

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**FACULDADE DE FILOSOFIA CIÊNCIAS E LETRAS
DE
RIBEIRÃO PRETO**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Programa de Pós-Graduação
em
Físico-Química**

**"Comportamento de Porfirinas 2-N-Piridil Alquiladas
na Interface Líquido-Ar:
Aplicação em Catálise usando Filmes Langmuir-Blodgett"**

Denise Abatti

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribeirão Preto-USP. como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre
em Ciências - Área: Físico-Química**

**Ribeirão Preto
-1994-**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**FACULDADE DE FILOSOFIA CIÊNCIAS E LETRAS
DE
RIBEIRÃO PRETO**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Programa de Pós-Graduação
em
Físico-Química**

**"Comportamento de Porfirinas 2-N-Piridil Alquiladas
na Interface Líquido-Ar:
Aplicação em Catálise usando Filmes Langmuir-Blodgett"**

Denise Abatti

Dissertação de Mestrado

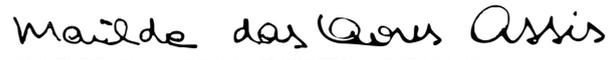
Orientadora: Maria Elisabete Darbello Zaniquelli

**Ribeirão Preto
-1994-**

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DENISE ABATTI, APRESENTADA A FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, NO DIA 18 DE NOVEMBRO DE 1994.

COMISSÃO JULGADORA:


Prof.^a Dr.^a MARIA ELISABETE DARBELLO ZANIQUELLI


Prof.^a Dr.^a MARILDA DAS DORES ASSIS


Prof. Dr. WATSON LOH

AGRADECIMENTOS

A Professora *Maria Elisabete Zaniquelli* (Bete) por ter "assumido o risco" da orientação desta "estrangeira".

A *Claudia* ("miga Clau") pelo companheirismo, amizade, pelas discussões calorosas e principalmente por ter dividido os bons e os maus momentos.

Ao *Pedro* pelo incentivo e amizade. Ao *Eduardo* (Lê) pelo apoio e por dispensar seu disputado tempo ajudando nos espectros de Fluorescência, UV-Vis bem como as tardes ao lado do cromatógrafo.

Aos meus pais, *Luiz* e *Célia* pela liberdade e apoio dados e por fazerem da distância uma aliada. À minha irmã *Dani*, pela força e amizade.

Ao *Adriano* pelo carinho e companheirismo, também pela paciência em me ouvir nos momentos de desânimo e empolgação.

Aos colegas de laboratório, *Rodrigo* e *Elenise* pelas conversas animadas.

A Professora *Yassuko* pelo auxílio e instrução sobre o processo catalítico, também pela discussão sobre a parte final desta dissertação.

A Professora *Ynara* (UFMG) pela síntese e "envio" das porfirinas por nós estudadas e aqui apresentadas.

As secretarias do Departamento de Química e de Pós Graduação da USP-Ribeirão Preto.

Ao CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

As propriedades físicas e químicas das porfirinas e metaloporfirinas estão refletidas nas suas funções biológicas. Estas moléculas encontram-se altamente organizadas nos sistemas biológicos dos quais fazem parte; sendo este o fator responsável pela utilização da técnica de Langmuir-Blodgett como forma de mimetizar a organização e interpretar o mecanismo de ação dessas moléculas; mesmo que para isto utilizem-se substâncias sintéticas.

Uma porfirina sintética orto-substituída (tetradecil-(2-piridil)) nas formas metalada e não metalada, foram analisadas na forma de filmes LB. O filme da porfirina base livre apresentou melhor espalhamento e estabilidade quando misturado com ácido palmítico na proporção de 1:4. Esta estabilidade é confirmada pela ausência de histerese nas isotermas π vs. A. O filme da ferroporfirina apresentou um histerese mesmo quando misturado com o ácido(1:4). Utilizando o complexo de zinco desta porfirina foi possível avaliar o efeito do tipo de metal coordenado no centro do anel, bem como o efeito da mudança de pH da subfase.

Espectros de absorção no UV-Vis. e fluorescência desses filmes não apresentam características que assinalem a presença de agregados, o que concorda com a idéia de se obter filmes monoméricos.

Em um estudo preliminar o filme LB misto da ferroporfirina, estabilizado com poli(álcool vinílico), foi usado como catalisador na reação de hidroxilação de cicloexano. A catálise foi monitorada através de cromatografia gasosa pela redução do iodosobenzeno.

ABSTRACTS

The chemical and physical properties of porphyrins and metalloporphyrins are reflected in their biological functions. These molecules are highly organized in biological systems where they take place; this behavior is a responsible factor that makes Langmuir-Blodgett technique useful both like a way to mimic the molecular organization and to interpret the action mechanism of these molecules.

The synthetic ortho-substituted tetradecylpyridylporphyrins in their free base and metal complex forms were analyzed as LB films. The free base porphyrin film showed better spreading and stability when mixed with palmitic acid in 1:4 and 1:20 proportions than the pure porphyrin film. The stability is confirmed by the absence of hysteresis in π vs. A isotherm. The iron(III) porphyrin film showed hysteresis both in the pure form and mixed with acid (1:4). When we used the zinc(II) complex, it was possible to appraise the effect of the metal in the porphyrin core and the pH changes on the π -A curves.

UV-vis. Absorption and Fluorescence spectra of these films do not show features that mark the presence of the aggregates, attesting the monomeric film formation.

On a preliminary study, the mixed iron porphyrin LB film stabilized with poly(vinyl alcohol) was used as catalyst for cyclohexane hydroxylation reaction. The catalysis was based on iodobenzene yield determined by gas chromatography.

PREFÁCIO

Esta Dissertação apresenta um estudo das condições de espalhamento e estabilização de monocamadas líquidas de porfirinas formadas na interface líquido-ar e a utilização de filmes Langmuir-Blodgett (LB) na catálise da reação de oxidação de cicloexano por iodobenzeno.

Devido ao tema envolver dois assuntos que normalmente são abordados em áreas distintas e que têm associado um extenso volume de trabalhos realizado, optamos por organizar a apresentação desta Dissertação em dois capítulos. O primeiro fornece um histórico sobre o desenvolvimento de estudos com filmes monomoleculares e os conceitos envolvidos, as propriedades desses filmes e possíveis aplicações. O segundo capítulo oferece uma revisão sobre monocamadas e filmes LB de porfirinas e seus complexos metálicos naturais ou sintéticos; apresentando, a seguir, nossos resultados sobre o comportamento da *meso*-Tetrakis(tetradecil-2-N-piridil)porfirina e seus complexos de ferro e zinco, na interface líquido-ar. Neste mesmo capítulo registramos e avaliamos as informações por nós obtidas sobre a utilização dos filmes preparados com a ferroporfirina, como um catalisador suportado em filmes tipo Langmuir-Blodgett.

OBJETIVOS

O objetivo dessa Dissertação é apresentar: **i)** o comportamento de porfirinas *meso*-2-N-Piridil alquiladas (metaladas ou não) na interface líquido-ar, organizadas na forma de monocamadas líquidas, **ii)** o estudo da transferência dessas monocamadas para substratos sólidos (filmes tipo Langmuir-Blodgett), **iii)** estudo preliminar da atividade catalítica dos filmes tipo LB das porfirinas complexadas com ferro.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- π - Pressão superficial
 γ - Tensão superficial
 γ^0 - Tensão superficial na ausência da monocamada
G - Energia livre de Gibbs
s - Área superficial
T - Temperatura
P - Pressão
 n_j - número de moles
 $S_{g/i}$ - Coeficiente de espalhamento de g sobre i
A - Área molecular
k - Constante de Boltzmann
E - Elasticidade do filme
C^s - Coeficiente de espalhamento
K^s - Módulo compressional
 η^s - Viscosidade superficial
G^s - Módulo de cisalhamento superficial
N_i - Fração molar de i
R - Constante dos Gases
 ΔG_m^π - Energia livre de mistura na pressão p
 ΔG_m^I - Energia livre de uma mistura ideal
 ΔG_{xs}^π - Energia livre de mistura de excesso
A_s - Área do substrato
A_l - Variação da área da monocamada na interface líquido-ar
 θ_c - Ângulo crítico
 n_i - Índice de refração de i
 ΔV - Potencial superficial
 σ - Densidade de carga
d - Distância entre dois eletrodos
D - Constante dielétrica
S_i - Estado singlete
I - Corrente elétrica
 ϵ - Coeficiente de extinção molar
 π^* - Orbital π anti-ligante

HOMO - Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
(**Highest Occupied Molecular Orbital**)

LUMO - Orbital Molecular não Ocupado de Menor Energia
(**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**)

TPP - *meso*-Tetrafenilporfirina

AA - Ácido araquídico

TTD2PyP - Meso-tetrakis(tetradecil-2-piridil)porfirina

ZnP - ZnTTD2PyP

FeP - FeTTD2PyP

PVA - Poli(álcool vinílico)

ϕ IO - Iodosobenzeno

ÍNDICE

CAPÍTULO I - MONOCAMADAS E FILMES LANGMUIR-BLODGETT

| | pág. |
|--|------|
| I.1. Introdução | 01 |
| I.2. Histórico | 02 |
| I.3. Balança de Superfície | 02 |
| I.3.1. Subfase | 05 |
| I.3.2. Moléculas Anfifílicas | 05 |
| I.3.3. Solventes | 06 |
| I.4. Formação e Estabilidade de Monocamadas | 06 |
| I.4.1. Isoterma Pressão Superficial vs. Área por Molécula | 06 |
| I.4.2. Mudanças de Fase e Estados da Monocamada | 08 |
| I.4.3. Viscosidade Superficial e Compressibilidade | 10 |
| I.4.4. Monocamadas Mistas | 12 |
| I.5. Transferência de Monocamadas para Substratos Sólidos | 13 |
| I.5.1. Substratos | 13 |
| I.5.2. Transferência | 13 |
| I.6. Estrutura e Propriedades de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett | 16 |
| I.6.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 16 |
| I.6.1.1. Reflexão Total Atenuada (ATR) | 17 |
| I.6.1.2. Espectroscopia de Ângulo Rasante | 19 |
| I.6.2. Potencial Superficial | 20 |
| I.6.3. Espectroscopia de Luminescência | 22 |

| | |
|--|----|
| I.6.4. Microscopia Eletrônica | 23 |
| I.6.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) | 23 |
| I.6.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) | 23 |
| I.6.5. Microscopia de Tunelamento (STM) | 25 |
| I.6.6. Microscopia de Fluorescência | 25 |
| I.6.7. Microscopia de Ângulo de Brewster | 26 |
| I.7. Aplicações dos Filmes LB | 26 |
| I.7.1. Filmes LB em Dispositivos Piezoelétricos e Piroelétricos | 27 |
| I.7.2. Aplicações Passivas de Filmes LB | 28 |
| I.7.3. Propriedades Elétricas dos Filmes LB | 29 |
| I.7.4. Sensores | 29 |
| I.8. Bibliografia | 30 |

CAPÍTULO II.- PORFIRINAS: MONOCAMADAS E FILMES LB

| | |
|--|----|
| II.1. Generalidades | 33 |
| II.2. Monocamadas e Filmes Langmuir-Blodgett | 34 |
| II.3. Atividade Catalítica de Metaloporfirinas | 40 |
| II.4. Parte Experimental | 42 |
| II.4.1. Tipos de Porfirinas Estudadas | 42 |
| II.4.1.1. Brometo de <i>meso</i>-Tetrakis(tetradecil-2-N-piridil porfirina | 42 |
| II.4.1.2. Cloreto de <i>meso</i>-Tetrakis(tetradecil-2-N-piridil porfirina ferro(III) | 44 |
| II.4.1.3. Brometo de <i>meso</i>-Tetrakis(tetradecil-2-N-piridil porfirina zinco(II) | 44 |

| | |
|---|-----------|
| II.4.2. Balança de Superfície | 45 |
| II.4.3. Teste de Desempenho | 46 |
| II.4.4. Sistema de Purificação da Água | 47 |
| II.4.5. Preparação das Monocamadas | 47 |
| II.4.6. Preparação dos Filmes LB | 47 |
| II.4.6.1. Preparação do Substrato | 47 |
| II.4.6.2. Deposição dos filmes | 48 |
| II.4.7. Caracterização dos Filmes | 48 |
| II.4.7.1. Medidas de Absorção no UV-Visível | 48 |
| II.4.7.2. Medidas de Fluorescência | 49 |
| II.4.8. Atividade Catalítica | 49 |
| II.5. Resultados e Discussão | 51 |
| II.5.1. Brometo de <i>meso</i> -tetrakis(tetradecil-2-N-piridil)porfirina | 51 |
| II.5.1.1. Monocamada na Interface Líquido-Ar | 51 |
| II.5.1.2. Análise dos Filmes LB | 57 |
| II.5.2. Cloreto de <i>meso</i> -Tetrakis(tetradecil-2-N-piridil)porfirina ferro(III) | 63 |
| II.5.2.1. Monocamadas na Interface Líquido-Ar | 63 |
| II.5.2.2. Análise dos Filmes LB | 66 |
| II.5.3. Brometo de <i>meso</i> -Tetrakis(tetradecil-2-N-piridil)porfirina zinco(II) | 69 |
| II.5.3.1. Monocamadas na Interface Líquido-Ar | 69 |
| II.5.3.2. Análise dos Filmes LB | 70 |
| II.5.4. Resultados Preliminares da Atividade Catalítica com Filmes LB mistos de Ferropofirina | 72 |
| II.6. Conclusões | 78 |
| II.7. Sugestões | 79 |
| II.8. Bibliografia | 80 |

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

| | | |
|---------------|--|----|
| I.3. | | |
| I.3.1. | Cuba de Langmuir | 03 |
| I.3.2. | Esquema do método de Wilhelmy | 04 |
| I.4. | | |
| I.4.1. | Duas fases da monocamada: gás bidimensional (acima) e sólida | 08 |
| I.4.2. | Isoterma típica de Pressão Superficial vs. Área por Molécula do ácido pentadecanóico | 09 |
| I.4.3. | Sequência de Colapso em uma Monocamada | 10 |
| I.5. | | |
| I.5.1. | Método de Transferência de Schaefer: a) balança; b) barreira; c) substrato | 14 |
| I.5.2. | Filme tipo-Y (centro-simétrico) | 15 |
| I.5.3. | Deposições tipo-X e Z (não centro-simétricas) | 15 |
| I.6. | | |
| I.6.1. | Interferômetro de Michelson: a) caminho da radiação incidente; b) radiação resultante | 17 |
| I.6.2. | Descrição esquemática da parte óptica para medidas de ATR | 18 |
| I.6.3. | Esquema da parte óptica para o estudo de monocamadas | 19 |
| I.6.4. | Métodos para medida de Potencial Superficial; E- eletrômetro e A- um amplificador a.c. | 21 |
| I.6.5. | Uma monocamada entre duas superfícies metálicas | 21 |
| I.6.6. | Processo de Luminescência | 22 |
| I.6.7. | Diagrama esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura | 24 |
| I.7. | | |
| I.7.1. | Um diagrama da orientação das moléculas depositadas (esquerda); as moléculas envolvidas são um ácido e uma amina graxos | 27 |
| I.7.2. | Influência de sete camadas de estearato de bário (curva <i>b</i>) na redução do coeficiente de fricção entre uma fita magnética de cobalto e a cabeça de gravação. A curva <i>a</i> refere-se a superfície metálica não protegida | 28 |

CAPÍTULO II

II.1

| | |
|--|----|
| II.1. Tetrafenilporfirina Cu(II) e Clorofila- <i>a</i> | 34 |
|--|----|

II.4

| | |
|----------------------------------|----|
| II.4.1. TTD2PyP(Br) ₄ | 42 |
|----------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| II.4.2. Atropisômeros que compõem as frações mais polar e menos polar | 43 |
|---|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| II.4.3. FeTTD2PyP(Cl) ₅ | 44 |
|------------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| II.4.4. Balança de superfície: vista frontal | 45 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.4.5. Curva de π vs. A para o Dicetil fosfato de sódio sobre água pura (MilliQ). Encarte curva obtida para a compressão da água bidestilada | 46 |
|--|----|

II.5.

| | |
|---|----|
| II.5.1. Isoterma Pressão Superficial vs. Área por molécula da TTD2PyP pura. Encarte transição entre as fases gasosa e líquido expandido. | 51 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| II.5.2. Região de transição das fases líquido expandido e líquido condensado | 52 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.5.3. Possíveis orientações: a) paralela; b) apenas o anel na interface; c) perpendicular | 52 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.5.4. Empacotamento das moléculas da TTD2PyP pura sobre água | 53 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.5.5. Isoterma e ciclo de compressão-expansão do filme misto base livre:ác. palmítico (1:4) | 54 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| II.5.6. Empacotamento das moléculas de TTD2PyP e ác. palmítico(1:4) | 54 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| II.5.7. Isotermas ($p \times A$) do ácido palmítico (a) e da monocamada mista(b) da TTD2PyP com o ácido | 55 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.5.8. Curva de π vs. A mudando pH da subfase: a) pH 3,5; b) pH7; c) pH 10 | 56 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| II.5.9. Espectro de absorção da TTD2PyP em clorofórmio 10 ⁻⁵ M | 57 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| II.5.10. Espectro de absorção de 4 camadas de TTD2PyP pura em substrato hidrofóbico | 58 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| II.5.11. Deposição tipo-Y para o filme da TTD2PyP | 58 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| II.5.12. Espectro de emissão da TTD2PyP pura a e mista com ácido palmítico nas proporções de 1:4 b e 1:20 c | 59 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.5.13. Espectro de emissão da TTD2PyP pura a e mista com ácido palmítico nas proporções de 1:4 b e 1:20 c, em clorofórmio | 60 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| II.5.14. Espectro de excitação de 4 camadas de filme misto TTD2PyP:ác. (1:4) | 61 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| II.5.15. Espectro de excitação da TTD2PyP:ác. em clorofórmio $10^{-8}M$ | 61 |
| II.5.16. Isoterma de π vs. A para $\bar{\alpha}$ ferroporfirina pura | 63 |
| II.5.17. Isoterma π vs. A referente ao filme de ferroporfirina e ác. palmítico (1:4) | 64 |
| II.5.18. Curva de π vs. A mudando pH da subfase: a) pH 3,5; b) pH7; c) pH 10 | 65 |
| II.5.19. Espectro de absorção da ferroporfirina : ác. palmítico (1:4) (2 camadas) | 66 |
| II.5.20. Diagrama de energia nas transições HOMO→LUMO. Influência de substituintes | 68 |
| II.5.21. Isoterma π vs. A para a zincoporfirina pura | 69 |
| II.5.22. Curva de π vs. A , efeito do pH. a) pH 3,5; b) pH7; c) pH 10 | 70 |
| II.5.23. Espectro de emissão da zincoporfirina pura (2camadas) | 71 |
| II.5.24. Espectro de absorção da placa com ferroporfirina com PVA, antes do teste | 72 |
| II.5.25. Espectro de absorção da FeP ancorada após 2h. | 73 |
| II.5.26. Espectro de absorção no UU-Vis. da placa antes do teste | 73 |
| II.5.27. Espectro da FeP suportada após a reação | 74 |
| II.5.28. Espectro de absorção no UV-Vis. da placa com catalisador | 75 |
| II.5.29. Espectro de absorção da placa com catalisador após 2h. | 76 |
| II.5.30. Espectro de absorção da placa após 4h. | 77 |

CAPÍTULO I

MONOCAMADAS E FILMES LANGMUIR-BLODGETT

I.1. INTRODUÇÃO

As pessoas de um modo geral estão sempre tão absorvidas no seu trabalho que dificilmente observam o que acontece no seu dia-a-dia. Uma tarefa tão corriqueira como lavar a louça parece ser um bom exemplo. Se pararmos a observar a superfície de uma solução de sabão ou detergente logo após uma agitação poderemos ver que há formação de "bolhas" as quais apresentam várias cores que parecem mover-se na superfície. Esta variação de cores, passando do lilás ao amarelo, do prateado ao negro são atribuídas ao fenômeno de interferência da luz, que sofre reflexão nas superfícies externa e interna do filme líquido que forma a bolha. A ausência de cor, correspondente ao negro, indica que o filme apresenta-se extremamente fino. Isto pode significar uma espessura de até duas camadas das moléculas que compõem estas bolhas. Estas substâncias possuem normalmente uma cadeia carbônica com doze carbonos que se encontram na forma de um ácido graxo ou seu sal (sabão) ou sulfonatos (no caso dos detergentes).

Uma outra situação que pode nos mostrar fenômeno semelhante pode ser observada na garagem ou até mesmo na rua. Não são raros casos em que carros ou qualquer outro veículo de transporte tenham um problema de vazamento de óleo. Se este óleo entrar em contacto com certa quantidade de água, poderemos observar que a água parece estar colorida. Neste caso o óleo não se mistura à água como os sabões e detergentes, mas formam um filme insolúvel na superfície da água, onde a variação de espessura do filme de óleo provoca o mesmo efeito observado nas bolhas de sabão. Entretanto, se a quantidade de óleo for muito pequena com relação a quantidade de água, este filme pode tornar-se transparente e tão fino, que pode chegar a espessura de uma molécula e nessas condições frequentemente se orienta na superfície[1].

A curiosidade em desvendar os fenômenos que ocorrem com estes filmes deu início à ciência dos filmes finos e monocamadas líquidas. A sua utilidade como modelo de vários sistemas (membranas biológicas, emulsões, espumas) e a sua potencialidade na preparação de novos materiais impulsionaram e continuam a ser a razão de estudos nesta área.

I.2. HISTÓRICO

As primeiras observações do efeito do espalhamento de óleo em água, de acordo com Tabor[2] datam do período dos Hammurabi (800 A.C.) na Babilônia, que usavam o comportamento do filme para prever o futuro, ou ainda por Aristóteles que falou no assunto de "espalhamento do óleo na superfície de águas turbulentas"[3]. Entretanto, a primeira tentativa em tratar do assunto com bases científicas foi feita por Benjamim Franklin no século XVIII que, em uma comunicação ao Royal Society em 1774, relatou o efeito de uma colher de chá de óleo sobre as águas do tanque Clapham[4]. Foi no século XIX que os estudos forneceram seus primeiros resultados importantes. John Shields[5] patenteou uma forma de espalhar óleo de válvula em tubulações que permaneciam submersas nos portos; neste mesmo período Miss C.F. Gordon-Cumming[6] sugeriu que bolsas de óleo poderiam servir como salva-vidas. Entretanto foi Lord Rayleigh[7] quem levantou a suspeita que a extensão máxima de um filme de óleo na água representava uma camada com espessura de uma molécula. Agnes Pockels preparou as primeiras monocamadas de óleo (óleo de rícino) na interface água-ar[8-11] usando um protótipo precursor do que é hoje conhecido como balança de Langmuir. A balança leva o nome de Langmuir pelo fato de ter sido ele o primeiro a realizar um estudo sistemático de moléculas anfífilas na interface água-ar[12].

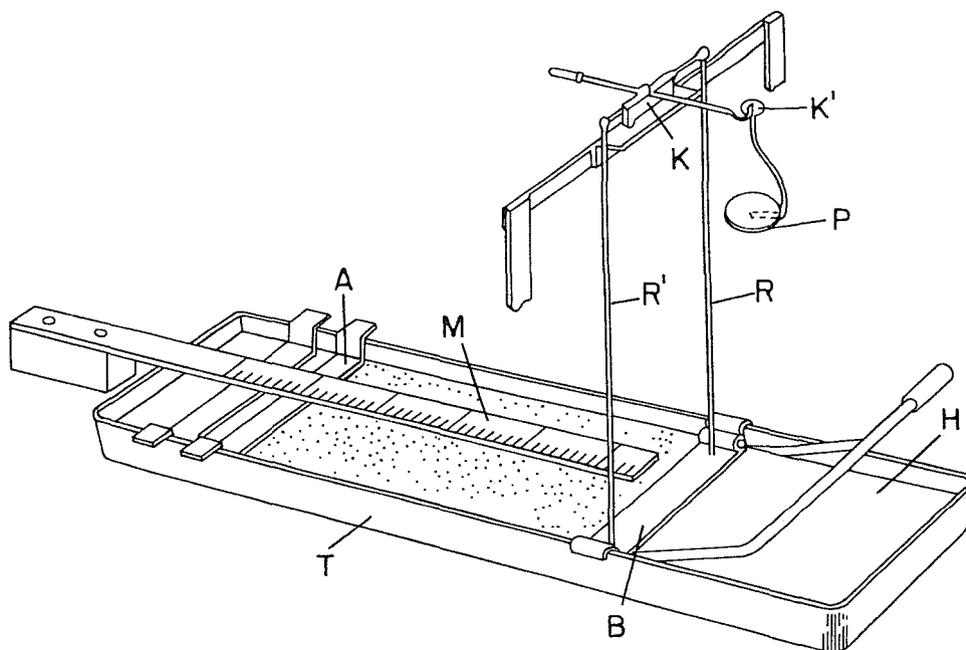
Todavia os primeiros estudos de deposição de multicamadas de ácidos carboxílicos de cadeia longa sobre um substrato sólido foram realizados por Blodgett[13-14]. Esta construção de monocamadas organizadas é denominada filmes Langmuir-Blodgett; a monocamada flutuante é usualmente referida como filme de Langmuir.

No início da década de oitenta, esta técnica obteve forte impulso, visto sua grande aplicabilidade principalmente na óptica, eletrônica e biofísica[15-18].

I.3. BALANÇA DE SUPERFÍCIE

O modelo básico de uma balança de superfície consiste de uma cuba rasa e duas barreiras colocadas transversalmente nas bordas da cuba. Uma das barreiras é dita "flutuante" e separa uma superfície com água pura ou uma solução aquosa de outra em que se espalhou um material formador de monocamada.

A outra barreira é denominada barreira móvel e possibilita variar a área de uma monocamada espalhada na interface líquido-gás. Nesta montagem a pressão superficial (π) que corresponde a diferença entre as tensões superficiais na ausência (γ^0) e na presença da monocamada (γ), pode ser obtida diretamente medindo-se a força exercida sobre a barreira flutuante, que está suspensa por fios finos de arame, tornando-a sensível a qualquer movimento na superfície líquida. Este método é conhecido como método de Langmuir.



A → Barreira móvel

p, K e K' - contra pesos.

H → Superfície de água limpa

B → Folha de papel hidrofóbica

T → Cuba em material hidrofóbico ou hidrofobizada geralmente com cera

M → Dispositivo que possibilita registrar a variação da área na interface água-filme

R e R' → Hastes que suportam o papel e conectam este a um dispositivo sensível aos movimentos na superfície

Figura I.3.1. Cuba de Langmuir[21]

A pressão superficial está relacionada às interações laterais entre as moléculas que formam a monocamada líquida. Esta também pode ser determinada pela medida das tensões superficiais da superfície líquida sem a monocamada e após a formação da mesma. Assim, não se faz necessário utilizar a barreira flutuante, apenas a móvel. Neste caso o Método de Wilhelmy é comumente empregado.

Este método utiliza uma placa fina, usualmente mica, platina ou mesmo papel, que é suspensa por uma balança sensível, tocando a superfície líquida. Assim uma medida absoluta é feita pela determinação da força que atua em todo o perímetro da placa quando esta é parcialmente imersa (fig. I.3.2). Desta forma a tensão superficial pode ser conhecida através da pesagem da lamínula em contato com a superfície líquida. A pressão superficial(π) será dada por:

$$\pi = (m^0 - m)g / 2l \cdot 1000$$

onde : m^0 = massa da lamínula na superfície da água (mg)

m = massa da lamínula em contato com a monocamada (mg)

l = perímetro da seção transversal da lamínula (m)

g = aceleração da gravidade ($m \cdot s^{-2}$)

sendo a unidade de π mN/m.

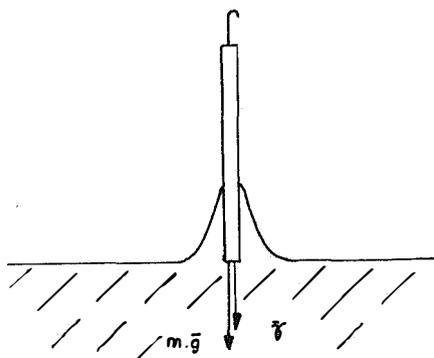


Fig.I.3.2. Esquema do método de Wilhelmy[21]

Quanto ao material para a confecção da cuba e barreira(s), este deve obedecer os requisitos: ser inerte e particularmente não soltar impurezas na subfase, ser de preferência hidrofóbico para facilitar a limpeza e, principalmente, para que a superfície líquida permaneça levemente acima das bordas da cuba; deve resistir a solventes orgânicos e ácidos inorgânicos e que possa ser moldado. Comumente utiliza-se tetrafluoretileno ou metal revestido por este polímero.

I.3.1 Subfase

É denominado subfase, o substrato líquido onde a substância formadora de monocamada é adsorvida.

A subfase mais comum é a água, entretanto são também encontrados trabalhos utilizando mercúrio e glicerol. Em todos os casos a subfase requer atenção especial, pureza e proteção de contaminações são de máxima importância.

Por isso se faz necessário utilizar uma água com alto grau de pureza, de maneira a interferir o mínimo possível na formação da monocamada líquida e garantir assim a reprodutibilidade dos dados experimentais. Com esse intuito a água utilizada como subfase, passa através de um conjunto de filtros de troca iônica, carvão ativo, removedor de matéria orgânica e finalmente por um filtro de 0,22 μ m para a retenção de partículas com diâmetro superior a este valor. Um dos sistemas comerciais mais utilizados para esta finalidade é o conjunto de filtros denominado sistema MilliQ[®] da Millipore.

I.3.2 Moléculas Anfífilas

Materiais que exibem a propriedade de modificar interações interfaciais por adsorção característica na interface, são referidos geralmente como agentes ativos na superfície ou tensoativos. Os tensoativos são moléculas que apresentam em sua estrutura uma parte hidrofílica, que quando na interface está preferencialmente imersa na água e a outra parte hidrofóbica voltada para o ar (ou solvente apolar). Os tensoativos são denominados também substâncias anfífilas (do grego *amphi* = de ambas as espécies e *philo* = amigo). A natureza anfífila dos tensoativos é responsável por sua tendência em concentrar-se na interface e assim reduzir a energia livre do sistema no qual eles interagem. Um exemplo clássico de molécula insolúvel é o ácido esteárico (C₁₇H₃₅CO₂H), onde o grupo carboxila sofre ionização tornando-se um radical aniônico, permanecendo imerso na subfase.

A pureza dessas moléculas orgânicas é de grande importância, visto que qualquer contaminante será incorporado na monocamada, sendo ou não solúvel em água.

A única maneira conhecida para assegurar a pureza destas moléculas no nível requerido para a preparação de monocamadas é através de cromatografia - gasosa para moléculas voláteis - e líquida a alta pressão (HPLC) para moléculas complexas e polímeros. Como para a técnica de Langmuir requer-se que o material formador da monocamada não dissolva na subfase, utilizam-se normalmente radicais com mais de quatorze carbonos na cadeia e para o caso de moléculas menores pode-se utilizar uma solução salina como subfase.

I.3.3 Solventes

Algumas substâncias espalham espontaneamente (ver I.4.1) a partir da fase líquida ou sólida à temperatura ambiente. Entretanto, há muitas substâncias que não espalham por elas mesmas e para facilitar seu espalhamento utiliza-se um solvente orgânico. O solvente deve ser volátil e não solúvel em água; ser quimicamente inerte à substância anfifílica e à subfase[20]. O critério de pureza do solvente é o mesmo aplicado às moléculas anfifílicas. Uma forma de verificar a pureza do solvente é espalhar apenas o solvente, aguardar o tempo necessário para a sua evaporação e então medir a tensão superficial sob vários estágios de compressão da superfície.

I.4. FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DE MONOCAMADAS

I.4.1 Isoterma Pressão Superficial vs. Área por Molécula

A superfície de um líquido sempre apresenta excesso de energia livre. Este excesso está relacionado às diferenças de ambientes entre as moléculas da superfície e aquelas do meio, sendo que as do interior da fase apresentam interações com sua vizinhança que tendem a se contrabalançar. Devido à diferença de densidade entre as fases líquida e gasosa estas interações não são balanceadas para as moléculas presentes na interface líquida.

A termodinâmica de superfícies líquidas é relatada por Gaines[20] e Shaw[21]. A tensão superficial (γ) no plano da interface é identificada pela energia livre superficial e dada pela diferencial parcial:

$$\gamma = (\delta G / \delta s)_{T,P,n_j}$$

onde G é a energia livre de Gibbs do sistema, s é a área superficial sendo a temperatura T , pressão P e a composição n_j , consideradas constantes.

Quando uma gota de um líquido é colocada sobre outro líquido no qual seja imiscível, esta pode espalhar-se e formar um filme, ou aglomerar-se. Estes processos ocorrerão espontaneamente se estiverem associados a uma diminuição na energia livre do sistema ($\Delta G_{\text{esp}} < 0$). O coeficiente de espalhamento ($S_{g/i}$) é definido como $-\Delta G_{\text{esp}}$ e pode ser calculado através das diferenças entre a tensão superficial inicial (γ_i) e da soma das tensões superficiais do líquido que compõe a gota (γ_g) e aquela criada pela nova interface ($\gamma_{g/i}$), ou seja :

$$S_{g/i} = \gamma_i - (\gamma_g + \gamma_{g/i}) = -\Delta G_{\text{esp}}$$

Quando a gota se espalha espontaneamente S é positivo e a energia livre na interface decresce.

Quando uma solução diluída de moléculas anfifílicas, que apresentam $S > 0$ em relação à superfície líquida em questão, é espalhada na interface água-ar, o solvente evapora deixando uma monocamada. Naturalmente, a quantidade de anfifílico deve ser calculada de maneira a resultar em um filme de camada unimolecular mesmo após sua compressão (fig. I.4.1). Logo, se um sistema de barreiras for usado para reduzir a área da superfície disponível à monocamada, as moléculas exercerão um efeito repulsivo umas sobre as outras. Esta pressão das moléculas entre si no plano bidimensional é denominada *pressão superficial*, sendo representado pela letra grega (π). Para a superfície em equilíbrio tem-se a relação:

$$\pi = \gamma^0 - \gamma$$

onde γ^0 é a tensão superficial na ausência da monocamada, e γ é a tensão superficial com a monocamada presente.

Conhecendo-se o número total de moléculas e a área total que elas ocupam (área da cuba) pode-se calcular a área disponível por molécula ($A/\text{Å}^2$) na interface. Monitorando-se, à temperatura constante, a posição da barreira e a pressão superficial correspondente a cada estágio de compressão da monocamada pode-se construir uma isoterma π vs A que descreve a pressão superficial em função da área por molécula à temperatura constante. A menor área que uma molécula ocupa em um filme comprimido é definida como *área mínima por molécula* (A_m), podendo ser determinada através da curva π - A , na região correspondente a fase condensada ou na transição das fases gasosa - expandido (G-E) e expandido - condensado (E-C).

A área mínima pode ser determinada traçando-se duas tangentes nas regiões GE-EC; o ponto de intersecção entre estas fornece A_m . O valor da A_m esta normalmente relacionada com o grupo hidrofílico: sua polaridade e capacidade de solvatação. Entretanto, no caso de grupos hidrofóbicos volumosos este pode influenciar na área mínima. A isoterma superficial fornece também informações sobre a estabilidade da monocamada na interface líquido-gás, a orientação das moléculas no sistema bidimensional, transições de fase e transformações conformacionais.

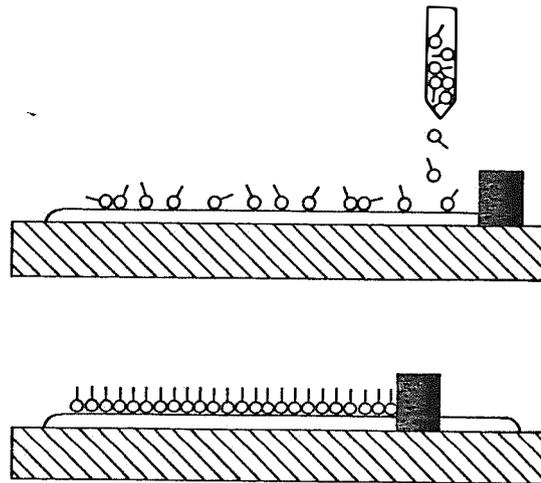


Fig. I.4.1. Duas fases da monocamada: gás bidimensional (acima) e sólida.[20]

I.4.2. Mudanças de fase e estados das Monocamadas

Henri Devaux, pouco depois de 1900, demonstrou que as moléculas em monocamadas poderiam existir em diferentes estados. Analogia feita aos estados tridimensionais da matéria: sólido, líquido e gasoso. Ele observou que a fluidez de uma monocamada poderia ser estimada pela mobilidade de partículas de talco espalhadas na superfície líquida quando a monocamada era formada e/ou comprimida. Ainda em analogia aos estados tridimensionais, associa-se a cada estado superficial de uma monocamada bidimensional uma equação de estado, representada pela equação da curva $\pi-A$.

É praticamente certo que os vários estados da monocamada representam diferentes graus de liberdade e ordem das moléculas, entretanto há diferenças consideráveis de interpretação sobre quais destas transformações de fase realmente ocorrem e qual a configuração das moléculas nas várias fases. Novas técnicas microscópicas como por exemplo a microscopia de fluorescência, fornecem hoje mais informações sobre a distribuição molecular associada a cada estágio de compressão da monocamada.

Um filme é denominado *gasoso*, quando não há coesão ou repulsão entre as moléculas, ou seja, quando a área disponível para cada molécula é grande o suficiente para permitir sua mobilidade, sem que a pressão superficial medida exceda 1mN/m . A equação de estado tem a forma mais simples: $\pi.A=kT$ e pode ser considerada como uma lei limite, válida quando ($\pi \rightarrow 0$) ou ($A \rightarrow \infty$).

À medida que a barreira move-se, as moléculas são comprimidas, a distância intermolecular diminui e a pressão superficial aumenta; no caso do ácido pentadecanóico as fases de transição podem ser observadas na isoterma (fig. I.4.2).

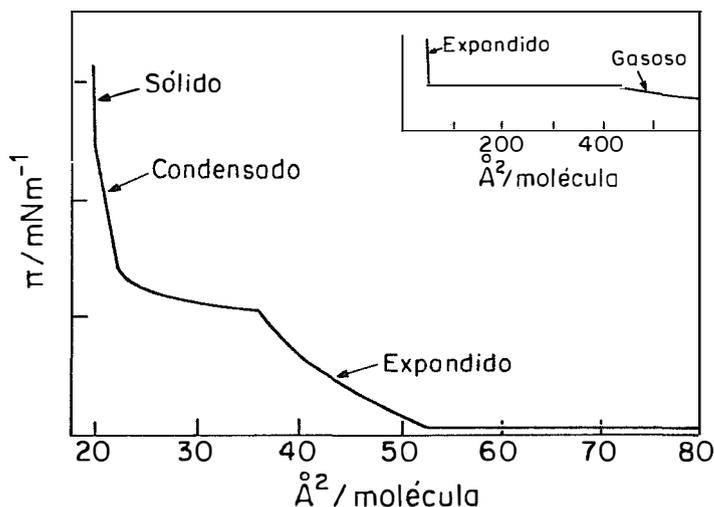


Fig. I.4.2 Isoterma típica de Pressão Superficial vs. Área por molécula do ácido pentadecanóico.[1].

Esta corresponde a uma região de coexistência de duas fases e é atribuída à transição dos estados gasoso para líquido. Ao final desse primeiro *plateau* até o início do segundo temos uma região de única fase denominada *líquido expandido*.

Aqui o filme não se apresenta organizado: apesar de existir interação entre as moléculas, e a área disponível ser bem menor que no filme gasoso, e a pressão superficial encontrar-se entre 3 e 18mN/m. Quando a barreira comprime ainda mais o filme, uma segunda transição de fase pode ser observada, esta refere-se a transição do estado líquido expandido para o estado *líquido condensado*. Este estado é considerado como um estado semi-sólido tendo certa quantidade de água entre as cabeças polares. Comprimindo-se ainda mais, esta água é expulsa e o estado *sólido* é atingido. Isto também pode ocorrer por rearranjo causado pela compressão adicional, no caso de grupos volumosos. Neste estágio a área por molécula é de $\sim 20\text{\AA}^2$ para cadeias alquílicas simples (exemplo: ácido esteárico), as moléculas estão densamente empacotadas e uniformemente orientadas[19] e a pressão superficial pode alcançar 30 a 60mN/m dependendo da substância anfifílica.

Ao ser aplicada uma pressão maior sobre a monocamada esta colapsa devido a instabilidade mecânica[22] e um decréscimo agudo da pressão é observado.

A pressão de colapso é uma função da temperatura, do pH da subfase, da natureza da molécula anfifílica e da velocidade pela qual a barreira é movida. Há materiais que exibem duas formas de pressão de colapso. Os polipeptídios por exemplo primeiro colapsam na forma de bicamadas (fig.I.4.3) e então colapsam em microcristalitos[23].

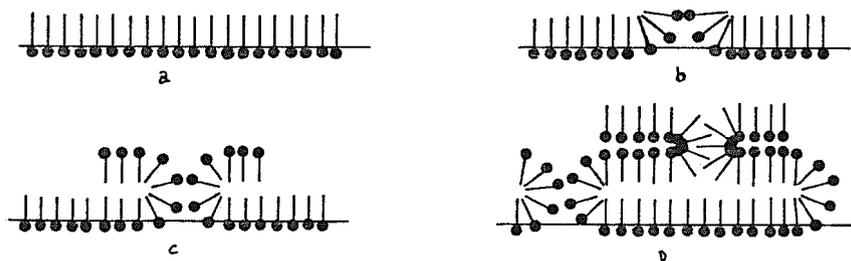


Fig. I.4.3. Sequência de colapso em uma monocamada[20]

1.4.3. Viscosidade Superficial e Compressibilidade

A viscosidade superficial de um material na interface pode ser definida como a resistência ao fluxo quando uma tensão é aplicada.

Para a superfície limpa de um líquido puro, o excesso de resistência é muito pequeno, mas na presença de um contaminante como um tensoativo dissolvido ou na forma de monocamada insolúvel, este pode ser considerável. A viscosidade de uma monocamada está intimamente relacionada com o empacotamento das moléculas no filme e sua estrutura. Para filmes condensados a viscosidade é maior que para filmes expandidos. Dois tipos de viscosidade interfacial tem sido medidas: a dilatacional e de cisalhamento.

A viscosidade dilatacional está relacionada à elasticidade do filme quando a tensão superficial varia com a área da superfície. Para um filme líquido fino de área s a elasticidade é dada por:

$$E = 2s \, dy/ds$$

como a tensão é exercida nos dois lados do filme o fator aparece na equação. Para uma monocamada insolúvel cada variação de tensão superficial pode ocorrer em condições de equilíbrio. Neste caso a elasticidade de equilíbrio é relacionada à *compressibilidade* da monocamada, comumente definida como:

$$C^s = -1/s \left(\partial s / \partial \pi \right) = -1/A \left(\partial A / \partial \pi \right)_T$$

onde A é a área molecular no filme. Isto pode então ser calculado diretamente da inclinação da curva π - A . O recíproco de C^s é chamado módulo compressional, K^s , sendo também utilizado para descrever a propriedade de monocamadas.

Além da resistência a deformações envolvendo expansão e compressão da superfície, um filme pode possuir uma resistência ao fluxo (ou cisalhamento), no plano da interface à área e pressão superficial constantes. Alguns filmes comportam-se como simples líquidos, os quais fluem logo que uma pressão cisalhante é aplicada; esta propriedade de fluxo pode entretanto ser caracterizada por um coeficiente de viscosidade superficial, η^s , definido como a razão da pressão cisalhante (força tangencial por unidade de comprimento) pela velocidade de fluxo do filme. Assim os filmes podem ser Newtonianos, exibindo viscosidade superficial independente da velocidade de cisalhamento, ou não-Newtonianos, onde a variação de viscosidade é uma função da velocidade de fluxo. Alguns filmes entretanto são sólidos bidimensionais e podem deformar elasticamente. Este tipo de comportamento, como no caso dos sólidos tridimensionais, pode ser caracterizado por um conjunto de módulos de elasticidade. Estes incluem o módulo de compressibilidade ($K^s = C^{s-1}$) e o módulo de cisalhamento superficial, G^s , definido como a razão da pressão cisalhante pelo deslocamento.

1.4.4. Monocamadas Mistas

O estudo de filmes monomoleculares constituídos por dois ou mais compostos químicos é de grande importância na elucidação de alguns sistemas naturais. Os componentes dessas monocamadas normalmente formam filmes quando sozinhos. O procedimento usual para a formação de filmes mistos é partir de uma solução mista em solvente de espalhamento apropriado. As propriedades dessas monocamadas podem refletir exatamente a soma dos componentes quando em filmes separados; neste caso os componentes são imiscíveis e obedecem a equação:

$$A_{12} = N_1 A_1 + N_2 A_2$$

onde A_{12} é a área molecular média no filme misto, N_1 e N_2 as frações molares dos componentes 1 e 2 e A_1 e A_2 as áreas moleculares obtidas dos filmes dos componentes puros.

Um desvio no comportamento de monocamada mista baseada nesta equação pode ser atribuída a miscibilidade do filme. Por exemplo, quando os componentes são imiscíveis, a monocamada mista colapsará na mesma pressão superficial independente da composição. Se os componentes forem miscíveis, a pressão de colapso variará com a composição.

A energia livre de mistura na pressão π , ΔG_m^π é definida como:

$$\Delta G_m^\pi = G_{12}^\pi - N_1 G_1^\pi - N_2 G_2^\pi$$

onde a diferença de energia livre de Gibbs (por mol) do sistema com o filme misto é relacionado com o mesmo sistema quando os componentes formam filmes separados. No caso de uma mistura ideal a energia livre de mistura é dada pela expressão estatística:

$$\Delta G_m^I = RT \sum_i N_i \ln N_i$$

É importante considerar a energia livre de mistura de excesso, ou seja, o quanto excede a energia livre em relação à calculada considerando-se uma mistura ideal. Neste caso a energia pode ser calculada para qualquer valor de pressão abaixo da pressão de espalhamento de equilíbrio, sendo dada por:

$$\Delta G_{xs}^\pi = \Delta G_m^\pi - \Delta G_m^I = \int (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi$$

podendo ser obtida diretamente da curva π vs. A .

I.5. TRANSFERÊNCIA DE MONOCAMADAS PARA SUBSTRATOS SÓLIDOS

Vários métodos de estudos de monocamadas insolúveis envolvem a sua transferência para substrato sólido, onde a composição química e a estrutura física influenciam: a qualidade da(s) camada(s) depositada(s).

I.5.1 Substrato

As monocamadas podem ser transferidas para uma variedade de substratos sólidos como vidro[26], quartzo[27], mica e pastilhas de silício[28]. Muitos desses substratos são utilizados simplesmente como um suporte inerte para os filmes LB; outros são parte integral do sistema em estudo (exemplo: eletrodos metálicos[29] ou semicondutores para medidas de condutividade[1]). A limpeza desses substratos pode determinar a qualidade do filme transferido. Um procedimento típico é expor estes substratos a uma solução de H_2O_2 em H_2SO_4 (solução "piranha") por um tempo que varia para cada substrato[19]. Os substratos possuem geralmente um carácter hidrofílico. Substratos hidrofóbicos são preparados modificando-se sua superfície com silanos.

I.5.2 Transferência

Para efetuar uma transferência, a monocamada deve permanecer sob pressão superficial finita. Desde que o processo de transferência depende da pressão superficial, é desejável manter a pressão constante enquanto a monocamada é removida da superfície aquosa. As diferentes interações entre a monocamada, água e substrato levou a três métodos de transferência: i) método de Schuman et al[31] também chamado método do toque. Neste método uma placa previamente umedecida toca perpendicularmente a superfície aquosa que contém o filme, esta é mantida nesta posição tempo suficiente (poucos segundos se a monocamada e a subfase não forem viscosas) para que a monocamada espalhe e entre em equilíbrio, quando então a placa é removida. ii) Outra maneira de construir multicamadas é utilizar o método de Schaefer[32]. Neste método a monocamada primeiramente é comprimida e então, um substrato hidrofóbico é posto em contato com a monocamada na superfície da água (fig.I.5.1). Quando o substrato é separado da superfície líquida a monocamada está transferida, mantendo, teoricamente, a mesma orientação molecular. Este método é utilizado para deposições de filmes rígidos, os quais estão representados na região do sólido bidimensional na isoterma π -A.

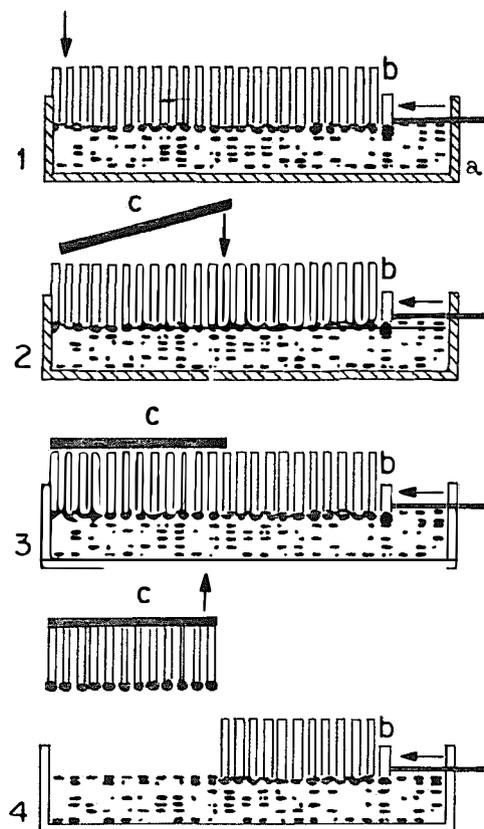


Fig I.5.1. Método de Transferência de Schaefer: a) balança, b) barreira, c) substrato[20].

Entretanto, o método convencional e amplamente utilizado é o método de Blodgett ou de transferência vertical[13-14]. Quando o substrato é movido verticalmente através da monocamada na interface líquido-gás a monocamada pode ser transferida durante a *emersão* ou a *imersão*. O filme é transferido durante a emersão quando a superfície do substrato é hidrofílica e as cabeças hidrofílicas interagem com a superfície. Por outro lado, se a superfície do substrato é hidrofóbica a monocamada é transferida na imersão e as caudas hidrofóbicas interagem com a superfície. Se o processo de deposição inicia com um substrato hidrofílico, este após a primeira transferência se tornará hidrofóbico e então a segunda transferência ocorrerá na imersão. Este tipo de deposição é denominada tipo-Y (fig.I.5.2). Pode-se obter um filme tipo-Y sobre substrato hidrofóbico. Neste caso a primeira deposição é durante a imersão, tornando o substrato hidrofílico, logo a segunda deposição será durante a emersão. Os filmes tipo-Y são caracterizados pelo tipo de interação entre as moléculas que compõem as diversas camadas do filme. Estas interações são do tipo cabeça-cabeça, cauda-cauda. É possível obter também, filmes transferidos apenas durante a imersão (tipo-X) ou apenas durante a emersão (tipo-Z)- fig.I.5.3.

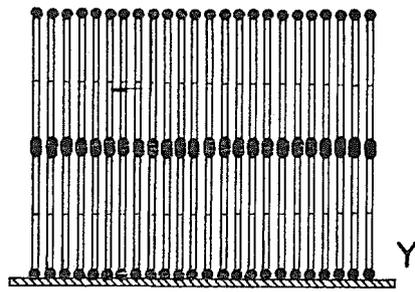


Fig. I.5.2. Filme tipo-Y (centro-simétrico)[1]

Um fator importante que deve ser registrado durante a deposição é denominado *razão de transferência*, sendo definida por A_l/A_s , onde A_s é a área do substrato coberta com a monocamada e A_l é o decréscimo da área que a monocamada ocupava na interface líquido-gás. De onde conclui-se que uma deposição tipo Y é dita ideal quando a razão é igual a um e no caso de uma deposição tipo X a razão deve ser um para a emersão e zero para a imersão.

Contudo há casos em que a razão de transferência é < 1 , mas constante para deposições sucessivas. Em outros casos as razões de transferência para a emersão e imersão são diferentes (no caso do tipo Z). Por isso é necessário observar o ângulo de contato e monitorar a razão de transferência durante a deposição. Esta razão está relacionada também com a velocidade (deve ser de poucos mm.s^{-1}) com que o substrato sólido atravessa a monocamada. Isto porque, durante a deposição, a água é drenada e somente o filme permanece sobre o substrato sólido.

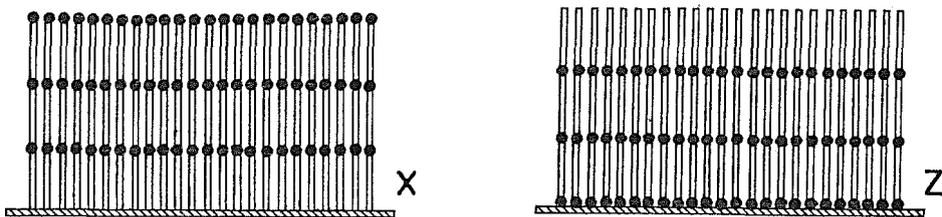


Fig. I.5.3. Deposições tipo-X e Z (não centrosimétricas)[1]

Uma vez depositado o filme pode ser submetido a uma série de estudos, sendo possível também modificar suas propriedades[33-35].

I.6. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Os estudos de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett podem ser classificados, de um modo geral em três categorias: estrutural, óptica e eletrônica.

O desenvolvimento das técnicas analíticas para o estudo desses filmes deu um salto nas últimas duas décadas. Möbius, Orrit, Lehmann e Meyer[36] concentram-se no estudo das propriedades espectroscópicas das monocamadas que contém grupos cromóforos. Já Kajiyama et al.[37] estudam o efeito da subfase nos filmes através destas técnicas. Quanto às propriedades ópticas, estas têm sido apresentadas dentre outros por Swalen[38] e relatos de efeitos de óptica não linear podem ser encontrados em trabalhos de Khanarian[39] e Allen[40]. A propriedade dos filmes LB sobre substratos semicondutores é discutida por Tredgold[41]. A estrutura de multicamadas com ênfase nas técnicas de Difração de elétrons e de raios-X é revista por Feigin et al[42]. Oliveira Jr. et al[43] estudam as propriedades elétricas das monocamadas através de medidas de condutância lateral. Clint e Taylor[44] mostram neste trabalho um estudo reológico referente ao tamanho de partículas na interface líquido-gás.

Muitos trabalhos relacionados à avaliação e caracterização desses filmes podem ser encontrados no livro de resumos[35] referente a Sexta Conferência Internacional de Filmes LB, 1993, Quebec. Algumas técnicas, referentes aos trabalhos anteriormente citados, são dadas a seguir.

I.6.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na FTIR, não há um monocromador para separar ou dispersar a radiação por comprimento de onda. Ao invés disso, um conjunto de espectros de radiação simples é gerado simultaneamente. Como todas as frequências de radiação atingem o detector ao mesmo tempo, há uma grande razão sinal/ruído; isto é denominado de multiplex sendo a principal vantagem desta espectroscopia. Esta vantagem é particularmente notada para condições de baixa energia ou onde a expansão da escala é necessária para exibir bandas muito fracas. Outra vantagem é que o espectro pode ser registrado em menos tempo.

A parte básica de um FTIR é um interferômetro tipo Michelson. A radiação é polarizada paralela e perpendicular à superfície de um divisor de feixe. Idealmente o divisor de feixe transmite metade da radiação e reflete a outra metade. Os feixes transmitido e refletido deixam o divisor em ângulo reto e atingem dois espelhos (fig. I.6.1a) dos quais retornam dois feixes para o divisor. Os dois feixes recombinaem nesta superfície e exibem interferência. A radiação resultante que deixa o divisor pode voltar para a fonte ou pode seguir em ângulo reto, passando através da amostra chegando ao detector (fig. I.6.1b). Como um dos espelhos é móvel a distância entre este e o divisor varia, variando assim o caminho óptico. Esta variação entre os dois feixes no caso do interferômetro é denominada de retardamento; tendo um efeito direto no espectro a ser registrado.

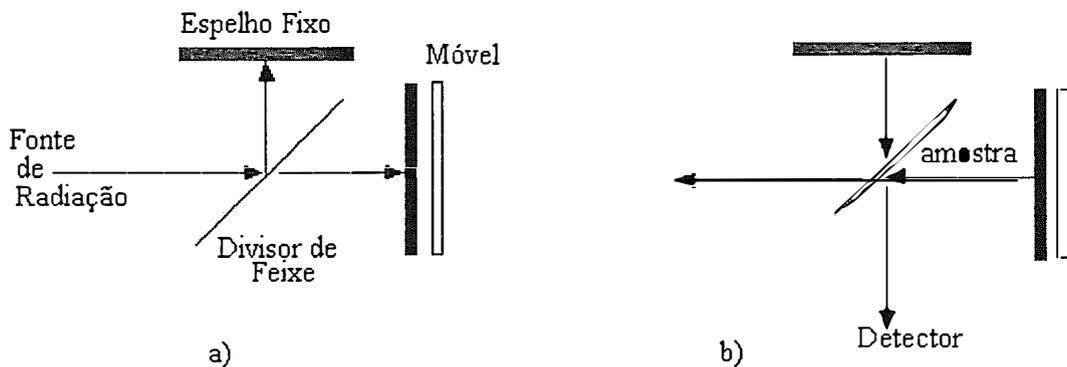


Figura I.6.1 Interferômetro de Michelson. a) caminho da radiação incidente. b) radiação resultante.

I.6.1.1. Reflexão Total Atenuada (ATR)

A reflexão interna resulta quando um feixe de radiação incide dentro de um material que apresenta um alto índice de refração, atingindo a superfície entre este e um material de índice de refração mais baixo. Se o ângulo de incidência for praticamente perpendicular a superfície, a maior parte da radiação é transmitida e apenas uma pequena fração é refletida internamente. Tornando o ângulo de incidência maior com relação a normal à superfície, um certo ângulo crítico é atingido acima do qual toda a radiação é internamente refletida. O ângulo crítico θ_c é uma função dos índices de refração da amostra n_2 e do cristal de ATR n_1 , sendo definido como:

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} n_2/n_1$$

Os cristais de ATR são feitos de materiais de alto índice de refração como Ge, ZnSe. Estes são usualmente de poucos milímetros de espessura e possuem um corte nas extremidades de modo a permitir que a radiação penetre com um ângulo de incidência determinado. O feixe reflete múltiplas vezes no interior do cristal na forma de um zig-zag entre as superfícies até deixá-lo do outro lado (fig. I.6.2). A amostra é pressionada em íntimo contato em ambas as superfícies do cristal. O feixe zig-zag penetra um pouco o material de índice de refração mais baixo, na forma de uma onda evanescente, antes de ser refletido internamente. Desde que a radiação penetra a amostra, a absorção desta reduz a intensidade do feixe, atenuando-o. Esta atenuação é percebida pelo detector dando origem ao espectro.

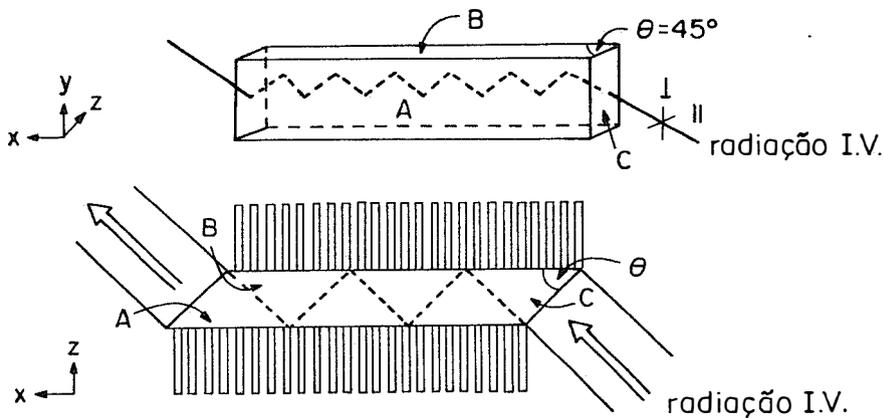


Fig.I.6.2. Descrição esquemática da parte óptica para medidas de ATR[20].

Os fatores que afetam os resultados obtidos nos experimentos de ATR são:

- O comprimento de onda da radiação infravermelho;
- Índice de refração do cristal de ATR;
- Ângulo de incidência;
- Eficiência do contato da amostra com o cristal;
- A área de contato da amostra;
- Material do cristal de ATR.

A espectroscopia de IV-ATR é importante para o estudo da orientação e empacotamento das monocamadas[45].

I.6.1.2. Espectroscopia de Ângulo Rasante

Considerações teóricas da espectroscopia de infravermelho de monocamadas adsorvidas em uma superfície metálica, mostram que os espectros de absorção-reflexão são eficientemente medidos se os ângulos de incidência forem altos em relação á normal.

A modificação de um experimento de baixo-ângulo é a espectroscopia de absorção-reflexão múltipla, descrita por Gaines (fig.I.6.3). Esta tem um valor único para a detecção de transformações de ordem-desordem na estrutura de monocamadas, resultado das interações com agentes físicos ou químicos externos.

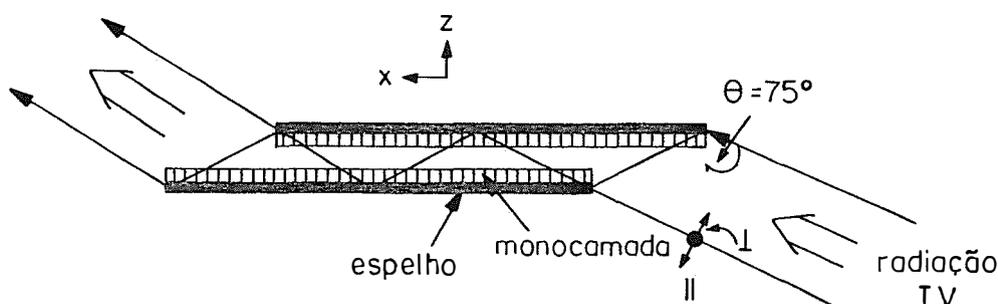


Fig. I.6.3. Esquema da parte óptica para o estudo de monocamadas [20].

Dois espelhos paralelos (vidro revestido com alumínio ou óxido de prata), separados por uma espessura de 3 mm e espaçadores (monocamadas), são montados no acessório de ATR com os espelhos em ângulo de 75° com relação a luz incidente. O sinal pode ser suficiente utilizando apenas a polarização paralela (||). Esta técnica de reflexões múltiplas é mais sensível que a de baixo-ângulo regular, na qual ocorre apenas uma reflexão.

A espectroscopia de baixo-ângulo fornece informações sobre a direção da transição de dipolo no filme. É importante notar que pequenas mudanças no ângulo incidente resultam em grandes mudanças no espectro IR. Portanto, uma comparação entre as amostras pode ser feita somente se seus espectros forem obtidos usando o mesmo ângulo de incidência.

I.6.2 Potencial Superficial

Uma monocamada presente na interface líquida pode adquirir uma carga elétrica por um dos mecanismos: i) ionização dos grupos polares, ii) orientação dos dipolos e organização das moléculas do solvente ou íons presente na subfase. Esta carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela sendo, os contra-íons atraídos pela superfície e os íons de mesma carga repelidos; originando uma estrutura de dupla camada elétrica. A variação do potencial na fronteira de fase estabelecido pela monocamada é definida como potencial interfacial ou superficial (ΔV).

O potencial superficial do filme, é definido como a variação da diferença de potencial existente entre o líquido e a monocamada colocada acima da superfície. Este potencial é também denominado potencial Volta.

Na interface líquido-gás, a medida de potencial superficial pode ser realizada através de dois métodos diferentes. O primeiro, envolve a ionização do ar acima do filme (poucos centímetros), de maneira que este se torne condutor. A ionização do ar geralmente é produzida por uma pequena quantidade de material radioativo que é colocado dentro do eletrodo, (a fonte radioativa pode ser de Am^{241} , Ra^{226} , etc.). A diferença de potencial entre os dois eletrodos, um acima do filme e o outro imerso na subfase aquosa pode então ser medida diretamente. Este método é denominado "método do eletrodo ionizante".

O segundo método é também conhecido como "método da placa vibratória"; aqui, o eletrodo acima da superfície vibra rapidamente com relação a esta, resultando em uma mudança de capacitância no ar, permitindo um fluxo de corrente no circuito externo. Atualmente em ambos os métodos, estas medidas são realizadas utilizando um potenciômetro no circuito, de modo a opor-se ao potencial Volta e então as voltagens necessárias para evitar o fluxo de corrente são medidas. A diferença nesses valores, com e sem a monocamada, fornecem ΔV diretamente. A fig. I.6.4 mostra o princípio dos dois métodos.

A diferença de potencial é dada pela equação de Helmholtz; considerando a interface como um capacitor de placas paralelas:

$$\Delta V = 4\pi\sigma d/D$$

onde σ é a densidade de carga, d é a distância entre os eletrodos (a espessura do filme fig. I.6.5) e D a constante dielétrica.

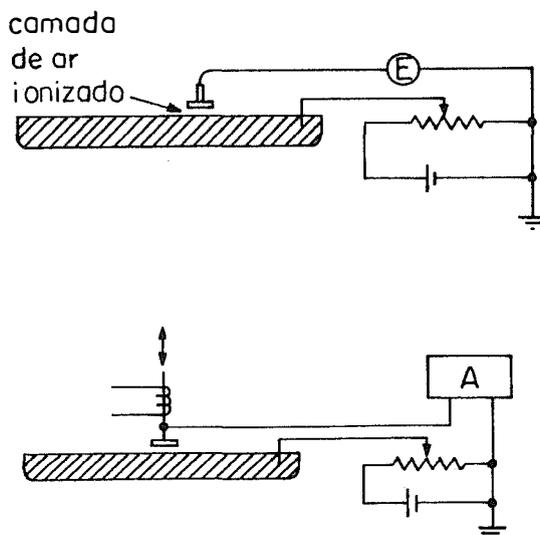


Fig.I. 6.4. Métodos para medida de potencial superficial; E- eletrômetro e A- um amplificador a.c.[20].

Medidas do potencial superficial são importantes para a investigação da homogeneidade da superfície, a estrutura elétrica (ex. a distribuição de grupos polares vs. apolares) e se houver duas fases superficiais o potencial mostrará flutuações acentuadas.

As medidas de potencial superficial são usadas para investigar a interação da monocamada com íons e macromoléculas carregadas[46-48]; monocamadas de ácidos graxos com sulfatos, sulfonatos e fosfatos[49-52]. Estudos de potencial superficial de monocamadas poliméricas[53], sistemas não ionizados (ex. álcool de cadeia longa) e polipeptídios[54] também são realizados. Outros sistemas estudados são monocamadas de porfirinas[55-56]; ionóforos[57] e enzimas[58].

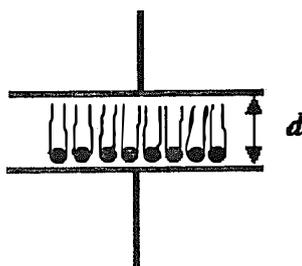


Fig I. 6.5. Uma monocamada entre as duas superfícies metálicas[20].

I.6.3 Espectroscopia de Luminescência

A fotoluminescência, que é a excitação de um material através de radiação ultravioleta ou visível, é o processo mais utilizado para estudar o comportamento dos materiais luminescentes pois permite um controle maior sobre as condições de excitação[60].

Todos os sistemas que contém elétrons- π em número par, apresentam-se no estado fundamental em estado singlete onde os spins estão emparelhados. Se os elétrons são excitados sem que ocorra mudança de spin, os estados excitados resultantes S_1 , S_2 , S_3 , etc., são também estados singletes ($\uparrow\downarrow$). Entretanto, quando excitado o sistema sofrer uma inversão de spin, o estado excitado resultante é um estado triplete ($\uparrow\uparrow$). A fig.I.6.6 mostra o processo de luminescência (diagrama de Jablonski).

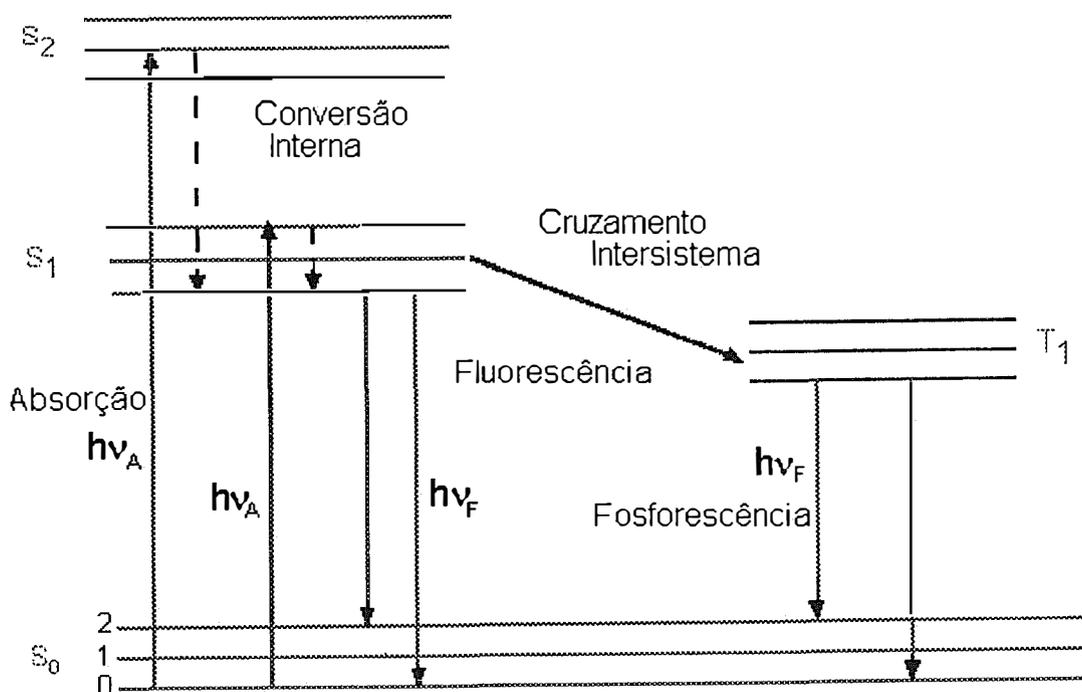


Fig. I.6.6. Processo de Luminescência[60]

O processo de luminescência é a emissão resultante do retorno dos elétrons ao orbital inferior (processo radiativo), entretanto processos não radiativos também ocorrem durante a luminescência e juntamente a conversão interna. O cruzamento entre sistemas é um processo de decaimento não radiativo que transfere energia do estado singlete excitado para o estado triplete ou vice versa.

Esta técnica tem uma vasta aplicação tanto em soluções como em sólidos, incluindo aqui o estudo de filmes LB sobre substratos sólidos tipo quartzo[61] e vidro[62].

I.6.4 Microscopia Eletrônica

Nesta técnica um feixe de elétrons partindo de um filamento de tungstênio é focalizado através de lentes magnéticas sobre uma área da superfície (50-150Å de diâmetro) dentro de uma câmara de alto vácuo. O feixe de elétrons é composto de elétrons denominados primários; este feixe pode ser simplesmente refletido pela superfície sem qualquer intercâmbio de energia. Visto que a energia desses elétrons é alta, uma dissipação desta sobre a amostra pode ionizar os átomos dessa superfície. Os elétrons emitidos da superfície são denominados elétrons secundários e suas energias (mais baixas que a dos elétrons primários) variam porque em muitos casos, os elétrons primários podem induzir a vários processos de ionização.

I.6.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura -SEM

(Scanning Electron Microscopy)

A técnica de SEM (fig. I.6.7) utiliza a intensidade dos elétrons secundários. Alguns desses elétrons recombinaem com os íons da superfície e como resultado, fótons são desprendidos. Estes fótons são a base da formação de imagens na SEM, e um contraste na imagem é o resultado de diferenças no espalhamento em diferentes pontos da superfície, devido as diferenças de geometria.

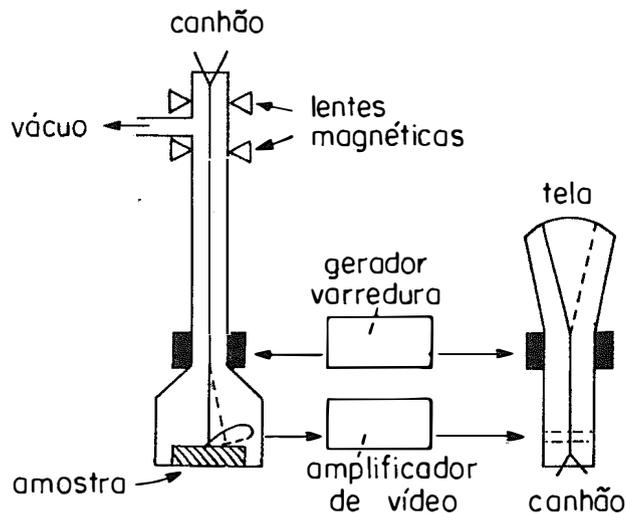


Fig. I.6.7. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura[20].

I.6.4.2. Microscopia de Transmissão Eletrônica - TEM

(Transmission Electron Microscopy)

Esta técnica requer que a espessura do filme em estudo seja menor que 300\AA ; contudo, observações diretas da monocamada não são possíveis devido à falta de contraste da mesma. Neste caso costuma-se recobrir a monocamada com uma fina película de carbono. A energia dos elétrons na TEM é muito alta (100KeV).

As duas técnicas SEM e TEM são muito úteis na visualização de superfícies orgânicas, especialmente no estudo da morfologia, domínios, defeitos e formas. A literatura revela entretanto, apenas propriedades físicas de interesse. Assim, correlações entre a estrutura individual das moléculas anfífilas e a qualidade dos filmes não são possíveis. Informações detalhadas da morfologia são vitais para o desenvolvimento de qualquer tecnologia baseada em monocamadas.

I.6.5 Microscopia de Tunelamento - STM

(Scanning Tunelling Microscopy)

A microscopia de tunelamento é uma nova técnica para a investigação de pequenas áreas superficiais mas com extrema precisão.

A STM é baseada no princípio do tunelamento quântico de elétrons através de uma barreira de energia em uma camada de ar (ou vácuo) que separa uma ponta metálica e a superfície condutora, quando uma diferença de potencial é aplicada. Como neste caso utiliza-se uma voltagem baixa ($\leq 1V$) e a camada de ar é pequena (até $\sim 10\text{\AA}$), a relação corrente **I** e a distância **d** é dada pela equação:

$$I \propto (V/d) \exp(-A\phi^{1/2}d)$$

ou seja, a corrente depende exponencialmente da distância de separação entre a ponta e a superfície. Isto indica que uma mudança de 1\AA na separação produz uma mudança na ordem de magnitude da corrente.

Há duas maneiras de realizar o experimento STM: na primeira a altura da ponta metálica é ajustada acima da amostra mantendo a corrente constante, e a imagem é obtida como um mapa da ponta *z* vs. as coordenadas laterais *x* e *y*; na segunda a altura permanece constante e a corrente *I* é registrada como uma função das coordenadas laterais.

Para o estudo através da STM, as amostras precisam: a) conduzir eletricidade; b) ser planas, de preferência planas atômica e c) que as moléculas e átomos da superfície tenham mobilidade limitada.

A aplicação desta técnica para filmes LB ainda é discutida, devido a baixa condutividade da maioria das moléculas orgânicas que compõem esses filmes. A técnica que tem sido empregada preferencialmente é a microscopia de força atômica. Esta técnica baseia-se nas interações entre os átomos da ponta metálica e os da superfície em estudo, que devido as forças atrativas e repulsivas movimentam a mola na qual a ponta metálica é montada. Dessa forma obtêm-se uma imagem tridimensional da superfície.

I.6.6 Microscopia de Fluorescência

O mais importante passo da microscopia de fluorescência de monocamadas foi desenvolver um microscópio capaz de permanecer acima da balança de superfície permitindo assim, o estudo das monocamadas na interface líquido-gás.

Em muitos casos a objetiva do microscópio passa através de um laque tipo anel no fundo da cuba (microscópio invertido), permitindo que a monocamada seja vista por baixo da superfície da água. Nesse tipo de técnica uma lâmpada de mercúrio de 100W é focalizada na monocamada através da objetiva. A fluorescência, que é então separada da luz de excitação por um espelho e filtros, é vista com uma câmera de televisão e registrada em uma fita magnética ou dirigida a um monitor de microcomputador para tratamento da imagem. Uma fotomultiplicadora posicionada em um segundo ponto de observação no microscópio pode ser usada para medir a intensidade de fluorescência. O contraste na imagem é grandemente realçado pela adição de filtros imediatamente à frente da câmera. Este método possibilita estudar as transições de fase na monocamada[63].

1.6.7 Microscopia do Ângulo de Brewster

Microscopia de reflexão sob luzes de incidência normal e oblíqua, são técnicas úteis para a investigação da organização molecular, e de reações químicas em monocamadas de corantes na interface líquido-gás. Nesses estudos, a reflexão da interface na ausência da monocamada serve como *background*. Este background pode ser completamente eliminado usando a luz polarizada-p sob o ângulo de Brewster. O contraste baseia-se na diferença do índice de refração da interface na presença e ausência da monocamada.

Para este tipo de microscopia, um laser diodo (geralmente He-Ne) é utilizado nas medidas de reflexão. Para a detecção a fotomultiplicadora é removida e a imagem ampliada em torno de 4 vezes, usando uma lente no receptor de uma câmera de vídeo convencional. De acordo com a resolução da câmera um objeto de $\sim 3\mu\text{m}$ de diâmetro pode ser visualizado[64].

1.7.APLICAÇÕES DOS FILMES LB

O forte impulso nas pesquisas de filmes tipo Langmuir-Blodgett na década de 80, bem como as inovações tecnológicas referentes as formas de deposição, motivou laboratórios industriais e acadêmicos em buscar possíveis aplicações desses filmes no campo da eletrônica e óptica-eletrônica. Selecionamos aqui algumas dessas aplicações. Um resumo mais completo desse assunto é relatado por Roberts[1] e Ulman[20].

I.7.1 Filmes LB em Dispositivos Piezoelétricos e Piroelétricos

Um dispositivo piezoelétrico é capaz de medir pequenas variações de massa. De uma forma mais simples pode-se dizer que este dispositivo é um capacitor com um material dielétrico que apresenta um eixo normal às placas do capacitor. Em cada dispositivo, a frequência de ressonância depende da massa total, onde uma leve mudança na massa mudará a frequência de ressonância.

Um dispositivo piroelétrico possui considerável importância na detecção de radiação infravermelho. O efeito piroelétrico surge como resultado da mudança da polarização espontânea com a temperatura. Em filmes LB, a dependência da temperatura está relacionada ou com as interações moleculares dos grupos cabeça (grupos hidrofílicos) ou com o realinhamento das moléculas polarizadas.

Os primeiros a relatarem a piroeletricidade em filmes LB foram Blinov, et al[65]; eles descrevem o efeito de camadas tipo-X de uma série de azóxi compostos. Uma outra forma de produzir estruturas não centro-simétricas é usar camadas alternadas de dois materiais diferentes. Desta maneira Cristie, et al[66], formaram várias combinações ácido-amina. O diagrama esquemático na fig.I.7.1 ilustra uma deposição tipo-Y, permitindo o alinhamento das moléculas na mesma direção.

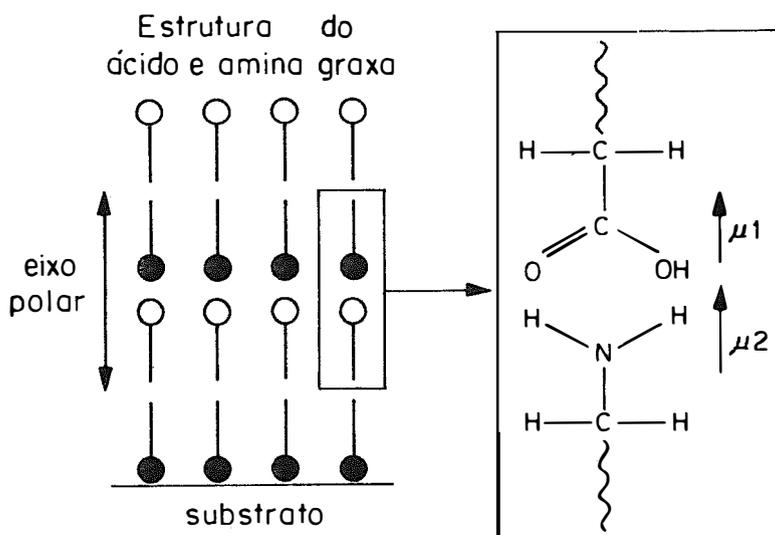


Fig. I.7.1. Um diagrama da orientação das moléculas depositadas (esquerda); As moléculas envolvidas são um ácido e uma amina graxa. Deposição tipo-Y[1].

As propriedades piezoelétricas de filmes LB foram relatadas por Novak e Myagkov[67], eles mostram os resultados deste efeito em multicamadas não centro-simétricas de 4-amino-4'-octadecilazobenzeno. Snow, et al[68], usaram o efeito piroelétrico para estudar a condutividade elétrica simultânea à medidas de massa em um filme de ftalocianina dopado com iodo. Entretanto um sumário das possibilidades de aplicação de filmes LB em dispositivos piezo e piroelétricos são relatadas por Biddle e Rickert[69].

I.7.2 Aplicações Passivas de Filmes LB

Os filmes LB podem encontrar aplicações em muitas áreas de interesse tradicional para a indústria química, tais como adesão, encapsulamento, catálise e prevenção de corrosão.

Lubrificação e encapsulamento são duas áreas importantes de pesquisa na indústria de gravação magnética. Uma boa permeabilidade da barreira protege o meio magnético oxidado e um bom lubrificante evita o desgaste durante o trânsito de uma fita através da cabeça magnética. Para o uso em sistemas de gravação magnética de alta densidade, é essencial que o espaço entre a camada magnética e a cabeça de gravação seja bem fina, não mais que 10 μ m.

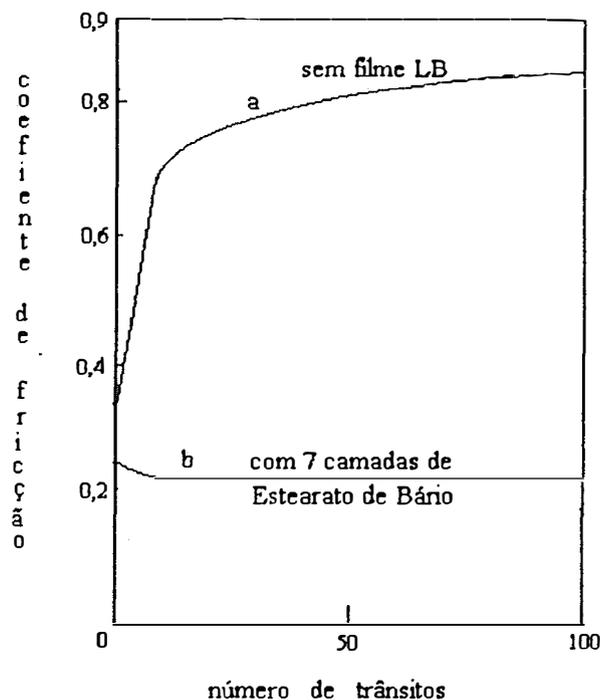


Fig.I.7.2. Influência de sete camadas de estearato de bário (curva b) na redução do coeficiente de fricção entre uma fita magnética de cobalto e a cabeça de gravação. A curva a refere-se a superfície metálica não protegida[1].

Vários filmes têm sido estudados, incluindo polímeros contendo flúor[70] mas há poucos relatos utilizando filmes LB. Um destes é feito por Seto, et al[71], que mostram (fig.I.7.2) o efeito no coeficiente de fricção de uma fita coberta com cobalto evaporado e com um filme LB de estearato de bário.

A indústria de fitas magnéticas é grande e representa uma maravilhosa oportunidade para estabelecer os filmes LB na tecnologia. Os discos ópticos poderiam também ser beneficiados com coberturas desse tipo; entretanto fatores econômicos ainda não viabilizaram este método.

I.7.3 Propriedades Elétricas dos Filmes LB

Filmes LB de muitos materiais demonstram bom comportamento isolante e baixa perda dielétrica. Contudo, se um material de condutividade adequada for encontrado, este terá um importante papel como interconector em circuitos microeletrônicos.

A propriedade de transporte fotoelétrico é discutida por Vincett e Roberts[72]. Este trabalho inclui um sumário sobre fotocondutividade, efeitos fotovoltaico e fotomagnético de uma grande quantidade de materiais na forma de filmes.

I.7.4 Sensores

Há vários resumos mostrando o desenvolvimento de sensores químicos[73] e biológicos[74] baseados em filmes LB. Muitos mostrando que monocamadas podem ser incorporadas em vários sistemas, entre eles dispositivos para detecção de gases ou fluidos[75]. Algum interesse tem sido demonstrado no uso de filmes LB como matriz para imobilização de moléculas as quais demonstram sensibilidade à reações do tipo antígeno-anticorpo[76]. Biosensores e sensores[77] ópticos também detêm atenções.

É importante frisar, entretanto que as aplicações desses filmes encontram-se ainda limitadas. Essa limitação em grande parte está relacionada com a baixa estabilidade dos filmes formados quando sobre um substrato sólido. Como forma de aumentar esta estabilidade, muitos pesquisadores têm utilizado tensoativos fotopolimerizáveis. Neste trabalho sugerimos uma outra técnica de estabilização de filmes sobre substrato sólido, que utiliza uma resina hidrossolúvel capaz de ser transferida juntamente com a monocamada da substância tensoativa. Este técnica viabiliza expor estes filmes frente a meios orgânicos de polaridade relativamente baixa.

I.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Roberts,G.; "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press. New York 1990.
- [2] Tabor, D.J.; J.Colloid Interface Science 1980, 75,240.
- [3] Hett, W.S. "Aristotle Problemata Book" Heineman, New York, 1937.
Apud: ref. [1]
- [4] Franklin, B.; Phil. Trans. R. Soc. 1774, 64,445. *Apud*: ref. [25]
- [5] Shields,J.; British patent No. 3490, 1879. *Apud*: ref. [25]
- [6] Gordon-Cumming,C.F.; "From the Hebrides to the Himalayas" London S.,
Marston, Searl and Rivington, 1876, 347. *Apud*: ref.[1]
- [7] Raylengh, Lord; Proc.Soc. 1890, 47, 364. *Apud*: ref. [1]
- [8] Pockels, A. Nature 1891, 43,437. *Apud*: ref. [20]
- [9] *ibid* 1892, 46, 418. *Apud*: ref. [20]
- [10] *ibid* 1893, 48, 152. *Apud*: ref. [20]
- [11] *ibid* 1894, 50, 223. *Apud*: ref. [20]
- [12] Langmuir,I.; J. Am. Chem. Soc. 1917, 39, 1848. *Apud*: ref. [25].
- [13] Blodgett,K.A.; J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 1007.
- [14] Blodgett,K.A. Phys. Rev. 1937, 51, 964.
- [15] Pomerantz, M., et al; J. Appl. Phis. 1982, 53, 7960.
- [16] Mino, N. Nakajima, K. and Ogawa, K.; Langmuir 1991, 7, 1468.
- [17] Lazarev,V.V., et al; Thin Solid Films 1992, 210/211, 437.
- [18] Fendler,J.H.; Israel J. of Chemistry 1993, 33, 41.
- [19] Zaniquelli, M.E.D., et al; Química Nova 1993, 16, 229.
- [20] Ulman, A.; "An Introduction to Ultra Thin Organic Films", Academic Press
New York, 1990.
- [21] Gaines, G.L.Jr.; "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces"
Interscience, New York 1966.
- [22] Shaw, D.J.; "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" 3th.ed.
Butterworth & Co. Ltd., Londres, 1980.
- [23] Maggio,B.;Ahkong,Q.F.; Lucy, J.A.; Biochem.J. 1976, 158, 647.
- [24] Shah,D.O.; Schulman, J.H.; J. Lipid Res. 1967, 8, 215.
- [25] Roberts,G.G.; Advances in Physics 1985, 34, 475.
- [26] Shimojo,T.; Ohnishi,T.; J. Biochem. (Tokyo) 1967, 61,89.
- [27] Standish,M.M.; Pethica,B.A.; Biochem.Biophys. Acta 1967, 144, 659.
- [28] Schwartz,D.K.; et al; J. Am. Chem.Soc. 1993, 115, 7374.

- [29] Fu-Ken Fan, Faulkner, L.R.; J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 4779.
- [30] Wolfbeis, O.S.; Schaffar, B.P.; Anal. Chim. Acta **1987**, 198, 917.
- [31] Schulman, J.H.; et al; Kolloid Z. **1956**, 146, 77. *Apud*: ref. [20]
- [32] Langmuir, I.; Schaefer, V.J.; J. Am. Chem. Soc. **1938**, 57, 1007. *Apud*: ref. [1]
- [33] Horihara, K.; Sato, A.; et al; Thin Solid Films **1992**, 209, 277.
- [34] Xiao-Gang Peng, et al.; Chem. Phys. Letters **1993**, 209, 233.
- [35] Livro de Resumos da "Sexta Conferência Internacional de Filmes de Moléculas Organizadas" (LB6), Quebec, Canadá. 1993.
- [36] Möbius, D.; Orrit, M.; Lehmann, U.; Meyer, H.; J. Chem. Phys. **1986**, 85, 4968.
- [37] Kajiyama, T.; et al.; Langmuir **1993**, 9, 760.
- [38] Swalen, J.D.; J Mol. Elec. **1986**, 2, 155.
- [39] Khanarian, G.; Thin Solid Films **1987**, 152, 265.
- [40] Allen, S.; Inst. Phys. Conf. **1989**, 103, 163.
- [41] Tredgold, R.H.; Rep. Prog. Phys. **1987**, 50, 1609.
- [42] Feigin, L.A.; et al.; Sov. Sci. Rev. A. Phys. **1989**. *Apud*: ref. [1]
- [43] Oliveira Jr., O. et al.; "6th. Intern. Conf. on Molecular Films", Livro de Resumos, 4 a 9, Julho, 1993, Trois-Rivières, Quebec, Canada.
- [44] Clint, J.H.; Taylor, S.E.; Colloids and Surfaces **1992**, 65, 61.
- [45] Hasegawa, T.; Umemura, J. e Takenaka, T.; Applied Spec. **1993**, 47, 380.
- [46] Lakhdar-Ghazal, F.; et al; J. Biochem. **1993**, 134, 513.
- [47] Okhi, S; et al; Biochemistry **1984**, 23, 6126.
- [48] Seimiya, T.; et al; Chem. Phys. Lipids. **1987**, 43, 161
- [49] Cadenhead, D.A.; Demchak, R.J.; J. Collod Interface Sci. **1967**, 24, 484.
- [50] Volhardt, D.; et al; Colloid Polym. Sci. **1978**, 256, 1095.
- [51] Tredgold, R.H.; Smith, G.W. Thin Solid Films **1983**, 99, 215.
- [52] Georges, C.; et al; J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1988**, 84, 1531.
- [53] Cha, M.; Neher, D.; Embs, F.W.; Mittler-Deher, S.; Stegeman, G. Chem. Phys. Lett. **1993**, 202, 44.
- [54] Ter-Minassian-Seraga, C.; Langmuir **1986**, 2, 24.
- [55] Jones, R.; Tredgold, R.H.; Hoofar, A.; Thin Solid Films **1985**, 123, 307.
- [56] Seta, P.; et al; Photochem. Photobiol. **1987**, 45, 137.
- [57] Matsumura, H.; et al; Chem. Lett. **1986**, 453.
- [58] Reinach, P.; Brody, S.S.; Biochemistry **1972**, 11, 92.
- [59] Lumb, M.D.; "Luminescence Spectroscopy" Academic Press, Londres, **1978**,
- [60] Whitten, D.G.; Acc. Chem. Res. **1993**, 26, 502.
- [61] Bardwell, J. e Botton, J.R.; Photochem. Photobiol. **1984**, 39, 735.

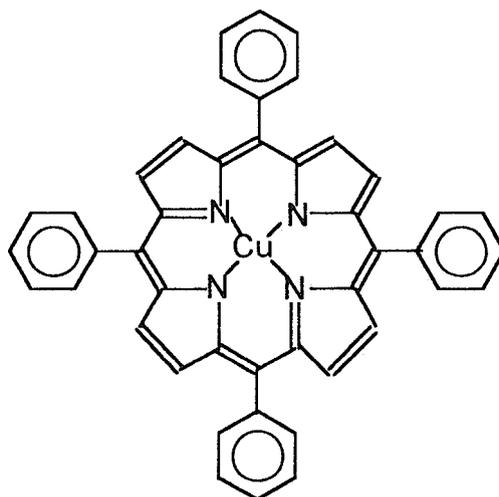
- [62] Souto,J.; et al; Synthetic Metals 1993, 54, 229.
- [63] Moore,B.; et al; J.Chem. Soc. Faraday. Trans.2 1986, 82, 1753.
- [64] Hönig,D.; Möbius,D.; J. Phys. Chem. 1991, 95, 4590.
- [65] Blinov,L.M.; et al; Sov. Phys. Solid. State 1982, 24,1523. *Apud: ref [20]*
- [66] Christie,P.; Roberts, G.G. e Petty,M.C.; Appl. Phys. Lett. 1985, 11, 159
- [67] Novak,V.R. e Myagkov,I.V.; Sov. Tech.Phys.Lett 1985, 11, 159. *Apud: ref.[20]*
- [68] Snow,A.W.; et al.; Langmuir 1986, 2, 513.
- [69] Biddle,M.B.; Rickert,S.E.; Ferroelectrics 1987, 76, 133.
- [70] Pooly,C.M.; Tabor,D.; Proc. R.Soc. London Ser. A. 1972, 329, 215.
- [71] Seto, et alli.; Thin Solid Films 1985, 134, 101.
- [72] Vincett, P.S. e Roberts,G.G.; Thin Solid Films 1980, 68, 135.
- [73] honeybourne,C.T.; J. Phys. Chem, Solids 1987, 48, 109.
- [74] Morizumi,T.; Thin Solid Films 1988, 160, 413.
- [75] Reichert,W.M.; et al; Thin Solid Films 1987, 152, 345.
- [76] Loyd,J.P.; Pearson,C e Petty,M.C.; Thin Solid Films 1988, 160, 413.
- [77] Knoll,W.; et al; J Chem. Phys. 1981, 75, 4795.

CAPÍTULO II PORFIRINAS: MONOCAMADAS E FILMES LB

II.1. GENERALIDADES

As porfirinas e metalporfirinas estão presentes em substâncias naturais como a Clorofila *b* ou sintéticas como Tetrafenilporfirina-TPP. Estas macromoléculas consistem de quatro anéis pirrólicos condensados através de quatro pontes meso-metino. Os nitrogênios pirrólicos são responsáveis pela coordenação dos metais no centro da molécula(fig.II.1). Por ser um sistema rígido e de grande aromaticidade estes compostos são altamente coloridos. O espectro de absorção no UV-Vis apresenta uma banda característica na região de 400 a 420nm denominada banda Soret, que possui um coeficiente de extinção molar (ϵ) da ordem de $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

As hemoproteínas (que contêm protoheme e portanto metalporfirinas) também são comuns na natureza, sendo responsáveis por uma série de funções que variam de acordo com o meio no qual estes macrociclos se encontram. No citocromo P-450, por exemplo, o fato do sítio ativo encontrar-se ancorado no ambiente proteico que mantém o metal em um sistema organizado pode ser responsabilizado por sua eficiência enzimática. Assim, um estudo cuidadoso do efeito da heterogeneização na atividade catalítica pode resultar em sistemas biomiméticos muito eficientes.



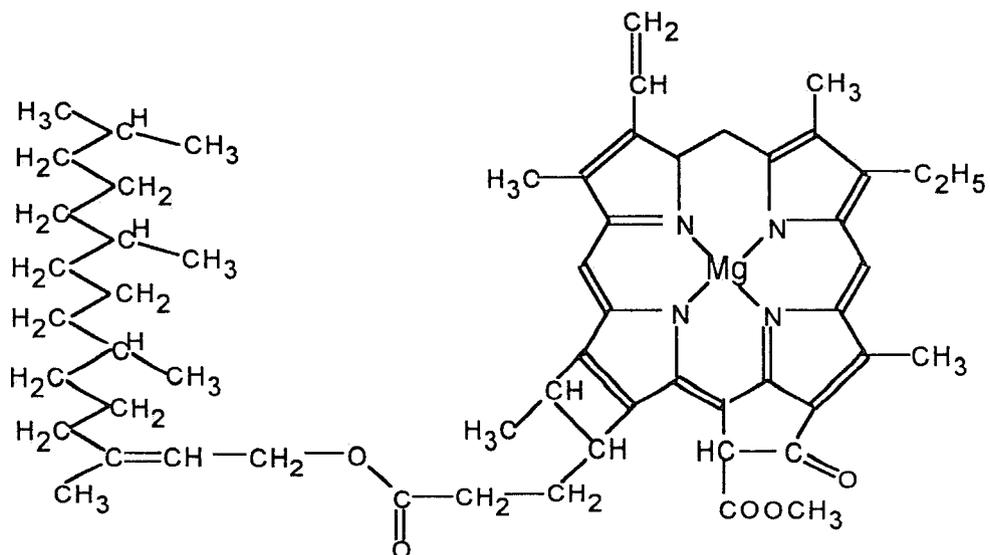


Fig.I.1. Tetrafenilporfirina Cu(II) e Clorofila-a

O grande interesse no estudo destes sistemas reside, principalmente, nas suas propriedades físicas e químicas que estão refletidas nas suas funções biológicas (como clorofila, hemoglobina, citocromo c e citocromo P-450) na fotossíntese, transporte de oxigênio, catálise enzimática, transporte de elétrons, regulação e controle metabólico, etc.. Entretanto este interesse não é o único. Estuda-se esses pigmentos também como uma possibilidade de criar novos semicondutores[1] e até mesmo como drogas anti-câncer[2].

II.2. MONOCAMADAS E FILMES LB

O alto grau de organização destas moléculas em sistemas biológicos despertou o interesse de vários pesquisadores, que viram na técnica de Langmuir-Blodgett uma possibilidade de mimetizar a organização desses sistemas, mesmo utilizando, algumas vezes, porfirinas e metaloporfirinas sintéticas.

As propriedades a serem estudadas são extremamente dependentes do sistema conjugado. Além disso, no caso dos filmes LB, geralmente se faz necessário a presença de radicais de cadeia longa e/ou de baixa polaridade a fim de que estas macromoléculas adquiram um caráter anfifílico. Assim o anel porfirínico pode atuar na interface líquido-ar, como grupo hidrofílico, desde que a subfase seja polar e os substituintes permanecem voltados para a fase gasosa da interface.

Os primeiros estudos com estes sistemas utilizando a técnica LB datam de 1937, quando Langmuir e Schaefer[3] decreveram a preparação de monocamadas de cloroporfirina em superfície aquosa ou tendo como subfase soluções em diferentes pHs; discutindo também a ausência de fluorescência de uma cloroporfirina tanto na superfície líquida como na interface sólido-gás. Já Alexander[4] fez um estudo com porfirinas naturais tais como clorofila *a* e *b*, hematoporfirina, protoporfirina e algumas ftalocianinas. Realizou medidas de potencial superficial (ΔV), bem como analisou as curvas de pressão superficial vs. área por molécula observando a relação entre a estrutura dessas moléculas e suas posições na interface (anel paralelo ou perpendicular relativamente à superfície líquida).

O comportamento das porfirinas na interface líquido-gás além de ser muito peculiar está relacionado com a estrutura e as propriedades de cada uma delas. Assim Bergeron, Gaines e Bellamy[5] relataram o comportamento observado de esterporfirinas na forma de base livre, relativo aos ciclos de compressão expansão e histerese. Foi detectada uma histerese apreciável quando o filme recentemente espalhado foi comprimido de 5 a 8 mN/m e então expandido. Entretanto após repetidos ciclos de compressão-expansão um filme estável e rígido foi produzido. Eles compararam também os espectros dos filmes transferidos (LB) com os espectros dessas porfirinas em solução. Os espectros diferem e uma relação linear é observada entre a densidade óptica e a área molecular na região intacta do filme. Em solvente orgânico foi registrado um deslocamento para o vermelho de até 70nm.

O problema da formação de agregados e sua observação em filmes LB de porfirinas contendo cadeias alifáticas laterais foi relatado por Miller et al[6]; este mesmo problema também foi observado para porfirinas não alquil substituídas como a meso(tetra-4-N-piridil)porfirina e seus complexos de Zn^{2+} e Cu^{2+} , sendo descrito por Qi e colaboradores[7].

Tredgold et al.[8] montaram uma revisão sobre trabalhos em filmes tipo LB formados por porfirinas substituídas por radicais de cadeia curta. Já, Liu e colaboradores[9] interpretaram o efeito de diferentes metais no centro porfirínico e radicais de diferentes funções nas laterais da tetrafenilporfirina (TPP). Interações entre as moléculas no filme de NiTPP(OH) ficaram evidentes pelos deslocamentos para o vermelho registrados nos espectros de UV-Vis., enquanto que para a CuTPP(COOH) este efeito não foi observado. No caso da NiTPP(OH) as moléculas apresentaram-se inclinadas com relação à superfície líquida, mantendo orientação similar quando transferida sobre sólido; já a CuTPP(COOH) permaneceu paralela ao plano do filme. A resistência elétrica do filme de Ni foi menor que o filme de Cu.

Um trabalho que merece atenção, devido sua importância prática na engenharia molecular, é o reportado por Porteu, Palacin, Ruaudel-Texier e Barraud[10], sobre a possibilidade de controlar a organização molecular durante a formação do filme LB através do controle vetorial das interações químicas que ocorrem na interface água-ar, entre as moléculas de porfirinas anfífilas adjacentes, usando Tetra[*p*-oxi(2'-ácido docosanóico)fenil]porfirina, brometo de tetra-3-docospiridilporfirina ferro (III) e seu dímero μ -oxo.

Em muitos casos filmes de porfirinas puras apresentam histerese; um fator significativo quando se trata da estabilidade do filme formado. Por esta razão procura-se estudar o comportamento das porfirinas na forma de filmes mistos; na sua maioria com um ácido graxo em proporções variadas[11,12,13]. Os filmes também podem ser fabricados com álcoois de cadeia longa[14], derivados de quinonas[15] ou ainda, tendo lipídeos como matriz.[16].

É conhecido que o anel porfirínico é responsável pela propriedade elétrica dessas macromoléculas e esta influi na interação molecular. Désormeaux, Ringuet e Leblanc[17] realizaram um estudo comparativo das curvas de pressão superficial e potencial superficial vs. área por molécula de uma série de derivados de porfirinas, onde são apresentadas as propriedades espectrais e a influência de alguns grupos hidrofílicos e de radicais de cadeia longa ligados ao centro porfirínico na monocamada. Este mostra que pequenas mudanças na estrutura molecular das porfirinas afetam fortemente as propriedades monomoleculares e espectrais dos filmes na interface água-ar.

Medidas de potencial superficial como uma função da espessura de multicamadas LB de algumas porfirinas, entre elas o complexo de mercúrio de uma mesoporfina, sobre substrato sólido (Al) foram registradas por Jones, Tredgold e Hoorfar[18] utilizando para isso a técnica de Kelvin ou da placa vibratória. Ainda Jones e Tredgold[19] juntamente com Hodge relataram medidas de capacitância e condutividade (d.c.) no escuro, de filmes de éster de dimetilprotoporfirina IX e éster de dimetilmesoporfirina IX cobalto(II) em células tipo sanduíche, discutindo os resultados em termos de estrutura e empacotamento dos anéis porfirínicos.

Lu et al[20] mostraram que é possível, com o auxílio da voltametria cíclica, da espectroscopia no UV-Vis com luz polarizada e difração de elétrons, elucidar as interações e a orientação molecular dos filmes LB de éster de dimetilmesoporfirina IX e seu complexo metálico (cloreto de Índio), através dos valores de sobrepotencial, medidas no UV-Vis. do ângulo médio entre as moléculas e o substrato sólido e através das imagens obtidas pela difração.

Não há dúvida que a fotoatividade desses compostos despertaram grande interesse, visto estarmos entrando na era da eletrônica molecular, fotônica e biotecnologia. Com esse intuito Isoda e colaboradores[21] relataram a transferência eletrônica em um sistema de multicamadas de ftalocianina-porfirina o qual mostrou ser de caráter tipicamente redox. Nagamura, Toyozawa, Kamata e Ogawa[22] registraram as propriedades fotoelétricas de filmes LB contendo monocamadas de porfirinas anfífilas sob monocamadas mistas de ácido 11-(9-carbazoil) undecanóico (0-25%) e ácido palmítico, bem como a dependência dessas propriedades com a agregação no filme misto.

A transferência de energia em multicamadas LB de heterodímeros semi-anfífilos compostos pela meso(tetrakis-(N-docosilpiridil)4-il)porfirinato de Zinco(II) e 4,4',4'',4'''-tetrasulfonato ftalocianina de Cobre(II) alternadas com ácido ω -tricosenóico é comparada com os dados obtidos quando este sistema está na fase líquida. A excitação seletiva do centro porfirínico permitiu a formação de radicais iônicos de longa vida no estado sólido, enquanto que a transferência de excitação para a ftalocianina ocorreu na fase líquida. Esta diferença foi atribuída, Tran-Thi, Lipskier e Palacin[23], à alta polaridade do meio experimentado pelo dímero na camada. Em monocamadas de porfirinas e ftalocianinas, tendo como matriz um fosfolípido, também foi observada a transferência de energia, havendo neste caso a formação de agregados que, segundo Floescheimer[24], devem-se às diferenças na pressão superficial em que cada componente da monocamada muda de fase.

As análises dos filmes LB ou mesmo das monocamadas na interface água-ar são na sua maioria feitas através de técnicas espectroscópicas. A espectroscopia Raman ressonante com luz polarizada é um método atrativo para caracterizar filmes. Utilizando esta técnica para determinar a orientação dos anéis porfirínicos nesses filmes, Lesieur et al[25] compararam os modos de vibração dos espectros de soluções das porfirinas com os espectros dos filmes LB e concluíram que estes macrociclos estão orientados paralelos ao plano do filme. Através desse método Vandevyver e colaboradores[26] demonstraram como a distribuição angular das moléculas no filme da meso-tetrapiridil porfirina Zn(II) podem ser obtidas.

Utilizando um aparelho convencional para medidas de fluorescência e adaptando neste uma fonte adequada (laser) e um detector extremamente sensível é possível obter espectros de "Hole-burning" (buracos quentes). A idéia básica desta técnica é a seguinte: um feixe de luz monocromática ressonante excita somente um pequeno grupo de átomos ou moléculas e induz neles uma mudança de população.

Este grupo de átomos ou moléculas, marcados pela mudança de população podem então ser seletivamente estudados por sua absorção ou luminescência.

Esta técnica é largamente utilizada para investigar vários fenômenos em sólidos, como cristalinidade, defeitos e etc.. Recentemente, esta técnica foi empregada no estudo da adsorção de cromóforos em superfícies[27,28] e em filmes LB. Aqui Personov e colaboradores[29,30] destacam-se, utilizando esta técnica para estudar o efeito de impurezas em filmes LB dopados com porfirinas, bem como o *processo de transferência de energia da tetraazaporfirina e seu complexo de Mg em matrizes de poli(etilcianacrilato)*.

Lamarche et al[31] relataram a formação de um complexo entre clorofila *a* e citocromo *c* sendo este último incorporado gradualmente na monocamada de clorofila *a* durante a expansão. Após ciclos de compressão-expansão, este filme misto foi transferido para um substrato sólido pela técnica LB. Espectros de absorção e fluorescência indicaram que há um efeito de diluição da clorofila *a* pelo citocromo *c* o qual é atribuído à transferência de energia. Ainda tratando de espectroscopia de absorção no visível e fluorescência é importante citar o trabalho de Hirsch e Brody[32], neste é relatado um estudo das propriedades espectrais da clorofila *a* e feofitina na interface água-nitrogênio mostrando também a influência da subfase ácida nos espectros de absorção. Já a caracterização de filmes LB derivados da tetrafenilporfirina (TPP) através de espectroscopia de fluorescência foi descrita por Bull e Bulkowski[33]. Os dados espectrais em conjunto com as medidas de pressão superficial vs. área por molécula indicaram que o anel porfirínico neste caso orienta-se verticalmente à superfície e que, quando sobre substrato sólido, há um deslocamento da banda Soret para comprimentos de onda maiores (deslocamento para o vermelho).

As mudanças na orientação dos filmes de tetrakis(3,5-di-*t*-butilfenil)porfirinato de Cobre(II) em matrizes de icosanoato de cádmio misto com *n*-hexatriacontano em diferentes proporções foram investigadas por Azumi et al[34], usando ressonância de spin eletrônico (ESR) e espectroscopia de absorção no UV-Vis. Os espectros de ESR mostraram que há metaloporfirinas orientadas em diferentes direções dependendo das proporções; os espectros UV-Vis indicam bandas referentes a agregados-*J* e agregados-*H* resultantes de diferentes interações dos componentes dos momentos de dipolo, no plano e fora do plano de transição.

Utilizando ESR Guhathakurta-Ghosh, Aroca e Gunther[35] caracterizaram filmes LB de tetra(*p*-metoxifenil)porfirina em matrizes de lipídeos. Caracterizações espectroscópicas também foram obtidas por Schick et al[36] para a μ -tetrakis[4-(1-octiloxi)fenil]porfirina e seus complexos metálicos de Cu(II), Zn(II) e Co(II). Para este estudo utilizou-se a espectroscopia Raman ressonante, espectroscopias de transmissão e absorção e ainda de fluorescência.

Utilizando a espectroscopia no visível em conjunto com cálculos semi-empíricos Adachi, Yoneyama e Nakamura[37] interpretaram as mudanças no empacotamento molecular da 5(*n*-tetradecil-4-piridil)10,15,20-*p*-toluilporfirina observando também a formação de dímeros em um dos derivados por eles estudados.

A análise de filmes LB usando difração de raios-X é importante, relativamente simples e auxilia na compreensão da organização molecular dos mesmos. Tredgold, Vickers, Hoorfar e Khoshdel[38] descreveram o comportamento de filmes LB preparados com derivados do éster (dimetil)mesoporfirina IX alternando copolímeros como o poli(octadecil-1-ene-anidrido malêico) e poli(estireno- anidrido malêico).

A ênfase dada a elucidação estrutural das monocamadas na interface líquido-gás, tanto quanto em substrato sólido é justificada pela sua importância no que diz respeito à compreensão do mecanismo de ação a nível molecular bem como a descoberta de novas aplicações de determinados compostos. Isto coloca as diversas técnicas de microscopia como ferramentas analíticas de peso. Esta importância é comprovada quando busca-se a literatura. Adler[39] descreveu os resultados preliminares de um estudo sobre a estrutura de monocamadas de éster de dioctadecilmesoporfirina IX na forma de complexo metálico com Mg e Cu(II), através da microscopia de campo escuro e raios-X, observando a falta de homogeneidade nos filmes transferidos.

A microscopia Raman também tem sido utilizada para investigar monocamadas na interface líquido-gás. Schick e O'Grady[40] apresentaram espectros de monocamadas mistas contendo 4-(1-hexadeciloxi)anilina, μ -tetrakis[4-(1-octiloxi)fenil]porfinato de Cu(II) e 4-(1-octiloxi)benzaldeído nas razões molares 3:6:1 respectivamente. Os espectros apresentaram características que indicam a presença de agregados desta porfirina similares a aqueles caracterizados para os filmes já suportados em vidro.

Quando fala-se em estrutura de monocamada logo fica claro que a composição da subfase exerce um papel fundamental no comportamento e estabilidade desta. Ringuet, Gagnon e Leblanc[41] descreveram a química de superfície de tensoativos tipo carboxiporfirinas. As isotermas de pressão superficial vs. área foram obtidas para diferentes pH's na subfase e diferentes temperaturas. Descreveram também a influência dessas variáveis no filme transferido sobre placas de quartzo.

O estudo da metalação de porfirinas tensoativas organizadas em monocamadas na interface líquido-ar foi descrita por Schmehl, Shaw e Whitten[42]. Neste caso vários íons metálicos puderam ser incorporados no centro porfirínico quando este encontra-se na interface; entretanto a ordem de reatividade difere apreciavelmente da observada quando a porfirina está em solução.

Partindo-se de propriedades conhecidas de alguns compostos é possível criar filmes LB com funções específicas, por exemplo: a resposta fluorescente de filmes mistos LB de tetrafenilporfirina (TPP) com ácido araquídico (AA) e ácido 12,8-diacetilênico foram estudados por Beswick e Pitt[43], estes filmes demonstraram sensibilidade a gases como NO_2 , HCl e Cl_2 .

Um método que possibilita fazer uma determinação fluorimétrica da interação antígeno anticorpo foi desenvolvida por Turko, et al[44]. O sistema de análise utiliza filmes LB de imunoglobina modificada com um sensor fluorescente; neste caso a coproporfirina I, a qual liga o antígeno e muda as propriedades fluorescentes. A perda de fluorescência é linear com respeito ao aumento da concentração de antígeno em uma vasta escala. Uma revisão contendo 7 referências realizada por Yoneyama e colaboradores[45] descreve a construção de dispositivos biológicos, discutindo a utilização de monocamadas de porfirinas formando membranas que funcionam como fotodiodos e suas aplicações como dispositivos fotossensíveis em sistemas biológicos. Pashley et al[46] descreveram a síntese de porfirinas polimerizáveis através de radicais tipo vinil e demonstraram que filmes tipo LB dessas porfirinas quando sobre um eletrodo eletroquimicamente inerte, atribuem a ele uma atividade eletroquímica.

A atividade biológica desses compostos é sem sombra de dúvida importante e seu entendimento necessário. Observa-se também que as propriedades fundamentais das porfirinas podem ser exploradas muitas vezes pela técnica Langmuir-Blodgett, e aplicadas em outras áreas da ciência e tecnologia.

II.3. ATIVIDADE CATALÍTICA DE METALOPORFIRINAS

Metaloporfirinas têm sido utilizadas com êxito na oxidação catalítica de hidrocarbonetos[47] onde os doadores de oxigênio empregados são iodobenzeno[48], peróxido de hidrogênio[49], entre outros. O objetivo de se utilizar estes compostos como catalisadores é a busca de sistemas sintéticos semelhantes ao citocromo P-450, enzima que catalisa estas reações na natureza. Tetraarilmetaloporfirinas podem catalisar oxidações similares àquelas efetuadas pelo P-450 e por esta razão estas tem recebido muita atenção[50]. A maioria destes trabalhos referem-se: ao mecanismo de oxidação[51], a natureza do oxidante[52] e a determinação de fatores que controlam a seletividade da reação[53].

A heterogeneização envolvendo metaloporfirinas em matrizes orgânicas e inorgânicas tem demonstrado algumas vantagens[54] entre elas: i) isolamento do catalisador sobre o suporte, o qual evita reações intermoleculares; ii) em muitos casos melhora a reatividade, iii) reaproveitamento do catalisador.

Metaloporfirinas suportadas têm sido desenvolvidas para investigar a reversibilidade da ligação com oxigênio gasoso[55], modificações na superfície de eletrodos[56], a transferência fotoinduzida de elétrons[57] e como modelo para a peroxidase[58], catalase[59] e citocromo P-450[60].

A utilização de ferroporfirinas como catalisadores em processos oxidativos de substratos orgânicos tem levado à inserção seletiva e efetiva de átomos de oxigênio nestes substratos. Utilizando muitas vezes doadores de oxigênio simples (i.e. iodobenzeno). Nas reações de oxidação ou hidroxilação, catalisadas por metaloporfirinas suportadas, um fator importante é a adsorção destas sobre o suporte.

Uma abordagem original da oxidação seletiva de alcanos foi desenvolvida por Herron e Tolman, usando o encapsulamento de catalisadores metálicos em zeólitas[61]. Significante seletividade foi observada na oxidação de alcanos por iodobenzeno usando ferroftalocianina encapsulada em zeólitas NaX e NaY.

As argilas foram recentemente reconhecidas como um mineral viável ao suporte catalítico[62]. Metaloporfirinas são facilmente imobilizadas em argilas [63] e são eficientes catalisadores para a epoxidação de olefinas e hidroxilação de alcanos por iodobenzeno[64].

Ferroporfirinas suportadas (adsorção química) em polipeptídeos catalisam a *para*-hidroxilação de anilina por peróxido de hidrogênio bem como a epoxidação de olefinas com O₂/NaBH₄[65].

Sílica e alumina são suportes importantes nas oxidações catalíticas, pois supõe-se que sejam completamente inertes mesmo sob as drásticas condições de oxidação. Tanaka et al. observaram que a Fe(TPP)Cl ou Mn(TPP)Cl adsorvidas em sílica gel ou em sílica-alumina catalisaram a oxidação de ciclohexeno a ciclohexanol e ciclohexenol, na presença de oxigênio molecular [66].

Saito et al. registraram um método simples de preparação de metaloporfirinas suportadas, aproveitando a capacidade de alguns complexos sulfonatados em interagir fortemente com uma resina de troca iônica por adsorção física[67]. Neste trabalho foi utilizado o complexo metálico da meso-tetrakis(*p*-sulfonatofenil)porfirina adsorvida em Amberlite IR 900 (resina de troca aniônica derivada do poli(vinilbenzeno) com grupos amônio). Entretanto durante o processo de adsorção é importante avaliar o empacotamento destas metaloporfirinas. Mesmo sendo uma adsorção física, a combinação de opostos (cargas contrárias), dependendo da concentração e da estrutura do complexo metálico estes podem agregar-se, diminuindo assim seu poder catalítico[68]; visto que este "empilhamento" favorece a auto-oxidação.

Apesar da extensa lista já relatada de porfirinas que possibilitam a fabricação de filmes LB, não foram encontrados registros sobre filmes LB das porfirinas aqui apresentadas. Os registros apontam somente a atividade catalítica dessa ferroporfirina em solução (homogênea) e ancorada em sílica e imidazol-propil gel[60]; ou seja nenhuma relação filme LB: atividade catalítica foi realizada com este sistema.

II.4. PARTE EXPERIMENTAL

II.4.1. As macromoléculas por nós estudadas foram sintetizadas por Idemori[69] sendo:

II.4.1.1. Brometo de Meso-Tetrakis(tetradecil-2-piridil) porfirina - TTD2PyP(Br)₄.

O Composto de partida *Meso*-Tetrakis(2-piridil)porfirina (T2PyP) foi sintetizado segundo o método descrito por Fleischer[70] e Longo, Finarelli e Kim[71].

Quando sintetizada a TTD2PyP(Br)₄(fig. II.4.1.), apresenta-se em quatro configurações que, por cromatografia de placa, pode ser separada em duas frações. Estas são denominadas fração mais polar ($\alpha\alpha\beta$ e $\alpha\alpha\alpha$) e fração menos polar ($\alpha\alpha\beta$ e $\alpha\beta\alpha\beta$) -fig.II.4.2. A síntese dessa porfirina, a separação dos atropisômeros, bem como a análise de pureza são descritas por Idemori[69].

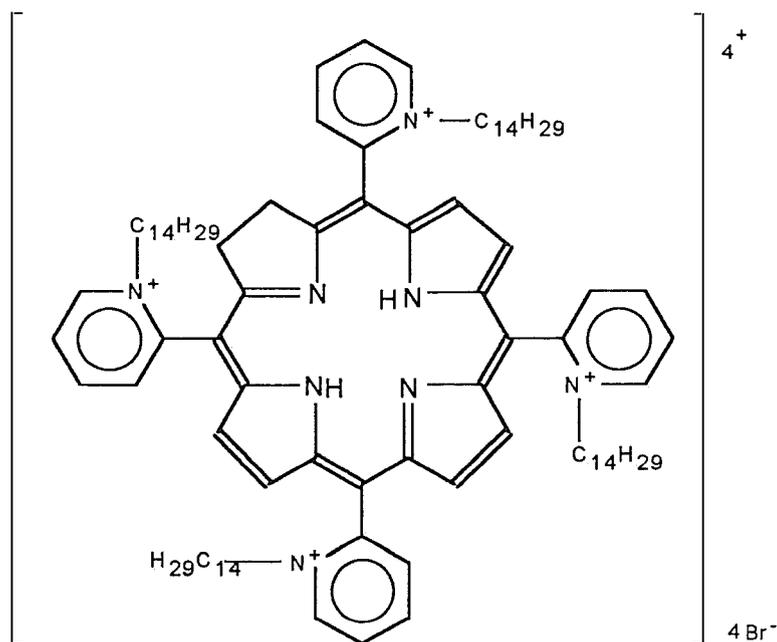


Fig.II.4.1. - TTD2PyP(Br₄)

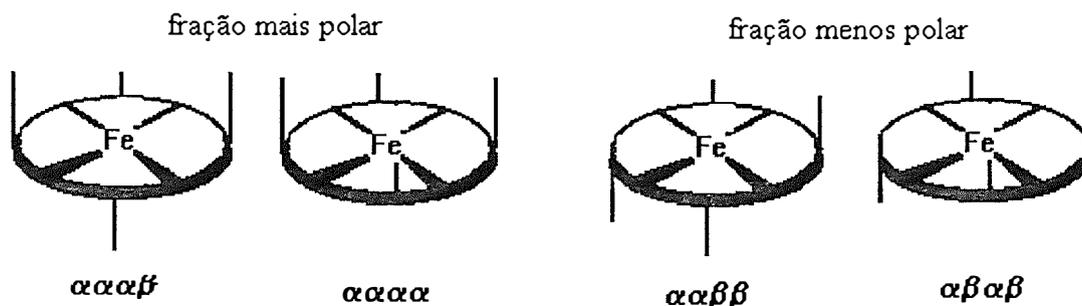


Fig. II.4.2.- Atropisômeros que compõem as frações mais polar e menos polar

II.4.1.2. Cloreto de Meso-Tetrakis(tetradecil-2-piridil)porfirina Ferro III - FeTTD2PyP(Cl)₅ (Fig. II.4.3).

A inserção de Fe(III) na mistura atropisomérica da TTD2PyP(Br)₄ foi realizada através do método descrito por Walker[72] que utiliza tetrahydrofurano como solvente.

A fração mais polar foi refluxada em tetrahydrofurano seco, piridina e brometo ferroso dihidratado em excesso molar, sob argônio e agitação magnética por 3 a 4 horas. O processo de eliminação do solvente e a caracterização do produto final são descritos por Idemori[69]

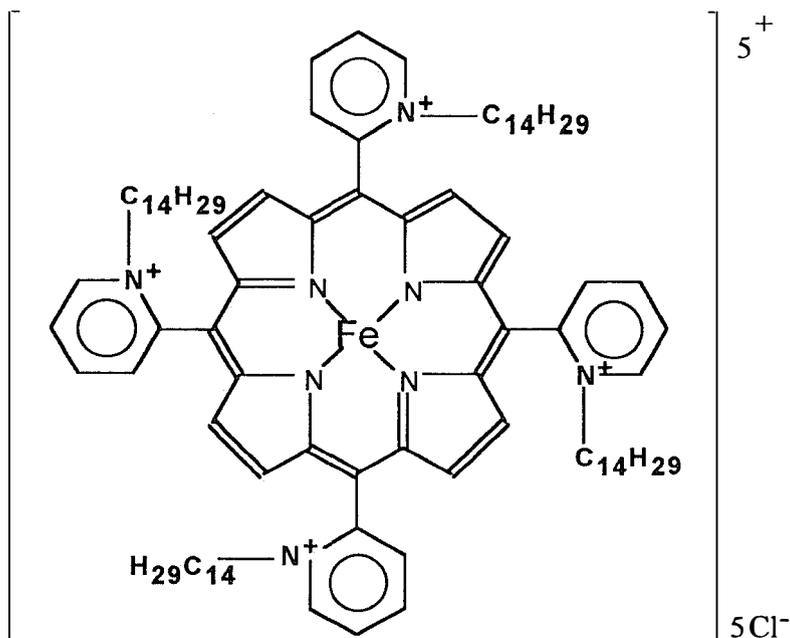


Fig. II.4.3. - FeTTD2PyP(Cl)₅

II.4.1.3. Brometo de Meso-Tetrakis(tetradecil-2-piridil)porfirina Zinco II - ZnTTD2PyP(Br)₄.

A introdução de Zn(II) na mistura atropisomérica da TTD2PyP(Br)₄ foi realizada segundo o método descrito por Simonis et al.[73].

A fração mais polar foi refluxada em clorofórmio onde uma solução de acetato de zinco dihidratado foi adicionada gota-a-gota. A mistura permaneceu em refluxo até que não fosse detectada nenhuma base livre e então resfriada a temperatura ambiente e seca em dessecador. A recristalização foi feita em uma mistura tolueno-acetato de etila(1:1).

Utilizamos somente a fração mais polar ($\alpha\alpha\alpha\beta$ e $\alpha\alpha\alpha\alpha$) dos três compostos, por acreditar que estas se orientariam mais facilmente na interface, pois nesta fração praticamente todas as caudas hidrofóbicas estão voltadas para uma mesma direção

Estas frações foram diluídas em clorofórmio (Sigma Aldrich 99,9%) puras ($1 \times 10^{-3}M$) ou com ácido palmítico- $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$ - (Sigma Chemical Co. lote 22H0090) numa proporção corante:ácido (1:4) e (1:20).

II.4.2. Balança de Superfície

A balança de superfície utilizada neste trabalho para a preparação das monocamadas é constituída basicamente de duas partes: (1) uma cuba, também denominada cuba de Langmuir construída em uma peça única de Teflon[®] (27 x 17 x 1,5)cm. Esta cuba é embutida em um bloco de alumínio fundido para conferir ao conjunto estabilidade dimensional. A barreira também em Teflon[®], é montada em um suporte de aço inox e desliza sobre um trilho que permite manter uma movimentação paralela à superfície. (2) Um sistema (Microbalança Cahn), que permite a medida de pressão/tensão superficial, apoiada na tampa de acrílico que protege a cuba contra a poeira (fig II.4.4). Todo o sistema é interfaciado a um microcomputador. Devido a necessidade de isolamento com relação à vibração, a balança é montada sobre uma mesa antivibratória especialmente construída para este fim.

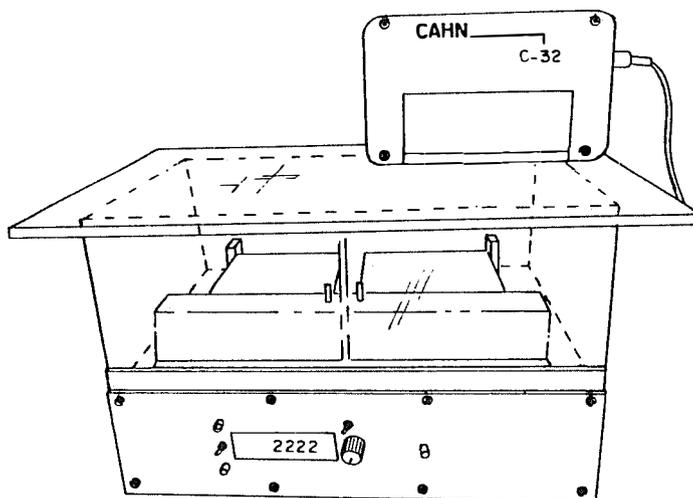


Fig. II.4.4.- Balança de superfície: vista frontal.

II.4.3. Teste de Desempenho

Antes de iniciar os estudos de monocamadas líquidas, se fez necessário testes que permitiram a verificação da sensibilidade do equipamento em detectar variações na tensão superficial devido a compressão da superfície.

O teste foi realizado primeiramente utilizando água bidestilada (com solução de permanganato de potássio em destilador de vidro), que mostrou uma variação de pressão superficial durante a compressão (encarte da fig. II.4.5). Em seguida utilizando água tipo MilliQ[®], que não indicou nenhuma variação sensível de tensão superficial quando a área foi reduzida a 24% do seu valor inicial permanecendo em $(72,2 \pm 0,4)\text{mN/m}$ a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Outro teste foi a obtenção da isoterma para o dicetil fosfato, espalhado a partir de uma solução $1 \times 10^{-3}\text{M}$ em clorofórmio. A área mínima por molécula obtida através do gráfico (fig. II.4.5) foi de $42,1\text{Å}^2$ [74], comparável ao valor obtido com um balança de superfície comercial KSV (área de $41,6\text{Å}^2$)[75].

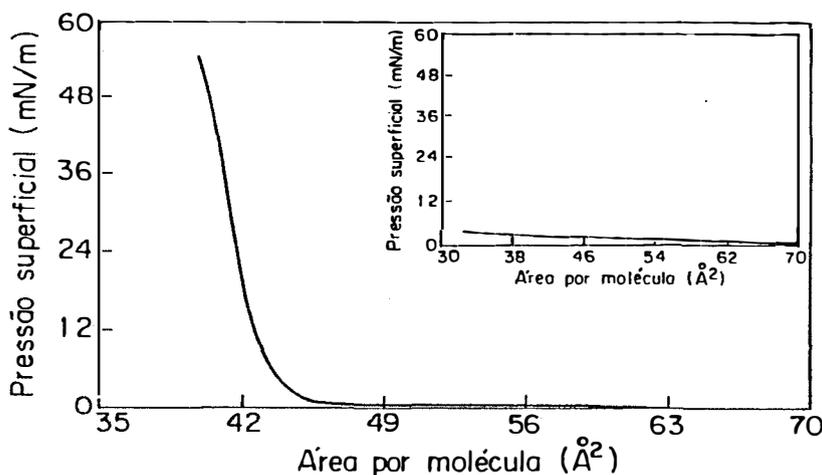


Fig.II.4.5 Curva π vs. A para o dicetil fosfato de sódio sobre água pura (MilliQ). Encarte curva obtida para a compressão da água bidestilada.

II.4.4. Sistema de Purificação de Água

O teste realizado em laboratório mostrou que, quando utiliza-se água bidestilada há uma variação de até 6mN/m (encarte fig. II.4.5) na tensão superficial, para uma variação de área por molécula de 38Å²; mostrou também que a tensão superficial da água foi mantida durante a compressão com água tipo MilliQ[®]. Esta água é obtida através de purificação por um sistema de filtros da Millipore: filtros de troca iônica, carvão ativo, removedor de matéria orgânica e finalmente por um filtro de 0,22µm para retenção de partículas com diâmetros superiores a este, fazendo com que a água atinja uma resistividade de aproximadamente 18MΩ.cm. Ao ser colocada na cuba, a resistividade decresce em poucos minutos para ~0,7MΩ, por causa da absorção de gás carbônico da atmosfera[76]. O pH da água é então de ~5,8. A alta resistividade da água quando ainda no sistema MilliQ[®] é um indicativo de que a água é de boa qualidade.

II.4.5. Preparação de Monocamadas

Primeiramente coloca-se água/solução na cuba de Langmuir até que esta forme um menisco nas laterais hidrofóbicas do Teflon[®], tocando desta forma a barreira. Goteja-se sobre a superfície líquida(subfase) um volume previamente calculado da solução do tensoativo/porfirina de maneira que a área por molécula inicial não fosse menor que 250Å². Aguarda-se um tempo de quinze minutos para a evaporação do solvente. Após este período inicia-se a compressão da superfície a uma velocidade de 0,14mm/s (0,13Å² molec.⁻¹s⁻¹) à temperatura de (25±1) °C.

As soluções de porfirinas puras também foram estudadas sobre soluções de K₂HPO₄ (Merk) e NaOH (Merk) pH 10; K₂HPO₄ e KH₂PO₄(Ecibra) pH 7,0; KH₂PO₄ e H₃PO₄(Vetec) pH3,5. Em todos os casos as condições de temperatura e velocidade da barreira foram as mesmas mencionadas acima.

II.4.6. Preparação de Filmes Langmuir-Blodgett

II.4.6.1. Preparação do substrato

A composição química do substrato influencia a natureza das camadas depositadas, o tipo de filme (X, You Z) e a estabilidade dos mesmos.

Os substratos utilizados foram placas de quartzo hidrofobizadas previamente com trimetil-clorosilano, segundo o método de Wolfbeis e Schaffar[77].

II.4.6.2. Deposições dos filmes LB

Para formar filmes LB um substrato sólido conveniente é mergulhado e elevado verticalmente através da monocamada comprimida geralmente fase condensada. Utilizamos os substratos presos em um suporte de teflon com um ímã embutido em sua parte superior e magneticamente suspenso no sistema de deposição que é ligado a um motor de passo com velocidade controlável. A velocidade de deposição e a drenagem da monocamada são importantes para garantir o arranjo molecular quando o filme é transferido para o substrato sólido.

A transferência das monocamadas foram realizadas matendo a pressão superficial em $\sim 15\text{mN/m}$ a uma velocidade controlada de $0,03\text{mm/s}$ ($V_{\text{descida}} = V_{\text{subida}}$), apresentando transferência tipo Y sobre placa hidrofobizada. Foi transferido um máximo de 4 monocamadas de porfirina pura ou com ác. palmítico nas proporções de 1:4 e 1:20.

É importante salientar que os estudos das sessões II.4.5. e II.4.6. foram realizados tendo a cuba de Langmuir dentro de uma caixa de Faraday feita com chapas de alumínio de modo a impedir a incidência direta de luz. O laboratório permaneceu sem luz artificial durante os experimentos. Estes cuidados devem-se à fotosensibilidade apresentada pelas porfirinas.

Após a transferência os filmes LB foram mantidos em dessecador sob vácuo e protegidos da luz, por um mínimo de 12h.

II.4.7. Caracterização dos Filmes LB

II.4.7.1. Medidas de Absorção

Os espectros de absorção das monocamadas depositadas sobre quartzo silanizadas foram obtidas em um espectrofotômetro UV-Visível HP 8452.

II.4.7.2. Medidas de Fluorescência

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro Fluorolog SPEX II. Utilizamos dois filtros: um de entrada do feixe que transmite acima de 380nm e outro de saída que transmite acima de 440nm. A voltagem da fotomultiplicadora era de 1000V. As aberturas das fendas de excitação e emissão para os espectros de excitação foram de 1mm e 4mm; e para os espectros de emissão foram 4mm e 1mm, o que corresponde a uma largura da banda espectral de 1,8nm.

Para a obtenção dos espectros de excitação e emissão, o suporte com o substrato foi montado no compartimento de amostras em ângulo de $(22\pm 1)^\circ$ em relação à saída para o detector. Este ângulo foi escolhido através da comparação dos valores obtidos para as intensidades de emissão a vários ângulos.

II.4.8. Atividade Catalítica da FeTTD2PyP

A atividade catalítica dos atropisômeros da FeTTD2PyP na hidroxilação do cicloexano em meio orgânico (dicloroetano e acetonitrila), foi otimizada por Idemori[69], onde o agente oxidante empregado foi o iodosobenzeno e a fração mais polar mostrou-se mais eficiente.

Procuramos observar esta atividade quando a fração mais polar dessa ferroporfirina encontra-se ancorada em substrato hidrofóbico (como filme LB).

Antes de avaliar a atividade catalítica do filme suportado, estudamos a estabilidade frente aos solventes utilizados neste processo. Após a transferência de 2 camadas do filme misto (uma de cada lado) sobre substrato hidrofóbico, este foi mantido sob vácuo em dessecador e protegido da luz por um mínimo de 2h. Após este período registramos um espectro de absorção no UV-Vis e mergulhamos esta placa em uma mistura de cicloexano em acetonitrila 20%. Após duas horas retiramos a placa e registramos novo espectro da mesma; não sendo observado a banda Soret característica do anel porfirínico.

Este comportamento era previsto, visto que: i) a adsorção do filme sobre o substrato é do tipo "física", ii) esta ferroporfirina apresenta forte caráter hidrofóbico (explorado para a fabricação de filmes LB); iii) a baixa polaridade do cicloexano. O mesmo ocorreu quando o filme suportado permaneceu em contato com o dicloroetano, onde o processo de dessorção ocorreu mais rapidamente, provavelmente devido a polaridade do solvente.

Com o intuito de estabilizar o filme sobre o substrato sólido utilizamos uma resina hidrossolúvel como subfase. Neste caso uma solução de poli(álcool vinílico) 1%, peso molecular nominal de $(157 \pm 30) \times 10^3$. Esta resina foi escolhida por apresentar propriedades que possibilitam utilizá-la como um protetor do filme porfirínico não interferindo na atividade catalítica deste, por ser um filme poroso[78]. Durante a transferência da monocamada (porfirina: ácido) obtida sobre esta solução, foi possível observar através do menisco e da viscosidade desta que o polímero estava sendo transferido juntamente com a monocamada.

Os ensaios de catálise foram realizados em frasco âmbar (4ml). O volume total de solução 2,9ml. A massa de iodobenzeno utilizada foi de 1×10^{-5} g. Todos os ensaios foram acompanhados com amostras branco; ou seja, placa hidrofóbica revestida apenas com o polímero. Para detectar a formação de iodobenzeno utilizamos um cromatografo fase gasosa CG 500A.

II.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.5.1 Brometo de Meso-tetrakis(tetradecil-2-piridil)porfirina

II.5.1.1 Monocamadas na interface líquido-gás

A isoterma π -A obtida para a monocamada desta porfirina tipo base livre (fig. II.5.1), mostra que mesmo não atingindo pressões superficiais elevadas (~ 28 mN/m), esta apresenta as fases gasosa (encarte fig.II.5.1), líquido expandido e líquido condensado.

As transições de fase não estão bem definidas, principalmente entre as fases líquido expandido e líquido condensado, mas esta transição pode ser determinada traçando-se duas tangentes nestas regiões da isoterma e encontrando-se a intersecção entre as mesmas (fig.II.5.2). Deste modo a área mínima por molécula pôde ser obtida sendo de $(216 \pm 4) \text{Å}^2/\text{molec.}$. Utilizando um modelo tridimensional tipo CPK foi possível estimar a área da molécula de porfirina, tendo em vista sua acomodação na interface líquido-gás.

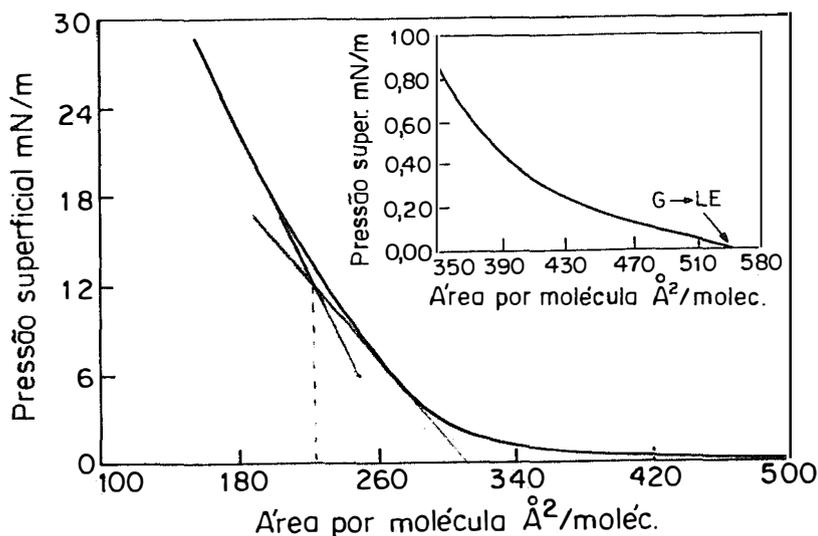


Fig.II.5.1 - Isoterma Pressão vs. Área da TTD2PyP pura.

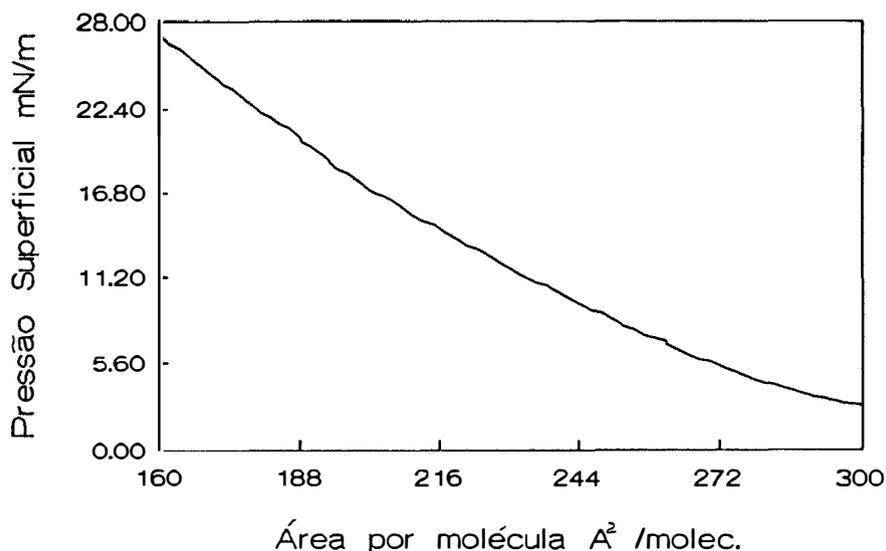


Fig. II.5.2- Região da transição das fases líquido expandido e líquido condensado.

Para a molécula de porfirina estudada os valores para as possíveis orientações (fig. II.5.3) são: $(200 \pm 10)\text{Å}^2$ para o anel e os grupos piridil em contato com a interface líquida(a); $(150 \pm 10)\text{Å}^2$ quando apenas o anel se encontra na interface(b) e $(80 \pm 10)\text{Å}^2$ para o anel perpendicular à superfície(c). A área encontrada corresponde a moléculas orientadas com o anel porfirínico e os radicais piridil em contato com a superfície da água. Este comportamento era esperado visto que os quatro substituintes encontram-se distribuídos simetricamente em torno do centro porfirínico (ver fig.II.4.1 e II.4.3).

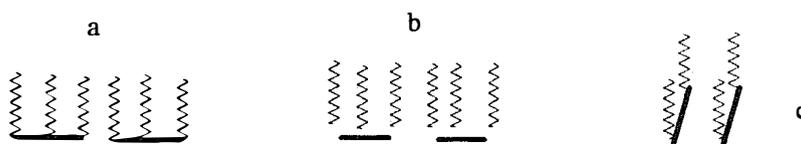


Fig. II.5.3- Possíveis orientações: a) paralela, b) apenas o anel na interface e c) perpendicular

Estes filmes apresentam baixa estabilidade, ou seja, quando cessa o movimento da barreira a pressão superficial cai consideravelmente. Os radicais tetradecila estão ligados ao grupo piridil através do átomo de nitrogênio, sendo que, da mistura atropisomérica separada por cromatografia, esta é denominada fração mais polar onde os radicais tetradecila estão direcionados nas posições $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ e $\alpha,\alpha,\alpha,\beta$. Estes radicais de um modo geral possuem a mesma direção tendo uma densidade de carga positiva.

O centro porfirínico, quando não metalado, é também denominado base livre, devido à densidade de carga negativa nos dois nitrogênios no centro do macrociclo. Neste caso a carga total dos radicais tetradecil-2-piridil excede a carga do anel, provocando repulsão eletrostática entre as moléculas. Além disso, pela geometria das moléculas de porfirina, o empacotamento superficial conduz à existência de diversos "vazios" (figura II.5.4), confirmados através do valor de área mínima obtida da curva $\pi \times A$, a qual indica que o filme não está densamente empacotado, portanto instável, o que causa a queda da pressão superficial.

É importante frisar que a falta de definição na transição entre as fases na isoterma, é responsável pela imprecisão no valor de área mínima, entretanto o valor médio está de acordo com o esperado e condiz com o comportamento observado para a monocamada na interface líquido-ar.

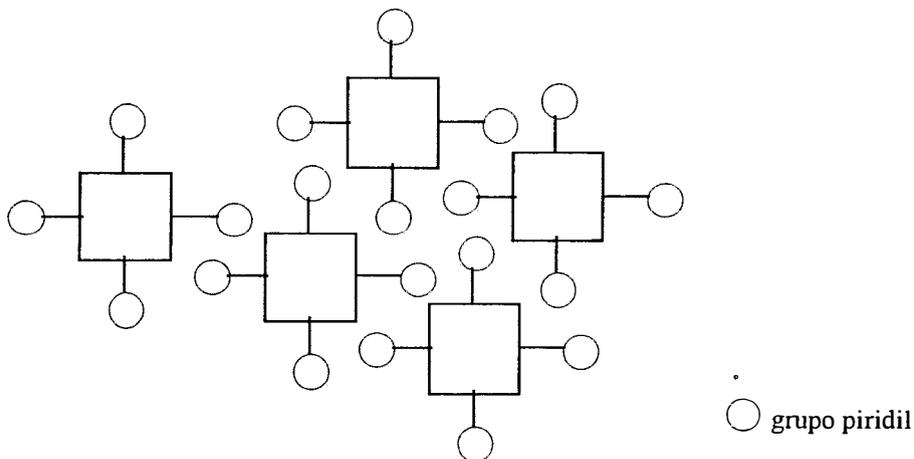


Fig. II.5.4. Empacotamento das moléculas da TTD2PyP pura, sobre água

Com o intuito de minimizar a repulsão eletrostática entre as moléculas na monocamada, utilizamos uma solução mista desta porfirina com um ácido graxo de cadeia longa, aqui o ácido hexadecanóico ou palmítico. A proporção de ácido a ser utilizada foi estimada pelo número de radicais tetradecila da porfirina, portanto 4:1. A fig. II.5.5 mostra a isoterma obtida e um ciclo de compressão-expansão no qual o "empacotamento" mantém-se, pois a histerese é mínima. Foi possível atingir uma pressão superficial mais elevada 38mN/m e não se observa colapso da monocamada.

A área estimada por molécula foi de $(150 \pm 2) \text{Å}^2/\text{molec.}$; este valor é menor que o obtido para a porfirina pura e excede ao valor obtido usando o modelo CPK, de forma a posicionar apenas o anel porfirínico em contato com a água. Entretanto, o ácido também se apresenta na forma ionizada estando portanto em contato com a água através do grupo carboxilato alterando a área por molécula. Este comportamento pode ser justificado levando-se em consideração que o ácido ionizado apresenta-se na forma aniônica aproximando-se assim dos N^+ dos grupos piridil neutralizando-os e ocupando os interstícios entre as "grandes" moléculas porfirínicas, facilitando o empacotamento (fig. II.5.6) e formando um filme mais estável. Isto é confirmado através do ciclo de compressão-expansão.

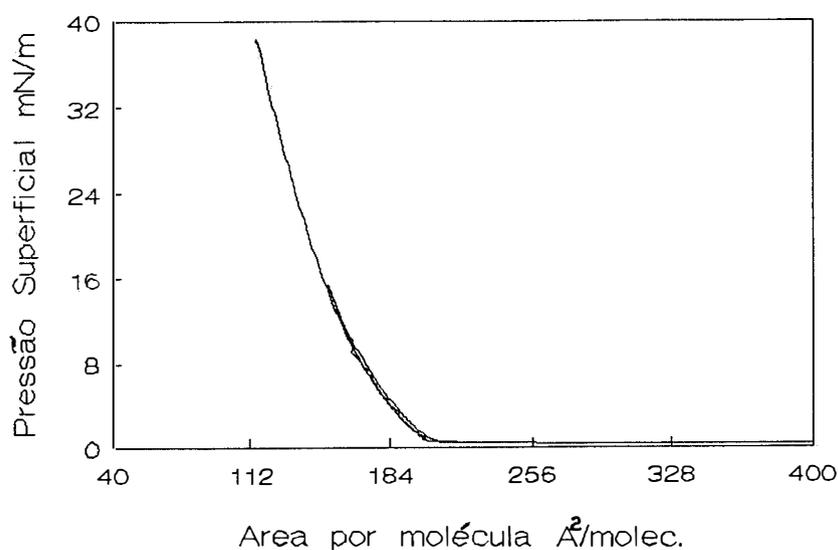


Fig. II.5.5 - Isoterma e ciclo de compressão-expansão do filme misto base-livre:ác. palmítico (1:4).

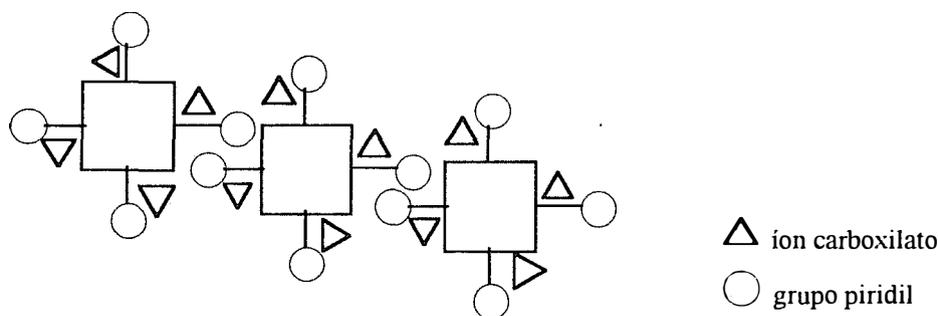


Fig. II.5.6. Empacotamento das moléculas de TTD2PyP e ác. palmítico (1:4)

Os valores de área por molécula da abscissa da curva $\pi \times A$ da fig. II.5.5 foram calculados descontando-se o valor correspondente a ocupação de parte do espaço na monocamada mista por moléculas de ácido, cuja área por molécula foi tomada como 19\AA^2 (estado condensado). Observamos, nesta isoterma, que é possível atingir valores maiores de pressão superficial, relativamente a monocamada pura. Este comportamento é um indício de que os componentes da monocamada são miscíveis, ocorrendo forte adesão, permitindo a formação de uma monocamada mais estável, indicada também pela baixa histerese.

Um outro método para estimar a área ocupada pelas moléculas de porfirina na monocamada mista é registrarmos as isotermas tendo a abscissa como área por molécula de ácido palmítico, componente em maior proporção (fig. II.5.7). Através da diferença em área à 20mN/m (estado condensado), considerando-se a razão molar (1:4) e comparando a curva com aquela obtida para a compressão da monocamada do ácido puro, obtemos uma área para a porfirina de 147\AA^2 / molécula, que se compara à aquela obtida a partir da isoterma apresentada na fig. II.5.5. Esta área é menor que a área obtida para a porfirina pura (fig. II.5.1-em $20\text{mN/m} = \sim 188\text{\AA}^2$); o que nos leva a concluir que há eventualmente moléculas de ácido sobre o anel porfirínico.

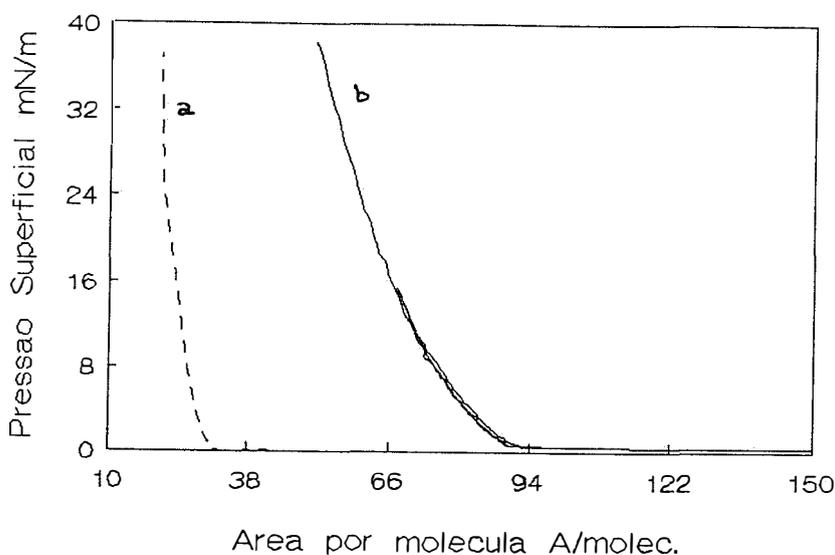


Fig. II.5.7. - Isotermas ($\pi \times A$) do ácido palmítico(a) e da monocamada mista (b) da TTD2PyP e ác. palmítico (1:4).

Um estudo da influência do pH (ver Subfases seção II.4.5) na monocamada da porfirina pura demonstrou que valores acima de 7 exercem um efeito de "aglomeração" entre as moléculas no filme. A fig. II.5.8 mostra as isotermas obtidas para pH 3,5; 7 e 10. Em pH baixo o anel porfirínico é protonado e a interação eletrostática do anel com os dipolos da água é favorecida. A pressão superficial atinge 27mN/m, em área correspondente a 108 Å², quando ocorre o colapso da mesma. As transições não são bem definidas e praticamente a monocamada existe no estado líquido expandido em toda a faixa de pressão superficial registrada.

Em meio básico, o comportamento é semelhante para os valores de pH estudados: a isoterma é menos definida que anteriormente a pressão máxima atingida, mesmo para área por molécula de 70Å²/ molec. é de 16mN/m.

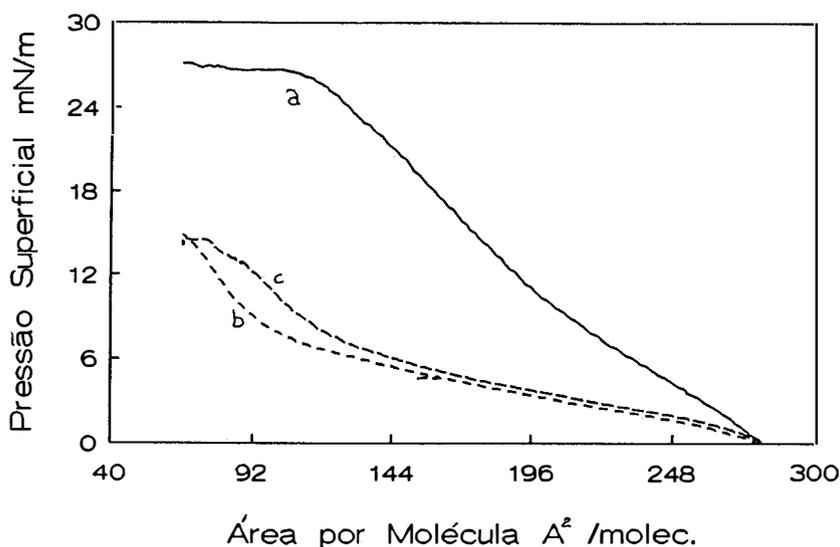


Fig.II.5.8 Curvas π vs. A mudando pH da subfase: a) pH 3,5; b) pH 7; c) pH 10.

Quando em pH básico o número de ânions é alto afetando diretamente o equilíbrio entre o filme e seus contra íons. Este efeito, juntamente com as forças de coesão, facilitam a formação de, por exemplo uma bicamada (o mesmo ocorrendo em pH 7). Esta propriedade pode ser admitida em tal circunstância considerando as áreas estimadas através das isotermas: 92Å²/molec.- pH 10 e 120Å²/molec.- pH 7. Neste último as moléculas podem encontrar-se inclinadas com relação à superfície líquida.

II.5.1.2 Análise dos Filmes Langmuir-Blodgett

Antes de registrar o espectro de absorção no UV-visível do filme LB, obtivemos um espectro da solução (fig.II.5.9) da TTD2PyP pura em clorofórmio ($1 \times 10^{-5} \text{M}$) mostra a banda denominada Soret, segundo a notação de Platt[72], em 422nm atribuída ao segundo estado singlete excitado, predominantemente de origem π, π^* , e quatro bandas denominadas Q localizadas em 516nm, 540nm, 582nm e 656nm. Estas são também de origem predominantemente π, π^* mas com um coeficiente de extinção molar dez vezes menor que a banda Soret, sendo que a banda em 540nm aparece como um ombro.

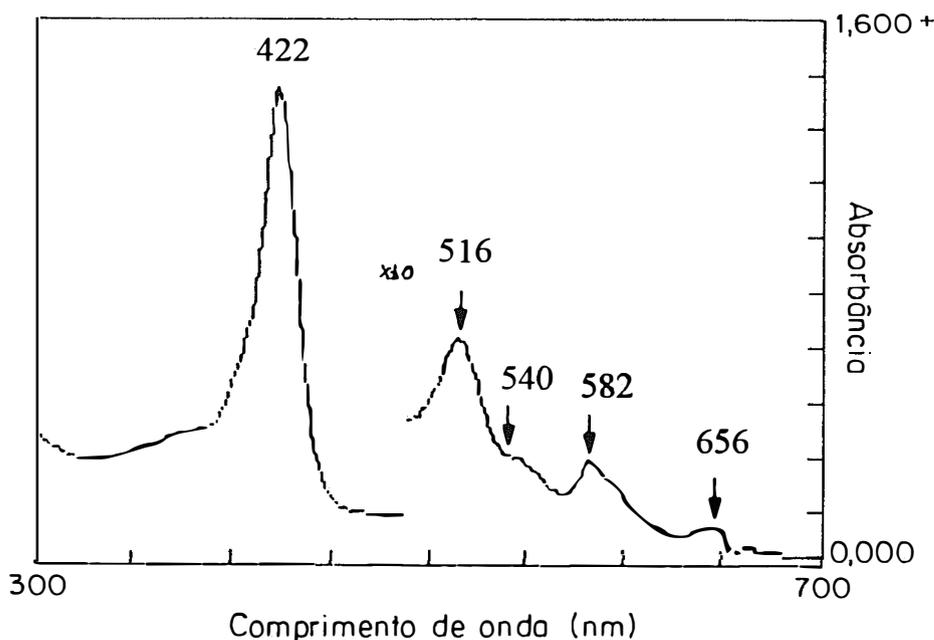


Fig. II.5.9.- Espectro de absorção de uma solução 10^{-5}M de TTD2PyP em clorofórmio.

O espectro concorda com os dados registrados por Idemori[69] para uma solução desta porfírina em dicloroetano, onde a banda Soret aparece em 422nm e as bandas Q em 516nm, 548nm e 588nm e a banda em 656nm não aparece neste solvente.

O espectro de absorção de um filme de 4 monocamadas (2 de cada lado do substrato) da TTD2PyP pura sobre placa de quartzo hidrofobizado (fig. II.5.10) mostra a banda Soret em 426nm e três bandas Q em 518nm, 582nm e 656nm. A banda em $\sim 540 \text{nm}$ é geralmente fraca (aparece como ombro no espectro da solução), motivo pelo qual não é observada neste caso; entretanto uma banda adicional aparece em 486nm.

Os espectros de absorção para as monocamadas mistas apresentaram o mesmo comportamento inclusive o aparecimento da banda em 486nm. Com excessão do pequeno deslocamento da banda Soret, pode-se dizer que os espectros da solução e do filme se apresentam iguais. O deslocamento observado para a banda Soret pode ser relacionado às interações entre os macroclicos, já que no filme tipo-Y sobre substrato hidrofóbico como mostra a fig. II.5.11, estes estão em contato.

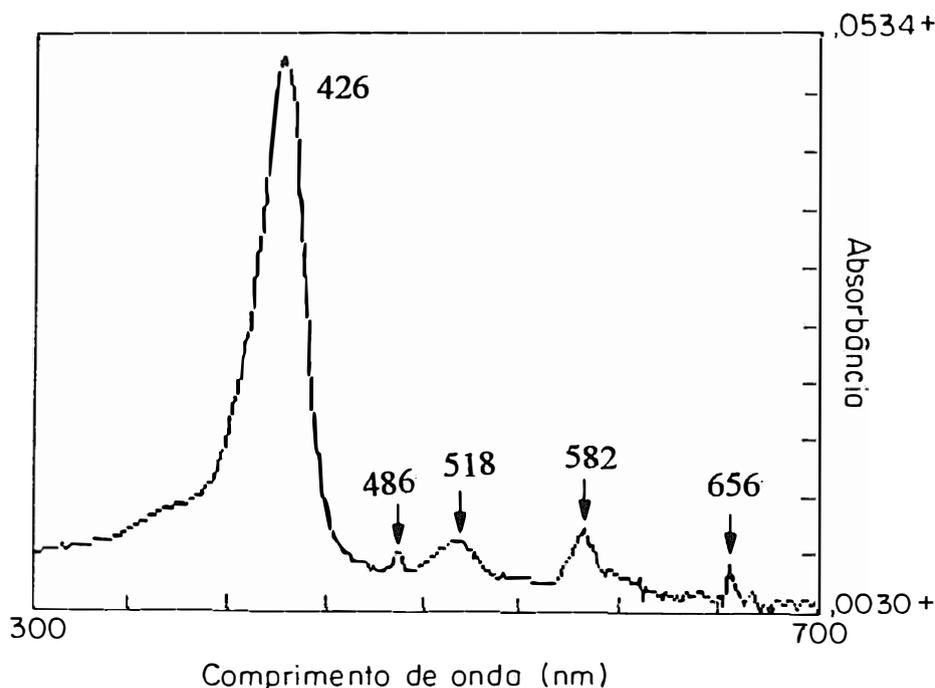


Fig. II.5.10. - Espectro de absorção de 4 camadas de TTD2PyP pura em substrato hidrofóbico.

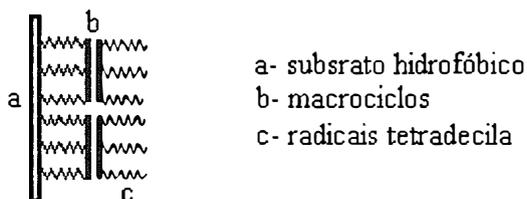


Fig. II.5.11. - Deposição tipo-Y para o filme da TTD2PyP

A simetria de uma porfirina tipo base livre é D_{2h} , visto que dois dos nitrogênios pirrólicos estão protonados diminuindo assim a simetria do anel. Por isso, é esperado para esta porfirina um espectro de absorção com quatro bandas Q. A presença de apenas três bandas Q pode estar relacionada com o deslocamento da densidade eletrônica para a periferia do macrociclo, visto que os grupos 2-N-piridil possuem características eletrofílicas.

Pelas mesmas razões de simetria um espectro de emissão típico de uma porfirina "base livre" apresenta quatro bandas tipo Q, [80]. Os espectros de emissão obtidos para a TTD2PyP registram apenas duas bandas Q, como pode ser observado nos espectros abaixo. Estes correspondem aos filmes da porfirina pura (duas camadas) e mista (quatro camadas) nas proporções de 1:4 e 1:20 com ácido palmítico (fig. II.5.12) e nas mesmas proporções quando em solução de clorofórmio (fig. II.5.13).

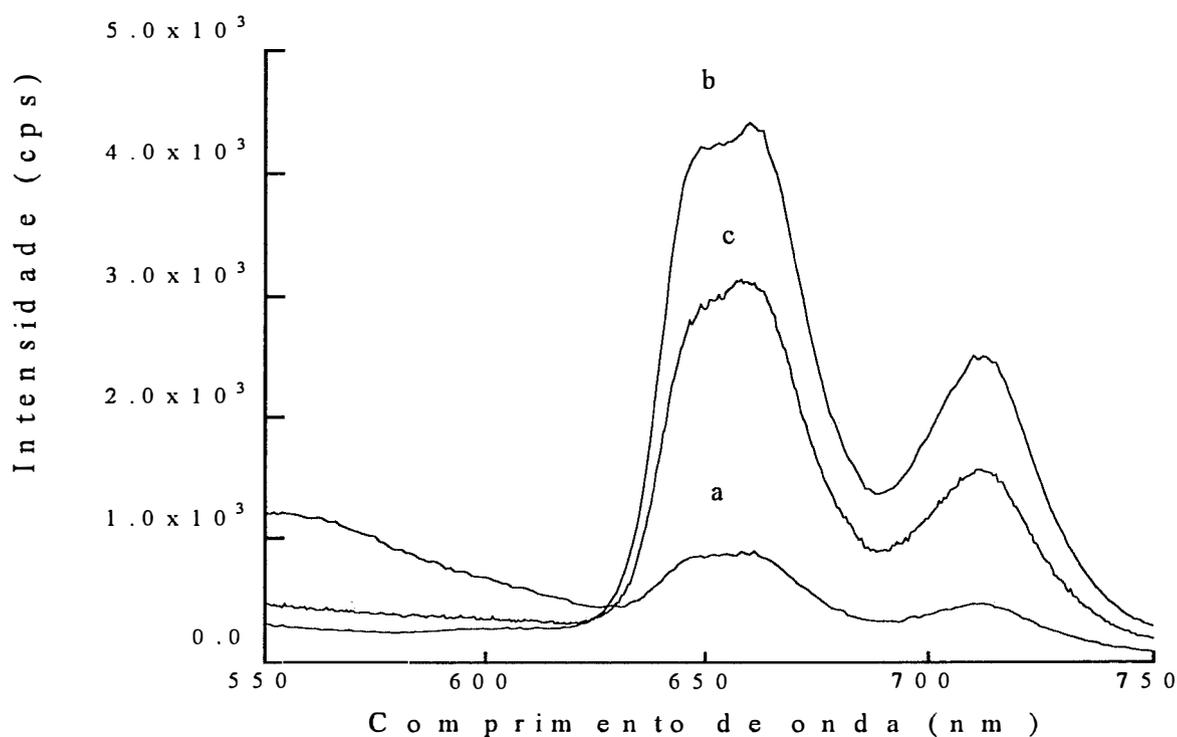


Fig.II.5.12. - Espectro de emissão (λ_{ex} , 420nm) TTD2PyP em placa de quartzo hidrofobizada. Pura a; e mista com ácido palmítico nas proporções 1:4 b e 1:20 c.

Na região de 660nm são registrados duas bandas sobrepostas: no espectro da solução ocorre um máximo em 650nm e um ombro em 665nm. Para o filme da porfirina registra-se um máximo em 658nm para a porfirina pura e mista 1:20 e em 666nm para mista 1:4 e o ombro em 648nm.

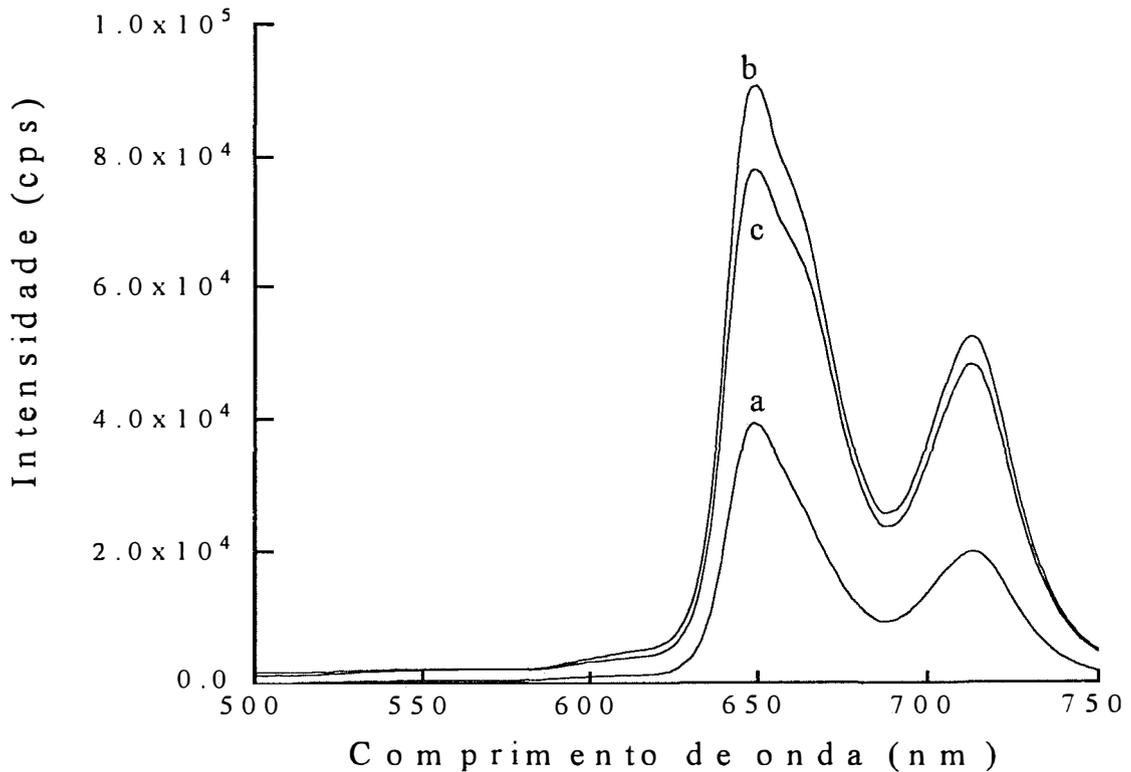


Fig. II.5.13. - Espectro de emissão (λ_{ex} 435nm) para a TTD2PyP em solução de clorofórmio. Pura a e mista com ácido palmítico nas proporções 1:4 b e 1:20 c.,

O espectro de excitação (fig II.5.14) de quatro monocamadas mistas (duas de cada lado) da TTD2PyP :ácido palmítico proporção de (1:4) mostra a banda Soret com um máximo centrado em 419nm.

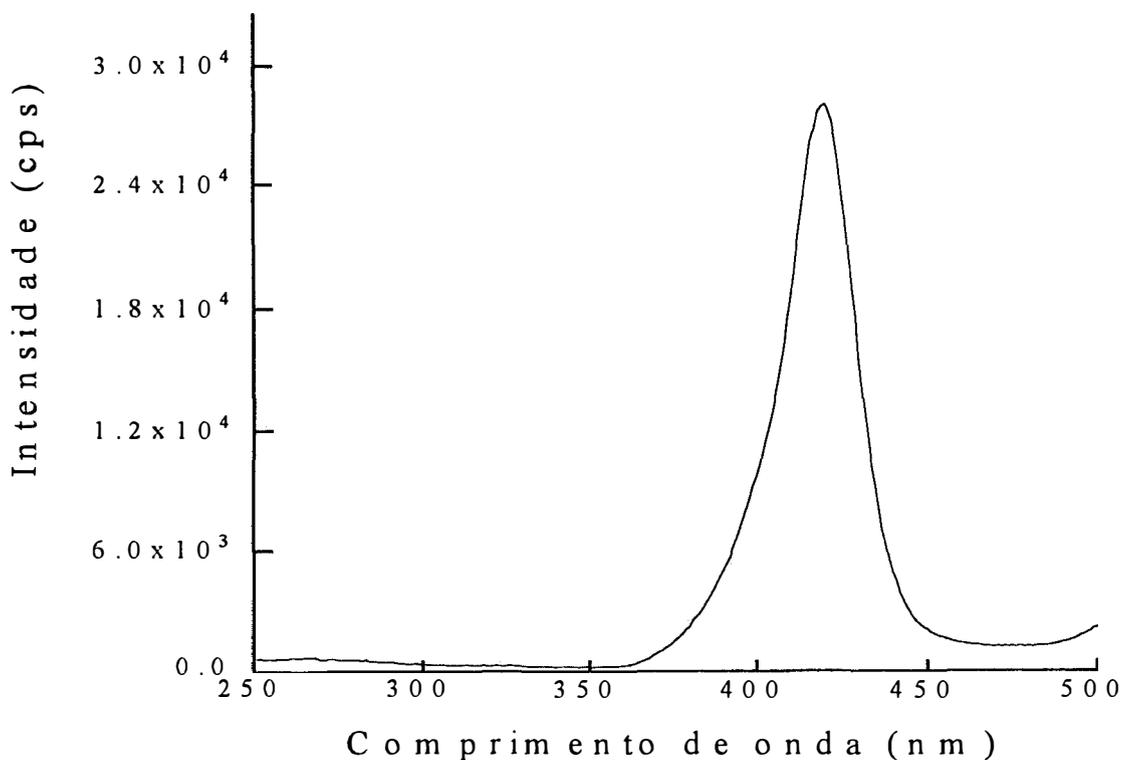


Fig. II.5.14- Espectro de excitação (λ_{em} . 650nm) de 4 camadas, sobre substrato hidrofóbico, do filme misto, porfirina : ácido (1:4).

A figura II.5.15 mostra o espectro de excitação (com emissão em 650nm) da solução de TTD2PyP:ácido palmítico (1:4) em clorofórmio ($1 \times 10^{-8} M$), que apresenta a banda Soret na região de 420nm como era esperado. Observamos que a mistura na proporção 1:4 melhora a intensidade de emissão e que a organização das moléculas nos filmes exercem uma influência muito pequena nas posições das bandas nos espectros de emissão.

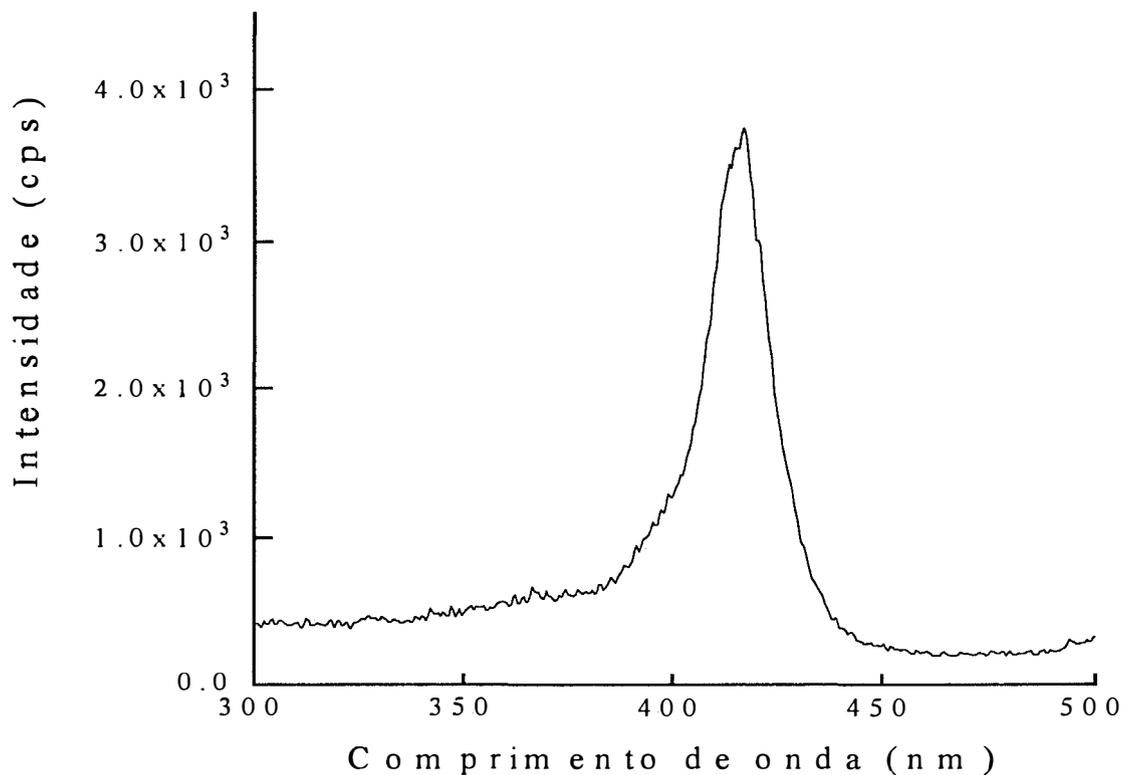


Fig. II.5.15. - Espectro de excitação (λ_{em} . 658nm) de uma solução em CHCl₃ de TTD2PyP : ácido (1:4) 10⁻⁸M

A razão de transferência foi difícil de calcular para a deposição da TTD2PyP pura, devido a alta histerese. No caso dos filmes mistos a razão de transferência foi próxima de um.

II.5.2. Cloreto Meso-Tetrakis(tetradecil-2-piridil)porfirina ferro(III)

II.5.2.1 Monocamadas na interface líquido-gás

A curva de pressão superficial vs. área por molécula apresentada na fig. II.5.16 para a ferroporfirina pura apresenta um ciclo de compressão-expansão, sendo a histerese registrada atribuída a um rearranjo conformacional dos radicais tetradecila das moléculas da ferroporfirina, que permanece durante a segunda compressão. Esta isoterma mostra ainda que mesmo em áreas superiores a 220\AA^2 há interações entre as moléculas, ou seja, a transição do estado gasoso para o líquido expandido ocorre em área de $\sim 333\text{\AA}^2/\text{molec.}$ Este comportamento é atribuído às forças eletrostáticas; principal fator que rege a estabilidade das monocamadas carregadas e também aos quatro volumosos substituintes ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$). A área por molécula obtida do último ciclo de compressão expansão foi de $(113 \pm 2)\text{\AA}^2/\text{molec.}$. Isto pode significar uma inclinação do macrociclo com relação à superfície da água, ou a formação de dímeros[10]. A pressão superficial atinge um valor máximo baixo: $\sim 22,5\text{mN/m}$, não sendo observado o colapso da monocamada.

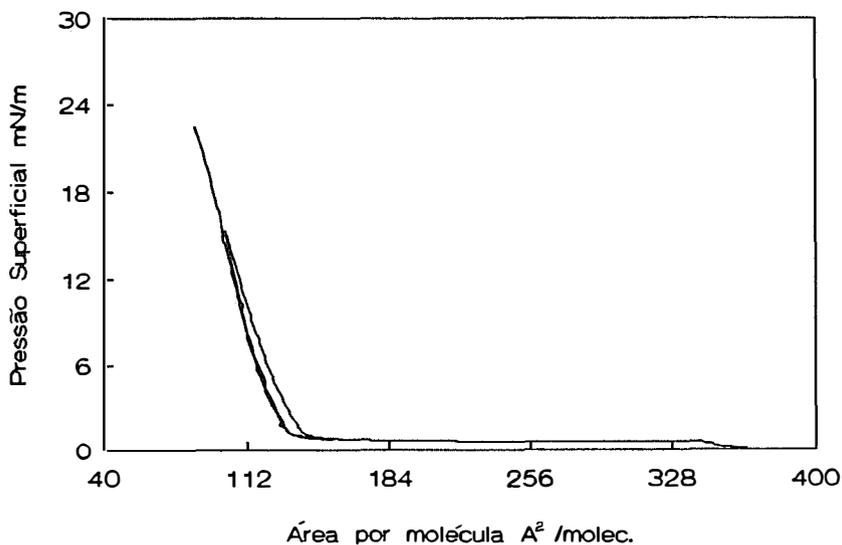


Fig.II.5.16 - Isoterma de Pressão Superficial vs. Área por molécula para a ferroporfirina pura.

A figura II.5.17 refere-se a monocamada mista FeTTD2PyP com ácido palmítico (1:4) submetida a um ciclo de compressão-expansão. Como acontece com a ferroporfirina pura, esta isoterma apresenta histerese durante o ciclo, quando ocorre uma acomodação molecular que mantém-se durante a segunda compressão atingindo uma pressão superficial de 30mN/m , não se registra o colapso.

Esta isoterma não mostra interações moleculares em áreas superiores a 170\AA^2 . Como a monocamada aqui contém ácido palmítico, que é um tensoativo aniônico, este tende a diminuir a repulsão eletrostática entre os radicais tetradecil-2-piridil(catiônico) ocupando os interstícios entre as moléculas de porfirina, facilitando assim o rearranjo molecular.

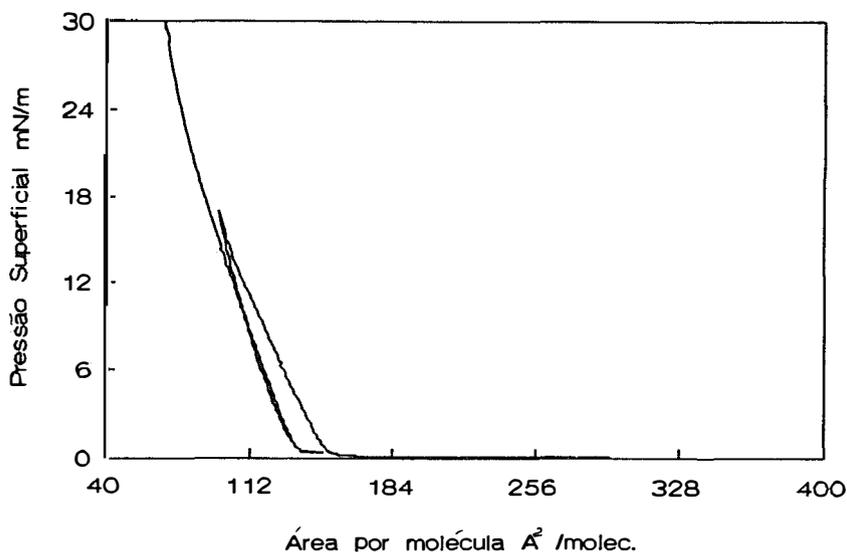


Fig. II.5.17 - Isoterma π vs. A referente ao filme misto ferroporfirina : ác. palmítico (1:4)

A histerese registrada nesta última (variação da área de $15,2\text{\AA}^2$) é maior que a observada na isoterma da ferroporfirina pura (variação de 5\AA^2). Em ambos os casos observamos que durante a segunda compressão a histerese não mais existe e quando o filme é misto a pressão atinge um valor mais elevado de 30mN/m . Com o acréscimo do ácido na proporção de quatro para uma de porfirina, a área estimada por molécula através da curva é $(97 \pm 3)\text{\AA}^2/\text{moléc.}$; o que leva a crer que os macrociclos encontram-se com um ângulo mais baixo com relação à normal da superfície (entre zero e 90°).

A influência do metal sobre o macrociclo pode ser observada tomando os valores de área por molécula, obtidos a partir das isotermas referentes à "base livre", e à ferroporfirina puras. A segunda apresenta uma área consideravelmente menor que a primeira. Este comportamento pode ser relacionado à interação dos orbitais vazios do átomo metálico com o sistema π de outra molécula. Além disso a presença do metal interfere na disponibilidade do par de elétrons de dois átomos de nitrogênio no centro do anel, dificultando a formação de ligações de hidrogênio com a água, agindo assim diretamente sobre o volume do grupo polar da molécula.

A influência do metal na estabilidade da monocamada também é registrada na fig.II.5.18. Esta refere-se ao estudo do efeito da variação de pH da subfase sobre a monocamada de ferroporfirina pura. Este efeito é pequeno quando comparado com a base livre (fig.II.5.8).

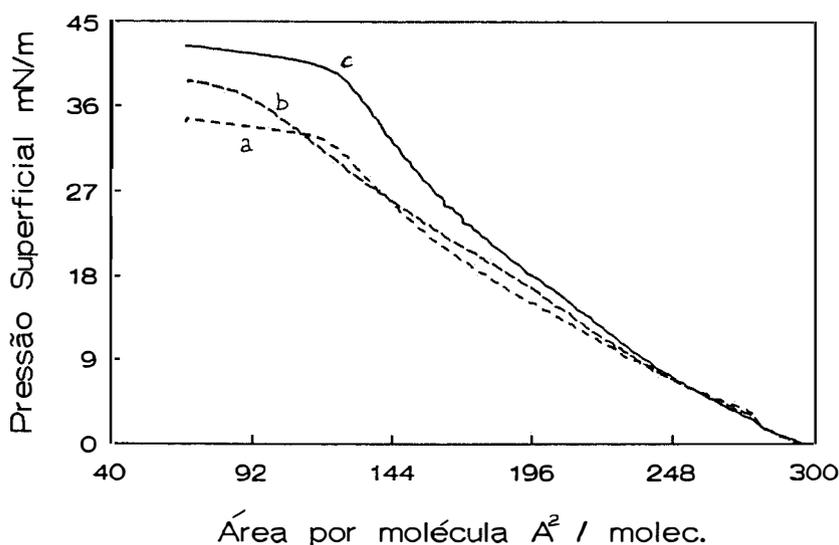


Fig. II.5.18 - Isoterma pressão vs. área onde pH da subfase é: a) 3,5; b) 7; c) 10.

Observamos também que, para os três valores de pH estudados, em áreas menores a isoterma mostra na região de colapso, uma constância no valor de π . Isto deve indicar a presença de uma monocamada rígida (i.e. viscosidade superficial elevada) que dificulta o escoamento da monocamada próximo a região do sensor. Este efeito também é observado para a TTD2PyP em pH 3,5.

II.5.2.2. Análise dos filmes transferidos

O espectro de absorção no UV-Visível da ferroporfirina (fração mais polar) em dicloroetano registrado por Idemori[69] apresenta a banda Soret em 420nm e três bandas Q em 508nm, 574nm e 640nm.

O espectro de absorção do filme da ferroporfirina pura (2 monocamadas) - fig. II.5.19- mostra a banda Soret em 424nm e a banda Q em 580nm.

O valor da área por molécula obtida da isoterma do filme misto pode indicar também que houve a formação de dímeros e/ou agregados na monocamada, que neste caso permaneceria com a mesma estrutura quando transferido sobre substrato sólido pois a razão de transferência foi próxima de um. Esta hipótese torna-se remota se observarmos o espectro do filme e seus comprimentos de onda de absorção.

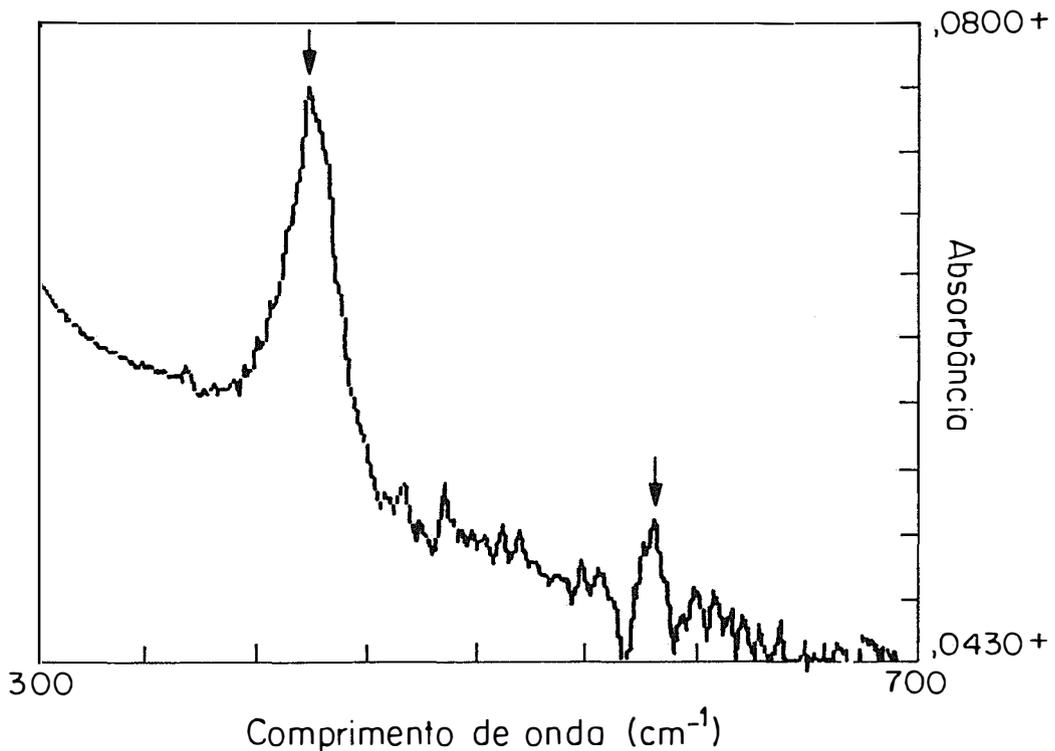


Fig. II.5.19 - Espectro de absorção da ferroporfirina: ácido palmítico (1:4) (2 camadas).

Segundo Adachi[37] quando há a formação de dímero o espectro apresenta a banda Soret, mais larga e com leve deslocamento para o azul. O espectro apresenta a banda Soret na região esperada, estando deslocada para o vermelho com relação ao espectro registrado em solução de dicloroetano. Com relação ao espectro da base livre esta banda (Soret) também encontra-se deslocada em 2nm. Este deslocamento para o vermelho é característico de porfirinas nas quais o íon metálico central é um metal de transição cuja a configuração é d^m , $1 < m \leq 6$ onde o orbital e_g ($d\pi$) é incompleto[81].

Cheng, et al[82] observaram que para ferroporfirinas como (TPP)FeCl e (TMP)FeCl os espectros de absorção UV-Vis apresentam uma banda na região de 508nm, mas esta não é registrada para a espécie (TMP)FeOH. No caso da FeTTD2PyP, como a porfirina entra em contato com a água durante a formação do filme, pode ocorrer uma mudança na esfera de coordenação, ou seja, o metal coordena com uma hidroxila (OH), não sendo registrada a banda em 508nm como o esperado.

Considerando uma simetria D_{4h} para as metaloporfirinas, através da combinação linear de orbitais atômicos dos átomos do anel, obtém-se orbitais moleculares a_{1u} e a_{2u} ocupados (HOMO) e um par de orbitais moleculares e_g vazios (LUMO)[80]. A banda Soret é atribuída a transição $e_g \leftarrow a_{1u}$ [81] e a banda Q (580nm) refere-se a transição $e_g \leftarrow a_{2u}$.

É importante mencionar que as transições HOMO \rightarrow LUMO, em porfirinas e metaloporfirinas, acarretam um deslocamento da densidade eletrônica do centro para a periferia do anel. Neste processo a eletronegatividade do metal exerce um papel importante, ou seja, um metal de baixa eletronegatividade exercerá menor influência sobre os elétrons π , como consequência haverá um deslocamento para o vermelho das bandas referentes as transições ocorridas. Um outro fator é o efeito indutivo de grupos substituintes no anel porfirínico (fig.II.5.20).

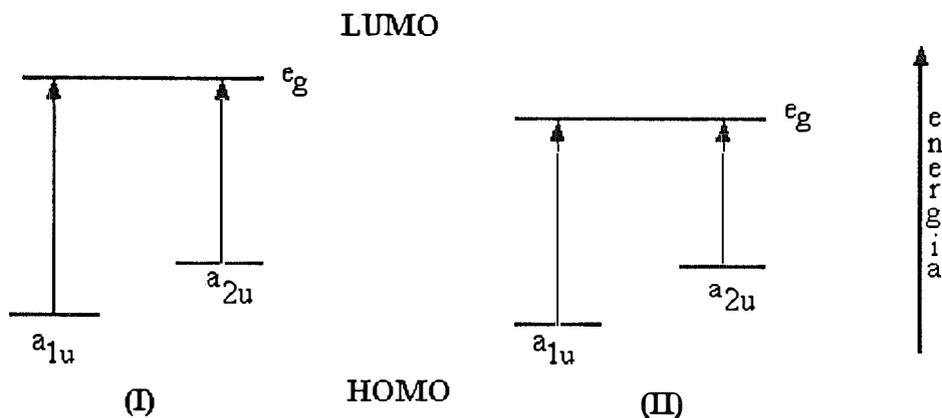


Fig. II.5.20 - Diagrama de energia nas transições HOMO→LUMO. Influência de substituintes.

(I) Ausência ou presença de grupos com pequeno caráter indutivo;

(II) maior estabilização de e_g para grupos com maior caráter indutivo.

É sabido que os complexos de metais de transição paramagnéticos são geralmente não luminescentes. Quando luminescentes, os rendimentos quânticos são baixos, uma vez que os estados moleculares não são tripletes ou singletes. O fato dos estados moleculares não serem singletes ou tripletes, decorre da interação entre estados de transferência de carga e o sistema π . Esta interação origina estados dubletes e quartetes, que na verdade são provenientes dos estados singlete e triplete[80].

Os espectros de emissão registrados para 2 camadas de FeTTD2PyP, não são aqui apresentados. As intensidades de emissão são muito baixas e o nível de ruído altíssimo, não permitindo qualquer definição do espectro.

II.5.3. Brometo de Meso-Tetrakis(tetradecil-2-piridil)porfirina Zinco II

II.5.3.1. Monocamada na interface líquido-gás

Através da isoterma (fig.II.5.21) observamos que esta metaloporfirina pura atinge uma pressão superficial de $\sim 45\text{mN/m}$ e a área estimada por molécula é $\sim 156\text{\AA}^2$. Este valor pode significar tanto a presença de apenas o centro porfirínico na interface, como a formação de dímeros. Esta última hipótese é sustentada pela ausência da fase gasosa e também pelo fato de que, quando a área superficial foi mantida constante a pressão caiu rapidamente; um indicativo de agregados na superfície.

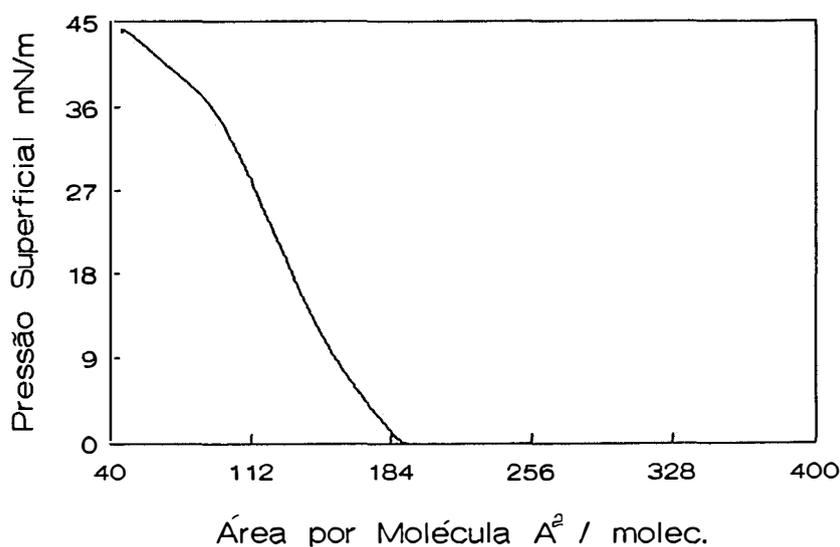


Fig. II.5.21.- Curva de Pressão Superficial vs. Área por Molécula para a zincoporfirina pura

A influência do pH da subfase sobre o filme da zincoporfirina é mínima (fig. II.5.22). Pelo comportamento da curva π vs. A podemos dizer que em áreas $\leq 100\text{\AA}^2$ há um rearranjo molecular não ocorrendo colapso.

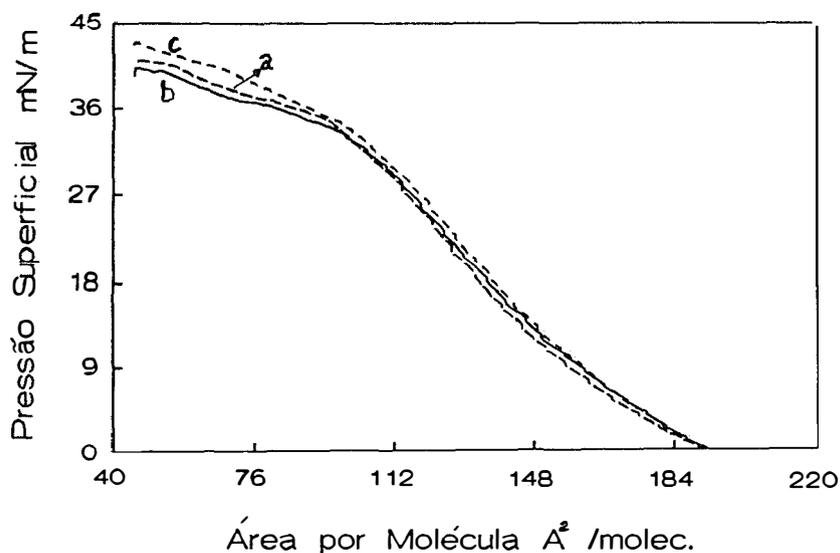


Fig. II.5.22. - Curva de π vs. A , efeito do pH. a) 3,5; b) 7,0; c) 10

II.5.3.2. Análise dos filmes LB

Os espectros de absorção no UV-Vis. da ZnTTD2PyP tanto na forma de filme LB (duas camadas em substrato hidrofóbico) quanto em solução (CHCl_3) apresentam a banda Soret e duas bandas Q (tabela abaixo) como é esperado para uma metaloporfirina.

| Banda | Soret(nm) | Q(1-0)(nm) | Q(0-0)(nm) |
|-----------------|-----------|------------|------------|
| ZnP - substrato | 456 | 575 | 622 |
| ZnP - solução | 440 | 575 | 625 |

O deslocamento para o vermelho observado no caso do filme pode ser atribuído às fortes interações a que estão submetidas as moléculas nesta condição. Em agregados tipo-H (dímeros, trímeros, etc.) poderá ocorrer transferência de energia entre os anéis que compõem o agregado; no caso de dímeros estes seriam formados pela interação entre os centros porfirínicos, sendo suas interações refletidas no deslocamento para o vermelho, que ocorreu com a banda Soret.

O espectro de emissão (fig. II.5.23) referente ao filme com duas monocamadas (uma de cada lado) apresenta dois máximos de emissão nas regiões de 554nm e 641nm; entretanto não existe grande definição das bandas, que se sobrepõem. Este espectro é um espectro atípico sendo uma evidência da formação de agregado na monocamada, provavelmente o dimérico. Este comportamento já foi registrado em solução por Azzellini [80] entre outros. A fluorescência apresentada por este composto é devida essencialmente a desativação do estado excitado π^* . Uma vez que o metal coordenado apresenta configuração d^{10} existe apenas uma pequena interação com o sistema π do anel.

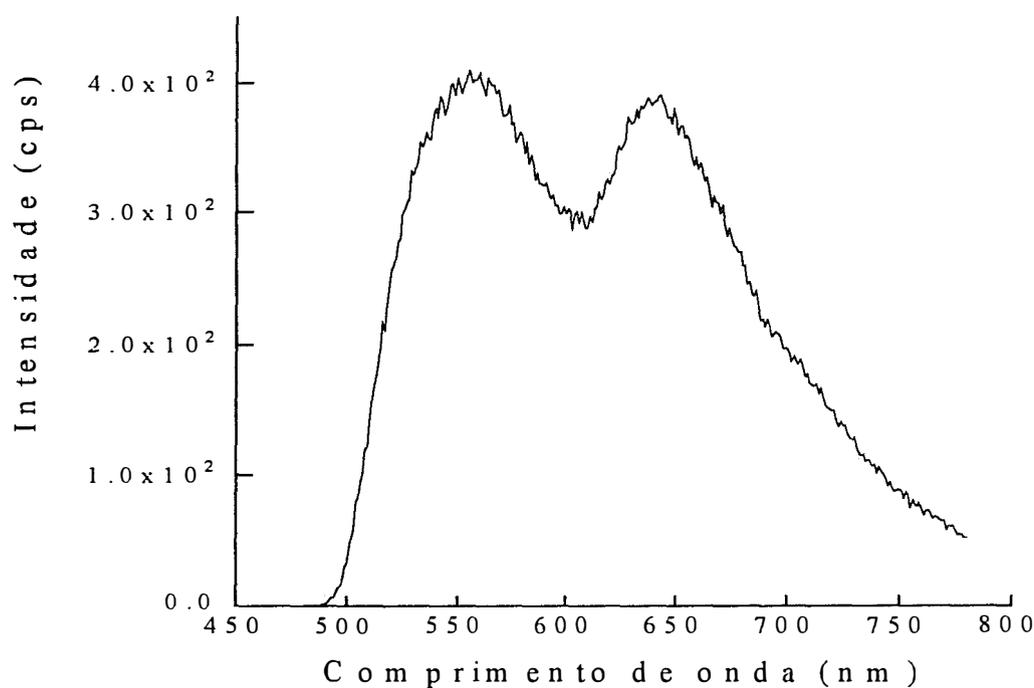


Fig. II.5.23. - Espectro de emissão da Zinco porfirina pura (2 monocamadas)

Outros estudos não foram realizados com a ZnTTD2PyP devido o nosso estudo estar voltado para a atividade catalítica que é apresentada pelo complexo de ferro.

| Porfirina | Pura* | Mista (1:4)* | Mista (1:20)* |
|------------|-------|--------------|---------------|
| Base Livre | 212 | 169 | 93 |
| FeP | 113 | 97 | |
| ZnP | 156 | | |

valores são dados em $\text{\AA}^2/\text{molec.}$

A tabela acima mostra qual a influência dos metais e da adição de ácido à monocamada na interface líquido-ar. Quanto aos metais podemos observar que o tipo de configuração eletrônica do metal é um fator importante no empacotamento das moléculas da porfirina. Observamos também que a adição de ácido ao filme tem um efeito de acomodação de cargas afetando também no arranjo molecular. Para as metaloporfirinas aqui estudadas foi possível observar uma melhora sensível na definição das bandas registradas nos espectros UV-Vis, mas técnica não é suficiente para caracterizar os filmes LB das porfirinas estudadas.

II.5.4. RESULTADOS PRELIMINARES DA ATIVIDADE CATALÍTICA COM FILMES MISTOS DE FERROPORFIRINA

O primeiro ensaio foi realizado com um filme fabricado em uma cuba circular. O filme foi mantido sob vácuo em dessecador (no escuro) por mínimo de 3h, quando foi registrado um espectro (fig. II.5.24) sendo em seguida mergulhado na solução acetonitrila e cicloexano (20%).

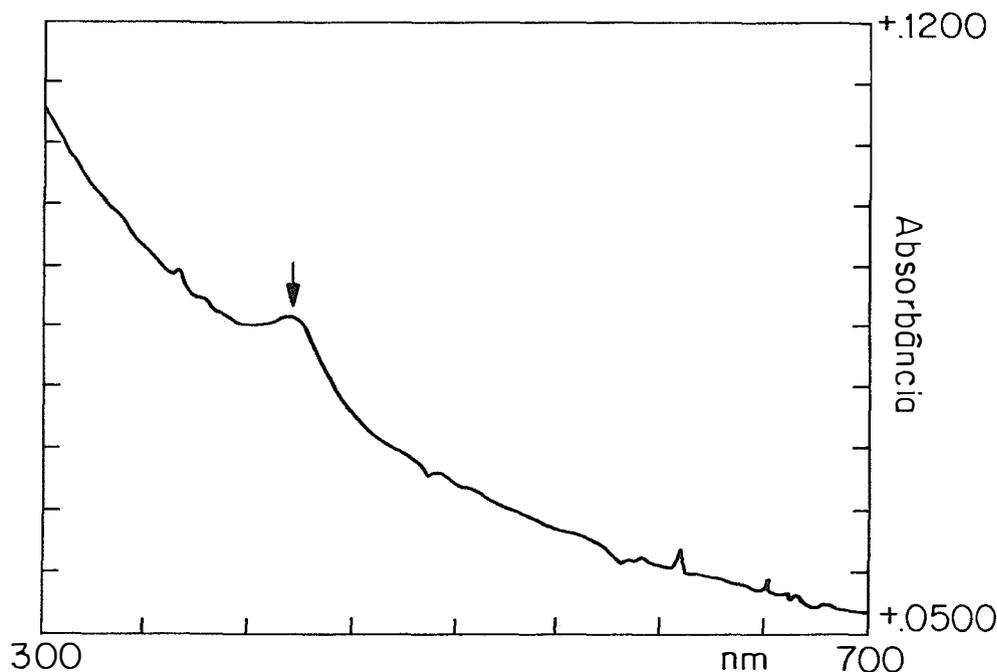


Fig. II.5.24. - Espectro de absorção da placa com 2 camadas de FeTTD2PyP, antes do teste

Após 2h registramos novo espectro da placa (fig. II.5.25). Nestes dois espectros podemos observar que a ferroporfirina permanece sobre o substrato, entretando a área da banda Soret diminui.

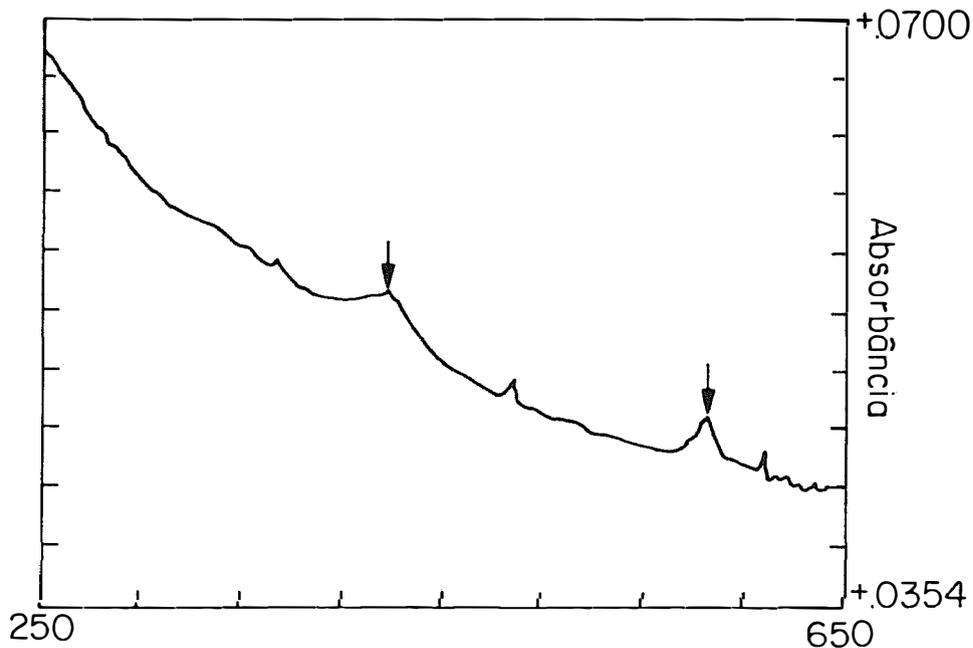


Fig. II.5.25. - Espectro de Absorção da FeP ancorada após 2h

Utilizando um novo filme (2 camadas - uma de cada lado) realizamos o teste da atividade catalítica, ou seja, acrescentamos iodossobenzeno(ϕ IO) ao meio. Aqui a relação ϕ IO /FeP foi de 180. O filme foi mantido sob vácuo em dessecador por 2 dias, quando registramos um espectro (fig. II.5.26) e então submetemos esta placa ao mesmo meio catalítico. Após o período de 2h, retiramos a placa e registramos um espectro (fig. II.5.27) no qual podemos observar a banda Soret.

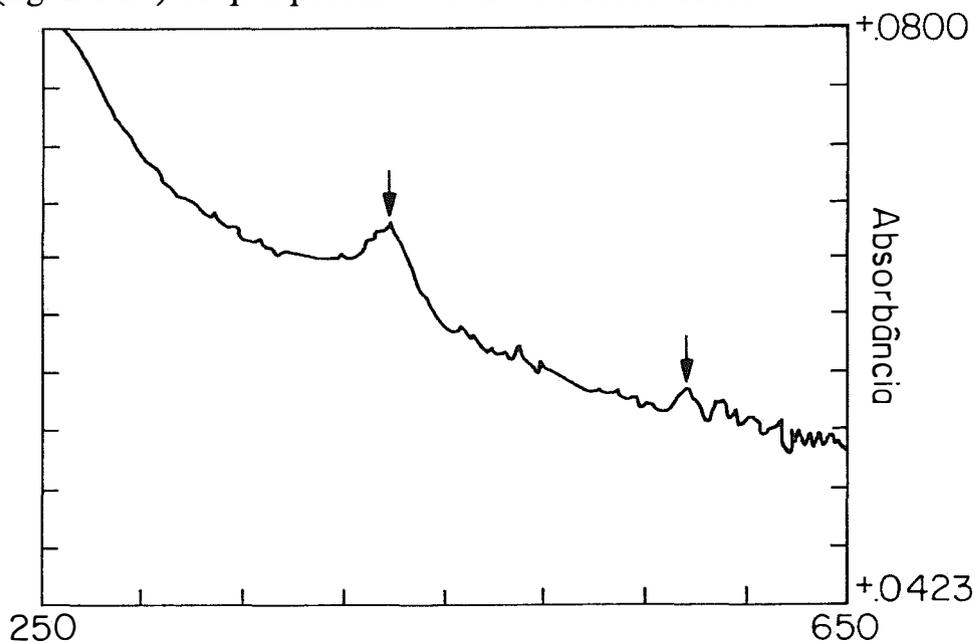


Fig II.5.26. - Espectro de absorção no UV-Vis. da placa com FeP, antes do teste.

Neste mesmo período injetamos no cromatógrafo uma alíquota de $\sim 2\mu\text{l}$ da solução de reação. O pico atribuído ao iodobenzeno, um produto da reação foi registrado. Este mesmo pico só foi registrado para a solução branco após 6h; indicando assim que houve catálise.

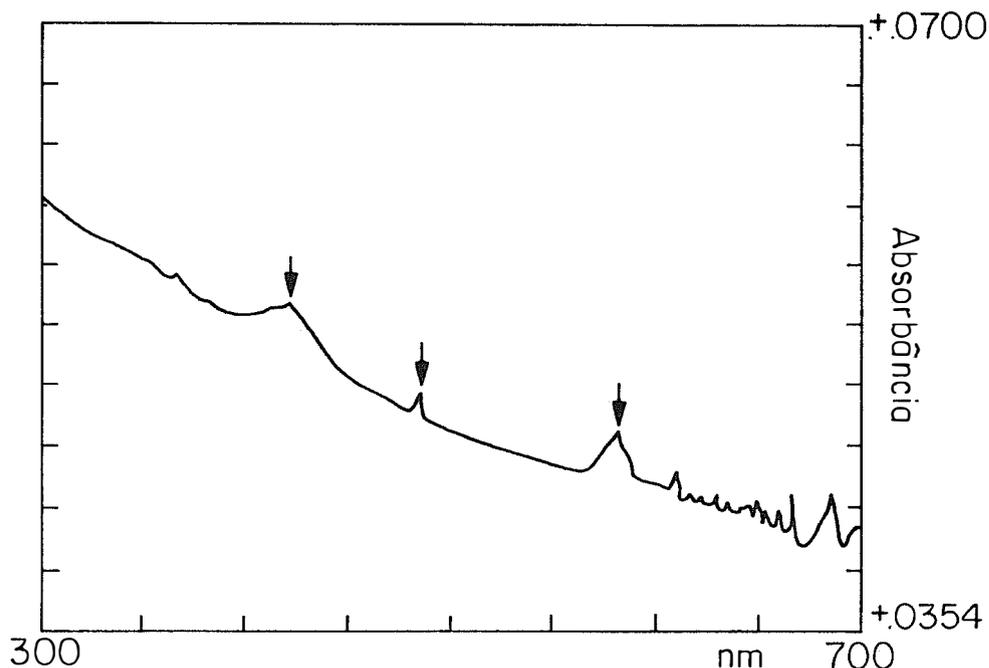


Fig. II.5.27. - Espectro da FeP suportada após a reação.

O cicloexanol, principal produto da reação não foi detectado por cromatografia. Acreditamos que este produto mantenha-se adsorvido nos poros do filme polimérico. Esta adsorção já foi observada durante catálise para outra ferroporfirina quando esta encontrava-se suportada em sílica, sendo necessário um processo de extração.

Também aqui observamos um decréscimo da área da banda Soret, ou seja, mesmo com uma relação alta ϕIO não é possível afirmar que houve uma autooxidação do anel porfirínico pelo ϕIO . O que pode ocorrer neste caso é uma dessorção por parte das moléculas do catalisador como no teste de estabilidade.

Realizamos então o teste catalítico desta vez um filme tipo-X sobre placa hidrofóbica, com 4 camadas, da ferroporfirina-ácido palmítico (1:4). Neste caso a deposição das duas primeiras camadas foram obtidas à partir da imersão do substrato através da monocamada feita sobre água. Após aguardar um período de 1h em dessecador sob vácuo e protegido da luz, foi depositada sobre ela mais duas camadas partindo do filme feito sobre a solução de PVA. A placa foi mantida em dessecador escuro sob vácuo por um período de 24h, quando foi registrado o espectro UV-Vis da placa com filme porfirínico (fig. II.5.28); mergulhando-o a seguir na solução contendo o substrato para a reação, sendo a amostra agitada esporadicamente. A relação $\phi\text{IO}/\text{FeP}$ aqui foi de 90.

Neste ensaio, o pico referente ao iodobenzeno foi registrado no cromatograma da mistura exposta ao catalisador após o período de 2h., bem como um espectro da placa (fig. II.5.29). Em ambos os testes o pico do cicloexanol não foi registrado. Devemos considerar que além do fator adsorção, existe o problema da diluição. Na catálise em solução (volume total de 300 μl) o rendimento de cicloexanol foi de 23%. Portanto o fato de não registrarmos o pico do cicloexanol deve-se em parte à baixa concentração do produto.

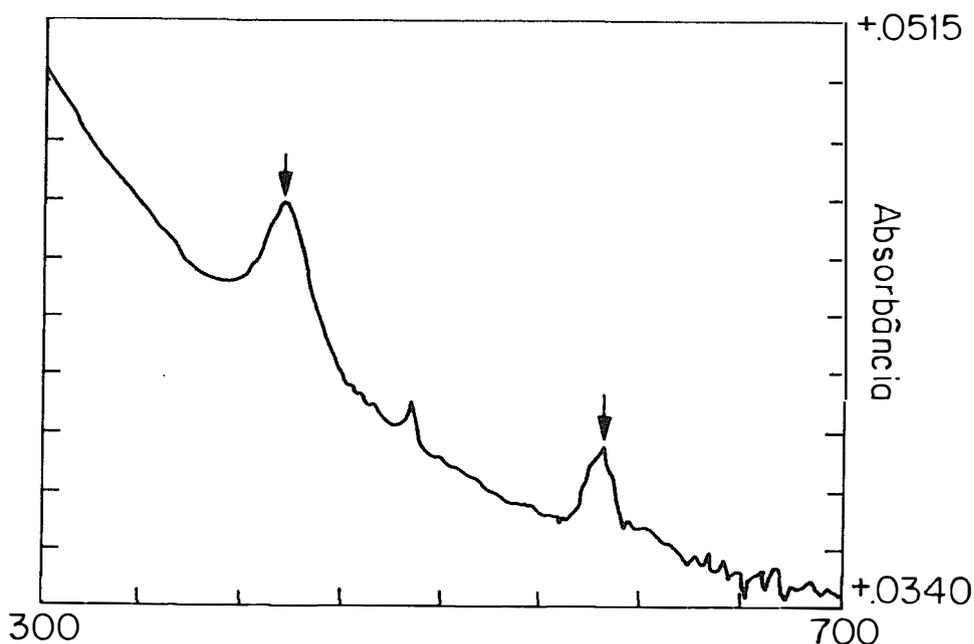


Fig. II.5.28. - Espectro de absorção no UV-Vis. da placa com catalisador .

Após 4h não foi registrado o pico do iodobenzeno para a amostra branco. Quanto ao filme porfirínico este não resiste a um período de 4h sendo o anel porfirínico destruído, como pode ser observado no espectro registrado após este período, onde não aparece a banda Soret característica deste, fig. II.5.30. Neste último ensaio observa-se nos espectros UV-VIs registrados (figuras II.5.28 e II.5.29) que a altura da banda Soret mantêm-se um indicativo de que não houve dessorção por parte do catalisador.

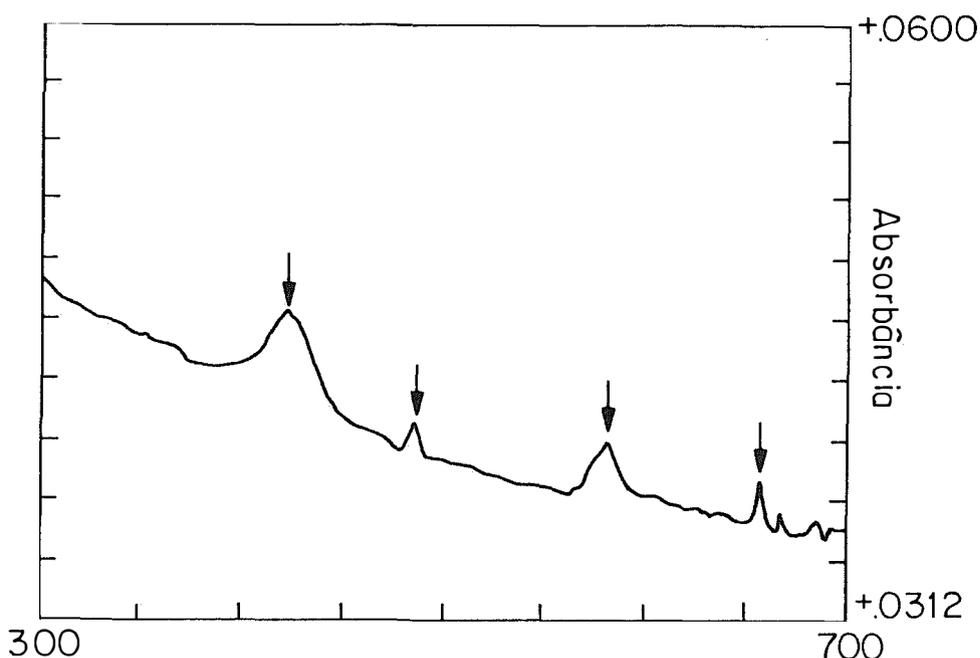


Fig. II.5.29. - Espectro de absorção no UV-Vis. da placa com catalisador após 2h.

O ensaio preliminar indicou, por espectroscopia, que a destruição do anel ocorre apenas após 6h. Já no caso do filme tipo-X a destruição é registrada após 4h. Este fato pode estar relacionado com o período de "envelhecimento" do filme sobre a placa, bem como ao tipo de deposição. Na deposição tipo-X (seção 5.2 cap. I) o anel porfirínico permanece mais exposto que no caso da deposição tipo-Y.

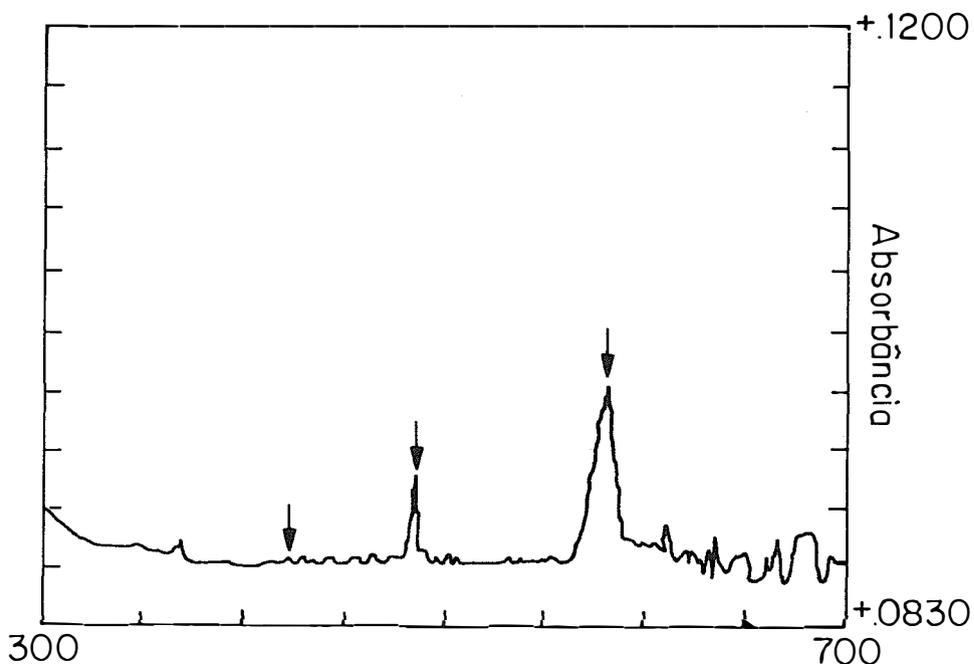


Fig. II.5.30. - Espectro de absorção no UV-Vis. da placa após 4h

Nós observamos recentemente que filmes que permaneceram por mais de 15 dias em dessecador protegidos da luz mostraram uma definição melhor nos espectros de UV-Vis. registrados. Isto mostra que a placa e o filme formam um sistema dinâmico onde durante a secagem há uma acomodação das moléculas do tensoativo; no caso do filme para catálise este tempo poderia influenciar também na polimerização do PVA, diminuindo a desorção do catalisador, bem como sua oxidação. Este é um fator que influencia diretamente a qualidade dos espectros referentes ao processo catalítico. No momento da injeção da alíquota de amostra no cromatógrafo a placa com catalisador é retirada do meio reacional e colocada em dessecador por alguns minutos (período de registro do cromatograma ~12min.); quando então registramos o espectro da placa. O tempo de secagem e/ou evaporação do solvente é relativamente curto, comparado com o tempo de "envelhecimento", ocasionando assim uma diferença razoável entre estes espectros.

II.6. CONCLUSÕES

II.6.1.- Para a TTD2PyP a mistura com ácido palmítico observamos melhoras consideráveis na formação e estabilidade dos filmes, indicado pela ausência de histerese (nas duas proporções) e pelo aumento da pressão superficial atingida.

No que diz respeito ao filme misto da FeTTD2PyP com ácido palmítico, as curvas $\pi \times A$ indicam que as interações entre as moléculas em áreas acima de 184\AA^2 diminuem, em relação ao filme da ferroporfirina pura; apesar da histerese apresentada no primeiro ciclo.

II.6.2. - Através do espectro de emissão da ZnTTD2PyP e de seu comportamento na interface líquido-ar, acreditamos que este filme apresente-se na forma dimérica.

II.6.3. - O íon metálico influencia diretamente o empacotamento das moléculas na interface líquido-ar. Isto deve-se principalmente à configuração eletrônica do átomo central. Tanto o Fe^{3+} quanto o Zn^{2+} apresentam orbitais d; entretanto o Fe^{3+} possui estes orbitais incompletos tornando possível a interação destes com os orbitais de moléculas vizinhas. Este efeito é refletido na área média obtida da curva $\pi \times A$, quando comparada com a área da porfirina pura. Já o íon Zn^{2+} apresenta orbitais d completos, portanto sendo seu efeito não é tão pronunciado.

II.6.4. - O método proposto para estabilizar o filme porfirínico sobre substrato sólido mostrou-se positivo. Entretanto, por ser um estudo preliminar, faz necessário otimizar o tempo de secagem das amostras assim como o tipo e a concentração do polímero a ser utilizado na subfase.

II.6.5. - O tipo de deposição não mostrou influencia no tempo mínimo de catálise (2h.) mas sim no tempo de decomposição do centro porfirínico.

II.7. SUGESTÕES

II.7.1. - Para os filmes mistos de FeTTD2PyP utilizar outro tipo de tensoativo que não um ácido, com o intuito de diminuir ou eliminar a histerese apresentada e também excluir um fator de influência deste sobre a adsorção do produto da catálise.

II.7.2. - Fazer um estudo do tempo de secagem das placas e sua consequência na estabilidade e eficiência dos filmes na catálise.

II.7.3. - Realizar testes catalíticos nos quais o produto seja menos polar que um álcool, a fim de evitar a possível adsorção do produto durante a catálise. Por exemplo: epoxidação de ciclohexeno.

II.7.4. - Tendo em mente o problema da diluição; utilizar outra configuração para a célula empregada nos estudos catalíticos, de tal forma que apenas uma camada delgada de solução permaneça entre o catalisador e o substrato.

II.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Bjornholm, T.; Geisler, T.; Larsen, J. e Jorgensen, M.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 815.
- [2] Oliver, F.W.; Thomas, C.; Hoffman, E.; Hill, D.; Sutter, T. P. G.; Hambright, S. H.; Thorpe, A. N.; Quoc, N.; Inorganica Chimica Acta **1991**, 186, 119.
- [3] Langmuir, I.; Schaefer, V. J.; J. Am. Chem. Soc. **1937**, 59, 2075. *Apud: C.A.* 8316⁵
- [4] Alexander, A. E.; J. Am. Chem. Soc. **1937**, 1813.
- [5] Bergeron, J. A.; Gaines, C. L. Jr.; Bellamy, W. D.; J. Colloid Interface Sci. **1967**, 25, 97.
- [6] Miller, A.; Knoll, W.; et al.; Thin Solid Films **1985**, 133, 83.
- [7] Qi, X.; Xian, K.; Hou, W.; Li, T.; et al.; Ganguang Kexue Yu Kuang Huaxue **1989**, 2, 26. *Apud: C.A.*: 1990, 112:168186v.
- [8] Tredgold, R. H.; et al.; Br. Polym. J. **1987**, 19, 397.
- [9] Liu, Y.; Liu, J.; Feng, X.; Mu, J. e Yang, K.; Thin Solid Films **1992**, 210/211, 545.
- [10] Porteu, F.; Palacin, S.; Ruaudel-Textier, A.; Barraud, A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1992**, 211, 193.
- [11] Dann, D.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **1974**, 70, 2100.
- [12] Collin-Gold, I. c.; et al.; Photochem. Photobiol. **1988**, 48, 165.
- [13] Yoneyama, M. Chem. Letters **1991**, 6, 929.
- [14] Suzuki, A.; Awano, H.; Hikosaka, M. e Ohigashi, H.; Thin Solid Films **1992**, 216, 283.
- [15] Guay, D.; LeBlanc, R. M.; Langmuir **1987**, 3, 575.
- [16] Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; et al.; Langmuir **1991**, 7, 1483.
- [17] Désormeaux, A.; Ringuet, M.; LeBlanc, R. M.; J. Colloid Interface Sci. **1991**, 147, 57.
- [18] Jones, R.; Tredgold, R. H.; Hoorfar, A.; Thin Solid Films **1985**, 123, 307.
- [19] Jones, R.; Tredgold, R. H.; Hodge, P.; Thin Solid Films **1983**, 99, 25.
- [20] Lu, K.; Shen, Y.; et al.; Thin Solid Films **1988**, 157, 69.
- [21] Isoda, S.; Nishikawa, S.; Ueyama, S.; Hanazato, Y.; Kawakubo, h. e Maeda, M.; Thin Solid Films **1992**, 210/211, 290.
- [22] Nagamura, T.; Toyozawa, K.; Kamata, S. e Ogawa, T.; Thin Solid Films **1992**, 210/211, 332.

- [23] Tran-Thi, T. H.; Lipskier, J. F.; Simões, M. e Palacin, S.; Thin Solid Films 1992, 210/211, 150.
- [24] Floescheimer, M.; Thin Solid Films 1988, 159, 115.
- [25] Lesieur, P.; et al.; Thin Solid Films 1988, 159, 315.
- [26] Vandevyer, M.; Ruaudel-Textier, A.; Brehamet, L.; Lutz, M.; Thin Solid Films 1983, 99, 41.
- [27] Locher, R.; Renn, A. e Wild, U. P.; Chem. Phys. Lett. 1987, 138, 405.
- [28] Sauter, B. e Bräuchle, C.; Chem Phys. Lett. 1992, 192, 321.
- [29] Bernard, J.; Orrit, M.; Personov, R. I. e Samoilenko, A. D.; Chem. Phys. Lett. 1989, 164, 377.
- [30] Romanovskii. Y. V.; Personov, R. I.; Samoilenko, A. D.; Holliday, K. e Wild, U. P.; Chem. Phys. Lett. 1992, 197, 373.
- [31] Lamarche, F.; et al.; Eur. J. Biochem. 1991, 197, 529.
- [32] Hirsch, R. E.; Broody, S.S.; Photochem. Photobiol. 1979, 29, 589.
- [33] Bull, R. A. e Bulkowski, J. E.; J. Colloid Interface Sci. 1983, 92, 1.
- [34] Azumi, R.; Matsumoto, M.; Kawabata, Y.; Kuroda, S-i; Sugi, M.; Kling, L. K.; Crossley, M. T.; J. Phys. Chem. 1993, 97, 12862.
- [35] Guhathakurta-Ghosh, U.; Aroca, R. e Gunther, R. G.; Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991, 52, 15.
- [36] Schick, G. A.; Schreiman. I. C.; Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. e Bocian, D. F.; J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1344.
- [37] Adachi, M.; Yoneyama, M. e Nakamura, S.; Langmuir 1992, 8, 2240.
- [38] Tredgold, R. H.; Vickers, A. J.; Hoorfar, A.; Hodge, P. e Khoshdel, E.; J. Phys. D. Appl. Phys. 1985, 18, 1139.
- [39] Adler, G.; J. Colloid Interface Sci. 1979, 72, 164.
- [40] Schick, G. A. e O'Grady, M. R.; Thin Solid Films 1992, 215, 218.
- [41] Ringuet, M.; Gagnon, J.; LeBlanc, R. M.; Langmuir 1986, 2, 700.
- [42] Schmehl, R. H.; Shaw, G. L.; Whitten, D.G.; Chem. Phys. Lett. 1978, 58, 549.
- [43] Beswick, R. B. e Pitt, C. W.; J. Colloid Interface Sci. 1988, 124, 146.
- [44] Turko, I. V.; et al.; Anal. Chim. Acta 1992, 265, 21.
- [45] Yoneyama, M.; Murayama, T.; Bio. Ind. 1991, 8, 459.
- [46] Pashley, R. M.; Senden T. J.; Morris, R. A.; Guthrie, J. T. e Dong, H. W.; Patente 90/1,083, Austrália. *Apud*: C.A.: 1990 116: P256270f
- [47] Gunter, M. J. e Turner, P. Coord. Chem. Rev. 1991, 108, 115.
- [48] Groves, J. T.; Nemo, T. E.; J Am. Chem. Soc. 1981, 105, 5786.
Scheidt, W. R.; J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 2659.

- [49] Battioni, P.; Renaud, J. P.; Bartoli, J. F.; Reina-Artiles, M.; Fort, M.; Mansuy, D.; J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 8462.
- [50] Mansuy, D.; Battioni, P.; Battioni, J. P.; Eur. J. Biochem., **1989**, 184, 267.
- [51] Taylor, T. G. e Xu, F.; J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 178.
- [52] Chen, S. M. e Su, Y. O.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1990**, 491.
- [53] Breslow, R.; McCullough, R. D.; White, P.; J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 4517.
- [54] Meunier, B.; Chem. Rev. **1992**, 92, 1411.
- [55] Ohyanagi, M.; Nishide, H.; Suenaga, K. e Tsuchida, E.; Macromol., **1988**, 1590.
- [56] Bushong, W.; Shapack, S. e Durst, R.; Polym Material Sci. Eng., **1985**, 53, 123.
- [57] Woehrl, D. e Krawczyk, G. Macromol. Chem., **1986**, 187, 2535.
- [58] Saito, Y.; Mifune, M.; Nashima, S.; et al.; Chem. Pharm. Bull., **1987**, 35, 869.
- [59] Saito, Y.; Satouchi, M.; Mifune, M.; Odo, J.; Tanaka, Y.; Tanaka, H. e Ckikuma, M.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **1987**, 60, 2227.
- [60] Iamamoto, Y. et al.; J. Molec. Catalys., **1994**, 88, 167.
- [61] a) Herron, N.; Tolman, C. A.; J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 2837. b) Herron, N.; J. Coord Chem., **1988**, 19, 25.
- [62] Laszlo, P.; Science, **1987**, 419.
- [63] Kameyama, H.; Suzuki, H.; Amano, A. Chem. Lett., **1988**, 1117.
- [64] Barloy, L.; Battioni, P.; Mansuy, D.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1990**, 1365.
- [65] Mori, T.; Santa, T.; Hirobe, M.; Tetrahedron Lett., **1985**, 26, 5555.
- [66] Fukuzumi, S.; Mochizuki, S.; Tanaka, T.; Isr. J. Chem., **1987/88**, 28, 29.
- [67] Saito, Y.; Satouchi, M.; Mifune, M.; Tai, T.; Odo, J.; Tanaka, Y.; Chikuma, M.; Tanaka, H.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **1987**, 60, 2227.
- [68] Körber, F. C. F.; Lindsay Smith, J. R.; Prince, S.; Rizkallah, P.; Reynolds, C. D.; Shawcross, D. R.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1991**, 3291.
- [69] Idemori, Y. M.; Iamamoto, Y.; Serra, O. A.; J. Inorg. Biochem. **1994**, 54, 55.
- [70] Fleischer, E. B.; Inorg. Chem. **1962**, 1, 493.
- [71] Londo, F. R.; Finarelli, M. G.; Kim, J. R.; J. Hetetocycl. Chem. **1969**, 6, 927.
- [72] Walker, F. A.; Buehler, J.; West, J. T.; Hinds, J. L.; J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 6923.
- [73] Simonis, U.; Walker, F. A.; Lee, P. L.; Hanquet, B. J.; Meyerhoff, D. J. e Scheidt, W. R.; J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 2659.
- [74] Zaniquelli, M. E. D.; Bueno, W, A.; Homem, A. J. M.; Química Nova **1993**, 16, 229.
- [75] Claesso, N. P.; Carmona-Ribeiro, A. M.; Kurihara, R.; J. Phys. Chem. **1989**, 93, 917.

- [76] Oliveira, O. N. Jr.; PhD Thesis, Bangor, Reino Unido, 1990.
- [77] Wolfbeis, O. S.; Schaffar, B. P.; Anal. Chim. Acta 1987, 198, 917.
- [78] Davidson, R.L.; "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins" McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.
- [79] Platt, J.R.; J. Opt. Soc. Amer. 1953, 43, 252.
- [80] Azzellini, G. C.; Tese de Doutorado USP-Instituto de Química São Paulo, 1992.
- [81] Dolphin, D.; "The Porphyrins" Academic Press, Vol III, New York, 1978.
- [82] Cheng, R-J.; Latos-Grazynski, L.; Balch, A.L.; Inorg. Chem. 1982, 21, 2412.