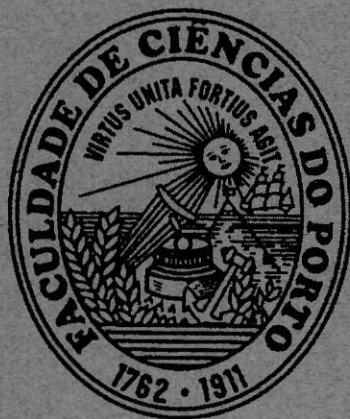


Ana Cristina da Silva Maia

*Síntese de Complexos de Ferro (II) contendo ligandos
2,2'-bipiridilo substituídos e cianetos*

Utilização como sondas de polaridade em solventes puros, solventes mistos
e em meios organizados



Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Maio 2000

Ana Cristina da Silva Maia

Síntese de Complexos de Ferro (II) contendo ligandos

2,2'-bipiridilo substituídos e cianetos

Utilização como sondas de polaridade em solventes puros, solventes mistos
e em meios organizados



*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Mestre em Química*

Departamento de Química

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Maio 2000

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências por me ter aceite como aluna de Mestrado.

À Doutora Paula Gameiro e à Doutora Eulália Pereira pela orientação, pelo apoio e pela disponibilidade que sempre demonstraram ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, por me ter aceite no seu grupo de investigação.

À Doutora Maria Clara Basto, o meu obrigado por estar sempre disponível para o esclarecimento das minhas dúvidas.

À Paula Garcia pelos conselhos, sugestões e sobretudo pelo grande apoio que me prestou durante este trabalho.

Às minhas colegas, Alice Oliveira, Ana Rosa Aires e Sandra Lourenço pelo apoio e amizade.

Ao João pelo grande incentivo que sempre me deu e pela paciência demonstrada durante este longo percurso.

Aos meus pais e irmãos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

À minha família que sempre demonstrou interesse pelos meus estudos.

À todos os meus amigos.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O objectivo principal deste trabalho foi a síntese e a utilização como sondas de solvatação de complexos inorgânicos do tipo $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$, em que LL é um ligando bidentado do tipo 2,2'-bipiridilo (bipy) substituído com uma ou duas cadeias alifáticas de comprimento variável.

Procedeu-se à síntese de três novos ligandos: 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo (C_5bipy), 4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo (C_4bipy) e 4,4'-dipentil-2,2'-bipiridilo ($\text{C}_5'\text{bipy}$) e os respectivos complexos de ferro (II). O balanço hidro-lipofílico dos complexos foi controlado através do tamanho e do número das cadeias alifáticas do ligando diimina. A caracterização dos ligandos sintetizados foi efectuada por ^1H RMN e por análise elementar e a dos complexos foi efectuada por ^1H RMN e por espectroscopia de massa.

Estes complexos demonstram uma forte dependência à natureza do solvente o que permite a sua utilização como indicadores da polaridade do solvente em diferentes meios. Neste trabalho, os complexos foram estudados em solventes puros, solventes mistos e em sistemas aquosos micelares.

Efectuou-se o estudo do comportamento solvatocrómico (espectroscopia UV-Vis) destes complexos numa larga gama de solventes de diferente polaridade, desde a água até ao n-hexano, e em solventes mistos do tipo água/ solventes hidroxílicos e água/ solventes não hidroxílicos. O deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção da banda de transferência de carga metal-ligando (TCML) de menor energia ($\lambda_{\text{máx.}}$) dos complexos foi analisado para cada solvente. A sensibilidade dos vários complexos foi comparada com a do complexo inorgânico solvatocrómico mais estudado, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, com os valores de E_T dos corantes de Reichardt e com o número aceitador de Gutmann (AN).

Finalmente, as propriedades espectroscópicas dos complexos sintetizados foram estudadas em meios micelares. O deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meios organizados (micelas) foi analisado e relacionado com as interacções electrostáticas ou hidrofóbicas. Neste estudo foram utilizados os seguintes surfactantes sintéticos: catiónicos, brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB), brometo de tetradeciltrimetilamónio (MTAB) e brometo de octadeciltrimetilamónio

(OTAB), ani3nico, dodecilsulfato de s3dio (SDS), e neutro, polietilenoglicol p-t-octilfenol (Triton X-100).

Estudos de dispers3o da luz foram tamb3m realizados visando a determina3o da concentra3o micelar cr3tica (cmc) de cada surfactante na presen3a do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

Abstract

The aim of this work was the synthesis and the utilization as probes of solvation of inorganics complexes of the type $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$, in which LL is a bidentate ligand of the 2,2'-bipyridyl type substituted with one or two alkyls chains of different lengths.

Three news ligands were synthesized: 4-metyl-4'-pentyl-2,2'-bipyridyl (C_5bipy), 4,4'-diisobutyl-2,2'-bipyridyl (C_4bipy) and 4,4'-dipentyl-2,2'-bipyridyl ($\text{C}_5'\text{bipy}$) and the respectives complexes. The hydro-lipophilic balance of the complexes was controlled by the size and number of the alkyl chains bound to 2,2'-bipyridyl. The ligands were characterized by ^1H NMR and elemental analysis, the complexes were characterized by ^1H NMR and FABS-MS.

This complexes are very dependent of the nature of solvents which permit their use as solvent polarity probes in different media. In this work, the complexes were studied in pure solvents, in mixed solvents and in organized media.

Study of solvatochromic behaviour (UV-Vis spectroscopy) of the complexes in several solvents, that will cover a wide internal of solvent polarity, from water to *n*-hexane, and in mixed solvents such water/acetone, water/methanol and water/acetonitrile was performed. The shift of wavelengths of maximum absorption for the lowest-energy charge-transfer band (TCML) of the complexes ($\lambda_{\text{m}\ddot{\text{a}}\text{x}}$) was analysed in each solvent. The solvente sensibility of the complexes was compared with most studied inorganic solvatochromic complex, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, with the Reichardt E_{T} parameter and with Gutmann's acceptor number (AN).

Finally, the complexes were studied in micellar solutions. In this study the synthetic surfactant used were: cationic, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), tetradeciltrimethylammonium bromide (MTAB) and octadeciltrimethylammonium bromide (MTAB), anionic, sodium dodecyl sulfate (SDS), and neutral polietilenoglycol p-t-octilphenol (Triton X-100).

The spectroscopic properties of the complexes were studied in micellar solutions and the changes in the $\lambda_{\text{m}\ddot{\text{a}}\text{x}}$ were analysed and correlated with electrostatic or hydrophobic interactions. Study of light-scattering was performed to determine the critical micelle concentration (cmc) of each surfactant in the presence of the complex $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

Résumé

L'objectif principal de ce travail a été la synthèse et l'utilisation comme sondes de solvatasion des complexes inorganiques du type $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$, en que LL est un ligand bidenté du type 2,2'-bipiridyle remplacé avec une ou deux chaîne d'hydrocarbures de longueur variable.

Trois nouveaux ligands: 4-méthyl-4'-pentyl-2,2'-bipiridyle (C_5bipy), 4,4'-diisobutyl-2,2'-bipiridyle (C_4bipy) and 4,4'-dipentyl-2,2'-bipiridyle ($\text{C}_5'\text{bipy}$) et les respectifs complexes de fer (II) ont été préparés. Le balance hydro-lipophile des complexes a été contrôlé par la grandeur et le nombre des chaînes d'hydrocarbures du ligand diimine.

La caractérisation des ligands préparés a été effectuée pour ^1H NMR et pour analyse élémentaire et celle des complexes a été effectuée pour ^1H NMR et pour spectroscopie de masse.

Ces complexes démontrent une forte dépendance à la nature du solvant qui permette l'utilisation comme indicateurs de la polarité du solvant dans différents moyens.

Dans ce travail les complexes ont été étudiés dans solvants purs, solvant mélangé et dans systèmes aqueux micellaires.

L'étude du comportement solvatochromique (spectroscopie UV-vis.) de ces complexes dans une large gamme des solvants de différentes polarités, de l'eau jusqu'à l'*n*-hexane, et dans solvants mélangés du type eau/ solvant hydroxilique et eau/ solvant non hydroxilique a été effectuée. Le déplacement du λ_{max} de la côté de transférence de charge métal-ligand (TCML) de énergie inférieure des complexes a été analysé pour chaque solvant. La sensibilité des complexes a été comparée avec la sensibilité du complexe inorganique solvatochromique plus étudié, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, avec les valeurs de E_T des colorants de Reichardt et avec le nombre accepteur de Gutmann (AN).

Finalement, l'étude dans systèmes micellaires a été effectuée. Dans cette étude ont été utilisés les suivants surfactifs synthétiques: cationiques, CTAB, MTAB et OTAB, anioniques, SDS et neutre, Triton X-100.

Les propriétés spectroscopiques des complexes ont été étudiés dans systèmes micellaires et le déplacement de λ_{max} a été analysé et rapporté avec les interactions électrostatique ou hydrophobique. L'étude de dispersion de la lumière a été aussi rapporté pour la détermination de la concentration micellaire critique (cmc) dans la présence du complexe $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

Índice

Agradecimentos	2
Resumo	3
Abstract	5
Résumé	6
Índice	7
Índice de Figuras	11
Índice de Tabelas	15
Lista de Abreviaturas e Símbolos	17
Prefácio	19
1. Introdução Teórica	21
1.1 Complexos de Ferro (II) com ligandos diiminas e cianetos	22
1.2 Propriedades de Solventes	25
1.2.1. Generalidades sobre Solventes	25
1.2.1.1. Classificação dos Solventes	25
1.2.1.2. Propriedades Físicas	27
1.2.1.3. Propriedades Químicas	28
1.2.1.4. Escalas de Polaridade dos Solventes	29
<i>Escala de Kosover, Z</i>	29
<i>Escala de Reichardt, $E_T(30)$</i>	31
<i>Escala de Kamlet e Taft, π^*</i>	32
<i>Escala de Gutmann, Número dador (DN) e Aceitador (AN)</i>	32

1.2.2. Efeito do Solvente na Espectroscopia	35
1.3. Sistemas Micelares	40
1.3.1. Surfactantes- Características Gerais	40
1.3.2. Complexos de ferro (II) como sondas em sistemas aquosos micelares	45
2. Experimental	47
2.1. Reagentes e Solventes utilizados	48
2.2. Instrumentação	48
2.3. Síntese e Caracterização	49
2.3.1. Síntese de ligandos	49
2.3.1.1. Síntese do ligando 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo (C ₅ bipy)	49
2.3.1.2. Síntese do ligando 4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo (C ₄ bipy)	50
2.3.1.3. Síntese do ligando 4,4'-dipentil-2,2'-bipiridilo (C ₅ 'bipy)	51
2.3.2. Síntese dos complexos	53
2.3.2.1. Síntese de [Fe(C ₅ bipy) ₂ (CN) ₂]	53
2.3.2.2. Síntese de [Fe(C ₄ bipy) ₂ (CN) ₂]	54
2.3.2.3. Síntese de [Fe(C ₅ 'bipy) ₂ (CN) ₂]	54
2.4. Estudo Solvatocrômico	56
2.4.1. Solventes Puros	56
2.4.2. Solventes Mistos	56
2.4.3. Meios Micelares	56
2.5. Estudo da dispersão da luz por fluorescência	58
3. Resultados Experimentais e Discussão	60

3.1. Estudo do comportamento solvatocrômico de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em solventes puros	61
3.1.1. Solubilidade dos complexos	62
3.1.2. Espectros Electrónicos UV-Vis.	63
3.1.3. Caracterização do comportamento solvatocrômico dos complexos por comparação com outros parâmetros empíricos dos solventes	66
3.1.3.1. $E_T(30)$	66
3.1.3.2. AN	68
3.1.4. Comparação do comportamento solvatocrômico dos complexos com o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre os dois complexos estudados	71
3.1.5. Conclusão	73
3.2. Estudo do comportamento solvatocrômico de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em solventes mistos	74
3.2.1. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	75
3.2.2. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	76
3.2.3. Comparação do comportamento solvatocrômico dos complexos com o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre os dois complexos estudados em diferentes solventes mistos	81
3.2.4. Conclusão	87
3.3 Caracterização de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em meios micelares	88
3.3.1. Espectroscopia UV-Vis.	89
3.3.1.1. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	89
3.3.1.2. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	90
3.3.1.3. Conclusão	94
3.3.2. Dispersão da luz por fluorescência	100

3.3.2.1. CTAB	101
3.3.2.2. SDS	103
3.3.2.3. Triton X-100	105
3.3.2.4. Conclusão	107
3.3.3. Comparação dos resultados obtidos nas duas técnicas: Espectroscopia UV-Vis e dispersão de luz por fluorescência	108
4. Considerações Finais	109
5. Bibliografia	112

Índice de Figuras

Figura 1. Ligandos diiminas: (a) 2,2'-bipiridilo e (b) 1,10-fenantrolina	22
Figura 2.. Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Fe(2,2'-bipiridilo) ₂ (CN) ₂]	23
Figura 3. Ligandos (a) 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo e (b) 4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo	24
Figura 4. Indicador solvatocrômico iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridilo	31
Figura 5. Estrutura do corante de Reichardt	32
Figura 6. Efeito do solvente na energia relativa do estado fundamental e excitado.	36
Figura 7. Efeito da composição do solvente no $\lambda_{\text{máx.}}$ do complexo [Fe(bipy) ₂ (CN) ₂].	38
Figura 8. Energias de transição relativas de complexos de ferro(II) com ligandos cianetos: (a) solvatação simétrica; (b) solvatação predominante nos ligandos cianetos; (c) solvatação predominante nos ligandos cianetos e parte dos ligandos L.	39
Figura 9. Estrutura de alguns surfactantes sintéticos	41
Figura 10. Formação de micelas de um surfactante.	43
Figura 11. Representação gráfica da tensão superficial (γ), condutividade (κ) e dispersão da luz (τ) em função da concentração do surfactante	43
Figura 12. Síntese do ligando C ₅ bipy	49
Figura 13. Síntese do ligando C ₄ bipy	50
Figura 14. Síntese do ligando C ₅ 'bipy	51
Figura 15. Intervalos de solubilidades para compostos inorgânicos solvatocrômicos.	62
Figura 16. Espectros electrónicos do complexo [Fe(C ₅ bipy) ₂ (CN) ₂] em vários solventes	65
Figura 17. Espectros electrónicos do complexo [Fe(C ₄ bipy) ₂ (CN) ₂] em vários solventes	65

- Figura 18.** Relação entre $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{ipy})_2(\text{CN})_2]$ e E_{T} (Solventes não hidroxílicos ----- ; Solventes hidroxílicos ———) 67
- Figura 19.** Relação entre $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e E_{T} (Solventes hidroxílicos ———). 67
- Figura 20.** Relação entre $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e AN (----- Solventes não hidroxílicos; ——— Solventes hidroxílicos). 69
- Figura 21.** Relação entre $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e AN . 69
- Figura 22.** Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$. 71
- Figura 23.** Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$. 72
- Figura 24.** Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$. 72
- Figura 25.** Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em função da quantidade de água 79
- Figura 26.** Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em função da quantidade de água 80
- Figura 27.** Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetona 83
- Figura 28.** Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/metanol 83

Figura 29. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetoneitrilo	84
Figura 30. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetona	84
Figura 31. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/metanol	85
Figura 32. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetoneitrilo	85
Figura 33. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetona	86
Figura 34. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/metanol	86
Figura 35. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetoneitrilo	87
Figura 36. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [CTAB] vs. [CTAB]/ cmc	95
Figura 37. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [MTAB] vs. [MTAB]/ cmc	95
Figura 38. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [OTAB] vs. [OTAB]/ cmc	96
Figura 39. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [SDS] vs. [SDS]/ cmc	96
Figura 40. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [Triton X-100] vs. [Triton X-100]/ cmc	97
Figura 41. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [CTAB] vs. [CTAB]/ cmc	97
Figura 42. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [MTAB] vs. [MTAB]/ cmc	98

Figura 43. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [OTAB] vs. [OTAB]/ cmc	98
Figura 44. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [SDS] vs. [SDS]/ cmc	99
Figura 45. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante [Triton X-100] vs. [Triton X-100]/ cmc	99
Figura 46. Representação do valor de dispersão de luz vs. [CTAB]/ cmc	102
Figura 47. Representação do valor de dispersão de luz vs. [SDS]/ cmc	104
Figura 48. Representação do valor de dispersão de luz vs. [SDS]/ cmc	104
Figura 49. Representação do valor de dispersão de luz vs. [Triton X-100]/ cmc	106

Índice de Tabelas

Tabela 1. Esquemas de classificações dos solventes	26
Tabela 2. Parâmetros Empíricos de Solventes	30
Tabela 3. Parâmetros Empíricos da polaridade de vários solventes	34
Tabela 4. Parâmetros micelares de surfactantes sintéticos em solução aquosa	44
Tabela 5. Análises elementares dos ligandos C ₅ bipy, C ₄ bipy e C ₅ 'bipy	52
Tabela 6. Concentrações das soluções-mãe de surfactantes utilizados no estudo solvatocrômico	57
Tabela 7. Concentrações das soluções-mãe de surfactantes utilizados no estudo de dispersão da luz por fluorescência	58
Tabela 8. Concentrações das soluções para estudo de dispersão da luz por fluorescência	59
Tabela 9. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia dos complexos sintetizados	64
Tabela 10. Sensibilidade dos complexos relativamente a $E_{\text{T}}(30)$, [Fe(bipy) ₂ (CN) ₂] e entre eles.	70
Tabela 11. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia do complexo [Fe(C ₅ bipy) ₂ (CN) ₂] em diferentes solventes mistos	77
Tabela 12. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia do complexo [Fe(C ₄ bipy) ₂ (CN) ₂] em diferentes solventes mistos	78
Tabela 13. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia dos complexos em solventes mistos para diferentes frações molares de água.	81

Tabela 14. Sensibilidade dos complexos relativamente a $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em diferentes solventes mistos	82
Tabela 15. Sensibilidade dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em diferentes solventes mistos	82
Tabela 16. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em surfactantes	91
Tabela 17. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em surfactantes	92
Tabela 18. Relação entre a polaridade dos meios micelares e da água	93
Tabela 19. Valores de dispersão de luz obtidos por fluorescência em soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + CTAB	101
Tabela 20. Valores de dispersão de luz obtidos por fluorescência em soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + SDS	103
Tabela 21. Valores de dispersão de luz obtidos por fluorescência em soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + Triton X-100	105
Tabela 22. Valores de concentrações de intercepção das rectas	107

Lista de Abreviaturas e Símbolos

bipy	2,2'-bipiridilo
C ₅ bipy	4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo
C ₄ bipy	4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo
¹ H RMN	ressonância magnética nuclear protónica
UV-Vis	ultravioleta visível
TCML	banda de transferência de carga metal-ligando
$\lambda_{\text{máx.}}$	comprimento de onda máximo de absorção
E_T	energia de transição molar
AN	número aceitador de Gutmann
CTAB	brometo de hexadeciltrimetilamónio
MTAB	brometo de tetradeciltrimetilamónio
OTAB	brometo de octadeciltrimetilamónio
SDS	dodecilsulfato de sódio
Triton X-100	polietilenoglicol p-t-octilfenol
phen	1,10-fenantrolina
DN	número dador de Gutmann
Et ₃ PO	óxido de trietilfosfina
DMSO	dimetilsulfóxido
DMF	dimetilformamida
THF	tetrahidrofurano
cmc	concentração micelar crítica

N	número de agregação
p/N	razão entre a carga micelar e o número de agregação
C ₅ 'bipy	4,4'-dipentil-2,2'-bipiridilo
LDA	di-isopropilamina de lítio
C/ cmc	razão entre a concentração do surfactante e a sua concentração micelar crítica
I	valor da dispersão de luz obtido por fluorescência

Prefácio

Complexos $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$, onde LL = 2,2'-bipiridilo (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) ou bases de Schiff com diiminas substituídas, apresentam bandas de TCML intensas na zona do visível. Estas bandas são fortemente dependentes da natureza do solvente.

Estes complexos são potenciais indicadores da polaridade de solventes puros, mistos e de meios organizados (micelas). Este tipo de sondas inorgânicas, apesar de mostrarem uma sensibilidade razoável para o estudo de fenómenos de solvatação, têm o inconveniente de serem poucos solúveis ou mesmo completamente insolúveis em solventes bastante apolares. No sentido de ultrapassar este problema, e conseqüentemente alargar a utilização deste tipo de sondas a meios com características lipofílicas acentuadas, nomeadamente sistemas heterogêneos utilizados como modelos de membranas biológicas, tornou-se necessário recorrer a ligandos, que mantendo as características solvatocrômicas dos complexos já referidos, apresentem um balanço hidro-lipofílico mais adequado.

Com este trabalho pretendeu-se sintetizar novos dicianocomplexos de ferro (II) com diiminas substituídas que sejam solúveis numa maior gama de solventes, desde a água até ao *n*-hexano.

A inclusão de cadeias de hidrocarbonetos, tal como isobutil e pentil, na diimina aumentam a solubilidade em solventes mais apolares mas diminui levemente a solubilidade destes complexos em água.

A introdução de diferentes cadeias de comprimento variável no anel aromático aumenta a solubilidade em solventes mais apolares e não interfere na sensibilidade destes complexos em vários meios de solvatação, pois o centro metálico mantém-se inalterado.

No sentido de estabelecer uma base de sondas solvatocrômicas com diferentes propriedades hidro-lipofílicas preparou-se três novos dicianocomplexos de ferro (II) com ligandos do tipo (4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo)₂, (4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo)₂ e (4,4'-dipentil-2,2'-bipiridilo)₂.

O estudo destes complexos em solventes puros baseou-se no deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ de diferentes solventes. Comparou-se a sensibilidade dos complexos com a do complexo inorgânico mais estudado, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

A solvatação de sondas inorgânicas também foi estudada em solventes mistos. Neste estudo relacionou-se o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ nos espectros de UV-Vis. das sondas com a composição da mistura de solventes e fez-se, novamente, uma comparação com os valores observados para o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

Com o estudo em meios organizados pretendeu-se obter informações sobre os efeitos da solvatação específica nestes meios a nível molecular. Para isso, é essencial a utilização de sondas que nos dêem informação sobre as interações electrostáticas/hidrofóbicas em diferentes zonas do sistema micelar. Os complexos sintetizados parecem ser uma boa escolha para indicar os efeitos da solvatação, já que estes funcionam como uma via directa para discriminar o meio de solvatação. Este estudo foi efectuado através de duas técnicas: espectroscopia UV-Vis. e dispersão da luz.

Esta dissertação está dividida em cinco partes: Introdução Teórica, Experimental, Resultados Experimentais, Considerações Finais e Bibliografia.

Na Introdução Teórica foram abordados os aspectos gerais sobre os complexos de Fe (II), sobre as classificações dos solventes, propriedades físicas e químicas dos solventes, sua polaridade e sobre os efeitos de solventes puros e mistos na espectroscopia. Fez-se uma referência aos sistemas micelares, nomeadamente sobre as características dos surfactantes e sobre a utilização de dicianocomplexos de ferro (II) nestes meios.

Na segunda parte foi descrita a execução experimental que consistiu nas sínteses e análises dos ligandos e respectivos complexos, no estudo solvatocrómico dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em três meios diferentes: solventes puros, mistos e meio micelar e no estudo da dispersão da luz por fluorescência.

Na terceira parte foram efectuadas a apresentação e discussão dos resultados obtidos no estudo em solventes puros, solventes mistos, meio micelar e dispersão da luz.

Na quarta parte foram apresentadas as considerações finais sobre o trabalho desenvolvido e os resultados obtidos.

E, finalmente, na quinta parte apresentam-se as referências bibliográficas referidas ao longo da dissertação.

1. Introdução Teórica

Neste capítulo faz-se uma referência aos complexos de ferro (II) com ligandos diiminas e cianetos, salientando as suas características solvatocrómicas. Faz-se uma descrição dos resultados de estudos efectuados utilizando estes complexos como sondas de polaridade do solvente, nomeadamente em solventes puros, solventes mistos e em meios micelares.

Devido ao facto dos solventes desempenharem uma função de extrema importância no estudo solvatocrómico, faz-se uma descrição das suas características físicas e químicas mais relevantes bem como o efeito destes na espectroscopia. Faz-se, também referência as principais escalas empíricas de polaridade de solventes.

Por fim, faz-se referência as características gerais dos surfactantes utilizados para preparar os meios heterogéneos em estudo (micelas) e uma breve explicação da razão da utilização de complexos de ferro (II) contendo ligandos diiminas e cianetos como sondas de solvatação em meios micelares.

1.1. Complexos de ferro (II) com ligandos diiminas e cianetos

Dicianocomplexos de ferro(II) com ligandos diimina do tipo $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$, com LL = 2,2'-bipiridilo (bipy) (figura 1.a) ou 1,10-fenantrolina (phen) (figura 1.b), possuem bandas de TCML muito intensas na região do visível. Tais bandas são fortemente afectadas pela natureza do solvente e verifica-se que o valor do $\lambda_{\text{máx}}$ da banda TCML de menor energia diminui à medida que a polaridade do solvente aumenta. Devido a estas características solvatocrómicas, estes complexos têm sido utilizados como sondas solvatocrómicas inorgânicas¹⁻³.

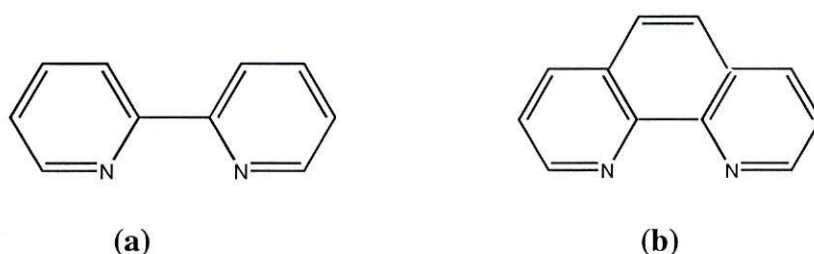


Figura 1. Ligandos diiminas: (a) 2,2'-bipiridilo e (b) 1,10-fenantrolina

O catião Fe(II) que coordena com ligandos de campo muito forte como cianetos e diiminas dá origem a complexos de spin baixo essencialmente diamagnéticos como $[\text{Fe}(\text{2,2'-bipiridilo})_2(\text{CN})_2]$ ⁴ e todos os complexos sintetizados neste trabalho.

O espectro electrónico previsto para complexos octaédricos de spin baixo consiste em: duas bandas de transferência de carga e duas bandas resultantes de transições d-d (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$, ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$)⁵. No entanto, nos espectros traçados observa-se somente o aparecimento de duas bandas, uma a cerca de 350 nm e outra no intervalo de 500-650 nm, sendo ambas bandas de TCML muito fortes que mascaram as bandas resultantes de transições d-d⁴.

A banda TCML da zona do UV. é referente à transferência de um electrão do ião metálico para uma orbital vazia π^* de mais alta energia do ligando aromático. A banda TCML de menor energia resulta da transição de um electrão do ião metálico para outra orbital vazia

π^* de mais baixa energia do anel aromático ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)⁵.

Estes complexos exibem bandas intensas e muito sensíveis à natureza do solvente. Por exemplo, o comprimento de onda máximo de absorção, $\lambda_{\text{máx.}}$, de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ na região do visível é de 515 nm em água enquanto em acetona é 626 nm, além dessa variação observa-se uma grande alteração do coeficiente de extinção em diferentes solventes.¹

Todos os complexos sintetizados e estudados neste trabalho são complexos *cis* e possuem uma geometria octaédrica distorcida, sendo C_1 o seu grupo de simetria, visto que os ligandos não são todos iguais. A estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{2,2' -bipiridilo})_2(\text{CN})_2]$ é apresentada na figura 2.

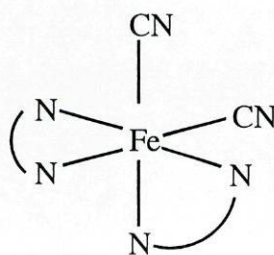


Figura 2. Estrutura do complexo *cis*- $[\text{Fe}(\text{2,2' -bipiridilo})_2(\text{CN})_2]$

Nesta os ligandos bipy coordenam bidentadamente através dos átomos de azoto e os ligandos cianetos ocupam posições distintas: axial e equatorial.

Estes complexos de spin baixo são cineticamente inertes, muito estáveis termodinamicamente e são intensamente corados (tipicamente vermelhos ou violetas) devido a existência de bandas de TCML muito fortes ($\epsilon \sim 10^4$)⁴.

O termo solvatocromismo refere-se ao efeito do solvente numa propriedade espectroscópica do soluto. Se ocorrer alteração desta propriedade espectroscópica com a natureza do solvente, esta substância poderá ser utilizada como sonda solvatocrômica⁶. O uso destes indicadores solvatocrômicos é um método apropriado para o estudo de interações soluto-solvente⁷.

Estes complexos são potenciais indicadores da polaridade de solventes puros, mistos e de meios organizados como micelas, vesículas e microemulsões^{1,2,8-17}. Este tipo de sondas inorgânicas, apesar de mostrarem uma sensibilidade razoável para o estudo de fenômenos de solvatação, têm o inconveniente de serem poucos solúveis ou mesmo completamente

insolúveis em solventes bastante apolares, caso do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$. No sentido de ultrapassar este problema, e conseqüentemente alargar a utilização deste tipo de sondas a meios com características lipofílicas acentuadas, nomeadamente sistemas heterogêneos utilizados como modelos de membranas biológicas, tornou-se necessário recorrer a ligandos, que mantendo as características solvatocrômicas dos complexos já referidos, apresentem um balanço hidro-lipofílico mais adequado.

Assim, os complexos de ferro (II) utilizados neste trabalho foram dicianocomplexos de ferro (II) com ligandos do tipo (4-alkil-4'-alkil-2,2'-bipiridilo)₂ (figura 3). A inclusão de cadeias de hidrocarbonetos, tal como isobutil e pentil, na diimina aumentam a solubilidade em solventes mais apolares mas diminui levemente a solubilidade destes complexos em água.

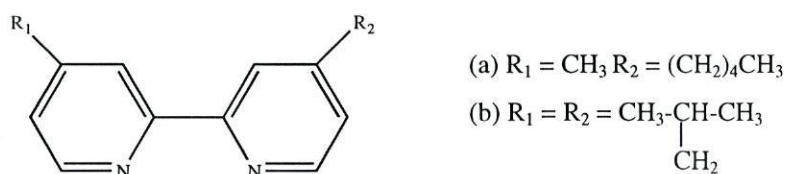


Figura 3. Ligandos (a) 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo e (b) 4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo

1.2. Propriedades de Solventes

1.2.1. Generalidades sobre Solventes

1.2.1.1. Classificação dos Solventes

A natureza do solvente pode ter um grande efeito em algumas propriedades dos compostos inorgânicos tais como solubilidades, reactividades, potenciais redox, constantes de estabilidade e nas posições, intensidades e forma de bandas de absorção no UV. Tais efeitos do solvente reflectem alterações na solvatação de iões, complexos, quer nos estados iniciais quer nos estados excitados.

Vários esquemas para classificar solventes têm sido apresentados (tabela 1). O esquema A é um dos mais comuns e utiliza vários parâmetros para efectuar esta classificação, tais como polaridade, capacidade de formação de ligações de hidrogénio e carácter ácido e básico dos solventes ¹⁸.

O esquema de classificação B foi elaborado por Kolthoff e Reichardt. Os parâmetros utilizados para a elaboração deste esquema foram a polaridade, descrita pela permitividade relativa (constante dieléctrica) ϵ_r , pelo momento dipolar μ (em 10^{-30} C.m), e pela capacidade de formação de ligações de hidrogénio. O esquema de classificação C foi sugerido por Parker e salienta o carácter ácido e básico dos solventes. O quarto esquema de classificação de solventes foi proposto por Chastrette (esquema D) que realça a capacidade de formação de ligações de hidrogénio, a capacidade de doar electrões, a polaridade e a extensão de auto-associação.

Os vários esquemas de classificação de solventes apresentados diferem em pequenos detalhes ou na terminologia ¹⁸.

Tabela 1. Esquemas de classificação dos solventes

Esquema A				
Designação	Exemplos			
Apolar	Hexano, tetracloreto de carbono			
Baixa polaridade	Tolueno, clorofórmio			
Polares apróticos	Acetona, N,N- dimetilformamida			
Próticos	Etanol, nitrometano			
Básicos	Piridina, 1,2-diaminoetano			
Ácidos	3-metilfenol, ácido butanóico			
Esquema B				
Designação	ϵ_r	μ	E_T	Exemplos
Aprótico apolar	< 15	< 8.3	0.0-0.3	Hidrocarbonetos halogenados hidrocarbonetos, aminas terc. Ésteres, éteres, piridina e aminas primárias e secundárias
Aprótico fracamente polar	< 15	< 8.3		Cetonas, nitrilos, compostos nitrosos, amidas N, N- dissubstituídas e sulfóxidos
Aprótico dipolar	>15	>8.3	0.3-0.5	Água, álcoois, amidas mono ou não substituídas, ácidos carboxílicos e amónia.
Prótico			0.5-1.0	
Esquema C				
Designação	Exemplos			
Neutro prótico	H ₂ O, CH ₃ OH, (CH ₃) ₃ COH, C ₆ H ₅ OH			
Protogénico	H ₂ SO ₄ , HCOOH			
Protofílico	NH ₃ , HCONH ₂ , H ₂ NC ₂ H ₄ NH ₂			
Protofílico aprótico	HCON(CH ₃) ₂ , tetrahidrofurano			
Protofóbico aprótico	CH ₃ CN, CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ NO ₂			
Inerte aprótico	C ₆ H ₁₄ , C ₆ H ₆ , ClC ₂ H ₄ Cl, CCl ₄			
Esquema D				
Classe de Solventes	Exemplos			
Apolar, aprótico, dador de pares de electrões	Aminas, éteres			
Levemente polar, aprótico, aromático	Clorobenzeno, anisole, acetofenona			
Apolar, aprótico, aromático	Benzeno, hidrocarbonetos aromáticos subst.			
Dipolar aprótico	Nitrometano, acetonitrilo, acetona, piridina			
Aprótico altamente polar	Dimetilsulfóxido, benzonitrilo, nitrobenzeno			
Altamente polar, aprótico polarizável	Sulfolane, hexametilfosforamida			
Capacidade de formação de lig. de hidrogénio	Álcoois, éter- álcoois, fenol			
Altamente associado a lig. de hidrogénio	Água, etilenoglicol, formamida			
Diversos	Clorofórmio, anilina			

1.2.1.2. Propriedades Físicas

A escolha adequada do solvente para uma determinada aplicação depende de diversos factores, entre os quais, as propriedades físicas do solvente. As propriedades físicas dos solventes podem ser agrupadas em quatro grupos: propriedades termodinâmicas (densidade, pressão de vapor, coeficientes de temperatura e de pressão, capacidade calorífica, tensão superficial); propriedades de transporte (viscosidade, coeficiente de difusão, condutividade térmica); propriedades ópticas e eléctricas (momento dipolar, condutividade eléctrica, constante dieléctrica) e propriedades magnéticas (susceptibilidade magnética).

No entanto, só será feita uma breve abordagem sobre algumas das propriedades físicas dos solventes, nomeadamente as propriedades magnéticas, as ópticas e eléctricas.

A resposta do solvente a um campo eléctrico depende do momento dipolar das suas moléculas, e depende também dos efeitos cooperativos de dipolos adjacentes, quando estes estão correlacionados no líquido. O momento dipolar, μ , é a medida da separação das cargas negativas e positivas da molécula.

Solventes com moléculas simétricas têm momentos dipolares nulos, por exemplo os alcanos. Existem solventes apolares que têm momentos dipolares maiores ou igual a 4 D. Por exemplo, nitrobenzeno, glicol, glicerol, N, N- dietilformamida e dimetilsulfóxido. Como estes solventes possuem átomos electronegativos ligados as suas cadeias aromáticas ou alifáticas, o momento dipolar destas moléculas passa a ser finito. Desse modo, a polaridade do solvente não pode ser medida unicamente pelo momento dipolar do solvente, sendo por isso geralmente considerada como uma propriedade química do solvente.

A constante dieléctrica, ϵ_r , também designada como permitividade relativa, resulta da seguinte equação:

$$V = q_1 \times q_2 / 4\pi\epsilon r \quad (1)$$

Onde V é a energia potencial da interacção de duas cargas (q_1 e q_2) situadas num determinado meio (ar ou líquido) de permitividade ϵ e separadas por uma distância r. Normalmente, utiliza-se uma grandeza adimensional - a permitividade relativa, ϵ_r , ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$)¹⁹. Esta grandeza pode ter um grande efeito nas interacções entre os iões da solução. A

constante dielétrica de um solvente é elevada se este for polar. Solventes com valores de $\epsilon_r \leq 10$ são considerados como solventes com constante dielétrica baixa, solventes em que os electrólitos não são apreciavelmente dissociados. Exemplos deste tipo de solventes são: hidrocarbonetos, hidrocarbonetos com substituintes halogenados, éteres e aminas. Solventes com valores de $\epsilon_r \geq 30$ são obrigatoriamente polares e permitem uma dissociação quase completa dos electrólitos. São incluídos neste tipo: água, metanol, nitrometano, dimetilsulfóxido, ácido sulfúrico. Solventes com valores de ϵ_r intermédios permitem alguma dissociação iónica. As propriedades de solvatação dos solventes estão pouco relacionadas com as propriedades dielétricas. Por isso, o uso de solventes para objectivos específicos deve-se ter em consideração todas as propriedades relevantes.

Os solventes também podem ser caracterizados segundo as suas propriedades magnéticas. Solventes diamagnéticos têm a propriedade de serem atraídos para uma região de intenso fluxo magnético para outra região de menor fluxo num campo magnético heterogéneo ou totalmente fora do campo magnético. A quantidade que permite quantificar esta propriedade é a susceptibilidade diamagnética molar (volume) negativa, $-X$. Esta quantidade é independente do campo magnético mas é fortemente dependente da temperatura¹⁸.

1.2.1.3. Propriedades Químicas

As propriedades químicas dos solventes estão relacionadas com a sua polaridade, com a capacidade de doação ou de aceitação de electrões e de ligações de hidrogénio, com a sua acidez e basicidade, hidrofiliçidade ou hidrofobicidade, propriedades redox, etc. Tais propriedades químicas podem derivar das propriedades físicas mas em alguns casos estas são obtidas através de interacções químicas, por exemplo pelo uso de sondas químicas.

Uma das propriedades químicas mais importantes no estudo solvatocrómico é a polaridade. O conceito de polaridade do solvente é entendido e utilizado de modo diferente. Fisicamente, a polaridade é dada pelo momento dipolar μ e pela constante dielétrica dos solventes¹⁸. Obviamente que um solvente sem dipolo permanente deve ser classificado como não polar e para tais solventes a permitividade relativa é aproximadamente igual ao quadrado do índice de refração, $\epsilon_r \approx n^2$. Enquanto solventes polares têm altos valores de ϵ_r . Um solvente pode exibir polaridade local e não ter dipolo permanente, por exemplo se possuir dois dipolos que se anulam. É o caso da molécula de 1,4-dioxano, onde os dois átomos de

oxigénio podem participar na doação de electrões com átomos aceitadores do soluto, apesar da molécula no seu conjunto não possuir momento dipolar permanente.

De um ponto de vista químico, a polaridade é definida como a soma de todas as propriedades moleculares responsáveis por todas as forças de interacção entre as moléculas do soluto e do solvente (Reichardt 1965) que orienta a capacidade de solvatação do solvente (Reichardt 1988) ^{18,20-22}. Para a avaliação da polaridade do solvente, utilizam-se parâmetros empíricos obtidos a partir de certas substâncias usadas como sondas, através da medição de uma propriedade que exiba uma grande sensibilidade relativamente ao solvente.

Normalmente, o efeito de uma série de solventes depende mais do que de uma propriedade, por isso as correlações com um único parâmetro são muitas vezes pobres. Assim, o efeito do solvente deve ser descrito por dois ou mais parâmetros independentes.

1.2.1.4. Escalas de Polaridade dos Solventes

O termo mais popular relacionado com efeitos de solventes é a polaridade. Esse termo estava associado somente às propriedades dieléctricas dos solventes mas, actualmente, assume um conceito mais lato desde o advento dos parâmetros empíricos de solventes observado para a determinação da polaridade microscópica. Nesse contexto, a polaridade dos solventes inclui todos os tipos de interacções soluto-solvente ^{18,20-22}.

Como a “polaridade” do solvente não é totalmente especificada pelas suas características individuais, tornou-se imprescindível obter parâmetros que clarifiquem e quantifiquem o relativo efeito das interacções entre solvente e soluto.

A tabela 2 apresenta vários parâmetros empíricos de solvente. Alguns deles quantificam somente uma propriedade do solvente, propriedades cinéticas, espectroscópicas ou propriedades ácido-base ²³.

Escala de Kosover, Z

A primeira sonda solvatocrómica utilizada como indicador da polaridade do solvente foi sintetizada por Brooker ^{20,21,23}. No entanto, foi Kosover o primeiro a estabelecer uma escala de polaridade, descobriu que as bandas de transferência de carga de iodeto de 1-alquilpiridino exibiam um solvatocromismo negativo (deslocamento hipsocrómico). Utilizando como indicador iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridino (figura 4), Kosover determinou as

energias de transição molar E_T (equação 2) à partir das posições de máxima absorção ($\bar{\nu}$ em cm^{-1}).

$$E_T (\text{kcal/ mol}) = h.c.\bar{\nu}. N_{\text{avogadro}} = 2.598 \bar{\nu} \equiv Z \quad (2)$$

Na tabela 3 encontram-se tabelados valores de Z para alguns solventes.

Altos valores de Z correspondem a elevadas energias de transição. Quanto maior for o efeito estabilizante do solvente no estado fundamental relativamente ao estado excitado menos polar, menor será $\lambda_{\text{máx}}$. da banda intermolecular de transferência de carga. Os valores experimentais de Z permitem uma determinação directa e empírica da solvatação do indicador pelas moléculas do solvente.

Tabela 2. Parâmetros Empíricos de Solventes.

Parâmetro	Sonda (Autores)	Ref.
Cinéticos		
Y	Solvólise de cloreto de t-butil (Grunwald e Winstein)	25
Ω	Endo- e exo-produtos em ciclopentadieno e acrilato de metilo (Berson, Hamlet and Mueller)	26
X	Reacção de Tetrametilestanho com halogéneo (Gielen e Nasielski)	27
Outros		
Z	Solvatocromismo de iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridilo (Kosover)	28
E_T	Solvatocromismo de N-fenolbetainespiridilo (Reichardt)	29
DN	Número dador: ΔH de SbCl_5 em $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (Gutmann)	30
AN	Número aceitador : Desvio químico de ^{31}P (Gutmann e Mayer)	31
π^*	Polaridade e polarizabilidade do solvente (Kamlet e Taft)	32
S	Parâmetro de solvente generalizado (Brownstein)	33

Devido a insolubilidade do indicador (figura 4) em solventes apolares, foi utilizado 1-óxido piridina como segundo indicador. Apesar de não haver uma correlação linear com as constantes dielétricas, os valores de Z exibem boas correlações com outras propriedades sensíveis ao solvente, nomeadamente com $\lambda_{\text{máx}}$ referentes a transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ e com $\lambda_{\text{máx}}$ referentes a bandas de transferência de carga de indicadores apropriados^{20,21,23}.

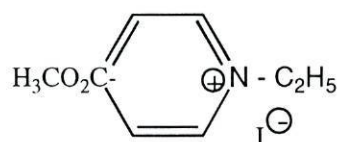


Figura 4. Indicador solvatocrômico iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridilo

Escala de Reichardt, $E_T(30)$

A escala $E_T(30)$ é provavelmente a escala mais extensiva usada em determinações empíricas da polaridade de solventes. Esta escala é baseada nas características solvatocrômicas dos corantes de Reichardt $E_T(30)$ (figura 5), cuja banda TCML é apreciavelmente sensível à solvatação e à natureza do solvente. Tais corantes, têm o número 30 na série de compostos estudados, daí a designação $E_T(30)$, possuem um estado fundamental polar, exibindo um largo deslocamento hipsocrômico da banda TCML com o aumento da polaridade do solvente^{20-24,34}.

Os valores de $E_T(30)$ calculados através da equação 2 para os corantes de Reichardt, permitem uma excelente caracterização da polaridade do solvente, devido ao deslocamento das suas bandas solvatocrômicas.

As bandas solvatocrômicas aparecem na zona do visível, sendo por isso possível estimar visualmente a polaridade do solvente, por exemplo: metanol- vermelho, 2-propanol- azul, acetona- verde.

O átomo de oxigénio dos corantes de Reichardt é protonado por ácidos e por isso as bandas solvatocrômicas desaparecem. Por esse motivo não se encontraram valores de $E_T(30)$ para solventes como ácido acético glacial. Os corantes de Reichardt são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. No entanto, a escala de solventes pode se tornar mais extensa com a adição do corante com grupos metilos mais solúvel (figura 5.b)²².

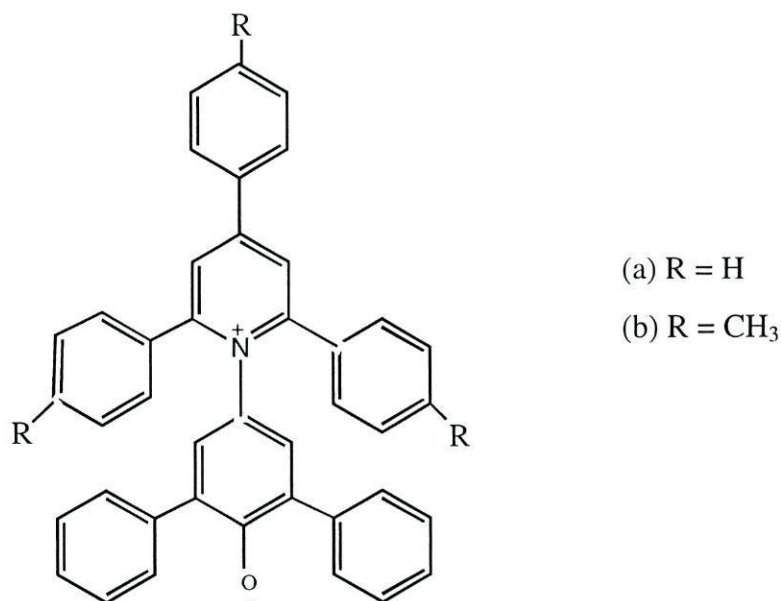


Figura 5. Estrutura do corante de Reichardt

São conhecidos valores de E_T para 62 solventes puros e para 5 misturas de solventes, alguns destes valores estão compilados na tabela 3.

Escala de Kamlet e Taft, π^*

Outro parâmetro de polaridade é o de Kamlet e Taft, π^* , (Kamlet, Abboud e Taft, 1977). Estes valores obtêm-se através das energias de transição médias $\pi \rightarrow \pi^*$ de alguns indicadores aromáticos nitro-substituídos (4-nitroanisole, por exemplo) ^{20,21,24}. Estes parâmetros são normalizados para $\pi^* = 0$ (ciclohexano) e $\pi^* = 1$ (dimetilsulfóxido). O uso de múltiplas sondas tem como finalidade eliminar interações específicas e anomalias espectrais. Além disso, π^* mede uma certa mistura de polaridade e polarizabilidade dos solventes ¹⁸.

Escala de Gutmann, Número Dador (DN) e Aceitador (AN)

Outros parâmetros como o número dador (DN) e aceitador (AN) têm sido adoptados como quantidades empíricas para quantificar a doação e aceitação de electrões pelos solventes ^{31,35}.

O número dador foi definido por Gutmann como uma medida da basicidade ou

capacidade dadora do solvente. Foi definido como a entalpia negativa da reacção da base com o ácido de Lewis pentacloreto de antimónio, SbCl_5 (equação 3) ^{31,35}.



O número aceitador, AN , introduzido por Mayer, Gutmann e Gerger em 1975, é uma medida da acidez de Lewis dos solventes, ou seja, mede a capacidade do solvente formar ligações de hidrogénio por aceitação de um par de electrões de um átomo dador da molécula do soluto ^{31,35}.

O AN é definido como o valor limite do desvio químico de RMN do átomo ^{31}P de Et_3PO em solventes relativamente ao hexano. Ao desvio químico de Et_3PO em hexano atribuiu-se o valor de $AN = 0$, enquanto que o desvio químico de $\text{Et}_3\text{PO}:\text{SbCl}_5$ em dicloroetano tem um valor de $AN = 100$ ^{31,35}.

Tabela 3. Parâmetros Empíricos da polaridade de vários solventes.

Solventes	ϵ_r^a	Z^a	$E_T(30)^a$	π^{*b}	DN^c	AN^c
Água	78,5	94,6	63,1	1,09	18,0	54,8
1,2-etanodiol	37,7	85,1	56,3	-	-	-
Metanol	32,6	83,6	55,5	0,60	20,0	41,3
Etanol	24,3	79,6	51,9	0,54	19,0	37,1
1-propanol	19,7	78,3	50,7	0,52	18,0	33,5
1-butanol	17,7	77,7	50,2	0,47	-	-
2-propanol	18,3	76,3	48,6	0,48	-	-
Nitrometano	38,6	-	46,3	0,75	2,70	20,5
Acetonitrilo	36,0	-	45,8	0,66	14,1	19,3
DMSO	45,0	71,1	45,0	1,00	29,8	19,3
DMF	36,7	68,5	43,8	0,88	24,0	16,0
Acetona	20,7	65,7	42,2	0,62	17,0	12,5
Nitrobenzeno	34,6	-	42,0	0,86	4,40	14,8
Diclorometano	8,90	64,2	41,1	0,82	-	20,4
Piridina	12,3	64,0	40,2	0,87	33,1	14,2
Clorofórmio	4,70	63,2	39,1	0,58	-	23,1
Acetato de etilo	6,03	-	38,1	0,45	17,1	-
Clorobenzeno	5,61	-	37,5	0,68	-	-
THF	7,40	-	37,4	0,55	20,0	8,00
Éter dietílico	4,22	-	34,6	0,24	19,2	3,90
Benzeno	2,27	-	34,5	0,55	0,10	8,20
Tolueno	2,38	-	33,9	0,49	-	-
Tetracloroeto de carbono	2,23	-	32,5	0,21	-	8,60
<i>n</i> -hexano	1,90	-	30,9	-0,11	-	-

a. Ref. 20; b Ref. 18; c. Ref. 35.

1.2.2. Efeito do Solvente na Espectroscopia

Os espectros de absorção de UV-Vis de alguns compostos são afectados pelas propriedades do solvente. Os efeitos do solvente nas propriedades espectroscópicas devem-se a diferente solvatação do estado fundamental e do estado excitado. O estado excitado não está em equilíbrio com as moléculas circundantes do solvente, visto que o tempo da excitação electrónica é muito curto para o reajustamento das posições dos átomos do soluto (princípio de Franck- Condon) ou para a orientação da esfera do solvente^{20-22,36}.

O efeito mais notável desta influência é designado por solvatocromismo e é descrito como o deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de absorção de mais baixa energia observado em diferentes solventes. Em alguns compostos, este efeito é tão pronunciado que estas substâncias podem ser utilizadas como indicadores de algumas propriedades de solvatação de solventes. Alguns exemplos desse indicadores utilizados para estimar a polaridade dos solventes são: 4-metoxinitrobenzeno, 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno, para estimar a capacidade de doação de electrões: 4-nitrofenol, 4-nitroanilina e para estimar a capacidade de formar ligações de hidrogénio, utiliza-se: dicianocomplexos de ferro (II) com ligandos phen ou com ligandos bipy¹⁸.

Este deslocamento pode ser hipsocrómico quando se desloca para menores valores de $\lambda_{\text{máx}}$ ou batocrómico quando se desloca para maiores valores de $\lambda_{\text{máx}}$. (figura 6). Este efeito ocorre quando o estado fundamental é mais polar que o excitado (corantes de Reichardt e sondas inorgânicas), enquanto que a situação inversa acontece quando o estado excitado é mais polar que o estado fundamental (4-nitroanisole)¹⁸.

As bandas de absorção são relativas a transições $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e bandas de transferência de carga.

Basicamente, existem dois tipos de efeitos do solvente: Os efeitos gerais e os efeitos específicos. Os efeitos gerais do solvente são exibidos por todas as sondas e incluem as interacções moleculares gerais que estão sempre presentes. Os efeitos específicos abrangem interacções específicas (transferência de carga e formação de ligação de hidrogénio) entre a sonda e as moléculas do solvente que são características de cada par sonda-solvente³⁷.

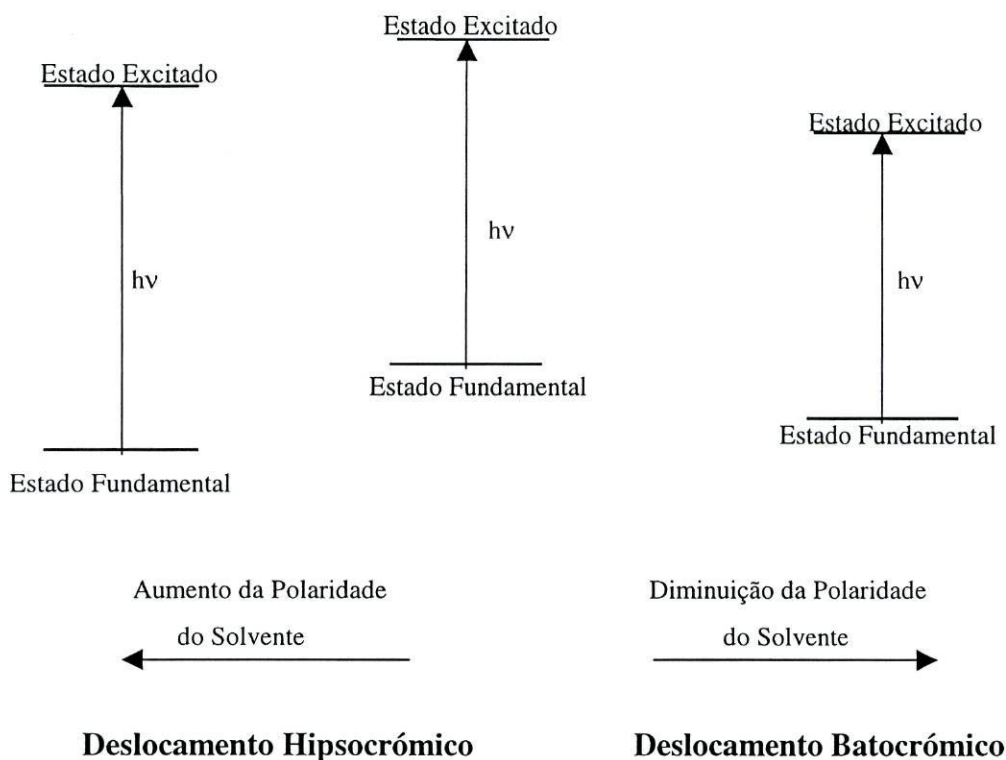


Figura 6. Efeito do solvente na energia relativa do estado fundamental e excitado.

Os efeitos gerais do solvente é um termo usado para descrever a influência colectiva das moléculas do solvente em redor da sonda. Estes efeitos são causados pela interacção de dipolos da sonda com os dipolos das moléculas vizinhas. Estas interacções incluem dipolos permanentes e dipolos induzidos²⁴. Os efeitos gerais resultam do índice de refração (n) e da constante dieléctrica (ϵ_r). Estas constantes físicas reflectem a liberdade de movimento dos electrões nas moléculas de solvente e o momento dipolar destas³⁸.

Forças dipolo-dipolo (forças de Van Der Waals) são forças atractivas ou repulsivas entre grupos constituintes de uma molécula ou entre moléculas diferentes. Entre os solventes polares e os apolares convém salientar as diferentes interacções entre as moléculas do solvente e as interacções entre as moléculas do soluto e as moléculas do solvente.

De facto, se o solvente e o soluto forem polares há, pelo menos, interacções electrostáticas do tipo “dipolo permanente - dipolo permanente”, pois os dipolos tendem a assumir orientações relativas preferenciais. Consequentemente, as moléculas do solvente tendem a agregar-se e a sua constante dieléctrica adquire valores elevados³⁹.

Se o soluto dissolvido num solvente polar for apolar ou vice-versa, os dipolos das

moléculas da substância polar provocam o aparecimento de dipolos induzidos nas moléculas da substância apolar. Consequentemente, surgem as chamadas interacções “dipolo permanente - dipolo induzido” que são geralmente mais fracas que as anteriores ⁴⁰.

Num solvente apolar tais interacções não são possíveis. Ocorre, no entanto, outro tipo de interacções, conhecidas pelo nome de forças de London ou forças de dispersão ou interacções do tipo “dipolo induzido - dipolo induzido”. Estas interacções resultam de dipolos instantâneos que surgem devido às atracções e repulsões entre a carga positiva nuclear e carga negativa electrónica dos átomos. Esta interacção é mais fraca que a correspondente a dipolos permanentes ^{24,39,40}.

Os efeitos específicos do solvente referem-se a interacções químicas específicas entre a sonda e as moléculas do solvente, tais como formação de ligações de hidrogénio, características ácido-base e transferência de electrões do solvente para o soluto ou o caso inverso. Estes efeitos específicos irão depender da estrutura química da sonda e do solvente.

A presença de efeitos específicos sonda-solvente pode ser identificada pela dependência do $\lambda_{\text{máx}}$ e a composição do solvente ³⁸.

Por exemplo, no estudo solvatocrómico em solventes mistos do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ observa-se que o $\lambda_{\text{máx}}$ sofre um deslocamento gradual à medida que se adiciona pequenas quantidades do co-solvente (figura 7) ¹⁵.

No caso do co-solvente ser metanol, observa-se que a maior variação do $\lambda_{\text{máx}}$ surge quando se adiciona as primeiras quantidades de metanol (até 30%). Esta quantidade de álcool é insuficiente para afectar o índice de refração e a constante dieléctrica da água. Devido a isso, o deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$ é atribuído a formação de ligações e hidrogénio entre os ligandos cianetos da sonda e as moléculas do solvente.

A variação do $\lambda_{\text{máx}}$ deste complexo também é fortemente influenciada pelo carácter aceitador dos solventes.

Em solventes mistos, a solvatação é normalmente interpretada em termos de solvatação preferencial por um dos componentes da mistura. Assim para misturas de água-S, solvatação preferencial é observada quando S = acetona ou acetonitrilo, o mesmo não acontece quando S = metanol, dimetilsulfóxido ou dimetilformamida.

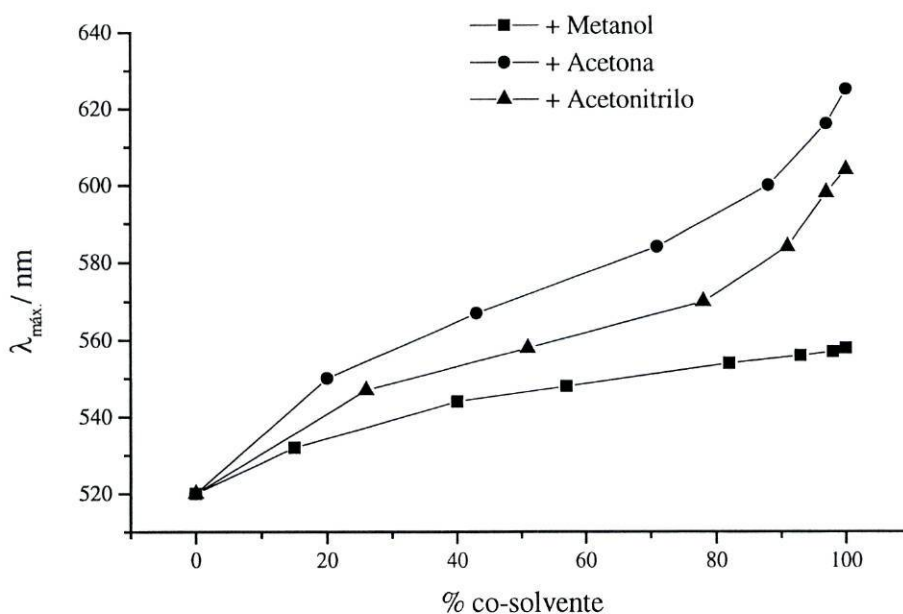


Figura 7. Efeito da composição do solvente no $\lambda_{\text{máx.}}$ do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

Estes resultados podem ser explicados considerando que os ligandos cianetos interactivam com as moléculas do solvente através de um par de electrões não ligantes, como é ilustrado na figura 8.a. Um solvente com um valor de AN relativamente superior ao do co-solvente, por exemplo água-acetona ou água-acetonitrilo, estabilizará preferencialmente o estado fundamental do complexo, por remoção da densidade electrónica dos ligandos ciano e fortalecendo a ligação π com o metal. Consequentemente, a separação de energia entre o ião metálico e o ligando L aumentará proporcionalmente (ver fig. 8.b), resultando um deslocamento hipsocrômico em função de AN ¹⁵. Representando graficamente os valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML em função da composição da mistura obtém-se uma curva (figura 7).

Comparativamente, se o ligando L se tornar fortemente solvatado, isto poderá produzir um efeito inverso ao induzido pelos ligandos cianos, como se pode observar pela figura 8.c. Neste caso, trata-se de uma mistura água-metanol, em que ambos os componentes da mistura têm um carácter aceitador similar. Observa-se, assim um balanço entre a preferência dos ligandos L pelas moléculas do metanol e a preferência dos ligandos ciano pelas moléculas de água.¹⁵ A representação gráfica de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML em função da composição da mistura é uma linha recta (figura 7).

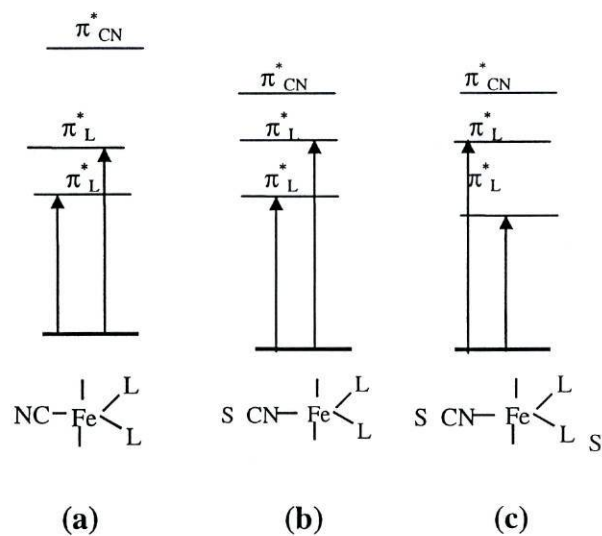


Figura 8. Energias de transição relativas de complexos de ferro(II) com ligandos cianetos: **(a)** solvatação simétrica; **(b)** solvatação predominante nos ligandos cianetos; **(c)** solvatação predominante nos ligandos cianetos e parte dos ligandos L.

1.3. Sistemas Micelares

Uma área de crescente interesse é a do uso de ligandos e seus complexos de metais de transição exibindo propriedades anfifílicas capazes de serem inseridos em filmes interfaciais, membranas, lipossomas e outros sistemas supramoleculares organizados. Tais sistemas organizados têm sido utilizados em controle de reactividade, conversão de energia fotoquímica solar, armazenamento, transporte e encapsulação de drogas e fornece meios únicos para substratos e enzimas ^{41,42}. O estudo em meios organizados baseados em surfactantes biológicos e sintéticos é uma área de crescente investigação devido às importantes aplicações destes em campos biomédicinas e industriais ⁴².

A incorporação de sondas inorgânicas em meios organizados tais como micelas e vesículas permite a avaliação das contribuições electrostáticas/ hidrofóbicas da ligação da sonda às micelas ou às vesículas e a determinação da localização da sonda nestes meios ^{3,43-45}.

As micelas e as vesículas necessárias neste tipo de estudo são preparadas através de surfactantes com diferentes propriedades electrostáticas/ hidrofóbicas. Em seguida se fará uma referência às principais características dos surfactantes mais utilizados neste trabalho.

1.3.1. Surfactantes- Características Gerais

Surfactantes são constituintes activos dos detergentes e geralmente possuem uma ou duas partes hidrofóbicas, tipicamente cadeias de hidrocarbonetos covalentemente ligadas a grupos iónicos ou polares hidrofílicos. Tais substâncias são classificadas de acordo com a natureza do seu grupo hidrofílico. Assim, em surfactantes aniónicos o grupo será carregado negativamente, em surfactantes catiónicos o grupo será positivo e no caso de surfactantes neutros o grupo será neutro ⁴⁵⁻⁴⁹.

As estruturas e os nomes comerciais dos surfactantes sintéticos mais utilizados nestes estudos estão representadas na figura 9.

O parâmetro mais importante relativo aos surfactantes é a concentração em que se formam as micelas em solução - concentração micelar crítica (cmc). A grandeza da cmc depende de vários parâmetros, sendo um deles o balanço hidrofóbico-hidrofílico da molécula.

Geralmente, substâncias com partes hidrofóbicas volumosas formam mais rapidamente micelas à medida que a concentração aumenta, isto é, têm uma cmc baixa. A cmc diminui com

Surfactantes Catiônicos

Estrutura	Nome Comercial
$C_{12}H_{25}-N^+$ Cl^-	Cloreto de dodecilpiridilo
$C_{16}H_{31}N^+(CH_3)_3 Br^-$	brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB)
$C_{14}H_{31}N^+(CH_3)_3 Br^-$	brometo de tetradeciltrimetilamónio (MTAB)
$C_{18}H_{31}N^+(CH_3)_3 Br^-$	brometo de octadeciltrimetilamónio (OTAB)

Surfactantes Aniônicos

Estrutura	Nome Comercial
$C_{12}H_{25}$ $SO_3^- Na^+$	decilbenzenosulfonato de sódio
$C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$	dodecilsulfato de sódio (SDS)
$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	dodecilsulfonato de sódio

Surfactantes Neutros

Estrutura	Nome Comercial
$H_3C-C(CH_3)_2-H_2C-C(CH_3)_2-$ $(OCH_2CH_2)_nOH$	polietilenoglicol p-t- octilfenol (Triton X-100) n = 9 - 10
$C_{12}H_{25} - (OCH_2CH_2)_nOH$	polietilenoglicol dodecanol (Lubrol PX) n = 9 - 10

Figura 9. Estrutura de alguns surfactantes sintéticos

o aumento do comprimento da cadeia alifática e é afectada pelo meio, por exemplo a adição de um sal inerte para elevar a força iónica da solução baixará a cmc de um surfactante iónico^{49,50}.

A existência simultânea de espécies químicas que possuem afinidade e fobia da água na mesma molécula é o ponto fulcral do carácter anfifílico. Em termos de estrutura química, moléculas anfifílicas têm grupos hidrofóbicos, alquilos, acilos ou aromáticos, em combinação com grupos de carácter hidrofílico, grupos ionizantes e/ou polares. É a necessidade de satisfazer estas características opostas e de minimizar a energia do sistema que origina a formação de um grande número de estruturas de notável complexidade envolvendo a aproximação das partes hidrofóbicas formando agregados tais como micelas, e que conduz a fenómenos interfaciais tais como a formação de monocamadas, bicamadas e de estruturas vesiculares⁴⁵⁻⁵⁰.

A formação de micelas é uma consequência directa das propriedades anfifílicas dos surfactantes sintéticos e é um fenómeno característico destas substâncias em solução (figura 10). Esta formação ocorre dentro de um estreito intervalo de concentrações à medida que a concentração do surfactante aumenta.

Normalmente é um processo altamente cooperativo e é caracterizado por bruscas alterações nas propriedades da solução. As propriedades mais frequentemente usadas para definir a cmc são: tensão superficial, condutividade e dispersão da luz. A figura 11 esquematiza a variação destas propriedades em função da concentração do surfactante em solução. A alteração acentuada nas curvas define a cmc, pois corresponde ao ponto onde as primeiras micelas se formam em solução^{45,46,50,51}.

A grandeza da cmc é determinada pela natureza química do surfactante e pela composição e temperatura do solvente. A tabela 6 mostra as cmc e outros parâmetros micelares importantes para a selecção de surfactantes sintéticos tais como o número de agregação, N , e a razão entre a carga micelar e o número de agregação, p/N ⁵⁰.

O número de agregação é o número de monómeros de surfactante por micela. Para surfactantes iónicos, N varia de 10 a 100 e para não iónicos atinge valores superiores a 1000

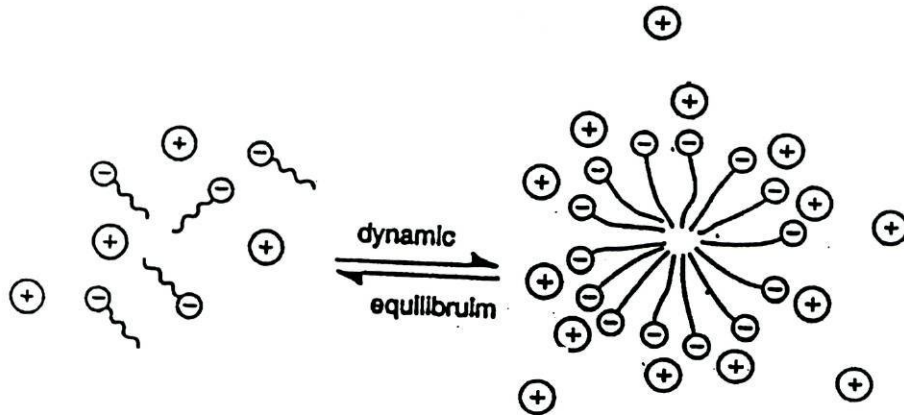


Figura 10. Formação de micelas de um surfactante.

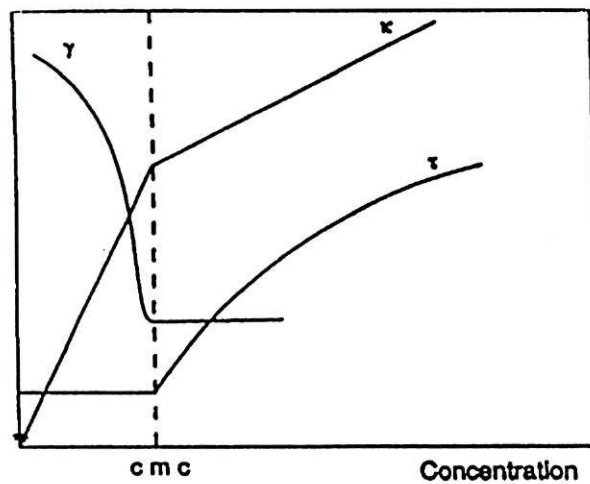


Figura 11. Representação gráfica da tensão superficial (γ), condutividade (κ) e dispersão da luz (τ) em função da concentração do surfactante.

Tabela 4. Parâmetros micelares de surfactantes sintéticos em solução aquosa

Surfactante	Meio/Temperatura (°C)	cmc (mM)	N ^a	p ^b /N
Aniônico				
Octilsulfato de sódio	H ₂ O/ 25°	130		
Decilsulfato de sódio	H ₂ O/ 25°	33.0		
Dodecilsulfato de sódio	H ₂ O/ 25°	8.10	58.0	0.18
Dodecilsulfato de sódio	0.1 M NaCl/ 25°	1.40	91.0	0.12
Dodecilsulfato de sódio	0.2 M NaCl/ 25°	0.83	105	0.14
Dodecilsulfato de sódio	0.4 M NaCl/ 25°	0.52	129	0.13
Catiônico				
Brometo de dodeciltrimetil amônio	H ₂ O/ 25°	14.8	43.0	0.17
Brometo de dodeciltrimetil amônio	0.0175 M NaBr/ 25°	10.4	71.0	0.17
Brometo de dodeciltrimetil amônio	0.05 M NaBr/ 25°	7.00	76.0	0.16
Brometo de dodeciltrimetil amônio	0.10 M NaBr/ 25°	4.65	78.0	0.16
Neutro				
PEG(4-5) p-t-octilfenol (Triton X-45)	H ₂ O/ 25°	0.11		-
PEG(7-8) p-t-octilfenol (Triton X-114)	H ₂ O/ 25°	0.20		-
PEG(9-10) p-t-octilfenol (Triton X-100)	H ₂ O/ 25°	0.24	140	-
Octil β-D-glucopiranoside	H ₂ O/ 25°	23.0	27.0	-

1.3.2. Complexos de ferro (II) como sondas em sistemas aquosos micelares

A síntese de uma nova classe de complexos aniónicos, catiónicos e neutros do tipo $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$ contendo ligandos anfifílicos cuja cabeça coordenante será a bipyridina e a parte hidrofóbica cadeias de hidrocarbonetos de comprimento variável, poderá permitir a caracterização de micelas no meio surfactante / água através da variação do $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia e tornar possível o uso de complexos inorgânicos como sondas de solvatação em sistemas aquosos micelares^{3,12,52,53}.

As propriedades electrostáticas e hidrofóbicas destes complexos podem ser alteradas facilmente através da variação do número de ligandos cianetos e variando o comprimento da cadeia alifática do anel aromático. Permitindo assim a construção de uma série de sondas solvatocrómicas que também podem ser usadas como sondas de polaridade em meios micelares^{12,46,52,53,54}.

Verifica-se que o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia dos complexos aniónicos, por ex. $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$, sofrem grandes deslocamentos em surfactantes catiónicos CTAB mas não é afectado pelo surfactante aniónico SDS. No entanto, o surfactante aniónico SDS induz um largo deslocamento no $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia dos complexos catiónicos, por ex. $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]^+$ mas o surfactante catiónico não tem qualquer efeito. O surfactante neutro Triton X-100 tem um ligeiro efeito. No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, ocorrem pequenas variações no desvio do $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia do complexo unicamente em surfactantes neutros Triton X-100^{12,52}.

Estas pequenas variações no desvio do $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia destes complexos e o facto destes não serem solúveis em solventes apolares só permitem dar informações sobre interacções electrostáticas. Assim, tais complexos não podem ser considerados como boas sondas de polaridade em sistemas heterogéneos e por isso existem poucos estudos em sistemas aquosos micelares utilizando complexos deste tipo.

Neste trabalho, os complexos sintetizados foram utilizados como sondas de polaridade em sistemas heterogéneos. Estes complexos têm uma característica única - são solúveis tanto em água como em solventes mais apolares. Este estudo foi baseado nas alterações dos espectros de absorção de soluções dos complexos com quantidades variáveis de surfactante.

No estudo quantitativo das interacções hidrofóbicas e electrostáticas em meio micelar

também utilizam-se complexos de Ru (II) contendo ligandos diimina⁵⁵. Estes têm a vantagem de apresentarem fluorescência.

Neste estudo preparou-se uma série de complexos de Ru (II) com diferentes ligandos e carga variável. O espectro de absorção e de emissão destes complexos foram utilizados para investigar as interacções hidrofóbicas e electrostáticas com surfactantes catiónicos, aniónicos e neutros.

Os resultados deste estudo⁵⁵ indicam que existe uma interacção menor entre os complexos que só contém um ligando aromático e as moléculas do surfactante comparado com complexos com dois ou mais ligandos aromáticos. Estas observações evidenciam a importância do carácter hidrofílico e hidrofóbico dos complexos na ligação às moléculas de surfactantes, mesmo nos casos onde se esperaria uma forte repulsão entre as moléculas da sonda e o sistema micelar. Tais resultados também permitem concluir que os agregados premicelares possuem propriedades fotofísicas diferentes da observada no complexo isolado, devido às interacções hidrofóbicas entre os ligandos aromáticos e a cadeia alifática do surfactante.

Este tipo de estudo também foi realizado neste trabalho, utilizando os complexos de Fe (II) sintetizados. Apesar destes complexos não apresentarem fluorescência. O objectivo deste estudo, utilizando a dispersão da luz, é verificar se a presença dos complexos sintetizados altera a cmc dos surfactantes.

Como foi dito anteriormente, a formação de micelas é um processo caracterizado por bruscas alterações nas propriedades da solução, sendo uma delas a dispersão da luz. A alteração acentuada desta propriedade em função da concentração de surfactante define a cmc (figura 11).

A adição de surfactante à solução do complexo, em concentrações abaixo da cmc, origina a formação de um agregado premicelar coloidal surfactante-complexo (micela mista) ou sais insolúveis surfactante-complexo. A espécie que se forma vai depender unicamente da natureza do complexo.

De facto, em alguns casos, a variação na absorvância e/ou na dispersão da luz de soluções de complexo na presença de surfactante em concentrações crescentes poderá indicar não a formação da micela do surfactante mas sim da micela mista surfactante-complexo⁵¹.

2 .Experimental

Neste capítulo apresenta-se uma descrição do trabalho experimental efectuado que se encontra dividida em três partes:

- Síntese dos ligandos e dos respectivos complexos: Foram sintetizados três ligandos diferentes: um ligando assimétrico, 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo (C_5bipy) e dois ligandos simétricos, 4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo (C_4bipy) e 4,4'-dipentil-2,2'-bipiridilo ($C_5'bipy$) e os respectivos dicianocomplexos de ferro (II).

- Estudo dos complexos $[Fe(C_5bipy)_2(CN)_2]$ e $[Fe(C_4bipy)_2(CN)_2]$ em solventes puros, solventes mistos e em meios micelares. O estudo solvatocrómico foi efectuado utilizando como base os espectros electrónicos na zona UV-Vis.

- Estudo da dispersão da luz por fluorescência de soluções aquosas do complexo $[Fe(C_4bipy)_2(CN)_2]$ contendo uma certa quantidade de surfactante.

2.1. Reagentes e Solventes utilizados

Na síntese dos ligandos C₅bipy, C₄bipy e C₅'bipy foram utilizados os seguintes reagentes e solventes: di-isopropilamina (Sigma, 99%), tetrahidrofurano (THF) (M&B), ambos sujeitos a um processo de purificação⁵⁶, solução de *n*-butillítio 1,55 M em hexano (Fluka), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridilo (Fluka, puríssimo p.a.), 1-bromobutano (Fluka, puro ≈ 98%), 2-bromopropano (Fluka, puro ≈ 98%), etanol (Merck, p.a.), éter etílico (Merck, p.a.), sulfato de magnésio hidratado (BDH) e acetato de etilo (Merck, puríssimo).

Nas sínteses dos complexos foram utilizados os ligandos respectivos, sulfato de amónio e ferro(II) hexahidratado (Merck, p.a.) e cianeto de potássio (Fluka, p.a.).

Na síntese do complexo [Fe(C₅bipy)₂(CN)₂] e [Fe(C₅'bipy)₂(CN)₂] procedeu-se a purificação por uma coluna cromatográfica de Sílica-gel 60 (70-230 mesh ASTM) e do complexo [Fe(C₄bipy)₂(CN)₂] por uma coluna cromatográfica de Alumina (Tipo WB-2: Básica, Sigma).

No estudo dos complexos [Fe(C₅bipy)₂(CN)₂] e [Fe(C₄bipy)₂(CN)₂] em sistemas aquosos micelares, utilizaram-se os surfactantes: brometo de hexadeciltrimetilamónio, CTAB (Aldrich); brometo de tetradeciltrimetilamónio, MTAB (Aldrich); brometo de octadeciltrimetilamónio, OTAB (Aldrich); dodecilsulfato de sódio, SDS (Aldrich) e polietilenoglicol p-t-octilfenol, Triton X-100 (Sigma).

2.2. Instrumentação

Todas as pesagens foram efectuadas numa balança analítica de marca Mettler, modelo AE163.

Em todos os estudos solvatocrómicos foram traçados espectros de UV-Vis a 25 °C. Utilizou-se para este fim, um espectrofotómetro UNICAM UV-Vis UV2 e cubas de quartzo de percurso óptico de 1 cm. A gama de comprimento de onda usada foi de 300 a 800 nm.

No estudo da dispersão da luz em surfactantes utilizou-se um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5001 PC e cubas de quartzo de percurso óptico de 1 cm. O comprimento de onda de excitação e de emissão foi de 650 nm.

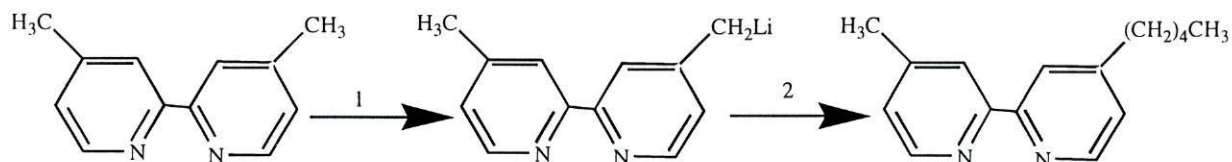
2.3. Síntese e Caracterização

2.3.1. Síntese de ligandos

O método utilizado na síntese dos ligandos é adaptado da literatura⁵⁷. Os resultados das análises elementares de C, N e H e o rendimento obtido se encontram compilados na tabela 5. As análises elementares de carbono, azoto e hidrogénio foram realizadas no Micro Analytical Laboratory do Departamento de Química da Universidade de Manchester.

2.3.1.1. Síntese do ligando 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo (C₅bipy)

O ligando assimétrico foi preparado através da reacção esquematizada na figura 12.



1- di-isopropilamina de lítio (LDA) em THF (1 equiv.)

2- 1-bromobutano

Figura 12. Síntese do ligando C₅bipy

Num balão de três tubuladuras de 250 ml previamente seco, colocou-se 1,90 ml (13,4 mmol) de di-isopropilamina e 3,70 ml de THF com 8,70 ml (13,4 mmol) de solução de *n*-butillítio 1,55 M em hexano. Agitou-se a solução resultante durante 15 min. e sob Árgon.

Adicionou-se uma solução de 2,50 g (13,6 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridilo em 74,0 ml de THF *via* seringa, resultando uma solução alaranjada. Manteve-se em agitação durante 1,5 h, ao fim das quais se arrefeceu a solução a 0 °C.

Adicionou-se 1,60 ml (15,0 mmol) de 1-bromobutano gota à gota com agitação constante durante 1,5 h. A solução tornou-se turva.

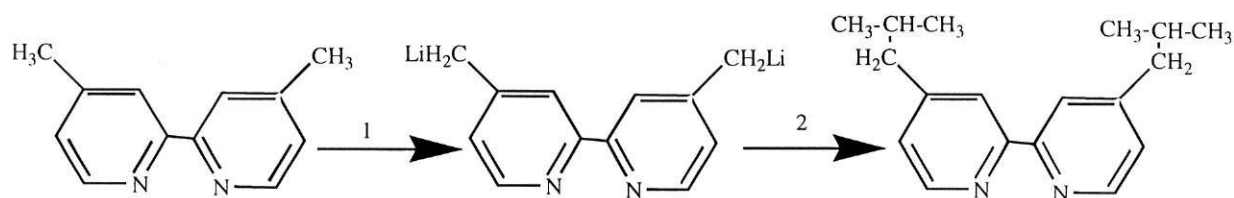
Adicionou-se 200 ml de água gelada e duas a três espátulas de cloreto de sódio. Procedeu-se a extracção com éter etílico. Guardou-se a fase orgânica e secou-se com sulfato de magnésio hidratado.

Procedeu-se a evaporação do solvente no evaporador rotativo, tendo-se obtido um óleo que após secagem sob vácuo deu origem a um pó bege.

O espectro de RMN de ^1H é indicativo de que se obteve o composto pretendido: δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 0,91 (3H, t); 1,36 (2H, m); 1,70 (4H, m); 2,44 (3H, s); 2,69 (2H, t); 7,13 (2H, m); 8,22 (2H, s); 8,54 (2H, m).

2.3.1.2. Síntese do ligando 4,4'-diisobutil-2,2'-bipy (C_4bipy)

O ligando simétrico C_4bipy foi preparado através da reacção esquematizada na figura 13.



1- LDA em THF (2,5 equiv.)

2- 2-bromopropano em excesso

Figura 13. Síntese do ligando C_4bipy

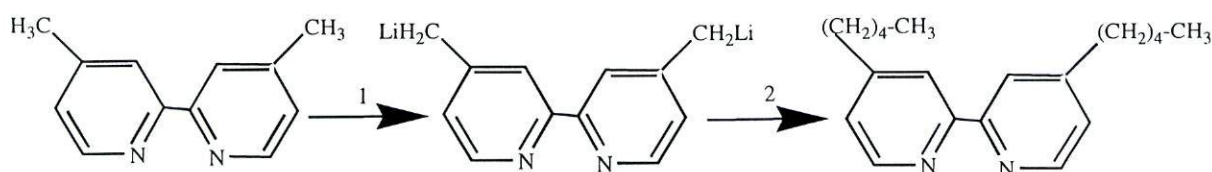
O procedimento experimental é semelhante ao referido na síntese do ligando C_5bipy , diferindo apenas nas quantidades usadas, sendo elas: $V(\text{di-isopropilamina}) = 10,0 \text{ ml}$ (71,5 mmol), $V(\text{THF}) = 20,0 \text{ ml}$, $V(n\text{-butillítio } 1.55 \text{ M em hexano}) = 45,0 \text{ ml}$ (70 mmol), $m(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridilo}) = 5,00 \text{ g}$ (27,0 mmol) em 100 ml de THF, $V(2\text{-bromobutano}) = 7,10 \text{ ml}$ (78,0 mmol) em 20,0 ml de THF, $V(\text{etanol}) = 5,00 \text{ ml}$.

Resultou um óleo amarelo, que foi purificado por cromatografia usando uma coluna cromatográfica de Sílica-gel 60 (70-230 mesh ASTM) e como eluente dioxano. Recolheu-se a fracção mais corada, evaporou-se o solvente e secou-se o resíduo sólido sob vácuo.

O espectro de RMN de ^1H é indicativo de que se obteve o composto pretendido: δ_{H} (200 MHz, MeOD) 0,90 (6H, m); 1,39 (4H, m); 1,51 (4H, d); 3,65 (4H, s); 7,15 (2H, m); 8,17 (2H, d); 8,52 (2H, m).

2.3.1.3. Síntese do ligando 4,4'-dipentil-2,2'-bipy (C_5 'bipy)

O ligando simétrico C_5 'bipy foi preparado através da reacção esquematizada na figura 14.



1- LDA em THF (2,5 equiv.)

2- 1-bromobutano em excesso

Figura 14. Síntese do ligando C_5 'bipy

O procedimento experimental é igual ao referido em síntese do ligando C_5 bipy, diferindo apenas nas quantidades usadas, sendo elas: $V(\text{di-isopropilamina}) = 10,0 \text{ ml}$ (71,5 mmol), $V(\text{THF}) = 20,0 \text{ ml}$, $V(n\text{-butillítio } 1.55 \text{ M em hexano}) = 45,0 \text{ ml}$ (70 mmol), $m(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridilo}) = 5,00 \text{ g}$ (27,0 mmol) em 100 ml de THF, $V(1\text{-bromobutano}) = 10,0 \text{ ml}$ (93,0 mmol) em 20,0 ml de THF, $V(\text{etanol}) = 5,00 \text{ ml}$.

A extracção é feita da mesma maneira e usando as mesmas quantidades das utilizadas em síntese do ligando C_5 bipy. Resultou um óleo de cor caramelo.

O espectro de RMN de ^1H é indicativo de que se obteve o composto pretendido: δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 0,83 (6H, m); 1,28 (8H, m); 1,63 (4H, d); 2,62 (4H, s); 7,062 (2H, m); 8,296 (2H, d); 8,545 (2H, m).

Tabela 5. Análises elementares dos ligandos C₅bipy, C₄bipy e C₅'bipy

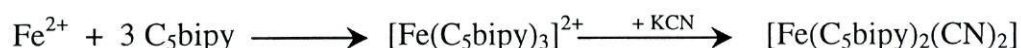
Ligando	% N		% C		% H		η (%)
	Exp.	Teó.	Exp.	Teó.	Exp.	Teó.	
C ₅ bipy	13.57	11.70	79.05	79.90	7.21	8.40	25
C ₄ bipy	11.58	10.44	79.04	80.50	8.12	9.00	21
C ₅ 'bipy	9.57	9.50	81.07	81.02	10.35	9.52	18

2.3.2 Síntese dos complexos

As sínteses dos complexos foram baseadas em métodos descritos na literatura⁵⁸.

Todo o material utilizado na síntese e purificação dos dicianocomplexos de ferro (II) foram submetidos a uma pré-lavagem com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 2%.

2.3.2.1. Síntese de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$



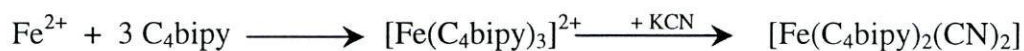
Dissolveu-se 0,80 g (3,30 mmol) de 4-metil-4'-pentil-2,2'-bipiridilo juntamente com 0,44 g (1,10 mmol) de sulfato de amónio e ferro(II) hexahidratado em 70,0 ml de água destilada. Obteve-se uma solução avermelhada que foi aquecida até ao ponto de ebulição. Dissolveu-se 1,12 g (17,0 mmol) de cianeto de potássio em 5,00ml de água e adicionou-se à solução avermelhada. Observou-se a formação de cristais de cor violeta escura que posteriormente foram separados por filtração sob vácuo. Obteve-se 0,750 g de composto. ($\eta = 38\%$)

O composto foi purificado por extracção do ligando utilizando éter de petróleo como solvente, seguindo-se a cromatografia por coluna em sílica-gel utilizando como eluente metanol/n-pentano 1:1 (v/v). Recolheu-se a fracção corada, evaporou-se o solvente e secou-se o resíduo sólido sob vácuo.

O espectro de RMN de ^1H é indicativo de que se obteve o composto pretendido: δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 0,91 (3H, m); 1,33 (6H, m); 2,40 (3H, d); 2,52 (2H, d); 6,85 (1H, dd); 7,11 (1H, dd); 7,22 (1H, dd); 7,85 (2H, t); 9,78 (1H, m).

Os resultados do espectro de massa são: $m/z = 588 (\text{M}^+)$; $562 (\text{M}^+ - \text{CN})$; $536 (\text{M}^+ - 2\text{CN})$.

2.3.2.2. Síntese de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$



O procedimento utilizado foi idêntico ao descrito anteriormente na síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, diferindo apenas nas quantidades de: 1,36 g (5,07 mmol) de 4,4'-diisobutil-2,2'-bipiridilo e 0,66 g (1,69 mmol) de sulfato de amónio e ferro(II) hexahidratado em 100 ml de água destilada, 1,69 g (26,0 mmol) de cianeto de potássio em 5,00 ml de água destilada. Observou-se a formação de cristais de cor violeta escura que posteriormente foram separados por filtração sob vácuo.

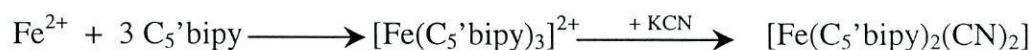
Após secagem do composto sob vácuo, obtiveram-se 1,23 g de composto. ($\eta = 37\%$)

A purificação de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ foi efectuada utilizando uma coluna cromatográfica de alumina com uma mistura de éter etílico/metanol como eluente em diferentes proporções: 100% de éter etílico, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 100% de metanol.

O espectro de RMN de ^1H é indicativo de que se obteve o composto pretendido: δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 0,87 (6H, d); 0,99 (4H, d); 1,88 (1H, m); 2,02 (1H, m); 2,35 (2H, s); 2,47 (2H, d); 2,63 (2H, d); 6,84 (1H, dd); 7,06 (1H, m); 7,19 (1H, d); 7,79 (2H, d); 9,80 (1H, m).

Os resultados do espectro de massa são: $m/z = 644 (\text{M}^+)$; $618 (\text{M}^+ - \text{CN})$; $593 (\text{M}^+ - 2\text{CN})$.

2.3.2.3. Síntese de $[\text{Fe}(\text{C}_5'\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$



O procedimento utilizado foi idêntico ao descrito anteriormente na síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, diferindo apenas nas quantidades de: 1,66 g (5,60 mmol) de 4,4'-dipentil-2,2'-bipiridilo e 0,750 g (1,90 mmol) de sulfato de amónio e ferro(II) hexahidratado em 100 ml de água destilada, 1,90 g (29,0 mmol) de cianeto de potássio em

5,00 ml de água destilada. Observou-se a formação de cristais de cor violeta escura que posteriormente foram separados por filtração sob vácuo.

Após secagem do composto sob vácuo, obteve-se 1,60 g de composto. ($\eta = 40\%$)

Procedeu-se à purificação do complexo através de uma cromatografia em coluna de Sílica-gel, utilizando como eluente uma mistura 1:1 (v/v) de acetato de etilo/metanol. Recolheu-se a fracção mais corada, evaporou-se o solvente e secou-se na linha de vácuo.

O espectro de RMN de ^1H é indicativo de que o complexo ainda contém ligando, tendo-se, no entanto, observado uma diminuição da quantidade de ligando livre.

Posteriormente, proceder-se-á a uma nova cromatografia em coluna para tentar eliminar todo o ligando livre.

2.4. Estudo Solvatocrômico

Após o processo de síntese e purificação, os complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ foram utilizados nos estudos solvatocrômicos em solventes puros, mistos e em meios micelares.

2.4.1. Solventes Puros

No estudo solvatocrômico em solventes puros, as soluções dos complexos foram preparadas por adição de pequenas quantidades de complexo a 5 ml do solvente em estudo de modo a apresentarem cor.

2.4.2. Solventes Mistos

No estudo solvatocrômico em solventes mistos, preparou-se uma solução dos complexos em água, adicionando sucessivamente pequenos volumes de acetona, metanol ou acetonitrilo. Foram também preparadas soluções em acetona, em acetonitrilo e em metanol, às quais se adicionou sucessivamente pequenos volumes de água.

2.4.3. Meios Micelares

No estudo do comportamento solvatocrômico em meios micelares, os espectros foram obtidos a partir de 3 ml da solução do complexo em água, adicionando-se, sistematicamente, pequenos volumes da solução-mãe de surfactante, na ordem dos μl . As concentrações das soluções-mãe de surfactante utilizadas estão reunidas na tabela 6.

Efectuou-se um estudo prévio do comportamento espectrofotométrico dos surfactantes utilizados, de modo a seleccionar um intervalo espectral onde não ocorresse absorção de radiação de modo a não interferir com o espectro dos complexos.

No caso dos surfactantes catiónicos CTAB e OTAB, procedeu-se a um leve aquecimento destas soluções antes da sua utilização devido ao aparecimento de cristais a temperaturas abaixo dos 25°C .

Tabela 6. Concentrações das soluções-mãe de surfactante utilizadas no estudo solvatocrômico

Surfactante	Concentração/ mol dm^{-3}
CTAB	$9,701 \times 10^{-3}$
MTAB	$9,976 \times 10^{-3}$
OTAB	$4,943 \times 10^{-4}$
SDS	$9,876 \times 10^{-3}$
Triton X-100	$8,100 \times 10^{-2}$

2.5. Estudo da dispersão da luz por fluorescência

Procedeu-se ao estudo da dispersão da luz de soluções aquosas do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ contendo uma certa quantidade de surfactante. Neste estudo os surfactantes utilizados foram CTAB, SDS e Triton X-100.

As soluções para o estudo da dispersão da luz foram preparadas à partir das soluções-mãe (tabela 7). Sendo elas, uma solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, soluções aquosas de cada surfactante e seis soluções aquosas do complexo + surfactante, três delas com concentrações inferiores a cmc para cada surfactante, e três restantes com concentrações acima da cmc. As concentrações das soluções aquosas do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + surfactante estão compiladas na tabela 8.

Tabela 7. Concentrações das soluções-mãe de surfactante utilizadas no estudo de dispersão da luz por fluorescência

Solução aquosa	Concentração/ mol dm^{-3}
$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	$2,45 \times 10^{-4}$
CTAB	0,01
SDS	0,10; 0,01
Triton X-100	$4,90 \times 10^{-3}$

As soluções foram preparadas e no mesmo dia da sua preparação foram efectuadas as leituras no espectrofluorímetro. Repetiu-se o mesmo procedimento no dia seguinte para o mesmo conjunto de soluções.

Nos três tipos de surfactantes, utilizou-se dois conjuntos de soluções. A cada conjunto de soluções efectuou-se dois ensaios em dias diferentes.

Tabela 8. Concentrações das soluções para estudo de dispersão da luz por fluorescência

Solução	Concentração/ moldm ⁻³
[Fe(C ₄ bipy) ₂ (CN) ₂]	1.22 x 10 ⁻⁴
CTAB- acima cmc	
CTAB ₁	9.00 x 10 ⁻⁴
CTAB ₂	1.00 x 10 ⁻³
CTAB ₃	2.00 x 10 ⁻³
CTAB- abaixo da cmc	
CTAB ₄	2,00 x 10 ⁻⁴
CTAB ₅	4,50 x 10 ⁻⁴
CTAB ₆	5,00 x 10 ⁻⁴
SDS- acima da cmc^a	
SDS ₁	9,00 x 10 ⁻³
SDS ₂	1,00 x 10 ⁻²
SDS ₃	2,00 x 10 ⁻²
SDS- abaixo da cmc^b	
SDS ₄	2,00 x 10 ⁻³
SDS ₅	4,50 x 10 ⁻³
SDS ₆	5,00 x 10 ⁻³
Triton X-100- acima da cmc	
Tx-100 ₁	3,90 x 10 ⁻⁴
Tx-100 ₂	4,90 x 10 ⁻⁴
Tx-100 ₃	9,80 x 10 ⁻⁴
Triton X-100- abaixo da cmc	
Tx-100 ₇	1,96 x 10 ⁻⁴
Tx-100 ₈	1,47 x 10 ⁻⁴
Tx-100 ₉	9,80 x 10 ⁻⁵

^a Na preparação destas soluções utilizou-se a solução-mãe de SDS 0,10 M

^b Na preparação destas soluções utilizou-se a solução-mãe de SDS 0,01 M

3. Resultados Experimentais e Discussão

Este capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos no estudo do comportamento solvatocrômico dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em solventes puros, solventes mistos e em meios micelares e no estudo da dispersão da luz por fluorescência do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

A apresentação e discussão dos resultados serão feitas pela mesma sequência seguida na Experimental. Inicia-se pela apresentação e discussão de resultados do estudo solvatocrômico dos complexos em solventes puros, segue-se com os resultados obtidos no estudo solvatocrômico dos complexos em solventes mistos, continua-se com a apresentação de resultados obtidos em meios micelares e conclui-se com a apresentação e discussão de resultados do estudo da dispersão da luz do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ por fluorescência.

3.1. Estudo do comportamento solvatocrômico de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em solventes puros

A utilização de sondas solvatocrômicas em solventes puros permite caracterizar a polaridade do meio de solvatação através do deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$. Observa-se um deslocamento para menores valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ à medida que a polaridade aumenta. Isto deve-se a diferente solvatação do estado fundamental e do estado excitado da sonda ^{19-21,34}.

Alguns compostos têm sido utilizados neste tipo de estudo, por exemplo, corantes de Reichardt, que deu origem à escala $E_{\text{T}}(30)$ ¹⁹⁻²², e o complexo inorgânico mais estudado ^{1,2,9,12,14,15,50,57}, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

Apesar destes compostos serem boas sondas de polaridade do solvente, a insolubilidade destes em solventes mais apolares limita muito a sua utilização.

A apresentação dos resultados obtidos no estudo solvatocrômico dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em solventes puros é efectuada em cinco partes e pela seguinte ordem: Solubilidade dos complexos, espectros UV-Vis., caracterização do comportamento solvatocrômico dos complexos por parâmetros empíricos dos solventes ($E_{\text{T}}(30)$ e AN), comparação com o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre os dois complexos estudados e uma breve conclusão.

3.1.1. Solubilidade dos complexos

Ambos os complexos estudados são solúveis numa extensa gama de solventes e mantêm-se quimicamente inalterados em solução. Os complexos são verdes em solventes com propriedades ácidas fracas, por exemplo, acetona $AN = 12,5$. Apresentam cor azul em solventes com propriedades ácidas intermédias, dimetilsulfóxido e acetonitrilo $AN = 19,3$. A solução torna-se violeta se o solvente utilizado for mais ácido, por exemplo metanol $AN = 41,3$ e etanol $AN = 37,1$. Em soluções aquosas os complexos são vermelhos, água $AN = 54,8$.

Estes novos complexos têm uma característica única, são solúveis numa grande gama de solventes que vai desde a água até ao *n*-hexano e por isso a sua utilização é mais vantajosa em relação aos corantes de Reichardt e ao composto inorgânico mais usado $[Fe(bipy)_2(CN)_2]$, já que estes são praticamente insolúveis em solventes mais apolares, nomeadamente em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, no caso dos corantes de Reichardt e em parafinas para o complexo $[Fe(bipy)_2(CN)_2]$ ^{10,20} (figura 15).

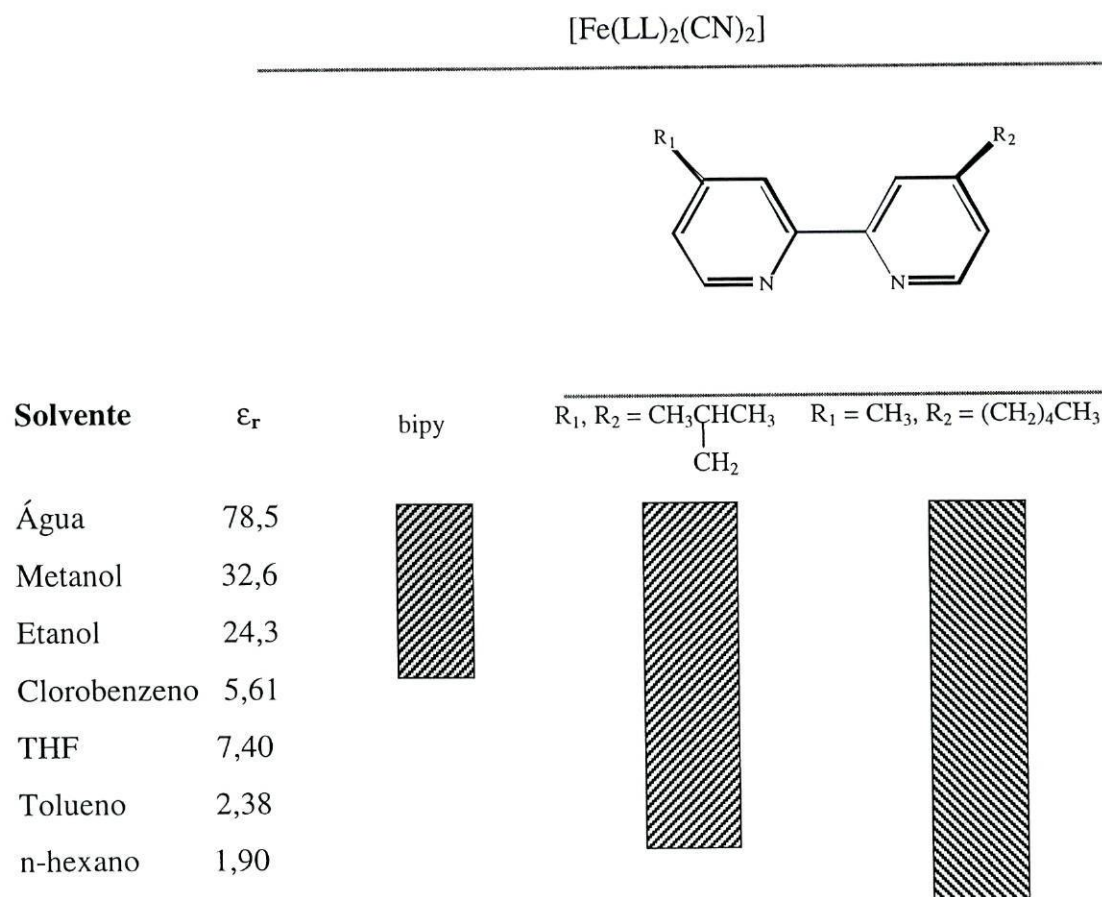


Figura 15. Intervalos de solubilidades para compostos inorgânicos solvatocrómicos.

Esta característica evidenciada pelos novos complexos deve-se principalmente à presença de cadeias de hidrocarbonetos, tal como isobutilo e pentilo, no ligando aromático, que resulta num aumento de solubilidade em solventes mais apolares e numa pequena diminuição da solubilidade destes complexos em água.

Convém salientar que entre os dois complexos, o $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ é solúvel numa maior gama de solventes que o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, como se pode verificar através da figura 15.

3.1.2. Espectros Electrónicos UV-Vis.

Os resultados obtidos no estudo solvatocrómico dos complexos em vários solventes são apresentados na tabela 9. Esta tabela também inclui os valores de $E_T(30)$ e de AN dos vários solventes utilizados.

Os complexos estudados mostram duas bandas TCML intensas na zona do UV-Vis. A banda que aparece na região dos 500-650 nm é resultante da transferência de um electrão de uma orbital t_{2g} do catião metálico para a orbital vazia π^* de mais baixa energia do ligando aromático. O espectro electrónico previsto para este tipo de complexo consiste em: duas bandas de transferência de carga e duas resultantes de transições d-d (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$). No entanto, nos espectros traçados observa-se o aparecimento de somente duas bandas de TCML muito fortes que mascaram as bandas resultantes de transições d-d. As figuras 16 e 17 representam espectros electrónicos em vários solventes dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, respectivamente. Facilmente se conclui que as bandas TCML de ambos os complexos são sensíveis à natureza do solvente. Observa-se um deslocamento hipsocrómico à medida que a polaridade do solvente aumenta. Este comportamento é devido a diferente solvatação do estado fundamental e do estado excitado da sonda^{20-22,36}.

Quando o complexo é dissolvido num solvente polar, as interacções predominantes são as forças do tipo “dipolo permanente- dipolo permanente” e as forças específicas do solvente (transferência de electrões ou formação de ligações de hidrogénio)³⁹. Sabendo que o estado fundamental de complexos deste tipo é mais polar que o estado excitado¹⁸ (ver Introdução Teórica-1.2.2), constata-se que haverá uma maior estabilização do estado fundamental do que a observada pelo estado excitado pelas moléculas do solvente, resultando assim um aumento

Tabela 9. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de TCML de menor energia dos complexos sintetizados.

Solvente	Fe(bipy) ₂ (CN) ₂ ^a	Fe(C ₅ bipy) ₂ (CN) ₂ ^b	Fe(C ₄ bipy) ₂ (CN) ₂ ^b	E _T ^a	AN ^a
1- Água	521,0	520,0 ^b	517,0	63,1	54,8
2- Trifluorometanol	-	521,0 ^b	- ^d	59,5	-
3- 1,2-etanodiol	550,0	548,0 ^b	551,0	56,3	-
4- Metanol	555,0	552,5 ^b	556,0	55,5	41,3
5- Dietilenoglicol	565,0	565,0 ^b	563,0	53,8	-
6- Trietilenoglicol	-	571,0 ^b	571,0	53,5	-
7- Etanol	568,0	567,5 ^b	568,0	51,9	37,1
8- 1-propanol	572,0	572,0 ^b	572,0	50,7	33,5
9- 1-butanol	574,0	576,0 ^b	572,0	50,2	-
10- 1-hexanol	580,0	581,0 ^b	579,0	48,8	-
11- 2-propanol	578,0	583,5 ^b	579,0	48,6	-
12- 1-octanol	580,5	576,5 ^b	579,0	48,3	-
13- Nitrometano	-	590,0 ^b	- ^d	46,3	20,5
14- Acetonitrilo	604,0	590,0 ^b	607,0	45,8	19,3
15- DMSO	615,0	618,0 ^b	617,0	45,0	19,3
16- DMF	619,0	620,0 ^b	627,0	43,8	16,0
17- Acetona	626,0	626,0 ^b	625,0	42,2	12,5
18- Nitrobenzeno	623,0	623,0 ^b	620,0	42,0	14,8
19- Diclorometano	612,5	613,5 ^b	612,0	41,1	20,4
20- Ciclohexanona	-	625,0 ^b	640,0	40,8	-
21- Piridina	629,0	631,0 ^b	632,0	40,2	14,2
22- Clorofórmio	608,0	606,0 ^b	607,0	39,1	23,1
23- Acetato de etilo	- ^c	651,0	636,0	38,1	-
24- Clorobenzeno	- ^c	641,0	631,0	37,5	-
25- THF	- ^c	627,0	654,0	37,4	8,00
26- Éter dietílico	- ^c	637,0	- ^c	34,6	3,90
27- Tolueno	- ^c	643,0	650,0	33,9	-
28- n-pentano	- ^c	660,0	- ^c	31,0	-
29- n-hexano	- ^c	660,0	- ^c	30,9	-
30- Ciclopentanona	- ^c	628,0 ^b	- ^c	-	-

^a Valores encontrados na literatura, ^b efectuados no Seminário Científico da Licenciatura, ^c são insolúveis, ^d não foram efectuados.

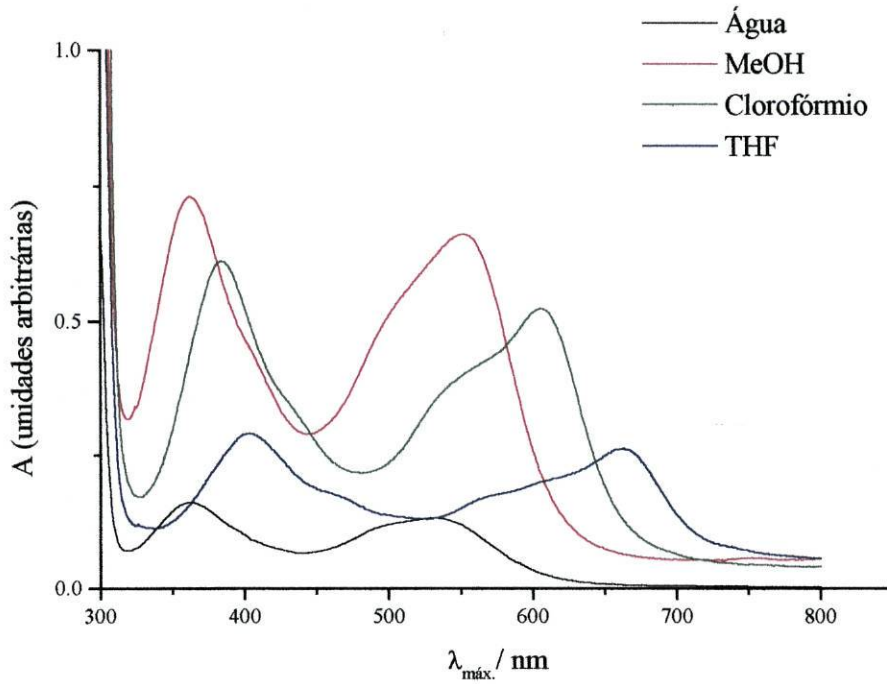


Figura 16. Espectros electrónicos do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em vários solventes

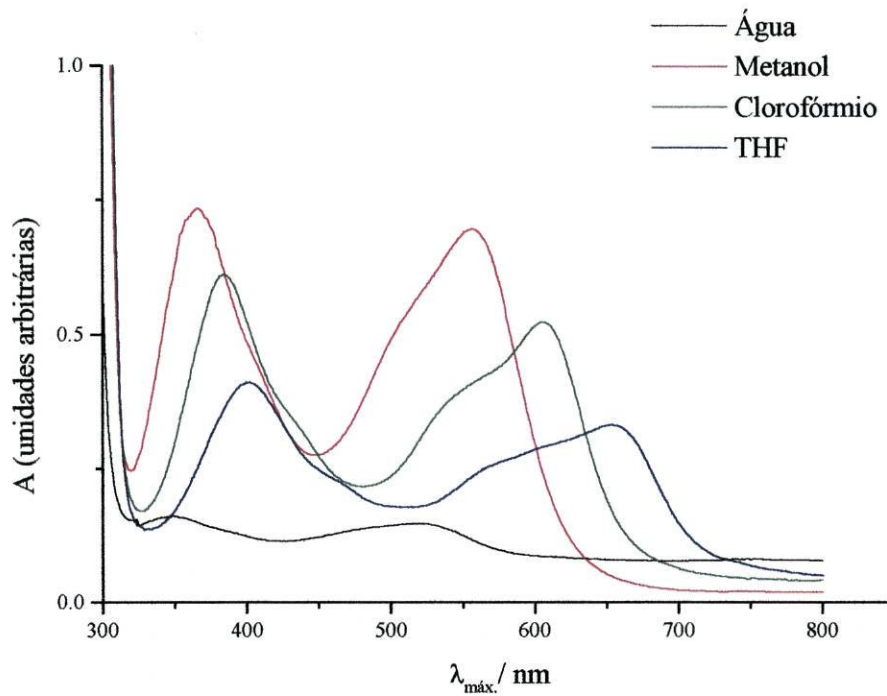


Figura 17. Espectros electrónicos do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em vários solventes

da diferença de energia entre os dois estados. Desse modo, explica-se o deslocamento da banda TCML do complexo para maiores valores de energia, ou seja, para menores valores de $\lambda_{\text{máx}}$.

No caso de solventes apolares, as interações possíveis entre moléculas do solvente e do soluto são forças de dispersão. Devido à diferença entre os momentos dipolares do estado fundamental e do estado excitado das sondas inorgânicas utilizadas, as moléculas dos solventes apolares irão interagir mais sobre o estado menos polar, ou seja, sobre o estado excitado. Assim, o estado excitado sofrerá uma maior estabilização que o estado fundamental. Logo, a banda TCML dos complexos estudados desloca-se para menores valores de energia à medida que a polaridade do solvente diminui.

Tais características permitem a utilização destes complexos como sondas solvatocrômicas.

3.1.3. Caracterização do comportamento solvatocrômico dos complexos por comparação com outros parâmetros empíricos dos solventes

Dois parâmetros empíricos de solventes, $E_T(30)$ e AN , foram usados para caracterizar o comportamento solvatocrômico dos complexos em estudo. Ambos os métodos produziram resultados satisfatórios, observando-se rectas entre os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ da banda TCML e os parâmetros empíricos usados, o que demonstram a dependência entre eles (figura 17-20).

3.1.3.1. $E_T(30)$

A escala $E_T(30)$ é a escala mais extensiva usada em determinações empíricas da polaridade de solventes e estima a capacidade de formação de ligações de hidrogénio entre o corante e as moléculas do solvente. Esta escala é baseada nas características solvatocrômicas dos corantes de Reichardt $E_T(30)$.

As figuras 18 e 19 representam as relações lineares entre $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de TCML de ambos os complexos e os valores de $E_T(30)$ dos vários solventes utilizados. Como é usual para complexos inorgânicos^{1,2,9,12,14,15,17,52,59,60} observa-se para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ a existência de duas rectas: uma para solventes hidroxílicos e outra para solventes não hidroxílicos. Os solventes hidroxílicos são solventes capazes de formar ligações de hidrogénio, por exemplo os álcoois, enquanto os não hidroxílicos incluem outros solventes

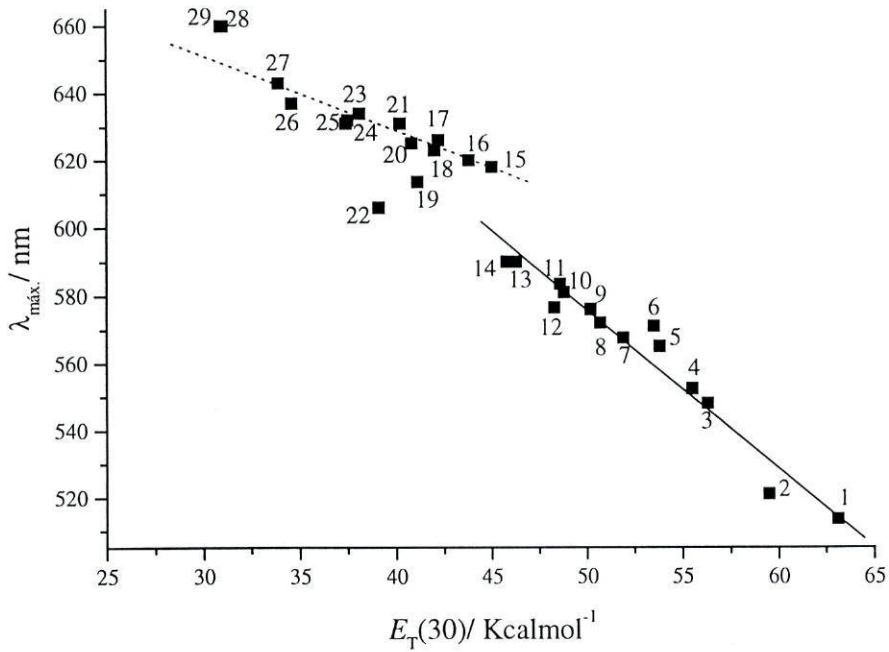


Figura 18. Relação entre $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{ipy})_2(\text{CN})_2]$ e $E_{\text{T}}(30)$ (Solventes não hidroxílicos----- ; Solventes hidroxílicos———)

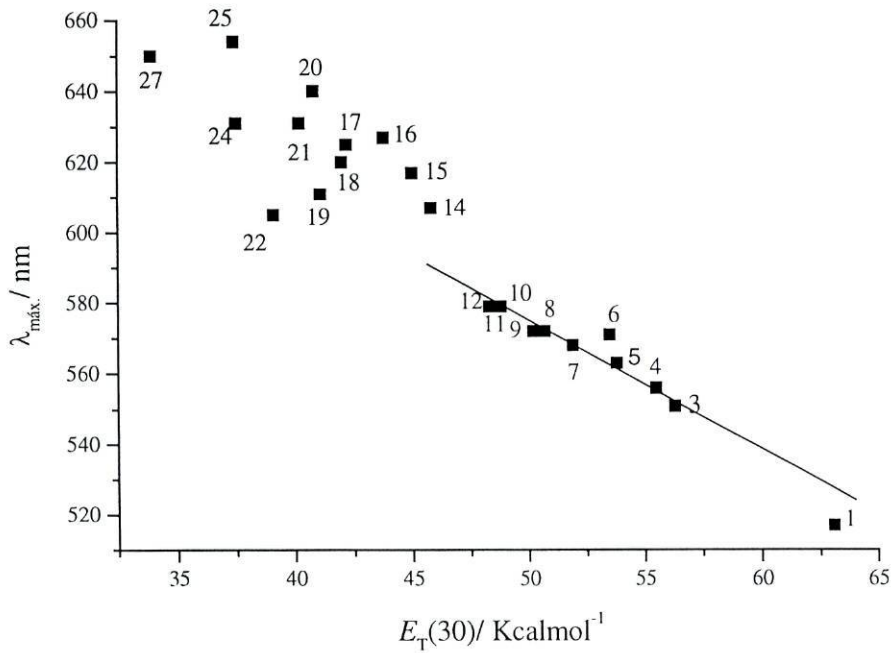


Figura 19. Relação entre $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $E_{\text{T}}(30)$ (Solventes hidroxílicos———).

orgânicos que não possuem esta característica. Estas rectas relacionam as diferenças nas propriedades de ligações de hidrogénio entre o complexo de ferro (II) estudado e o corante orgânico usado como referência para a escala E_T (30). No caso do $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, observa-se somente uma recta para solventes hidroxílicos o que demonstra que a informação dada por este complexo relativamente à polaridade do solvente, no caso dos não hidroxílicos é diferente da observada para os corantes de Reichardt $E_T(30)$. Verifica-se que solventes como acetonitrilo, diclorometano e clorofórmio, em ambos os complexos e ainda nitrometano no caso do $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ comportam-se como solventes formadores de ligações de hidrogénio, pois aproximam-se mais da recta dos hidroxílicos.

Como os valores dos declives de $\lambda_{\text{máx.}} ([\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2])$ vs. $\lambda_{\text{máx.}} (\text{Corante } E_T(30))$, sendo $\text{LL} = \text{C}_5\text{bipy}$ e C_4bipy , são aproximadamente igual a 0,30 para solventes hidroxílicos e aproximadamente igual a 0,10 para solventes não hidroxílicos, no caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ (ver tabela 10), conclui-se que ambos os complexos estudados são menos sensíveis à polaridade do solvente que os corantes de Reichardt, no entanto a sensibilidade demonstrada em ambos os complexos é suficiente para caracterizar a polaridade do solvente.

3.1.3.2. AN

O AN é uma medida da acidez de Lewis dos solventes. Quanto maior for a capacidade de um solvente captar electrões, ou seja, quanto maior for o seu valor de AN, maior será a interacção existente entre as moléculas individuais do solvente e os electrões dos ligandos cianetos. Como essa interacção é maior vai haver uma maior estabilização do estado fundamental prevendo-se assim um desvio para menores valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ (deslocamento hipsocrómico) com o aumento de AN.⁸

Solventes como a água, álcoois (metanol, etanol), solventes com ligações C-H ácidas (clorofórmio, diclorometano) e solventes com ligações C-N ácidas (formamida, nitrometano) são solventes que possuem uma grande capacidade de captar electrões do soluto. Solventes como acetonitrilo e dimetilsulfóxido são solventes com propriedades aceitadoras de electrões intermédias. Os restantes solventes utilizados neste estudo são aceitadores de electrões (acetona, piridina, nitrobenzeno), sendo o éter etílico e o THF os que apresentam características aceitadoras de electrões mais fracas³⁵.

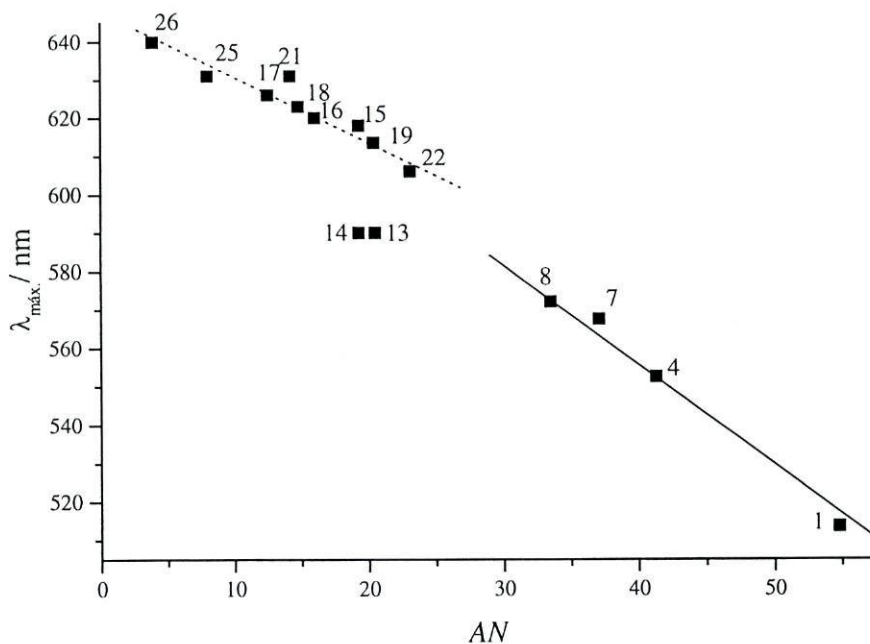


Figura 20. Relação entre $\lambda_{\text{m\acute{a}x.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e AN (----- Solventes não hidroxílicos; ————— Solventes hidroxílicos).

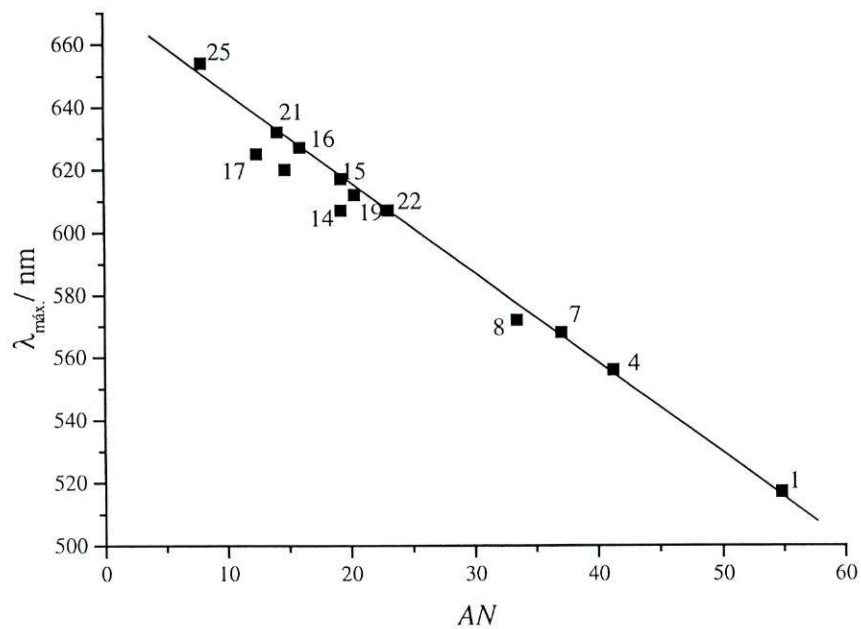


Figura 21. Relação entre $\lambda_{\text{m\acute{a}x.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e AN .

Sabe-se que dicianocomplexos de Fe(II) contendo ligandos diiminas actuam como molécula dadora de electrões *via* átomos de azoto dos ligandos cianetos ⁶¹. A interacção com solventes aceitadores resultará num deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$. dependente da capacidade aceitadora dos solventes.

Com base nas propriedades dos solventes acima apresentadas e nas figuras 20 e 21, conclui-se que os resultados obtidos para o estudo comparativo com o parâmetro empírico *AN* foram os esperados e similares aos observados para outros compostos inorgânicos ^{8,9,15,31,60,61}. Pois, sabe-se que quanto maior for a capacidade de captação de electrões do solvente, maior estabilização sofrerá o estado fundamental do complexo e conseqüentemente a diferença de energia entre os dois estados será maior, ou seja, menor será o valor de $\lambda_{\text{máx}}$. da banda TCML do complexo.

Estes resultados demonstram que a variação do $\lambda_{\text{máx}}$. está intimamente ligada às propriedades de doação e aceitação de electrões dos complexos e das moléculas do solvente, respectivamente. No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ esta variação não é linear em toda a gama de solventes. O aparecimento de duas rectas evidenciam esta diferente interacção entre o complexo e o solvente, quando este é hidroxílico ou não hidroxílico, ou seja, os solventes hidroxílicos na presença deste complexo têm uma capacidade de aceitação de electrões diferente da capacidade de aceitação dos solventes não hidroxílicos. Para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, o $\lambda_{\text{máx}}$. varia de forma linear em toda a gama de solventes estudados.

Estes resultados permitem-nos concluir que estes complexos podem funcionar como indicadores desta propriedade específica dos solventes.

Tabela 10. Sensibilidade dos complexos relativamente a $E_{\text{T}}(30)$ e a $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre eles.

Complexo	Sensibilidade do complexo relativamente a		
	E_{T}	$[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]^{\text{a}}$	$[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]^{\text{d}}$
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	0,10 ^b ; 0,31 ^c	0,95 ± 0,03	1.00 ± 0,05 ^e
$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	0,32 ^c	0,96 ± 0,02	1.00 ± 0,05 ^f

^a Declive de $\lambda_{\text{máx}}$. ($[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx}}$. ($[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$), LL = C₅bipy, C₄bipy.

^b Declive de $\lambda_{\text{máx}}$. ($[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx}}$. (Corante $E_{\text{T}}(30)$), LL = C₅bipy, C₄bipy (solventes não hidroxílicos).

^c Declive de $\lambda_{\text{máx}}$. ($[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx}}$. (Corante $E_{\text{T}}(30)$), LL = C₅bipy, C₄bipy (solventes hidroxílicos).

^d Declive de $\lambda_{\text{máx}}$. ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx}}$. ($[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$), ^e LL = C₄bipy; ^f LL = C₅bipy

3.1.4. Comparação do comportamento solvatocrómico dos complexos com o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre os dois complexos estudados

Para concluir o estudo solvatocrómico em solventes puros, resta comparar o efeito do solvente na banda TCML de ambos os complexos com o efeito observado para o complexo inorgânico mais utilizado, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre os dois complexos estudados.

Verifica-se a existência de uma relação linear entre $\lambda_{\text{máx.}}([\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2])$ vs. $\lambda_{\text{máx.}}([\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2])$ ⁶⁰, com declive próximo da unidade (figura 22, 23 e tabela 10). Isto significa que os complexos estudados são tão sensíveis à polaridade do solvente como $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

A comparação dos valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ dos dois complexos é representada pela figura 24. Observa-se a existência de uma recta com declive igual a unidade (tabela 10) o que indica que a sensibilidade relativamente à polaridade do solvente dos dois complexos é similar.

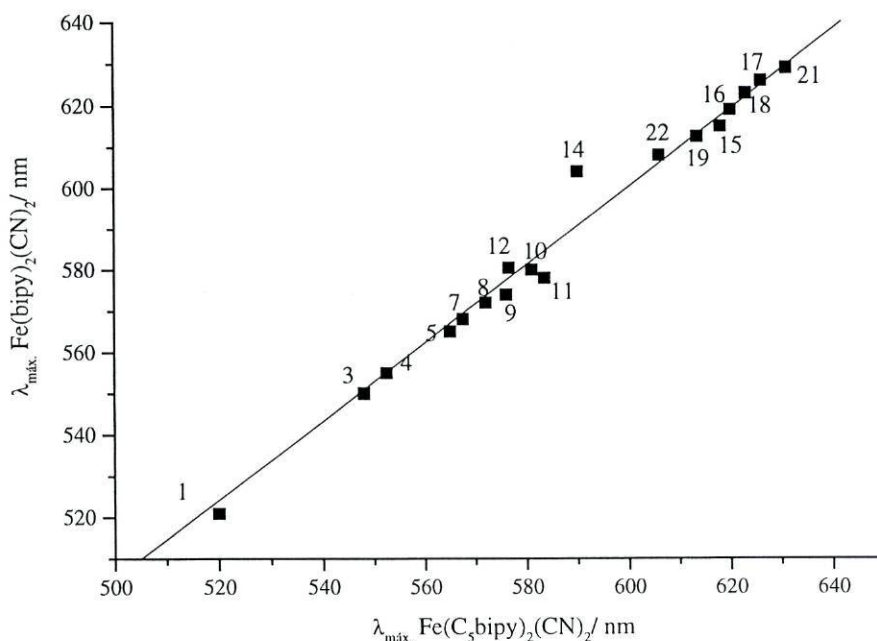


Figura 22. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

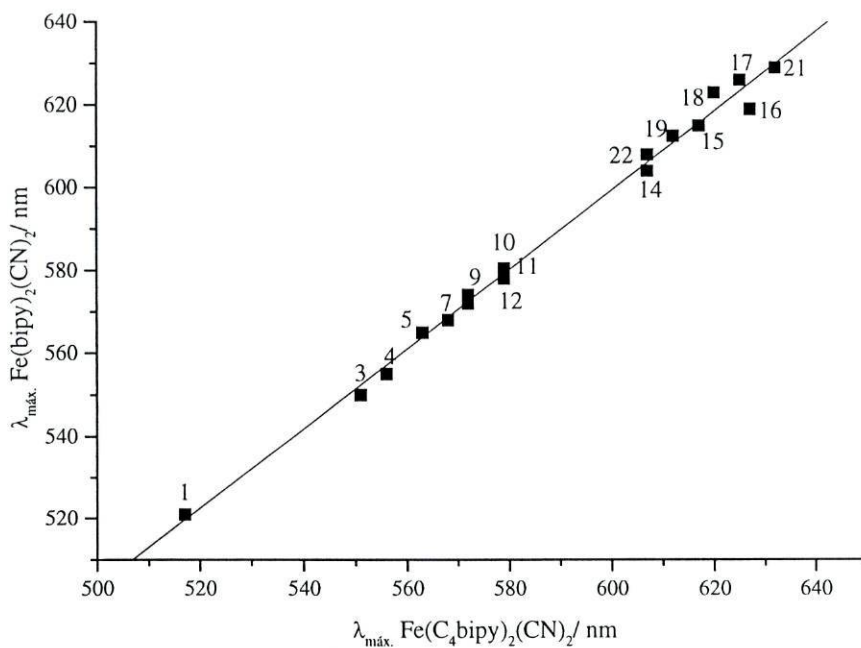


Figura 23. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

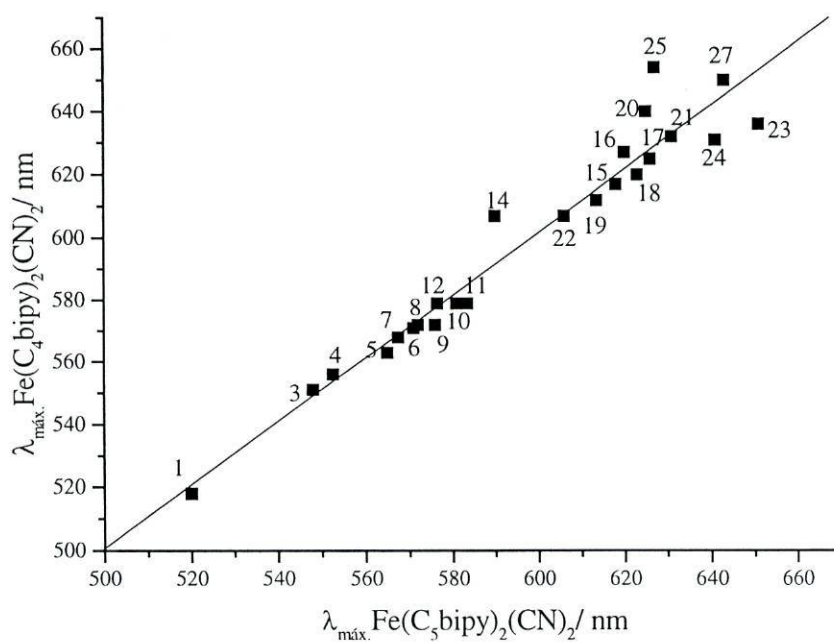


Figura 24. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

3.1.5. Conclusão

Perante tais resultados, pode-se concluir que ambos os complexos podem ser utilizados como sondas solvatocrómicas em solventes puros, pois permitem estimar a capacidade de formação de ligações de hidrogénio ou a capacidade de aceitação de electrões do solvente. Apesar de não serem tão sensíveis à polaridade do solvente como os corantes de Reichardt, a sensibilidade por eles apresentada é suficiente para utilizá-los como indicadores de polaridade. Além disso, são solúveis numa maior gama de solvente, sendo de salientar o facto do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ ser o primeiro complexo deste tipo solúvel tanto em água como em hidrocarbonetos. Tais características significam uma maior vantagem na sua utilização relativamente aos corantes de Reichardt e ao composto inorgânico mais usado, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

3.2. Estudo do comportamento solvatocrômico de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em solventes mistos

A solvatação de sondas inorgânicas tem sido também estudada em solventes mistos^{22, 28, 34-36}. Neste estudo, a presença de efeitos específicos sonda-solvente pode ser identificada pela dependência do $\lambda_{\text{máx.}}$ e a composição do solvente⁵².

Por exemplo, no estudo solvatocrômico em solventes mistos do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ observa-se que o $\lambda_{\text{máx.}}$ sofre um deslocamento gradual à medida que se adiciona pequenas quantidades do co-solvente¹⁵. A variação do $\lambda_{\text{máx.}}$ deste complexo também é fortemente influenciada pelo carácter aceitador dos solventes.

Se a dependência entre o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda e a quantidade do co-solvente adicionada for curvilínea, é consistente com solvatação preferencial do soluto por um dos componentes da mistura binária. Estes efeitos de solvatação reflectem variações na esfera de solvatação primária dos complexos, a qual será afectada pela extensão e natureza das interacções entre os solventes¹.

Se a esfera de solvatação do complexo no solvente misto tiver a mesma composição que o meio circundante, o sistema terá um comportamento linear relativamente a quantidade de co-solvente adicionada à mistura, ou seja, não existe solvatação preferencial do composto pelos dois componentes da mistura¹⁵.

Os complexos estudados foram caracterizados em três tipos de solventes mistos: água/acetona, água/metanol e água/acetonitrilo.

Os resultados obtidos para os complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ estão compilados na tabela 11 e 12 respectivamente. A apresentação e análise dos resultados serão feitas separadamente para cada complexo através de representações gráficas que evidenciam a dependência do $\lambda_{\text{máx.}}$ e a composição da mistura nos três tipos de solventes mistos.

3.2.1. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$

A fig. 25 refere-se ao estudo do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ nas misturas água/acetona, água/ metanol e água/ acetonitrilo.

No gráfico relativo à mistura água/acetona, observa-se um deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ para menores valores à medida que a quantidade de água aumenta. É de salientar que esse deslocamento é maior para pequenas quantidades de água. Na zona referente a altas concentrações de água (50%), observa-se uma pequena variação do $\lambda_{\text{máx.}}$ à medida que a quantidade de água aumenta.

A forma da curva de solvatação indica-nos que a baixas concentrações de água existe solvatação preferencial dos cianetos pela água^{14,15,17,62}. À medida que se adiciona água à solução do complexo em acetona, as moléculas de acetona serão substituídas na esfera de solvatação pelas moléculas da água até esta atingir um ponto de saturação, ou seja a adição de água não vai alterar a esfera de solvatação já totalmente preenchida com as moléculas da água.

O comportamento do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ na mistura água/ metanol é caracterizado por uma variação linear entre $\lambda_{\text{máx.}}$ e a quantidade de água. Estes resultados indica-nos que não existe solvatação preferencial por um dos componentes da mistura. Como os dois componentes têm um poder aceitador similar, observa-se um balanço entre a preferência das cadeias alifáticas do anel aromático pelas moléculas do metanol e a preferência dos ligandos cianetos pelas moléculas da água, resultando uma dependência linear entre o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML e a quantidade de água^{14,15,17,62,63}.

A curva referente a mistura água/ acetonitrilo mostra-nos uma curva de solvatação com duas zonas distintas: uma a baixas concentrações de água referente a uma solvatação preferencial do complexo pelas moléculas de água, e outra na zona de altas concentrações de água indicativa de solvatação similar do composto pelos dois componentes da mistura^{14,15,17,62}. Este comportamento pode ser explicado do seguinte modo: as moléculas de água introduzidas na solução vão substituir as moléculas de acetonitrilo na esfera de solvatação, pois a água tem um poder aceitador maior do que o acetonitrilo. Para quantidades de água superiores a 50%, verifica-se que há uma variação linear do $\lambda_{\text{máx.}}$ com a quantidade de água adicionada, isto deve-se ao facto da esfera de solvatação já se encontrar completa, daí o

aumento da quantidade de água em solução não afectar a constituição da referida esfera de solvatação.

3.2.2. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$

A fig. 26 representa o estudo do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ nas misturas água/acetona, água/metanol e água/acetonitrilo.

A curva referente a mistura água/acetona, na zona de baixas concentrações de água mostra-nos que a maior variação do $\lambda_{\text{máx.}}$ ocorre na 1ª adição de água. Na zona de altas concentrações de água, para quantidades de água superiores a 60%, não se observa qualquer variação do $\lambda_{\text{máx.}}$. Este comportamento é semelhante ao observado para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, a baixas concentrações de água ocorre uma solvatação preferencial do complexo pelas moléculas de água^{14,15,17,62}, enquanto que em concentrações mais altas a água adicionada não vai alterar a esfera de solvatação já totalmente preenchida pelas moléculas da água¹⁵.

Na mistura água/metanol mostra-nos uma relação linear que nos indica que a solvatação do composto pelos dois componentes da mistura é similar^{14,15,17,62}.

A curva referente a caracterização na mistura água/acetonitrilo é semelhante a observada para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, a baixas concentrações de água ocorre uma solvatação preferencial do complexo pelas moléculas de água, e a altas concentrações de água há evidências de solvatação similar do composto pelos dois componentes da mistura^{14,15,17,62}.

Tabela 11. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2$ em diferentes solventes mistos.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2$											
Acetona/ Água	Água/ Acetona	Metanol/ Água	Água/ Metanol	Acetonitrilo/ Água	Água/ Acetonitrilo						
$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$	% água	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$	% água	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$	% água						
626	0.00	520	100.0	522	100.0						
579	6.25	531	93.75	550	93.75						
573	11.76	535	88.23	547	88.23						
566	16.67	537	83.33	545	83.33						
561	21.05	543	78.95	544	78.95						
556	25.00	544	75.00	544	75.00						
550	35.71	550	64.29	541	64.29						
543	43.75	554	56.25	539	56.25						
539	51.71	555	48.28	534	48.28						
538	57.75	560	42.25	533	42.25						
536	63.71	561	36.28	529	36.28						
533	68.25	563	31.75	528	31.75						
531	72.80	-	-	526	72.80						
530	76.20	-	-	524	76.20						
529	79.60	-	-	520	79.60						
528	82.15	-	-	520	82.15						
525	84.68	-	-	-	-						
524	86.60	-	-	-	-						
522	88.51	-	-	-	-						
522	89.95	-	-	-	-						

Tabela 12. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia de $\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2$ em diferentes solventes mistos.

$\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2$											
Acetona/ Água		Água/ Acetona		Metanol/ Água		Água/ Metanol		Acetonitrilo/ Água		Água/ Acetonitrilo	
$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	% água	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	% água	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	% água	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	% água	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	% água	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	% água
622	0.00	520	100.	555	0.00	520	100	605	0.00	520	100.0
572	14.3	530	85.7	550	14.3	526	85.7	579	3.23	523	96.8
565	25.0	535	75.0	542	25.0	532	75.0	572	6.25	523	93.7
553	35.7	542	64.3	536	43.7	534	64.3	570	9.10	526	90.9
542	43.7	539	56.2	534	51.7	535	56.2	565	11.8	526	88.2
539	51.7	539	48.3	533	57.7	536	48.3	561	16.7	530	83.3
535	57.7	535	42.2	531	63.7	538	42.2	555	25.0	531	75.0
533	63.7	535	36.3	528	76.2	540	36.3	554	35.7	542	64.3
532	68.2	536	31.7	528	79.6	544	31.7	553	43.7	544	56.2
532	72.8	536	27.2	-	-	544	27.2	551	51.7	548	50.0
532	76.2	536	23.8	-	-	548	23.80	548	57.7	550	42.8
532	79.6	536	20.4	-	-	548	20.40	545	63.7	552	37.5
-	-	-	-	-	-	-	-	543	68.25	549	32.1
-	-	-	-	-	-	-	-	539	72.8	551	24.1
-	-	-	-	-	-	-	-	536	76.2	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	79.6	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	82.1	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	84.7	-	-

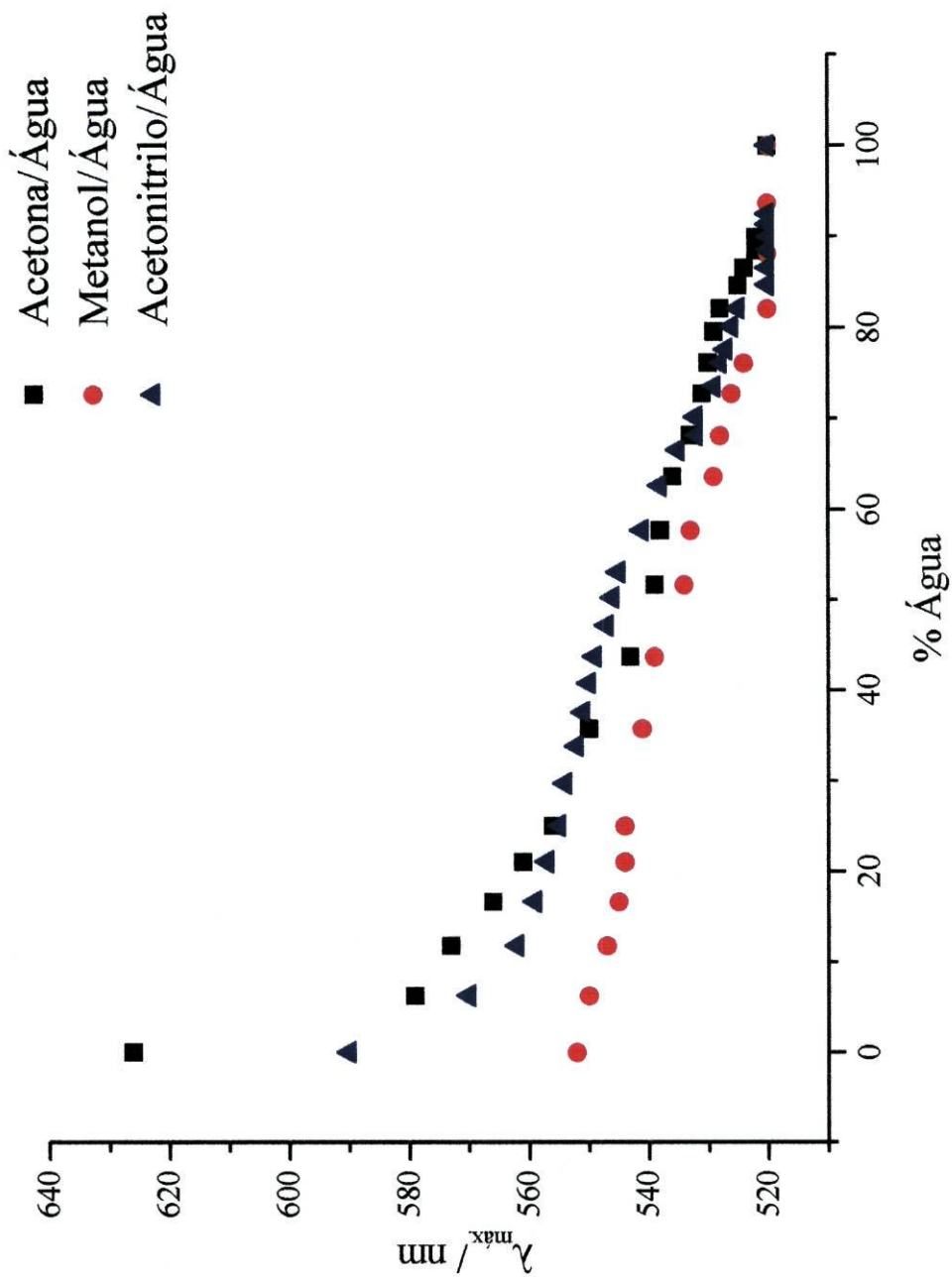


Figura 25. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo $\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2$ em função da quantidade de água.

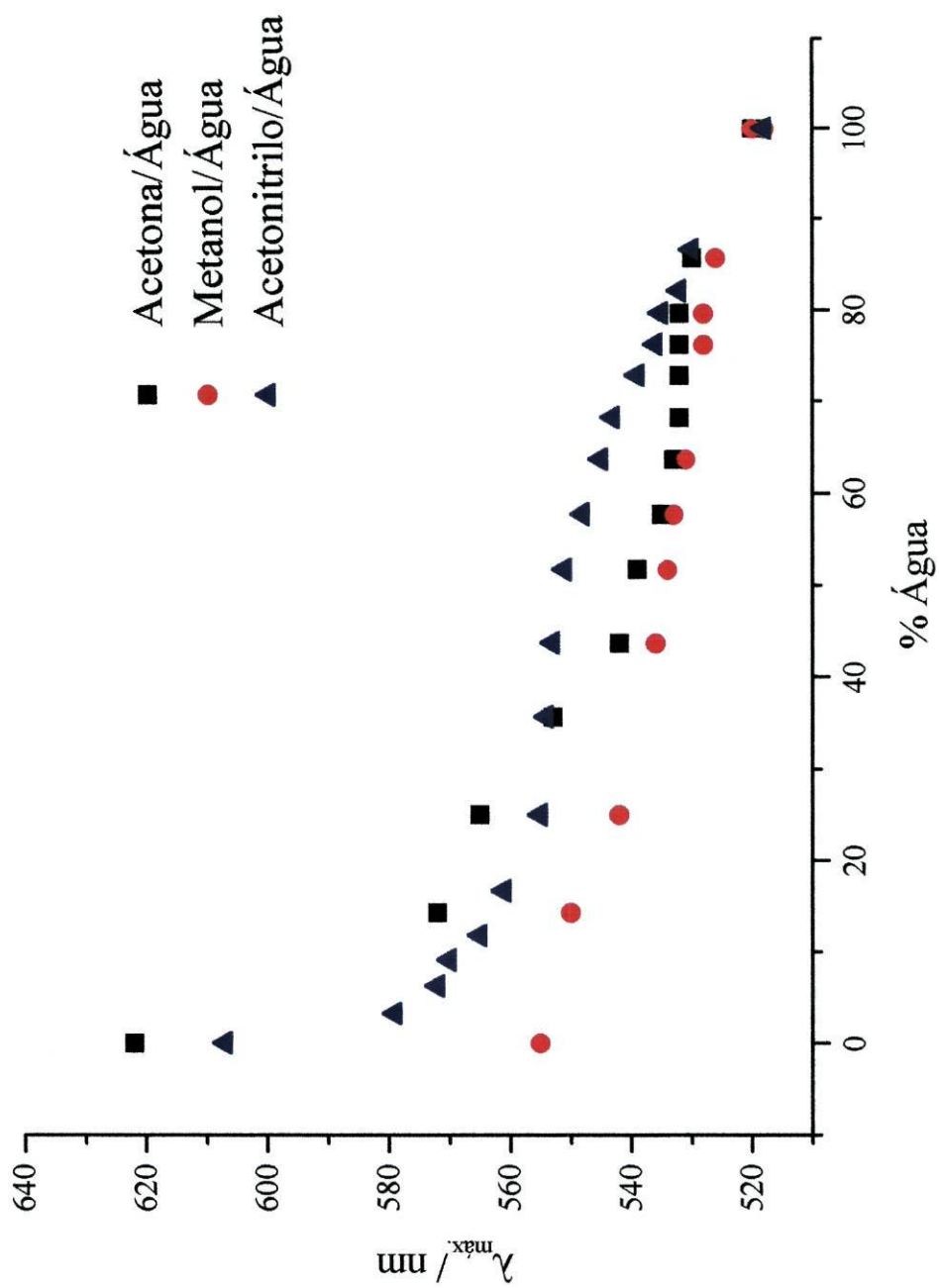


Figura 26. Deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ do complexo $\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2$ em função da quantidade de água.

3.2.3. Comparação do comportamento solvatocrómico dos complexos com o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e entre os dois complexos estudados em diferentes solventes mistos

Fez-se o estudo comparativo dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em relação ao complexo inorgânico mais estudado: $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$. Os valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ dos complexos obtidos nos vários solventes mistos com diferentes fracções molares de água estão compilados na tabela 13.

Tabela 13. Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de TCML de menor energia dos complexos em solventes mistos para diferentes fracções molares de água.

Complexo	Solvente Misto	$\lambda_{\text{máx.}}/ \text{nm}$ ($x_{\text{água}}$)
$[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	Água/Acetona	521 (1,00); 550 (0,80); 567 (0,60); 584 (0,30); 625 (0,00)
	Água/Metanol	521 (1,00); 532 (0,85); 544 (0,60); 548 (0,40); 554 (0,20); 557 (0,00)
	Água/Acetonitrilo	521 (1,00); 547(0,75); 558 (0,50); 570 (0,25); 584 (0,09); 604 (0,00)
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	Água/Acetona	520 (1,00); 555 (0,80); 573 (0,30); 626 (0,00)
	Água/Metanol	520 (1,00); 529 (0,85); 538 (0,60); 543 (0,40); 547 (0,20)
	Água/Acetonitrilo	520 (1,00); 546(0,75); 555 (0,50); 562 (0,25); 590 (0,00)
$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	Água/Acetona	517 (1,00); 542 (0,80); 565 (0,60); 622 (0,00)
	Água/Metanol	520 (1,00); 532 (0,85); 538 (0,60); 548 (0,40); 557 (0,00)
	Água/Acetonitrilo	520 (1,00); 551(0,75); 555 (0,50); 565 (0,25); 579 (0,09); 605 (0,00)

A comparação entre os complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ é demonstrada nas figuras 27-29, para as misturas água/acetona, água/metanol e água/acetonitrilo, respectivamente. Como se pode observar nas figuras, existe uma correlação linear entre os $\lambda_{\text{máx.}}$ dos dois complexos, com declive aproximadamente igual a unidade (tabela 14). Isso significa que o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ tem solvatação similar a observada para o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ nos diferentes solventes mistos.

De igual modo, a comparação do outro complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ relativamente ao complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, resultou numa relação linear entre os $\lambda_{\text{máx.}}$ dos dois complexos (fig. 30-32). Como os declives das tais rectas são próximos de um (tabela 14), conclui-se que os complexos $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ têm solvatação similar.

Tabela 14. Sensibilidade dos complexos relativamente a $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em diferentes solventes mistos

Complexo	Sensibilidade do complexo relativamente a $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]^a$		
	Água/Acetona	Água/Metanol	Água/Acetonitrilo
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	0.97 ± 0.10	0.80 ± 0.03	0.83 ± 0.04
$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$	0.99 ± 0.05	1.07 ± 0.09	0.98 ± 0.06

^c Declive de $\lambda_{\text{máx.}}$ ($[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx.}}$ ($[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$), LL = C_5bipy , C_4bipy

A comparação entre os dois complexos em estudo na mistura água/acetona, água/metanol e água/acetonitrilo é demonstrada nas figuras 33, 34 e 35, respectivamente.

Tabela 15. Sensibilidade dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em diferentes solventes mistos.

Mistura	Sensibilidade dos complexos ^d
Água/acetona	0.96 ± 0.04
Água/metanol	1.00 ± 0.09
Água/acetonitrilo	1.20 ± 0.08

^d Declive de $\lambda_{\text{máx.}}$ ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx.}}$ ($[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$)

Estas figuras mostram a sensibilidade do solvente para os complexos em estudo na mistura água/acetona, água/metanol e água/acetonitrilo. Esta sensibilidade é definida como o declive das rectas. Como a relação $\lambda_{\text{máx.}}$ ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$) vs. $\lambda_{\text{máx.}}$ ($[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$) é linear, com declive aproximadamente igual a um (tabela 15), conclui-se que ambos os complexos têm solvatação similar nos diferentes solventes mistos.

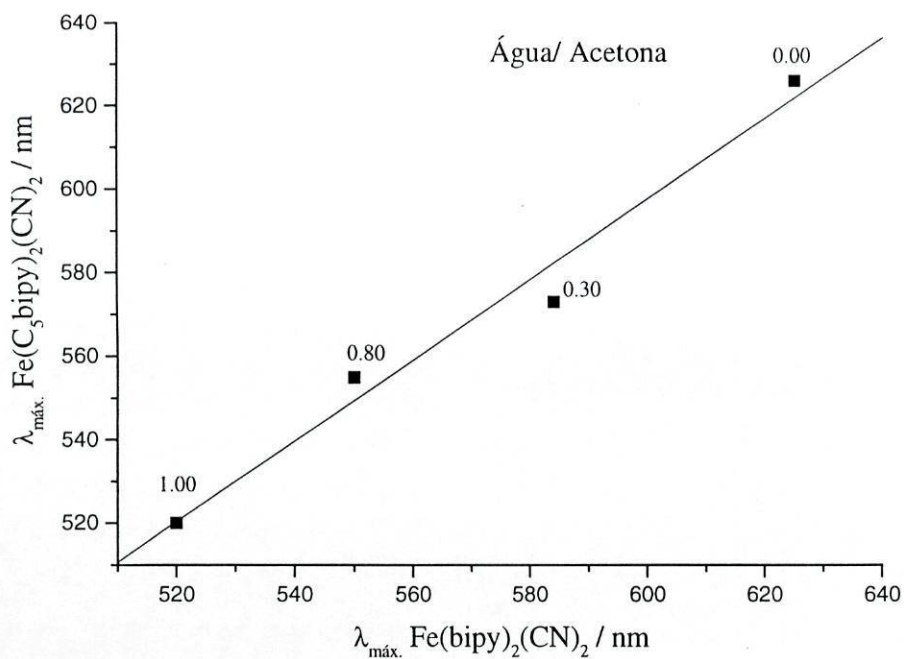


Figura 27. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em acetona/ água.

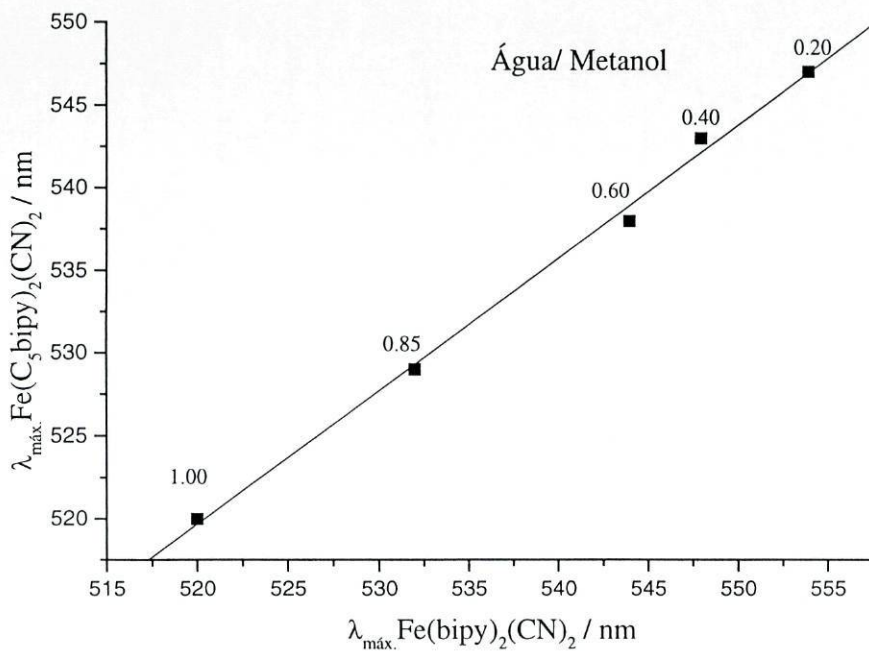


Figura 28. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/metanol.

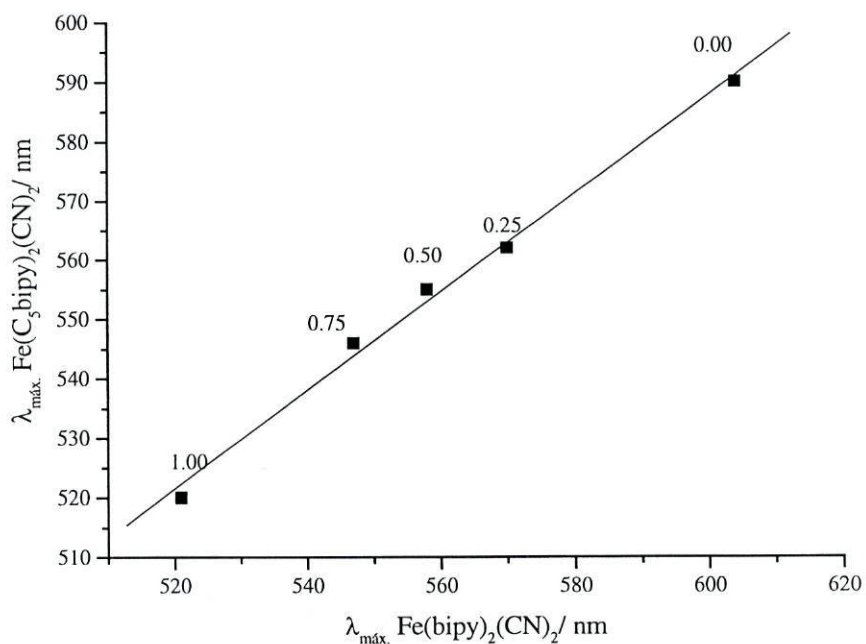


Figura 29. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetonitrilo.

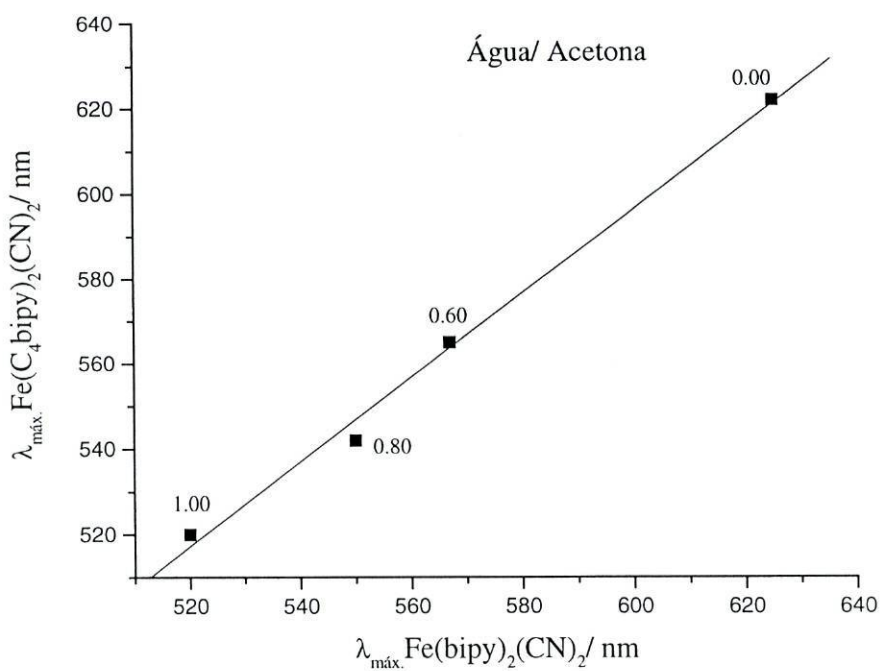


Figura 30. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetona.

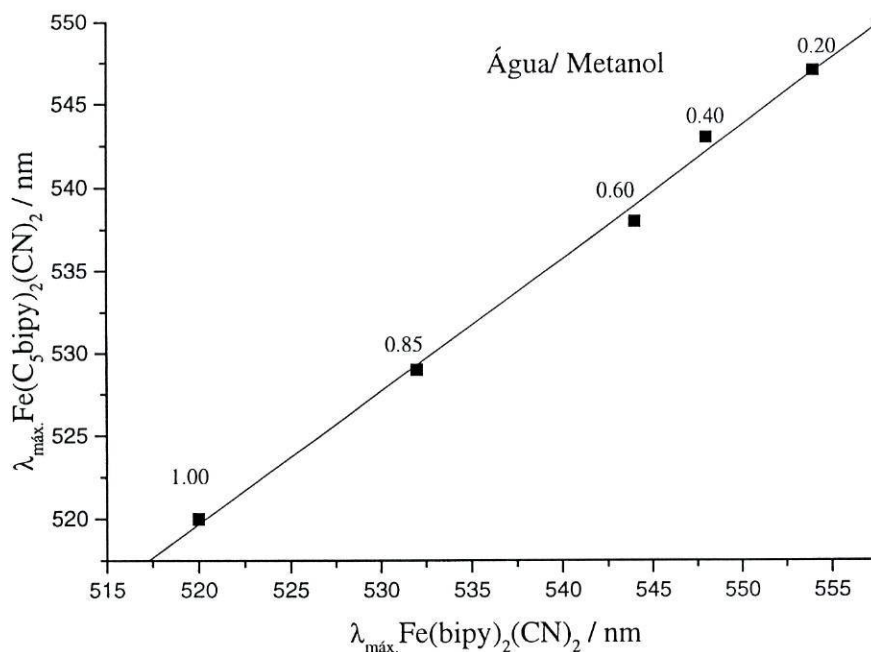


Figura 31. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe(bipy)}_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe(C}_4\text{bipy)}_2(\text{CN})_2]$ em água/metanol

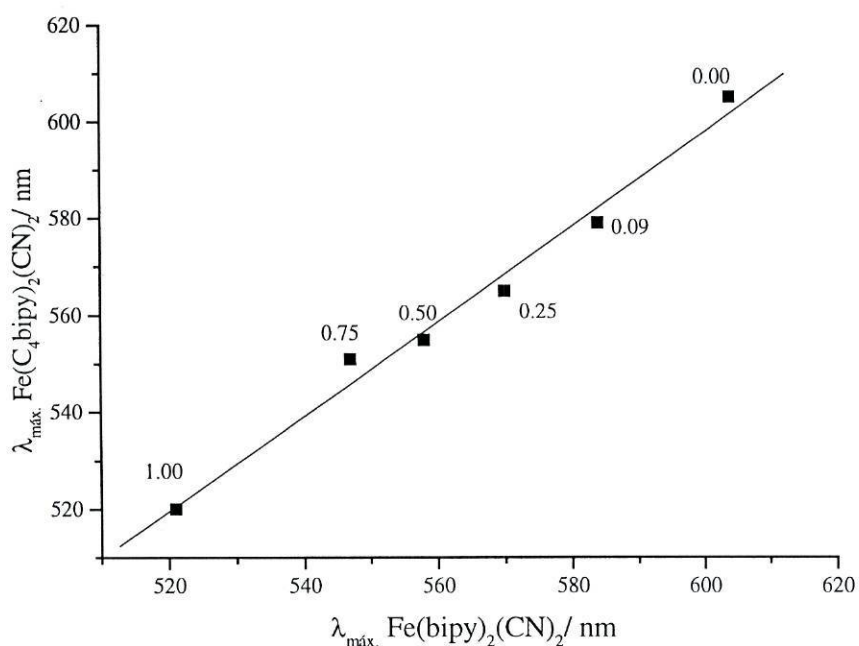


Figura 32. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe(bipy)}_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe(C}_4\text{bipy)}_2(\text{CN})_2]$ em água/acetonitrilo.

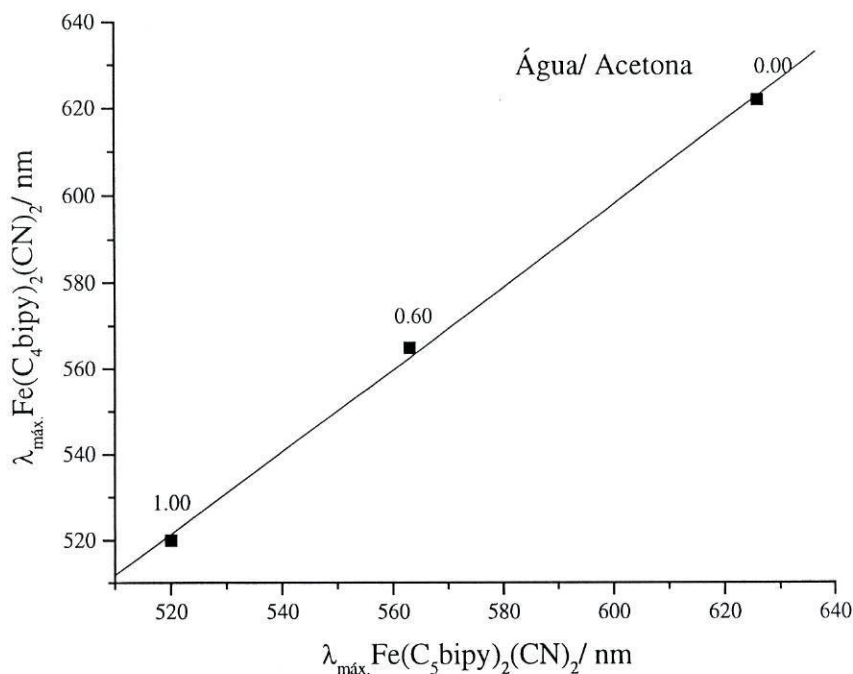


Figura 33. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetona.

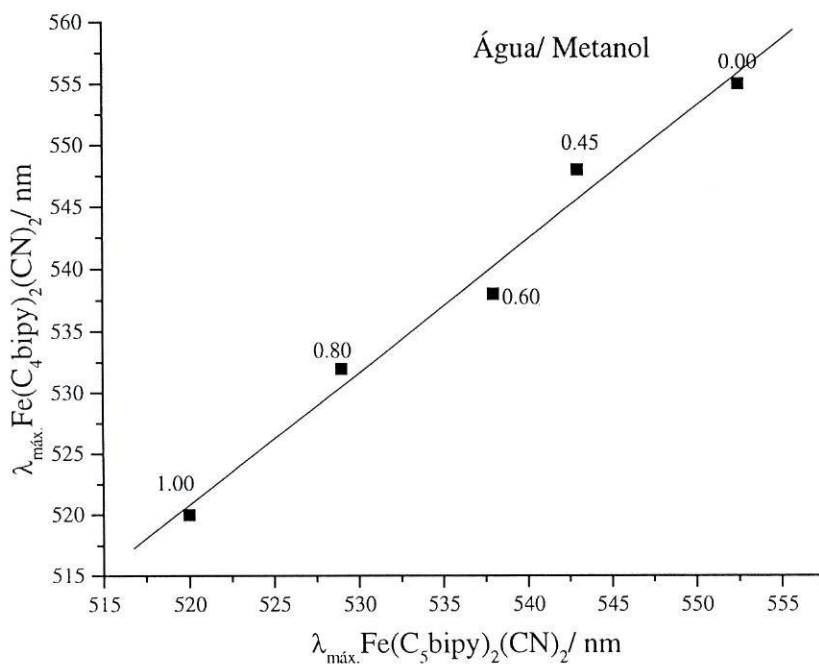


Figura 34. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/metanol.

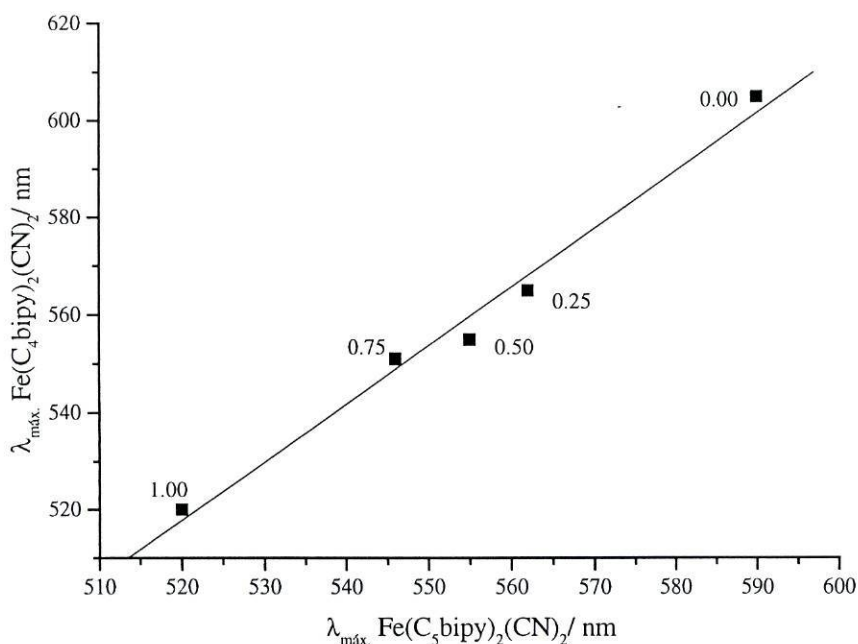


Figura 35. Correlação de $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com os respectivos valores para $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em água/acetoneitrilo

3.2.4. Conclusão

Através dos resultados expostos e analisados neste subcapítulo, constata-se que o comportamento de ambos os complexos é o verificado também para outros compostos inorgânicos usados neste tipo de estudo^{12,15,16,17,63}.

Desse modo, conclui-se que os complexos estudados podem ser utilizados como sondas para a solvatação específica em solventes mistos. Pois ambos os complexos demonstraram possuir sensibilidade de solvatação similar entre eles e relativamente ao complexo inorgânico mais estudado, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ nas diferentes misturas de solventes.

3.3. Caracterização de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em meios micelares

A utilização de sondas solvatocrómicas em sistemas micelares permite a caracterização da polaridade do meio micelar através da variação do $\lambda_{\text{máx.}}$ e permite obter informação sobre as interações hidrofóbicas e electrostáticas entre a sonda e o meio micelar.

Alguns estudos deste tipo já foram efectuados ^{3,12,52,53} usando complexos aniónicos, catiónicos e neutros do tipo $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_n]^{(m-n)}$. Nestes estudos observaram-se variações do $\lambda_{\text{máx.}}$ unicamente em surfactantes de carga oposta ao do complexo e no caso do complexo neutro observou-se alterações muito pequenas somente em surfactantes neutros.

Por isso, estes resultados só permitem dar informações sobre as interações electrostáticas e permitem concluir que estes complexos não podem ser considerados como boas sondas de polaridade em sistemas heterogéneos.

As características solvatocrómicas dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ já apresentadas e nomeadamente o seu carácter hidrofóbico que lhes confere uma maior solubilidade em solvente mais apolares permite a sua utilização em sistemas heterogéneos.

Neste trabalho, o estudo foi efectuado através da variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ de ambos os complexos (espectroscopia UV-Vis.) e da dispersão da luz observada em várias soluções de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ contendo diferentes concentrações de surfactantes.

Os resultados obtidos nas duas técnicas são apresentados e analisados separadamente para cada complexo e para cada surfactante.

3.3.1. Espectroscopia UV-Vis.

Através do estudo solvatocrômico realizado anteriormente em solventes puros e em mistos, constata-se que há variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ de ambos os complexos. Com este estudo em sistemas heterogêneos, pretende-se verificar se esta variação também ocorre.

Os complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ foram estudados em três surfactantes catiónicos: CTAB ($\text{cmc} = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); em MTAB ($\text{cmc} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); em OTAB ($\text{cmc} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$); num surfactante aniônico, SDS ($\text{cmc} = 8,1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) e num surfactante neutro, Triton X- 100 ($\text{cmc} = 0,24 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$).

Foram traçados espectros de absorção na zona de UV-Vis de várias soluções contendo diferentes quantidades de surfactantes.

3.3.1.1. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$

Na tabela 16, encontram-se registados os resultados obtidos do traçado dos espectros, ou seja, os $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda TCML de menor energia observados e as concentrações dos surfactantes CTAB, MTAB, OTAB, SDS e Triton X- 100.

A relação entre o $\lambda_{\text{máx.}}$ e a razão entre a concentração do surfactante e a sua cmc é demonstrada na fig. 36 para o CTAB, fig. 37 para o MTAB, fig. 38 para o OTAB, na fig. 39 para o SDS e na fig. 40 para Triton X- 100.

Através da análise das referidas figuras observam-se três situações distintas:

- A maior variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ ocorre antes da cmc do surfactante
- A maior variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ ocorre depois da cmc do surfactante
- Não ocorre variação de $\lambda_{\text{máx.}}$.

No caso dos surfactantes catiónicos, CTAB e MTAB, o comportamento é similar. Observa-se que a variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ nestes surfactantes ocorre somente depois da cmc e a uma concentração de $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e de $6,4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, respectivamente. A variação máxima de $\lambda_{\text{máx.}}$ é de 13 nm para o CTAB e de 18 nm para o MTAB.

A 3ª situação verifica-se unicamente no surfactante catiónico OTAB, em que $\lambda_{\text{máx.}}$ mantém-se constante na gama de concentrações estudada.

Utilizando o surfactante aniônico, SDS, observa-se que $\lambda_{\text{máx.}}$ mantém-se constante até uma concentração de $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Variando depois até um máximo de 12 nm.

E, finalmente, no estudo em surfactante neutro, Triton X-100, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ mantêm-se constantes até uma concentração de $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ e observa-se uma grande variação de $\lambda_{\text{máx}}$ de 36 nm após a cmc.

Relativamente à variação da polaridade do meio com a concentração de surfactantes, os resultados são apresentados na tabela 18. Para concentrações inferiores a cmc em todos os surfactantes utilizados, constata-se que a polaridade do meio é próxima da água, excepto para o SDS em que há uma diminuição gradual da polaridade. Para concentrações superiores à cmc, no complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, o meio torna-se ligeiramente menos polar, no caso do CTAB, MTAB e SDS. No caso do OTAB, o meio não sofre nenhuma alteração de polaridade e no caso do Triton X-100 a diminuição da polaridade após a cmc é a mais acentuada.

3.3.1.2. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$

Os valores $\lambda_{\text{máx}}$ da banda TCML de menor energia do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e as concentrações dos surfactantes CTAB, MTAB, OTAB, SDS e Triton X- 100 encontram-se registados na tabela 17.

Os resultados obtidos são evidenciados nas fig. 41- 45.

Através da observação destas figuras, verifica-se que ocorre variação de $\lambda_{\text{máx}}$ em todos os surfactantes utilizados, sendo esta variação de três tipos:

- A maior variação de $\lambda_{\text{máx}}$ ocorre antes da cmc do surfactante
- A maior variação de $\lambda_{\text{máx}}$ ocorre na cmc do surfactante
- A maior variação de $\lambda_{\text{máx}}$ ocorre depois da cmc do surfactante.

O comportamento de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ é similar ao do complexo anterior, apenas diferindo nos surfactantes catiónicos CTAB e MTAB que registam a maior variação de $\lambda_{\text{máx}}$ até a cmc.

Assim o comportamento nos três surfactantes catiónicos CTAB, MTAB e OTAB é idêntico. Efectivamente, ocorre variação de $\lambda_{\text{máx}}$ a concentração de $7,7 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $3,6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e $2,9 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, respectivamente. Observa-se uma variação máxima de 19, 33 e de 29 nm para os surfactantes CTAB, MTAB e OTAB, respectivamente.

No caso do SDS, $\lambda_{\text{máx}}$ mantêm-se constante até $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Após este valor há uma variação máxima de 14 nm.

Tabela 16. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em surfactantes.

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	CTAB			MTAB			OTAB			SDS			Triton X-100			
	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
520	0.00	0.00	520	0.00	0.00	520	0.00	0.00	520	0.00	0.00	520	0.00	0.00	520	0.00
522	1.9×10^{-4}	0.24	520	1.4×10^{-3}	0.40	519	7.1×10^{-5}	0.24	521	1.0×10^{-3}	0.13	521	8.0×10^{-5}	0.33	521	8.0×10^{-5}
522	3.7×10^{-4}	0.47	520	2.5×10^{-3}	0.70	519	1.2×10^{-4}	0.42	521	1.6×10^{-3}	0.20	521	1.6×10^{-4}	0.65	521	1.6×10^{-4}
522	7.2×10^{-4}	0.90	520	3.6×10^{-3}	1.00	519	2.6×10^{-4}	0.86	521	1.8×10^{-3}	0.22	529	3.0×10^{-4}	1.27	529	3.0×10^{-4}
522	1.0×10^{-3}	1.30	520	4.4×10^{-3}	1.20	516	3.2×10^{-4}	1.06	522	2.1×10^{-3}	0.26	551	1.3×10^{-3}	5.42	551	1.3×10^{-3}
522	1.6×10^{-3}	2.02	520	5.1×10^{-3}	1.40	516	3.4×10^{-4}	1.14	524	2.6×10^{-3}	0.32	552	2.6×10^{-3}	10.8	552	2.6×10^{-3}
525	2.1×10^{-3}	2.65	520	5.7×10^{-3}	1.60	516	3.6×10^{-4}	1.21	526	4.0×10^{-3}	0.50	553	3.9×10^{-3}	16.2	553	3.9×10^{-3}
526	2.6×10^{-3}	3.21	535	6.4×10^{-3}	1.80	516	4.3×10^{-4}	1.44	526	6.0×10^{-3}	0.74	555	5.0×10^{-3}	20.8	555	5.0×10^{-3}
533	6.8×10^{-3}	8.56	536	6.8×10^{-3}	1.90	516	4.5×10^{-4}	1.50	526	6.8×10^{-3}	0.80	555	7.4×10^{-3}	30.8	555	7.4×10^{-3}
533	7.1×10^{-3}	8.82	538	7.6×10^{-3}	2.10	516	4.8×10^{-4}	1.60	526	7.1×10^{-3}	0.87	556	9.5×10^{-3}	39.6	556	9.5×10^{-3}
533	7.2×10^{-3}	9.00	538	8.0×10^{-3}	2.20	-	-	-	529	7.5×10^{-3}	0.93	556	1.2×10^{-2}	50.0	556	1.2×10^{-2}
533	7.4×10^{-3}	9.25	-	-	-	-	-	-	532	7.7×10^{-3}	0.95	555	1.5×10^{-2}	63.7	555	1.5×10^{-2}
533	7.5×10^{-3}	9.43	-	-	-	-	-	-	532	8.7×10^{-3}	1.07	556	2.0×10^{-2}	83.3	556	2.0×10^{-2}
533	7.7×10^{-3}	9.58	-	-	-	-	-	-	532	9.0×10^{-3}	1.11	554	2.6×10^{-2}	108	554	2.6×10^{-2}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	532	9.2×10^{-3}	1.14	554	3.0×10^{-2}	125	554	3.0×10^{-2}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	532	9.4×10^{-3}	1.16	-	-	-	-	-

Tabela 17. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de TCML de menor energia de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em surfactantes.

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	CTAB			MTAB			OTAB			SDS			Triton X-100			
	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	C (mol/dm ³)	C/ cmc	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
517	0.00	0.00	517	0.00	0.00	517	0.00	0.00	517	0.00	0.00	517	0.00	0.00	517	0.00
524	1.6×10^{-4}	0.20	523	1.4×10^{-3}	0.40	523	7.1×10^{-5}	0.24	520	1.6×10^{-4}	0.02	517	8.0×10^{-5}	0.33	517	8.0×10^{-5}
528	4.8×10^{-4}	0.60	532	2.5×10^{-3}	0.70	527	1.2×10^{-4}	0.42	520	3.2×10^{-4}	0.04	518	1.6×10^{-4}	0.65	518	1.6×10^{-4}
536	7.7×10^{-4}	0.96	545	3.6×10^{-3}	1.00	530	2.2×10^{-4}	0.73	520	4.8×10^{-4}	0.06	526	3.0×10^{-4}	1.27	526	3.0×10^{-4}
536	9.1×10^{-4}	1.13	550	4.4×10^{-3}	1.20	546	2.9×10^{-4}	0.96	520	6.2×10^{-4}	0.08	548	1.3×10^{-3}	5.42	548	1.3×10^{-3}
536	1.2×10^{-3}	1.50	552	5.1×10^{-3}	1.40	552	3.4×10^{-4}	1.14	520	9.1×10^{-4}	0.11	548	2.6×10^{-3}	10.8	548	2.6×10^{-3}
536	1.4×10^{-3}	1.75	551	5.8×10^{-3}	1.60	547	3.8×10^{-4}	1.27	520	1.2×10^{-3}	0.15	548	3.9×10^{-3}	16.2	548	3.9×10^{-3}
536	1.7×10^{-3}	2.12	549	6.8×10^{-3}	1.90	541	4.1×10^{-4}	1.37	520	1.4×10^{-3}	0.18	540	5.0×10^{-3}	20.8	540	5.0×10^{-3}
-	-	-	547	7.6×10^{-3}	2.10	545	4.3×10^{-4}	1.44	520	1.7×10^{-3}	0.21	536	7.4×10^{-3}	30.8	536	7.4×10^{-3}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	520	2.5×10^{-3}	0.31	536	9.5×10^{-3}	39.6	536	9.5×10^{-3}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	524	3.6×10^{-3}	0.44	536	1.2×10^{-2}	50.0	536	1.2×10^{-2}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	524	4.4×10^{-3}	0.54	536	1.5×10^{-2}	58.3	536	1.5×10^{-2}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	528	5.8×10^{-3}	0.72	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	528	6.8×10^{-3}	0.84	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	530	7.6×10^{-3}	0.94	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	530	8.2×10^{-3}	1.01	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	530	8.7×10^{-3}	1.07	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	534	9.0×10^{-3}	1.11	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	534	9.2×10^{-3}	1.14	-	-	-	-	-

Por último, no caso do surfactante neutro, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ mantêm-se constantes até uma concentração de $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Após este valor, há uma variação de 30 nm até uma concentração de Triton X-100 de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Para concentrações superiores, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ voltam a baixar atingindo-se uma variação de $\lambda_{\text{máx}}$ máxima de 18 nm.

A polaridade do meio também varia no caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ (tabela 18). Para concentrações abaixo da cmc, observa-se uma gradual diminuição da polaridade à medida que a concentração do surfactante aumenta, excepto para o Triton X-100 que se mantém igual.

Para concentrações acima da cmc, o meio torna-se ligeiramente menos polar que a água somente no CTAB e SDS. Nos restantes surfactantes esta diminuição de polaridade é mais acentuada.

Tabela 18. Relação entre a polaridade dos meios micelares e da água

Surfactante		$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]^a$	$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]^a$
CTAB	abaixo cmc	=	diminui gradualmente
	acima cmc	<	<
MTAB	abaixo cmc	=	diminui gradualmente
	acima cmc	<	<<
OTAB	abaixo cmc	=	diminui gradualmente
	acima cmc	=	<<
SDS	abaixo cmc	diminui gradualmente	diminui gradualmente
	acima cmc	<	<
Triton X-100	abaixo cmc	=	=
	acima cmc	<<	<<

^a polaridade do meio relativamente à água: < ligeiramente menos polar, << menos polar que a água, = polaridade igual à da água

3.1.1.3. Conclusão

Através da análise dos resultados de ambos os complexos, conclui-se facilmente que ocorre variação de $\lambda_{\text{máx}}$ nos três tipos de surfactantes utilizados. Sendo de salientar que a maior variação de $\lambda_{\text{máx}}$ ocorre no surfactante Triton X-100 para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e no $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ a maior variação ocorre em MTAB, OTAB e Triton X-100.

Conclui-se, igualmente, que a polaridade do meio de solvatação altera de surfactante para surfactante e de complexo para complexo o que possibilita a utilização destes como sondas de polaridade em sistemas heterogêneos.

Assim, torna-se evidente que para concentrações abaixo da cmc, no caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ parece não haver interações entre o complexo e os monómeros dos surfactantes, devido a polaridade ser igual à observada em soluções aquosas⁴². Somente no caso do SDS é que parece existir interações entre o complexo e as moléculas do surfactante.

No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ parece existirem interações entre o complexo e os monómeros dos surfactantes catiónicos e aniónico, pois observa-se uma diminuição da polaridade do meio para concentrações abaixo da cmc.

Para concentrações acima da cmc, em ambos os complexos há variação da polaridade do meio o que nos indica a presença de interações entre a sonda e os surfactantes⁴², sendo de salientar que as maiores alterações ocorrem em Triton X-100 para ambos os complexo e em MTAB e OTAB para o $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$.

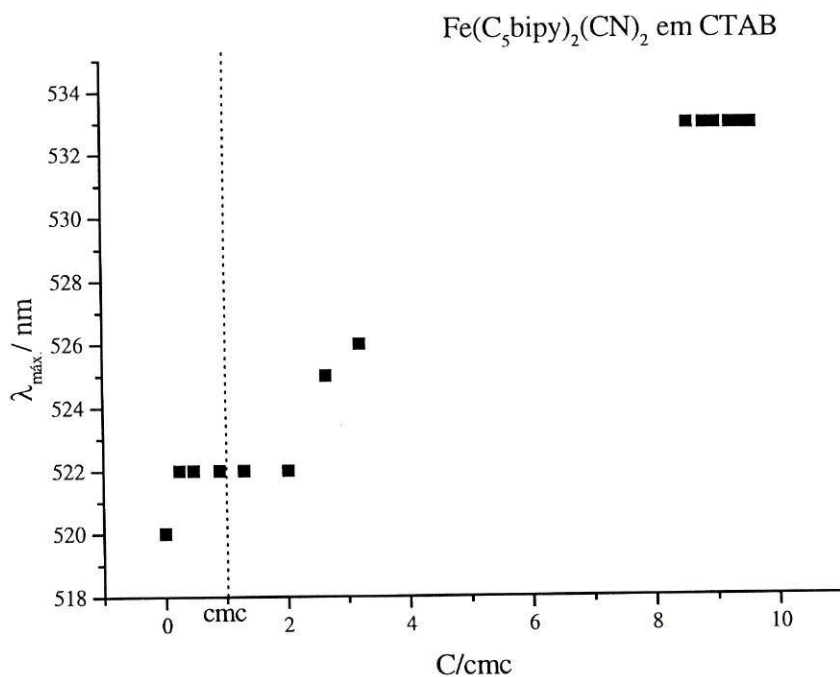


Figura 36. Deslocamento de $\lambda_{\text{m\acute{a}x.}}$ em meio surfactante CTAB vs. [CTAB] / cmc.

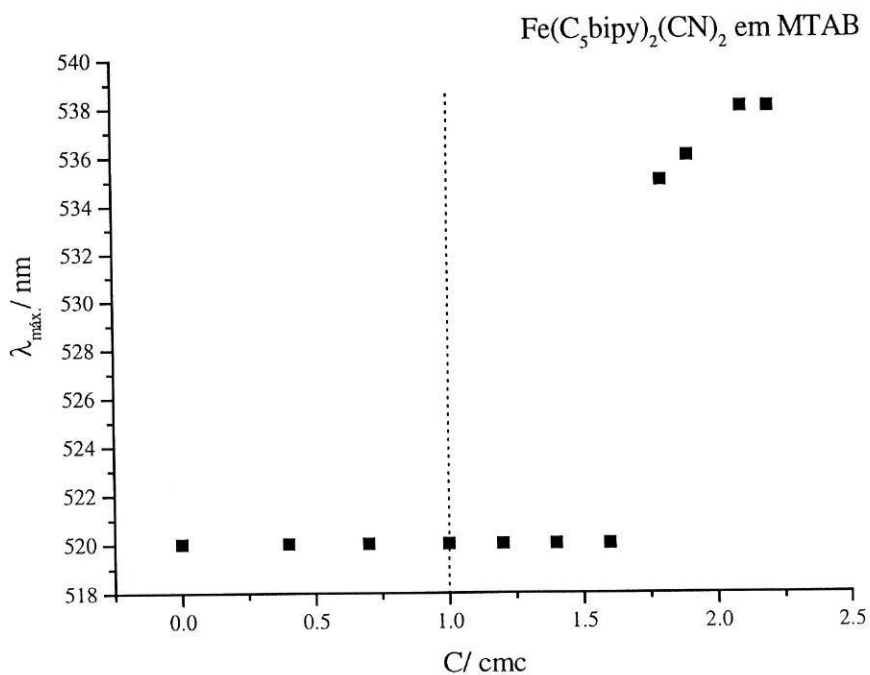


Figura 37. Deslocamento de $\lambda_{\text{m\acute{a}x.}}$ em meio surfactante MTAB vs. [MTAB] / cmc.

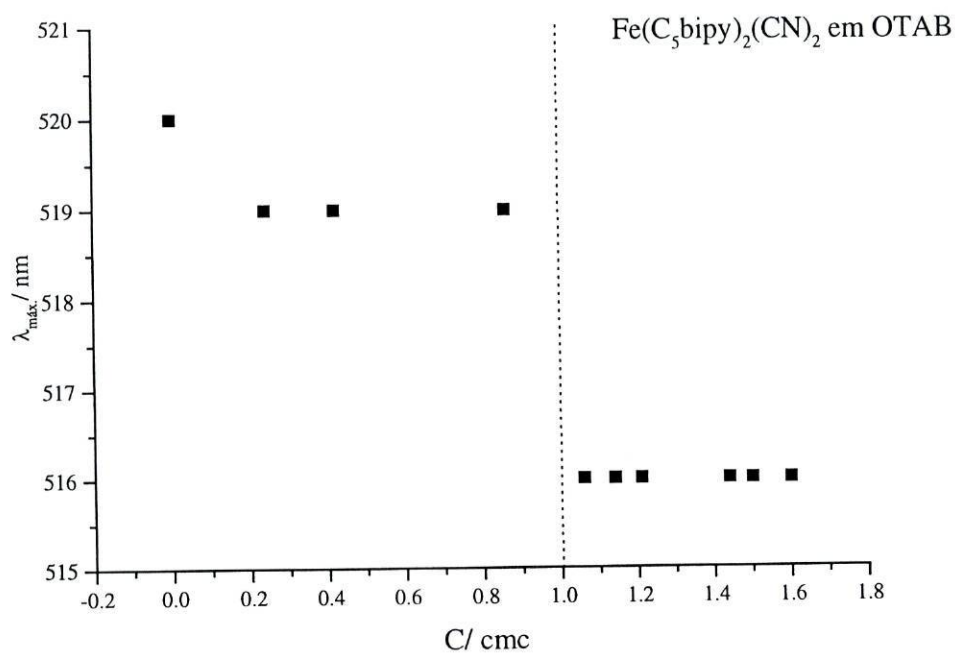


Figura 38. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante OTAB vs. [OTAB] / cmc.

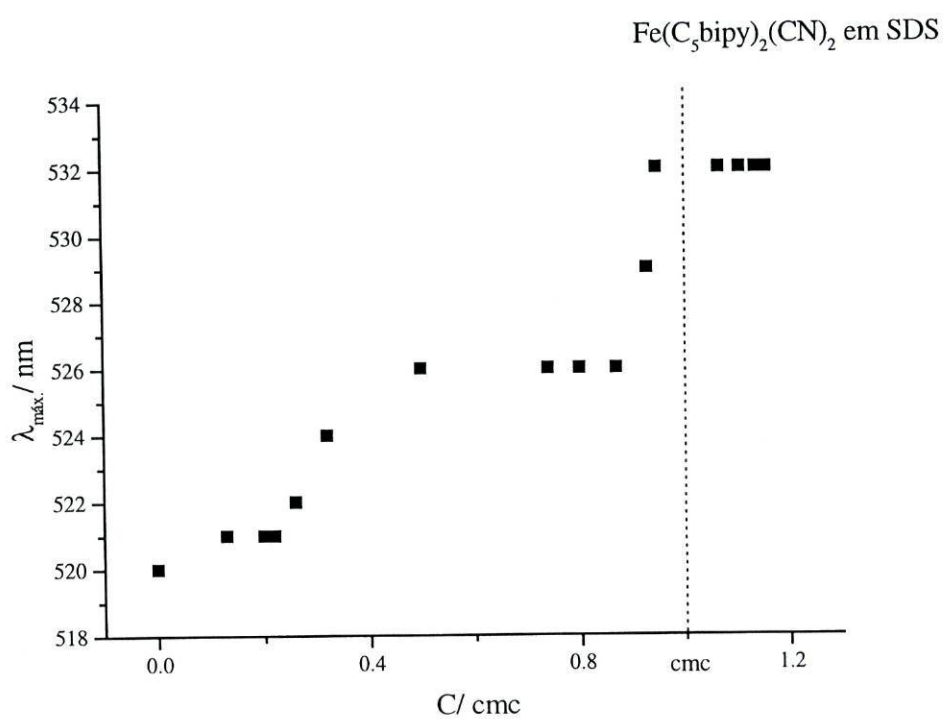


Figura 39. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante SDS vs. [SDS] / cmc.

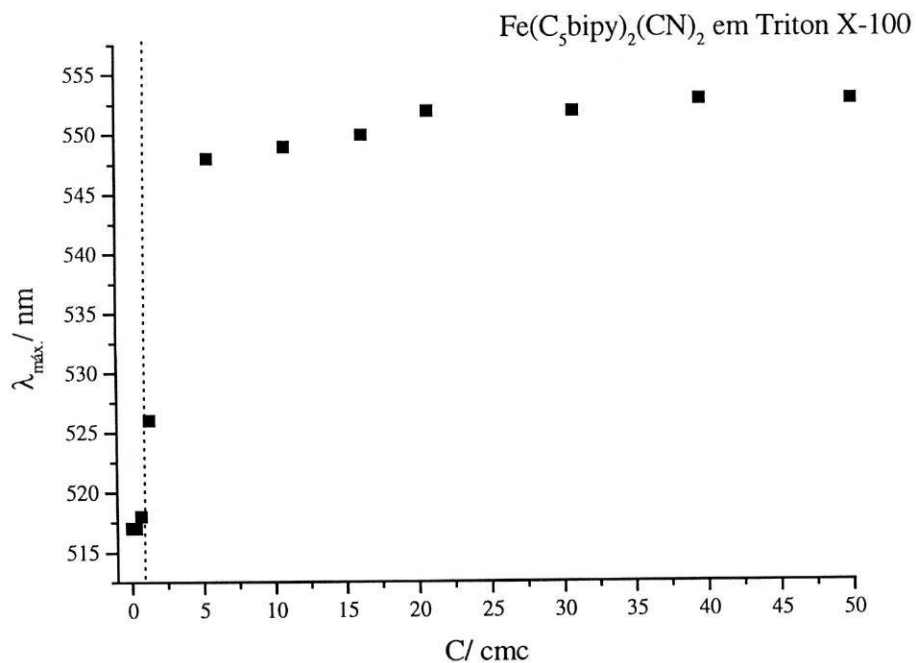


Figura 40. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante Triton X-100 vs. [Triton X-100] / cmc.

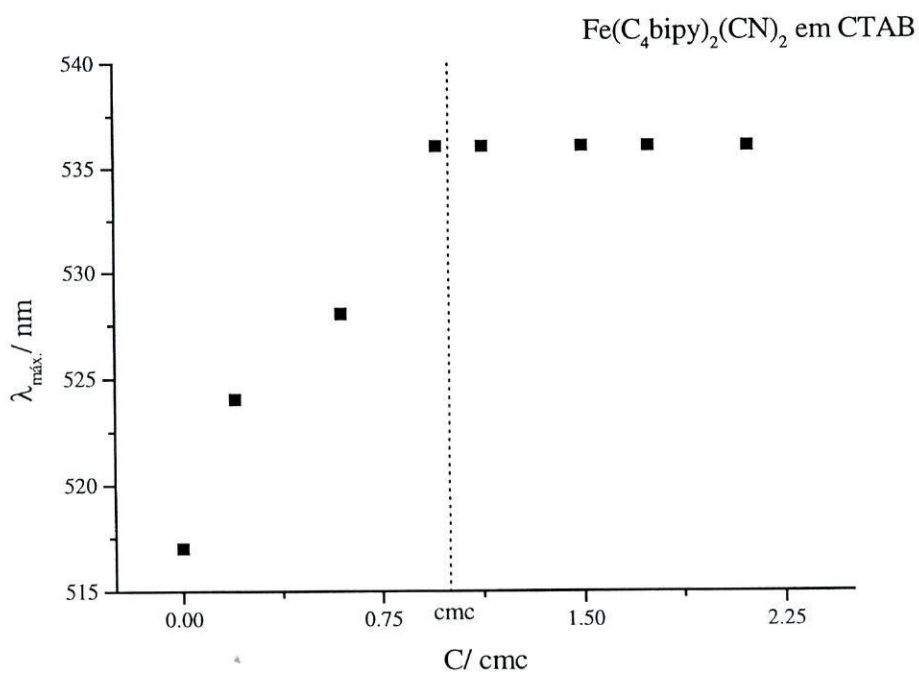


Figura 41. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante CTAB vs. [CTAB] / cmc.

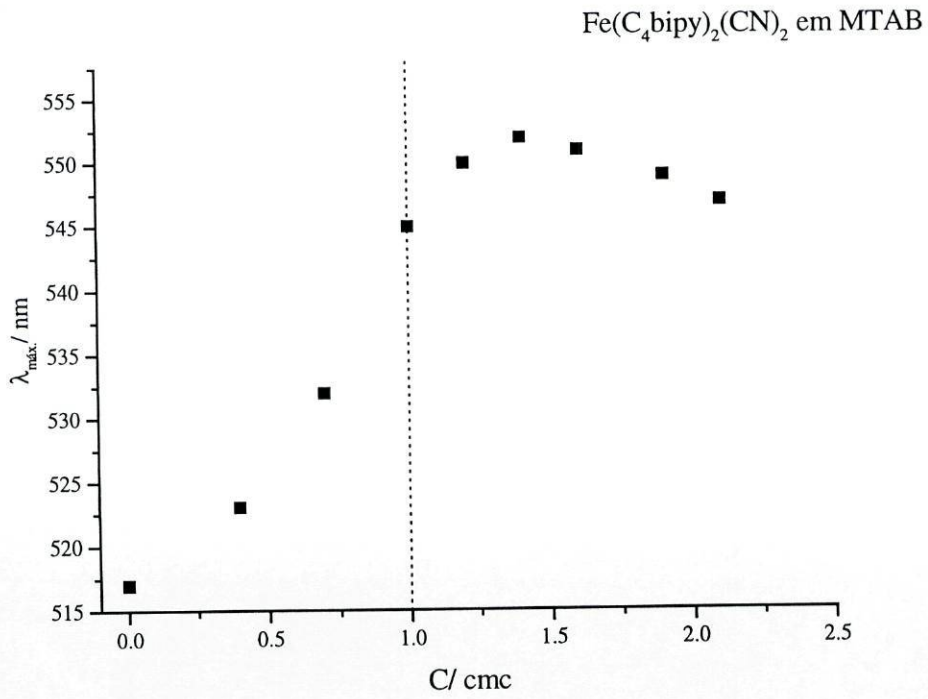


Figura 42. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante MTAB vs. [MTAB] / cmc.

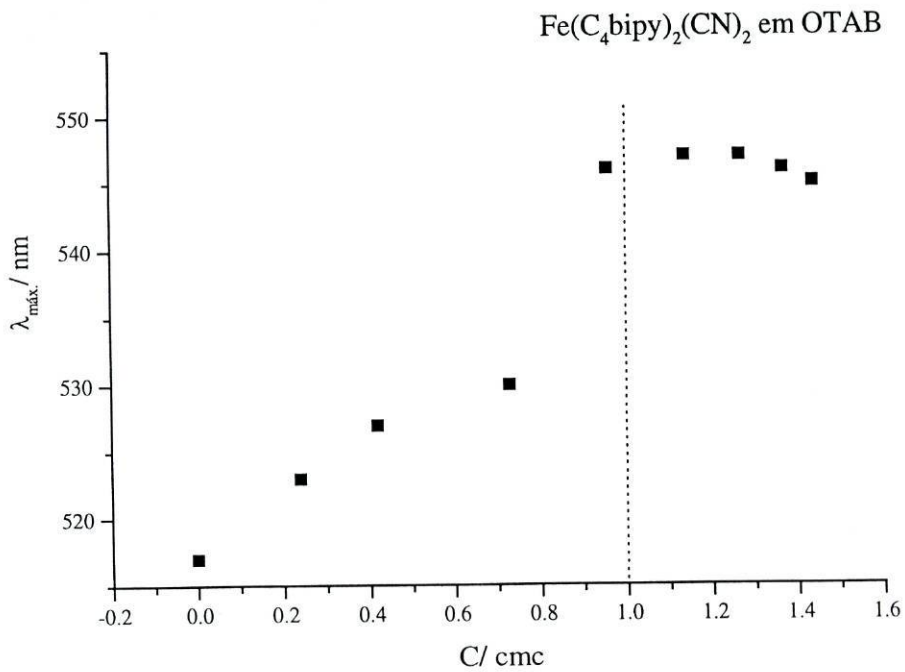


Figura 43. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante OTAB vs. [OTAB] / cmc.

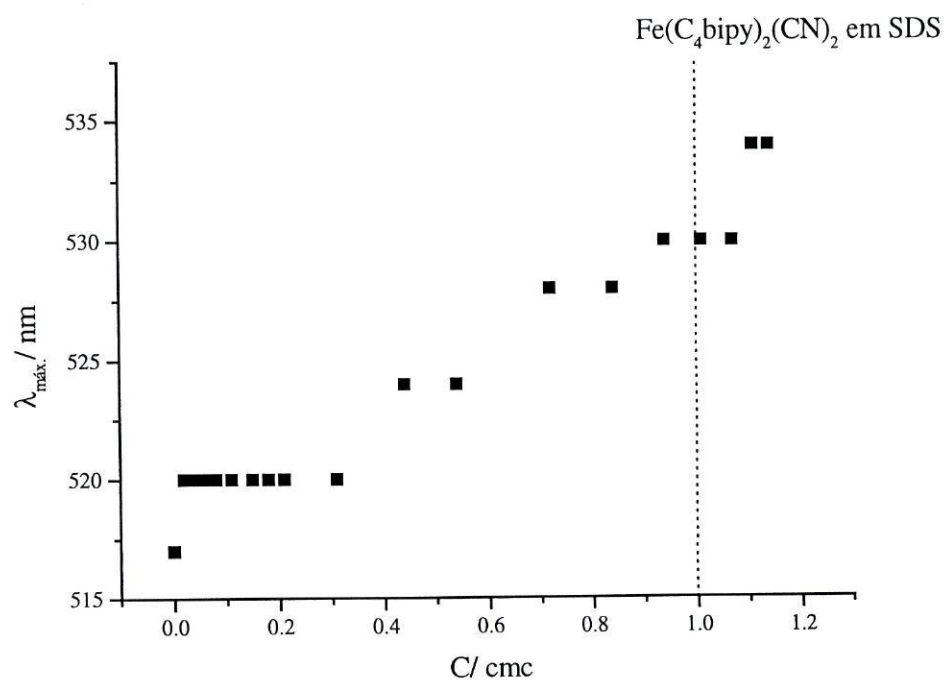


Figura 44. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante SDS vs. [SDS] / cmc.

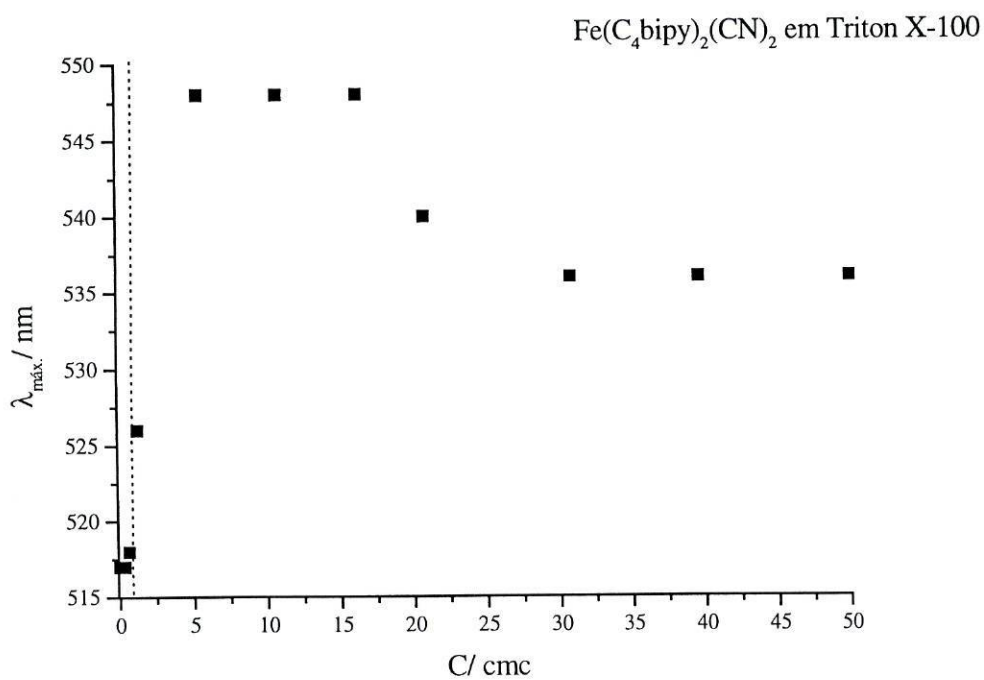


Figura 45. Deslocamento de $\lambda_{\text{máx.}}$ em meio surfactante Triton X-100 vs. [Triton X-100] / cmc.

3.3.2. Dispersão da luz por fluorescência

Além do estudo solvatocrômico também foi efectuado o estudo da dispersão da luz. Com este estudo pretende-se verificar se a variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ observada ocorre unicamente devido à alteração da polaridade do meio (sistema aquoso → sistema heterogéneo) ou porque há interações hidrofóbicas ou electrostáticas entre os complexos e o meio que alteram a cmc dos surfactantes. Somente a utilização conjunta destes dois estudos permitirá concluir se estes complexos poderão funcionar simultaneamente como sondas de polaridade e de cmc em meio micelar.

A formação de micelas ocorre a uma concentração definida chamada cmc e é acompanhada pela variação brusca de propriedades físicas da solução, entre elas a dispersão da luz ^{45,46,50,51}.

A variação da dispersão da luz indica o aparecimento de espécies significativamente maiores do que os monómeros do surfactante. Estas evidências experimentais sustentam a formação de micelas em concentrações de surfactantes bem definidas ⁵².

Com o estudo da dispersão da luz pretende-se determinar a cmc do surfactante na presença dos complexos e verificar se ocorre alguma alteração nessa concentração.

Submeteram-se várias soluções aquosas do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ contendo diferentes concentrações de surfactantes ao estudo da dispersão da luz por fluorescência. Os resultados obtidos serão analisados separadamente para cada surfactante. Os resultados são apresentados em percentagem (%), atribui-se 100 % ao valor máximo obtido nas leituras e padronizou-se os restantes.

3.3.2.1. CTAB

Os resultados obtidos no estudo da dispersão da luz de dois conjuntos de soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ com CTAB em dias diferentes estão representados na tabela 19.

Tabela 19. Valores de dispersão de luz obtidos por fluorescência em soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + CTAB

[CTAB]/ M	[CTAB]/ cmc	I (%)	
		Conjunto 1	Conjunto 2
0.00	0.00	54.9	86.6
2.00×10^{-4}	0.25	48.8	67.0
4.50×10^{-4}	0.56	44.0	58.5
5.00×10^{-4}	0.62	43.0	54.0
9.00×10^{-4}	1.12	47.3	70.7
1.00×10^{-3}	1.25	52.7	100
2.00×10^{-3}	2.50	100	-

Como se pode observar através da figura 46, a variação da dispersão da luz mais acentuada ocorre a uma concentração próxima da cmc do surfactante, $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/ dm}^3$. Os valores exactos da concentração de intercepção das rectas de cada conjunto encontram-se na tabela 22.

Isto significa que a presença do complexo não faz variar a cmc do surfactante.

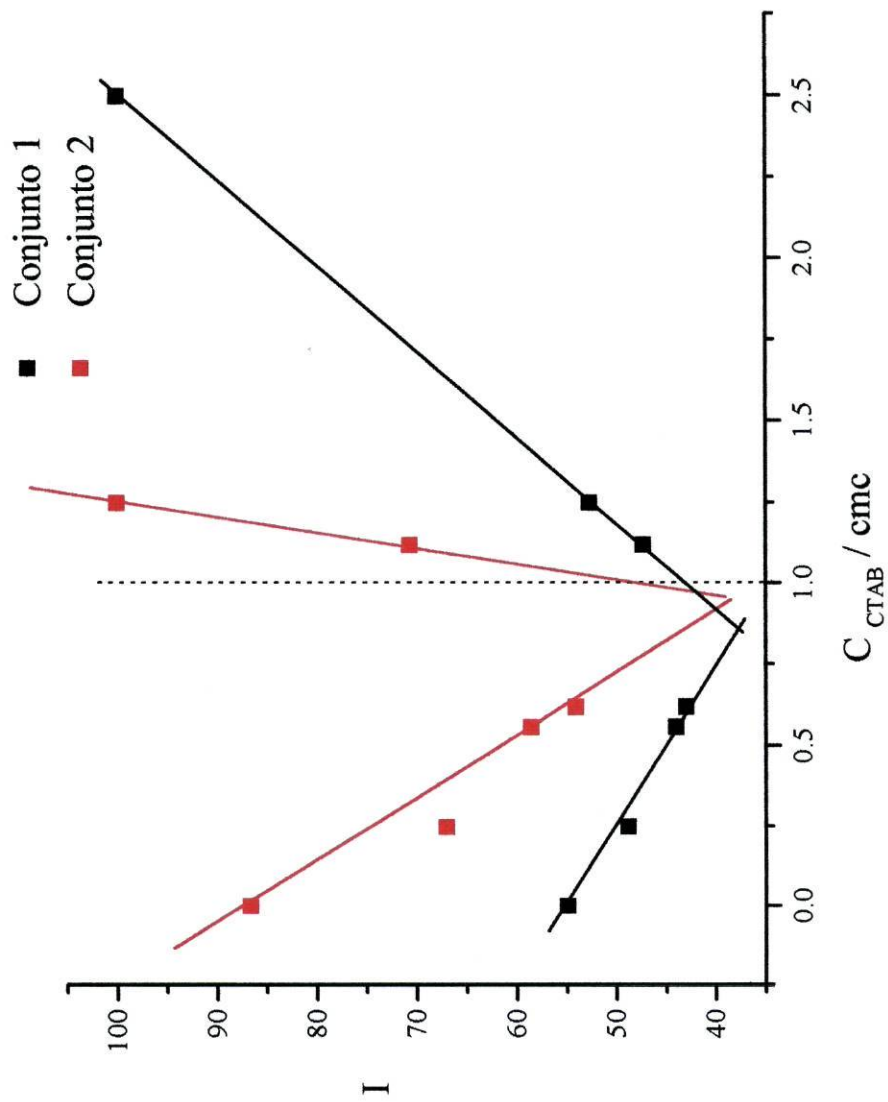


Figura 46. Representação do valor de dispersão de luz vs. $[CTAB]$ vs. $[CTAB] / cmc$.

3.3.2.2. SDS

Preparam-se quatro conjuntos de soluções de complexo + SDS em dias diferentes. Os resultados obtidos se encontram compilados na tabela 20.

Tabela 20. Valores de dispersão de luz obtidos por fluorescência em soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + SDS

		I (%)			
[SDS]/ M	[SDS]/ cmc	Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3	Conjunto 4
0.00	0.00	-	100	-	-
2.00×10^{-3}	0.25	100	81.6	100	100
4.50×10^{-3}	0.56	56.9	71.1	27.4	40.9
5.00×10^{-3}	0.62	19.8	76.1	24.7	40.8
9.00×10^{-3}	1.12	-	78.9	33.9	53.7
1.00×10^{-2}	1.25	40.4	79.7	35.2	-
2.00×10^{-2}	2.50	58.4	86.7	49.5	64.3

O complexo reduz a cmc do surfactante em cerca de $3,3 \times 10^{-3}$ mol/dm³, podendo formar com as moléculas deste uma “micela mista” (figuras 47 e 48). Os resultados obtidos no estudo da dispersão da luz utilizando soluções de SDS demonstram que o complexo comiceliza com as moléculas do surfactante³.

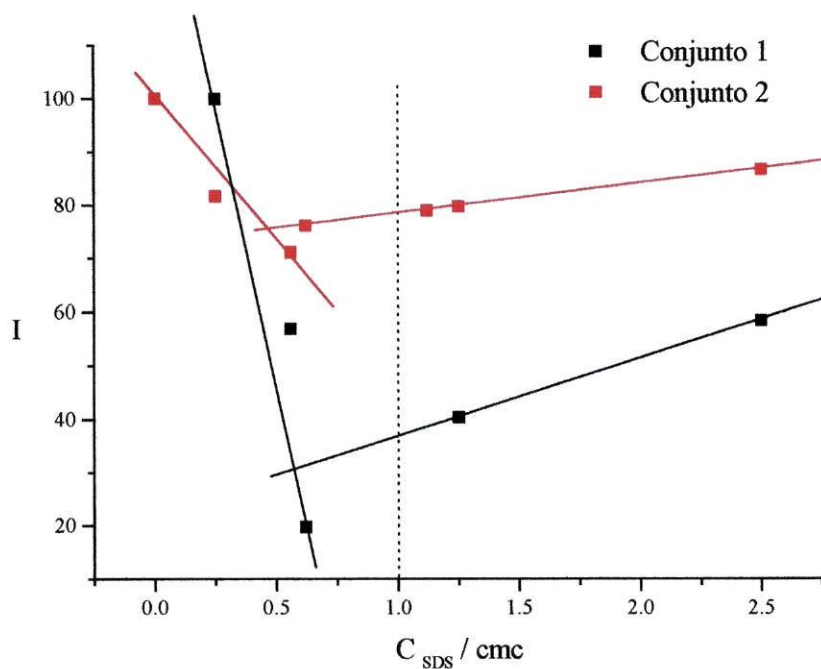


Figura 47. Representação do valor de dispersão de luz vs. [SDS] vs. [SDS]/ cmc.

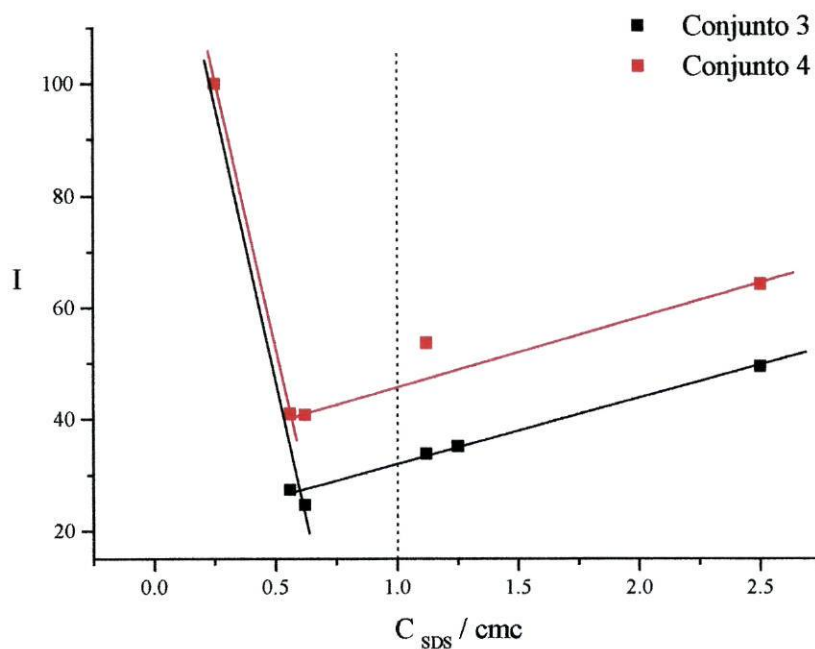


Figura 48. Representação do valor de dispersão de luz vs. [SDS] vs. [SDS]/ cmc.

3.3.2.3. Triton X-100

Foram submetidos ao estudo da dispersão da luz dois conjuntos de soluções de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ contendo quantidades variáveis de Triton X-100. Os resultados obtidos estão reunidos na tabela 21 e representados na figura 49.

Tabela 21. Valores de dispersão de luz obtidos por fluorescência em soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ + Triton X-100

[TX-100]/ M	[TX-100]/ cmc	I (%)	
		Conjunto 1	Conjunto 2
0.00	0.00	83.0	100
9.80×10^{-5}	0.41	78.0	72.3
1.47×10^{-4}	0.61	75.3	69.4
1.96×10^{-4}	0.82	-	74.8
3.90×10^{-4}	1.62	83.7	83.3
4.90×10^{-4}	2.04	-	-
9.80×10^{-4}	4.08	100	90.7

No caso do surfactante neutro, observa-se que as rectas dos conjuntos 1 e 2 se interceptam a uma concentração igual a $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ e $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, respectivamente (figura 47 e tabela 22).

Sendo assim pode-se afirmar que o complexo altera significativamente a cmc do Triton X-100, diminuindo o seu valor em cerca de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Neste caso pode-se afirmar que este complexo comiceliza com as moléculas deste surfactante³.

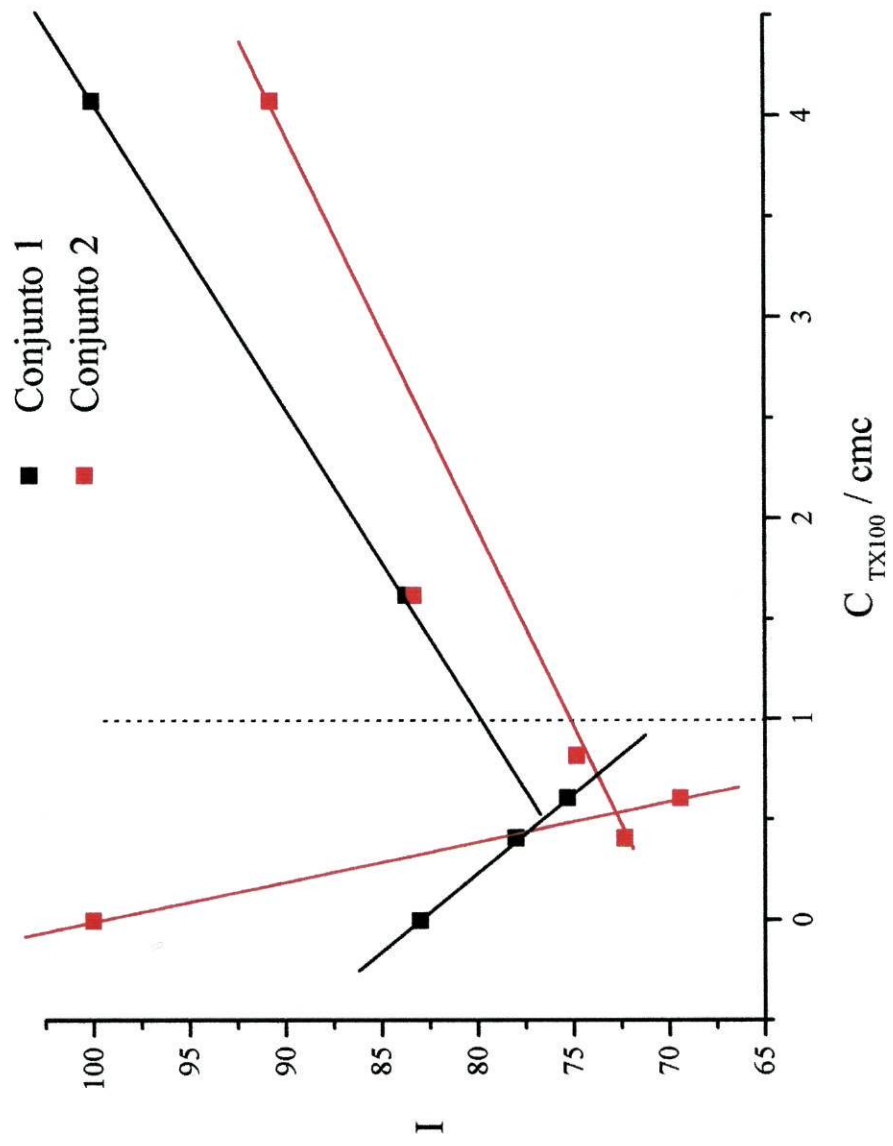


Figura 49. Representação do valor de dispersão de luz vs. [SDS] vs. [SDS] / cmc.

Tabela 22. Valores de concentrações de intercepção das rectas

Surfactante	Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3	Conjunto 4
CTAB	7.0×10^{-4}	7.8×10^{-4}	-	-
SDS	4.5×10^{-3}	5.2×10^{-3}	4.8×10^{-3}	4.5×10^{-3}
TX-100	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-4}	-	-

3.3.2.4. Conclusão

Os resultados obtidos no 2º dia são concordantes com os do 1º dia. Os valores de concentração de intercepção das rectas reunidos na tabela 22 são os valores médios dos obtidos nos dois dias de estudo da dispersão da luz para cada conjunto.

De acordo com estes resultados constata-se que há variação do tamanho das partículas em todos os surfactantes e que o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ interaccua de diferentes formas com os três surfactantes em estudo.

O complexo não faz variar a cmc do surfactante catiónico, não interferindo, por isso na formação da micela.

Com os surfactantes aniónico e neutro, o mesmo não se sucede. Parece haver interacções entre o complexo e as moléculas dos surfactantes, que resulta na formação de “micelas mistas”. Este facto é indicado pela diminuição da cmc provocada pela presença do complexo. Esta diminuição é maior no caso do surfactante aniónico, facto já descrito na literatura ⁴² para substâncias orgânicas. De facto, nestes casos, a variação na dispersão da luz indica não a formação da micela do surfactante mas sim da “micela mista” surfactante-complexo ^{50,51}.

3.3.3. Comparação dos resultados obtidos nas duas técnicas: Espectroscopia UV-Vis e dispersão da luz por fluorescência

As alterações das propriedades do sistema (complexo + surfactante), tais como propriedades espectroscópicas e dispersão da luz indicam a existência de interações hidrofóbicas ou electrostáticas.

A caracterização do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ foi efectuada por duas técnicas: espectroscopia UV-Vis e dispersão da luz por fluorescência. Os resultados obtidos nas duas técnicas são concordantes e no seu conjunto permitem concluir o seguinte:

Em todos os surfactantes, para concentrações abaixo da cmc, as interações entre o complexo e os monómeros são de natureza electrostática. Isto porque não ocorre variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ no surfactante neutro. Estas interações ocorrem entre os monómeros carregados dos surfactantes catiónico e aniónico e os ligandos cianetos (que possuem uma certa deslocalização electrónica de carga negativa) e os ligandos aromáticos (onde ocorre uma deslocalização electrónica de carga positiva), respectivamente ⁶⁴.

Para concentrações acima da cmc, para o CTAB não ocorrem interações entre o surfactante e as micelas de CTAB, facto confirmado pela não variação de $\lambda_{\text{máx.}}$ (espectroscopia UV-Vis) e pelo valor da concentração de intercepção das rectas ser próximo da cmc (dispersão de luz por fluorescência).

Para o SDS e Triton X-100, os resultados de ambas as técnicas sugerem a existência de interações hidrofóbicas entre o complexo e as moléculas do surfactante que resultam na formação de uma “micela mista”, complexo - surfactante a uma concentração inferior a cmc do surfactantes.

Através dos resultados da espectroscopia UV-Vis de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e extrapolando os resultados do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ obtidos no estudo de dispersão de luz para este complexo, pode-se concluir que este complexo, mais hidrofóbico, interaccua com as moléculas dos surfactantes através de interações hidrofóbicas. Poderão ocorrer interações entre o complexo e as moléculas dos surfactantes que resultem na formação de “micelas mistas”.

4. Considerações Finais

Neste trabalho foram sintetizados novos dicianocomplexos do Fe (II) com os ligandos C₅bipy e C₄bipy. Estes complexos apresentam bandas TCML sensíveis à natureza do solvente, sendo por isso possível a sua utilização como sondas de polaridade em solventes puros, mistos e em meio micelar.

Estes complexos apresentam um carácter mais hidrofóbico relativamente ao complexo inorgânico mais estudado, [Fe(bipy)₂(CN)₂], devido à inclusão de cadeias de hidrocarbonetos, tal como pentil e isobutil, na diimina. O aumento das características hidrofóbicas destes novos complexos torna-os solúveis numa maior gama de solventes, sendo o [Fe(C₅bipy)₂(CN)₂] o primeiro complexo solúvel simultaneamente em água e em hidrocarbonetos.

O comportamento solvatocrómico de ambos os complexos em solventes puros foi caracterizado por dois parâmetros empíricos, $E_T(30)$ e AN e comparado com o do complexo [Fe(bipy)₂(CN)₂]. Os resultados obtidos neste estudo permitiram tirar as seguintes conclusões:

- ♦ Apesar de ambos os complexos apresentarem uma sensibilidade à polaridade do solvente menor que a observada para os corante de Reichardt, esta sensibilidade é suficiente para utilizá-los como sondas de polaridade.
- ♦ Ambos os complexos são sensíveis às propriedades específicas dos solventes (capacidade de formação de ligação de hidrogénio e capacidade de aceitação de electrões).
- ♦ Ambos os complexos são tão sensíveis à polaridade do solvente como o complexo inorgânico mais estudado, [Fe(bipy)₂(CN)₂].
- ♦ Estes complexos são solúveis numa maior gama de solventes o que significa uma maior vantagem na sua utilização relativamente aos corantes de Reichardt e ao composto inorgânico mais usado.

O estudo da polaridade dos complexos [Fe(C₅bipy)₂(CN)₂] e [Fe(C₄bipy)₂(CN)₂] em solventes mistos foi efectuado em função da variação da composição do solvente misto. Os complexos foram caracterizados em três tipos de solventes mistos: água/acetona, água/metanol e água/acetonitrilo.

Os resultados obtidos nos três tipos de solventes mistos foram similares aos observados para outros compostos inorgânicos usados neste tipo de estudo, dos quais conclui-se que:

- ♦ Ambos os complexos são boas sondas de polaridade e de solvatação específica em solventes mistos.

- ♦ Apresentam sensibilidade de solvatação similar entre eles e relativamente ao complexo inorgânico mais estudado nas diferentes misturas de solvente.

O estudo do comportamento dos complexos $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ em sistemas heterogêneos foi efectuado através do estudo solvatocrómico (variação de $\lambda_{\text{máx}}$ em função da concentração de surfactante) e através da dispersão da luz por fluorescência de várias soluções de diferentes concentrações de surfactante.

Os resultados obtidos no estudo solvatocrómico de ambos os complexos em sistemas micelares permitem concluir o seguinte:

- ♦ Ambos os complexos são boas sondas de polaridade em sistemas heterogêneos, pois ocorre variação do $\lambda_{\text{máx}}$ em todos os surfactantes utilizados.

- ♦ No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, para concentrações abaixo da cmc, parece não haver interações entre o complexo e os monómeros dos surfactantes, devido à polaridade ser igual à observada em soluções aquosas, excepto para o caso do surfactante aniónico em que se registam variações de $\lambda_{\text{máx}}$. Para concentrações acima da cmc, há variação da polaridade do meio o que nos indica a presença de interações predominantemente hidrofóbicas entre este complexo, mais hidrofóbico que o $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, e as moléculas dos surfactantes, sendo de salientar que as maiores alterações ocorrem em Triton X-100.

- ♦ No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, para concentrações abaixo da cmc, existem interações entre o complexo e as moléculas dos surfactantes catiónicos e aniónico pois observa-se uma diminuição da polaridade do meio. Estas interações são de natureza electrostática. Assim se explica a não variação de $\lambda_{\text{máx}}$ no surfactante neutro, para concentrações abaixo da cmc. Para concentrações acima da cmc, há variação da polaridade do meio o que nos indica a presença de interações entre a sonda e os surfactantes, registando-se a maior variação em Triton X-100, MTAB e OTAB.

Os resultados obtidos no estudo da dispersão da luz por fluorescência do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ são concordantes como os obtidos no estudo solvatocrômico e no seu conjunto permitem concluir que:

- ♦ Há variação do tamanho das partículas em todos os surfactantes e que o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ interaccua de diferentes formas com os três surfactantes em estudo.
- ♦ O complexo não interfere na formação da micela de CTAB.
- ♦ Com os surfactantes aniónico e neutro parece haver interacções entre o complexo e as moléculas dos surfactantes, que resulta na formação de “micelas mistas”.

Extrapolando os resultados de dispersão de luz deste complexo para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$, pode-se concluir que:

- ♦ Parece haver interacções entre o complexo e os surfactantes SDS e Triton X-100 que poderão resultar na formação de “micelas mistas”.
- ♦ Ambos os complexos podem ser utilizados como sondas de determinação de cmc e permitem obter informações sobre as interacções electrostáticas e hidrofóbicas.

5. Bibliografia

1. J. Burgess, S. F. N. Morton, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1971, 1712.
2. M. Kotowski, R. V. Eldik, R. B. Ali, J. Burgess e S. Radulovic, *Inorganic Chim. Acta*, 1987, **131**, 225.
3. J. Burgess, M. S. Patel, C. Tindall, *Spectrosc. Lett.*, 1993, **26**, 1469.
4. P. N. Hawker e M. V. Twigg, *Middle Transition Elements em Comprehensive Coordination Chemistry*, vol.4, G. Wilkinson, R. D. Gilard e J. A. McCleverty, Pergamon, Oxónia, 1987, p. 1184.
5. A.B.P.Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, vol.1 e 2, Elsevier, Nova Iorque, 1984.
6. P. W. Carr, *Microchemical Journal*, 1993, **48**, 4.
7. C. Ráfols, M. Rosés e E. Bosch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1997, **2**, 243.
8. C. J. Timpson, C. A. Bignozzi, B. P. Sullivan, E. M. Kober e T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 2915.
9. A.Al-Alousy e J. Burgess, *Inorganic Chimica Acta*, 1990, **169**, 167
10. J. Burgess, S. Maguire, A. McGranaghan, S.A. Parson, B. Nowicka e A. Samotus, *Trans. Met.Chem.*, 1998, **23**, 35.
11. P.M. Gidney, R.D.Gillard, e B.T. Heaton, , *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, 132.
12. J. Burgess, R. C. Lane, K. Singh, B. Castro, A. P. Gameiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1994, **90**, 3071.
13. S. Alshehri, J. Burgess, G. Morgan, B. Patel e M. Patel, *Trans. Metal Chem.*, 1993, **18**, 381.
14. P. Gameiro, A.C.Maia, E.Pereira, B.Castro e J. Burgess, *Trans. Metal Chem.*, 2000, **25**, 283.
15. H.E.Toma e M.S.Takasugi, *J. of Solution Chem.*, 1983, **12**, 547.
16. S.Ahmed, J. Burgess, G. Capper, N.C. Fellowes, M.S. Patel, *Polyhedron*, 1993, **12**, 1145
17. B. Shraydeh, *Piridininas e seus Complexos: Preparação e Estrutura; Solvatação e Reactividade em Micelas*, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Leicester, 1992.
18. Y. Marcus, *The properties of the solvents*, Wiley, Chichester, 1998.

19. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxónia, 1994.
20. C. Reichardt, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1965, **4**, 29.
21. J.-L.M. Abboud e R. Notario, *Pure & Appl. Chem.*, 1999, **71**, 645.
22. C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319.
23. J. Burgess, *Pure & Appl. Chem.*, 1991, **12**, 1677.
24. D. V. Matyushov, R. Schmid e B. M.Ladanyi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1035.
25. E. Grunwald e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **70**, 846
26. J. A. Berson, Z. Hamlet and W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 297.
27. M. Gielen e J. Nasielski, *Rec. Trav. Chim.*, 1963, **82**, 228.
28. E. M. Kosover, *J. Chim. Phys.*, 1964, **61**, 230.
29. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann e F. Bohlmann, *Annalen*, 1962, **1**, 661.
30. V. Gutmann e E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1966, **2**, 257.
31. R. W. Soukup e R. Schmid, *J. Chem. Ed.*, 1985, **62**, 459.
32. M.J. Kamlet, J.L:M. Abboud e R.W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1981, **13**, 485.
33. S. Brownstein, *Canada J. Chem.*, 1960, **38**, 1590.
34. J. Lipinski e W. Bartowiak, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 2159.
35. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, Nova Iorque, 1978.
36. R. S. Drago, *Physical Methods for Chemistry*, 2º Eds., Saunders, p. 136.
37. Ph. D. J. Slavik, *Fluorescent probes in Cellular and Molecular Biology*, CRC Press, Boca Raton, 1994, p.125.
38. J. R: Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, Nova Iorque, 1983, p.189.
39. J. Cabral, *Lições de Química Analítica*, Porto
40. A. Machado, *Generalidades sobre a Formação de Soluções*, Porto, 1990.
41. N. Garelli e P. Vierling, *J. Org. Chemistry*, 1992, **57**, 3046.
42. D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, VCH, Nova Iorque, 1988.
43. N.Nandi e I.N.Basumallick, *J. Phys. Chem*, 1990, **94**, 2537
44. M. Aamodt, M. Landgren e B. Jonsson, *J. Phys. Chem*, 1992, **96**, 945
45. I.V. Berezin, K. Martinek e A.K.Yatsimirskii, *Russian Chem. Reviews*, 1973, **42**, 787

46. E.J. Sudholter, G.B.Langkruis e J.B.Engberts, *J.Royal Netherlands Chem. Soc.*, 1980, **99**, 73.
47. E.Pelizzetti e E.Pramauero, *Chim. Acta*, 1985, **169**,1.
48. J.H. Fendler, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 877
49. F.M. Menger, *Accounts of Chemical Research*, 1979, **12**, 111
50. M. N. Jones, D. Chapman, *Micelles, Monolayers and Biomenbranes*, Wiley-Liss, Nova Iorque, 1995.
51. M.E.D.Garcia e A.Sanz-Medel, *Talanta*, 1986, **33**, 255
52. M. J. Blandamer, J. Burgess e B. Shraydeh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1993, **89**, 531.
53. J. Burgess, *Colloids and Surfaces*, 1990, **40**, 185.
54. K.A.Zachariasse, N.V.Phuc e B.Kozankiewicz, *J.Phys.Chem.*, 1981, **85**, 2676
55. J.W.Hackett, C.Turro, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2039
56. D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª Ed., Pergamon, Oxónia, 1998.
57. C. G. Griggs e D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1982, 3041.
58. A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3000.
59. A.Al-Alousy, J. Burgess, A. Samotus e J. Szklarzewicz, *Spectroch. Acta*, 1991, **47**, 985.
60. A.C.Maia, *Dicianocomplexos de Ferro (II) com ligandos do tipo 4-metil-4'-alquil-2,2'-bipiridilo. Utilização como sondas solvatocrómicas*, Seminário Científico, Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, 1997.
61. W. Linert e V. Gutmann, *Coordination Chemistry Reviews*, 1992, **117**, 159.
62. F. Cichos, A. Willert, U. Rempel e C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**, 8179.
63. M. J. Blandamer, J. Burgess, *Transition Met. Chem.*, 1988, **13**, 1.
64. P.Sykes, *Guia de Mecanismos da Química Orgânica*, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 1989, p. 194.