

# Efeito de líquidos iônicos sobre a formação de complexos de inclusão entre surfactantes catiônicos e $\beta$ -ciclodextrina

Guilherme M. D. Ferreira (PG), Gabriel M. D. Ferreira (PG), Álvaro J. P. Agudelo (PG), Maria C. Hespanhol da Silva (PQ), Alvaro V. N. C. Teixeira<sup>2</sup> (PQ) e Luis H. M. da Silva\* (PQ). \*luhen@ufv.br

<sup>1</sup>Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa.

<sup>2</sup>Laboratório de Microfluidica e Fluidos Complexos, Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa.

Palavras Chave: Complexos de inclusão, calorimetria, termodinâmica, surfactantes

## Abstract

Effect of ionic liquids (ILs) on the host-guest complex formation between cationic surfactants ( $C_n$ py) and  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ CD): ILs can replace water molecules in the  $\beta$ CD cavity and/or in the cationic surfactant solvation shell, affecting the  $C_n$ py- $\beta$ CD interaction.

## Introdução

O estudo de sistemas supramoleculares permite entender e modular processos de reconhecimento molecular. Assim, avaliar como líquidos iônicos (LIs) afetam a formação desses sistemas é fundamental. Aqui, utilizou-se a calorimetria de titulação isotérmica (ITC) para avaliar o efeito dos LIs cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ( $C_4$ mimCl) e de 1-metilimidazólio ( $C_0$ mimCl) sobre a interação de cloreto de alquilpiridínio ( $C_{12}$ py ou  $C_{16}$ py) com  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CD).

## Resultados e Discussão

A fig. 1 mostra as curvas de variação de entalpia aparente de interação ( $\Delta H_{ap-int}$ ) versus a razão molar  $n(C_npy):n(\beta CD)$ , na ausência de LIs. Os parâmetros termodinâmicos de interação (PTI) foram obtidos a partir dos ajustes das curvas

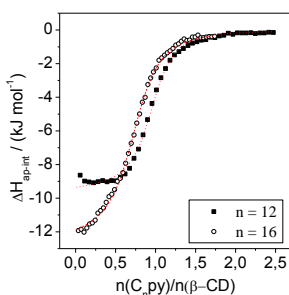


Figura 1. Curvas de ITC para interação  $C_n$ py- $\beta$ CD.

utilizando um modelo de ligação de  $n$  sítios independentes (tabela 1). Os valores de  $n$  são próximos a 1, indicando uma estequiometria 1:1 da ligação  $C_n$ py- $\beta$ CD. A constante de associação ( $K_{ass}$ ) é elevada, mostrando que os complexos possuem alta estabilidade. O processo de inclusão é entálpica e entropicamente favorável ( $\Delta H_{ass}^0 < 0$  e  $T\Delta S_{ass}^0 > 0$ ), sendo mais favorável entálpicamente e menos favorável entropicamente para o  $C_{16}$ py. Os valores de  $\Delta H_{ass}^0$  mais negativos para o  $C_{16}$ py surgem da inclusão de mais grupos  $CH_2$  desidratados na cavidade não polar da  $\beta$ CD que libera um número maior de moléculas de água (de alta energia) do interior de sua cavidade. Porém, apesar de a inclusão do  $C_{16}$ py na  $\beta$ CD também envolver a liberação de mais moléculas de água estruturadas a partir da sua dessolvatação, o valor de  $T\Delta S_{ass}^0$  é

menos positivo para este surfactante, indicando uma maior perda de entropia conformacional da sua cauda hidrofóbica no interior da cavidade da  $\beta$ CD.<sup>1</sup>

**Tabela 1.** Parâmetros termodinâmicos para formação do complexo  $C_n$ py- $\beta$ CD em soluções de  $C_4$ mimCl.

	[LI] mM	$K_{ass}$ $10^4 M^{-1}$	$\Delta G_{ass}^0$	$\Delta H_{ass}^0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$T\Delta S_{ass}^0$	n
$C_{12}$	0,0	2,18	-24,76	-9,55	15,21	0,95
	2,5	2,39	-24,99	-9,07	15,92	0,96
	10	2,76	-25,34	-8,98	16,36	0,92
	100	2,02	-24,58	-10,72	13,86	0,95
	1000	0,28	-19,69	-23,24	-3,55	0,97
$C_{16}$	0,0	6,00	-27,27	-12,45	14,83	0,76

Curvas de ITC também foram obtidas na presença de  $C_4$ mimCl para o  $C_{12}$ py e os PTI foram calculados (tab. 1). O  $C_4$ mimCl não altera a estequiometria da interação, mas altera os PTI. Em  $[C_4$ mimCl] de 2,5 e 10 mM,  $\Delta G_{ass}^0$  diminui levemente, com um aumento da contribuição entrópica e uma diminuição de  $\Delta H_{ass}^0$ . Este resultado vem da troca de moléculas de água por LI na cavidade da  $\beta$ CD, requerendo maior energia para ser dessolvada. O aumento da  $[C_4$ mimCl] para 100 mM torna o processo menos favorável, aumentando a contribuição entálpica e reduzindo  $T\Delta S_{ass}^0$ , indicando que um segundo evento passa a determinar a termodinâmica de formação dos complexos  $C_n$ py- $\beta$ CD. Este evento é intensificado em 1000 mM de  $[C_4$ mimCl], em que o processo torna-se entropicamente desfavorável, sugerindo que o LI passa a solvatar a cauda hidrofóbica do surfactante. A redução de 13,7 kJ mol<sup>-1</sup> em  $\Delta H_{ass}^0$  (em relação à água pura) reflete a menor energia envolvida na dessolvatação do  $C_{12}$ py. Nenhum efeito dessa natureza foi observado sobre os PTI na presença de  $[C_0$ mimCl] até 100mM, mostrando a importância do comprimento da cauda do LI sobre o processo de interação.

## Conclusões

LIs afetam a termodinâmica de interação  $C_n$ py- $\beta$ CD. Este efeito resulta da presença do LI na cavidade da  $\beta$ CD e/ou na camada de solvatação da cauda do surfactante. O efeito do LI sobre a interação depende do comprimento de sua cauda alquílica.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, INCTAA, FAPEMIG

<sup>1</sup> Valente, A. J. M. e Söderman, O. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 205, 156.