

Efeito de líquidos iônicos sobre a formação de complexos de inclusão entre surfactantes catiônicos e β -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. Teixeira² (PQ) e Luis H. M. da Silva* (PQ). *luhen@ufv.br

¹Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa.

²Laboratório 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 β -cyclodextrin (β CD): ILs can replace water molecules in the β CD cavity and/or in the cationic surfactant solvation shell, affecting the C_n py- β 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 β -ciclodextrina (β CD).

Resultados e Discussão

A fig. 1 mostra as curvas de variação de entalpia aparente de interação (ΔH_{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 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_npy - β 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 ΔH_{ass}^0 mais negativos para o $C_{16}py$ surgem da inclusão de mais grupos CH_2 desidratados na cavidade não polar da β 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 β 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

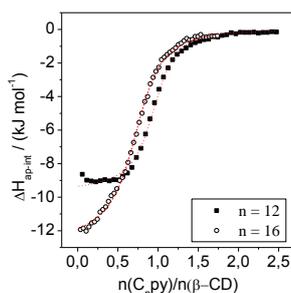


Figura 1. Curvas de ITC para interação C_npy - β CD.

menos positivo para este surfactante, indicando uma maior perda de entropia conformacional da sua cauda hidrofóbica no interior da cavidade da β CD.¹

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos para formação do complexo C_npy - β CD em soluções de C_4 mimCl.

	[LI] mM	K_{ass} $10^4 M^{-1}$	ΔG_{ass}^0	ΔH_{ass}^0 kJ mol ⁻¹	$T\Delta S_{ass}^0$	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 $[C_4mimCl]$ de 2,5 e 10 mM, ΔG_{ass}^0 diminui levemente, com um aumento da contribuição entrópica e uma diminuição de ΔH_{ass}^0 . Este resultado vem da troca de moléculas de água por LI na cavidade da β CD, requerendo maior energia para ser dessolvada. O aumento da $[C_4mimCl]$ 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_npy - β CD. Este evento é intensificado em 1000 mM de $[C_4mimCl]$, 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⁻¹ em ΔH_{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 $[C_0mimCl]$ até 100mM, mostrando a importância do comprimento da cauda do LI sobre o processo de interação.

Conclusões

LIs afetam a termodinâmica de interação C_npy - β CD. Este efeito resulta da presença do LI na cavidade da β 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

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