

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

Ellen C. Wrobel<sup>1</sup> (PG)\*, Jacqueline A. Marques<sup>1</sup> (PQ), Márcio Lazzarotto<sup>2</sup> (PQ), Osvaldo N. Oliveira Jr<sup>3</sup> (PQ), Jarem R. Garcia<sup>1</sup> (PQ), Sérgio R. Lázaro<sup>1</sup> (PQ), Karen Wohnrath<sup>1</sup> (PQ). \*ellen.wr@hotmail.com

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

<sup>3</sup>Instituto 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 agregação<sup>1</sup>. 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 químicos<sup>2</sup>. 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”<sup>3</sup> e de blocos de construção moleculares<sup>4</sup>. Devido à capacidade dos calixarenos de formar filmes LB, o interesse na investigação de interações moleculares entre os calixarenos e outras moléculas<sup>1</sup>, como as porfirinas, é crescente. A fim de reduzir o grau de agregação<sup>1,4</sup> 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 (H<sub>2</sub>TBMPP) e misto com *p-t*-butilcalix[6]areno (*Calix6*), visando analisar a agregação e interação.

### Resultados e Discussão

A partir das isotermas  $\pi$ -A e  $\Delta V$ -A dos compostos *Calix6* e H<sub>2</sub>TBMPP em subfase de água ultrapura, avaliaram-se os parâmetros área molecular ( $a_{ex}$ ), módulo de compressão ( $C_s^{-1}$ ) e potencial de superfície máximo ( $\Delta V_{max}$ ), Tabela 1.

**Tabela 1.** Características do *Calix6* e H<sub>2</sub>TBMPP

	$a_{ex}$ (Å <sup>2</sup> )	$C_s^{-1}$ (mN m <sup>-1</sup> )	$\Delta V_{max}$ (V)
H <sub>2</sub> TBMPP	95	117	0,40
<i>Calix6</i>	135	178	0,31

Destes resultados tem-se que a H<sub>2</sub>TBMPP apresentou uma área limitante de 95 Å<sup>2</sup>, a qual está em concordância com os anéis porfirínicos perpendiculares à interface<sup>5</sup> e um potencial de superfície máximo de 0,40 V. O módulo de compressão é 117 mN m<sup>-1</sup>, típico de uma fase

líquido-condensada, em  $\pi = 30$  mN m<sup>-1</sup>. Diferente da porfirina, o *Calix6* ocupa uma área molecular de 135 Å<sup>2</sup> indicando que os grupos –OH estão orientados paralelamente à interface ar-água. O  $C_s^{-1}$  é de 178 mN m<sup>-1</sup>, típico de uma fase líquido-condensada, em  $\pi = 27$  mN m<sup>-1</sup> 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 H<sub>2</sub>TBMPP, 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 Å<sup>2</sup>, respectivamente) e aumento do  $\Delta V_{max}$  (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* H<sub>2</sub>TBMPP 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  $\pi$ -A e  $\Delta V$ -A e BAM dos filmes mistos *Calix6* e H<sub>2</sub>TBMPP, 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.

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

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

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

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

<sup>5</sup>Rong, Y.; *et al.* Langmuir. 2012, 28, 6356-6363