimento era muito longo e que o decaimento não era monoexponencial, como mostrado nas Figuras 2-4. As Figuras 2-4 exemplificam a análise do decaimento do pireno em solução de [3,22]-ioneno em termos de uma, duas e três exponenciais, respectivamente.

Foi observado que o componente de maior tempo de vida era aproximadamente 120 ns, mas existiam dois tempos de vida bem menores e em proporções significativas. Isso acarretou um problema, pois um decaimento não exponencial na ausência de supressor tornaria a análise em presença do supressor complicadíssima, senão impossível.

FIGURA 1: Espectro de fluorescência do pireno ($5,0 \cdot 10^{-6}$ M) em solução aquosa de brometo de [3,22]-ioneno ($10 \cdot 10^{-3}$ M).

O comportamento observado não foi em decorrência da presença de impurezas provenientes da preparação e purificação do polímero, pois outro lote de [3,22]-ioneno foi preparado e purificado, obtendo-se o mesmo resultado. A adição de NaCl e HCl a soluções de [3,22]-ioneno também não alterou o padrão multiexponencial do decaimento da fluorescência do pireno. Porém, observou-se que, em solução de [3,22]-ioneno contendo pireno deixada em repouso por alguns dias, a proporção dos componentes de tempo de vida curto diminuiu significativamente. Quando foi utilizado o íon 9-iodononanoato como supressor, a curva de decaimento sofreu mudanças de um dia para outro, ou seja, a proporção de componentes de tempo de vida (τ) curto diminuiu no dia seguinte.

FIGURA 2: Decaimento de fluorescência do pireno em solução de [3,22]-ioneno, 6mM (concentração expressa em íons Br^-), na ausência de supressor adicionado. Análise para uma exponencial.

FIGURA 3: Decaimento de fluorescência do pireno em solução de [3,22]-ioneno, 6mM (concentração expressa em íons Br⁻), na ausência de supressor adicionado. Análise para duas exponenciais.

FIGURA 4: Decaimento de fluorescência do pireno em solução de [3,22]-ioneno, 6mM (concentração expressa em ions Br⁻), na ausência de supressor adicionado. Análise para três exponencias.

Estas observações sugeriram que o problema é intrínseco ao [3,22]-ioneno, devido a uma supressão intra-polimérica do pireno. Os ionenos são preparados pela reação de bis(dimetilamino)docosano e dibromopropano, sendo que o polímero final é uma mistura de, pelo menos, três espécies poliméricas que diferem quanto aos grupos terminais da cadeia polimérica:

É bem conhecido que aminas terciárias são supressores de fluorescência de pireno (Mataga, 1975). Isso explicaria o comportamento não monoexponencial da curva de decaimento e a diminuição da intensidade de fluorescência na ausência de supressor em relação ao CTABr.

As mudanças observadas no decaimento da fluorescência do pireno com o envelhecimento da solução sugerem que sejam devidas à oxidação do grupo amino ou, no caso do íon 9-iodononanoato, à reação deste com as aminas terminais. Racionaliza também a existência de três tempos de vida, correspondentes a pireno nos ionenos com os três tipos de terminações presentes na mistura polimérica, como mostrado na Tabela 1.

TABELA 1: Tempos de vida associados à supressão intra-polimérica do brometo de [3,22]-ioneno:

Terminação da cadeia polimérica	τ (ns)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{-[ioneno]}-(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	115-125
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{-[ioneno]}-(\text{CH}_2)_{22}\text{N}(\text{CH}_3)_2$,	10-20
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \text{-[ioneno]}-(\text{CH}_2)_{22}\text{N}(\text{CH}_3)_2$.	0,5-2

Se esta explicação for correta, a quaternização das aminas terminais deveria eliminar a supressão intrínseca do pireno. Com este intuito, o polímero foi tratado com um excesso cloreto de benzila para acarretar uma benzilação completa de suas extremidades. Ao mesmo tempo, para evitar a supressão do pireno por íons brometo do polímero, os contra-íons brometo foram trocados por cloreto através de tratamento do polímero em solução aquosa com um excesso de AgCl sólido. Durante este tratamento, as terminações $-(\text{CH}_2)_3\text{-Br}$ também devem perder o átomo de bromo devido à hidrólise promovida pelos íons Ag^+ :

eliminando assim uma potencial fonte adicional de supressão intra-polimérica.

Medidas de fluorescência de pireno em solução aquosa do cloreto de N_T -benzil-[3,22]-ioneno mostram um decaimento monoexponencial, com um tempo de vida de aproximadamente 200 ns (Figura 5), semelhante ao tempo de vida do pireno em micelas de CTACl.

FIGURA 5: Decaimento de fluorescência do pireno em solução de cloreto de N_T -benzil-[3,22]-ioneno, 11 mM (concentração expressa em íons Cl^-), na ausência de supressor adicionado. Análise para uma exponencial.

4.2- Estudo da dinâmica de co-íons e contra-íons na superfície do agregado polimérico de N_T-benzil-[3,22]-ioneno

Iniciaram-se os estudos da fluorescência de pireno em solução de N_T-benzil-[3,22]-ioneno com o intuito de determinar e comparar a dinâmica dos íons supressores na superfície do polímero e na superfície de micelas de CTACl (Alonso & Quina, 1995; Ranganathan *et al.*, 1999). Como co-íons supressores foram utilizados os cátions anfifílicos N-nonil-, N-decil-, N-hexadecil- e N-docosilpiridínio e como contra-íon, o ânion tiosulfato. Íons piridínios suprimem eficientemente a fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos (Miola *et al.*, 1983; Alonso & Quina, 1995b; Okano, 1997) e o íon tiosulfato é um eficiente supressor da fluorescência de pireno (Alonso & Quina, 1995a).

Os decaimentos coletados ajustam-se à equação de Infelta-Tachiya (Gehlen & DeSchryver, 1993) (Equação 1) e os valores dos coeficientes A₂-A₄ (Equações 2-4) foram obtidos pela desconvolução da curva de decaimento de fluorescência utilizando o software desenvolvido pela Edinburgh Instruments para os supressores de pireno: tiosulfato, N-nonil-, N-decil-, N-hexadecil- e N-docosilpiridínio (Tabelas 2 –6).

O íon tiosulfato (Tabela 2) e íons piridínios de cadeia curta, N-nonil- e N-decilpiridínio, (Tabelas 3 e 4) foram utilizados como supressores de pireno com a expectativa que migrassem entre o ioneno e a fase aquosa durante o tempo de vida da sonda, como observado em micelas de CTACl. Assim, os valores de 1/A₂ deveriam ser menores do que τ_0 , diminuiriam com o aumento da concentração de supressor e, através das Equações 2-4, poder-se-iam calcular os parâmetros cinéticos e determinar a dinâmica de migração destes íons supressores. Por outro lado, para supressores de maior caráter hidrofóbico, como o N-hexadecil e N-docosilpiridínio esperava-se encontrar, como

TABELA 2: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor tiosulfato em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=210,4$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[S ₂ O ₃] ²⁻ / 10 ⁻⁴ M	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,0092	0,000	1,00	190,6	64,26	0,583
0,0092	0,000	2,00	180,3	83,96	1,07
0,0092	0,000	3,00	163,9	79,93	1,15
0,0092	0,010	3,00	137,1	57,11	0,890
0,0092	0,020	3,00	130,0	45,11	0,721
0,0092	0,040	3,00	130,1	35,86	0,539
0,0092	0,080	3,00	141,5	13,25	0,474
0,0092	0,080	4,00	130,1	17,12	0,503

TABELA 3: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-nonilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=192,1$ ns :

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[N-nonil]/ 10 ⁻² M	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,011	0,000	1,06	143,3	7,43	0,590
0,011	0,010	1,14	135,2	7,20	0,614
0,011	0,020	1,03	130,9	7,92	0,622
0,011	0,040	1,00	125,0	7,07	0,701
0,011	0,080	0,937	117,2	7,76	0,757

TABELA 4: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-decilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=185,0$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[N-decil]/ 10 ⁻³ M	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,011	0,000	8,70	122,6	17,36	0,604
0,011	0,000	6,61	130,5	16,91	0,58
0,011	0,010	8,55	109,8	17,36	0,704
0,011	0,010	6,49	124,1	15,75	0,621
0,011	0,020	8,40	104,8	13,31	0,758
0,011	0,020	6,38	119,2	15,74	0,658
0,011	0,040	8,12	100,0	15,65	0,797
0,011	0,040	6,16	112,4	15,19	0,736
0,011	0,080	7,61	92,20	13,26	0,894
0,011	0,080	5,76	107,2	17,42	0,800

observado em solução micelar de CTACl (Ranganathan *et al.*, 1999), valores de $1/A_2$ e τ_0 idênticos e independentes da concentração do supressor, característica do limite da equação de Infelta e Tachiya (Equações 9-12) para supressor e sonda imóveis. Neste caso, seria possível utilizar os parâmetros do decaimento da fluorescência do pireno para estimar o grau de polimerização do N_T-benzil-[3,22]-ioneno. Não obstante, experimentalmente, encontrou-se um comportamento muito diferente do esperado para a supressão do pireno pelos íons N-hexadecil e N-docosilpiridínio na presença do ioneno (Tabelas 5 e 6). Para estes supressores, existe uma clara diferença entre os valores de $1/A_2$ e τ_0 , dependente da concentração de supressor, o que indica que há migração de pelo menos um dos

participantes do ato de supressão, isto é, do supressor, da sonda ou de ambos durante o tempo de vida da sonda excitada.

TABELA 5: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-hexadecilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=191,4$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[N-cetil]/ 10 ⁻⁴ M	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,011	0,000	2,50	151,9	29,95	0,766
0,011	0,010	2,45	143,5	28,21	0,747
0,011	0,020	2,40	145,2	22,40	0,720
0,011	0,040	2,31	150,9	16,98	0,745
0,011	0,080	2,16	157,6	14,37	0,717

TABELA 6: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-docosilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=226,6$ ns:

[ioneno]/M	[NaCl]/M	[docosil]/ 10 ⁻⁴ M	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,007	0,000	1,33	202,8	83,57	0,263
0,007	0,001	1,33	204,1	63,35	0,236
0,007	0,002	1,33	204,7	70,01	0,252
0,007	0,003	1,32	205,5	75,06	0,26
0,007	0,004	1,32	203,6	61,37	0,159
0,007	0,006	1,32	205,9	67,48	0,245
0,007	0,008	1,31	204,9	60,03	0,245

Uma maneira de verificar a existência de migração da sonda é usar a sonda não excitada como seu próprio supressor pelo fenômeno de formação de excímero, o que acarreta uma auto-supressão da fluorescência da sonda (Lianos & Zana, 1980). Excímeros são complexos formados entre uma molécula eletronicamente excitada e uma molécula do mesmo composto no estado fundamental. Os excímeros existem apenas no estado excitado, sendo dissociados em monômeros através de desativação radiativa ou não radiativa. O pireno e seus derivados, felizmente, apresentam eficiente formação de excímero (Förster & Kasper, 1954), devido ao longo tempo de vida do estado singlete do pireno e ao fato que a velocidade de formação do excímero em solução é controlada por difusão, o que viabiliza a realização de experimentos utilizando-o como supressor.

Para os estudos de auto-supressão da fluorescência do pireno, através da formação de excímero, mediu-se o decaimento da fluorescência do pireno monomérico em baixa concentração em uma solução de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, obtendo-se o valor de τ_0 pelo ajuste monoexponencial exponencial do software operacional do próprio instrumento FL-900. Em seguida, aumentou-se a concentração de pireno até o aparecimento da banda do excímero em $\lambda_{em}=470$ nm. O decaimento de fluorescência do pireno, coletado num comprimento de onda que corresponde a região espectral de emissão do pireno monomérico, foi analisado pela Equação 1. A diferença entre os valores de τ_0 e $1/A_2$ (Tabela 7) observada neste experimento de dinâmica de formação de excímero indica a migração do pireno tanto na forma de supressor como de sonda em N_T-benzil-[3,22]-ioneno.

Este comportamento não era esperado, *a priori*, pois em solução de brometo de [3,22]-ioneno o pireno aparentemente encontra-se totalmente incorporado ao ioneno (Soldi

et al, 1988). Para verificar se a migração do pireno em solução de cloreto de N_T -benzil-[3,22]-ioneno era consequência de uma incorporação apenas parcial da sonda, realizaram-se experimentos utilizando, como sonda fluorescente, três derivados de pireno: o ácido 10-(1-pireno) decanóico, o 10-(1-pireno) decanoato de metila e o ânion 10-(1-pireno) decanoato. O ácido 10-(1-pireno) decanóico e o 10-(1-pireno) decanoato de metila são essencialmente insolúveis em água e o ânion 10-(1-pireno) decanoato deve ser totalmente incorporado ao agregado polimérico em consequência de forte atração eletrostática.

A Tabela 7 apresenta os valores de τ_0 e $1/A_2$ para o decaimento da fluorescência monomérico de pireno e seus derivados, sob condições em que ocorre formação de excímeros. Em todos os casos, observa-se uma diferença entre τ_0 e $1/A_2$. Portanto, a solubilização total do pireno no ioneno não é incompatível com a existência de migração de pireno, já que migração ocorre mesmo no caso de derivados de pireno que certamente encontram-se totalmente solubilizados no ioneno devido à sua insolubilidade em água ou à sua carga.

Se a migração do pireno e seus derivados não ocorre através da fase aquosa, uma possível hipótese seria que o processo migratório pudesse ocorrer através de colisões ou algum outro tipo de interação bimolecular entre as cadeias poliméricas. Embora colisões entre ionenos devem ser bastante lentas, dado o elevado potencial elétrico existente na superfície do ioneno, é relativamente fácil eliminar esta possibilidade. Portanto, utilizando os derivados de pireno como sonda, realizaram-se uma série de experimentos em que a concentração de N_T -benzil-[3,22]-ioneno foi variada, mantendo relativamente constante o número de sondas (e supressores) por polímero, isto é, a relação [sonda]/[ioneno] (Tabela 8). A ausência de uma clara dependência da concentração total do polímero presente na

solução, como por exemplo, a diminuição da diferença entre os valores de τ_0 e $1/A_2$ em concentrações mais baixas de polímero, permite descartar a possibilidade que a migração seja mediada por colisões ou outras interações bimoleculares entre polímeros.

TABELA 7: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência do pireno e derivados, pela formação de excímero, em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno:

[ioneno]/ M	Sonda	[sonda]/ 10 ⁻⁵ M	τ_0 (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,007	Pireno	5,66	209,6	177,6	89,30	0,566
0,007	py(CH ₂) ₉ COOH	4,87	174,0	126,2	65,53	0,320
0,007	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	6,13	173,6	126,0	70,95	0,454
0,007	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,80	187,6	163,8	39,7	0,154
0,007	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	9,70	187,6	136,9	69,52	0,312

Em resumo, o processo de formação de excímeros de pireno e seus derivados em soluções do cloreto de N_T-benzil-[3,22]-ioneno é facilitado por uma eficiente migração da sonda (e portanto do supressor) entre os agregados do ioneno. No entanto, o processo não envolve migração do pireno através da fase aquosa, nem interações bimoleculares entre os ionenos. Evidentemente então, a migração tem que ser um processo intra-polimérico. Neste caso, a concepção original (Nieves *et al.*, 1982; Soldi *et al.*, 1988) do ioneno como um polímero globular constituído de um único agregado “micela-mimético” deve estar equivocada. Na realidade, cada ioneno deve possuir, ao longo da sua cadeia polimérica, vários domínios ou agregados “micela-miméticos” e os agregados da mesma cadeia

polimérica devem estar em rápido equilíbrio dinâmico entre si. Este processo, aqui chamado de fusão-fissão dos agregados, permite a troca de solutos entre os agregados da mesma cadeia polimérica na escala de tempo de micro-segundos.

TABELA 8: Coeficientes da equação de Infelta e Tachiya para a supressão da fluorescência monomérica de sondas derivadas de pireno (py = 1-pireno) por formação de excímero, em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno com variação da concentração polimérica:

[ioneno]/ M	Sonda	[sonda]/ 10 ⁻⁵ M	[sonda]/ [ioneno]	τ_0 (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
0,014	py(CH ₂) ₉ COOH	9,80	0,0070	174,0	114,4	58,34	0,541
0,007	py(CH ₂) ₉ COOH	4,87	0,070	174,0	126,2	65,53	0,320
0,014	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	6,30	0,0045	173,0	151,4	77,82	0,201
0,007	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	3,60	0,0051	174,0	149,5	63,80	0,223
0,0035	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	1,80	0,0051	174,0	145,8	48,24	0,261
0,0035	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	6,05	0,0173	168,0	113,3	71,23	0,566
0,0021	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	3,66	0,0171	169,0	135,0	55,89	0,433
0,0021	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	5,15	0,0245	169,0	111,2	63,96	0,721

TABELA 9: Variação dos coeficientes da equação de Infelta e Tachiya com a temperatura para a supressão da fluorescência monomérica do 10-(1-pireno) decanoato de metila por formação de excímero, em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno (13 mM).

T (°C)	Sonda	[sonda]/ 10 ⁻⁵ M	τ_0 (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃
13	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,89	235,0	186,1	21,83	0,200
30	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,89	187,6	159,2	17,34	0,300
48	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,89	156,0	119,2	32,95	0,469

TABELA 10: Parâmetros cinéticos. em função da temperatura, para a supressão da fluorescência do 10-(1-pireno) decanoato de metila por formação de excímero, em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno (13 mM).

T(°C)	Sonda	[sonda]/ 10 ⁻⁵ M	k _q (10 ⁷ s ⁻¹)	<n>	<x _s >	k _{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)	N
13	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,89	4,1	0,253	0,0280	0,51	24,0
30	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,89	5,5	0,334	0,0174	0,33	31,5
48	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,89	2,7	0,612	0,0760	0,44	58,0

4.3- Tamanho dos microdomínios intra-poliméricos e do N_T-benzil-[3,22]-ioneno

O processo de migração intrapolimérica demonstra a existência de vários microdomínios ao longo da cadeia do ioneno. Portanto, o polímero em si deve ser muito maior do que o tamanho dos agregados. Com a finalidade de determinar o tamanho mínimo dos agregados realizaram-se experimentos variando a temperatura de modo a acompanhar variações no processo de fusão/fissão intrapolimérica. Para estimar o número de agregação aparente, utilizou-se o limite na qual supressores e sondas são imóveis durante o tempo de decaimento da sonda fluorescente. Neste caso, a equação de Infelta-Tachiya e seus coeficientes são reduzidos às equações 13-16 e, a partir do valor experimental de $\langle n \rangle$, é possível determinar o número de agregação (N) característico de um único agregado intrapolimérico formado pelo N_T-benzil-[3,22]-ioneno:

$$[\text{ioneno}] = [\text{Cl}^-]/(2 N)$$

onde N é definido como o número médio de unidades de repetição por unidade polimérica. Portanto, temos que:

$$N = \langle n \rangle [\text{Cl}^-]/(2 [\text{supressor}])$$

Experimentos de decaimento de fluorescência da sonda, 10-(1-pireno) decanoato de metila, em função do tempo foram realizados para verificar como o processo migratório seria de fato afetado pela variação da temperatura (Tabela 9). Observou-se que, a 13°C, o número de agregação aparente dos microdomínios poliméricos é muito próximo ao encontrado por Soldi (Soldi *et al.*, 1988) (Tabela 11), que estimou em 17,5 o número de unidades de repetição do [3,22]-ioneno pelo método de supressão estática, método este que mede instantaneamente o tamanho do agregado.

TABELA 11: Efeito da concentração de polímero nos parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno e sondas derivadas de pireno por formação de excímero, em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno:

[ioneno]/ M	Sonda	[sonda]/ 10 ⁻⁵ M	k _q (10 ⁷ s ⁻¹)	<n>	<x> _s	k _{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)	N
0,007	Pireno	5,66	1,0	0,730	0,0872	0,17	90
0,014	py(CH ₂) ₉ COOH	9,80	1,3	0,947	0,225	0,48	135
0,007	py(CH ₂) ₉ COOH	4,87	1,1	0,669	0,199	0,43	96
0,014	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	6,30	0,96	0,363	0,0844	0,26	80
0,007	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	6,13	1,1	0,815	0,201	0,38	93
0,0035	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	6,05	1,0	1,05	0,282	0,45	60
0,007	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	3,60	1,2	0,359	0,0708	0,29	69
0,0035	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	1,80	1,7	0,379	0,0607	0,33	73
0,0021	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	3,66	1,5	0,617	0,100	0,33	35
0,0021	py(CH ₂) ₉ COO ⁻	5,15	1,2	1,17	0,252	0,45	47
0,007	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	6,80	2,1	0,222	0,0212	0,22	22
0,007	py(CH ₂) ₉ COOCH ₃	9,70	1,0	0,647	0,165	0,35	46

Para estimar o tamanho aproximado da cadeia polimérica de ioneno como um todo, realizou-se um experimento de espalhamento dinâmico de luz. Para uma solução 0,013 M do cloreto de N_T -benzil-ioneno em metanol, obteve-se uma curva bimodal (Figura 6). O raio hidrodinâmico médio do agregado de ca. 380 nm que corresponde a um grau de polimerização aparente do ioneno de aproximadamente 220.

FIGURA 6: Curva do espalhamento de luz obtido para uma solução 0,013 M do cloreto de N_T -benzil-ioneno em metanol.

Deve-se ressaltar que o coeficiente de difusão médio é afetado pelas interações inter-agregado: repulsões eletrostáticas devido às cargas positivas do polieletrólito e as interações de van der Waals. A intensidade destas interações depende da concentração de contra-íons ou íons situados entre os agregados (Dorshow *et al.*, 1982, 1983; Ortega *et al.*, 1990). Apesar da medida de espalhamento ter sido realizada em solução de ioneno em

metanol, e este minimizar as interações hidrofóbicas intra e inter-poliméricas, seria necessário a realização de experimentos com soluções de polímero em presença de sal, de modo a anular as interações e assim determinar o coeficiente de difusão a diluição infinita e o diâmetro de uma molécula polimérica isolada.

4.4- Dinâmica intra-polimérica em microdomínios de N_T-benzil-[3,22]-ioneno

A constante de velocidade de supressão intra-agregado da sonda pelo supressor (k_q) e o número médio de supressores por agregado ($\langle n \rangle$) são parâmetros cinéticos que independem da dinâmica de supressão, tanto da migração de sonda e supressor como também de processos intrapoliméricos. Estes parâmetros podem ser calculados a partir dos valores dos coeficientes da equação de Infelta e Tachiya, Equações 9 e 10. A equação que deve ser utilizada para analisar os valores de $\langle x \rangle_s$, que, entretanto, varia de acordo com o mecanismo e dinâmica de migração do supressor/sonda.

Em situações em que existam interações entre os agregados e transporte por rápida fusão/fissão (com $k_{fis} \gg k_q$) na escala de tempo do decaimento do estado excitado da sonda, o parâmetro $\langle x \rangle_s$ é dado, para valores baixos de $\langle n \rangle$, pela equação 17. Quando o processo de fusão é rápido, mas o de fissão muito lento ($k_q \gg k_{fis}$), o parâmetro $\langle x \rangle_s$ é dado, para valores baixos de $\langle n \rangle$, por (Gehlen *et al.*, 1992):

Equação 18:

$$\langle x \rangle_s = k_{fis}[1 - \exp(-\langle n \rangle)]/k_q$$

A dinâmica da migração de excímeros de pireno e derivados, favorecida pelo processo de fusão/fissão, foi analisada utilizando a equação 18. A partir dos valores de

$\langle x \rangle_s$, $\langle n \rangle$ e k_q , obteve-se a constante k_{fis} envolvida no processo fusão/fissão (Tabelas 10 e 11). O fato que o tamanho aparente dos microdomínios aumenta com a temperatura (Tabela 10) e que, em todos os casos, $k_q \gg k_{fis}$ estão de acordo com a suposição que o processo de supressão é mais rápido que o de fissão dos microdomínios.

Nota-se, (Tabela 10), que os valores de k_{fis} não apresentam variação significativa com a temperatura, porém a Tabela 11 mostra que k_{fis} é relativamente independente da sonda utilizada e, portanto, o processo fusão/fissão depende essencialmente da dinâmica intrapolimérica do ioneno. Esta informação justifica a suposição implícita no uso de excímeros de pireno e seus derivados como sondas da dinâmica do processo de fusão, ou seja, que o processo de transporte por fusão/fissão ocorre da mesma maneira para o pireno no estado fundamental e no estado excitado.

Uma outra maneira de investigar o processo fusão/fissão polimérico é através do estudo da dinâmica de supressão da fluorescência do pireno pelo íon N-docosilpiridínio, um supressor catiônico hidrofóbico que, em micelas de CTACl, não migra através da fase aquosa durante o tempo de vida da sonda excitada (Tabela 12). Como no caso da formação de excímeros de pireno, os valores da constante de fusão, k_{fis} , são obtidos a partir da equação 18 (Tabela 11). Ao contrário dos excímeros, duas espécies quimicamente distintas estão envolvidas no processo de supressão (sonda pireno e supressor N-docosil) e os valores de k_{fis} são a metade dos valores encontrados para a formação de excímeros. Na Tabela 12, observa-se que os valores de k_q para a supressão de pireno por N-docosilpiridínio dentro de um microdomínio do N_T -benzil-[3,22]-ioneno são semelhantes aos valores de k_q para a formação de excímeros de pireno. O valor de k_q permanece

aproximadamente constante sobre uma ampla faixa de concentração de sal adicionado. Uma vez que a velocidade de supressão é determinada pela velocidade de encontros entre sonda e supressor, o fato que o valores de k_q obtidos para os excímeros e para o N-docosilpiridínio são semelhantes indica que não há nenhum fator, além da fusão, que influencie a supressão neste caso.

TABELA 12: Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-docosilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=226,6$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[docosil]/ 10 ⁻⁴ M	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)	<n>	<x _s >	k_{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)
0,007	0,000	1,33	1,0	0,357	0,0504	0,086
0,007	0,001	1,33	1,4	0,302	0,0348	0,093
0,007	0,002	1,33	1,3	0,322	0,0374	0,085
0,007	0,003	1,32	1,2	0,332	0,0385	0,080
0,007	0,004	1,32	1,4	0,226	0,0365	0,12
0,007	0,006	1,32	1,3	0,309	0,0336	0,083
0,007	0,008	1,31	1,5	0,304	0,0313	0,089

A dinâmica dos íons piridínios de cadeia alquílica mais curta, isto é, os íons N-hexadecil-, N-decil e N-nonilpiridínios, em N_T-benzil-[3,22]-ioneno foi analisada considerando dois processos migratórios: migração intrapolimérica da sonda e supressor, promovida pelo processo de fusão/fissão, e migração do supressor através da fase aquosa. Para esta situação não existe uma solução exata, mas para valores baixos de <n>, a solução aproximada deve ser na forma da equação 5. Para sistemas em que transporte por fusão é

muito mais lento do que supressão ($k_q \gg k_{fis}$), a equação 5 é reduzida a:

Equação 19:

$$\langle x \rangle_s = (k_{fis}/k_q)[1 - \exp(-A_3)] + \langle n \rangle k_q/A_4$$

e o valor da constante de saída do supressor do polímero para a fase aquosa, k_q , é dado por:

Equação 20:

$$k_q = (A_4/\langle n \rangle) \{ \langle x \rangle_s - k_{fis}[1 - \exp(-A_3)]/k_q \}$$

Deve-se notar que a equação 19 possui os limites corretos. Quando a supressão intrapolimérica se torna mais rápida do que a saída do supressor do polímero ($k_q \gg k_{fis}$), temos que $A_3 = \langle n \rangle$ e a equação 19 se aproxima à equação 18. No limite oposto, em que a migração do supressor ocorre apenas pelo processo de saída/entrada do polímero, a equação 19 teria a forma usual em sistemas micelares de: $\langle x \rangle_s = \langle n \rangle k_q/A_4$.

Nas Tabelas 13-15 são mostrados os parâmetros cinéticos k_q , k_{fis} e k_q para a supressão da fluorescência de pireno por N-hexadecil-, N-decil- e N-nonilpiridínio em solução de N_T -benzil-[3,22]-ioneno, calculados a partir da equação 19. Nestes cálculos, utilizou-se o valor da constante de velocidade de transporte por fusão/fissão intrapolimérica (k_{fis}) determinado nos experimentos com N-docosilpiridínio como o supressor.

TABELA 13: Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-hexadecilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=191,4$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[N-cetil]/ 10 ⁻⁴ M	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)	$\langle n \rangle$	$\langle x_s \rangle$	k_{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)
0,011	0,000	2,50	3,2	0,850	0,0428	0,085	0,11
0,011	0,010	2,45	3,3	0,849	0,0524	0,085	0,16
0,011	0,020	2,40	4,2	0,796	0,0392	0,085	0,16
0,011	0,040	2,31	5,7	0,793	0,0246	0,085	0,12
0,011	0,080	2,16	6,8	0,750	0,0165	0,085	0,090

TABELA 14: Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-decilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=185,0$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[N-decil]/ 10 ⁻³ M	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)	$\langle n \rangle$	$\langle x_s \rangle$	k_{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)
0,011	0,000	8,70	5,3	0,704	0,0518	0,085	0,36
0,011	0,000	6,61	5,5	0,659	0,0409	0,085	0,30
0,011	0,010	8,55	5,3	0,839	0,0704	0,085	0,42
0,011	0,010	6,49	5,9	0,708	0,0448	0,085	0,34
0,011	0,020	8,40	7,0	0,873	0,0593	0,085	0,45
0,011	0,020	6,38	5,9	0,756	0,0506	0,085	0,36
0,011	0,040	8,12	5,9	0,948	0,0787	0,085	0,47
0,011	0,040	6,16	6,1	0,846	0,0572	0,085	0,38
0,011	0,080	7,61	7,0	1,06	0,0782	0,085	0,51
0,011	0,080	5,76	5,3	0,943	0,0745	0,085	0,39

TABELA 15: Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-nonilpiridínio em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=192,1$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[N-nonil]/ 10 ⁻² M	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)	$\langle n \rangle$	$\langle x_s \rangle$	k_{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)	k_q (10 ⁷ s ⁻¹)
0,011	0,000	1,06	13,2	0,617	0,0135	0,085	0,23
0,011	0,010	1,14	13,5	0,646	0,0162	0,085	0,28
0,011	0,020	1,03	12,2	0,661	0,0199	0,085	0,32
0,011	0,040	1,00	13,8	0,741	0,0203	0,085	0,33
0,011	0,080	0,937	12,5	0,810	0,0267	0,085	0,36

TABELA 16: Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor tiosulfato em solução aquosa de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, $\tau_0=210,4$ ns:

[ioneno]/ M	[NaCl]/ M	[S ₂ O ₃] ²⁻ / 10 ⁻⁴ M	k _q (10 ⁷ s ⁻¹)	<n>	<x _s >	k _{fis} (10 ⁷ s ⁻¹)	k _{-q} (10 ⁷ s ⁻¹)
0,0092	0,000	1,00	1,5	0,648	0,0335	0,085	0,016
0,0092	0,000	2,00	1,1	1,21	0,0708	0,085	0,018
0,0092	0,000	3,00	1,1	1,38	0,118	0,085	0,058
0,0092	0,010	3,00	1,5	1,20	0,169	0,085	0,19
0,0092	0,020	3,00	1,9	1,01	0,157	0,085	0,29
0,0092	0,040	3,00	2,3	0,770	0,126	0,085	0,39
0,0092	0,080	3,00	7,1	0,537	0,0326	0,085	0,39
0,0092	0,080	4,00	5,3	0,608	0,0552	0,085	0,47

Em micelas de CTACl, k_q independe do comprimento da cadeia alquílica do íon piridínio (Ranganathan *et al.*, 1999), porém sofre uma diminuição com o aumento da concentração de íon cloreto na fase aquosa, [Cl⁻_{aq}]. Em solução de N_T-benzil-[3,22]-ioneno, os valores de k_q aumentam com a diminuição do tamanho da cadeia alquílica do supressor. Esse comportamento sugere que supressores menos hidrofóbicos, que são menos eficientemente incorporados no agregado polimérico, interferem significativamente na estrutura dos microdomínios do ioneno, provavelmente fazendo com que estes diminuam de tamanho, refletido em um aumento da frequência de encontros entre supressor e sonda (k_q).

A constante de saída k_{-q} destes íons em micelas de CTACl varia com o comprimento da cadeia alquílica do íon piridínio supressor, mas é relativamente

independente do aumento de $[Cl^-_{aq}]$. Em solução de ioneno há também uma dependência de k_{-q} com o comprimento da cadeia do íon supressor, ou seja, os valores de k_{-q} são maiores para os íons piridínicos com menor caráter hidrofóbico, N-nonil e N-decilpiridínio. Observa-se também, para estes íons supressores, que o valor de k_{-q} não depende de $[Cl^-_{aq}]$. Em microdomínios de N_T -benzil-[3,22]-ioneno, portanto, como em micelas de CTACl (Ranganathan *et al.*, 1999), a constante de saída depende apenas da hidrofobicidade dos co-íons supressores (independe de interações eletrostáticas do co-íon supressor com a superfície do microagregado).

A dinâmica do íon tiosulfato em N_T -benzil-[3,22]-ioneno foi analisada de modo semelhante à dos piridínicos, considerando novamente os dois processos migratórios: migração intrapolimérica da sonda fluorescente e do supressor, promovida pelo processo de fusão/fissão, e migração do supressor pela fase aquosa. A Tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos k_q e k_{-q} obtidos utilizando o valor de k_{fis} determinado nos experimentos com N-docosilpiridínio. Para concentrações de sal menores do que 80 mM, os valores de k_q permanecem aproximadamente constantes e são semelhantes aos valores observados para os excímeros e N-docosilpiridínio. Os valores da constante de saída (k_{-q}) do contra-íon divalente tiosulfato da superfície dos microdomínios do N_T -benzil-[3,22]-ioneno aumentam com $[Cl^-_{aq}]$, comportamento semelhante ao do íon tiosulfato em micelas catiônicas de CTACl (Alonso & Quina, 1995). Como no caso de CTACl, o aumento da concentração do sal de contra-íon comum facilita a saída do contra-íon tiosulfato da micela, devido à diminuição do potencial elétrico da superfície micelar.

5- CONCLUSÃO

Neste trabalho utilizaram-se técnicas fotofísicas, principalmente medidas de fluorescência resolvida no tempo, para o estudo da dinâmica intra-polimérica de microdomínios de N_T-benzil-[3,22]-ioneno e para o estudo da dinâmica de solutos (sondas e supressores) nestes microdomínios

Foi verificada a existência de forte supressão intra-polimérica da fluorescência do pireno pelos grupos amino terminais do brometo de [3,22]-ioneno, que pode ser eliminada com a benzilação das terminações do polímero e troca do contra-íon brometo por cloreto, obtendo o cloreto de N_T-benzil-[3,22]-ioneno.

Para sondas e supressores totalmente incorporados nos microdomínios do ioneno, a migração da sonda e do supressor ocorre através de um processo intra-polimérico relativamente eficiente. Cada cadeia polimérica do N_T-benzil-[3,22]-ioneno possui vários microdomínios que se fundem entre si, formando macro-agregados que posteriormente sofrem fissão.

Em temperaturas baixas, o número de agregação aparente calculado obedecendo ao limite de supressores e sondas imóveis é 24,0, valor próximo ao de 17,5 encontrado por Soldi (Soldi et al., 1988) com base num método de supressão estática, que não deve sofrer influência do processo de fissão/fusão.

A dinâmica da formação de excímeros de pireno e derivados, favorecida pelo processo de fusão/fissão, foi utilizada para estimar a constante de velocidade do processo de fusão/fissão (k_{fis}).

A dinâmica dos íons piridínicos de cadeia alquílica mais curta, N-hexadecil-, N-decil- e N-nonilpiridínios, em N_T-benzil-[3,22]-ioneno foi analisada considerando dois processos migratórios: (a) migração intrapolimérica da sonda fluorescente e do supressor, promovida pelo processo de fusão/fissão, e (b) migração do supressor através da fase aquosa.

Os agregados poliméricos de N_T-benzil-[3,22]-ioneno apresentam um comportamento semelhante, porém não idêntico, ao de micelas de CTACl. A dinâmica de saída de co-íons e contra-íons supressores em microdomínios de N_T-benzil-[3,22]-ioneno assemelha-se à em micelas de CTACl, apresentando as mesmas dependências em relação ao aumento da concentração de sal. Por outro lado, em claro contraste às micelas de CTACl, estes microdomínios apresentam um eficiente processo intra-polimérico de fusão/fissão que facilita a migração de sondas e supressores durante o tempo de vida excitado da sonda. Os co-íons supressores de cadeia alquílica curta incorporam menos eficientemente ao agregado polimérico, obrigando o uso de concentrações maiores destes para poder observar a supressão. O claro aumento da velocidade de encontros intra-domínio entre supressor e sonda (k_q) no caso do N-decil- e N-nonilpiridínio sugere que estes supressores catiônicos interferem significativamente na estrutura dos microdomínios do ioneno, provavelmente acarretando uma diminuição do tamanho dos agregados. As micelas de CTACl aumentam de tamanho (Ranganathan et al., 1999) e os valores de k_q sofrem uma pequena diminuição com o aumento da $[Cl^-]$, comportamento não observado nos agregados poliméricos.

Os valores da constante de saída (k_{-q}) do contra-íon divalente tiosulfato em N_T-benzil-[3,22]-ioneno aumentam, comportamento semelhante ao do tiosulfato em micelas catiônicas de CTACl (Alonso & Quina, 1995), onde os valores de k_{-q} aumentam a medida em que é aumentada a $[Cl^-]_{aq}$, sendo que o aumento da concentração do sal facilita a saída

do contra-íon tiosulfato da micela, devido a diminuição do potencial elétrico da superfície micelar.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almgren, M.; Löfroth, J. E.; Vanstam, J. (1986), Fluorescence decay kinetics in monodisperse confinements with exchange of probes and quenchers, *J. Phys. Chem*, **90**, 4431-4437.
- Alonso, E. O.; Quina, F. H. (1995a), Dynamics of the quenching of pyrene fluorescence by the thiosulfate ion in cationic micelles, *J. Braz. Chem. Soc.*, **6**, 155-159.
- Alonso, E. O.; Quina, F. H. (1995b), Dynamics of counterion exchange in aqueous micellar solution: salt effects on the counterion exit rate, *Langmuir*, **11**, 2459 - 2463.
- Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. (1974), Kinetics of step-wise micelle association, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1024.
- Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. (1975), Correction and improvement of on kinetics of step-wise micelle association, *J. Phys. Chem.*, **79**, 857.
- Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N.; Almgren, M.; Hoffman, H.; Yielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lngag, J.; Tondre, C. (1976), Theory of kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants, *J. Phys. Chem.*, **80**, 905.
- Ayres, A. B.; Dário, J. B.; Pires, A. T. N.; Soldi, V. (1993), Properties of cationic polyelectrolytes of the ionene types, *J. Braz. Chem. Soc.*, **4**, 93-96.
- Barzyntkin, A. V.; Razumov, V. F.; Alfimov, M. V. (1991), Fluorescence Concentration Self-Quenching Dynimics in Monodisperse Micellar Systems, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4814-4818.

- Barzykin, A. V. (1992), Stochastic treatment of fluorescence quenching in monodisperse micellar systems with exchange of probes and quenchers 2, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9074-9079.
- Barzykin, A. V.; Tachiya, M. (1996). Reaction kinetics in microdisperse systems, *Heterog. Chem. Rev.*, **3**, 105-167, Wiley, Nova York.
- Bhatia, A.; Qutubuddin, S. (1993), Zwitterionic surfactant solutions .1. A light-scattering investigation, *Colloids Surf.*, **69**, 277-292.
- Bunton, C. A.; Nome, F. J.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. (1991), Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 357-364.
- Bunton, C. A.; Savelli, G. (1986). Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22**, 213.
- Causi, S.; Delisi, R.; Milioto, S. (1991), Thermodynamic properties of N-octylpyridinium, N-decylpyridinium and N-dodecylpyridinium chlorides in water, *J. Solution. Chem.*, **20**, 1031-1058.
- Chaimovich, H.; Aleixo, R. M. V.; Cuccovia, I. M.; Zanette, D.; Quina, F. H. (1982), "Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects", K. L. Mittal & E. J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, NY, **2**, 949.
- Chen, S. H. (1986), Small-angle neutron-scattering studies of the structure and interaction in micellar and microemulsion systems, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 351-399
- Cuccovia, I. M; Quina, F. H.; Chaimovich, H.(1982), A remarkable enhancement of the rate of ester thiolysis by synthetic amphiphile vesicles, *Tetrahedron*, **38**, 917-920; *Erratum*: (1982) **38**, 1972.

- Dorshow, R. B.; Bunton, C. A.; Nicoli, D. F (1983), Comparative-study of intermicellar interactions using dynamic light-scattering, *J. Phys. Chem.*, **87**,1409-1416.
- Dorshow, R.; Briggs, J.; Bunton, C. A.; Nicoli, D. F. (1982), Dynamic light-scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles - intermicellar interactions at low ionic strengths, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2388-2395.
- Fendler, J. H. (1982), "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley: New York
- Förster, T. H.; Kasper, K (1954), Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz, *Z. Phys. Chem. NF*, **1**, 275.
- Gehlen, M. H.; Vanderauweraer, M; Reekmans, S; Neumann, M. G.; Deschryver, F. C. (1991), Stochastic-model for fluorescence quenching in monodisperse micelles with probe migration, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5684-5689.
- Gehlen, M. H.; DeSchryver, F. C. (1993), Time-resolved fluorescence quenching in micellar assemblies, *Chem. Revs.*, **93**, 199 - 219.
- Gehlen, M. H.; DeSchryver, F. C.; Dutt, G. B.; Vanstam, J.; Boens, N.; Vanderauweraer, M. (1995), Intermicellar mobility of probe and quencher in reverse micelles studied by fluorescence quenching, *J. Phys. Chem.*, **99**, 14407-14413.
- Grünhagen, H. H. (1975), Chemical relaxation of cetylpyridinium iodide micelles in high electric-fields, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 282-295
- Hall, D. G. (1982), Thermodynamic and kinetic aspects of micellization in solutions of ionic Surfactants, *Coll. Surf.*, **4**, 367-378
- Hinze, W. L.; Williams, Jr., R. W.; Fu, Z. S.; Suzuki, Y.; Quina, F. H. (1990), Novel chiral separation techniques based on surfactants, *Coll. Surf.*, **48**, 79-94.

- Hinze, W. L.; Moreno, B.; Quina, F. H.; Suzuki, Y.; Wang, H. (1994), Analytical applications and implications of intramolecular micelle-mimetic ionene aggregates, *Anal. Chem.*, **66**, 3449-3457.
- Hinze, W. L.; Feng, L. W.; Moreno, B.; Quina, F. H.; Suzuki, Y.; Wang, H. (1995), Utilization of micelle-mimetic intramolecular aggregates as the mobile phase in pseudophase liquid chromatography, *Anal. Sci.*, **11**, 183-187.
- Holliday, L. (1975), "Ionic Polymers", ed. by L. Holliday, Halsted, N. York, cap. 1.
- Hubbell, W. L.; MacConnell, H. M. (1971), Molecular motion in spin-labeled phospholipids and membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 314-326.
- Hunsdiecker, H.; Hunsdiecker, C. (1942), Über den Abbau der Salze Säuren durch Brom, *Ber.*, **75B**, 291.
- Jada, A.; Lang, J.; Candau, S. J.; Zana, R. (1989), Structure and dynamics of water-in-oil microemulsions, *Colloids Surf.*, **38**, 251-261.
- Jaeger, D. A.; Finley, C. T.; Walter, M. R.; Martin, C. A. (1986), Preparation and characterization of base-sensitive destructible surfactants, *J. Org. Chem.*, **51**, 3956-3959.
- Kahlweit, M. (1982), The phase-behavior of systems of the type H₂O-oil-nonionic surfactant-electrolyte, *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 197-202.
- Kalyanasundaram, K. (1987), "Photochemistry in Microheterogeneous Systems", Academic Press, Orlando.
- Lianos, P.; Zana, R. (1980), Use of pyrene excimer formation to study the effect of NaCl on the structure of sodium dodecyl-sulfate micelles, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3339-3341.

- Löfroth, J. E.; Almgren, M. (1982), Quenching of pyrene fluorescence by alkyl iodides in sodium dedecyl-sulfate micelles, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1636-1641.
- Macknight, W. J.; Earnest, T. R. (1981), The structure and properties of ionomers, *Macromol. Rev.*, **16**, 41-122.
- Mataga, N. (1975), "Exciplex Systems", In: The Exciplex, M. Gordon and W. R. Ware, Eds, Academic Press Inc., New York, 113.
- Maniatis, T.; Fritch, E.F.; Sambrook. J. (1982), "Molecular Cloning – A laboratory Manual Cold Spring Harbor Laboratory", USA.
- Malliaris, A. (1988), Fluorescence probing in aqueous micellar systems – an overview, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 95-121.
- Malliaris, A.; Lang, J.; Zana, R. J. (1986), Dynamics of micellar solutions of ionic surfactants by fluorescence probing, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **2**, 109-118.
- Miola, L.; Abakerli, R. B.; Ginani, M. F.; Berci Filho, P.; Toscano, V. G.; Quina, F. H. (1983), Models for specific counterion effects of the incorporation of charged amphiphilic substrates into like-charged ionic micelles, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4417-4425.
- Nassar, P. M.; Naal, R. M. Z. G.; Pauli, S. H.; Bonilha, J. B. S.; Okano, L. T.; Quina, F. H. (1997), Counterion exchange selectivity in detergent-polymer aggregates, *J. Colloid Interface Sci.*, **190**, 461-465
- Nieves, V. E. R.; Ribaldo, E. J.; Baroud, R.; Quina, F. H. (1982), Acceleration of the rate of alkaline ester hydrolysis by linear amphiphilic ionenes, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 433-437.

- Noguchi, H.; Renbaum, A. (1972), Reactions of N, N, N', N'-tetramethyl- α - ω -diaminoalkanes with - α - ω -dihaloalkanes I-I-Y-Reaction, *Macromolecules*, **5**, 253-260.
- Okano, L. T. (1997), Estudo da dinâmica de interação de íons com sistemas micelares, *Tese de Doutorado*, IQ-USP.
- Okano, L. T.; Alonso, E. O.; Waissbluth, O. L.; Quina, F. H. (1996a), Determining counterion exchange selectivities at micelles surfaces from fluorescence decay measurements, *Photochem. Photobiol.*, **63**, 746 - 749.
- Okano, L. T.; Alonso, E. O.; Yihwa, C.; Quina, F. H. (1996b), Dynamics of Solubilization of Organic Coions in Aqueous Micellar Solutions, trabalho apresentado na VIII Conferência da Inter-American Photochemical Society, Foz do Iguaçu, Brasil..
- Ortega, F.; Bacaloglu, R.; McKenzie, D. C. C.; Bunton, C. A.; Nicoli, D. F. (1990), Static Dynamic light scattering study of strongly interacting micelles: hypernetted chain vs dilute gas approximation, *J. Phys. Chem.*, **94**, 501.
- Pattison, F. L. M.; Stothers, J. B.; Woolford, R. G. (1956), Anodic Syntheses involving ω -monohalocarboxylic acids, *J. Am. Chem.Soc.*, **78**, 2255.
- Pramauro, E.; Pelizzetti, E. (1996), Surfactants in Analytical Chemistry - Applications of Organized Amphiphilic Media. Elsevier: Amsterdam, 323-392.
- Quina, F. H.; Chaimovich, H. (1979), Ion-exchange in micellar solutions. 1. Conceptual-framework for ion-exchange in micellar solutions, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1844-1850.
- Quina, F. H.; Politi, M. J.; Cuccovia, I. M.; Martins-Franchetti, S. M.; Chaimovich, H. (1982), "*Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects*", K. L. Mittal & E. J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, **2**, 1125-1136.

- Ranganathan, R.; Okano, L. T.; Yihwa, C.; Alonso, E. O.; Quina, F. H. (1999), Salt effects on the dynamics of incorporation of coins into micelles, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 1977-1981.
- Ranganathan, R.; Okano, L. T.; Yihwa, C.; Quina, F. H. (1999). Growth of cetyltrimethylammonium chloride and acetate micelles with counterion concentration, *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 238-242.
- Romsted, L. S. (1984), "*Surfactants in Solution*", K. L. Mittal e B. Lindman. Eds., Plenum Press, New York, **2**, 1015.
- Schales O.; Schales, S. S. (1941), A simple and accurate method for the determination of chloride in biological fluids, *J. Biol. Chem.*, **140**, 879.
- Soldi, V. (1987), Correlação entre estrutura e propriedades catalíticas de polieletrólitos anfifílicos do tipo ioneno, *Tese de Doutorado*, IQ-USP, São Paulo.
- Soldi, V.; Erismann, N. M.; Quina, F. H. (1987), Structural and catalytic properties of amphiphilic polyelectrolytes, *Atual. Fisico-Química Orgânica - 1985*, 208-220.
- Soldi, V.; Erismann, N. M.; Quina, F. H. (1988), Micelle-mimetic ionene polyelectrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5137-5143.
- Suzuki, Y.; Quina, F. H.; Ullah, I.; Braun, J. M.; Culha, M.; Hinze, W. L., (1998) Characterization of Micelle-Mimetic Ionene Polyelectrolyte-Silica Gel Stationary Phases for Chromatographic Separations, *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.*, **215**, 087-IEC. Part 1.
- Tachiya, M. (1987), "*Kinetics of non homogeneous processes*", G. R. Freeman, ed Wiley, New York, 575.

Wiberg, K. B., Lampmann, G. M. (1966), Conformation equilibration among 1,3-dihalocyclobutanes, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4432.

Yihwa, C., Okano, L. T., & Quina, F. H. (1997), Estudo da Dinâmica da Interação de Íons em Micelas Catiônicas por Supressão de Fluorescência, trabalho apresentado na Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG.