

# Estudo das propriedades de monocamadas auto-organizadas de mono(6-deoxi-6-mercpto)- $\beta$ -Ciclodextrina por SPR e eletroquímica.

Flavio S. Damos (PG)\*, Rita de C. S. Luz (PG) e Lauro T. Kubota (PQ) \*fdamos@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Palavras-chave: espessura, constante dielétrica, ciclodextrina

## Introdução

As monocamadas auto-organizadas ("self assembled monolayers - SAMs") são, fundamentalmente, camadas moleculares constituídas de moléculas que apresentam fragmentos de elevada afinidade por um determinado substrato usado como suporte (p. ex. ouro, prata, etc.) e cuja organização está associada com as interações laterais entre suas cadeias orgânicas. Embora na última década o interesse em SAMs tenha sido crescente pouco tem sido feito no sentido de construir e investigar as propriedades de SAMs seletivas a determinadas moléculas.

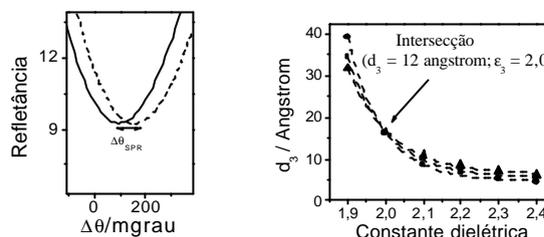
Neste sentido, é apresentada a investigação de uma SAM de mono(6-deoxi-6-mercpto)- $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CDSH) empregando SPR e técnicas eletroquímicas.

## Resultados e Discussão

Inicialmente, foi conduzida a adsorção da molécula de  $\beta$ CDSH a partir de soluções etanólicas ( $500\mu\text{molL}^{-1}$ ). A confecção dos filmes foi conduzida mediante o emprego do método de cálculo de espessura e constantes dielétricas de filmes, empregando SPR. Experimentalmente, a solução etanólica foi adicionada à célula de medida óptica e foi obtida uma curva de refletância. Tendo obtido o primeiro espectro (de referência) a célula foi lavada e cheia com solução etanólica da  $\beta$ CDSH seguindo-se o monitoramento do ângulo SPR pelo período de 2h. Por fim, foi adicionado etanol à célula e a curva de refletância foi novamente obtida para posterior comparação com a curva de referência (Figura 1a). A partir dos valores de  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  foram obtidos os valores de  $\Delta k_{\text{min}}$  empregados na Equação 1 para obtenção de conjuntos de soluções para valores de espessura e constante dielétrica dos filmes formados (Figura 1b):

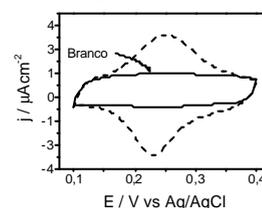
$$\Delta k_{\text{min}} = d_3 \left( \frac{2p}{I} \right)^2 \frac{(e_r e_4)^{3/2} (e_3 - e_4)}{e_3 (e_r - e_4)^2} \quad (1)$$

onde  $\Delta k_{\text{min}}$  representa a variação da posição do mínimo na curva de refletância SPR em função da constante dielétrica do meio,  $\epsilon_4$  e  $\epsilon_3$  e  $\epsilon_r$  representam as constantes dielétricas do filme investigado e da superfície metálica usada. Conforme pode ser verificado, as curvas obtidas apresentaram um ponto de intersecção correspondendo aos valores reais de espessura e constante dielétrica para o filme de  $\beta$ CDSH. Assim, foi verificado que os filmes de  $\beta$ CDSH apresentam constante dielétrica e espessura equivalentes a 2,0 e 12 angstrom, respectivamente.



**Figura 1.** (a) Curvas de refletância antes (linha cheia) e depois da adsorção da  $\beta$ CDSH (linha pontilhada). (b) Relação gráfica entre espessura e constante dielétrica para o filme de  $\beta$ CDSH obtidos em diferentes meios.

Tendo em vista o valor calculado da constante dielétrica ter sido inferior àquele esperado para uma completa monocamada, o valor de  $\epsilon_3 = 2,0$  foi usado como valor efetivo na expressão de Maxwell-Garnett para cálculo da cobertura aparente de superfície  $q$  tal que um valor de  $q = 62 \pm 2\%$  foi verificado. Com o propósito de confirmar tal cobertura, os filmes de ciclodextrina foram expostos a moléculas de  $\text{FcCO}_2\text{H}$  e foram conduzidos voltamogramas cíclicos em eletrólito de suporte (Figura 2).



**Figura 2.** Voltamograma cíclico eletrodo de ouro com monocamada de  $\beta$ CDSH após pré-concentração de ácido ferrocenomonocarboxílico (linha interrompida).

A partir da carga obtida dos picos voltamétricos a cobertura aparente foi estimada em  $63 \pm 2\%$  considerando que o completo empacotamento molecular está associado com uma cobertura de  $8,11 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ .

## Conclusões

O emprego das técnicas SPR e a voltamétrica deixa evidente que é possível construir monocamadas auto-organizadas de  $\beta$ CDSH capazes de interagir seletivamente com moléculas em solução.

## Agradecimentos

À FAPESP.