

## Efeito do pH na formação de Filmes de Langmuir do *para-terc-butilcalix[n]areno* (n= 4, 6 e8).

Ellen C. Wrobel<sup>1</sup> (PG), Michelle C. de Oliveira<sup>1</sup> (PG), Jarem R. Garcia<sup>1</sup> (PQ), Poliana M. dos Santos<sup>2</sup> (PG), Marcio Lazzarotto<sup>3</sup> (PQ), Karen Wohnrath<sup>1\*</sup> (PQ). \*karen.woh@gmail.com

<sup>1</sup>DEQUIM - UEPG, Ponta Grossa - PR; <sup>2</sup>DQ/UFSCar, São Carlos - SP; <sup>3</sup>Instituto de Química/UFRGS, Porto Alegre - RS.

Palavras Chave: Calixarenos, filmes de Langmuir, filmes nanoestruturados.

### Introdução

Os calixarenos são oligômeros macrocíclicos constituídos de unidades fenólicas ligadas por pontes metilênicas na posição *orto* à hidroxila, combinando assim, uma parte apolar e outra polar em sua estrutura molecular<sup>[1]</sup>. Devido sua estrutura particular desde 1989 são utilizados na formação de filmes de Langmuir<sup>[2]</sup>. O estudo da ionização das monocamadas é de grande interesse para estas monocamadas, pois nesta condição, altera-se tanto as propriedades elétricas quanto as estruturais do filme. Baseado nisto, este trabalho objetiva o estudo da formação de filmes de Langmuir, através das técnicas de pressão e potencial de superfície, dos derivados de calixarenos, *para-tert-butilcalix[n]arenos* (n = 4, 6 e 8) representados por *Calix4*, *Calix6* e *Calix8*, em diferentes valores de pH.

### Resultados e Discussão

Os *para-tert-butilcalix[n]arenos* (*Calix4*, *Calix6* e *Calix8*), dissolvidos em CHCl<sub>3</sub>, foram espalhados sobre subfase aquosa, nos valores de pH de 2, 4, 6, 8, 10 e 12, em uma cuba de Langmuir KSV5000. Os parâmetros, tempo de evaporação do solvente e velocidade das barreiras, otimizados são 30 minutos e 10 mm.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Resultados de isotermas pressão de superfície versus área por molécula ( $\pi$ -A) mostram que o *Calix4*, 6 e 8, formam filmes de Langmuir estáveis e ordenados, e ocupam uma área molecular de 60, 135 e 30 Å<sup>2</sup>, respectivamente. Estes valores de área indicam que não há uma relação entre a área de maior ordenamento e o número de unidades fenólicas, assim as áreas dependem da orientação dos derivados sobre a subfase.

A partir dos resultados de em subfases neutras e ácidas, conclui-se que o pH influencia na formação de suas monocamadas. Em pH 2, 4 e 6 não há alteração das monocamadas, o que é coerente com os valores dos pKa dos derivados (~ 4). Mas quando a subfase torna-se básica, as monocamadas sofrem uma descaracterização, pois a parte hidrofílica das moléculas tornam-se ionizadas e assim, as cargas

repelem-se entre si, produzindo uma expansão da monocamada<sup>[3]</sup> (Figura 1 A, B e C).

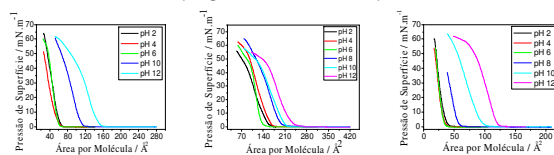


Figura 1. Comparação das isotermas de  $\pi$ -A para o Calix4 (A), Calix6 (B) e Calix8(C) em diferentes valores de pH.

Medidas de potencial de superfície ( $\Delta V$ -A) confirmam que as propriedades dos filmes são alteradas pelo aumento do pH da subfase aquosa. Como pode ser visto na figura 2 (A, B e C), para os três calixarenos, ocorre uma diminuição do potencial de superfície máximo com o aumento do pH, devido a ionização das monocamadas.

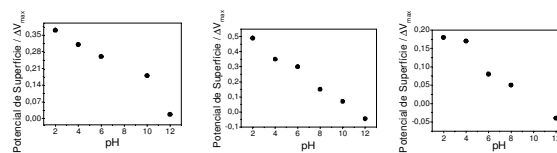


Figura 2. Relação entre o Potencial de Superfície máximo e o pH da subfase para o (A) *Calix4*, (B) *Calix6* e (C) *Calix8*.

### Conclusões

A variação do pH da subfase altera substancialmente as propriedades das monocamadas dos calixarenos empregados. A medida que aumenta-se os valores de pH, as monocamadas se ionizam e conseqüentemente se expandem. Portanto, as monocamadas em valores de pH mais próximos do pKa da molécula são mais estáveis e mais ordenadas. Esses resultados demonstram a necessidade de um bom controle sobre as condições experimentais da obtenção de monocamadas de Langmuir.

### Agradecimentos

CAPES, INCT-INEO, INCT-Catálise e ao NanobioNet.

<sup>[1]</sup>Lazzarotto, M.; et.al. *Química Nova*. **1995**, *18*, 444-451.

<sup>[2]</sup>Markowitz, M. A.; et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8192-8200.

<sup>[3]</sup>Esker, A. R. *Langmuir*. **1999**, *15*, 1716-1724.