

Efeito de uma porfirina na organização de filmes de Langmuir de *para-tert*-butilcalix[6]areno.

Ellen C. Wrobel¹ (PG)*, Jacqueline A. Marques¹ (PQ), Márcio Lazzarotto² (PQ), Osvaldo N. Oliveira Jr³ (PQ), Jarem R. Garcia¹ (PQ), Sérgio R. Lázaro¹ (PQ), Karen Wohnrath¹ (PQ). *ellen.wr@hotmail.com

¹Departamento de Química - UEPG, Ponta Grossa – PR; ²Departamento de Química, UFRGS, Porto Alegre – RS;

³Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos – SP

Palavras Chave: calixarenos, porfirina, filmes de Langmuir mistos, propriedades termodinâmicas.

Introdução

Filmes obtidos pela técnica Langmuir–Blodgett (LB) tem se mostrado promissores no controle da agregação e orientação de porfirinas e calixarenos. As porfirinas podem existir na forma monomérica ou agregada, e suas propriedades dependem do estado de agregação¹. Estudando-se as porfirinas imobilizadas em filmes de Langmuir pode-se controlar a agregação e orientação na interface. A importância destes estudos deve-se à aplicação dos filmes LB em sensores químicos². O interesse em torno dos calixarenos está baseado em sua estrutura de cone truncado, com a qual se possibilita a formação de complexos “host-guest”³ e de blocos de construção moleculares⁴. Devido à capacidade dos calixarenos de formar filmes LB, o interesse na investigação de interações moleculares entre os calixarenos e outras moléculas¹, como as porfirinas, é crescente. A fim de reduzir o grau de agregação^{1,4} e analisar as interações, monocamadas mistas têm sido estudadas. Neste trabalho estudou-se filmes de Langmuir de 5,10,15,20-tetrakis(4-butoxi-3-metoxifenil-porfirina) puro (H₂TBMPP) e misto com *p-t*-butilcalix[6]areno (*Calix6*), visando analisar a agregação e interação.

Resultados e Discussão

A partir das isotermas π -A e ΔV -A dos compostos *Calix6* e H₂TBMPP em subfase de água ultrapura, avaliaram-se os parâmetros área molecular (a_{ex}), módulo de compressão (C_s^{-1}) e potencial de superfície máximo (ΔV_{max}), Tabela 1.

Tabela 1. Características do *Calix6* e H₂TBMPP

	a_{ex} (Å ²)	C_s^{-1} (mN m ⁻¹)	ΔV_{max} (V)
H ₂ TBMPP	95	117	0,40
<i>Calix6</i>	135	178	0,31

Destes resultados tem-se que a H₂TBMPP apresentou uma área limitante de 95 Å², a qual está em concordância com os anéis porfirínicos perpendiculares à interface⁵ e um potencial de superfície máximo de 0,40 V. O módulo de compressão é 117 mN m⁻¹, típico de uma fase

líquido-condensada, em $\pi = 30$ mN m⁻¹. Diferente da porfirina, o *Calix6* ocupa uma área molecular de 135 Å² indicando que os grupos –OH estão orientados paralelamente à interface ar-água. O C_s^{-1} é de 178 mN m⁻¹, típico de uma fase líquido-condensada, em $\pi = 27$ mN m⁻¹ e o potencial de superfície máximo é de 0,30 V. Nas imagens obtidas de Microscopia no Ângulo de Brewster (BAM) percebeu-se que as moléculas de *Calix6* apresentam-se agregadas nas monocamadas. A fim de melhorar tais monocamadas, estudaram-se filmes mistos com H₂TBMPP, a qual pode atuar como molécula espaçadora do *Calix6*. Os valores de área molecular obtidos das isotermas dos filmes mistos são situados entre as isotermas dos compostos puros. Ao aumentar a proporção de porfirina em 10, 30, 50, 70 e 90% na monocamada, observa-se uma diminuição da área molecular (132, 125, 118, 112 e 105 e Å², respectivamente) e aumento do ΔV_{max} (0,32; 0,34; 0,35; 0,36 e 0,37 V) em comparação ao *Calix6* puro, inferindo que ocorre miscibilidade e/ou interações entre as duas moléculas. Resultados da regra da aditividade mostram que o sistema *Calix6* H₂TBMPP não se comporta idealmente, ou seja, há interação repulsiva, já que ocorre um desvio positivo em função da mistura ideal. Este fato corrobora com a redução da agregação nos filmes. A partir da análise termodinâmica, verificou-se que a energia livre em excesso é positiva, o que está em concordância com os resultados acima discutidos.

Conclusões

Resultados das isotermas π -A e ΔV -A e BAM dos filmes mistos *Calix6* e H₂TBMPP, mostram que incorporação de porfirinas nas matrizes de calixarenos leva à homogeneidade dos filmes e diminuição da agregação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao INCT-INEO, à rede NanoBioNet/CAPES e ao DOQAS.

¹Miguel, G.; *et al.* J. Colloid Interface Sci. 2011, 356, 775-782.

²Pavinatto, F.J.; *et al.* Appl. Surf. Sci. 2008, 254, 5946-5952.

³Sugden, M. W.; *et al.* J. Colloids Surf., A. 2008, 321, 43-46.

⁴Miguel, G.; *et al.* J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009, 13, 597-605.

⁵Rong, Y.; *et al.* Langmuir. 2012, 28, 6356-6363