

## 5

### Interação entre complexos de cobre(II) de norfloxacinina e surfactantes

Os complexos de cobre(II) de norfloxacinina têm ampliado a eficácia desse medicamento, além de apresentarem atividade citotóxica e antiparasitária (Turel, 2002). Para tornar esse complexo mais estável é bastante comum o uso de coligantes como a fenantrolina, dentre muitos outros. Em geral, esses coligantes permitem que o cobre faça uma ligação planar entre a norfloxacinina e o coligante. Frequentemente esses coligantes têm um caráter apolar.

A Figura 5.1 abaixo mostra que a fenantrolina ( $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) não é solúvel em solução aquosa (tampão universal pH 7,4), entretanto torna-se solúvel quando em presença de surfactantes (SDS e CTAB) ou na presença da mesma concentração de  $\text{CuCl}_2$ , indicando que a associação entre o cobre e a fenantrolina é intensa e o conjunto tem um caráter polar.



Figura 5.1. Fenantrolina em solução aquosa ( $0,1 \text{ mM}$  em tampão universal pH 7,4) e em presença de  $\text{CuCl}_2$ , SDS e CTAB respectivamente da esquerda para a direita.

## 5.1

### Interação dos complexos de cobre com SDS em pH 7,4

Nessa seção estuda-se a interação dos complexos  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NX})]$  ( $\text{CuNX}$ ),  $[\text{CuCl}_2(\text{py})(\text{NX})]$  (CPN),  $[\text{CuCl}_2(\text{bipy})(\text{NX})]$  (CBN) e  $[\text{CuCl}_2(\text{fen})(\text{NX})]$  (CFN) (Figura 3.4) com o surfactante SDS. Nesse estudo utilizaremos apenas o pH fisiológico 7,4. Os resultados são comparados com os do Cap. 4, da interação entre NX e SDS.

#### 5.1.1 Interação de $\text{CuNX}$ com SDS

Os espectros de absorção do complexo  $\text{CuNX}$  em presença de concentrações crescentes de SDS são muito parecidos com os da NX livre. No entanto não parece haver pontos isobásticos em toda a faixa de concentração de SDS (Fig 5.2).

Os espectros de emissão de fluorescência do complexo  $\text{CuNX}$  (Fig. 5.3) em concentrações crescentes de SDS apresentam uma fase inicial de redução do pico em 407 nm com deslocamento para 426 nm, para concentrações de até 2,5  $\text{mmol.L}^{-1}$ , seguida de outra fase em que há um aumento considerável do rendimento quântico (quase o dobro), com leve deslocamento batocrômico (de 426 para 429 nm) e com um ponto isoemissivo em 387 nm. Esta segunda fase satura em concentrações de SDS da ordem de 20  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

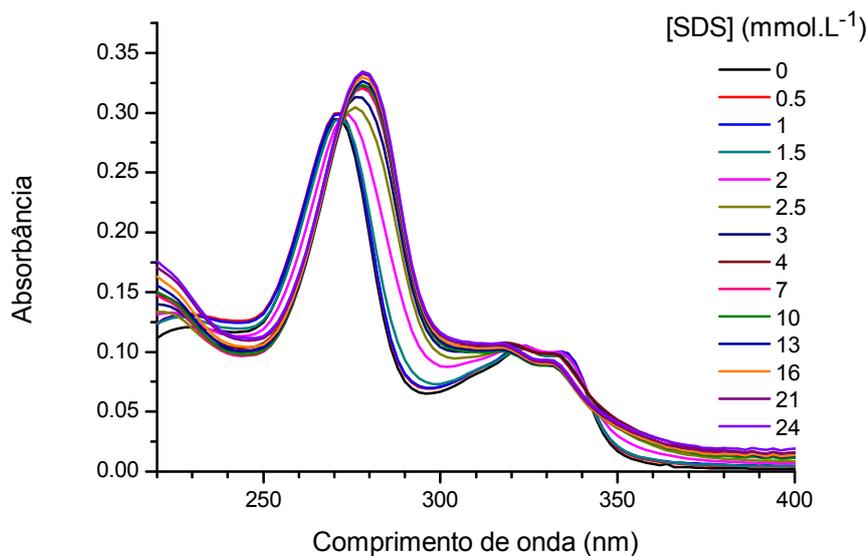


Figura 5.2. Espectro de absorção de CuNX em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito da titulação com SDS. Concentração da NX:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

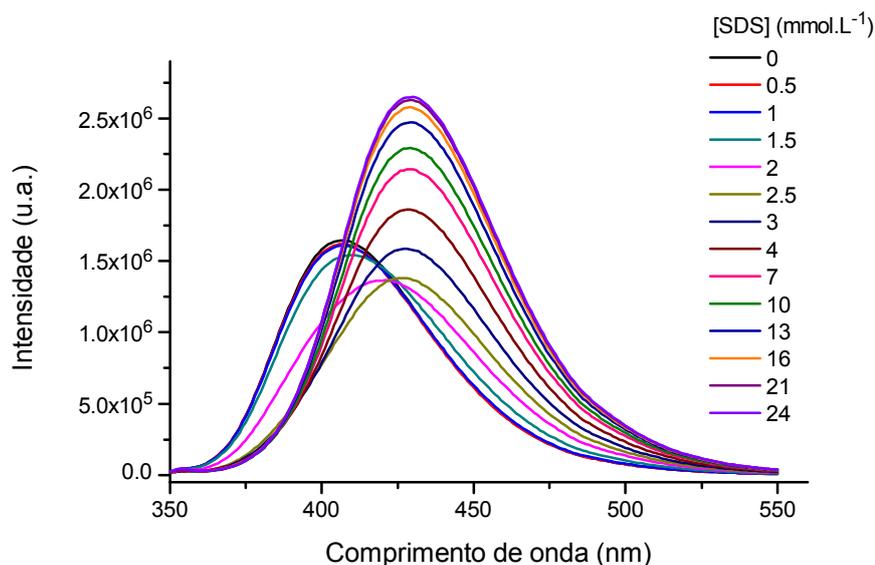


Figura 5.3. Espectros de emissão do complexo CuNX em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito de titulação com SDS. Concentração da NX:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 318 \text{ nm}$ .

É possível interpretar os resultados de titulação com SDS como decorrentes de interações com dois tipos distintos de estruturas, uma a baixas concentrações de SDS, que corresponde às interações com monômeros de SDS, e que reduz significativamente o rendimento quântico (diferentemente de NX), e outra que ocorre em concentrações superiores a  $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ , correspondendo às interações

com micelas, que provoca um grande aumento da fluorescência, como também ocorreu com a NX livre.

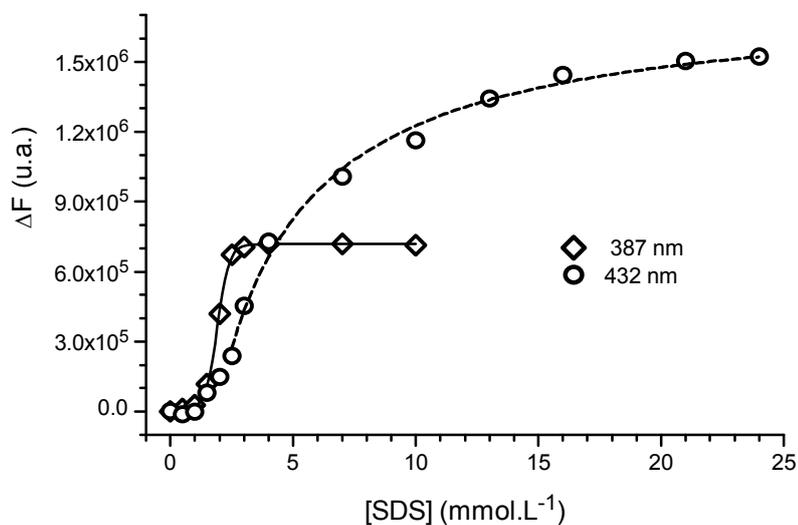


Figura 5.4. Variação da fluorescência da NX em 387 nm e 432 nm, em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) como função da concentração de SDS.

Foi analisada a variação da fluorescência provocada pelo aumento na concentração de SDS (Fig. 5.4). Foram selecionadas emissões em dois comprimentos de onda, característicos de cada uma das fases. O primeiro em 387 nm, característico da primeira fase, pois a emissão não varia em concentrações de SDS acima da CMC, visto que é um ponto isoemissivo na segunda fase. O ajuste, nessa fase, foi realizado através da equação de Boltzmann (Eq. 3.2, curva contínua) e a CMC encontrada foi de  $(1,81 \pm 0,02) \text{ mmol.L}^{-1}$ .

Já a variação da fluorescência em 432 nm é característica da interação com micelas de SDS. A variação nesse comprimento de onda como função da concentração de SDS foi ajustada através do modelo de dois estados tomando apenas os pontos acima da CMC (Eq. 3.1, curva tracejada). Como dito anteriormente, esse modelo somente prevê interações com micelas, portanto, pontos abaixo de  $\sim 2 \text{ mmol.L}^{-1}$  não foram utilizados para o ajuste. A CMC encontrada foi a mesma prevista pelo modelo de Boltzmann para os pontos em 378 nm, igual a  $(1,8 \pm 0,1) \text{ mmol.L}^{-1}$  e a constante de associação foi de  $K_b = (0,28 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ . Observa-se que esse valor é uma ordem de grandeza menor que o da associação da NX com micelas de SDS em pH 7,4.

O decaimento da fluorescência em função da concentração de SDS também foi investigado (Fig. 5.5) e, através de análise global, foram encontrados dois tempos de vida capazes de ajustar todas as curvas (desprezando os pontos abaixo de 100 fótons), 1,2 e 3,0 ns. Observa-se que o tempo de vida mais longo, em micelas de SDS, foi um pouco maior do que o da NX livre (2,75 ns, ver Fig. 4.10).

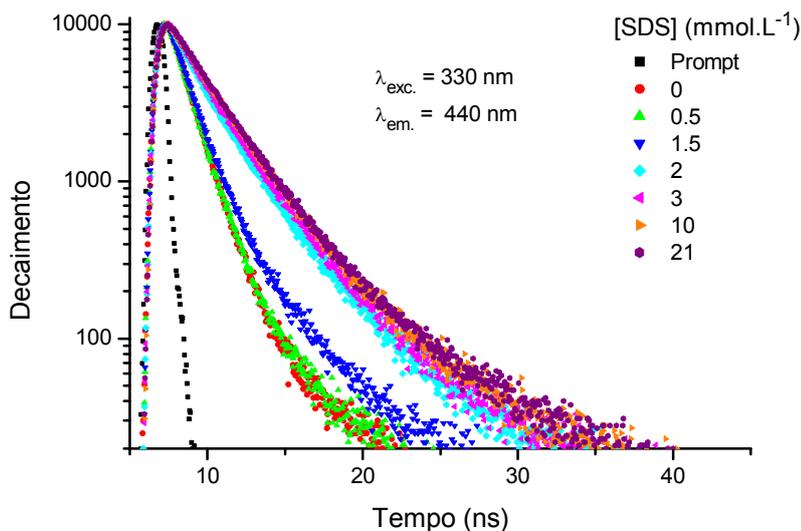


Figura 5.5. Efeito da titulação com SDS no decaimento de fluorescência do complexo CuNX (tampão universal pH 7,4) em 440 nm. Concentração de CuNX:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{emissão}} = 440 \text{ nm}$

As contribuições relativas dos tempos de vida foram analisadas em função da concentração de SDS (Fig. 5.6). Os pontos foram ajustados através da equação de Boltzmann que, novamente, permitiu encontrar uma CMC de  $(1,91 \pm 0,01) \text{ mmol.L}^{-1}$ . Ou seja, as diferentes técnicas estão apontando que a CMC do SDS interagindo com o complexo CuNX é ao redor de  $1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Esse valor é menor do que o encontrado no Cap. 4 para SDS com a NX livre (CMC =  $2,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Conclui-se que o complexo CuNX é mais eficiente do que a NX livre para blindar a repulsão eletrostática entre as cabeças polares de SDS, reduzindo a CMC.

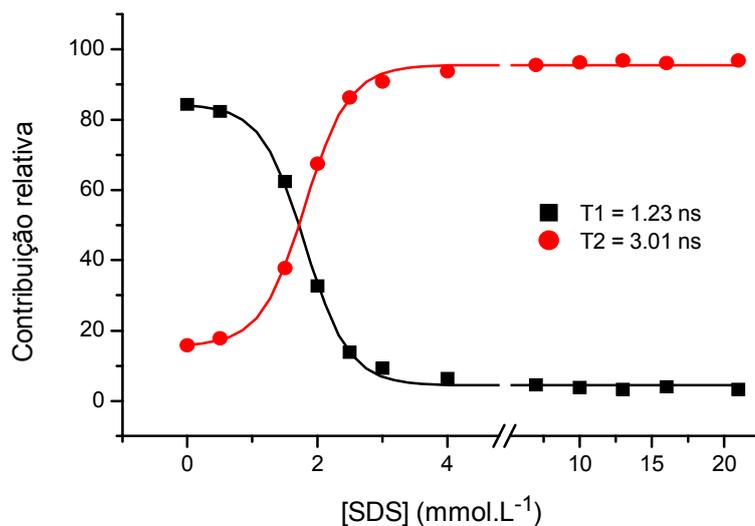


Figura 5.6. Efeito da titulação com SDS nas contribuições relativas dos tempos de vida do complexo CuNX (tampão universal pH 7,4) em 440 nm. Concentração do complexo CuNX:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$

### 5.1.2 Interação de CPN com SDS

Os espectros de absorção do complexo CPN em concentrações crescentes de SDS (Fig. 5.7) são praticamente indistinguíveis dos da associação NX-SDS (ver Fig. 4.6).

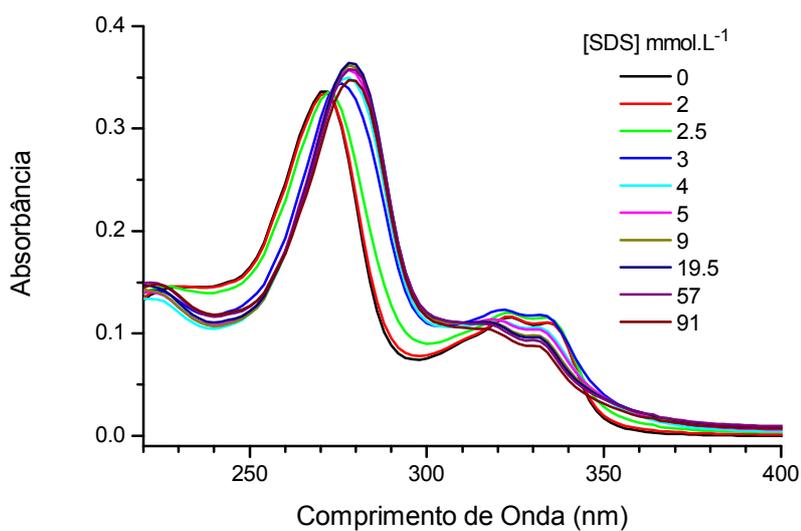


Figura 5.7. Espectros de absorção do complexo CPN em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito da titulação com SDS. Concentração do CPN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

As variações nos espectros de emissão de CPN também apresentam duas fases distintas (Fig. 5.8), correspondentes a interações com os monômeros de SDS e com as micelas. Em baixas concentrações de SDS temos uma redução da fluorescência. O aumento na concentração de SDS provoca um deslocamento para o vermelho e depois um significativo aumento no rendimento quântico. O pico de emissão de CPN na fase micelar é em 432 nm, o mesmo que para a NX na mesma condição. No entanto, a fase de interação pré-micelar do CPN com SDS é bastante diferente do da NX livre, pois nessa fase há uma diminuição maior do rendimento quântico (comparar com a Fig. 4.7).

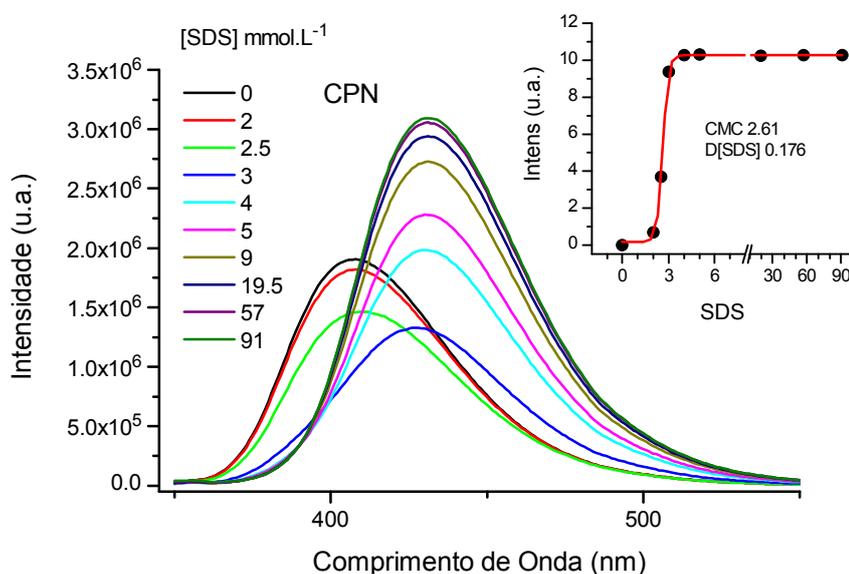


Figura 5.8. Espectros de emissão de fluorescência do complexo CPN em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito da titulação com SDS. Concentração do CPN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 318 \text{ nm}$ . Inserção: variação da fluorescência em 390 nm com [SDS]. A curva contínua é resultado do ajuste com a Eq. de Boltzmann.

A inserção na Fig. 5.8 mostra a variação de fluorescência em 390 nm. O ajuste da curva pela equação de Boltzmann forneceu uma  $\text{CMC} = (2,60 \pm 0,01) \text{ mmol.L}^{-1}$ , muito parecida com a de SDS/NX ( $2,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ ).

Usando a variação de fluorescência em 432 nm (Fig. 5.9) e considerando o modelo de dois estados para ligação a micelas de SDS, foi possível calcular a constante de associação. O valor encontrado foi de  $K_b = (0,57 \pm 0,03) \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ . Essa constante foi quase três vezes menor do que a de NX livre ( $1,68 \pm 0,04) \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ . Isso sugere que não é a NX dissociada do  $\text{Cu}^{2+}$  que se associa à micela. No entanto, não conseguimos explicar porque o cobre não suprime a fluorescência da NX, se está fazendo parte do complexo.

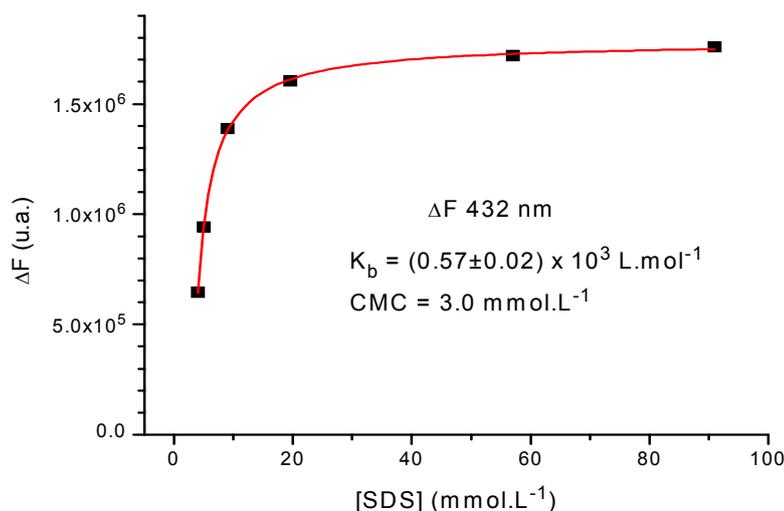


Figura 5.9. Efeito da titulação com SDS na emissão do CPN (tampão universal pH 7,4) em 432 nm. Concentração do CPN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 318 \text{ nm}$ .

A Fig. 5.10 apresenta os decaimentos da fluorescência de CPN para diferentes concentrações de SDS.

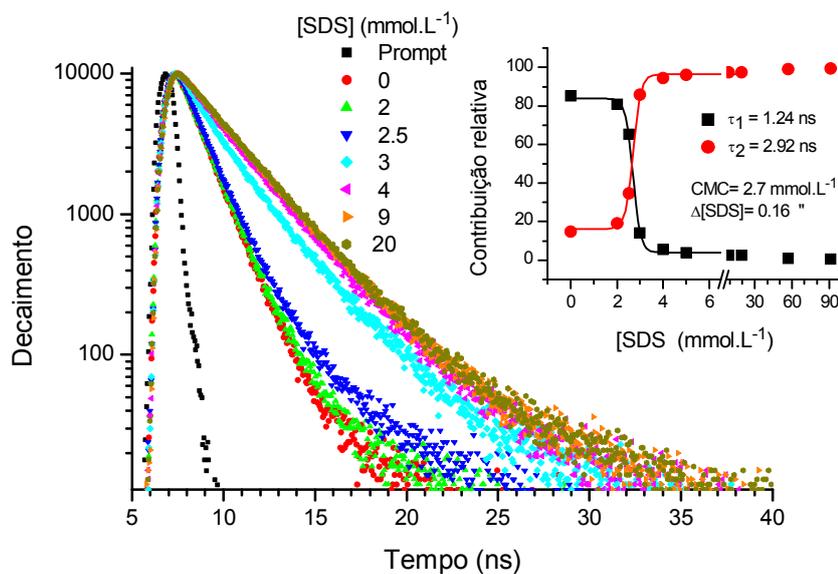


Figura 5.10. Efeito da titulação com SDS no decaimento da fluorescência do complexo CPN (tampão universal pH 7,4) em 440 nm. Concentração do CPN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ . Inserção: Contribuições relativas dos tempos de vida em 440 nm em função da concentração de SDS.

A análise global possibilitou encontrar dois tempos de vida capazes de ajustar todas as curvas, sendo  $\tau_1 = 1,24 \text{ ns}$  e  $\tau_2 = 2,92 \text{ ns}$ . É interessante observar que o primeiro tempo de vida é o mesmo da NX livre em solução pH 7,4. O gráfico das contribuições relativas versus concentração de SDS é apresentado na

inserção da Fig. 5.10 e os pontos foram ajustados pela equação de Boltzmann, sendo  $CMC = (2,70 \pm 0,02) \text{ mmol.L}^{-1}$ .

### 5.1.3 Interação de CBN com SDS

O espectro de absorção do complexo CBN (Fig. 5.11) é bem diferente do da NX livre, porque a 2,2'-bipiridina (bipy) absorve luz na mesma faixa de comprimentos de onda, de maneira que é visto o efeito aditivo dos espectros da NX e da bipiridina.

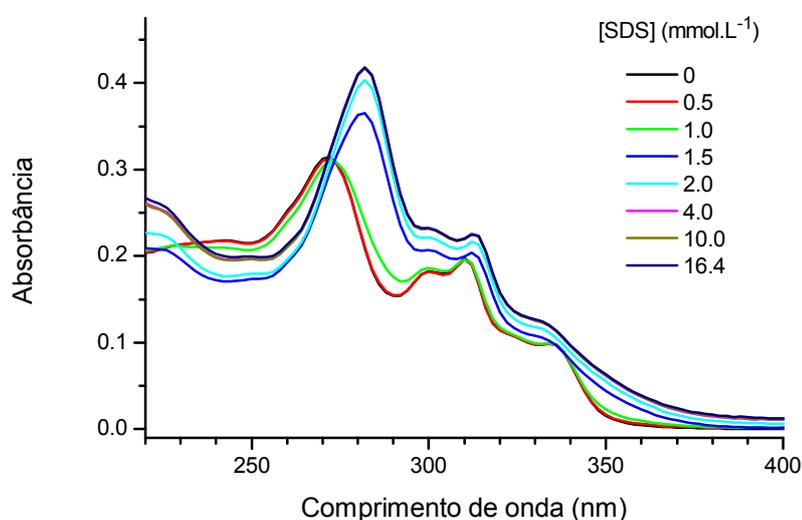


Figura 5.11. Espectro de absorção do complexo CBN em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito da titulação de SDS. Concentração do CBN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Os espectros de absorção do complexo CBN titulado com SDS não apresentam pontos isobécticos e apresentam uma mudança súbita quando a concentração de SDS chega a  $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ , o que se dá por conta da formação de micelas.

A fluorescência do complexo CBN (Fig.5.12) é muito sensível à presença de SDS que, nitidamente, provoca uma forte redução no rendimento quântico. Em concentrações crescentes de SDS, o pico de emissão sofre uma forte redução e, no final da transição, um deslocamento para o vermelho passando de  $407 \text{ nm}$  a  $432 \text{ nm}$ . Esse comportamento é muito diferente do da NX livre titulada com SDS (Fig. 4.7), que apresenta deslocamento batocrômico, mas há aumento do rendimento quântico.

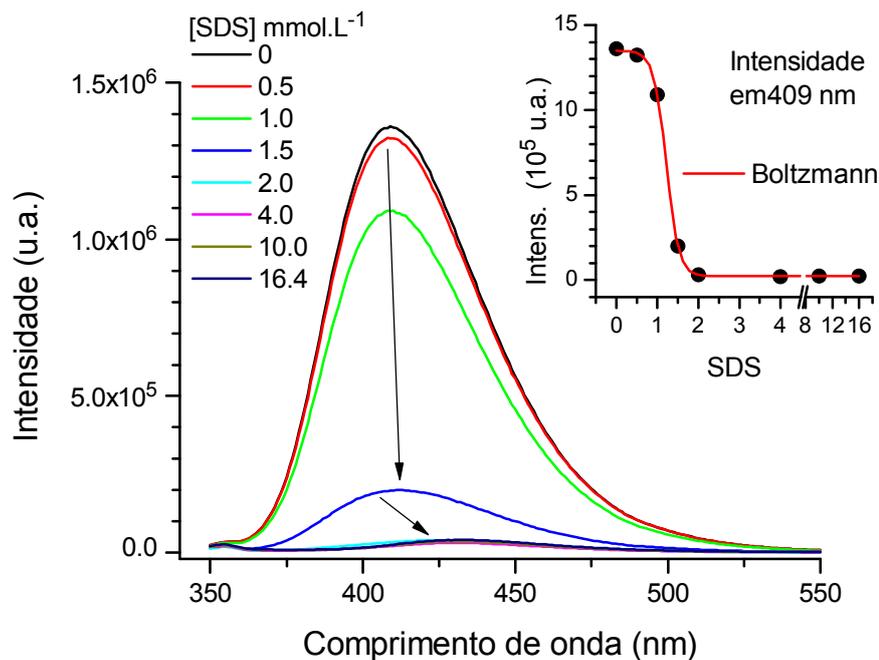


Figura 5.12. Espectros de emissão do complexo CBN em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito da titulação de SDS. Concentração do CBN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 318 \text{ nm}$ . Inserção: Gráfico da intensidade de emissão em 409 nm em função de [SDS]. A linha contínua é o resultado do ajuste com a equação de Boltzmann, CMC =  $1.21 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

É importante notar a diferença de comportamento da fluorescência do complexo CBN em relação a CuNX e CPN na interação com micelas de SDS. Enquanto há um aumento da fluorescência de CuNX e CPN em presença de micelas de SDS, como se os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  ficassem fora da micela, não conseguindo provocar supressão da fluorescência da NX, no caso de CBN há uma forte supressão da fluorescência.

A interpretação desse resultado está, provavelmente, associada à supressão da fluorescência da NX pelo cobre no complexo misto. Na ausência de micelas, o complexo CBN estaria dissociado em concentrações da ordem de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (cobre-bipy dissociado de NX) já que cobre-bipy não é capaz de suprimir a fluorescência da NX. A interação de cobre-bipy e NX com micelas de SDS provoca supressão total da fluorescência de NX, sugerindo que o íon cobre estaria muito próximo da NX. Micelas de SDS parecem, portanto, facilitar a formação do complexo CBN.

Conclui-se que o complexo CBN em micelas de SDS não é fluorescente. É interessante lembrar que o pico de emissão de NX em micelas de SDS (Cap. 4) é justamente em 432 nm. Uma pequena parcela de NX dissociada do complexo

seria então responsável pela pequena contribuição à fluorescência em concentrações de SDS acima de  $2 \text{ mmol.L}^{-1}$  (ver Fig. 5.12).

O decaimento da fluorescência (Fig. 5.13) mostra que o tempo de vida aumenta quando o complexo CBN interage com SDS. Também foi possível realizar uma análise global e foram encontrados dois tempos de vida que ajustaram todas as curvas, cujas contribuições são mostradas na inserção da Fig. 5.13. O ajuste das contribuições relativas em função da concentração de SDS foi realizado através da equação de Boltzmann e foi encontrada uma CMC =  $(1,77 \pm 0,02) \text{ mmol.L}^{-1}$ , o que está de acordo com a premissa inicial de que a variação brusca nos espectros ópticos é causada pela formação de micelas.

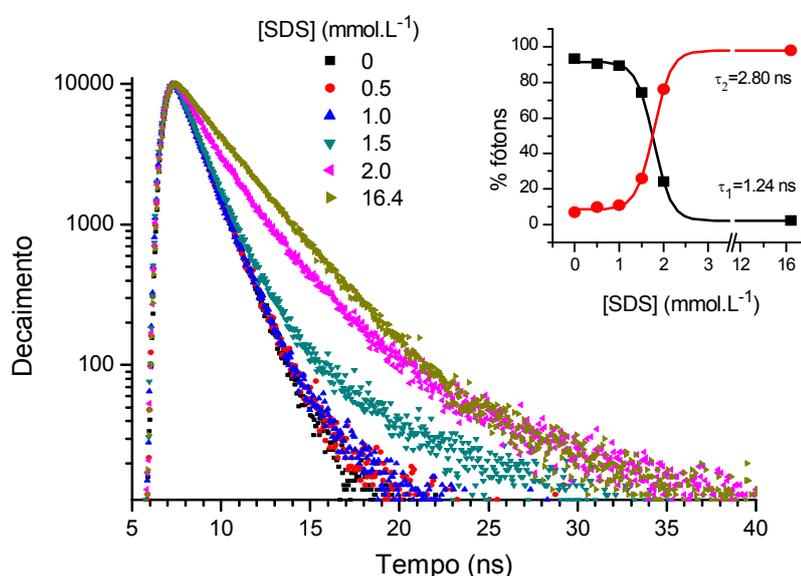


Figura 5.13. Efeito da titulação com SDS no decaimento da fluorescência do complexo CBN (tampão universal pH 7,4). Concentração do CBN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{emissão}} = 440 \text{ nm}$ . Inserção: contribuição relativa de cada tempo de vida em função da concentração de SDS.

É importante observar que os tempos de vida encontrados foram os mesmos que da NX livre e em fase micelar ( $\tau_1 = 1,24 \text{ ns}$   $\tau_2 = 2,80 \text{ ns}$ ). Isso corrobora que está havendo uma dissociação do complexo CBN em meio aquoso, em concentrações de SDS abaixo da CMC. Já em concentrações acima da CMC, o pico emissão em  $432 \text{ nm}$  e o tempo de vida de  $2,8 \text{ ns}$  mostram que a emissão é devida apenas à pequena fração de NX que se encontra dentro da micela dissociada do complexo. O complexo CBN dentro da micela não contribui para o decaimento, já que não é fluorescente.

### 5.1.4 Interação de CFN com SDS

Os espectros de absorção do complexo CFN em concentrações crescentes de SDS são apresentados na Fig. 5.14. Como a 1,10-fenantrolina (fen) também absorve nessa faixa de comprimentos de onda, os espectros aparecem como superposição da absorção da NX e da fen.

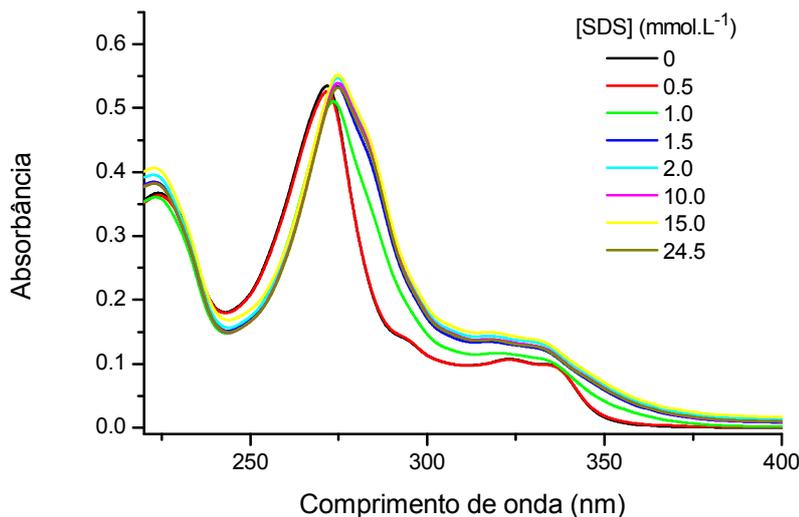


Figura 5.14. Espectro de absorção do complexo CFN em tampão universal pH 7,4 e o efeito da titulação de SDS. Concentração do CFN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Como ocorre com CBN, a fluorescência do complexo CFN também é muito sensível à titulação com SDS, que provoca uma forte redução no pico de 407 nm (Fig.5.15). A emissão fica praticamente nula já com  $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  de SDS.

Como o espectro de fluorescência do complexo CFN é similar ao espectro da NX livre, infere-se que em solução aquosa há uma dissociação do complexo, separando-se em NX e cobre-fen, pois caso houvesse uma separação entre a fen e o cobre haveria precipitação da mesma (Fig. 5.1). Como a interação com SDS provoca uma acentuada redução da fluorescência, conclui-se que na presença de micelas os íons  $\text{Cu}^{2+}$  suprimem a fluorescência da NX, sugerindo que o complexo volta a se formar.

Já em concentrações crescentes de SDS, acima da CMC, ocorre um pequeno aumento de emissão deslocada para o vermelho, em 432 nm. É interessante notar que esse é justamente o pico de emissão da NX em micelas de SDS. Isso sugere que parte dos ligantes NX se dissocia do complexo dentro da micela quando a

concentração de SDS aumenta muito. Percebe-se que o espectro de CFN é bem parecido com o de CBN durante a titulação com SDS. No entanto, CFN parece ser mais propenso à dissociação dentro das micelas. Mas é importante frisar que esse efeito de dissociação é pequeno.

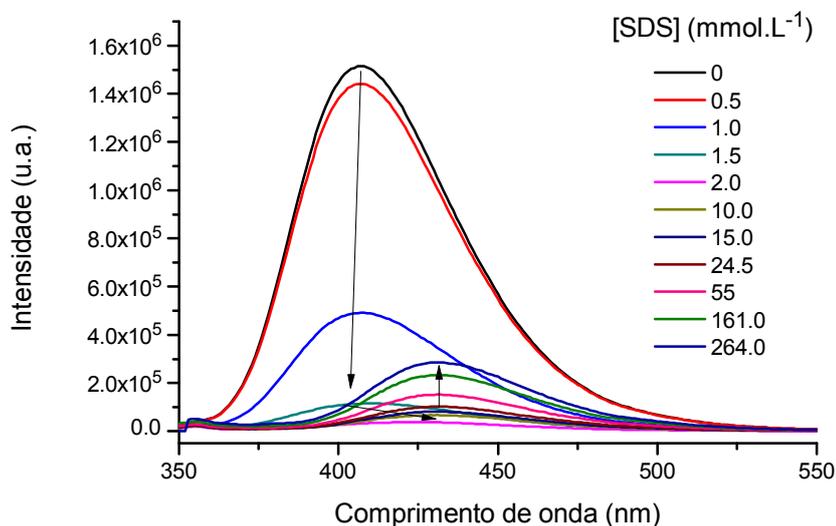


Figura 5.15. Espectro de emissão do complexo CFN em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e o efeito da titulação de SDS. Concentração do CPN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 318 \text{ nm}$ .

Os tempos de vida (Fig. 5.16) encontrados também sustentam a hipótese de que o complexo se encontra dissociado em água e que o meio micelar propicia a formação do complexo misto. De fato,  $\tau_1 = 1,24 \text{ ns}$  e  $\tau_2 = 2,80 \text{ ns}$  são iguais aos tempos da vida da NX em solução aquosa e na fase micelar, respectivamente. O conjunto CFN-SDS não é fluorescente, logo não está sendo observado e o tempo  $\tau_2$  é a contribuição da NX dentro da micela, mas dissociada do complexo.

A Tabela 5.1 mostra os tempos de vida da NX e de seus complexos mistos na ausência e em condições saturantes de SDS, assim como as constantes de associação às micelas.

Como verificado anteriormente, a CMC encontrada foi igual a  $(1,20 \pm 0,03) \text{ mmol.L}^{-1}$ . Possivelmente as micelas de SDS são um ambiente favorável para a associação da NX com o complexo de cobre-fen, que formam um complexo misto não fluorescente. Nesse caso, a variação no tempo de vida se deve à fluorescência monitorada, ou seja, das poucas moléculas de NX que estão dissociadas de cobre-fenantrolina nas micelas. Tal hipótese é sustentada pelo tempo de vida encontrado  $\tau_2 = 2,80 \text{ ns}$ , o mesmo da NX nas micelas de SDS.

Conclui-se que no caso de um dos ligantes do complexo misto ser bastante hidrofóbico, uma interface hidrofóbica-hidrofílica contribui para a re-associação do complexo misto.

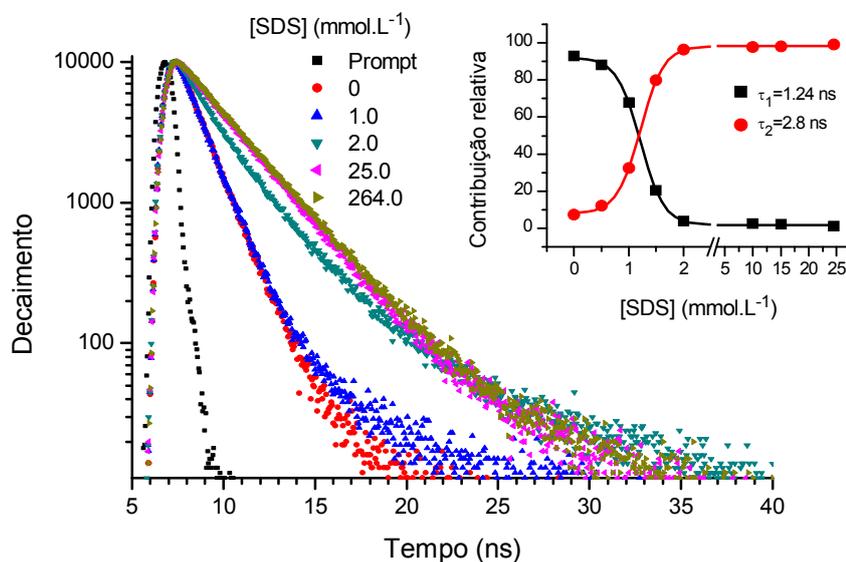


Figura 5.16. Efeito da titulação com SDS no decaimento da fluorescência em 440 nm do complexo CFN (tampão universal pH 7,4). Concentração do CFN:  $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ . Inserção: Contribuição relativa dos tempos de vida em 440 nm do complexo CFN em função da concentração de SDS.

Tabela 1.

	CMC (SDS) ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$K_b$ ( $10^3 \text{L.mol}^{-1}$ )
NX	$2,5 \pm 0,1$	1,24	2,80	$1,68 \pm 0,04$
CuNX	$1,81 \pm 0,02$	1,24	3,01	$0,24 \pm 0,03$
CPN	$2,60 \pm 0,01$	1,24	2,92	$0,44 \pm 0,03$
CBN	$1,77 \pm 0,02$	1,24	2,80*	
CFN	$1,15 \pm 0,03$	1,24	2,80*	

## 5.2

### Interação dos complexos de cobre com CTAB em pH 7,4

Nessa seção estuda-se a interação dos complexos CuNX e CPN com micelas de CTAB. Como na seção anterior, utilizaremos apenas o pH 7,4. Os resultados são comparados com os do Cap. 4 de interação entre CTAB e NX.

### 5.2.1 Interação de CuNX com micelas de CTAB

Os espectros de absorção de CuNX em diferentes concentrações de CTAB são apresentados na Fig 5.17, corrigidos pela diluição e depois subtraídos do espalhamento provocado pelo surfactante (observou-se que tal espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento de onda). A titulação com CTAB quase não alterou o espectro de absorção. Há uma grande absorção para comprimentos de onda menores que 250 nm, entretanto esse fato se deve exclusivamente ao CTAB e não a uma possível interação entre o complexo CuNX e as micelas de CTAB.

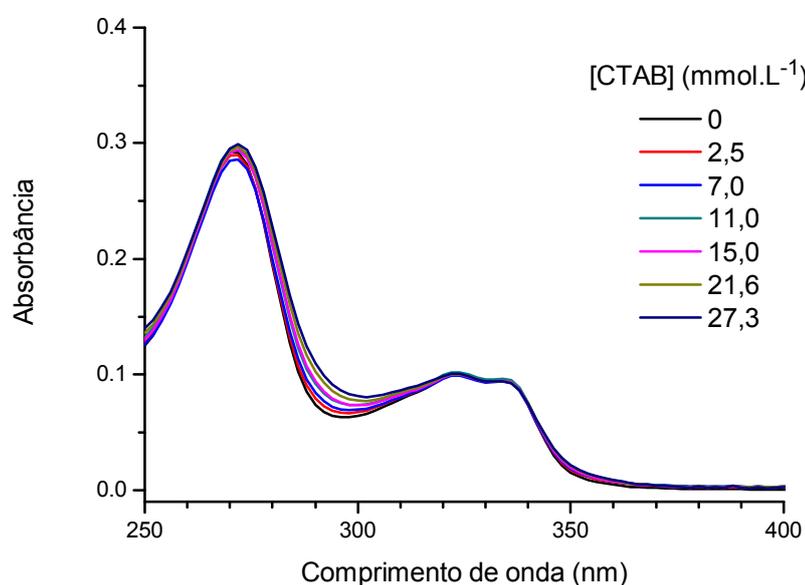


Figura 5.17. Espectro de absorção de CuNX em solução aquosa (tampão universal pH 7,4) e efeito da titulação com CTAB.

Os espectros de fluorescência de CuNX titulado com CTAB (Fig. 5.18) são muito similares ao espectro da NX nas mesmas condições (Capítulo 4 seção 4.2.2), sendo observada uma redução na fluorescência. Essa similaridade entre os espectros ópticos sugere que nessa concentração ( $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) há uma dissociação do complexo e, portanto, o que se está vendo é simplesmente a interação entre a NX e as micelas de CTAB. Ademais, a supressão de fluorescência foi estudada através do gráfico de Stern-Volmer e foi obtida uma constante de Stern-Volmer  $K_{SV} = (8,6 \pm 0,4) \text{ L.mol}^{-1}$ . É importante atentar que a constante de Stern-Volmer encontrada é 1,4 vezes maior que na titulação da NX livre (4.2.2). Como

anteriormente, a interação com as micelas de CTAB não foi capaz de alterar o tempo de vida da NX (Fig. 5.19), sugerindo que a supressão não é dinâmica, mas de outra natureza.

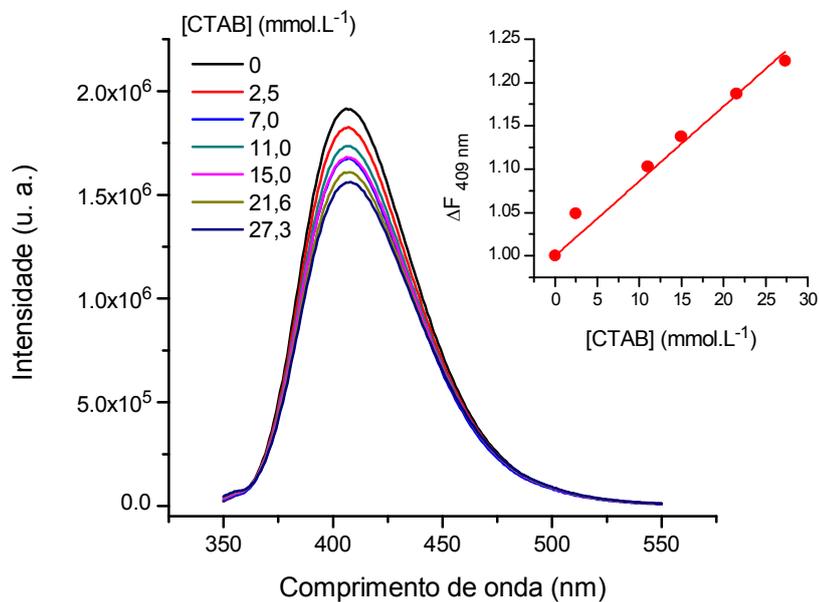


Figura 5.18. Espectro de fluorescência do complexo CuNX em tampão universal pH 7,4 e o efeito da titulação com CTAB. Inserção: gráfico de Stern-Volmer.  $\lambda = 409$  nm.

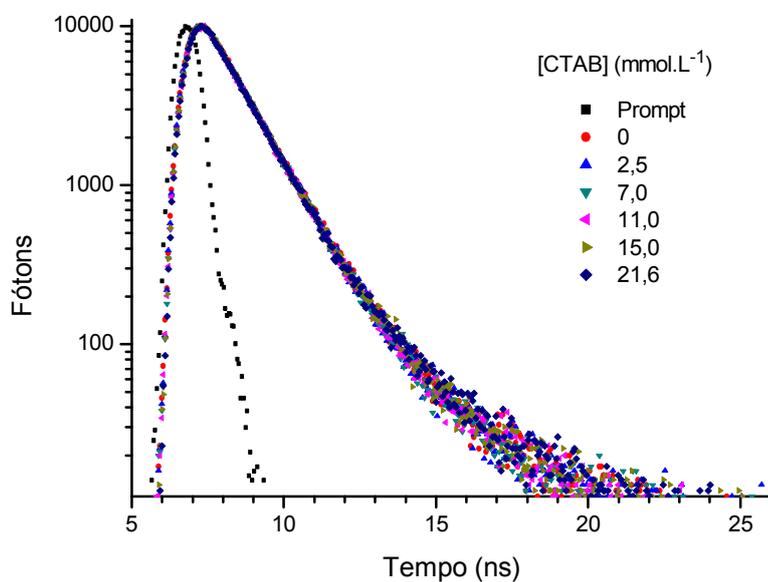


Figura 5.19. Decaimento da fluorescência do complexo CuNX em tampão universal pH 7,4 e o efeito da titulação com CTAB.  $\lambda_{exc} = 330$  nm,  $\lambda_{emissão} = 409$  nm.

### 5.2.2 Interação de CPN com micelas de CTAB

Os espectros de absorção de CPN em concentrações crescentes de CTAB (Fig. 5.20) foram corrigidos pela diluição e posteriormente pelo espalhamento. A titulação com CTAB provocou uma diminuição nos picos de absorção (regiões de 250 a 272 nm e 298 a 342 nm).

A crescente concentração de CTAB provoca uma diminuição na emissão da fluorescência (Fig. 5.21) sem deslocamento do pico. No entanto é importante perceber que esse efeito é mais intenso que na titulação da NX ou do complexo CuNX com CTAB. A relação de Stern-Volmer possibilitou obter uma constante de associação,  $K_{SV} = (22,9 \pm 0,7) \text{ L.mol}^{-1}$ , sendo este valor 3,8 vezes maior que a constante de associação da NX com as micelas de CTAB e 2,8 vezes maior que a constante de associação entre o complexo CuNX e CTAB. Tudo indica que, em solução aquosa, há uma dissociação do complexo misto. Provavelmente, a interação destes com micelas de CTAB aumenta a probabilidade de formação do complexo misto CPN.

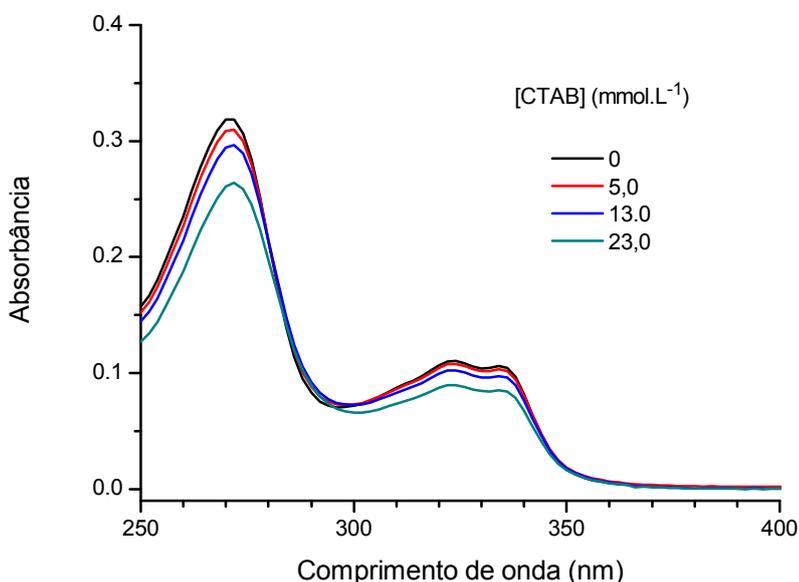


Figura 5.20. Espectro de absorção do complexo CPN em tampão universal pH 7,4 e o efeito da titulação com CTAB.

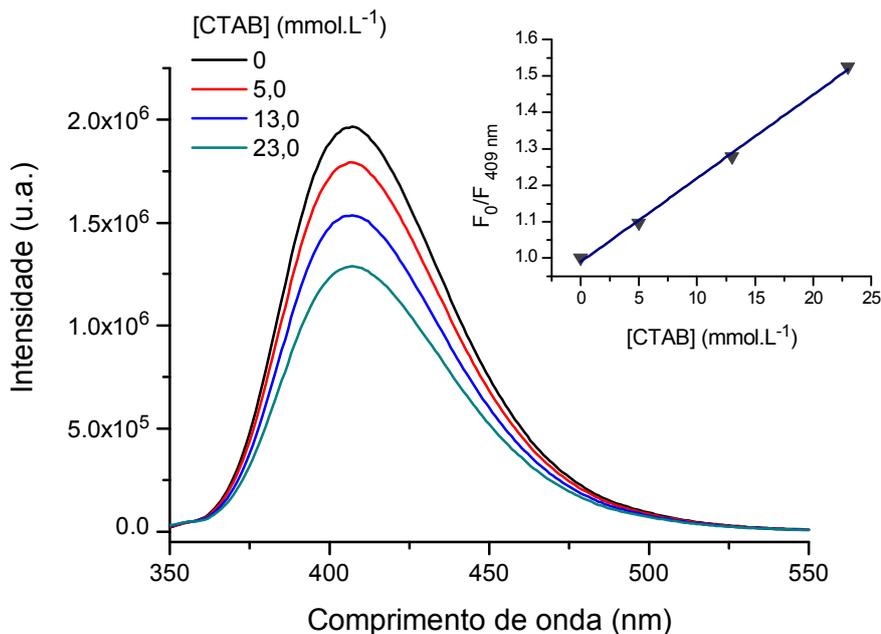


Figura 5.21. Espectro de fluorescência do complexo CPN em tampão universal pH 7,4 e o efeito da titulação com CTAB.  $\lambda_{\text{excitação}} = 318 \text{ nm}$ . Inserção: Gráfico de Stern-Volmer.

A interação entre CPN e CTAB não provocou mudança no tempo de vida (Fig. 5.22), sugerindo supressão estática característica de formação de complexo. Mas a associação é muito fraca. A interação da NX com micelas de CTAB já reduz a fluorescência, talvez pela presença de Br. A reassociação de NX com o complexo pode provocar uma supressão adicional.

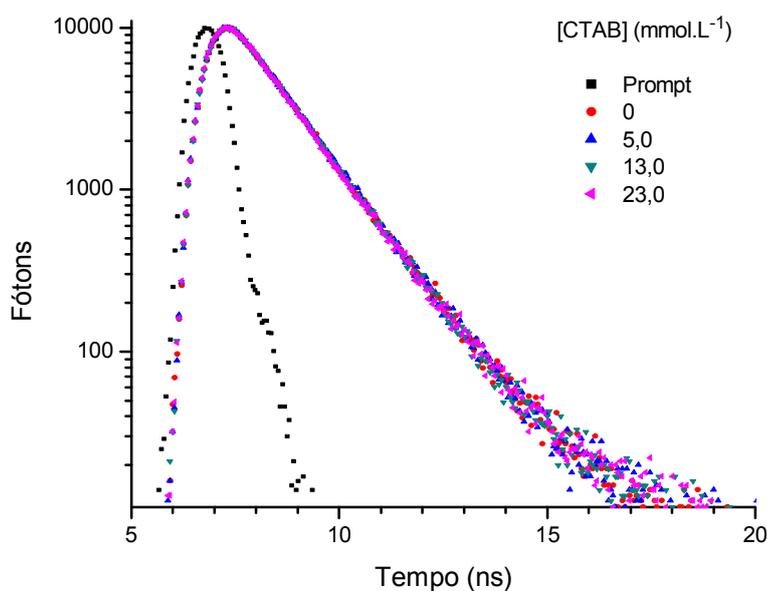


Figura 5.22. Decaimento da fluorescência do complexo CPN e o efeito da titulação com CTAB.  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissão}} = 409 \text{ nm}$ .