

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a redação final  
devidamente corrigida e aprovada pela comissão  
julgadora da tese.*

*Fred Y. Fujiwara*

CONTRIBUIÇÃO DO ÍON BENZENOSULFONATO  
À ANISOTROPIA DIAMagnÉTICA NAS  
MESOFASES LIOTRÓPICAS NEMÁTICAS

ANGELA RAMALHO DINIZ  
TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. FRED Y. FUJIWARA

Dedico

À memória de meu pai,

A minha querida mãe,

Aos meus irmãos,

E ao Rogério...

...com muito amor

Ao meu orientador Prof. Fred. Y. Fujiwara pela excelente orientação, com uma visão ampla e segura no assunto desenvolvido, estando sempre presente no desenrolar do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

À Profa. Leonor Cantareiro Lambello pela dedicação na correção desta tese.

À Elisabeth Custódio, a quem devo toda a ajuda essencial para desenvolver o trabalho datilográfico e à D. Isabel pela amizade e incentivo.

Aos amigos Dena, Nádia, Cecília, Thelma e Sidney.

Ao pessoal do laboratório, em particular à Lídia.

Em especial ao Rogério, pelo grande incentivo e pelos excelentes desenhos desta tese.

Enfim a todos os caros amigos...

...meus sinceros agradecimentos.

"Foi o tempo que perdeste com  
tua rosa que fez tua rosa  
tão importante."

Exupéry

# Í N D I C E

SUMÁRIO

ABSTRACT

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

|       |                                                     |    |
|-------|-----------------------------------------------------|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO .....                                    | 1  |
| 1.1   | MESOFASES .....                                     | 1  |
| 1.1.1 | Mesofases termotrópicas .....                       | 1  |
| 1.1.2 | Mesofases liotrópicas .....                         | 5  |
| 1.2   | ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA DE MESOFASES .....         | 14 |
| 1.3   | DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS ANISOTRÓPICOS DA R M N..   | 18 |
| 1.3.1 | Tensor de blindagem e de acoplamento indireto ..... | 19 |
| 1.3.2 | Acoplamento dipolar .....                           | 21 |
| 1.3.3 | Grau de ordem .....                                 | 22 |
| 1.3.4 | Interação quadrupolar .....                         | 23 |

|     |                |    |
|-----|----------------|----|
| 1.4 | OBJETIVO ..... | 25 |
|-----|----------------|----|

## CAPÍTULO 2

|     |                                                    |    |
|-----|----------------------------------------------------|----|
| 2.  | PARTE EXPERIMENTAL .....                           | 27 |
| 2.1 | MATERIAIS .....                                    | 27 |
| 2.2 | PREPARAÇÕES DAS MESOFASES LIOTRÓPICAS .....        | 36 |
| 2.3 | COMPOSIÇÕES DAS MESOFASES LIOTRÓPICAS .....        | 37 |
| 2.4 | ESPECTROS DA R M N .....                           | 37 |
| 2.5 | DETERMINAÇÃO DO SINAL DA ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA. | 49 |
| 2.6 | ANÁLISE DOS ESPECTROS .....                        | 54 |
| 2.7 | GRAUS DE ORDEM .....                               | 56 |

## CAPÍTULO 3

|       |                                                                                                              |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.    | RESULTADOS .....                                                                                             | 59 |
| 3.1   | MESOFASE. DODECANOATO DE POTÁSSIO/BENZENOSULFONATO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO/ÁGUA CLORETO DE POTÁSSIO ..... | 59 |
| 3.1.1 | Identificação do sinal da anisotropia diamagnética .....                                                     | 60 |
| 3.1.2 | Análise dos espectros da RMN .....                                                                           | 61 |

|     |                                                                                                                                      |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2 | MESOFASE. BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO /<br>BENZENOSULFONATO DE TETRADECILTRIMETI-<br>LAMÔNIO/ÁGUA SULFATO DE SÓDIO .....     | 76 |
| 3.3 | MESOFASE . BROMETO DE TETRADECILTRIMETILAMÔNIO /<br>BENZENOSULFONATO DE TETRADECILTRIMETI-<br>LAMÔNIO/DECANOL/ÁGUA/SULFATO DE SÓDIO. | 82 |
| 3.4 | MESOFASE . CLORETO DE DECILAMÔNIO/BENZENOSULFONA-<br>TO DE DECILTRIMETILAMÔNIO/ÁGUA ACIDULA<br>DA/CLORETO DE SODIO .....             | 83 |

#### CAPÍTULO 4

|     |                                                                       |     |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.  | DISCUSSÃO .....                                                       | 94  |
| 4.1 | ORIENTAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DO ÍON BENZENOSULFONATO<br>NA MESOFASE ..... | 94  |
| 4.2 | AS CONTRIBUIÇÃO À ANISOTROPIA DIAMAGNETICA .....                      | 107 |
| 4.3 | DISTÂNCIAS INTRAMOLECULARES .....                                     | 115 |
| 4.4 | CONCLUSÃO .....                                                       | 117 |
|     | BIBLIOGRAFIA .....                                                    | 119 |



## S U M Á R I O

Foram estudadas as mesofases liotrópicas nemáticas contendo o íon benzenosulfonato para investigar a solubilização e a contribuição deste soluto à anisotropia da susceptibilidade diamagnética da mesofase. Usou-se RMN de  $^1\text{H}$  à 100 MHz para determinar o sinal da anisotropia diamagnética e para determinar a estrutura e os graus de ordem do íon parcialmente orientado nestas mesofases. Ao todo, analisou-se quatro séries de mesofases nemáticas, duas com micelas na forma de cilindro e anisotropia diamagnética positivas, tais como a mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio e a mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio; e duas com micelas na forma de disco e anisotropia diamagnética negativa, tais como a mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio e a mesofase cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água acidulada e cloreto de sódio. Conclui-se que os graus de ordem do eixo  $C_{2v}$  do íon nas quatro mesofases preve que a orientação mais provável do íon é com o eixo  $C_{2v}$  perpendicular a interface, com o grupo  $\text{SO}_3^-$  na superfície micelar e a parte hidrofóbica na região das cadeias hidrocarbônicas, e que houve a inversão no sinal da anisotropia diamagnética com o aumento da concentração do íon, indicando que a contribuição da anisotropia diamagnética molecular do anel aromático à anisotropia macroscópica da mesofase é oposta à contribuição das cadeias hidrocarbônicas.

## A B S T R A C T

Lyotropics nematics mesophases containing the benzenesulphonate ion were studied to investigate the solubilization and the contribution of this solute to the anisotropy of the diamagnetic susceptibility of the mesophase.  $^1\text{H}$  NMR at 100 MHz was used to determine the sign of the diamagnetic anisotropy and also to determine the structure and degree of order of the ion partially oriented in these mesophases. In all four series of nematics mesophases were analysed : two with cylindrical micelles and positive diamagnetic anisotropies , were the mesophase potassium dodecanolate, hexadecyltrimethylammonium benzenesulphonate , water and potassium chloride and the mesophase tetradecyltrimethylammonium bromide, tetradecyltrimethylammonium benzenesulphonate, water and sodium sulphate , and two with disk micelles and negative diamagnetic anisotropies , were the mesophase tetradecyltrimethylammonium bromide, tetradecyltrimethylammonium benzenesulphonate, decanol, water and sodium sulphate and the mesophase decylammonium chloride, decyltrimethylammonium benzenesulphonate, acidulated water and sodium chloride. It was concluded that the degree of order of the axis  $\text{C}_{2v}$  of the ion in the four mesophases indicates that the most probable orientation on ion is with the  $\text{C}_{2v}$  axis perpendicularly to the interface, with the  $\text{SO}_3$  group at the micellar surface and the hydrophobic part in the region of the hydrocarbon chains and that an inversion of the sign of the diamagnetic anisotropy occurs with the increase of the ion concentration which indicates that the contribution of molecular diamagnetic anisotropy of the aromatic ring to the macroscopic anisotropy of the mesophase is opposite to the contribution of the hydrocarbon chains

## Í N D I C E D E T A B E L A S

|        |      |                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|--------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA | 2.1. | Composições em porcentagem por peso (Peso %) ' da mesofase dodecanoato de potássio (DK) / ben' zenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio (HTA-BS) / água (H <sub>2</sub> O) / cloreto de potássio (KCl) .....                                                  | 38 |
| TABELA | 2.2. | Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase dodecanoato de potássio (KD) / benzeno sulfonato de hexadeciltrimetilamônio (HTA-BS) / água (H <sub>2</sub> O) / cloreto de potássio (KCl) .....                                                       | 39 |
| TABELA | 2.3. | Composições em porcentagem por peso (Peso %) ' da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS) / água (H <sub>2</sub> O) / sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....           | 40 |
| TABELA | 2.4. | Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS) / água (H <sub>2</sub> O) / sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....               | 41 |
| TABELA | 2.5. | Composições em porcentagem por peso (Peso %) ' da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS) / decanol / água (H <sub>2</sub> O) / sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ..... | 42 |

TABELA 2.6. Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTS-BS)/decanol/água ( $H_2O$ )/sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) ..... 43

TABELA 2.7. Composições em porcentagem por peso (Peso %) da mesofase cloreto de decilamônio (DAC)/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio (DTA-BS)/água acidulada ( $H_2O(HCl)$ )/cloreto de sódio ( $Na_2SO_4$ ) ..... 44

TABELA 2.8. Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase cloreto de decilamônio (DAC)/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio (DTA-BS)/água acidulada ( $H_2O(HCl)$ )/cloreto de sódio ( $Na_2SO_4$ ) ..... 45

TABELA 3.1. Acoplamentos indiretos (em Hz) para o íon benzenosulfonato ..... 71

TABELA 3.2. Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio/água/cloreto de potássio ..... 72

TABELA 3.3. Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio/água/cloreto de potássio ..... 73

|             |                                                                                                                                                                                                                  |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 3.4. | Graus de ordem do íon benzenosulfonato da mesofase dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio/água/cloreto de potássio e os sinais da anisotropia diamagnética .....                    | 74 |
| TABELA 3.5. | Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio .....         | 78 |
| TABELA 3.6. | Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio ...                            | 79 |
| TABELA 3.7. | Graus de ordem do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio e os sinais da anisotropia diamagnética .....          | 80 |
| TABELA 3.8. | Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/decanol/água/sulfato de sódio ..... | 84 |
| TABELA 3.9. | Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetra                                                                         |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| rias regiões da mesofase .....                                                                                                                                                                                                                                                       | 53 |
| Fig. 2.9. Representação do sistema de coordenadas cartesianas e numeração dos spins do íon benzenosulfonato                                                                                                                                                                          | 58 |
| Fig. 3.1. Espectro da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloteto de potássio com 15,01 % de moles do íon 'benzenosulfonato por moles totais de tensoativos' e com anisotropia diamagnética positiva .....                         | 62 |
| Fig. 3.2. Espectro da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio com 27,89 % de moles do íon 'benzenosulfonato por moles totais de tensoativos' e com anisotropia diamagnética negativa, mas bem próxima a zero ..... | 63 |
| Fig. 3.3. Espectro da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água, e cloreto de potássio com 59,94 % de moles do íon 'benzenosulfonato por moles totais de tensoativos' e com anisotropia diamagnética negativa .....                        | 64 |
| Fig. 3.4. Expansão do espectro a campo baixo da mesofase nemática dodecanoato de potássio, benzenosulfonato' de hexadeciltrimetilamônio, água, cloreto de potássio com 59,94 % de moles do íon benzenosulfonato : a) espectro experimental, b) espectro calculado .....              | 66 |
| Fig. 3.5. Expansão do espectro da parte central da mesofase nemática dodecanoato de potássio, benzenosulfona-                                                                                                                                                                        |    |

to de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio com 59,94 % de moles do íon benzenosulfonato ..... 67

Fig. 3.6. Expansão do espectro a campo alto da mesofase nemática dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água, cloreto de potássio com 59,94 % de moles do íon benzenosulfonato ..... 68

Fig. 3.7. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água, cloreto de potássio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi>0$  e  $\Delta\chi<0$  ..... 75

Fig. 3.8. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi>0$  e  $\Delta\chi<0$  ..... 81

Fig. 3.9. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi<0$  e  $\Delta\chi>0$  ..... 87

Fig. 3.10. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase cloreto de decila-

mônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água acidulada e cloreto de sódio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi<0$  e  $\Delta\chi>0$  ..... 93

Fig. 4.1. Orientação do diretor ( $\bar{D}$ ) na direção  $\theta$  e  $\phi$  em coordenadas polares esféricas com respeito as coordenadas cartesianas fixas na molécula ..... 95

Fig. 4.2. Relação da razão dos graus de ordem do íon benzenosulfonato,  $S_{zz}/S_{yy}$ , com a composição das quatro mesofases na transição da anisotropia diamagnética ..... 105

Fig. 4.3. Relação da razão dos graus de ordem do íon benzenosulfonato,  $S_{zz}/S_{yy}$ , com a composição das quatro mesofases na transição da anisotropia diamagnética, mas com a correção dos diferentes comprimentos das cadeias hidrocarbônicas ..... 106

Fig. 4.4. Representação da variação da orientação do íon benzenosulfonato nas quatro mesofases com o inverso de sua concentração, quando a anisotropia diamagnética é zero ..... 114



|        |                                                    |     |
|--------|----------------------------------------------------|-----|
| TABELA | 4.3. A média das razões das distâncias intramolecu |     |
|        | lares das quatro mesofases .....                   | 116 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|           |                                                                                                                                                                                                                 |   |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Fig. 1.1. | Representação da distribuição do maior eixo da molécula de : a) sólido, b) líquido isotrópico, c) mesofase termotrópica esmética, d) mesofase termotrópica nemática, e) mesofase termotrópica colestérica ..... | 3 |
| Fig. 1.2. | Diagrama de fase do sistema binário dodecanoato de potássio e água .....                                                                                                                                        | 6 |
| Fig. 1.3. | Diagrama de fase do sistema ternário brometo de hexadeciltrimetilamônio, água e hexanol a 25 °C..                                                                                                               | 6 |
| Fig. 1.4. | Mesofase liotrópica lamelar .....                                                                                                                                                                               | 7 |
| Fig. 1.5. | Mesofase liotrópica hexagonal .....                                                                                                                                                                             | 7 |
| Fig. 1.6. | Mesofase liotrópica nemática com anisotropia diamagnética positiva e micelas na forma de cilindro                                                                                                               | 8 |
| Fig. 1.7. | Mesofase liotrópica nemática com anisotropia diamagnética negativa e micelas na forma de disco ..                                                                                                               | 8 |
| Fig. 2.1. | Espectro de cromatografia gasosa dos produtos da degradação de Hoffmann da marca Carlos Erba : a) espectro normal , b) espectro ampliado. O pico                                                                |   |

|                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| do solvente é indicado pela letra 's' .....                                                                                                                                                               | 31 |
| Fig. 2.2. Espectro de cromatografia gasosa dos produtos da<br>degradação de Hoffmann da marca Baker. O pico do<br>solvente é indicado pela letra 's' .....                                                | 32 |
| Fig. 2.3. Espectro de cromatografia gasosa da mistura das<br>amostras da mistura da marca Carlos Erba e da Ba-<br>ker. O pico do solvente é indicado pela letra 's' .....                                 | 33 |
| Fig. 2.4. Representação esquemática da técnica de inversão<br>e recuperação : a) em equilíbrio, b) pulso de<br>$180^\circ$ , c) relaxação, d) pulso de $90^\circ$ .....                                   | 50 |
| Fig. 2.5. Orientação de uma mesofase com anisotropia diamag-<br>nética positiva, sem rotação do tubo de RMN . As<br>setas representam as direções dos diretores em vá-<br>rias regiões da mesofase .....  | 52 |
| Fig. 2.6. Orientação de uma mesofase com anisotropia diamag-<br>nética positiva, com rotação do tubo de RMN. As se-<br>tas representam as direções dos diretores em vá-<br>rias regiões da mesofase ..... | 52 |
| Fig. 2.7. Orientação de uma mesofase com anisotropia diamag-<br>nética negativa, sem rotação do tubo de RMN. As se-<br>tas representam as direções dos diretores em vá-<br>rias regiões da mesofase ..... | 53 |
| Fig. 2.8. Orientação de uma mesofase com anisotropia diamag-<br>nética negativa, com rotação do tubo de RMN. As se-<br>tas representam as direções dos diretores em vá-<br>rias regiões da mesofase ..... |    |

|              |                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|              | deciltrimetilamônio/decanol/água/sulfato de sódio .....                                                                                                                                          | 85  |
| TABELA 3.10. | Graus de ordem do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/decanol/água/sulfato de sódio .....                          | 86  |
| TABELA 3.11. | Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase cloreto de decilamônio/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água acidulada/cloreto de sódio ..... | 90  |
| TABELA 3.12. | Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase cloreto de decilamônio/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água acidulada/cloreto de sódio .....                  | 91  |
| TABELA 3.13. | Graus de ordem do íon benzenosulfonato da mesofase cloreto de decilamônio/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água acidulada/cloreto de sódio e os sinais da anisotropia diamagnética .....  | 92  |
| TABELA 4.1.  | Relação da razão dos graus de ordem do íon benzenosulfonato, $S_{zz}/S_{yy}$ , com a composição das quatro mesofases na transição da anisotropia diamagnética, $\Delta\chi=0$ .....              | 104 |
| TABELA 4.2.  | Valores experimentais da susceptibilidade diamagnética e da anisotropia diamagnética de alguns grupos .....                                                                                      | 109 |

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1. - MESOFASES

Em 1888, Reinitzer<sup>(1)</sup> trabalhando com certas substâncias orgânicas, observou que, quando aquecidas, elas não passavam diretamente ao estado líquido normal, adotando assim um estado físico com propriedades intermediárias entre o estado sólido e o líquido. Em 1889, Lehmann<sup>(2)</sup> caracterizou este estado através de estudos com microscopia polarizada. Este estado intermediário, denominado de cristal líquido, estado mesomórfico ou mesofase, apresenta assim a fluidez de um líquido, mas mantém em parte a ordem de longa distância de um sólido, resultando num líquido com propriedades anisotrópicas.

Uma mesofase também pode ser formada quando certos compostos são tratados com uma quantidade controlada de água ou outros solventes. Logo, quando a mesofase é formada pela ação do calor, ela é chamada de mesofase termotrópica e quando é formada pela ação do solvente, ela é chamada de mesofase liotrópica.

#### 1.1.1. - Mesofases termotrópicas

As mesofases termotrópicas são substâncias puras que se fundem produzindo líquidos que mantêm uma certa organiza

ção molecular da fase sólida. Segundo a nomenclatura originariamente proposta por Friedel<sup>(3)</sup>, as mesofases termotrópicas podem ser distinguidas em três tipos diferentes: esmética, nemática e colestérica. Essa classificação foi baseada nas suas propriedades óticas, estruturais e termodinâmicas. Na Fig. 1.1, as letras (a) e (b) ilustram o alto ordenamento das moléculas de um sólido e a ausência de ordenamento no líquido isotrópico, respectivamente. A (c), (d) e (e) da mesma figura representam o estado intermediário, ilustrando as mesofases esmética, nemática e colestérica, respectivamente. As moléculas que compõem as mesofases são geralmente compridas e planas e os traços na Fig. 1.1 representam a orientação do maior eixo da molécula. Nestas mesofases, as moléculas apresentam movimentos translacionais, como no líquido isotrópico, mas mantêm uma certa ordem entre si. Nas mesofases termotrópicas esméticas, as moléculas são agrupadas em camadas por causa das fortes interações no final das moléculas. A alta viscosidade e a tensão superficial destas mesofases são conseqüências do alto grau de ordenamento das moléculas. Dependendo do arranjo molecular nas camadas é possível distinguir vários tipos de mesofases esméticas. As mesofases termotrópicas nemáticas apresentam uma certa ordem orientacional mas não posicional. Estas mesofases são oticamente uniaxiais e na presença de um campo magnético pode ocorrer a orientação homogênea do eixo uniaxial com respeito ao campo magnético. As mesofases colestéricas são um tipo de mesofases termotrópicas nemáticas, exceto que as colestéricas são compostas por moléculas oticamente ativas. A estrutura torcida e o sentido de rotação são induzidos pelas forças assimétricas entre as moléculas quirais.

Nas últimas décadas, com a descoberta de inúmeras aplicações e vantagens do uso de mesofases termotrópicas,

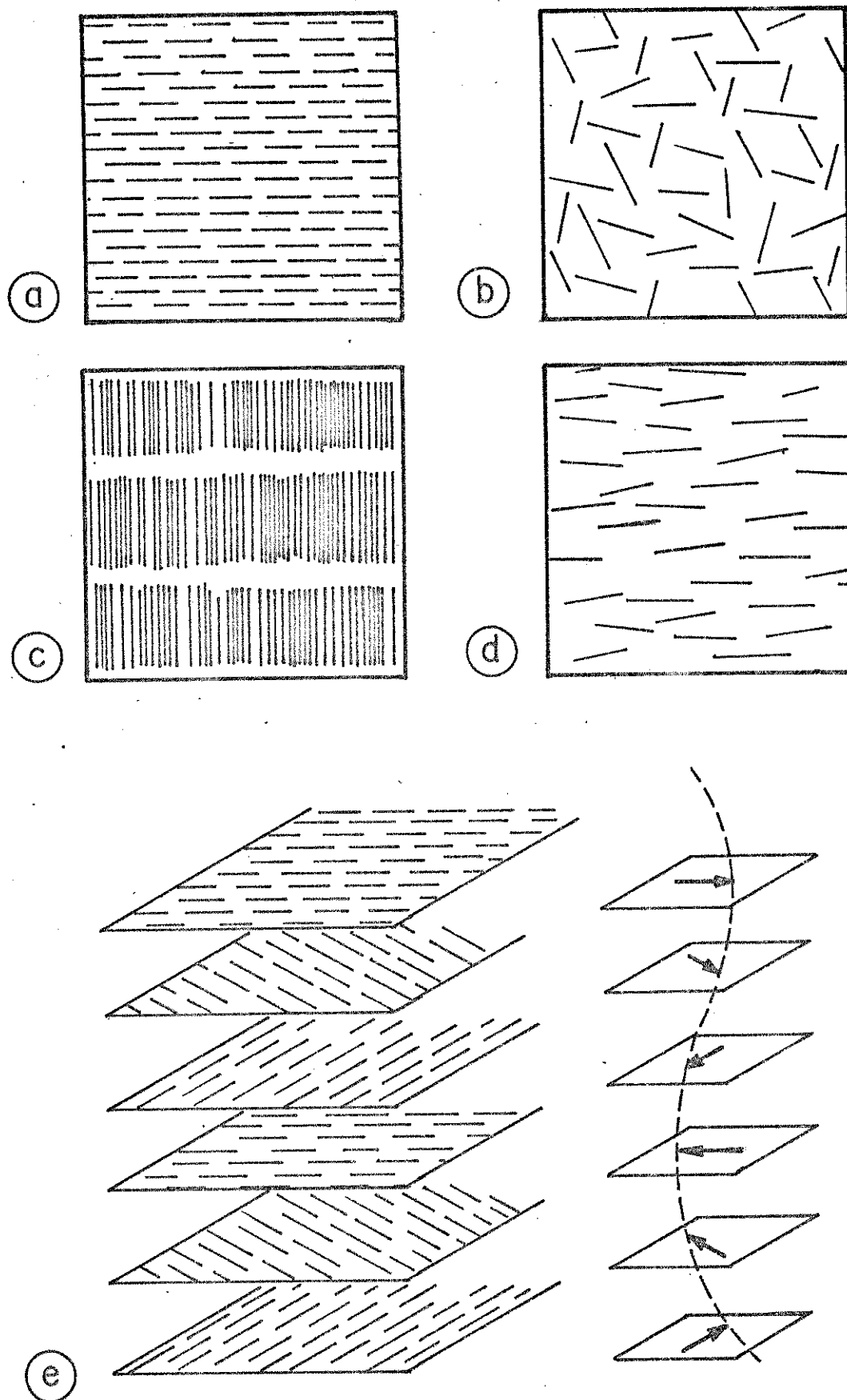


Fig.1.1. Representação da distribuição do maior eixo da molécula em: a) fase nematica. b) líquido isotrópico. c) mesofase. d) líquido isotrópico. e) fase nematica.

começou a surgir um grande interesse nos pesquisadores em conduzir seus conhecimentos do plano da física para o campo da tecnologia. Assim, as mesofases termotrópicas colestéricas podem ser usadas como sensíveis termômetros, uma vez que pequenas mudanças na temperatura resultam na mudança de sua cor . Por exemplo, elas são usadas como um meio importante de diagnosticar infecções e tumores, já que no local da infecção há um aumento do metabolismo e uma mudança da temperatura poderá ser detectada. Por sua vez, as mesofases termotrópicas nemáticas são utilizadas na área tecnológica para representar os números de relógios e calculadoras, criando também para os mesmos, possibilidades gráficas. Ultimamente, com o avanço da tecnologia, tornou-se possível a fabricação de TV branco e preto com imagens à base destas mesofases, como também o uso em microcomputadores. Uma outra importante aplicação foi a descoberta por Saupe e Englert<sup>(4)</sup>, em 1963, de que solutos dissolvidos em mesofases termotrópicas nemáticas podem apresentar espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) bem resolvidos. Uma vez que as moléculas dissolvidas em mesofase termotrópica nemática são parcialmente orientadas, as interações magnéticas diretas entre os spins nucleares da mesma molécula são observáveis e o espectro de RMN apresenta informações quantitativas sobre a estrutura e configuração das moléculas. O espectro de RMN de soluto parcialmente orientado também apresenta anisotropia do deslocamento químico e os acoplamentos spin-spin e no caso de núcleos com spin maior do que um meio, apresenta informações sobre o acoplamento quadrupolar.

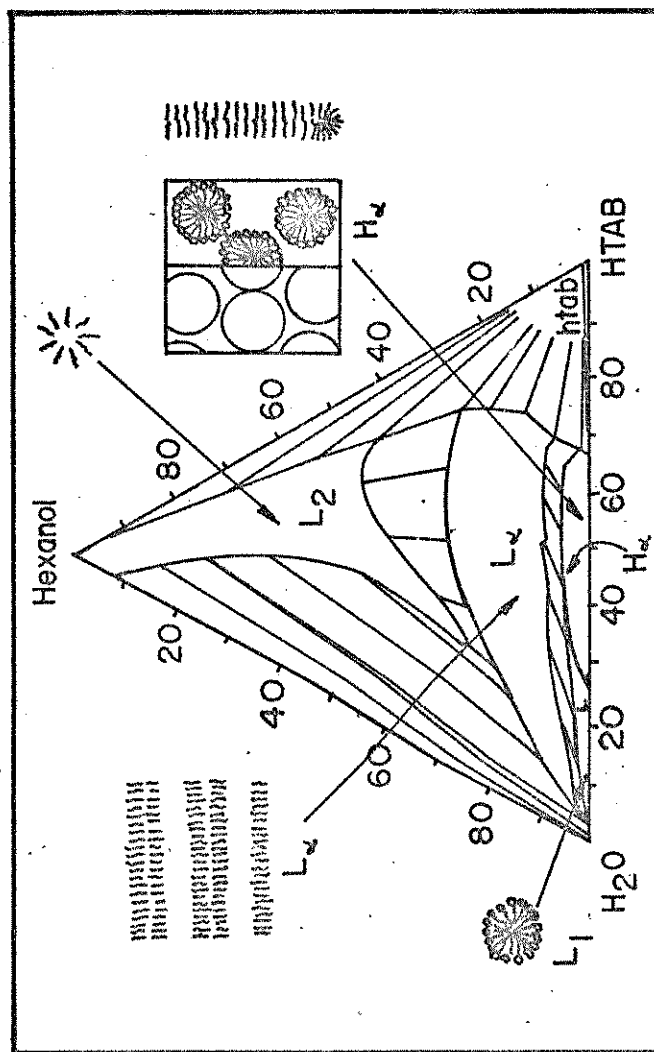
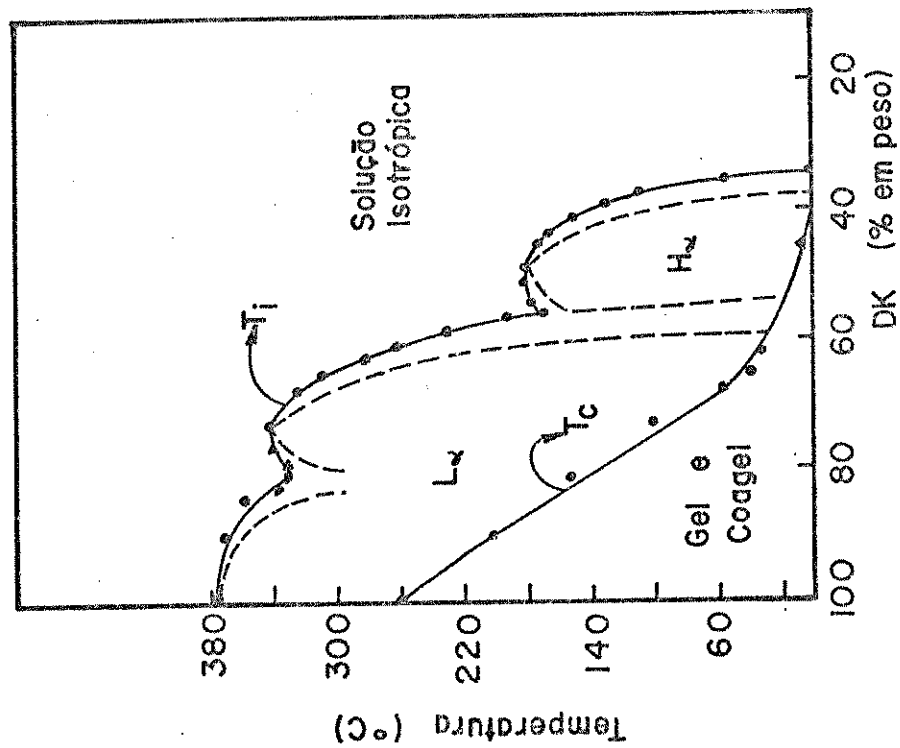


### 1.1.2. - Mesofases liotrópicas

As mesofases liotrópicas são líquidos anisotrópicos produzidos pela ação de um solvente. As mais comuns são soluções aquosas de uma substância tensoativa, tais como sabão, detergente e lipídeos que têm um componente hidrofóbico, usualmente uma cadeia hidrocarbônica e um grupo polar ou iônico. Em concentrações maiores do que a concentração micelar crítica (C.M.C.) , soluções destes tensoativos espontaneamente formam micelas, que são aglomerados de moléculas ou íons com um centro hidrofóbico, separando o solvente água por uma região interfacial polar ou uma dupla camada elétrica<sup>(5)</sup>. Em alta concentração, um arranjo de micelas não esféricas dá origem a um líquido com propriedade de anisotrópica.

As mesofases liotrópicas mais comuns são as lamelares e as hexagonais. A Fig. 1.2 apresenta o diagrama de fase típico de um sistema binário, composto por dodecanoato de potássio e água<sup>(6)</sup>. O diagrama mostra o aparecimento de regiões distintas com a variação da temperatura. Acima da  $T_1$ , surge uma solução isotrópica e abaixo da  $T_c$ , encontra-se as fases gel e coagel. Entre estas duas temperaturas localiza-se a mesofases lamelar, designada por  $L_\alpha$  e a mesofase hexagonal, designada por  $H_\alpha$  (segundo a nomenclatura seguida por Luzzati<sup>(7)</sup>). A Fig. 1.3 apresenta um exemplo de um diagrama de fase ternária, formada pelo brometo de hexadeciltrimetilamônio, água e hexanol<sup>(8,9)</sup> a 25 °C. O sistema contém duas fases com soluções isotrópicas, a aquosa ( $L_1$ ) e a hexanólica ( $L_2$ ) e duas fases liotrópicas, denominadas lamelares ( $L_\alpha$ ) e hexagonais ( $H_\alpha$ ).

A mesofase lamelar (Fig. 1.4) consiste em uma série



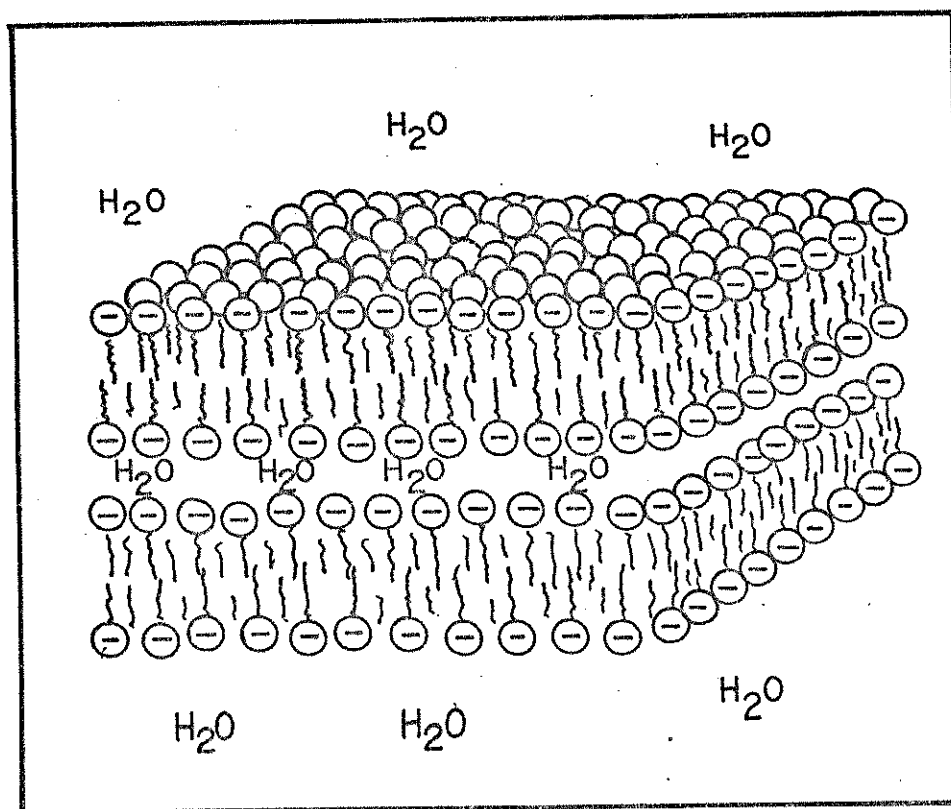
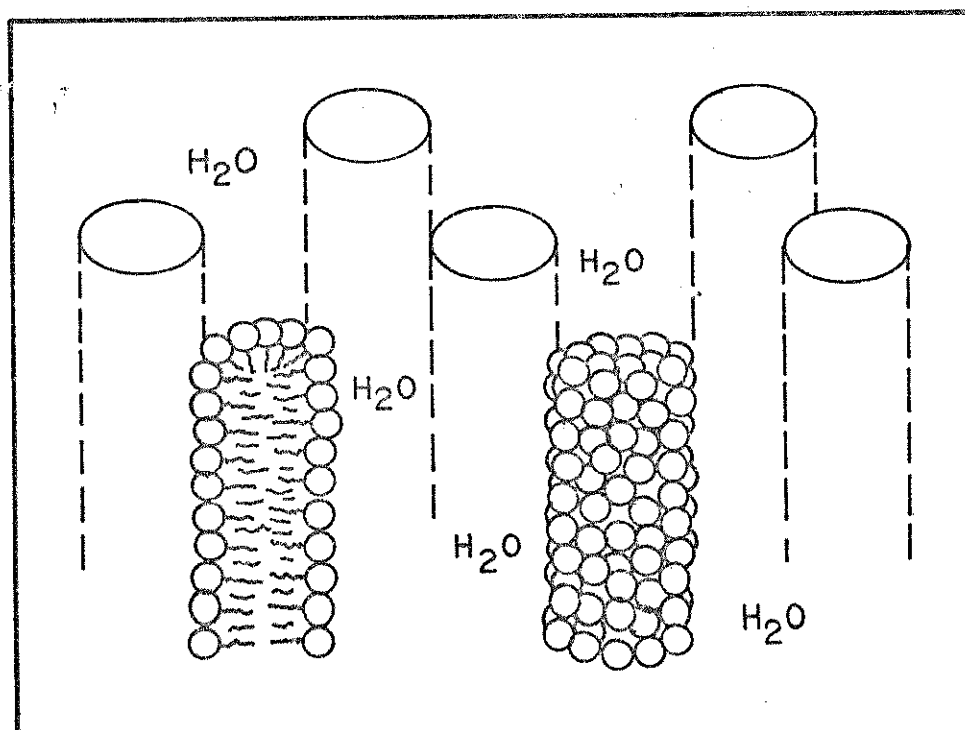


Fig. 1.4. Mesofase liotrópica lamelar.



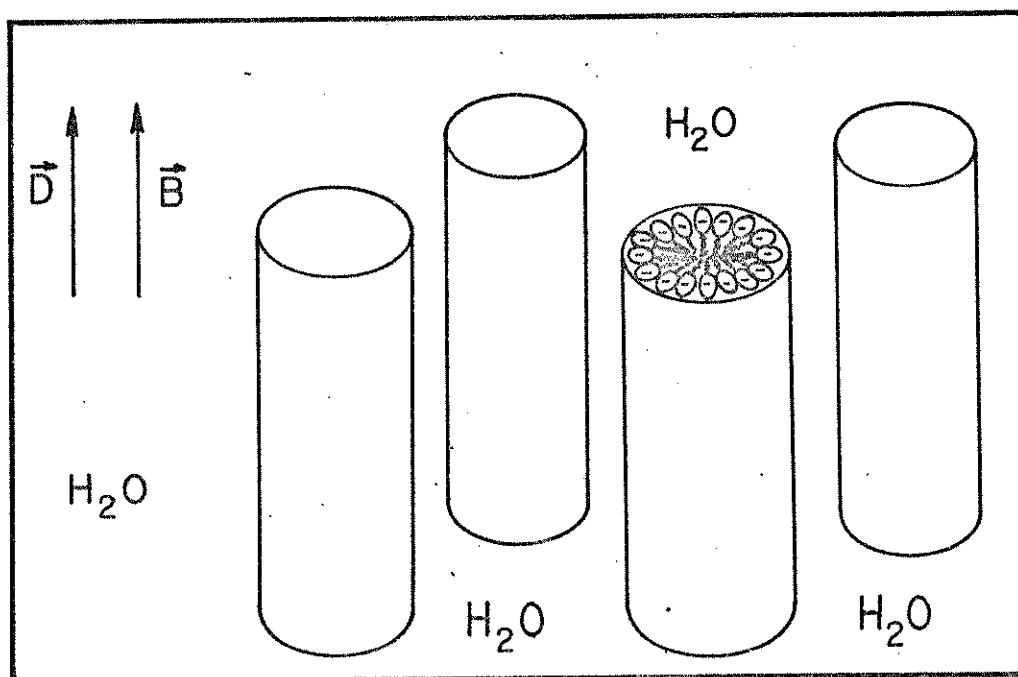


Fig. 1.6. Mesofase liotrópica nemática com anisotropia diamagnética positiva e micelas na forma de cilindro.

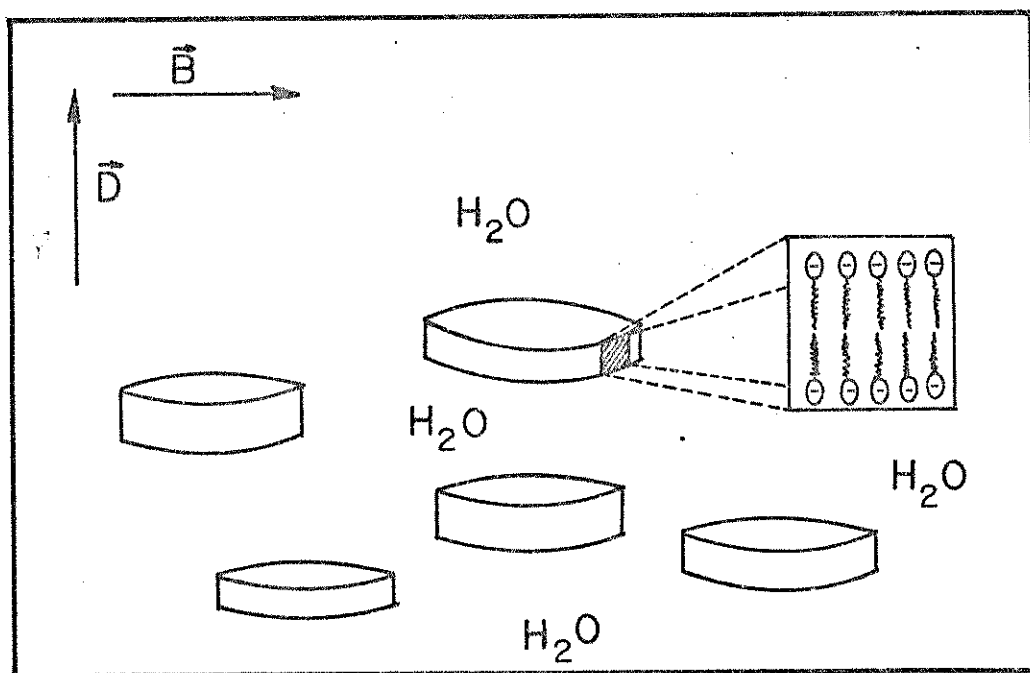


Fig. 1.7. Mesofase liotrópica nemática com anisotropia diamagnética negativa e micelas na forma de disco.

de bicamadas paralelas entre si e separadas pela água. A espessura da camada de água pode variar de 8 a mais de 100 Å, enquanto a espessura da camada do tensoativo é geralmente cerca de 10 a 30 % menor do que duas vezes o comprimento da cadeia estendida do tensoativo. A mesofase hexagonal (Fig. 1.5) consiste num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas compridas, distribuídas paralelamente entre si e separadas pela água. Os cilindros apresentam um diâmetro cerca de 10 a 30 % menor do que duas vezes o comprimento da cadeia estendida do tensoativo. A distância entre os cilindros adjacentes depende do conteúdo de água, mas pode variar de 8 a 50 Å.

Existem outros tipos de fases que não se encontram no sistema binário e ternário apresentados nas Fig. 1.2 e 1.3. Uma delas é a fase cúbica, que é conhecida por fase isotrópica viscosa. Nesta fase, o meio contínuo é a água e sua estrutura envolve empacotamento de arranjo cúbico (8, 10). Ocorre normalmente em composições entre as fases lamelares e hexagonais. Outra fase já caracterizada nos sistemas ternários é a hexagonal inversa (8), onde as cadeias do tensoativo e o terceiro componente ocupam os espaços entre os empacotamentos hexagonais cilíndricos de água. Na literatura também encontram-se algumas estruturas de fases que têm sido propostas por observações experimentais, mas que ainda não foram confirmadas. Entre elas estão as tetragonais e retangulares, na forma normal e inversa. Todavia, constatou-se que a fase tetragonal normal é formada pela dispersão da fase lamelar na solução micelar (11, 12). E uma explicação mais razoável para a tetragonal inversa, é a de que ela consiste de uma mistura de uma solução alcoólica com a fase lamelar, sendo difícil a separação desta mistura devido à alta viscosidade (13). A fase retangular ocorre também entre a fase lame-

lar e hexagonal. A estrutura proposta mais compatível com os dados de difração de raio-x é que ela consiste de cilindros com uma área transversa retangular paralelos entre si. O conteúdo de água é baixo, mas suficiente para assegurar uma camada contínua ao redor dos cilindros<sup>(8)</sup>. Esta fase tem sido descrita em vários sistemas binários, mas com intensivos estudos no sistema dodecanoato de potássio e água<sup>(13,14,15)</sup>.

Em 1967, Lawson e Flautt<sup>(16)</sup> prepararam pela primeira vez uma mesofase liotrópica que serviu de matriz de orientação para a determinação de estrutura molecular por RMN. A mesofase composta por decilsulfato de sódio, decanol e sulfato de sódio orienta-se espontânea e homogeneamente em campos magnéticos. Subseqüentemente, várias outras mesofases liotrópicas que se orientam em campos magnéticos foram descobertas, principalmente por Reeves e col.<sup>(17,18)</sup>. Assim foram identificados dois tipos destas mesofases, classificadas como Tipo I, que possuía anisotropia diamagnética positiva e Tipo II, que possuía anisotropia diamagnética negativa.

A anisotropia diamagnética é dada por  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ , onde  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  são, respectivamente, as susceptibilidades diamagnéticas nas direções paralela e perpendicular ao eixo ótico. Define-se por birrefringência o fenômeno de refração da luz incidente num cristal anisotrópico quando os raios ordinários e os extraordinários se propagam com velocidades diferentes. A direção em que estes raios se propagam com a mesma velocidade é conhecida como eixo ótico ou diretor<sup>(2,3)</sup>.

A estrutura da mesofase Tipo II foi determinada através de estudos de difração de raio-x a pequenos ângulos<sup>(19,</sup>

20), do sistema quaternário, decilsulfato de sódio, decanol, sulfato de sódio e água. A mesofase Tipo II é composta de micelas na forma de discos (plaquetas), separadas por um meio aquoso e orientadas paralelamente entre si, mas sem ordem posicional. A estrutura desta mesofase está representada na Fig. 1.7. Nela o diretor é a direção média dos eixos dos discos e a anisotropia diamagnética é negativa. Logo ela se orienta com o diretor perpendicular ao campo magnético.

A mesofase Tipo I é composta por micelas na forma de cilindro, separadas pela água e orientadas paralelamente entre si, mas sem ordem posicional. A estrutura desta mesofase está representada na Fig. 1.8. O diretor é a direção média dos eixos dos cilindros e a anisotropia diamagnética é positiva. Conseqüentemente orienta-se com o diretor paralelo ao campo magnético. A estrutura da mesofase Tipo I foi confirmada por estudos de difração de raio-x a pequenos ângulos<sup>(21,22)</sup>, no sistema dodecanoato de potássio, cloreto de potássio e água e no sistema decilsulfato de césio, nitrato de césio e água.

Por analogia às mesofases termotrópicas, estas mesofases Tipo I e Tipo II podem ser classificadas como mesofases nemáticas. Um exemplo interessante para ilustrar o comportamento dessas mesofases é o da mesofase ternária decilsulfato de sódio, decanol e água. Ela é do Tipo I mas uma pequena variação no sistema conduz a transição para a mesofase liotrópica Tipo II. Os estudos de RMN de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  e  $^2\text{D}$  indicaram que quando se substitui o íon sódio pelos íons césio, rubídio, potássio, amônio e etilamônio, ocorre a mudança da mesofase para Tipo II<sup>(23)</sup>. Os trabalhos feitos com a adição de eletrólito mostraram que este tem gran-

de efeito na mesofase de decilsulfato de sódio, decanol e água, convertendo-a de Tipo I para Tipo II a concentrações extremamente baixas<sup>(24)</sup>. Verificou-se também que a baixas temperaturas pode-se induzir a transição para Tipo II. No diagrama de fase do sistema ternário decilsulfato de sódio, decanol e água as fases isotrópicas, lamelar, hexagonal e retangular encontram-se ao redor das mesofases nemáticas Tipo I e II<sup>(25,26)</sup>, e conclui-se que deve existir um equilíbrio delicado entre as forças intermoleculares que determinam a forma das micelas.

Normalmente, o que se observa em vários sais de ácidos graxos e detergentes iônicos com cadeia de oito a quatorze carbonos é que eles formam mesofases liotrópicas nemáticas à temperatura ambiente. E geralmente mesofases com um tensoativo, eletrólito e água são do Tipo I e com a adição de um álcool de cadeia longa são transformados numa mesofase nemática Tipo II. Contudo, pode haver exceções a esta regra.

As mesofases nemáticas estão localizadas no diagrama de fase entre as fases hexagonais ou lamelares e a fase isotrópica<sup>(17)</sup>. Aparentemente uma pequena mudança de composição pode provocar grande diminuição das estruturas micelares da mesofase hexagonal ou lamelar, produzindo uma mesofase nemática caracterizada por micelas relativamente pequenas.

Existem também mesofases liotrópicas não aquosas. Alguns polipeptídeos, como o poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) que tem uma forma helicoidal, quando dissolvidos em solventes orgânicos<sup>(27,28,29,30)</sup> formam uma mesofase colestérica. No modelo proposto<sup>(31)</sup> para estas mesofases as moléculas se



arranjam em forma helicoidal, com os eixos da molécula dispostos paralelamente entre si, dentro de um plano, variando a ordem orientacional dos eixos de um plano a outro, formando assim um arranjo equivalente ao da mesofase termotrópica colestérica. Na presença de um campo magnético, as moléculas do PBLG são alinhadas na direção do campo e conseqüentemente a mesofase colestérica é convertida à mesofase liotrópica nemática. Os estudos indicaram também que quantidades equimoleculares do PBLG e seu enantiômero dão origem a uma mesofase liotrópica nemática<sup>(32)</sup>.

Mesofases aquosas também formam fases colestéricas quando o tensoativo ou um soluto é quiral. A primeira mesofase colestérica aquosa foi preparada pela adição do detergente oticamente ativo, 2-decilsulfato de sódio à mesofase decilsulfato de sódio, decanol, sulfato de sódio e água<sup>(33)</sup>. Outros exemplos de mesofases colestéricas induzidas são as preparadas pela adição de colesterol, ácido tartárico e sulfato de brucina à mesofase de cloreto de decilamônio<sup>(34)</sup>.

Em 1980, obteve-se pela primeira vez uma mesofase colestérica intrínseca a partir da mesofase formada por detergente oticamente ativo<sup>(35)</sup>. Os estudos iniciais nesta área indicaram que uma mistura racêmica dos detergentes oticamente ativos resulta numa mesofase liotrópica nemática Tipo II. A partir de então, várias outras mesofases colestéricas foram estudadas com micelas na forma de discos e na de cilindros<sup>(36,37,38,39)</sup>. Todavia, até agora não está bem claro o mecanismo que produz a colestericidade nestas mesofases. Um modelo baseado numa distorção de micelas e um outro baseado numa distribuição assimétrica de cargas na interface da micela foram sugeridos para explicar este fenômeno<sup>(34,36)</sup>.

As mesofases liotrópicas também apresentam grande importância para o meio científico . Elas foram bem estudadas através de diagramas de fases em sistemas de sabão e água por volta de 1930. No entanto, o interesse por estas mesofases só ressurgiu com o avanço de algumas técnicas, tais como, a difração de raio-x , a microscopia ótica e a ressonância magnética nuclear.

A descoberta de que as mesofases liotrópicas existem abundantemente na natureza, particularmente em sistemas vivos, acarretou interesse na área biológica . O uso destas mesofases como modelo de membrana biológica tem sido largamente difundido. A fase lipídeo-água serve como um bom modelo para estudos de algumas propriedades da membrana, desde que, ambas apresentam estrutura de bicamadas.

Na área da química, as mesofases liotrópicas ampliaram os estudos da química dos colóides e superfícies.

## 1.2. - ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA DE MESOFASES

De acordo com a equação clássica eletromagnética, a indução magnética ( $\vec{B}$ ) numa substância e o campo magnético aplicado ( $\vec{H}$ ) relacionam-se da seguinte forma<sup>(40)</sup> :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

onde  $\vec{M}$  é a magnetização induzida por unidade de volume e é definido por :

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

e  $\chi$  é a susceptibilidade por unidade de volume.

Assim, como a susceptibilidade é negativa para substâncias diamagnética, a magnetização induzida interage em sentido oposto ao campo magnético aplicado.

Em mesofase uniaxiais, a susceptibilidade diamagnética( $\chi$ ), difere ao longo do eixo principal(eixo ótico ou diretor) e ao longo dos eixos perpendiculares. Na presença de um campo magnético, isto resulta em um torque que tende a orientar o eixo com maior susceptibilidade paralelamente ao campo magnético. A energia magnética para estes líquidos uniaxiais por unidade de volume é dada por<sup>(41,42)</sup>:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \left\{ \frac{V}{2} \chi \vec{B} - \Delta\chi (\vec{D} \cdot \vec{B})^2 \right\} \\ &= \left\{ \frac{V}{2} \chi \vec{B} - \Delta\chi (|\vec{D}| |\vec{B}| \cos\Omega)^2 \right\} \end{aligned}$$

Logo, para mesofases uniaxiais a configuração de energia mínima é dada com o diretor perpendicular ao campo magnético quando a anisotropia diamagnética tem valor negativo, e com o diretor paralelo quando a anisotropia diamagnética tem valor positivo. Essa configuração estável é obtida pela ação do campo magnético, o qual produz um torque magnético,  $F_m$ , dado por<sup>(43)</sup>:

$$F_m = -1/2 (\Delta\chi \vec{B}^2 \sin 2\Omega) \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde  $\Omega$  é o ângulo entre o diretor( $\vec{D}$ ) e o campo magnético( $\vec{B}$ ).

Quando o torque magnético é suficiente para superar as forças viscosas, a mesofase orienta-se homogeneamente no campo magnético. Verifica-se a interação entre estas forças numa mesofase com anisotropia diamagnética positiva (que tende a se orientar paralelamente ao campo magnético) quando a amostra é girada na presença do campo magnético. Se a velocidade de rotação é abaixo de um valor crítico, o torque magnético e as forças viscosas equilibram-se e a amostra se orienta homogeneamente mas com um ângulo entre o diretor e o campo magnético. Este ângulo é dado por :

$$\lambda_1 \omega = -1/2 (\Delta \chi \vec{B}^2 \sin 2\Omega) \quad \text{Eq. 1.2}$$

onde  $\omega$  é a velocidade angular e  $\lambda_1$  é o coeficiente de viscosidade de torção tomado como negativo. A velocidade crítica  $\omega_c = -\Delta \chi \vec{B}^2 / 2\lambda_1$  é obtida quando  $\Omega$  alcança o valor máximo de  $45^\circ$ . Para velocidades maiores do que o valor crítico, uma análise teórica baseada no modelo da teoria contínua de mesofases nemáticas prevê que, com o movimento de rotação do tubo de RMN, os diretores girariam homogeneamente no plano paralelo ao campo e perpendicular ao eixo do tubo<sup>(43)</sup>. Todavia, observou-se experimentalmente que os diretores perdem a homogeneidade e se distribuem em todas as direções do plano paralelo ao campo e perpendicular ao eixo do tubo. Essa diferença é observada por que a teoria não inclui interação entre a mesofase e a superfície do tubo.

Essa técnica de rotação da amostra pode ser utilizada para estudos de mesofases termotrópicas nemáticas. Porém para as mesofases liotrópicas nemática com anisotropia

diamagnética positiva, como a velocidade de orientação é bastante lenta, torna-se possível observar a reorientação coletiva dos diretores com o tempo. Assim, inicialmente a amostra é deixada no ímã para uma completa orientação para lela ao campo magnético e em seguida a amostra é girada com um ângulo fixo. A variação dos diretores com o campo magnético pode ser obtida como função do tempo, integrando-se a Eq. 1.2 de modo que<sup>(44)</sup> :

$$\ln \tan \Omega = kt + \ln \tan \Omega_0$$

onde  $\Omega_0$  é o ângulo inicial dos diretores com o campo magnético.

$$k = -\Delta\chi B^2 / \lambda_1 ,$$

t é o tempo.

A razão  $\Delta\chi/\lambda_1$  para mesofases liotrópicas é duas ordens de magnitude menor do que os valores observados para mesofases termotrópicas<sup>(44)</sup>. Esta diferença é devida em parte à menor anisotropia diamagnética que se espera para as mesofases liotrópicas, e predominantemente à sua maior viscosidade.

A anisotropia diamagnética macroscópica de uma mesofase é uma consequência das contribuições das anisotropias diamagnéticas moleculares dos componentes parcialmente orientados. Em mesofases compostas por substâncias tensoativas que contêm cadeias hidrocarbônicas, a anisotropia diamagnética surge provavelmente da contribuição da anisotropia diamagnética molecular das cadeias dos tensoativos que estão orientados, em média, perpendicular à interface da micela. A susceptibilidade diamagnética molecular das cadeias hidrocarbônicas é maior na direção paralela ao eixo da

cadeia estendida<sup>(45)</sup>, portanto, nas mesofases uniformemente orientadas as cadeias dentro das micelas estão perpendiculares ao campo magnético. Os outros componentes da mesofase, a água e o eletrólito, apresentam uma anisotropia diamagnética pequena, e também um baixo grau de orientação, portanto não apresentam uma grande contribuição à anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase. Logo, para micelas com estrutura na forma de cilindro, os diretores orientam-se paralelos ao campo e nas micelas com estrutura na forma de disco os diretores orientam-se perpendiculares ao campo magnético.

### 1.3. - DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS ANISOTRÓPICOS DA RMN

No espectro de RMN de uma molécula com alto grau de ordenamento(sólido), o efeito predominante é devido às interações dipolares( $D_{ij}$ ) entre os spins nucleares. Para sistemas isotrópicos(líquido)<sup>(46,47)</sup>, onde as moléculas realizam movimentos livres de translação e rotação, as interações dipolares tornam-se nulas e o espectro é definido em termos dos acoplamentos indiretos( $J_{ij}$ ) e dos deslocamentos químicos (constantes de blindagem). Em sistemas anisotrópicos, onde as moléculas são orientadas ou parcialmente orientadas, o espectro de RMN<sup>(48,49,50)</sup> é definido em termos do tensor de blindagem do núcleo( $\sigma_i$ ) e do tensor( $D_{ij}+J_{ij}$ ) que representa os acoplamentos entre os spins  $I_i^i$  e  $I_j^j$  dos núcleos  $i$  e  $j$ . O Hamiltoniano de spin é descrito como segue:

$$\hat{H} = -(2\pi)^{-1} B_z \sum_i I_i^z (I_i^z - \sigma_i^z I_i^z) + \sum_{i>j} (D_{\alpha\beta}^{ij} + J_{\alpha\beta}^{ij}) I_{\alpha}^i I_{\beta}^j$$

Eq. 1.3

A equação é definida em unidades de frequência(Hz) ,  $B_z$  é a indução magnética e  $\sigma_i$  é a razão magnetogírica do núcleo  $i$  . Cada termo da equação será ligeiramente discutido a seguir .

### 1.3.1. - Tensores de blindagem e de acoplamento indireto

Todos os parâmetros da RMN apresentam propriedades tensoriais . O tensor de blindagem( $\sigma_i$ ) e o de acoplamento indireto( $J_{ij}$ ) são representados por tensores de segunda ordem como :

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

$$J_{ij} = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix}.$$

No sistema de coordenadas principais, o tensor torna-se diagonal e o valor médio observado em soluções isotrópicas será dada por um terço do traço.

$$\sigma^{iso} = 1/3(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

$$J^{iso} = 1/3(J_{xx} + J_{yy} + J_{zz})$$

onde  $x, y, z$  são os eixos de um sistemas de coordenadas principais fixas na molécula.

Para o caso de moléculas parcialmente orientadas há uma contribuição anisotrópica a estes parâmetros isotrópicos dada por (48,51) :

$$\sigma^{aniso} = 2/3 \left( \sum_{p,q} S_{pq} \sigma_{pq} \right)$$

$$J^{aniso} = 2/3 \left( \sum_{p,q} S_{pq} J_{pq} \right)$$

onde  $p, q = x, y, z$ .

$$S_{pq} = 1/2 \langle 3 \cos \theta_p \cos \theta_q - \delta_{pq} \rangle$$

$\theta_{pq}$  é o ângulo entre o eixo e o campo magnético.

Portanto, a expressão completa de  $\sigma_i$  e de  $J_{ij}$  em meio anisotrópico é :

$$\sigma_i = \sigma_i^{aniso} + \sigma_i^{iso}$$

$$J_{ij} = J_{ij}^{aniso} + J_{ij}^{iso}$$

Cálculos teóricos e estudos experimentais indicam que  $J^{aniso} = 0$  para acoplamentos entre prótons (52,53)

Com base na teoria da perturbação, pode-se concluir que só termos do Hamiltoniano que não comutam com a componente do spin total na direção do campo magnético ( $\vec{B}_z$ ), definido como a direção  $Z$ , podem ser negligenciados. Assim, somente os operadores  $I_z^i I_z^j$ ,  $I_i^+ I_j^-$ ,  $I_i^- I_j^+$  comutam com o  $I_z$  e o termo



do Hamiltoniano com a contribuição de  $J_{ij}$  é :

$$\hat{H}_j = \sum_{i < j} \left\{ J_{ij} \{ I_z^i I_z^j + 1/2 (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) \} \right\} \quad \text{Eq. 1.4}$$

onde  $I_i^+$  e  $I_j^-$  são os operadores de escada.

### 1.3.2. - Acoplamento dipolar

O acoplamento dipolar ( $D_{ij}$ ) entre dois spins é definido como :

$$D_{ij} = \frac{-h\gamma_i\gamma_j}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \left\langle \frac{(3\cos^2\theta_{ij} - 1)}{r_{ij}^3} \right\rangle \quad \text{Eq. 1.5}$$

onde  $h$  é a constante de Planck ,

$\gamma_i$  é a razão magnetogírica do núcleo  $i$  ,

$r_{ij}$  é a distância internuclear entre o núcleo  $i$  e  $j$  ,

$\theta_{ij}$  é o ângulo entre o eixo dos núcleos  $i$  e  $j$  e o campo magnético ,

$\langle \rangle$  é a média da quantidade representada .

O acoplamento dipolar nem sempre pode ser separado no grau de ordem,  $S_{ij} = 1/2 \langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle$ . e no fator geométrico  $\langle r_{ij}^{-3} \rangle$ . No entanto, se  $i$  e  $j$  pertencem à mesma molécula rígida,  $r_{ij}$  é independente de  $\theta_{ij}$  (54,55)

$$D_{ij} = \frac{-h\gamma_i\gamma_j}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{r_{ij}^3} \cdot S_{ij} \quad \text{Eq. 1.6}$$

onde  $S_{ij} = 1/2 \langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle$  que é conhecido como o grau de ordem do eixo internuclear  $i$  e  $j$ . Em soluções isotrópicas, onde todas as orientações têm as mesmas probabilidades e o movimento das moléculas do soluto é suficientemente rápido, a média de todas as interações dipolares é nula. Já para as soluções anisotrópicas onde as moléculas do soluto apresentam orientações parciais, o valor de  $S_{ij}$  não será nulo e no espectro aparecerá a contribuição de  $D_{ij}$ . O termo do Hamiltoniano com a contribuição em  $D_{ij}$  será :

$$\hat{H}_D = \sum_{i < j} \left\{ D_{ij} \left\{ I_z^i I_z^j - 1/4 (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) \right\} \right\} \quad \text{Eq. 1.7}$$

### 1.3.3. - Grau de ordem

A orientação parcial, ou seja, a rotação anisotrópica da molécula rígida é descrita por uma matriz simétrica de segunda ordem com o traço igual a zero ( $S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$ ) que é denominada matriz de ordem<sup>(55)</sup>. Essa matriz  $\tilde{S}$  é descrita por cinco elementos independentes e pode ser definida por :

$$S_{pq} = 1/2 \langle 3\cos\theta_p \cos\theta_q - \delta_{pq} \rangle \quad \text{Eq. 1.8}$$

onde  $p, q = x, y, z$  do sistema de coordenada fixas na molécula,  $\theta_x, \theta_y, \theta_z$  são os ângulos entre as coordenadas fixas na molécula e o campo magnético,

$$\delta_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{quando } p=q \\ 0 & \text{" } p \neq q \end{cases}$$

Já que a orientação é simétrica com respeito ao diretor, a matriz de ordem (Eq. 1.8) pode ser resolvida em termos do ângulo entre o diretor da mesofase e o campo magnético, tal que<sup>(56)</sup> :

$$S_{pq} = S'_{pq} \cdot 1/2 (3\cos^2 \Omega - 1) \quad \text{Eq. 1.9}$$

onde  $S'_{pq} = 1/2 \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle$   
 $\theta_{ij}$  é o ângulo entre o eixo dos núcleos  $ij$  e o diretor,  
 $\Omega$  é o ângulo entre o diretor e o campo magnético.

A relação entre o grau de ordem de um eixo intramolecular  $S_{ij}$  e os elementos da matriz  $S_{pq}$  é :

$$S_{ij} = \sum_{p,q} \cos \alpha_{ij}^p \cos \alpha_{ij}^q S_{pq}$$

Dependendo da simetria da molécula, a matriz de ordem tem de um a cinco elementos independentes.

#### 1.3.4. - Interação quadrupolar

Se na molécula existem núcleos com spins  $I > 1$ , então há um termo adicional no Hamiltoniano que é a interação quadrupolar. Esta surge da interação entre o momento quadrupolar do núcleo com o gradiente do campo elétrico. No caso de um gradiente com simetria axial(cilíndrica) e quando a interação Zeeman é muito maior do que a interação quadrupolar, a transição no espectro de RMN do spin com  $I > 1/2$  é desdobrada em  $2I$  transições com separação :

$$\Delta v = \frac{3Q}{2I(2I-1)} S_{zz}$$

onde  $Q$  é a constante de acoplamento quadrupolar ,

$S_{zz}$  é o grau de ordem do eixo principal do gradiente do campo elétrico.

Para sistemas isotrópico o  $S_{zz} = 1/2 \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle$  , adquire um valor médio zero e portanto as  $2I$  transições possuem a mesma energia (degenerados) e no espectro aparece apenas um singlete. O termo do Hamiltoniano que contém a interação quadrupolar é :

$$\hat{H}_Q = \frac{Q_i}{4I_i(I_i+1)} [3I_z^i - I_i + 1] \quad \text{Eq.1.10}$$

Combinando as Eq. 1.4, 1.7, 1.10, obtêm-se o Hamiltoniano total dado em unidade de frequência(Hz), como :

$$\begin{aligned} \hat{H}_T = & -(2\pi)^{-1} B_z \sum_i \gamma_i I_z^i (1-\sigma_i) + \sum_{i>j} (J_{ij} + 2D_{ij}) (I_z^i I_z^j) + \\ & + (1/2) (J_{ij} - 2D_{ij}) (I_{ij}^+ I_{ij}^- + I_{ij}^- I_{ij}^+) + \\ & + \sum_i Q_i / 4I_i (I_i + 1) \{ 3I_z^i - I_i (I_i + 1) \} \end{aligned}$$

Eq. 1.11

#### 1.4 - OBJETIVO

Este trabalho realiza um estudo das contribuições moleculares à anisotropia diamagnética da mesofase liotrópica. Em contraste à situação da mesofase termotrópicas onde há várias determinações da anisotropia diamagnética e da anisotropia diamagnética molecular têm-se poucas informações quantitativas sobre a anisotropia diamagnéticas da mesofase liotrópica. Todavia, pode-se identificar qualitativamente<sup>(57)</sup> a contribuição principal à anisotropia diamagnética em termos da estrutura das micelas que compõem a mesofase, do estudo de cadeias hidrocarbônicas dentro da micela e do sinal da anisotropia diamagnética molecular destas cadeias.

Estudos anteriores desenvolvidos neste laboratório mostraram que a presença de compostos aromáticos, que apresentam uma anisotropia diamagnética molecular grande, têm uma contribuição significativa à anisotropia diamagnética macroscópica. Através destes estudos, constatou-se que as mesofases do Tipo I e Tipo II preparadas com o brometo de tetradeciltrimetilamônio invertem o sinal da anisotropia diamagnética quando o íon benzenosulfonato apresentava-se em alta concentração. Este efeito foi observado no mesmo sistema usando-se microscopia polarizada<sup>(58)</sup>. Ao mesmo tempo, as pesquisas feitas com o heptiloxibenzoato de potássio em mesofases liotrópicas indicaram a inversão do sinal da anisotropia diamagnética<sup>(59)</sup> e só posteriormente é que se prepararam mesofases nemáticas contendo como substância tensoativa o heptiloxibenzoato de potássio<sup>(60)</sup>. Além disso, em outro estudo desenvolvido com as mesofases liotrópicas, compostas por tensoativos perfluorados, comparou-se com as propriedades anisotrópicas das cadeias hidrocarbônicas do polimetileno, e conclui-se que elas apresentam anisotropia diamagnética opostas<sup>(61)</sup>.

Assim, com base nestas observações, resolveu-se fazer um estudo mais detalhado, que teve como objetivo principal estudar a contribuição do íon benzenosulfonato quando incorporado em mesofases liotrópicas nemáticas. Este estudo foi efetuado fundamentando-se nos seguintes pontos básicos:

- 1) Encontrar mesofases nemáticas com micelas na forma de cilindro e de disco que suportem o íon benzenosulfonato.
- 2) Estudar o efeito da introdução do íon benzenosulfonato na anisotropia diamagnética macroscópica.
- 3) Encontrar a concentração do íon benzenosulfonato necessária para inverter o sinal da anisotropia diamagnética.
- 4) Estudar o efeito da introdução do íon benzenosulfonato na estrutura das micelas de cilindro e de disco.
- 5) Estudar a orientação e localização do íon benzenosulfonato em mesofases liotrópicas nemáticas.
- 6) Determinar a estrutura do íon benzenosulfonato.

## CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. - MATERIAIS

#### Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTAB)

Recristalizou-se o brometo de hexadeciltrimetilamônio da marca Baker, grau Técnico e o da marca Carlo Erba p.a., usando-se uma mistura de etanol absoluto e acetato de etila, e em seguida secou-se numa estufa a 110°C. Os sais recristalizados apresentam as seguintes características físicas: cor branca, com cristais de tamanho grande, em forma de plaquetas. O ponto de fusão do HTAB da marca Carlo Erba foi de  $247,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ , com a decomposição iniciando-se a 225°C. O valor indicado pelo catálogo da Carlo Erba é de  $250,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$  (com decomposição). O ponto de fusão do HTBA, da marca Baker foi de  $213,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$  com a decomposição iniciando-se a 190°C. O valor encontrado na literatura <sup>(62)</sup> é de  $241 \pm 4^\circ\text{C}$ .

No início do trabalho, prepararam-se as mesofases com HTAB da Baker, mas com o decorrer do tempo substituiu-se pelo HTAB da Carlo Erba. Contudo, não foi possível reproduzir com o HTAB da Carlo Erba as mesmas mesofases preparadas com o HTAB da Baker, e então, iniciou-se uma análise destes dois detergentes.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do HTAB em  $\text{CDCl}_3$  apresentam os seguintes valores de deslocamentos químicos:

|                      |               |                    |                |                |                                         |
|----------------------|---------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|
|                      | $\text{CH}_3$ | $-(\text{CH}_2)_n$ | $-\text{CH}_2$ | $-\text{CH}_2$ | $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ |
| $\delta(\text{TMS})$ | 1,07          | 1,48               | 1,92           | 3,84           | 3,68                                    |

onde,  $n$  é o número de grupos metilênicos não resolvidos.

Fez-se a integração e calculou-se o valor de  $n$ , usando-se como base a relação entre a área dos onze prótons do grupo  $\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$  com a área do grupo  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ .

Registraram-se quatro espectros do HTAB da marca Baker e dois da marca Carlo Erba. A análise indicou que o HTAB de Baker tem em média  $14,2 \pm 0,4$  carbonos na cadeia hidrocarbônica e o HTAB de Carlo Erba tem em média  $16,2 \pm 0,4$  carbonos na cadeia hidrocarbônica.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  totalmente desacoplado, com supressão do efeito Overhauser nuclear foram registrados com largura de  $2500 \text{ H}_z$  e apresentaram os seguintes valores de deslocamentos químicos:

|                      |               |                |                |                    |                |                |                |                                         |
|----------------------|---------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|
|                      | $\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2$ | $-\text{CH}_2$ | $-(\text{CH}_2)_n$ | $-\text{CH}_2$ | $-\text{CH}_2$ | $-\text{CH}_2$ | $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ |
| $\delta(\text{TMS})$ | 13,28         | 21,75          | 30,96          | 28,70              | 22,32          | 25,30          | 65,78          | 52,44                                   |

As atribuições dos picos estão em concordância com os da literatura <sup>(63)</sup>. Fez-se a integração e calculou-se o valor de  $n$  usando-se como base a relação entre a área média dos carbonos resolvidos com a área do grupo  $(\text{CH}_2)_n$ . Registraram-se dois espectros de HTAB de Baker e um de Carlo Erba. Pela análise, observou-se que o HTAB de Baker apresenta em média  $13,9 \pm 0,4$  carbonos na cadeia hidrocarbônica.



ca, e o de Carlo Erba  $16,2 \pm 0,5$  .

Contudo, a espectroscopia de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sô indica um valor médio de cadeias e não a presença de homólogos. Para resolver esta dúvida, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa. Inicialmente submeteu-se o brometo de alquiltrimetilamônio a uma reação de degradação de Hoffmann<sup>(64)</sup>, obtendo-se como produtos 1-alceno, trimetilamina e água, sendo estes dois últimos eliminados durante a reação. Os espectros de infravermelho e os de RMN do produto, constataam uma boa concordância com os espectros de 1-alceno de cadeias longas.

O aparelho utilizado para a análise do 1-alceno por cromatografia gasosa foi o Varian-Finnigan, série 9.500, modelo 9505 com detector de ionização em chama. Usou-se uma coluna de 1,5 de comprimento com 2 mm de diâmetro interno. Operou-se com uma temperatura de 155°C, com uma temperatura de injeção de 150°C e uma temperatura de detecção de 250°C. O gás de arraste foi o nitrogênio e a quantidade da amostra injetada foi de aproximadamente 0,2 ml de uma solução em hexano. No empacotamento da coluna, usou-se o OV-17 1,5% + Qf 1,95% (fase líquida) sobre gás chrom W 80/100 mesh (fase estacionária) .

Registraram-se seis cromatogramas, um do 1-alceno (Carlo Erba), um de 1-alceno (Baker) e um da mistura das duas marcas, cada qual com as suas respectivas ampliações. O resultado da análise de 1-alceno (Carlo Erba), (Fig.2.1.a) indica, pela altura dos picos, que um componente principal constitui cerca de 99,5% da amostra (pico 2) e um outro componente constitui cerca de 0,5 % (pico 1) (observa-se me-

lhor este pico no cromatograma ampliado, Fig. 2.1.b). A segunda análise, feita com o 1 - alceno (Baker), indica pelo cromatograma da Fig. 2.2.a. que um componente constitui aproximadamente 100% da amostra (pico 1'). Aumentando-se a amplitude dos picos, pode-se notar os outros componentes que constituem-se bem menos de 0,5% (Fig. 2.2.b. , picos 2'.3'.4'.5'). Fez-se a terceira análise com uma mistura das duas amostras. Comparando-se os cromatogramas, observou-se que no cromatograma da mistura, o pico 1" tem um tempo de retenção igual ao do componente principal (pico 1') no cromatograma da amostra de Baker e igual ao componente que constitui 0,5% (pico 1) no cromatograma da amostra de Carlo Erba. Foi visto também que o pico 2" (cromatograma da mistura) tem o mesmo tempo de retenção do componente principal da amostra de Carlo Erba (pico 2) e o mesmo tempo de retenção de um dos componentes que constitui bem menos de 0,5% na amostra de Baker (pico 2').

Juntando-se os resultados de RMN com o da cromatografia gasosa, pode-se concluir que o HTAB de Carlo Erba é 99,5% do brometo de hexadeciltrimetilamônio com cerca de 0,5% de brometo de tetradeciltrimetilamônio.

Da mesma maneira, pode-se concluir que o HTAB da marca Baker é na verdade o brometo de tetradeciltrimetilamônio com homólogos de peso molecular maior, que constituem menos de 0,5%. Logo as duas marcas não possuem o mesmo comprimento de cadeias hidrocarbônicas e de agora em diante, o detergente da marca Baker será especificado como o tetradeciltrimetilamônio (TTAB) e o da marca Carlo Erba de hexadeciltrimetilamônio (HTAB), como indicado pelo fabricante. Esse problema também já foi notado por um grupo de pesquisadores da USP <sup>(65)</sup>, com o detergente da marca

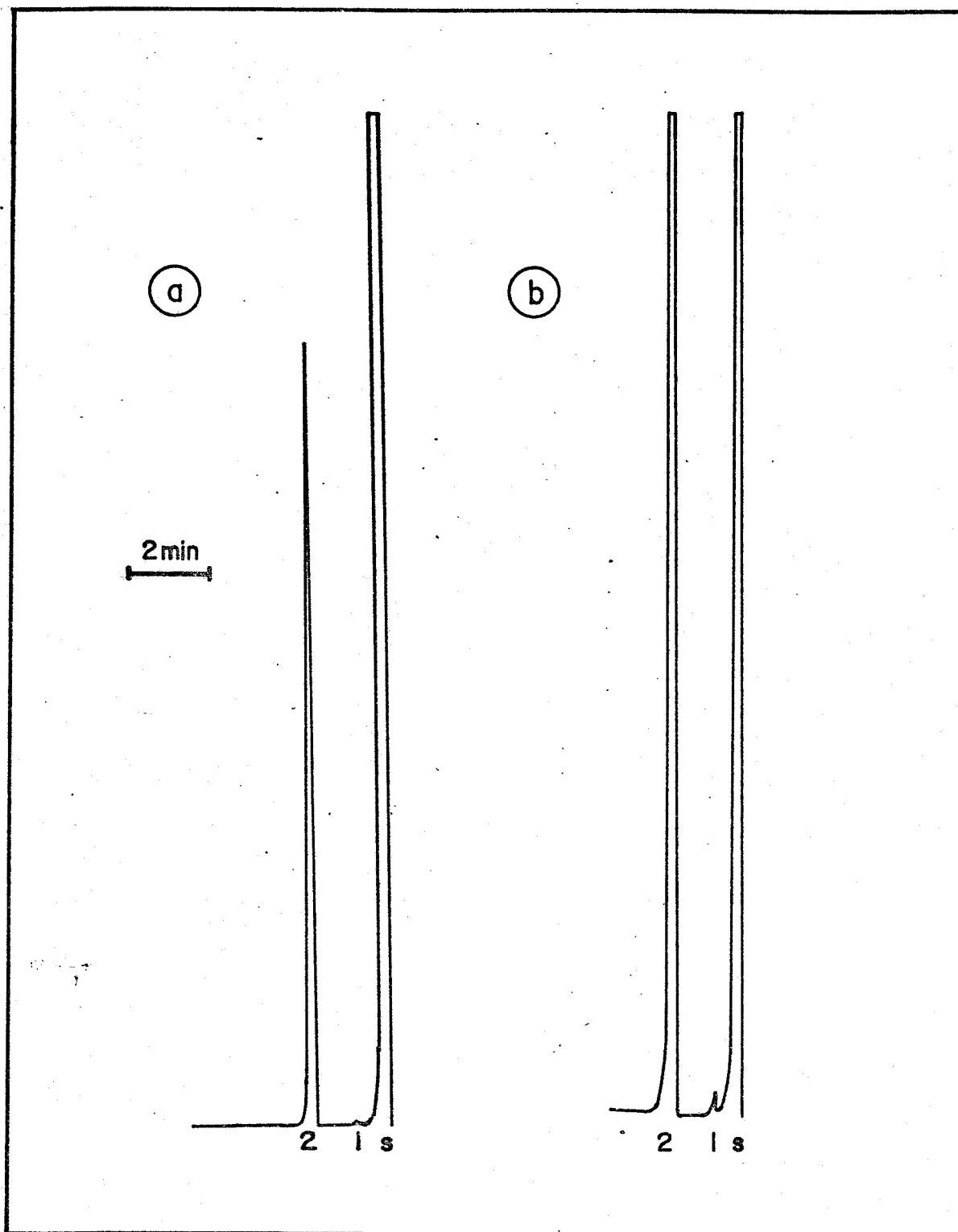


Fig. 2.1 . Espectro de cromatografia gasosa dos produtos da degradação de Hoffmann da marca Carlo Erba : a) espectro normal; b) espectro ampliado. O pico do solvente é indicado pela letra 's' .

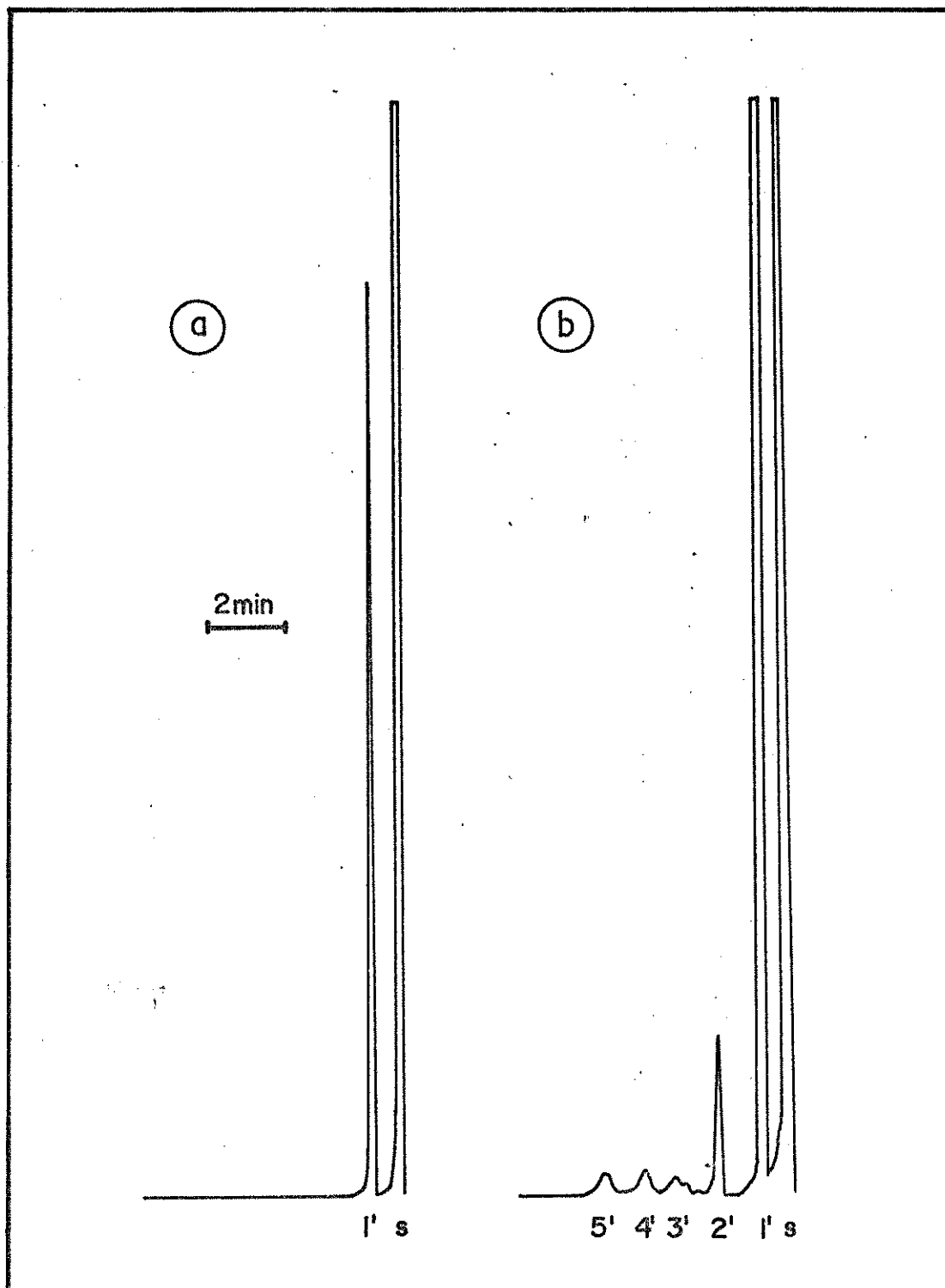


Fig.2.2 . Espectro de cromatografia gasosa dos produtos da degradação de Hoffmann da marca Baker. : a) espectro normal, b) espectro ampliado. O pico do solvente é indicado pela letra 's' .

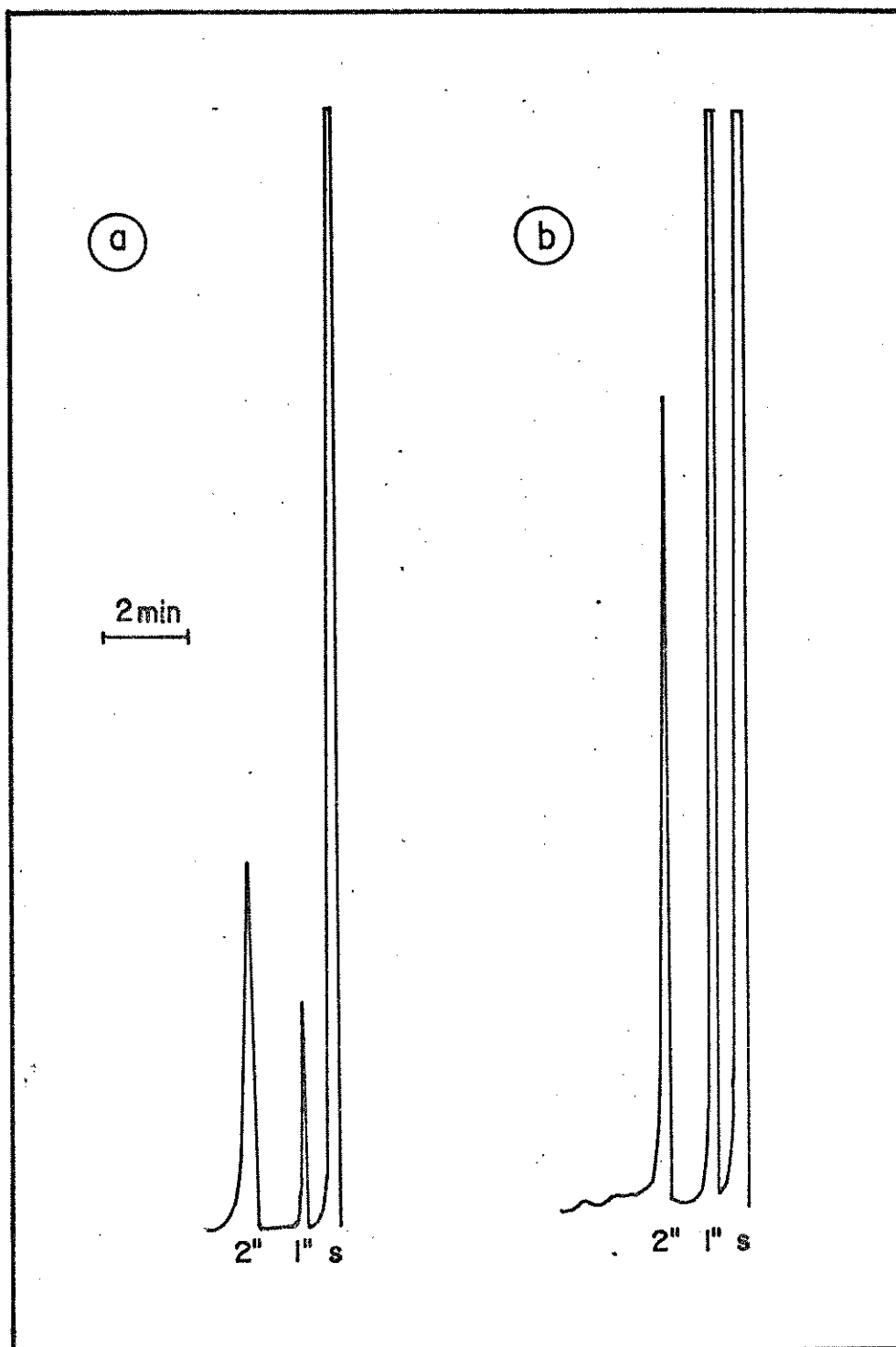


Fig. 2.3 . Espectro de cromatografia gasosa da mistura das amostras da marca Carlo Erba e da Baker : a) espectro normal, b) espectro ampliado . O pico ' do solvente é indicado pela letra 's'.

Merck.

Benzenosulfonato de Tetradeciltrimetilamônio  
(TTA-BS)

Preparou-se o hidróxido de tetradeciltrimetilamônio a partir do brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), utilizando-se uma coluna de 1 cm de diâmetro contendo 30 ml da resina de troca aniônica na forma de  $\text{OH}^-$  (resina de troca aniônica III - marca Merck). Para a sua neutralização usou-se o ácido benzenosulfônico (Eastman Kodak) e obteve-se assim o TTA-BS. Depois de seco, o sal foi recristalizado usando-se uma mistura de etanol absoluto e hexano.

Benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio (HTA-BS)

Preparou-se o benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio usando-se o mesmo procedimento descrito para o benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio.

Benzenosulfonato de deciltrimetilamônio (DTA-BS)

Preparou-se inicialmente o iodeto de deciltrimetilamônio a partir de metilação da decilamina (Fluka A.G. Buchs, > 99%) com o iodeto de metila (Carlo Erba, grau reagente)

em excesso pelo método descrito na literatura (66). Em seguida, reagiu-se o iodeto de deciltrimetilamônio com o óxido de prata, obtendo-se assim o hidróxido de deciltrimetilamônio. Titulou-se a base com o ácido benzenosulfônico (Eastman Kodak), obtendo-se assim o DTA-BS. Depois de secar, o sal foi recristalizado usando-se uma mistura de etanol absoluto e hexano.

#### Dodecanoato de potássio (KD)

Preparou-se o dodecanoato de potássio pela reação do ácido láurico (Grau Baker, 99%) com o hidróxido de potássio (Fischer) em etanol absoluto. Em seguida, o sal foi secado e recristalizado com o etanol absoluto.

#### Cloreto de decilamônio (DAC)

Preparou-se o cloreto de decilamônio pela reação da decilamina (Fluka A.G.Buchsg, > 99%) com o ácido clorídrico (Berzog) em etanol absoluto. Para recristalizar, usou-se uma mistura de etanol absoluto e hexano.

#### Eletrólitos

Os eletrólitos: cloreto de sódio (Qeel), sulfato de sódio (Reanal) e cloreto de potássio (Qeel) foram secados numa estufa a 110°C.

### Decanol

Destilou-se o n- decanol (Eastman Kodak) numa coluna Vigreux de 50 cm com a pressão da trompa de água.

## 2.2. - PREPARAÇÃO DAS MESOFASES LIOTRÓPICAS

Fez-se para cada sistema, uma série de amostras mantendo-se constante o número de moles totais dos dois detergentes e o número de moles do eletrólito. Ajustou-se a concentração de água para se obter uma mesofase nemática.

O procedimento da preparação envolveu a pesagem cuidadosa dos sólidos num tubo de ensaio, ao qual adicionou-se em alguns casos, o decanol, e por fim a água. Em seguida, homogenizou-se até a completa dissolução das amostras, e, quando necessário, fez-se uma centrifugação para eliminar a espuma formada.

O reconhecimento prévio da formação da mesofase liotrópica foi determinado, colocando-se o tubo de ensaio entre dois polaróides cruzados e observando-se a birrefringência e a "textura" de mesofase. Juntamente com essa observação, fez-se o acompanhamento da temperatura até  $\sim 60^{\circ}\text{C}$  para localizar a transição onde a mesofase torna-se isotrópica. Esses procedimentos indicavam se era preciso maior



ou menor quantidade de água para obter-se a fase nemática.

Em seguida, transferiram-se as amostras para um tubo de RMN, o qual foi colocado no campo magnético num tempo adequado para assegurar o total alinhamento no campo, e a seguir registrou-se o espectro.

### 2.3. - COMPOSIÇÕES DAS MESOFASES

As composições das mesofases apresentam-se na forma de porcentagem por peso nas Tabelas 2.1, 2.3, 2.5, 2.7 e na forma de porcentagem por mol nas Tabelas 2.2, 2.4, 2.6, 2.8.

### 2.4. - ESPECTROS DA R M N

Usou-se o espectrômetro Varian XL-100 acoplado a um acessório para a transformada de Fourier, uma frequência de  $100,1 \text{ MHz}$ , um campo de 23.480 Gauss e um sistema para travar ("lock") o campo magnético e a rádio-frequência usan-

Tabela 2.1. Composições em porcentagem por peso (Peso %) da mesofase dodecanoato de potássio (DK) /benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio (HTA-BS) /água (H<sub>2</sub>O) /cloreto de potássio (KCl).

| Mol (%) * | Peso (%)         |       |        |      |
|-----------|------------------|-------|--------|------|
|           | H <sub>2</sub> O | DK    | HTA-BS | KCl  |
| 10,55     | 54,50            | 32,85 | 7,18   | 4,97 |
| 15,01     | 54,05            | 30,89 | 10,11  | 4,93 |
| 20,08     | 54,08            | 28,15 | 13,10  | 4,68 |
| 25,06     | 52,94            | 26,10 | 16,17  | 4,79 |
| 26,04     | 53,79            | 25,23 | 16,45  | 4,54 |
| 26,98     | 54,01            | 24,57 | 16,82  | 4,60 |
| 27,89     | 54,56            | 24,18 | 16,55  | 4,53 |
| 28,96     | 54,52            | 23,38 | 17,66  | 4,43 |
| 29,83     | 54,41            | 22,96 | 18,08  | 4,55 |
| 39,92     | 55,04            | 18,29 | 22,52  | 4,15 |
| 50,01     | 55,15            | 14,35 | 26,60  | 3,91 |
| 59,54     | 56,23            | 10,65 | 26,52  | 3,59 |

\* - Mol (%) =  $\frac{[\text{HTA-BS}]}{[\text{tensoativos}]}$

Tabela 2.2. Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase dodecanoato de potássio (KD) / benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio (HTA-BS) / água (H<sub>2</sub>O / cloreto de potássio (KCl).

| Mol (%) * | Mol (%)          |      |        |      |
|-----------|------------------|------|--------|------|
|           | H <sub>2</sub> O | KD   | HTA-BS | KCl  |
| 10,55     | 93,26            | 4,21 | 0,50   | 2,03 |
| 15,01     | 93,19            | 4,04 | 0,71   | 2,06 |
| 20,08     | 93,44            | 3,68 | 0,92   | 1,95 |
| 25,06     | 93,30            | 3,48 | 1,18   | 2,04 |
| 26,04     | 93,61            | 3,32 | 1,17   | 1,91 |
| 26,98     | 93,66            | 3,22 | 1,19   | 1,93 |
| 27,89     | 93,84            | 3,10 | 1,19   | 1,87 |
| 28,96     | 93,88            | 3,04 | 1,24   | 1,84 |
| 29,83     | 93,84            | 2,99 | 1,27   | 1,89 |
| 39,92     | 94,38            | 2,37 | 1,57   | 1,72 |
| 50,01     | 94,65            | 1,86 | 1,86   | 1,62 |
| 59,94     | 95,13            | 1,36 | 2,04   | 1,47 |

\* - Mol (%) = [HTA-BS] / [tensoativos]

Tabela 2.3. Composições em porcentagem por peso (Peso %) da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS)/água ( $H_2O$ )/sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ).

| Mol (%) <sup>*</sup> | Peso (%) |       |        |            |
|----------------------|----------|-------|--------|------------|
|                      | $H_2O$   | TTAB  | TTA-BS | $Na_2SO_4$ |
| 8,48                 | 55,62    | 36,71 | 4,18   | 3,49       |
| 9,94                 | 56,28    | 35,44 | 4,81   | 3,46       |
| 11,89                | 56,19    | 34,49 | 5,73   | 3,59       |
| 12,93                | 56,06    | 34,26 | 6,26   | 3,42       |
| 15,43                | 55,87    | 33,20 | 7,45   | 3,49       |
| 17,50                | 55,81    | 32,28 | 8,42   | 3,49       |
| 19,58                | 55,81    | 31,28 | 9,52   | 3,39       |
| 23,55                | 55,33    | 29,79 | 11,29  | 3,59       |
| 24,74                | 55,55    | 29,20 | 11,80  | 3,45       |
| 26,55                | 55,35    | 28,57 | 12,70  | 3,38       |
| 27,70                | 56,84    | 27,04 | 12,74  | 3,38       |
| 29,80                | 55,43    | 27,08 | 14,14  | 3,36       |
| 31,32                | 55,07    | 26,63 | 14,93  | 3,38       |
| 39,63                | 55,11    | 27,99 | 18,57  | 3,33       |
| 49,67                | 54,41    | 19,10 | 23,19  | 3,29       |
| 53,91                | 54,60    | 17,23 | 27,78  | 3,39       |
| 77,19                | 54,23    | 8,25  | 34,35  | 3,17       |
| 100,00               | 54,07    | 0,00  | 42,87  | 3,06       |

\* - Mol (%) =  $[TTA-BS] / [tensoativos]$

Tabela 2.4. Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS)/água ( $H_2O$ )/sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ).

| Mol (%) * | Mol (%) |      |        |            |
|-----------|---------|------|--------|------------|
|           | $H_2O$  | TTAB | TTA-BS | $Na_2SO_4$ |
| 8,48      | 95,53   | 3,37 | 0,31   | 0,78       |
| 9,94      | 95,53   | 3,32 | 0,34   | 0,75       |
| 11,84     | 95,66   | 3,13 | 0,42   | 0,79       |
| 12,93     | 95,67   | 3,11 | 0,46   | 0,76       |
| 15,43     | 95,65   | 3,05 | 0,54   | 0,75       |
| 17,50     | 95,66   | 2,96 | 0,63   | 0,75       |
| 19,85     | 95,68   | 2,85 | 0,71   | 0,76       |
| 23,55     | 95,61   | 2,76 | 0,84   | 0,79       |
| 24,74     | 95,68   | 2,68 | 0,88   | 0,76       |
| 26,55     | 95,64   | 2,64 | 0,96   | 0,76       |
| 27,77     | 95,88   | 2,46 | 0,95   | 0,71       |
| 29,80     | 95,70   | 2,51 | 1,04   | 0,75       |
| 31,32     | 95,60   | 2,49 | 1,14   | 0,76       |
| 39,65     | 95,71   | 2,12 | 1,42   | 0,75       |
| 49,67     | 95,66   | 1,79 | 1,79   | 0,75       |
| 53,91     | 95,77   | 1,63 | 1,89   | 0,74       |
| 77,19     | 95,84   | 0,77 | 2,66   | 0,73       |
| 100,00    | 96,00   | 0,00 | 3,33   | 0,67       |

\* - Mol (%) =  $[TTA-BS] / [tensoativos]$

Tabela 2.5. Composições em porcentagem por peso (Peso %) da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS)/Decanol/água ( $H_2O$ )/sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ).

| Mol (%) <sup>*</sup> | Peso (%) |         |       |        |            |
|----------------------|----------|---------|-------|--------|------------|
|                      | $H_2O$   | Decanol | TTAB  | TTA-BS | $Na_2SO_4$ |
| 7,41                 | 55,57    | 4,99    | 32,41 | 4,28   | 2,75       |
| 11,19                | 55,16    | 5,21    | 32,54 | 6,52   | 2,75       |
| 15,13                | 55,01    | 5,09    | 28,57 | 8,73   | 2,60       |
| 17,18                | 54,78    | 5,22    | 27,47 | 9,95   | 2,58       |
| 18,83                | 54,78    | 5,03    | 26,80 | 10,81  | 2,59       |
| 20,82                | 54,03    | 5,01    | 26,32 | 12,10  | 2,55       |
| 38,48                | 51,93    | 4,83    | 18,57 | 22,30  | 2,30       |

\* - Mol (%) =  $[TTA-BS] / [tensoativos]$

Tabela 2.6. Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS)/Decanol/água ( $H_2O$ )/sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ).

| Mol (%) * | Mol (%) |         |      |        |            |
|-----------|---------|---------|------|--------|------------|
|           | $H_2O$  | Decanol | TTAB | TTA-BS | $Na_2SO_4$ |
| 7,41      | 95,17   | 0,96    | 2,96 | 0,31   | 0,59       |
| 11,19     | 95,13   | 1,02    | 2,80 | 0,48   | 0,57       |
| 15,13     | 95,10   | 1,02    | 2,64 | 0,67   | 0,57       |
| 17,18     | 95,11   | 1,02    | 2,56 | 0,74   | 0,58       |
| 18,83     | 95,12   | 0,99    | 2,49 | 0,83   | 0,57       |
| 20,82     | 95,01   | 1,02    | 2,48 | 0,92   | 0,57       |
| 38,48     | 94,79   | 1,03    | 1,84 | 1,81   | 0,53       |

\* - Mol (%) =  $[TTA-BS]/[tensoativos]$

Tabela 2.7. Composições em porcentagem por peso (Peso %) da mesofase cloreto de decilamônio (DAC)/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio (DTA-BS)/água acidulada ( $\text{H}_2\text{O}(\text{HCl})$ )/cloreto de sódio (NaCl).

| Mol (%) <sup>*</sup> | Peso (%)                         |       |        |      |
|----------------------|----------------------------------|-------|--------|------|
|                      | $\text{H}_2\text{O}(\text{HCl})$ | DAC   | DTA-BS | NaCl |
| 10,01                | 51,69                            | 36,23 | 7,44   | 4,64 |
| 12,98                | 50,82                            | 34,96 | 9,63   | 4,59 |
| 14,04                | 50,29                            | 34,64 | 10,44  | 4,62 |
| 14,50                | 50,39                            | 34,27 | 10,72  | 4,62 |
| 14,63                | 49,88                            | 34,54 | 10,92  | 4,66 |
| 14,67                | 49,98                            | 34,44 | 10,93  | 4,64 |
| 14,75                | 49,97                            | 34,41 | 10,99  | 4,63 |
| 15,06                | 49,81                            | 34,33 | 10,23  | 4,63 |
| 20,02                | 48,64                            | 31,96 | 14,76  | 4,63 |
| 25,00                | 46,81                            | 30,09 | 18,50  | 4,59 |
| 30,07                | 44,95                            | 28,11 | 22,30  | 4,63 |

\* - Mol (%) =  $[\text{DTA-BS}] / [\text{tensoativos}]$



Tabela 2.8. Composições em porcentagem por mol (Mol %) da mesofase cloreto de decilamônio(DAC)/benzeno-sulfonato de deciltrimetilamônio(DTA-BS)/água acidulada( $\text{H}_2\text{O}(\text{HCl})$ )/cloreto de sódio(NaCl).

| Mol (%) <sup>*</sup> | Mol (%)                          |      |        |      |
|----------------------|----------------------------------|------|--------|------|
|                      | $\text{H}_2\text{O}(\text{HCl})$ | DAC  | DTA-BS | NaCl |
| 10,01                | 90,94                            | 5,93 | 0,66   | 2,47 |
| 12,98                | 90,82                            | 5,80 | 0,87   | 2,51 |
| 14,04                | 90,70                            | 5,79 | 0,93   | 2,58 |
| 14,50                | 90,75                            | 5,72 | 0,97   | 2,56 |
| 14,63                | 90,58                            | 5,82 | 0,98   | 2,61 |
| 14,67                | 90,63                            | 5,80 | 0,98   | 2,60 |
| 14,75                | 90,58                            | 5,80 | 1,02   | 2,60 |
| 15,06                | 90,56                            | 5,82 | 1,02   | 2,61 |
| 20,02                | 90,38                            | 5,58 | 1,38   | 2,67 |
| 25,00                | 90,09                            | 5,40 | 1,79   | 2,74 |
| 30,07                | 89,70                            | 5,23 | 2,22   | 2,84 |

\* - Mol (%) =  $\frac{[\text{DTA-BS}]}{[\text{tensoativos}]}$

do o sinal de deutério na amostra ou de flúor numa amostra externa. A temperatura do imã foi aproximadamente 32°C.

Obtiveram-se os espectros das mesofases após um tempo de 3 a 16 horas com a amostra estacionária no campo magnético. Alguns foram repetidos com a amostra girando (aproximadamente 10 rps).

Para a maioria das amostras foi possível obter espectros com uma boa razão sinal-ruído, usando-se a técnica de ondas contínuas. O espectro inteiro foi registrado usando-se uma largura de 2500 ou 5000 Hz e depois cada região foi expandida usando-se uma largura de 500 ou às vezes de 1000 Hz. Cada espectro foi calibrado e a frequência de cada pico determinada por interpolação.

Os espectros de RMN de mesofases, porém, são muito sensíveis à mudança de temperatura e uma pequena variação da temperatura da sala, durante o tempo necessário (aproximadamente 1 hora) para registrar o espectro inteiro e as três regiões expandidas, pode deslocar uma parte do espectro em relação à outra. Portanto, quando possível, os espectros foram obtidos usando-se a técnica de pulso com posterior transformada de Fourier, que permite a detecção de todas as ressonâncias ao mesmo tempo.

O fenômeno da RMN já é bastante conhecido e será efetuado uma ligeira exposição do assunto. Colocando-se uma amostra com núcleos de spin  $I = 1/2$  na presença de um campo magnético, os núcleos começam a precessar ao redor da direção do campo magnético com uma frequência característica, conhecida como a frequência de Larmor. Desde que existe um ligeiro excesso de núcleos alinhados com o campo

de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann surge um vetor magnetização resultante  $M_0$  paralelo à direção do campo magnético. Girando-se os sistemas de coordenadas de laboratório com a frequência de Larmor ( $\omega_0$ ), então a precessão dos núcleos parecerá estacionária neste sistema de coordenadas.

Aplicando-se um campo magnético rotativo  $B_1$ , com a frequência de precessão, ou seja, na direção  $X'$  das coordenadas giratórias, o vetor magnetização poderá ser levado ao plano  $X'Y'$ , onde, pela própria construção do aparelho o sinal é detectado.

Na técnica de pulso, a amostra é irradiada com um curto pulso de alta potência, que gira a magnetização no plano perpendicular ao campo magnético. A precessão de cada componente da magnetização, com sua frequência característica, no plano perpendicular, produz um sinal que decai exponencialmente, conhecido como o decaimento de indução livre (FID). O decaimento exponencial é devido à perda de coerência e é relacionado à largura do pico de ressonância.

No experimento de ondas contínuas a intensidade dos sinais é determinada como função da frequência, enquanto ' no de pulso a intensidade dos sinais é determinada em função do tempo. Faz-se a transformação do sinal do domínio do tempo para o domínio da frequência por um processo matemático conhecido como transformada de Fourier e expresso ' como:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\omega t) (dt)$$

$F(\omega)$  é a função da frequência

$f(t)$  é a função do tempo

Na técnica de pulso, o FID é estocado em forma digital na memória do computador. Portanto, a amplitude do sinal não pode exceder a capacidade da memória do computador ou do conversor analógico-digital e para evitar isto é necessário ajustar a amplitude total do sinal. Conseqüentemente, sinais pequenos em relação ao sinal maior seriam indetectáveis porque não têm a intensidade necessária para ativar o primeiro bit da memória ou do conversor.

Como o pico do solvente ( $H_2O$ ) tem uma amplitude muito maior do que a do soluto nas mesofases estudadas o sinal na forma digital e o espectro transformado poderão não conter nenhuma informação do soluto.

Contudo, no caso de o solvente apresentar um tempo de relaxação longo, comparado com o do soluto, pode-se superar este problema fazendo-se uma redução seletiva ou eliminação do pico do solvente pela técnica de inversão e recuperação <sup>(67,68)</sup>.

Esta técnica se processa da seguinte maneira:

- a) considera-se uma magnetização macroscópica do solvente  $M_0$  e do soluto  $M_a$  num sistema de coordenadas giratória ( $Z, Y', X'$ ). Estes eixos giram sobre o eixo  $Z$  na direção do campo magnético, com velocidade angular  $\omega_0$ .

- b) através de um pulso de  $180^\circ$  os vetores  $M_0$  e  $M_a$  são levados para a direção negativa de Z.
- c) durante um curto tempo  $\tau$ , a magnetização  $M_0$  e  $M_a$  voltam ao longo do eixo Z para a configuração de equilíbrio (resultado da relaxação spin-rede) só que em tempos diferentes. A relaxação do solvente é mais lenta e num determinado momento a magnetização do soluto já está na direção positiva de Z e a do solvente está passando pelo zero.
- d) Neste instante, através de um pulso de  $90^\circ$ , a magnetização do soluto  $M_a$  será levada do eixo  $y'$  onde o sinal será detectado.

A Fig. 2.4 ilustra todos os passos desta seqüência.

## 2.5. - DETERMINAÇÃO DO SINAL DA ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA.

Para a determinação do sinal da anisotropia diamagnética por RMN usou-se o seguinte procedimento:

- 1) Colocou-se a amostra estacionária no ímã e de pois de um tempo suficiente para uma completa orientação da mesofase com o campo magnético, registrou-se o espectro.

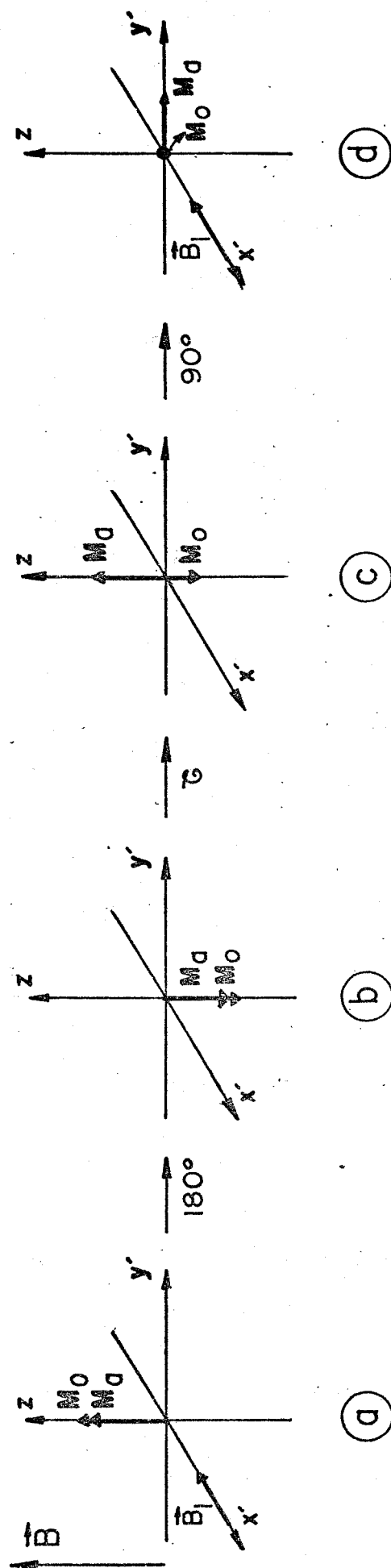


Fig. 2.4. Representação esquemática da técnica de inversão e recuperação : a) em equilíbrio ; b) pulso de  $180^\circ$  ; c) relaxação ; d) pulso de  $90^\circ$  .

- 2) Fez-se uma rotação de  $90^\circ$  relativa à posição anterior e imediatamente registrou-se o espectro.
- 3) Colocou-se a amostra girando no ímã com velocidade de aproximadamente 10 rps e depois de algum tempo registrou-se o espectro.

Para uma mesofase com anisotropia diamagnética positiva, onde os diretores se orientam paralelamente ao campo magnético (Fig. 2.5), observou-se o seguinte comportamento: depois de mudar a posição do tubo, a mesofase manteve-se homogênea orientada por alguns segundos, mas com um ângulo  $\Omega$  entre o diretor e o campo magnético. Desta maneira, pode-se notar a dependência do fator angular  $1/2 (3 \cos^2 \Omega - 1)$  Eq. 1.9 nos acoplamentos dipolares (Eq. 1.6). O espectro registrado com  $\Omega = 90^\circ$  apresentou um valor de  $-1/2 D_{ij}$  do que apresentou para  $\Omega = 0^\circ$ . Uma outra maneira para caracterizar uma mesofase com uma anisotropia diamagnética positiva é deixar a amostra girando no campo magnético. Com o movimento de rotação do tubo de RMN os diretores ( $\vec{D}$ ) perdem a orientação paralela ao campo magnético ( $\vec{B}$ ) e se distribuem em todas as direções no plano perpendicular ao eixo do tubo ( $0^\circ \leq \Omega \leq 360^\circ$ ), (Fig. 2.6). Isso resulta em um espectro com superposição de espectros correspondendo a todos os valores possíveis de  $\Omega$  num plano paralelo ao campo magnético.

Para mesofases com anisotropia diamagnética negativa, onde os diretores ( $\vec{D}$ ) se alinham perpendicularmente ao campo magnético ( $\vec{B}$ ), observou-se o seguinte comportamento: quando a amostra permanece estacionária no ímã, os diretores se distribuem no plano perpendicular ao campo magnético ( $\Omega = 90^\circ$ ), (Fig. 2.7), resultando num espectro de uma

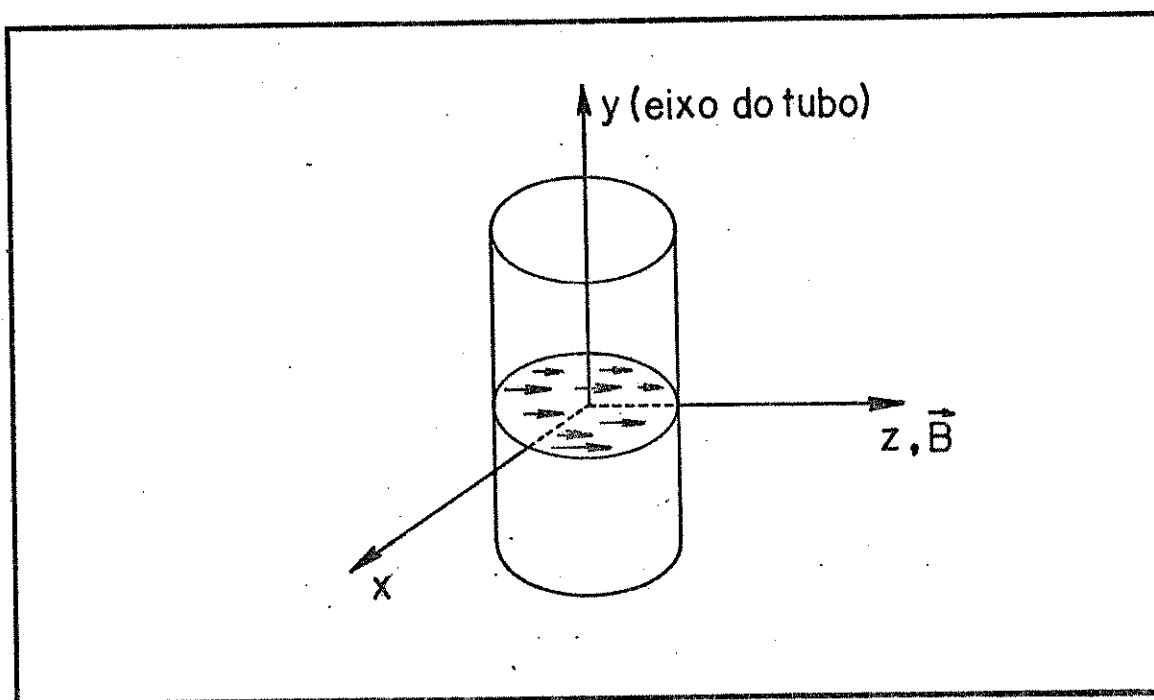


Fig. 2.5 . Orientação de uma mesofase com anisotropia diamagnética positiva, sem rotação do tubo de RMN . As setas representam as direções dos diretores em várias regiões da mesofase.

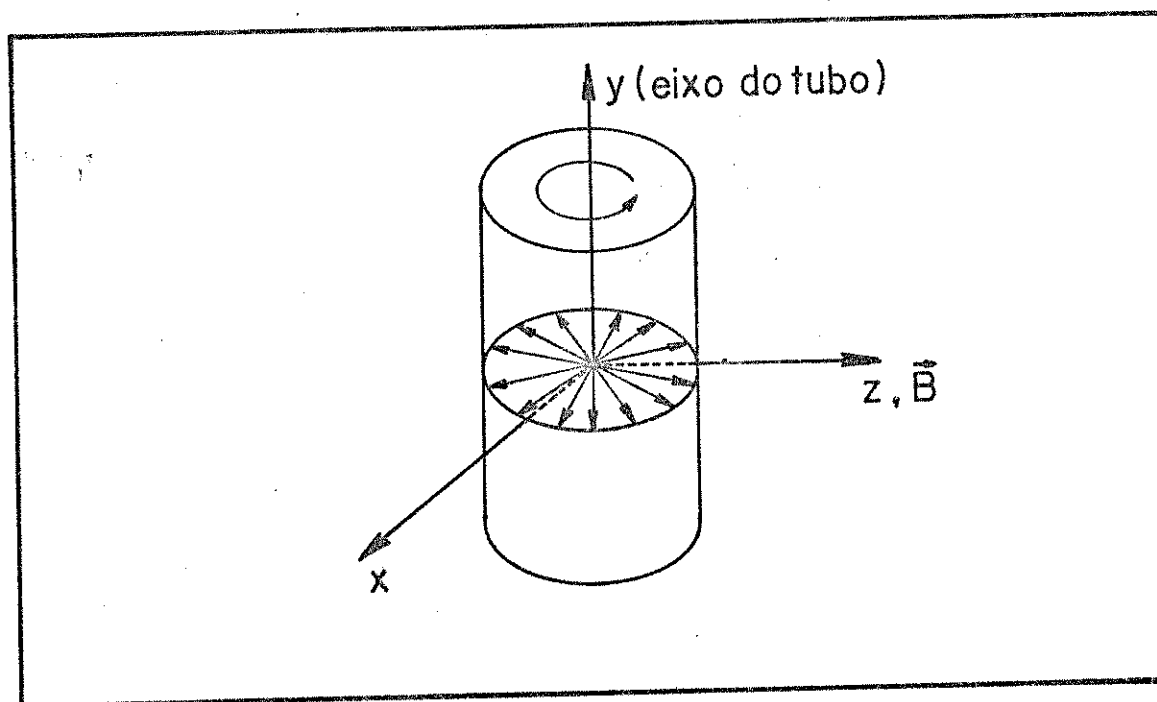


Fig. 2.6 . Orientação de uma mesofase com anisotropia diamagnética positiva, com rotação do tubo de RMN. As setas representam as direções dos diretores



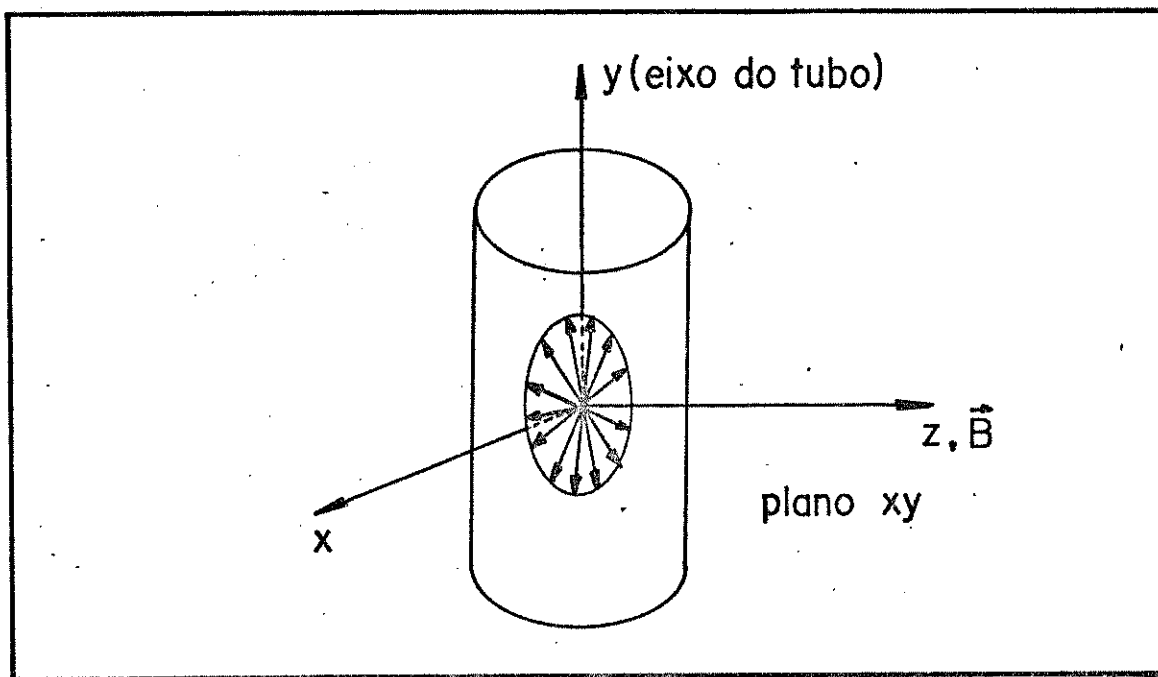


Fig. 2.7. Orientação de uma mesofase com anisotropia diamagnética negativa, sem rotação do tubo de RMN. As setas representam as direções dos diretores em várias regiões da mesofase.

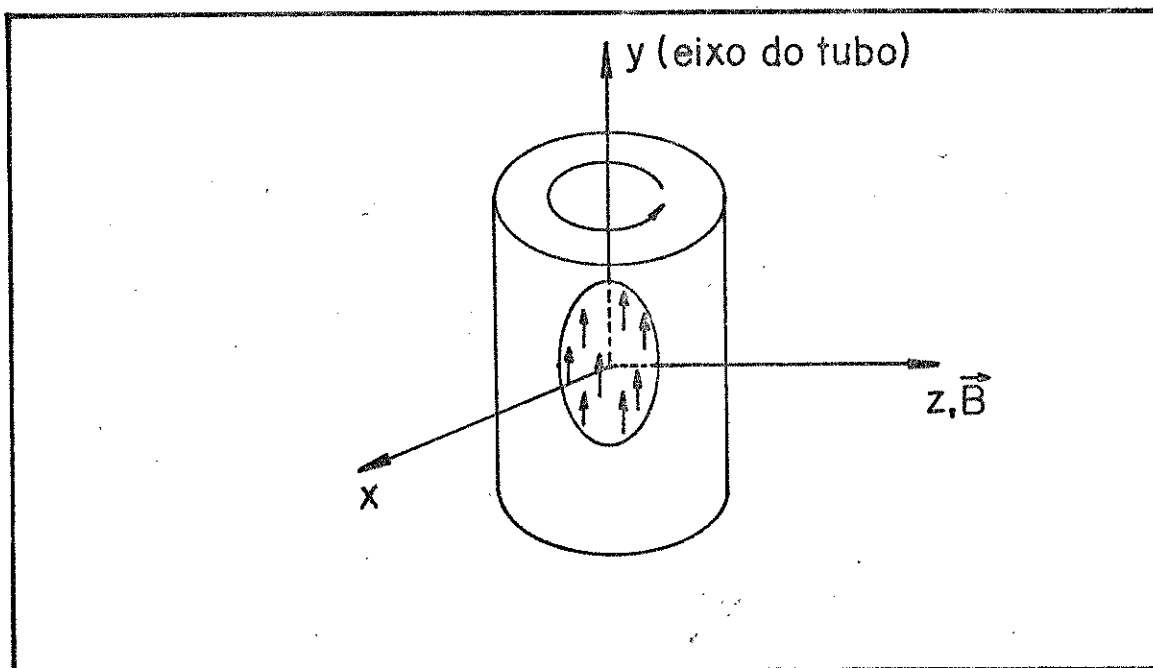


Fig. 2.8. Orientação de uma mesofase com anisotropia diamagnética negativa, com rotação do tubo de RMN. As setas representam as direções dos diretores

dos acoplamentos indiretos obtidos em soluções isotrópicas.

Os acoplamentos dipolares ( $D_{ij}$ ) são os parâmetros ' mais difíceis de serem estimados inicialmente. Normalmente é necessário tentar vários conjuntos de acoplamentos dipolares mas esse procedimento é bastante trabalhoso quando ' os números de parâmetros são grandes. Então, escolheu - se uma outra maneira possível para calcular o conjunto de acoplamentos dipolares, variando os graus de ordem juntamente com a estrutura aproximada do íon benzenosulfonato. Na tentativa de reproduzir aproximadamente o espectro experimental, iniciou-se o cálculo variando-se só os dois parâmetros independentes necessários para descrever a orientação de uma molécula com simetria  $C_{2v}$ . O grau de ordem do eixo  $C_{2v}$  pode ser aproximado usando-se o desdobramento dos multipletos em campos alto e baixo do espectro experimental do íon benzenosulfonato. O outro grau de ordem independente foi variado numa faixa grande de números até achar um espectro parecido com o espectro experimental.

Depois de encontrar os valores de  $D_{ij}$  e de  $\sigma_i$  que resultam num espectro calculado e que aproximam-se do espectro experimental, estes parâmetros podem ser refinados. Através de um cálculo iterativo, o programa compara o espectro calculado com o experimental e ajusta os parâmetros para minimizar o quadrado das diferenças entre as frequências das transições calculadas e as experimentais. Neste procedimento é necessário identificar e atribuir as frequências dos picos no espectro experimental às transições calculadas. Um erro nesta atribuição resultará numa divergência ou num grande erro do cálculo iterativo. A concordância entre as intensidades calculadas e as experimentais

também é útil para confirmar a análise.

## 2.7 - GRAU DE ORDEM

Para descrever os graus de ordem de uma molécula, o número de termos  $S_{pq}$  independentes podem variar de um a cinco ( $S_{xx}, S_{yy}, S_{xy}, S_{yz}, S_{xz}$ ) dependendo da simetria da molécula e também da escolha das coordenadas cartesianas <sup>(55)</sup> :

A escolha das coordenadas cartesianas e numeração dos spins adotados para o íon benzenosulfonato estão descritos na Fig. 2.9 .

Como a simetria do íon benzenosulfonato é  $C_{2v}$  , existem três parâmetros de ordem diferente de zero ( $S_{xx}, S_{yy}$  e  $S_{zz}$ ) e usando-se a propriedade do traço ( $S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$ ) , só dois são independentes. Como a molécula apresenta um número de acoplamento dipolar suficiente, ou seja, seis valores de  $D_{ij}$  ( $D_{12} = D_{45}, D_{13} = D_{35}, D_{14} = D_{25}, D_{23} = D_{34}, D_{15}$  e  $D_{24}$ ) , pode-se obter relações entre os  $D_{ij}$  e as razões das distâncias intramoleculares ( $r_{12}/r_{23}, r_{13}/r_{23}, r_{14}/r_{23}, r_{15}/r_{23}, r_{15}/r_{24}$ ) independentes dos graus de ordem. Estas relações são dadas pelas seguintes equações <sup>(70)</sup> :

$$(r_{15}/r_{24}) = (D_{24}/D_{15})^{1/3},$$

$$D_{12}(r_{12}/r_{24})^5 - D_{14} \left\{ (D_{24}/D_{15})^{1/3} + (r_{12}/r_{24})^2 \right\}^{5/2} = -D_{24}(D_{24}/D_{15})^{1/3},$$

$$\begin{aligned}
 (r_{14}/r_{24})^2 &= (D_{24}/D_{15})^{1/3} + (r_{12}/r_{24})^2, \\
 \frac{[4D_{13}(r_{13}/r_{24})^5 - D_{24}(D_{24}/D_{15})^{2/3}]}{[4(r_{13}/r_{24})^2 - (D_{24}/D_{15})^{2/3}]} &= \frac{[4D_{23}(r_{23}/r_{24})^5 - D_{24}]}{[4(r_{23}/r_{24})^5 - 1]}, \\
 4(r_{13}/r_{24})^2 &= (D_{24}/D_{15})^{2/3} + \left\{ [4(r_{23}/r_{24})^2 - 1]^{1/2} + \right. \\
 &\quad \left. + [4(r_{12}/r_{24})^2 - (D_{24}/D_{15})^{1/3} - 1]^2 \right\}^{1/2}
 \end{aligned}$$

Portanto, há mais acoplamento dipolar do que o mínimo necessário para resolver essas equações. Usou-se o programa SHAPE<sup>(71)</sup>, porque ele procura um conjunto de coordenadas de spins que possa minimizar a diferença entre os acoplamentos diretos experimentais e os calculados a partir da estrutura. O programa também calcula os graus de ordem dada uma das distâncias entre os spins.

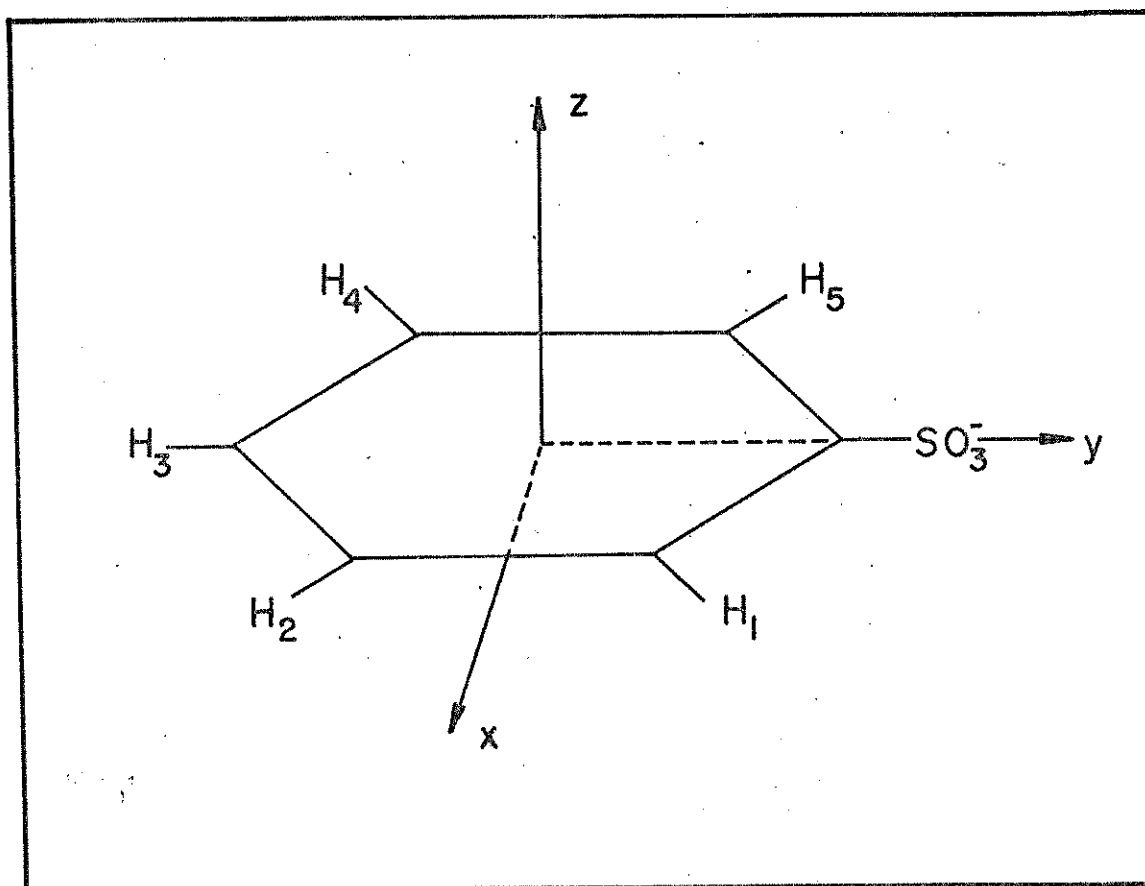


Fig.2.9. Representação do sistema de coordenadas cartesianas e numeração dos spins do Íon benzenosulfonato.

### CAPÍTULO 3 - RESULTADOS

O objetivo principal proposto no Capítulo 1, foi analisar a contribuição do íon benzenosulfonato na anisotropia diamagnética de mesofases liotrópicas nemáticas. As mesofases foram estudadas pela espectroscopia de RMN e informações acerca da anisotropia diamagnética, da orientação parcial do íon benzenosulfonato na mesofase e da estrutura deste íon foram obtidas. Ao todo analisaram-se quatro séries de mesofases nemáticas, duas com micelas na forma de cilindro e duas com micelas na forma de disco.

#### 3.1. - MESOFASE. Dodecanoato de potássio / água / cloreto de potássio

Uma mesofase composta de dodecanoato de potássio (30,0%), água (44,8 %), cloreto de potássio (4,0% em peso) previamente caracterizada<sup>(72)</sup> como uma mesofase nemática com uma anisotropia diamagnética positiva e micela na forma de cilindro foi usada neste estudo como uma mesofase padrão. Uma série de amostras foi preparada substituindo-se uma parte do dodecanoato de potássio por benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio mantendo-se constante os números totais de moles dos tensoativos, o número de moles do eletrólito e variando-se o conteúdo de água para conseguir-se a mesofase nemática.

As composições das mesofases estão apresentadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

A faixa de existência da mesofase nemática para o sistema dodecanoato de potássio / hexadeciltrimetilamônio / água / cloreto de potássio permitiu a variação da composição suficiente para ocorrer a mudança do sinal da anisotropia diamagnética. Acima da concentração de 59,94% do íon benzenosulfonato não foi possível obter-se a mesofase nemática.

### 3.1.1. - Determinação do sinal da anisotropia diamagnética

Através da análise do comportamento magnético (vide item 2.5), determinou-se a concentração do íon benzenosulfonato necessário para inverter o sinal da anisotropia diamagnética da mesofase nemática dodecanoato de potássio / benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio / água / cloreto de potássio. A análise indicou que numa concentração de até 26% de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos, a mesofase possuía uma anisotropia diamagnética positiva, e quando a concentração foi aumentada mais um pouco, para 27%, a mesofase passou a ter anisotropia diamagnética negativa. Portanto, a concentração do íon benzenosulfonato na transição ( $\Delta \chi = 0$ ) é de  $26,5 \pm 0,5\%$ .

Os espectros das amostras com uma concentração na faixa de 20,08 a 29,93 % de moles de íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos apresentam linhas largas com aparência de um espectro de baixa resolução, depois de permanecerem no campo magnético por 16 horas. Isto é, devido ao fato de que para mesofases com anisotropia diamagnética pequena, o torque magnético (Eq. 1.1) seria pequeno e portanto, a velocidade de orientação da mesofase seria lenta. Logo, para mesofases com uma anisotropia exatamente igual a zero, o campo magnético não terá nenhum efeito na orientação. Contudo, em todos os casos estudados, foi possível observar o grau de orientação suficiente para identificar o sinal da anisotropia diamagnética. Um exemplo característico deste comportamento é o descrito pelas mesofases com anisotropias diamagnéticas, positiva, negativa mas bem próximo a zero e negativa, ilustradas pelas Fig. 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

### 3.1.2. - Análise dos espectros de RMN

O espectro do íon benzenosulfonato parcialmente orientada numa mesofase é típico de um sistema  $AA'BB'C$ <sup>(70)</sup>. As expressões analíticas para as transições deste sistema não podem ser obtidas, e a análise do espectro só pode ser feita através de métodos computacionais. O Hamiltoniano (Eq. 1.11) depende da relação  $(2D_{ij} + J_{ij})$ , isto é, depende da magnitude de sinais relativos de  $D_{ij}$  e  $J_{ij}$ , mas é in



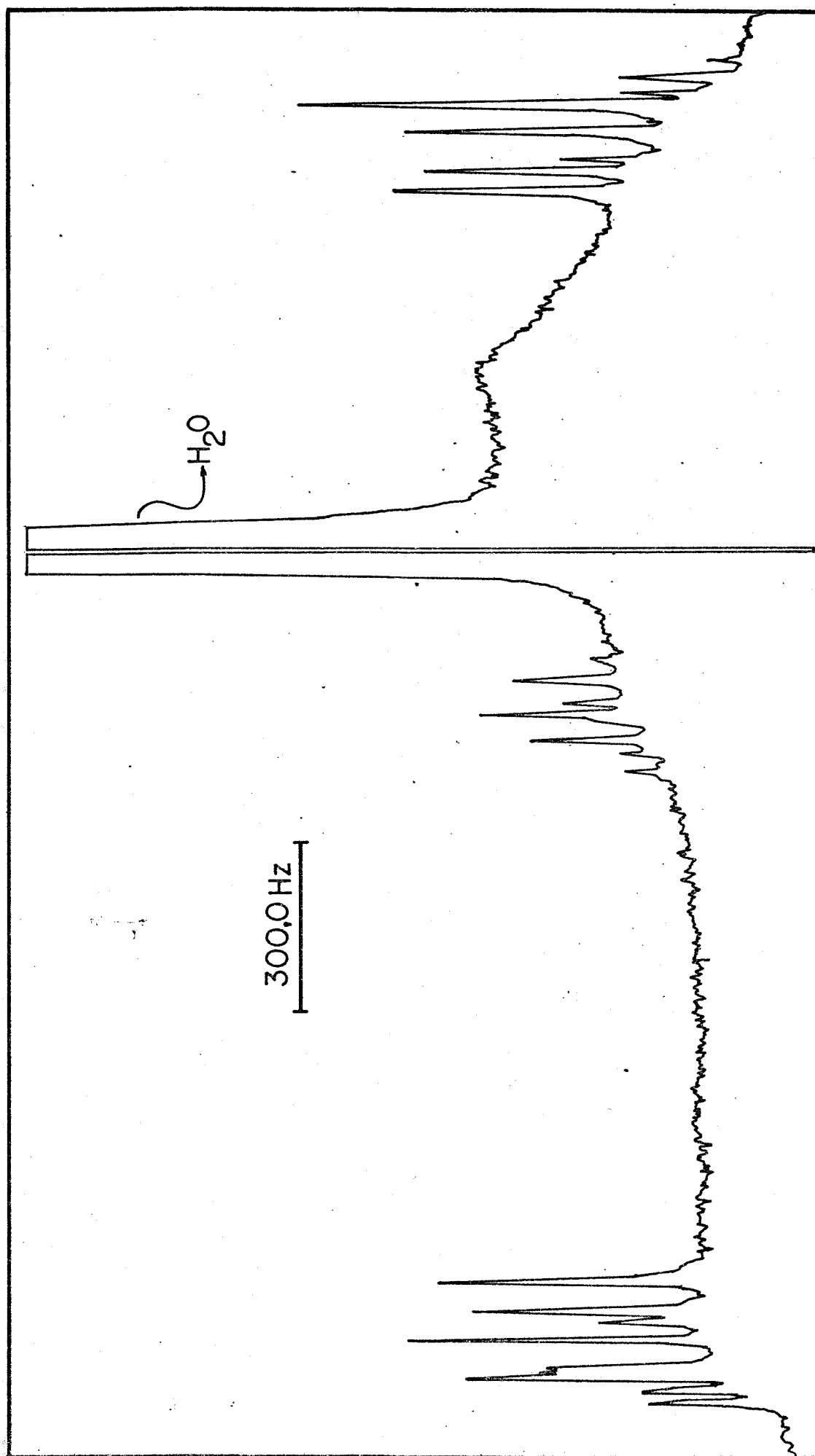


Fig. 3.1. Espectro da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, .62.  
 água e cloreto de potássio com 15,01 % de moles do íon benzenosulfonato por moles totais  
 de tensoativos e com anisotropia diamagnética positiva .

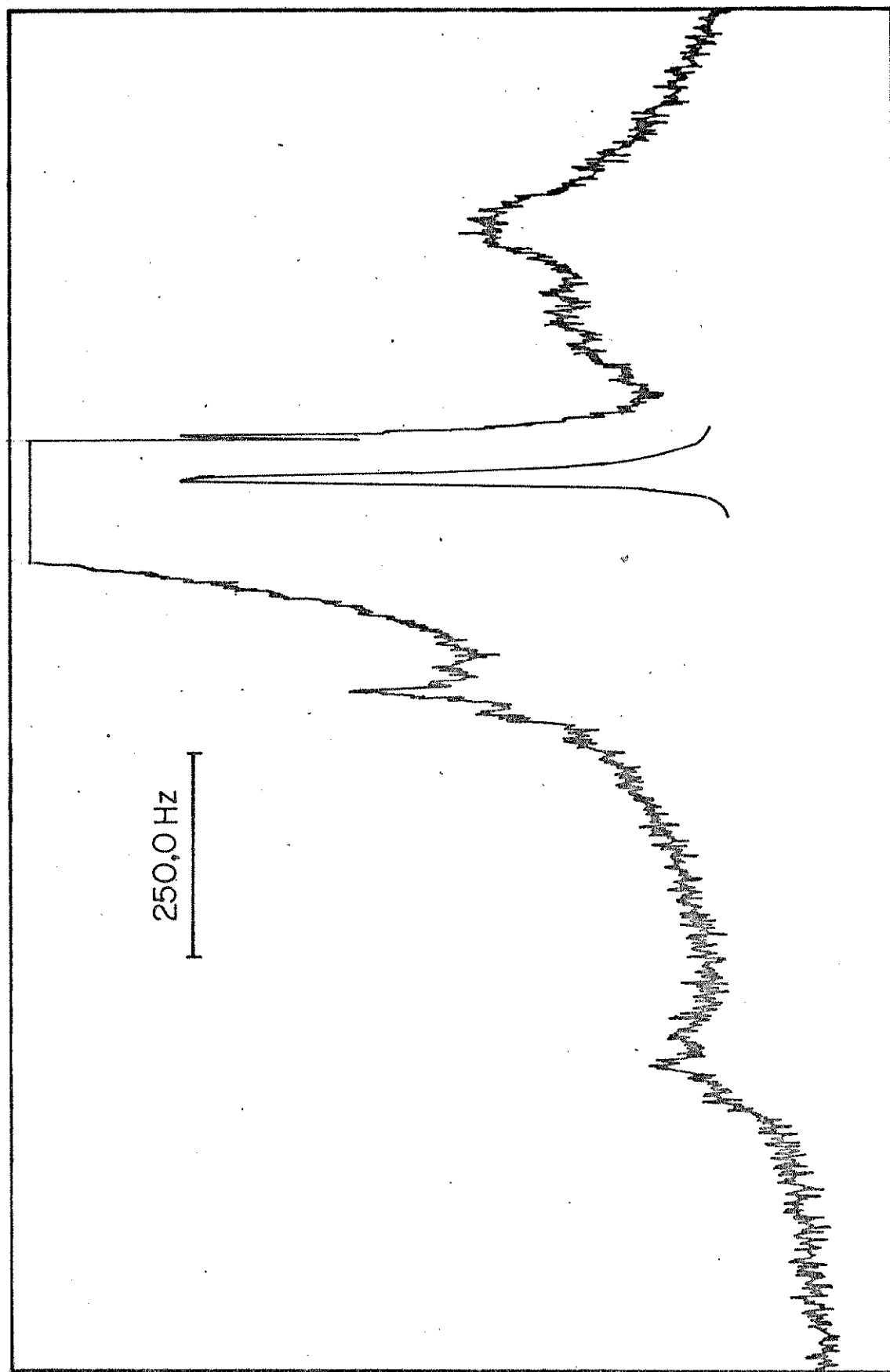


Fig. 3.2. Espectro da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio com 27,89 % de moles do ion benzenosulfonato por moles totais de tensoativos e com anisotropia diamagnética negativa, mas bem próximo a zero.

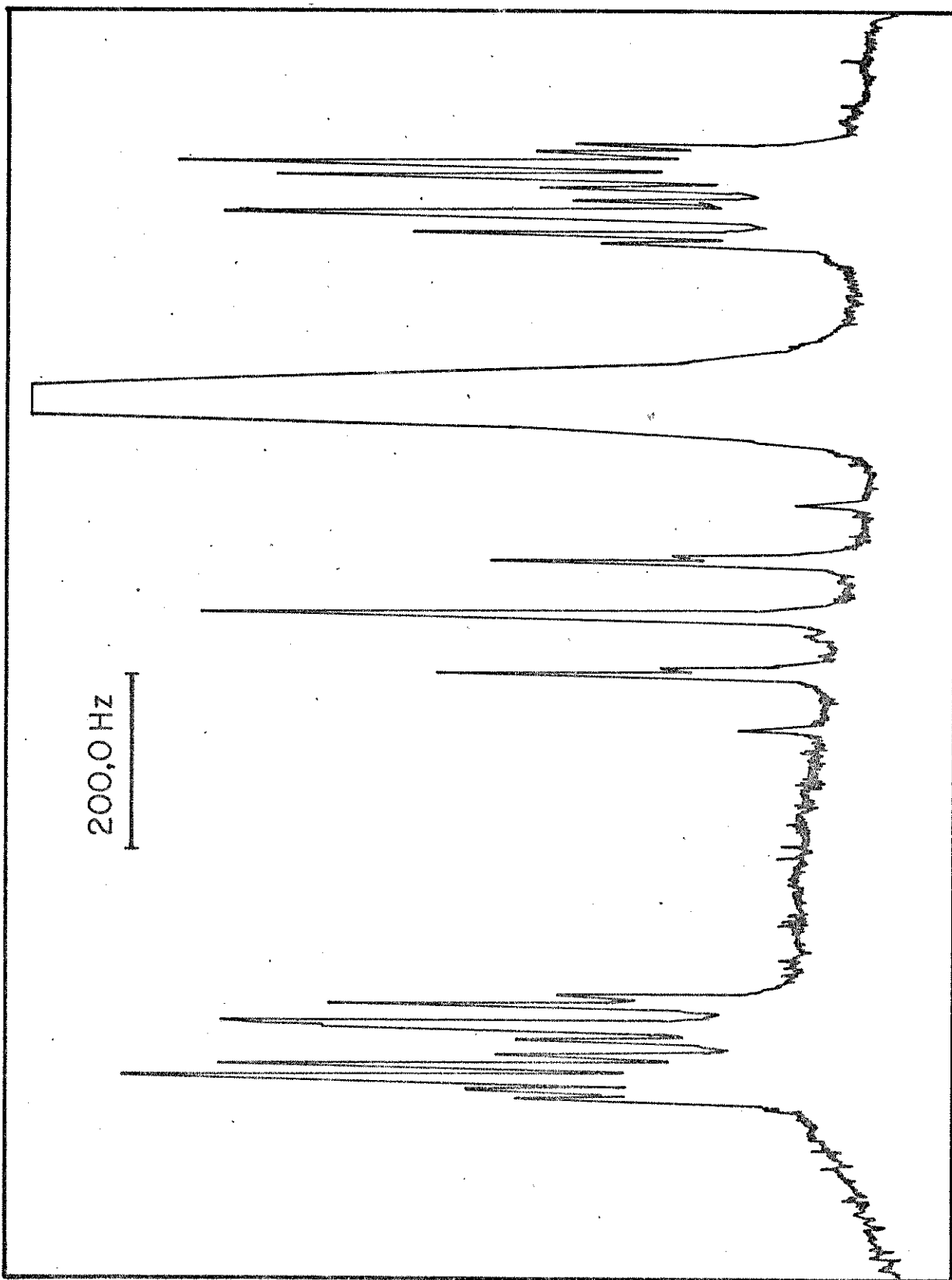


Fig. 3.3. Espectro da mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadecil trimetilamônio, água e cloreto de potássio com 59,94% de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos e com anisotropia diamagnética negativa :

variante a inversão dos sinais de todos os parâmetros. Os acoplamentos indiretos entre os prótons num anel aromático são positivos<sup>(73,74)</sup>, portanto, pode-se determinar os sinais dos acoplamentos dipolares.

O sistema de coordenadas cartesianas e a numeração dos spins adotados neste estudo estão descritos na Fig. 2.9.

Para uma ligeira explicação do espectro do íon benzenosulfonato, tomou-se como exemplo o ilustrado pela Fig. 3.3, que é típico em todas as mesofases estudadas. O espectro apresenta três multipletes. Os prótons orto e meta são responsáveis pelos multipletes a campos alto e baixo e a sua separação é aproximadamente igual a três meios do acoplamento dipolar  $D_{12} = D_{45}$ . O próton para dá origem ao multiplete central, e todos os outros acoplamentos dipolares e acoplamentos indiretos são responsáveis pela estrutura fina dos três principais multipletes. Para analisar o espectro, fez-se uma expansão de 500 Hz em cada uma dos três multipletes do espectro do íon benzenosulfonato. Isto ajudou na observação do maior número de transições possíveis dentro do limite considerado com intensidade mínima. Nas Fig. 3.4, 3.5 e 3.6 a letra a ilustra as três expansões do espectro experimental do íon benzenosulfonato na mesofase liotrópica nemática dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio/água/cloreto de potássio e a letra b ilustra um histograma do espectro calculado. Pela comparação visual do espectro do íon benzenosulfonato com o calculado, verifica-se que as frequências e intensidade calculadas são satisfatórias. A raiz quadrada da média do quadrado dos desvios (RMQ) entre

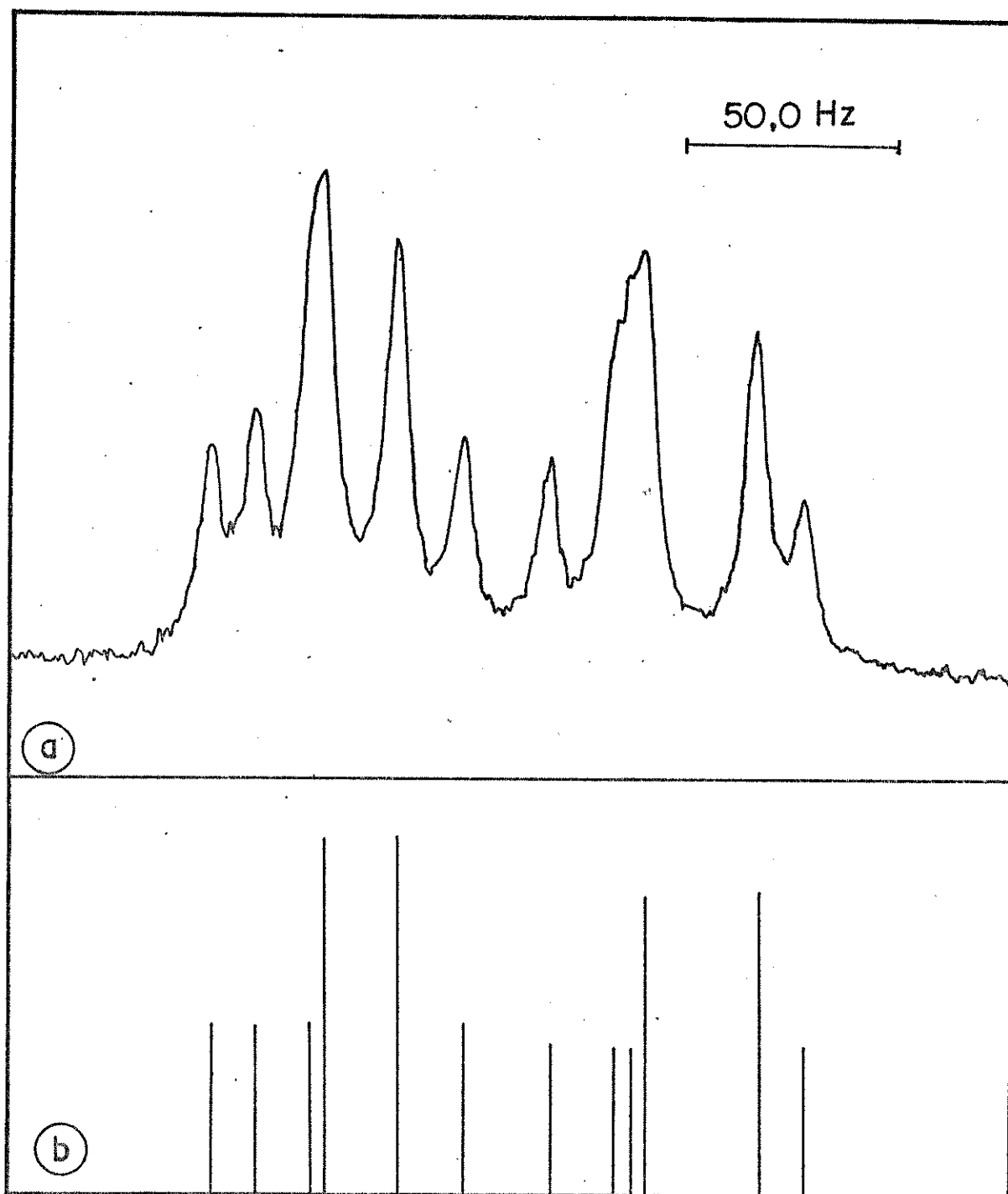


Fig. 3.4. Expansão do espectro a campo baixo da mesofase nemática dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água, cloreto de potássio com 59,94 % de moles do íon benzenosulfonato : a) espectro experimental, b) espectro calculado .

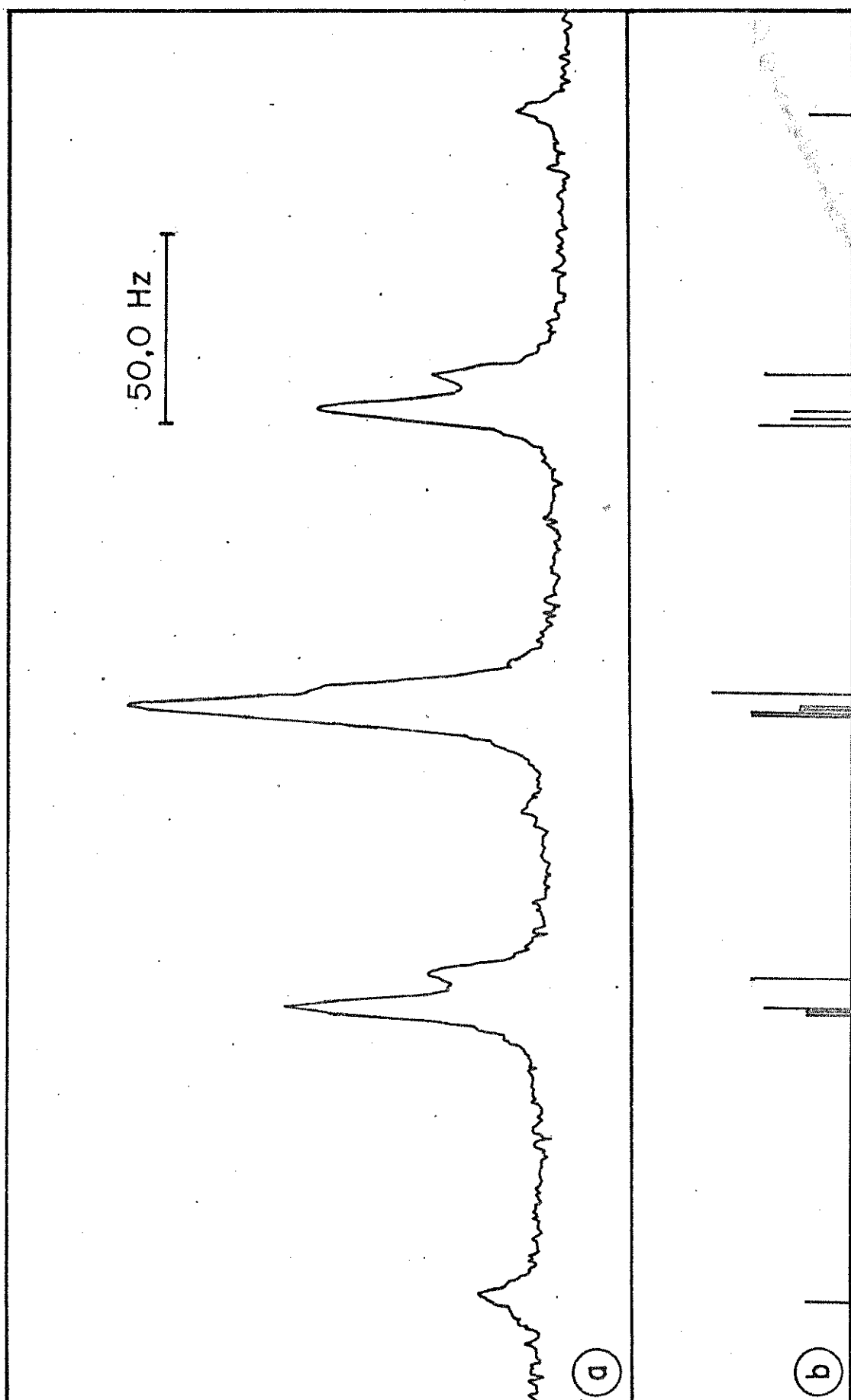


Fig. 3.5. Expansão do espectro da parte central da mesofase nemática dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio com 59,94% de moles do íon benzenosulfonato .

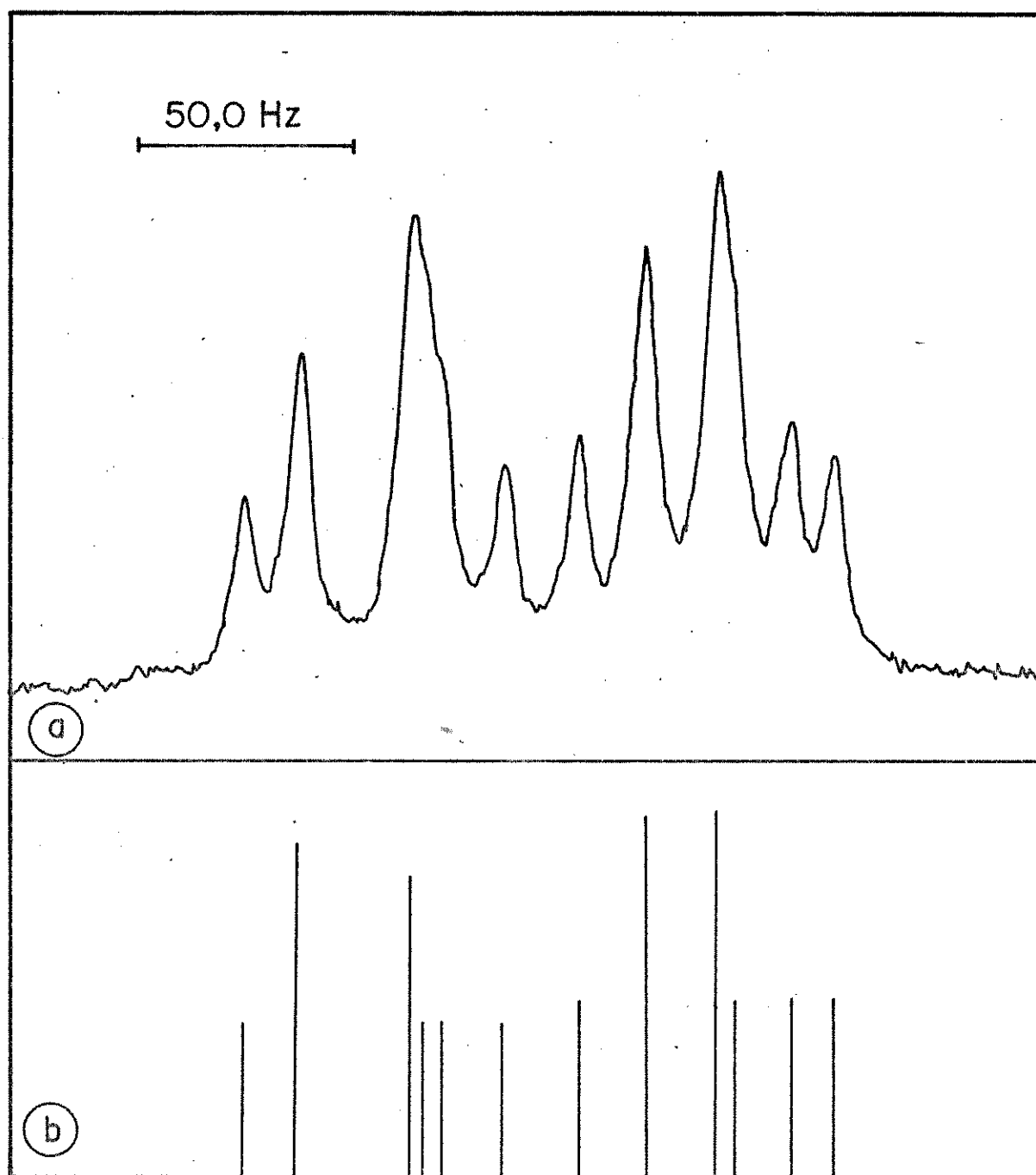


Fig.3.6. Expansão do espectro a campo alto da mesofase nemática dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio com 59,94 % de moles do íon benzenosulfonato .

as frequências experimentais e calculadas de quarenta e duas transições é 0,359 Hz.

O espectro foi analisado assumindo-se que  $D_{15} = D_{24}$ . Contudo, como o íon benzenosulfonato tem simetria  $C_{2v}$ , não é necessário que a distância entre os prótons um e cinco seja igual a dos prótons dois e quatro, isto é, que  $D_{15} = D_{24}$ . Entretanto, pela análise do espectro do íon benzenosulfonato a soma ( $D_{15} + D_{24}$ ) foi determinada com precisão, mas quando tentou-se fazer a análise separando os dois parâmetros, o erro da análise foi bastante impreciso. Por isso, em todas as análises foi adotada a aproximação de que as distâncias entre os prótons um e cinco e entre dois e quatro são iguais. A determinação das estruturas de vários benzenos substituídos mostra que esta aproximação é válida<sup>(75,76)</sup>.

Para determinar-se os sinais dos acoplamentos dipolares ( $D_{ij}$ ) precisa-se saber os dos acoplamentos indiretos ( $J_{ij}$ ). Contudo, se  $J_{ij} \ll D_{ij}$ , os espectros podem ser reproduzidos razoavelmente com um conjunto de acoplamentos dipolares positivos ou negativos, já que os acoplamentos indiretos são quase desprezíveis e o Hamiltoniano é invariante à troca de todos os sinais do conjunto. Assim, analisou-se dois espectros, um com um conjunto de acoplamentos dipolares positivos e outro negativos. Observou-se que o erro dado pela RMQ das duas análises não apresentava grande discrepância entre eles e por esse critério não foi ainda possível atribuir o sinal correto do conjunto de acoplamentos dipolares. Todavia, observando-se as intensidades calculadas, elas estavam erradas para algumas transições no conjunto de acoplamentos diretos negativos, além de resultar numa



estrutura completamente diferente da esperada.

Na Tabela 3.1 encontram-se os valores dos acoplamentos indiretos usados para o cálculo desta análise. Os resultados da análise estão apresentados como segue: na Tabela 3.2 encontram-se os acoplamentos dipolares ( $D_{ij}$ ) e os deslocamentos químico ( $\sigma_i$ ), na Tabela 3.3 as razões das distâncias intramoleculares ( $r_{ij}/r_{lk}$ ). Os graus de ordem estão relacionados com os acoplamentos dipolares e as distâncias internucleares através da Eq. 1.6. Assumindo-se uma distância intranuclear, pode-se calcular os graus de ordem ( $S_{ij}$ ) e as distâncias intranucleares. A distância escolhida para o cálculo foi a  $r_{23} = 2,47726 \text{ \AA}^{(77)}$ . Esse valor foi determinado para a distância entre prótons de benzeno. Os resultados deste cálculo e a anisotropia diamagnética ( $\Delta \chi$ ) encontram-se na Tabela 3.4. Uma maneira melhor de visualizar o comportamento dos graus de ordem seria através da razão entre os dois parâmetros independentes,  $S_{yy}$  e  $(S_{xx} - S_{zz})$ . O valor absoluto do grau de ordem é muito sensível à quantidade de água, enquanto a razão se mantém quase constante quando é variada apenas a quantidade de água. A variação desta razão com a composição dos tensoativos está apresentada na Fig. 3.7.

Tabela 3.1. Acoplamentos indiretos (em Hz) para o íon benzenosulfonato.\*

|                 |   |      |   |      |
|-----------------|---|------|---|------|
| $J_{12}=J_{45}$ | = | 7,86 | ± | 0,03 |
| $J_{13}=J_{34}$ | = | 1,17 | ± | 0,03 |
| $J_{14}=J_{25}$ | = | 0,58 | ± | 0,02 |
| $J_{23}=J_{34}$ | = | 7,51 | ± | 0,02 |
| $J_{15}$        | = | 1,86 | ± | 0,03 |
| $J_{24}$        | = | 1,37 | ± | 0,03 |

\*Fujiwara, F. Y., a ser publicado

Tabela 3.2. Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio/água/cloreto de potássio<sup>a</sup>.

| Mol (%) <sup>b</sup> | D <sub>12</sub> =D <sub>45</sub> | D <sub>13</sub> =D <sub>35</sub> | D <sub>14</sub> =D <sub>25</sub> | D <sub>15</sub> =D <sub>24</sub> | D <sub>23</sub> =D <sub>34</sub> | $\sigma_1^{-\sigma_3}$ | $\sigma_2^{-\sigma_3}$ | R.M.Q. <sup>c</sup> |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 10,55                | 1450,54 (49)                     | 179,41 (236)                     | -10,26 (40)                      | -114,87 (50)                     | -88,96 (180)                     | -67,37 (48)            | -26,76 (58)            | 0,86                |
| 15,01                | 1438,61 (58)                     | 178,03 (287)                     | -8,31 (46)                       | -107,49 (58)                     | -65,25 (226)                     | -68,03 (82)            | -25,97 (91)            | 1,02                |
| 20,08                | 1382,54 (51)                     | 172,29 (262)                     | -3,82 (46)                       | -98,79 (54)                      | -37,71 (205)                     | -82,71 (83)            | -42,31 (82)            | 1,18                |
| 25,06                | 1200,00 <sup>d</sup>             | -                                | -                                | -                                | -                                | -                      | -                      | -                   |
| 27,89                | 720,00 <sup>d</sup>              | -                                | -                                | -                                | -                                | -                      | -                      | -                   |
| 28,96                | 650,00 <sup>d</sup>              | -                                | -                                | -                                | -                                | -                      | -                      | -                   |
| 29,96                | -677,75 (42)                     | -42,34 (361)                     | -0,70 (38)                       | 41,36 (46)                       | -2,82 (303)                      | -28,78 (149)           | 4,85 (153)             | 0,93                |
| 50,01                | -709,42 (54)                     | -102,78 (394)                    | -3,79 (43)                       | 34,12 (56)                       | -32,49 (324)                     | -22,85 (164)           | 5,01 (168)             | 1,05                |
| 59,94                | -754,60 (25)                     | -100,87 (293)                    | -8,30 (16)                       | 31,26 (16)                       | -65,89 (269)                     | -32,29 (284)           | 2,16 (85)              | 0,36                |

a - Os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarismos.

b - Mol (%) = [HTA-BS]/[tensoativos]

c - Erro dado pela raiz quadrada da média do quadrado do desvio calculado com base na média de quarta e duas (42) transições.

d - Valores estimados a partir do desdobramento dos multipletes em campos baixo e alto.

Tabela 3.3. Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio /água/cloreto de potássio<sup>a</sup>.

| Mol (%)     | $r_{12}/r_{23}$ | $r_{13}/r_{23}$ | $r_{14}/r_{23}$ | $r_{15}/r_{23}$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 10,55       | 1,0021 (30)     | 1,7328 (20)     | 2,0035 (26)     | 1,7346 (13)     |
| 15,01       | 0,9970 (37)     | 1,7293 (24)     | 1,9998 (33)     | 1,7324 (18)     |
| 20,02       | 1,0038 (35)     | 1,7348 (22)     | 2,0028 (32)     | 1,7336 (19)     |
| 29,83       | 0,9975 (72)     | 1,7280 (41)     | 2,0020 (76)     | 1,7358 (49)     |
| 50,01       | 0,9918 (87)     | 1,7207 (50)     | 2,0031 (92)     | 1,7403 (59)     |
| 59,94       | 1,0001 (33)     | 1,7317 (13)     | 2,0008 (53)     | 1,7330 (49)     |
| $\bar{x}^b$ | 0,9987 (43)     | 1,7296 (50)     | 2,0020 (14)     | 1,7349 (30)     |

a - Os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarítmos .

b - Valor médio .

Tabela 3.4. Graus de ordem<sup>a</sup> do íon benzenosulfonato da mesofase dodecanoato de potássio/benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio/água/cloreto de potássio e os sinais da anisotropia diamagnética.

| Mol(%) | $S_{xx}$      | $S_{zz}$      | $S_{yy}$            | $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ | $\Delta\chi$ |
|--------|---------------|---------------|---------------------|----------------------------|--------------|
| 10,55  | 0,03794 (22)  | 0,05456 (63)  | -0,09250 (67)       | 0,17968                    | (+)          |
| 15,01  | 0,03555 (26)  | 0,05473 (76)  | -0,09030 (80)       | 0,21240                    | (+)          |
| 20,08  | 0,03247 (18)  | 0,05591 (56)  | -0,08838 (59)       | 0,26522                    | (+)          |
| 25,06  | -             | -             | -0,080 <sup>b</sup> | -                          | (+)          |
| 26,04  | -             | -             | -                   | -                          | (+)          |
| 26,98  | -             | -             | -                   | -                          | (-)          |
| 27,89  | -             | -             | 0,047 <sup>b</sup>  | -                          | (-)          |
| 28,96  | -             | -             | 0,041 <sup>b</sup>  | -                          | (-)          |
| 29,93  | -0,01368 (23) | -0,02891 (70) | 0,04259 (74)        | 0,35760                    | (-)          |
| 50,01  | -0,01143 (27) | -0,03238 (90) | 0,04381 (93)        | 0,47820                    | (-)          |
| 59,94  | -0,01030 (11) | -0,03748 (39) | 0,04778 (40)        | 0,56886                    | (-)          |

a - Assumindo-se  $r_{23}^0 = 2,47726 \text{ \AA}$ , os números entre parenteses indicam o desvio padrão nos últimos algarismos.

b - Valores estimados a partir do desdobramentos dos multipletes em campos alto e baixo.

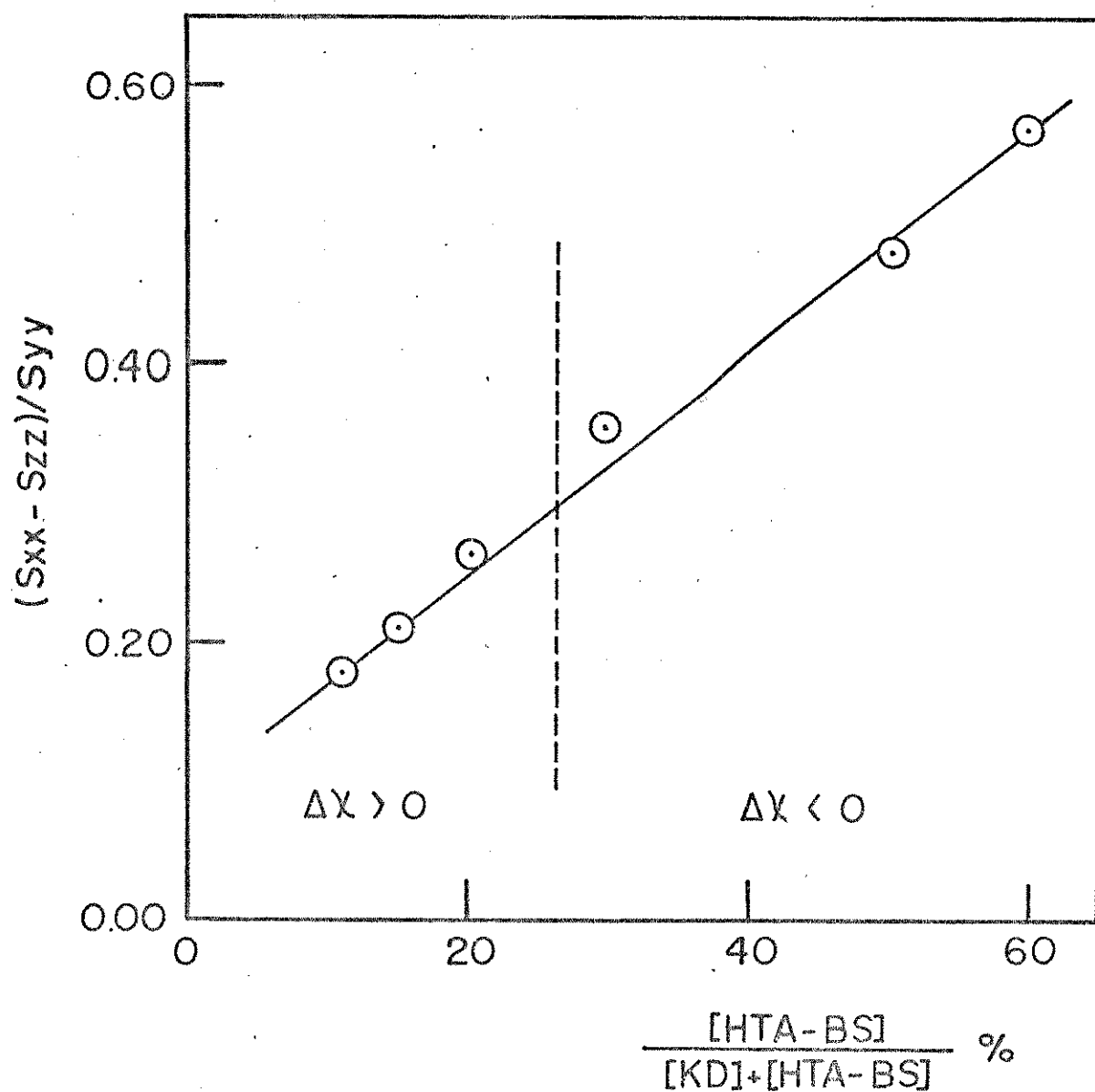


Fig. 3.7. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase do decanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi>0$  e  $\Delta\chi<0$ .

### 3.2. - MESOFASE. Brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio

A segunda mesofase estudada foi a brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio. Uma mesofase composta de tetradeciltrimetilamônio (30,0%), água (32,9%) e sulfato de sódio (2,5 % em peso) previamente caracterizada <sup>(78)</sup> como uma mesofase nemática, com uma anisotropia diamagnética positiva e micela na forma de cilindro foi usada como mesofase padrão. Neste sistema foi possível substituir completamente o Brometo de tetradeciltrimetilamônio pelo benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio. As composições das mesofases estão apresentadas nas Tabelas 2.3 e 2.4.

Pela análise do comportamento magnético, determinou-se a concentração do íon benzenosulfonato necessário para inverter o sinal da anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio. A análise indicou que a concentração de 11,89 % de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos a mesofase apresentava anisotropia diamagnética positiva, e quando a concentração aumentou para 12,93 %, a mesofase passou a apresentar anisotropia diamagnética negativa. Assim a concentração do íon benzenosulfonato na transição ( $\Delta\chi = 0$ ) é de  $12,40 \pm 0,5$  %.

A alta viscosidade desta mesofase, característica das mesofases com micelas na forma cilíndrica é responsá

vel pelo longo tempo necessário para a orientação dos diretores com o campo magnético.

Nas mesofases com 8,48 %, 15,43 % e 17,50 % de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos não se obteve um espectro com os multipletes bem resolvidos e conseqüentemente não foi possível fazer a análise destas mesofases, mas pôde-se estimar os valores de  $D_{12} = D_{45}$  a partir do desdobramento dos centros dos multipletes a campos alto e baixo, usando-se a relação  $D_{12} = 2/3 (\Delta\nu)$ . Na Tabela 3.5 está incluído também o erro dado pela raiz quadrada da média do quadrado do desvio (RMQ), calculado com base em 52 transições.

Os resultados desta mesofase estão apresentados da seguinte maneira: na Tabela 3.5 encontram-se os acoplamentos dipolares ( $D_{ij}$ ) e os deslocamentos químicos ( $\sigma_i$ ), na Tabela 3.6 as razões das distâncias intramoleculares ( $r_{ij}/r_{lk}$ ) e na Tabela 3.7 os graus de ordem ( $S_{ij}$ ) e a anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi$ ). A Fig. 3.8 ilustra a variação da razão  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  com a composição da mesofase.



Tabela 3.5. Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio /benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio<sup>a</sup>.

| Mol (%) <sup>b</sup> | D <sub>12</sub> =D <sub>45</sub> | D <sub>13</sub> =D <sub>35</sub> | D <sub>14</sub> =D <sub>25</sub> | D <sub>15</sub> =D <sub>24</sub> | D <sub>23</sub> =D <sub>34</sub> | $\sigma_1^{-\sigma_3}$ | $\sigma_2^{-\sigma_3}$ | R.M.Q. <sup>c</sup> |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 9,94                 | 1500,00 <sup>d</sup>             | -                                | -                                | -                                | -                                | -                      | -                      | -                   |
| 15,43                | -770,00 <sup>d</sup>             | -                                | -                                | -                                | -                                | -                      | -                      | -                   |
| 17,50                | -790,00 <sup>d</sup>             | -                                | -                                | -                                | -                                | -                      | -                      | -                   |
| 19,85                | -769,93(19)                      | -111,92(69)                      | -24,35(19)                       | -0,07(22)                        | -191,94(71)                      | -40,84(60)             | -1,16(60)              | 0,50                |
| 24,74                | -790,40(19)                      | -115,83(71)                      | -25,40(19)                       | 0,23(22)                         | -193,32(74)                      | -38,78(64)             | 4,69(66)               | 0,51                |
| 26,55                | -801,70(17)                      | -117,36(64)                      | -25,56(18)                       | 0,18(20)                         | -198,25(66)                      | -42,64(57)             | -1,64(57)              | 0,45                |
| 27,70                | -804,36(22)                      | -116,87(74)                      | -25,35(21)                       | 0,55(25)                         | -198,87(71)                      | -38,51(65)             | -0,69(62)              | 0,57                |
| 29,80                | -784,52(18)                      | -113,91(64)                      | -24,59(17)                       | 0,69(20)                         | -192,21(62)                      | -40,52(57)             | 1,15(56)               | 0,49                |
| 31,32                | -827,82(22)                      | -123,29(80)                      | -26,01(21)                       | 0,68(24)                         | -199,88(76)                      | -43,91(78)             | 4,28(78)               | 0,56                |
| 39,65                | -829,56(16)                      | -119,38(56)                      | -25,61(15)                       | 1,24(18)                         | -199,15(54)                      | -42,19(52)             | 0,54(51)               | 0,43                |
| 49,67                | -827,05(17)                      | -118,71(59)                      | -24,83(16)                       | 2,57(20)                         | -191,64(57)                      | -41,68(61)             | 0,65(60)               | 0,43                |
| 53,91                | -839,38(22)                      | -121,44(73)                      | -25,40(21)                       | 4,38(26)                         | -193,17(71)                      | -40,84(78)             | 0,30(76)               | 0,58                |
| 77,19                | -853,88(19)                      | -123,36(61)                      | -23,48(17)                       | 7,30(19)                         | -181,25(60)                      | -41,48(81)             | 0,46(79)               | 0,51                |
| 100,00               | -803,55(24)                      | -115,29(65)                      | -19,78(17)                       | 11,58(20)                        | -154,15(66)                      | -44,33(114)            | 1,39(111)              | 0,49                |

a - Os números entre parentese indicam o desvio padrão nos últimos algarítmios.

b - Mol (%) =  $[TTA-BS]/[tensoativos]$

c - Erro dado pela raiz quadrada da média do quadrado do desvio calculado com base na média de cinquenta e duas (52) transições.

d - Valores estimados a partir do desdobramento dos multipletes em campos baixo e alto.

Tabela 3.6. Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio<sup>a</sup>.

| Mol(%)      | $r_{12}/r_{23}$ | $r_{13}/r_{23}$ | $r_{14}/r_{23}$ | $r_{15}/r_{23}$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 19,85       | 1,0044          | 1,7334          | 2,0064          | 1,7370          |
| 24,74       | 1,0122          | 1,7352          | 2,0186          | 1,7465          |
| 26,55       | 1,0093          | 1,7352          | 2,0131          | 1,7417          |
| 27,70       | 1,0057          | 1,7346          | 2,0071          | 1,7369          |
| 29,80       | 1,0058          | 1,7338          | 2,0086          | 1,7386          |
| 31,32       | 1,0153          | 1,7358          | 2,0236          | 1,7505          |
| 39,65       | 1,0033          | 1,7313          | 2,0078          | 1,7392          |
| 49,67       | 1,0035          | 1,7303          | 2,0100          | 1,7416          |
| 53,91       | 1,0118          | 1,7379          | 2,0133          | 1,7406          |
| 77,19       | 1,0088          | 1,7341          | 2,0139          | 1,7430          |
| 100,00      | 1,0082          | 1,7352          | 2,0109          | 1,7399          |
| $\bar{x}^b$ | 1,0080 (39)     | 1,7342 (21)     | 2,0121 (52)     | 1,7414 (41)     |

a - Os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarítmos.

b - Valor médio.

Tabela 3.7. Graus de ordem<sup>a</sup> do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio e os sinais da anisotropia diamagnética.

| Mol (%)           | $S_{xx}$     | $S_{zz}$      | $S_{yy}$            | $(S_{xx} - S_{zz})S_{yy}$ | $\Delta\chi$ |
|-------------------|--------------|---------------|---------------------|---------------------------|--------------|
| 6,32 <sup>*</sup> | -0,00154     | 0,10150       | -0,999              | -                         | (+)          |
| 8,48              | -            | -             | -0,094 <sup>b</sup> | -                         | (+)          |
| 9,94              | -            | -             | -0,096 <sup>b</sup> | -                         | (+)          |
| 11,89             | -            | -             | -                   | -                         | (+)          |
| 12,93             | -            | -             | -                   | -                         | (-)          |
| 15,43             | -            | -             | 0,048 <sup>b</sup>  | -                         | (-)          |
| 17,50             | -            | -             | 0,049 <sup>b</sup>  | -                         | (-)          |
| 19,85             | 0,00003 (7)  | -0,04941 (41) | 0,04933 (42)        | 1,00121                   | (-)          |
| 24,74             | -0,00006 (7) | -0,05183 (43) | 0,05189 (43)        | 0,99769                   | (-)          |
| 26,55             | -0,00005 (7) | -0,05214 (38) | 0,05219 (39)        | 0,99808                   | (-)          |
| 27,70             | -0,00017 (8) | -0,05163 (43) | 0,05180 (44)        | 0,99344                   | (-)          |
| 29,80             | -0,00022 (7) | -0,05032 (36) | 0,05054 (37)        | 0,99129                   | (-)          |
| 31,32             | -0,00023 (8) | -0,05462 (45) | 0,05485 (46)        | 0,99161                   | (-)          |
| 39,65             | -0,00040 (6) | -0,05264 (31) | 0,05304 (32)        | 0,98492                   | (-)          |
| 49,67             | -0,00084 (7) | -0,05208 (34) | 0,05292 (35)        | 0,96825                   | (-)          |
| 53,91             | -0,00143 (8) | -0,05360 (42) | 0,05500 (43)        | 0,94854                   | (-)          |
| 77,19             | -0,00244 (6) | -0,05301 (33) | 0,05545 (34)        | 0,91199                   | (-)          |
| 100,00            | -0,00386 (7) | -0,04827 (34) | 0,05213 (35)        | 0,85191                   | (-)          |

a - Assumindo-se  $r_{23} = 2,47726 \text{ \AA}$ , os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarítmos.

b - Valores estimados a partir do desdobramento dos multipletes em campos alto e baixo.

\* - Valores calculado com D<sub>2</sub>O por Fujiwara em outra mesofase.

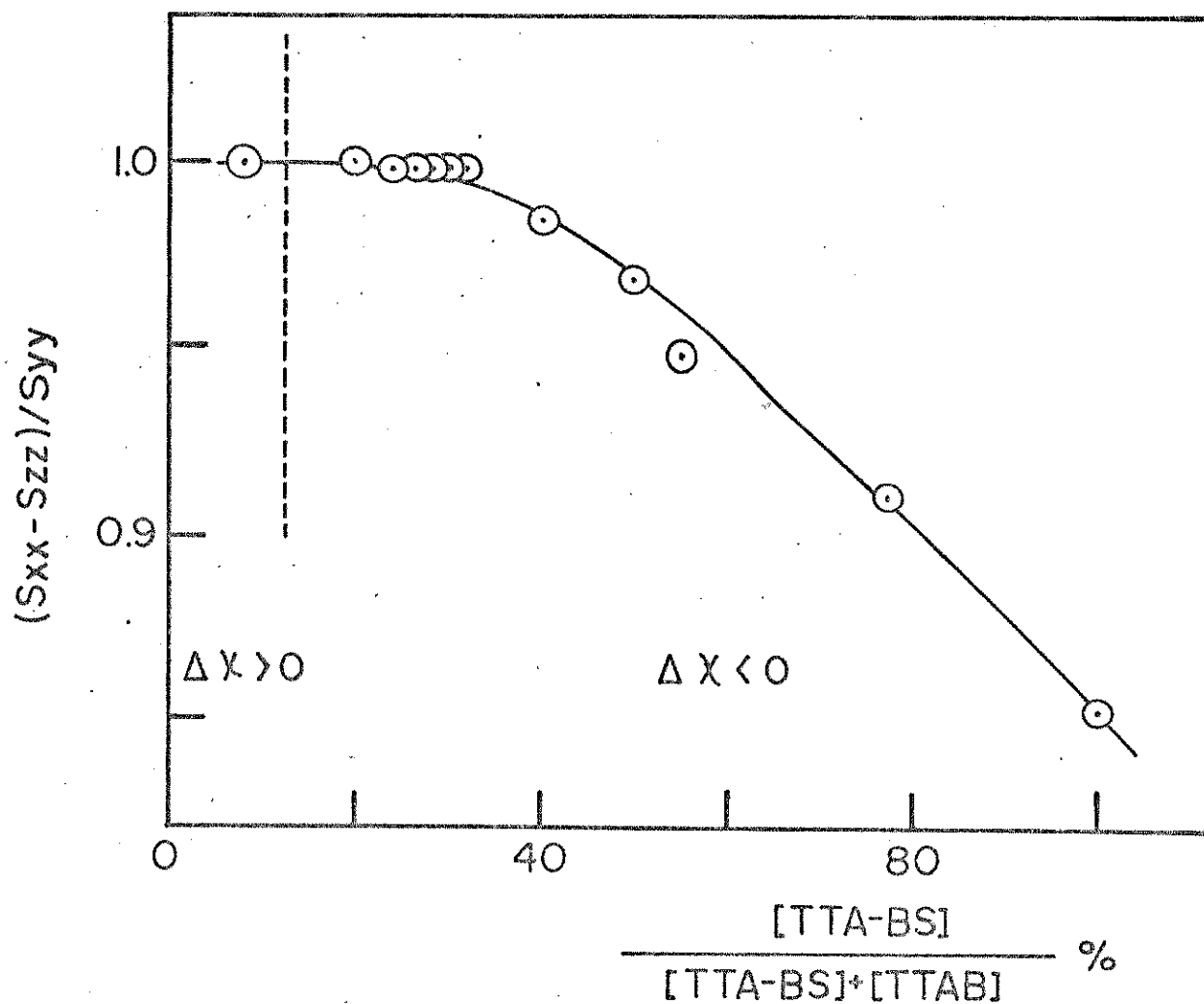


Fig. 3.8. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi > 0$  e  $\Delta\chi < 0$ .

3.3. - MESOFASE: Brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/decanol/água/sulfato de sódio

A adição de decanol à mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/água/sulfato de sódio resultou numa mesofase caracterizada como nemática, com uma anisotropia diamagnética negativa e micela na forma de disco. Uma série de amostras foi preparada, substituindo-se o tensoativo pelo benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, mantendo-se constante o número de moles totais dos tensoativos e o número de moles do eletrólito, variando-se só o conteúdo de água para conseguir uma mesofase nemática. A faixa de existência da mesofase nemática brometo de tetradeciltrimetilamônio / benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/decanol/água/sulfato de sódio permitiu que a variação da composição fosse suficiente para ocorrer a mudança do sinal da anisotropia diamagnética. As composições das mesofases estão descritas nas Tabelas 2.5 e 2.6. Acima da concentração de 38,48 % do íon benzenosulfonato não se obteve só a fase nemática, ocorreu uma mistura de fases, provavelmente uma nemática com micelas na forma de disco e outra lamelar.

A análise indicou que a transição do sinal da anisotropia diamagnética ocorreu entre as concentrações de 17,18 a 18,83 % de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos, ou seja, até 17,18 % a anisotropia diamagnética era negativa e quando a concentração aumentou um pouco mais, para 18,83 %, a mesofase passou a apresentar anisotropia diamagnética positiva. Assim a concentração do íon benzenosulfonato na transição ( $\Delta\chi = 0$ ), foi de  $18,0 \pm 0,8$  %.

Esta mesofase apresentou-se bem menos viscosa do que a sem decanol. Este fato já foi observado em várias outras mesofases. Constatou-se também, que estas mesofases orientam-se em alguns minutos no campo magnético por causa da sua baixa viscosidade. Contudo, para registrar-se os espectros, deixou-se as amostras no ímã no mínimo três horas para assegurar sua orientação e o equilíbrio da temperatura.

Os resultados da análise desta mesofase estão apresentados como segue: na Tabela 3.8 encontram-se os acoplamentos dipolares ( $D_{ij}$ ) e os deslocamentos químicos ( $\sigma_i$ ), na Tabela 3.9 as razões das distâncias intramoleculares ( $r_{ij}/r_{ek}$ ) e na Tabela 3.10 os graus de ordem e a anisotropia diamagnética ( $\Delta \chi$ ). A Fig. 3.9 ilustra a variação da razão  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  com a composição da mesofase.

#### 3.4. - MESOFASE. Cloreto de decilamônio/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água (acidulada)/cloreto de sódio

Para completar este estudo, desejou-se obter mais uma mesofase com micelas na forma de discos. Depois de se tentar com vários tensoativos, encontrou-se uma mesofase composta por cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água (acidulada) e cloreto de sódio, que permitiu a variação da composição suficiente para haver a mudança do sinal da anisotropia diamagnética. A me

Tabela 3.8. Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/Decanol/água/sulfato de sódio.<sup>a</sup>

| Mol (%) <sup>b</sup> | D <sub>12</sub> =D <sub>45</sub> | D <sub>13</sub> =D <sub>35</sub> | D <sub>14</sub> =D <sub>25</sub> | D <sub>15</sub> =D <sub>24</sub> | D <sub>23</sub> =D <sub>34</sub> | $\sigma_1^{-\sigma_3}$ | $\sigma_2^{-\sigma_3}$ | R.M.Q. <sup>c</sup> |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 7,41                 | 836,09(56)                       | 119,00(130)                      | 15,77(35)                        | -21,60(33)                       | 120,91(137)                      | -68,02(26)             | -15,76(27)             | 0,85                |
| 11,19                | 1042,03(73)                      | 141,83(283)                      | 18,47(45)                        | -28,52(47)                       | 154,78(303)                      | -61,52(60)             | -30,09(60)             | 1,22                |
| 15,13                | 992,13(46)                       | 136,88(190)                      | 17,81(33)                        | -27,13(35)                       | 145,00(205)                      | -59,19(37)             | -23,82(37)             | 0,92                |
| 18,83                | -1854,18(64)                     | -264,28(104)                     | -35,45(18)                       | 48,35(19)                        | -267,40(102)                     | -45,66(48)             | 42,97(48)              | 0,43                |
| 20,82                | -1977,29(279)                    | -280,10(359)                     | -37,87(84)                       | 54,22(87)                        | -281,71(349)                     | -69,11(149)            | 63,44(149)             | 1,87                |
| 38,48                | -2006,58(93)                     | -279,04(134)                     | -36,38(264)                      | 56,48(268)                       | -279,61(135)                     | -48,59(72)             | 46,69(72)              | 0,62                |

a - Os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarismos.

b - Mol(%) =  $[\text{TTA-BS}]/[\text{tensoativos}]$

c - Erro dado pela raiz quadrada da média do quadrado do desvio calculado com base na média de quarenta e duas (42) transições.

Tabela 3.9. Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/Decanol/ água/sulfato de so dio<sup>a</sup>.

| Mol (%)     | $r_{12}/r_{23}$ | $r_{13}/r_{23}$ | $r_{14}/r_{23}$ | $r_{15}/r_{23}$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 7,41        | 1,0103          | 1,7355          | 2,0144          | 1,7427          |
| 11,19       | 0,9941          | 1,7310          | 1,9899          | 1,7238          |
| 15,13       | 1,0001          | 1,7331          | 1,9983          | 1,7300          |
| 18,83       | 1,0118          | 1,7366          | 2,0155          | 1,7432          |
| 20,82       | 1,0148          | 1,7399          | 2,0159          | 1,7418          |
| 38,48       | 1,0071          | 1,7356          | 2,0081          | 1,7372          |
| $\bar{x}^b$ | 1,0064 (78)     | 1,7353 (30)     | 2,0070 (107)    | 1,7365 (79)     |

a - Os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarítmos.

b - Valor médio.



Tabela 3.10. Graus de ordem<sup>a</sup> do íon benzenosulfonato da meso fase brometo de tetradeciltrimetilamônio/benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio/Decanol /água/sulfato de sódio e os sinais da anisotropia diamagnética .

| Mol (%) | $S_{xx}$      | $S_{zz}$       | $S_{yy}$            | $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ | $\Delta\chi$ |
|---------|---------------|----------------|---------------------|----------------------------|--------------|
| 7,41    | 0,00725 (10)  | 0,04733 (57)   | -0,05458 (52)       | 0,73433                    | (-)          |
| 11,19   | 0,00925 (15)  | 0,05555 (96)   | -0,06480 (97)       | 0,71451                    | (-)          |
| 15,13   | 0,00890 (12)  | 0,05393 (77)   | -0,06283 (78)       | 0,71670                    | (-)          |
| 17,18   | -             | -              | -0,066 <sup>b</sup> | -                          | (-)          |
| 18,83   | -0,01623 (4)  | -0,10536 (41)  | 0,12159 (42)        | 0,73304                    | (+)          |
| 20,82   | -0,1814 (30)  | -0,11269 (165) | 0,13083 (52)        | 0,72269                    | (+)          |
| 38,48   | -0,01874 (10) | -0,11101 (55)  | 0,12975 (56)        | 0,71114                    | (+)          |

a - Assumindo-se  $r_{23}^0 = 2.47726 \text{ \AA}$ , os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarítmos.

b - Valor estimado a partir do desdobramento dos multipletes em campos alto e baixo .

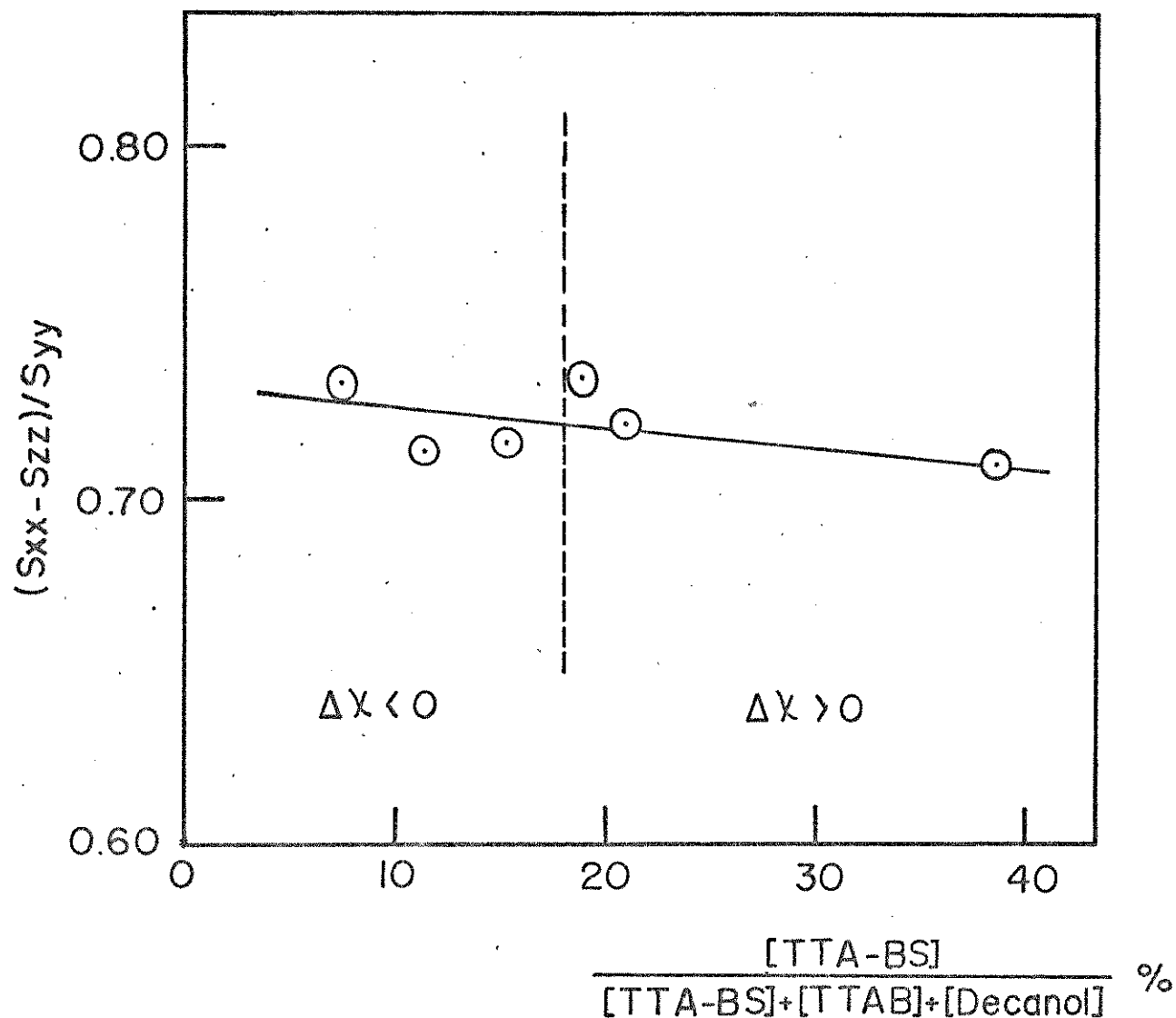


Fig. 3.9. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzeno sulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio. A linha pontilhada representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi < 0$  e com  $\Delta\chi > 0$ .

sofase cloreto de decilamônio (39,55 %), água (55,93 %) e cloreto de sódio (4,52 % em peso) previamente caracterizada <sup>(79)</sup> como uma mesofase nemática, com uma anisotropia diamagnética negativa e micela na forma de disco foi usada como mesofase padrão. Para preparação das mesofases foi necessário usar a água acidulada a pH entre dois e três para diminuir a velocidade de troca dos prótons do grupo  $\text{NH}_3$  e da  $\text{H}_2\text{O}$ . A pH = 7, a velocidade de troca na escala de tempo da RMN é descrita como regime intermediário e isso resulta em um largo pico de  $\text{H}_2\text{O}$  no espectro da RMN.

As composições das mesofases estão descritas nas Tabelas 2.7 e 2.8. Acima da concentração de 30,07 % de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos ' não foi mais possível obter-se a mesofase nemática; esta ' concentração já se encontra numa região muito próxima a da solução isotrópica. Através da análise do comportamento magnético, determinou-se a concentração do íon benzenosulfonato necessária para inverter o sinal da anisotropia diamagnética. A análise indicou que até às concentrações de 14,67 % de moles do íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos a mesofase apresenta anisotropia diamagnética negativa e com o aumento da concentração para 14,75 % a anisotropia diamagnética passou a ser positiva. Assim a concentração do íon benzenosulfonato na transição ( $\Delta \chi = 0$ ) é  $14,17 \pm 0,04$  %.

Neste caso, foi possível observar a orientação da mesofase com concentrações muito próximas à concentração da transição ( $\Delta \chi = 0$ ), devido à baixa viscosidade apresentada pelo sistema. Observou-se também que essas mesofases têm uma viscosidade bem menor do que as outras já anteriormente discutidas, orientando-se em poucos segundos no campo

po magnético.

Os resultados da análise desta mesofase estão descritos de maneira tal que, na Tabela 3.11 estão representados os acoplamentos dipolares ( $D_{ij}$ ) e os deslocamentos químicos ( $\sigma_i$ ), na Tabela 3.12 as razões das distâncias intramoleculares ( $r_{ij}/r_{lk}$ ) e na Tabela 3.13 os graus de ordem ( $S_{ij}$ ) juntamente com a anisotropia diamagnética ( $\Delta \chi$ ). A Fig. 3.10 ilustra a variação da razão  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  com a composição da mesofase.

Tabela 3.11. Acoplamentos dipolares e deslocamentos químicos (em Hz) do íon benzenosulfonato da mesofase cloreto de decilamônio/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água acidulada/cloreto de sódio.<sup>a</sup>

| Mol (%) <sup>b</sup> | D <sub>12</sub> =D <sub>45</sub> | D <sub>13</sub> =D <sub>35</sub> | D <sub>14</sub> =D <sub>25</sub> | D <sub>15</sub> =D <sub>24</sub> | D <sub>23</sub> =D <sub>34</sub> | $\sigma_1^{-\sigma_3}$ | $\sigma_2^{-\sigma_3}$ | R.M.Q. <sup>c</sup> |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 10,01                | 1586,58(26)                      | 218,55(176)                      | 23,34(21)                        | -55,06(23)                       | 175,12(154)                      | -72,86(335)            | -33,61(334)            | 0,59                |
| 12,98                | 1535,38(31)                      | 214,64(216)                      | 23,19(30)                        | -52,20(33)                       | 173,00(185)                      | -67,80(434)            | -38,93(437)            | 0,85                |
| 14,04                | 1519,31(55)                      | 208,36(234)                      | 23,29(31)                        | -50,82(33)                       | 175,94(208)                      | -79,16(592)            | -26,62(598)            | 0,86                |
| 14,50                | 1399,10(27)                      | 195,71(168)                      | 21,52(22)                        | -46,67(24)                       | 162,99(148)                      | -66,90(398)            | -34,68(401)            | 0,62                |
| 14,75                | -2825,10(23)                     | -387,13(695)                     | -43,66(24)                       | 94,25(28)                        | -331,38(658)                     | -13,15(574)            | 27,88(573)             | 0,65                |
| 20,02                | -2578,30(20)                     | -364,28(522)                     | -41,92(18)                       | 81,95(22)                        | -309,56(488)                     | -8,92(317)             | 14,89(315)             | 0,47                |
| 30,07                | -2152,34(27)                     | -315,34(744)                     | -37,67(25)                       | 61,92(31)                        | -270,58(697)                     | -16,75(483)            | 4,20(484)              | 0,67                |

a - Os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarísmos.

b - Mol (%) = [DTA-BS]/[tensoativos]

c - Erro dado pela raiz quadrada da média do quadrado do desvio calculado com base na média de quarenta e seis(46) transições.

Tabela 3.12. Razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato da mesofase cloreto de decila<sub>m</sub>ônio/benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água(acidulada)/ cloreto de sódio<sup>a</sup> .

| Mol (%)     | $r_{12}/r_{23}$ | $r_{13}/r_{23}$ | $r_{14}/r_{23}$ | $r_{15}/r_{23}$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 10,01       | 1,0070(18)      | 1,7343(9)       | 2,0100(21)      | 1,7396(19)      |
| 12,98       | 1,0089(23)      | 1,7351(13)      | 2,0124(28)      | 1,7412(19)      |
| 14,04       | 1,0063(22)      | 1,7341(13)      | 2,0090(28)      | 1,7388(21)      |
| 14,50       | 1,0078(18)      | 1,7350(10)      | 2,0105(23)      | 1,7396(17)      |
| 14,75       | 1,0068(15)      | 1,7348(6)       | 2,0086(24)      | 1,7381(20)      |
| 20,02       | 1,0101(13)      | 1,7351(5)       | 2,0148(20)      | 1,7432(15)      |
| 30,07       | 1,0128(24)      | 1,7336(9)       | 2,0224(35)      | 1,7506(27)      |
| $\bar{x}^b$ | 1,0078(14)      | 1,7347(4)       | 2,0109(23)      | 1,7401(18)      |

a - Os números entre parenteses indicam o desvio padrão nos últimos algarismos.

b - Valor médio.

Tabela 3.13. Graus de ordem<sup>a</sup> do íon benzenosulfonato da meso fase cloreto de decilamônio/ benzenosulfonato de deciltrimetilamônio/água acidulada/cloreto de sódio e os sinais da anisotropia diamagnética.

| Mol (%) | $S_{xx}$     | $S_{zz}$     | $S_{yy}$            | $(S_{xx}-S_{zz})S_{yy}$ | $\Delta\chi$ |
|---------|--------------|--------------|---------------------|-------------------------|--------------|
| 10,01   | 0,01811(8)   | 0,08313(29)  | -0,10124(30)        | 0,64224                 | (-)          |
| 12,98   | 0,01718(11)  | 0,08109(38)  | -0,09827(37)        | 0,65035                 | (-)          |
| 14,04   | 0,01671(11)  | 0,08017(38)  | -0,09688(37)        | 0,65504                 | (-)          |
| 14,50   | 0,01556(8)   | 0,07413(28)  | -0,08949(29)        | 0,65449                 | (-)          |
| 14,67   | -            | -            | -0,093 <sup>b</sup> | -                       | (-)          |
| 14,75   | -0,03100(8)  | -0,14961(35) | 0,18061(36)         | 0,65672                 | (+)          |
| 20,02   | -0,02696(7)  | -0,13806(27) | 0,16502(22)         | 0,67325                 | (+)          |
| 30,07   | -0,02037(10) | -0,11673(38) | 0,13710(39)         | 0,70284                 | (+)          |

a - Assumindo-se  $r_{23}=2.47726 \text{ \AA}$ , os números entre parênteses indicam o desvio padrão nos últimos algarítmos.

b - Valores estimados a partir do desdobramento dos multipletes em campos alto e baixo.

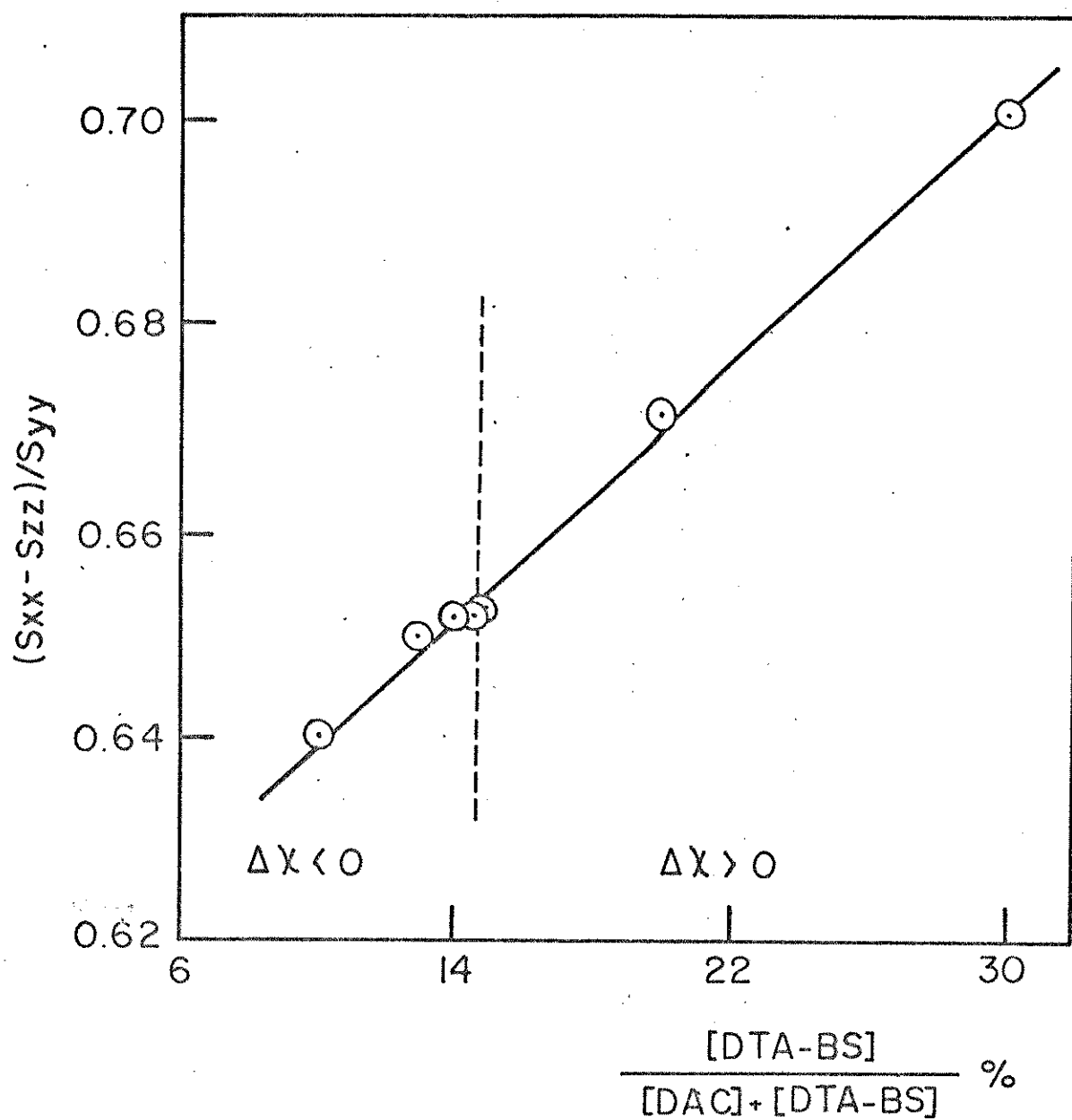


Fig. 3.10. Relação dos graus de ordem  $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$  em função das composições da mesofase cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água acidulada e cloreto de sódio. A linha representa a transição ( $\Delta\chi=0$ ) entre as mesofases com  $\Delta\chi < 0$  e com  $\Delta\chi > 0$ .



## CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO

O propósito deste capítulo é o de tratar com maior profundidade a interpretação dos resultados das análises dos espectros apresentados no capítulo anterior.

### 4.1. - ORIENTAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DO ÍON BENZENOSULFONATO NA MESOFASE

(80) As mesofases liotrópicas são compostas por três regiões: (1) a região aquosa, que é constituída em sua maior parte de água com íons dissolvidos, (2) a região interfacial que no caso de tensoativos iônicos é constituída por uma dupla camada elétrica, e (3) a região hidrofóbica das cadeias hidrocarbônicas. A carga da interface pode ser positiva ou negativa e a densidade de carga pode ser alterada pela adição de um tensoativo neutro, tal como, decanol ou colesterol<sup>(81)</sup>. A dupla camada também pode ser alterada pela adição de eletrólito ou pequenas moléculas polares<sup>(81,82)</sup>. É conhecido que as interações eletrostáticas na superfície micelar podem ter um significativo efeito na orientação de um íon na mesofase liotrópica nemática<sup>(82)</sup>.

A orientação parcial do íon benzenosulfonato é descrita pelos graus de ordem independentes  $S_{yy}$  e  $(S_{xx} - S_{zz})$ . Neste estudo, o parâmetro  $S_{yy}$  define a orientação do eixo de simetria  $C_{2v}$ . Uma maneira para descrever o movimento anisotrópico do íon benzenosulfonato é através da função probabilidade  $P(\theta, \phi)$ , a qual indica a probabilidade do diretor ( $\vec{D}$ ) está na direção  $\theta$  e  $\phi$  em coordenadas polares esféricas

com respeito às coordenadas cartesianas fixas na molécula. Para moléculas com simetria  $C_{2v}$ , esta função é dada por<sup>(83)</sup> :

$$P(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \frac{5}{2} \left\{ (3\cos^2\theta - 1)S'_{ZZ} + \sin\theta \cos 2\phi (S'_{XX} - S'_{YY}) \right\} \right] \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde os graus de ordem  $S'_{ij}$  referem-se a orientação relativa ao diretor.

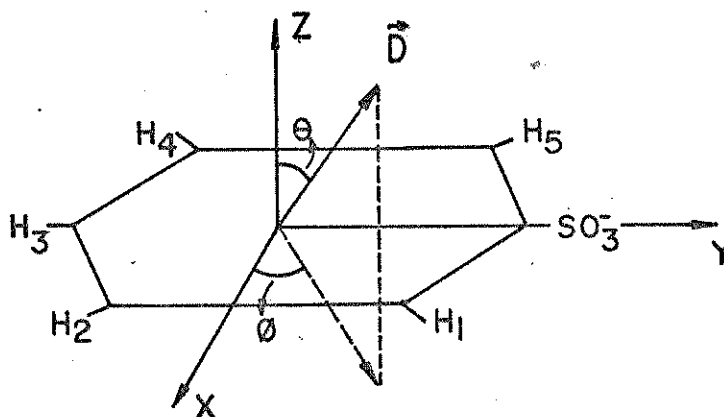


Fig. 4.1. Orientação do diretor ( $\vec{D}$ ) na direção  $\theta$  e  $\phi$  em coordenadas polares esféricas com respeito às coordenadas cartesianas fixas na molécula.

Os graus de ordem de um componente nestas mesofases uniaxiais podem ser expressos da seguinte maneira<sup>(56)</sup> :

$$S_{ij} = S'_{ij} \frac{1}{2} (3\cos^2\Omega - 1)$$

onde  $S_{ij}$  depende de  $\Omega$  que é o ângulo entre o diretor e a direção do campo magnético e do grau de ordem,

$$S'_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle$$

e que por sua vez depende do ângulo entre o eixo internuclear  $i$  e  $j$  e o diretor .

Nas mesofases Tipo I ( $\Delta\chi=0$ ), o diretor e o campo magnético estão paralelos, mas para as mesofases Tipo II ( $\Delta\chi\neq 0$ ), onde o diretor está perpendicular ao campo , os graus de ordem medidos relativo ao campo magnético ( $S_{ij}$ ) devem ser multiplicados por  $(-2)$  para obter-se os graus de ordem relativos ao diretor ( $S'_{ij}$ ). A Eq. 4.1 é uma expressão em harmônico esférico truncada, válida somente para baixos valores de graus de ordem , que é o caso deste presente estudo.

Como o eixo Y é o que contém o substituinte e o com maior grau de ordem, é interessante calcular  $P(\theta, \phi)$  para  $\theta=90^\circ$  e a Eq. 4.1 torna-se :

$$P(\theta, \phi)_{\theta=90^\circ} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \frac{5}{2} \left[ -S'_{zz} + \cos 2\phi (S'_{xx} - S'_{yy}) \right] \right\}$$

Eq. 4.2

Portanto, para valores positivos de  $(S'_{xx} - S'_{yy})$ , a  $P(\theta, \phi)_{\theta=90^\circ}$  é máxima quando  $\phi=0^\circ$ , ou seja, isto significa que o eixo  $C_{2v}$  do íon benzenosulfonato apresenta uma maior probabilidade de permanecer perpendicular ao diretor.

Para a mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio (Tabela 3.4) e a mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio (Tabela 3.7) a relação  $(S'_{xx} - S'_{yy})$  é sempre positiva e o eixo  $C_{2v}$  do íon benzenosulfonato encontra-se em média perpendicular ao diretor. Fazendo-se nestas Tabelas a correção

dos graus de ordem ( $S_{ij}$ ) para a mudança na orientação do diretor ( $S'_{ij}$ ), nota-se que não há uma inversão no sinal ou uma variação brusca nas magnitudes dos graus de ordem. Isto indica que a estrutura da mesofase não mudou com a inversão do sinal da anisotropia diamagnética. Estudos de difração de raio-x mostram que a mesofase de dodecanoato de potássio sem o benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio é composta por micelas na forma de cilindro<sup>(84)</sup> e a mesofase ternária brometo de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio apresenta todas as características de uma mesofase nemática com micela cilíndrica. Quando o íon benzenosulfonato é adicionado, estas mesofases tendem a orientar-se em média com o eixo de simetria perpendicular ao diretor e portanto perpendicular a interface da micela e o aumento da concentração do íon benzenosulfonato provoca a inversão do sinal da anisotropia diamagnética, mas sem mudar a estrutura de cilindro.

Nas mesofases brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio (Tabela 3.10) e na mesofase cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água (acidulada) e cloreto de sódio (Tabela 3.13) a relação  $(S'_{xx} - S'_{yy})$  é sempre negativa e o eixo  $C_{2v}$  apresenta uma maior probabilidade de permanecer paralelo ao diretor, já que  $P(\theta, \phi)_{\theta=90^\circ}$  é máxima com  $\phi=90^\circ$ , ou seja, com o eixo de simetria paralelo ao diretor.

Sabe-se que estas mesofases sem o íon benzenosulfonato são mesofases nemáticas com micelas na forma de disco<sup>(17)</sup>.

Nas mesofases (Tabelas 3.10 e 3.13) também deve-se fazer a correção dos graus de ordem ( $S_{ij}$ ) para a mudan-

ça na orientação do diretor ( $S'_{ij}$ ). Note que não há uma inversão no sinal da anisotropia diamagnética ou uma variação brusca nas magnitudes dos graus de ordem, indicando que a micela de disco não mudou com o aumento da concentração do íon benzenosulfonato.

O grau de ordem  $S_{yy}$  representa a orientação do eixo  $C_{2v}$  do íon benzenosulfonato na direção perpendicular à interface. A relação  $(S_{xx}-S_{zz})$  pode ser interpretada em termos da rotação da molécula em volta do eixo  $C_{2v}$ . Se  $S_{xx}$  e  $S_{zz}$  são iguais, seriam também iguais a  $-1/2(S_{yy})$  e haverá um movimento de rotação livre em torno do eixo Y, ou seja, a molécula terá efetivamente simetria cilíndrica. Se não é igual a zero, esse movimento está sendo impedido. O outro motivo para se usar a razão  $(S_{xx}-S_{zz})$  é que as magnitudes dos graus de ordem são muitos sensíveis a variação da concentração da água e a pequenas diferenças de temperaturas, enquanto a razão  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  não é muito sensível a estes fatores. E por conseguinte, esta razão é característica de uma mesofase e reflete as interações intermoleculares presentes. Assim, a variação dos graus de ordem dos componentes da mesofase com a temperatura e com o conteúdo de água foi interpretada em termos dos movimentos da micela inteira, enquanto as outras contribuições ao grau de ordem, devido as interações intramoleculares, permanecem pouco alterada.

Assim, procurou-se representar os resultados correlacionando-se as concentrações do íon benzenosulfonato com a razão  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$ . As Fig. 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 correspondem a relação da razão  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  em função da concentração nas quatro mesofases estudadas. Estas figuras mostram uma variação contínua desta razão com a composição e também que não houve uma mudança brusca com a inversão do sinal da

anisotropia diamagnética. A linha pontilhada em cada gráfico representa a concentração do íon benzenosulfonato necessária para inverter o sinal da anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi=0$ ).

As cargas na interface contribuem sensivelmente para a orientação do íon benzenosulfonato. Na mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio, onde os tensoativos têm a mesma cabeça polar, a razão  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$  tende a diminuir, mas com uma variação não muito grande (1,0 - 0,85) a medida que aumenta-se a concentração do íon (Fig. 3.8). Essa mesofase com decanol, observou-se a variação da razão praticamente constante (0,73 - 0,71) (Fig. 3.9). A mesofase cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água (acidulada) e cloreto de sódio os tensoativos têm as cabeças iônicas com a mesma carga, mas apresentam tamanhos diferentes e a razão tende a aumentar, mas com uma variação muito pequena (0,64 - 0,70), quando aumenta-se a concentração do íon (Fig. 3.10). Note que foi necessário fazer-se uma grande ampliação dos gráficos das Fig. 3.8 e 3.9 para visualização melhor dos pontos. Para a mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio, onde os tensoativos além de possuírem as cabeças iônicas diferentes, apresentam cargas opostas e a razão tende a aumentar, mas com grande variação (0,17 - 0,56) a medida que aumenta-se a concentração do detergente catiônico (Fig. 3.7). Assim, a medida que aumenta-se a concentração do íon benzenosulfonato haverá uma maior atração entre as cargas da superfície micelar e conseqüentemente a rotação do íon em torno do eixo  $C_{2v}$  torna-se mais impedida, induzindo a uma maior orientação do íon.

Nota-se também nas Tabelas 3.4 , 3.7, 3.10 e 3.13, que as magnitudes dos graus de ordem do eixo  $C_{2v}$  ( $S_{yy}$ ) do íon são compatíveis nas mesofases, exceto na mesofase contendo o cloreto de decilamônio, onde os graus de ordem são significativamente maiores. Uma outra observação constatada é que aparentemente a carga elétrica das micelas não tem um grande efeito no grau de ordem  $S_{yy}$  do íon benzenosulfonato.

Um outro aspecto a ser discutido nesta seção é sobre a localização ou distribuição do íon benzenosulfonato nas três regiões básicas da mesofase. Uma interpretação da localização de um soluto nesta mesofase devem ser baseados nas magnitudes dos graus de ordem do soluto, que depende da ordem imposta pelo meio onde está situado.

Assim, estudo do desdobramento quadrupolar de tensoativos deuterados mostram que a cabeça iônica e os grupos metilênicos adjacentes apresentam os maiores graus de ordem (85,86). Observa-se também que os graus de ordem destes grupos metilênicos da cadeia hidrocarbônica são quase constante, mas decai rapidamente para os últimos três ou quatro metilenos. Este comportamento foi interpretado em termos de uma interconversão entre conformações que mantêm os eixos das cadeias hidrocarbônicas paralelo entre si e perpendicular a interface. O decaimento dos graus de ordem dos grupos no terminal da cadeia é devido a um maior grau de movimento permitido pelo empacotamento das cadeias na micela (87). Por exemplo uma conformação gauche de uma ligação C-C que deixaria uma parte da cadeia perpendicular à cadeia estendida seria mais provável no interior da micela.

O grau de ordem determinado a partir do desdobramen

5677

to quadrupolar da água deuterada indica um baixo valor para a região aquosa. A água ligada a interface deve ser altamente ordenada, mas as moléculas de água a alguns diâmetros moleculares da interface provavelmente é quase isotrópica. Os graus de ordem de íons e moléculas hidrofílicas nas mesofases liotrópicas nemáticas são muito pequenos quando não têm uma interação forte com a interface.

Com base nestes fatos pode-se agora tentar localizar o íon benzenosulfonato que foi incorporado nas quatro mesofases aqui estudadas. Sabe-se que o íon benzenosulfonato é bastante solúvel em água, mas os graus de ordem em todas as mesofases estudadas apresentam valores grandes demais para concluir-se que ele permaneça predominantemente na região aquosa. Também, seria muito improvável que o íon esteja totalmente dentro da região hidrofóbica. Resta então a região interfacial, na qual há duas possibilidades do íon se localizar: uma é com a cabeça iônica na interface e o anel aromático dentro da região hidrofóbica das cadeias hidrocarbônicas e a outra possibilidade é com a cabeça iônica na interface, mas com o anel aromático na região aquosa. Contudo, os graus de ordem não oferecem nenhuma informação sobre a direção da orientação, mas a probabilidade do anel aromático estar na região aquosa é menos razoável do que na região dos grupos metilênicos próximo à interface, uma vez que o íon benzenosulfonato é formado por uma parte hidrofílica (cabeça polar) e outra parte hidrofóbica (anel aromático).

Assim, uma maneira de checar essa possibilidade é comparar o grau de ordem do eixo dos grupos metilênicos próximo à interface com o eixo  $C_{2v}$  do íon benzenosulfonato.



A cadeia hidrocarbônica possui efetivamente uma simetria cilíndrica<sup>(88)</sup>, e pode-se analisar o grau de ordem do eixo perpendicular as ligações C-D. O grau de ordem do eixo C-D pode ser determinado a partir do desdobramento quadrupolar. Contudo, neste estudo não foi possível fazer-se estas determinações nas mesmas mesofases usadas para as determinações dos graus de ordem do soluto, mas encontra-se estes dados na literatura para mesofases similares. Por exemplo, a mesofase dodecanoato de potássio, brometo de deciltrimetilamônio, decanol, água e brometo de sódio<sup>(89)</sup> com anisotropia diamagnética negativa e micela na forma de disco, à 74 % de moles de dodecanoato de potássio, apresenta um valor do grau de ordem do eixo da cadeia estendida de 0,051. Comparando-se com uma das mesofases estudada, a dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio, que apresenta a anisotropia diamagnética negativa e micela na forma de cilindro, o valor médio do grau de ordem do eixo  $C_{2V}$  ( $S_{yy}$ ) do íon benzenosulfonato é de 0,044 (Tabela 3.4). Outro exemplo é o de uma mesofase preparada com o dodecanoato de potássio, mas com anisotropia diamagnética positiva e micela cilíndrica, onde o valor do grau de ordem da cadeia estendida, determinado usando-se os graus de ordem das ligações C-D próximo a cabeça iônica, é de ordem de -0,12<sup>(72)</sup>. Comparando-se este valor com o de outra mesofase estudada, preparada com o mesmo detergente (dodecanoato de potássio), com anisotropia diamagnética positiva e micela cilíndrica, o valor médio do grau de ordem do eixo  $C_{2V}$  do íon benzenosulfonato é da ordem de -0,09 (Tabela 3.4).

Por conseguinte, observa-se uma concordância entre estes valores, indicando que o íon apresenta uma maior probabilidade de localizar-se com a cabeça na interface e a

parte hidrofóbica dentro da micela.

Procurou-se também, reforçar essa idéia comparando-se o comportamento do íon benzenosulfonato com o de outro aromático. Sabe-se que os graus de ordem dependem da composição da mesofases. Encontra-se na literatura um estudo do íon anilínio<sup>(90)</sup> na mesofase de decilsulfato de sódio, onde os graus de ordem do soluto e as cadeias hidrocarbônicas foram determinados na mesma mesofase. E concluíram que o íon anilínio encontra-se incorporado com o anel aromático na região hidrofóbica e o grupo  $\text{NH}_2^+$  na interface micelar.

Na tentativa de relacionar as quatro mesofases, esquemmatizou-se um gráfico da razão  $S_{zz}/S_{yy}$ , que é linear com a razão  $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$ , com a concentração do íon benzenosulfonato na transição da anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi=0$ ) de cada uma das mesofases. Na Tabela 4.1 encontra-se estas relações. E a Fig. 4.2 ilustra a sua representação gráfica.

Como algumas mesofases são formadas por tensoativos de cadeias hidrocarbônicas de diferentes comprimentos, tentou-se corrigir essa diferença multiplicando-se o número dos moles de tensoativos (mais o decanol, no caso da mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio) pelo número médio  $\langle n \rangle$  de carbonos das cadeias hidrocarbônicas que compõem a mesofase. A correção representada pela razão  $[\text{BS}]/([\text{tensoativos}] \langle n \rangle)$  encontra-se também na tabela 4.1, e a fig.4.3 ilustra a variação da relação dos graus de ordem  $S_{zz}/S_{yy}$  com a concentração do íon benzenosulfonato corrigida para os diferentes comprimentos das cadeias hidrocarbônicas.

Tabela 4.1. Relação da razão dos graus de ordem do íon benzenosulfonato,  $S_{zz}/S_{yy}$ , com a composição das quatro mesofases na transição da anisotropia dia magnética,  $\Delta\chi=0$  a .

| Mesofases <sup>b</sup> | $[BS^-]/[Tensoaivos] \%$ | $\langle n \rangle = \sum n_i [Tensoaivos]_i$<br>Tensoaivos | $[BS^-]/([Tensoaivos] \langle n \rangle) \%$ | $S_{zz}/S_{yy}$ |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|
| A                      | 12,41                    | 14,00                                                       | 0,89                                         | -1,00           |
| B                      | 18,17                    | 13,06                                                       | 1,39                                         | -0,86           |
| C                      | 26,51                    | 12,32                                                       | 2,15                                         | -0,65           |
| D                      | 14,71                    | 10,00                                                       | 1,47                                         | -0,83           |

a)  $[BS^-]$  representa a concentração do íon benzenosulfonato e  $n_i$  é o número de car-  
bons da cadeia hidrocarbônica.

b) A = TTAB/TTA-BS/H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

B = TTAB/TTA-BS/Decanol/H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C = DK/HTA-BS/H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

D = DAC/DTA-BS/H<sub>2</sub>O(HCl)/NaCl

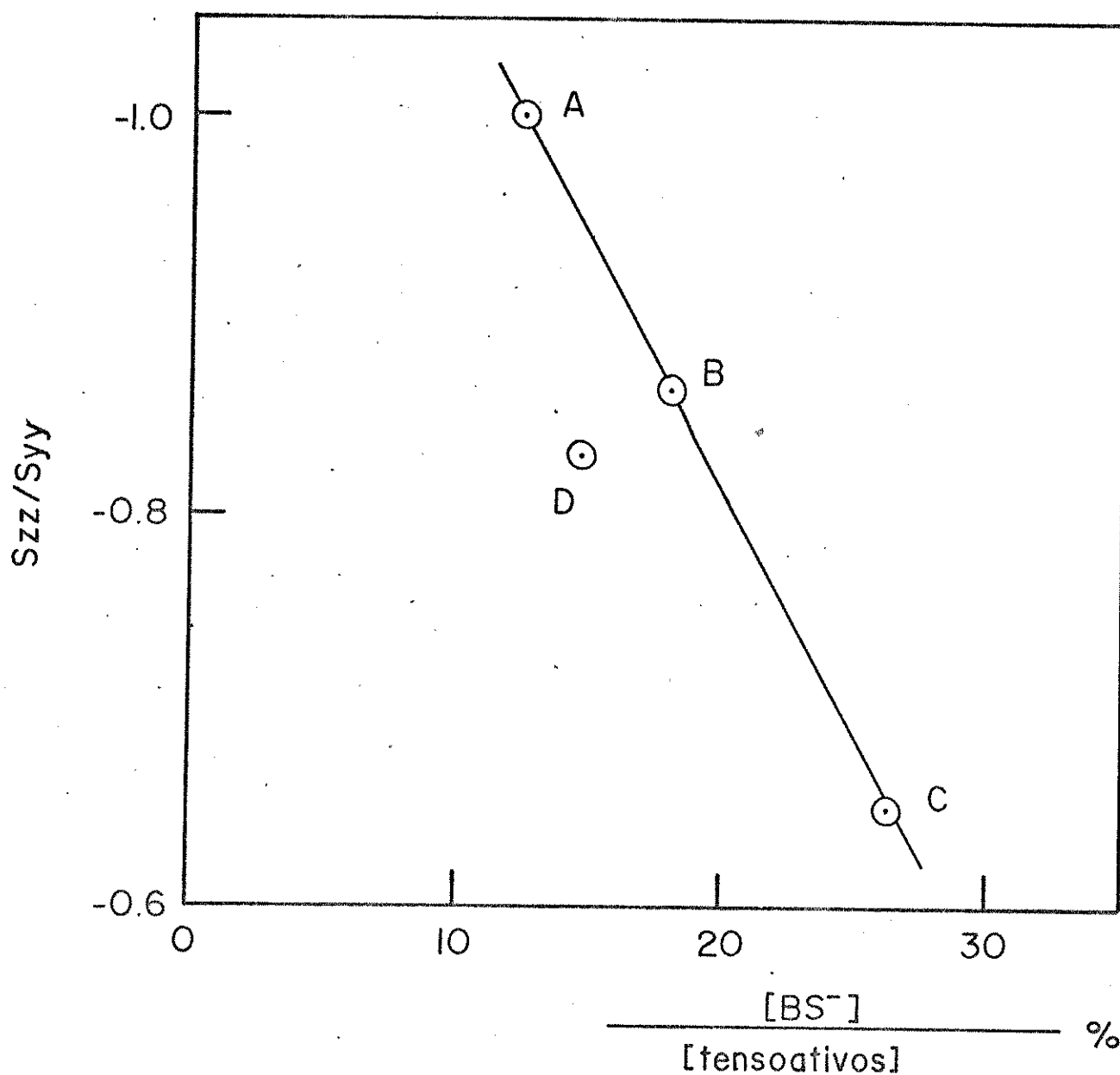


Fig. 4.2. Relação da razão dos graus de ordem do íon benzenosulfonato,  $S_{zz}/S_{yy}$ , com a composição das quatro mesofase na transição da anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi=0$ ).

A = TTAB/TTA-BS/ $H_2O$ / $Na_2SO_4$

B = TTAB/TTA-BS/Decanol/ $H_2O$ / $Na_2SO_4$

C = DK/HTA-BS/ $H_2O$ /KCl

D = DAC/DTA-BS/ $H_2O$ (HCl)/NaCl

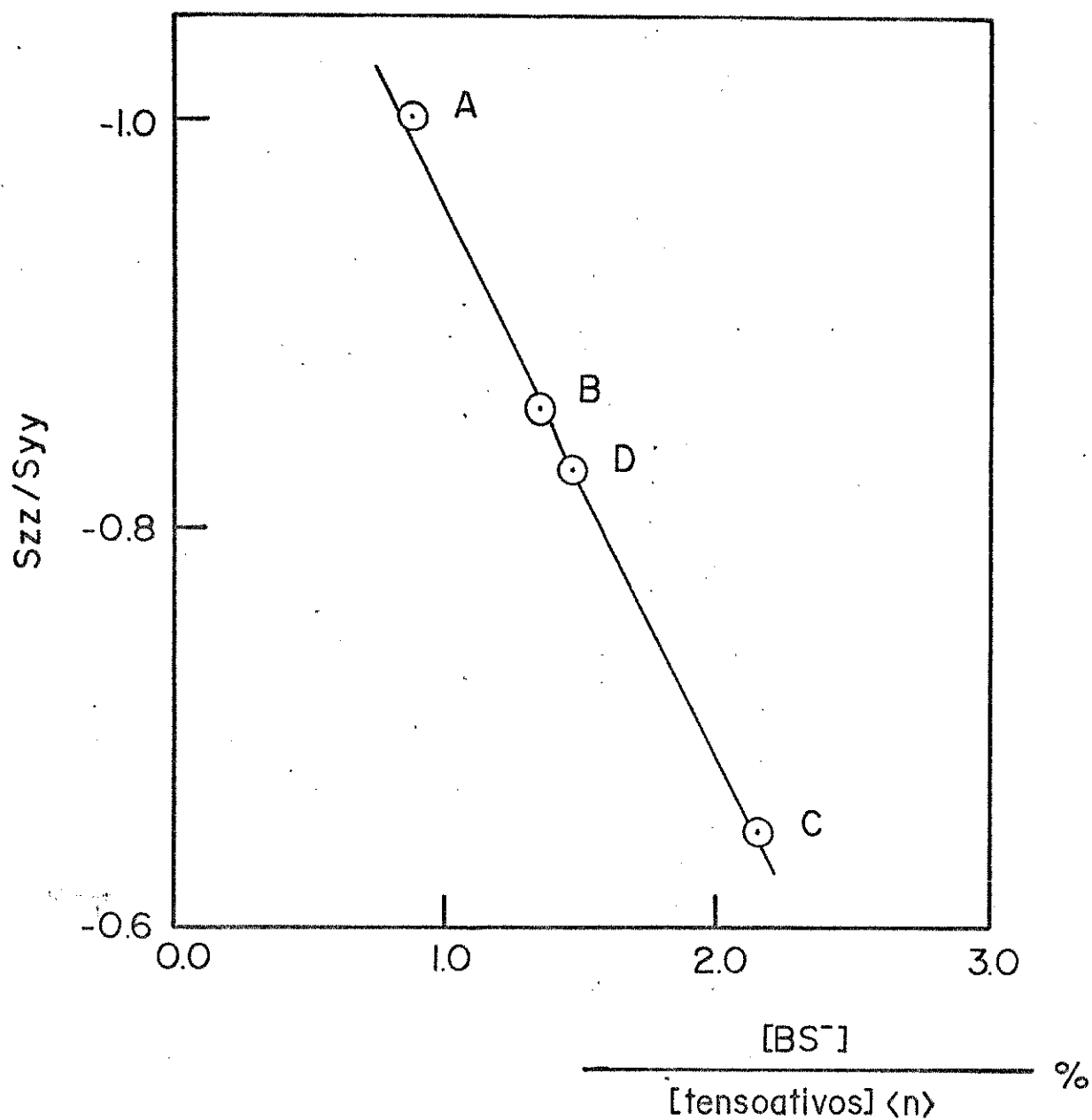


Fig. 4.3. Relação da razão dos graus de ordem do íon benzenosulfonato,  $S_{zz}/S_{yy}$ , com a composição das quatro mesofases na transição da anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi=0$ ), mas com a correção dos diferentes comprimentos das cadeias hidrocarbônicas. Mesofases A, B, C e D vide rodapé da Fig. 4.2 .

Portanto, analisando-se estes gráficos, constata-se que a razão  $S_{zz}/S_{yy}$  do íon benzenosulfonato nas quatro mesofases, reflete as diferenças entre as interações intermoleculares presentes que determinam a orientação parcial e localização do soluto na estrutura da mesofase. Também, parece que não há diferença entre a contribuição do íon benzenosulfonato à anisotropia diamagnética da mesofase com micela cilíndrica (A e C) ou na forma de discos (B e D), porque as quatro mesofases encontram-se todas na mesma reta.

A fig.4.3 mostra que para mesofases com um maior valor absoluto de  $S_{zz}/S_{yy}$ , precisou-se de uma menor quantidade do íon benzenosulfonato para inverter a anisotropia diamagnética.

#### 4.2. - AS CONTRIBUIÇÕES À ANISOTROPIA DIAMAGNÉTICA

A anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ ) da mesofase surge provavelmente da anisotropia molecular das cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos que estão orientados em média paralelo a interface da micela. Os outros componentes da mesofase, a água e o eletrólito não apresentam uma grande contribuição a anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase, porque eles apresentam uma anisotropia diamagnética pequena, e também um baixo grau de orientação.

A susceptibilidade diamagnética da cadeia hidrocarbônica é maior em valor absoluto na direção paralela a cadeia

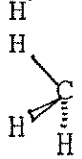
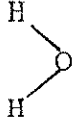
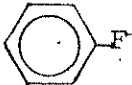
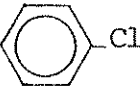
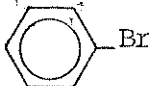
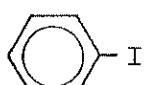
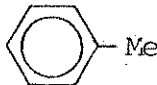
estendida<sup>(91)</sup>, portanto nas mesofases uniformes orientadas num campo magnético, as cadeias dentro das micelas estão perpendiculares ao campo magnético. No caso de mesofase com micelas cilíndricas, o eixo do cilindro é orientado paralelamente ao campo magnético e no caso de micelas na forma de disco, o eixo do disco é orientado perpendicularmente ao campo magnético.

É importante ressaltar na orientação da mesofase, o efeito do aglomerado micelar e a sua organização, uma vez que, moléculas com anisotropia diamagnética não se orientam numa solução isotrópica, ou caso oriente, será extremamente pouco<sup>(92)</sup>. Também, nos campos magnéticos normalmente usados não tem nenhum efeito observável na orientação de micelas não-esféricas em soluções isotrópicas. Assim, a orientação de uma mesofase envolve um efeito coletivo de micelas orientadas entre si numa certa região.

Os anéis aromáticos apresentam grandes valores de anisotropia diamagnética molecular, sendo a susceptibilidade diamagnética perpendicular ao anel muito maior em valor absoluto do que as componentes no plano do anel aromático. Assumindo-se que o íon benzenosulfonato seja incorporado na micela com o anel aromático dentro da micela e o eixo  $C_{2v}$  em média perpendicular a interface, a contribuição da anisotropia diamagnética molecular do íon benzenosulfonato seria oposta a das cadeias hidrocarbônicas e pode inverter o sinal da anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase sem mudar a forma da micela.

Na Tabela 4.2 encontram-se alguns valores experimentais da susceptibilidade diamagnética e da anisotropia diamagnética de algumas moléculas.

Tabela 4.2. Valores experimentais da susceptibilidade diamagnética e da anisotropia diamagnética de alguns grupos<sup>a</sup>.

|    | $\chi_x$           | $\chi_y$ | $\chi_z$ | $\bar{\chi}^b$         | $\Delta\chi^b$ | Método <sup>c</sup> | Ref.  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------|----------|------------------------|----------------|---------------------|-------|
|    | -10,1              | -11,0    | -12,4    | -11,2                  | -1,8           |                     |       |
|    | -13,6              | -15,8    | -14,3    | 14,6                   | -0,4           |                     |       |
|    | -13,5              | -12,1    | -13,7    | 13,1                   | -0,9           |                     | 94,95 |
|   | -34,9              | -34,9    | -94,6    | -54,7±0,6 <sup>d</sup> | -59,7±0,2      | CM                  | 98    |
|                                                                                     |                    |          |          |                        | -59,7          | Crist.              | 96    |
|  | -40,7              | -37,1    | -97,2    | -58,3±0,6 <sup>e</sup> | -58,3±1,0      | CM                  | 100   |
|                                                                                     |                    |          |          |                        | -57,2±1,2      | CMliq.              | 97    |
|  | -54,9 <sup>f</sup> |          | -100,1   | -70,0±2,0 <sup>g</sup> | -45,3±1,8      | CMliq.              | 97    |
|  | -63,4 <sup>f</sup> |          | -110,0   | -78,9±0,3              | -46,6          | CMliq.              | 98    |
|  | -79,5 <sup>f</sup> |          | -115,1   | -91,3                  | -35,6±2,0      | CMliq.              | 98    |
|  | -45,5 <sup>f</sup> |          | -105,7   | -65,6 <sup>h</sup>     | -60,2±5,4      | CMliq.              | 97    |

a) Unidade -  $10^{-6}$  erg gauss<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup>.

$$b) \bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad \Delta\chi = \chi_z - \frac{1}{2}(\chi_x + \chi_y)$$



Continuação do rodapé da Tabela 4,2.

c) EM - Espectroscopia de microndas , CM - Efeito Cotton§Mouton,  
Crist. - Método Cristalográfico.

d) Referência 96 .

e) Referência 101

f) A média de  $x_x$  e  $x_y$

g) Referência 102

h) Referência 98

Os valores do  $\text{CH}_2$  e do  $\text{CH}_3$  foram calculados fazendo-se a adição da susceptibilidade local de cada átomo<sup>(93)</sup>. Observa-se, na Tabela 4.2, que os grupos aromáticos possuem os maiores valores da anisotropia e da susceptibilidade diamagnética e que o efeito de um substituinte no benzeno na anisotropia, levando-se em conta o tamanho do substituinte, não é grande, ou seja a anisotropia diamagnética do fluorbenzeno do tolueno não apresenta grande diferença, comparada com a anisotropia diamagnética do benzeno. Com base nestes dados pode-se supor que o grupo sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) não deve apresentar grande contribuição a anisotropia diamagnética do íon benzenosulfonato.

Pode-se descrever uma equação que relaciona a contribuição do íon benzenosulfonato e da cadeia hidrocarbônica à anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase. A contribuição molecular de um componente à susceptibilidade diamagnética na direção Z paralelo ao diretor é :

$$\chi_{//} = \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} \cos \theta_{\alpha z} \cos \theta_{\beta z} \chi_{\alpha \beta}$$

onde  $\chi_{\alpha \beta}$  são os componentes do tensor  $\chi$  e  $\theta_{\alpha z}$  é o ângulo entre Z e o eixo  $\alpha$ .

Rearranjando :

$$\chi_{//} = \frac{1}{3}(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}) + \frac{2}{3} \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{\beta^2} \langle 3 \cos \theta_{\alpha z} \cos \theta_{\beta z} - \delta_{\alpha \beta} \rangle \chi_{\alpha \beta}$$

$$\text{onde, } S_{\alpha \beta} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_{\alpha z} \cos \theta_{\beta z} - \delta_{\alpha \beta} \rangle \text{ e } \bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})$$

Assim, para o íon benzenosulfonato que têm simetria  $\text{C}_{2v}$ , a contribuição molecular à susceptibilidade diamagnética na direção paralela ao diretor é :

$$\chi_{\parallel}^{bs-} = \bar{\chi} + \frac{2}{3} S_{YY} \left\{ \chi_{YY} - \frac{1}{2} (\chi_{XX} - \chi_{ZZ}) \right\} + \frac{1}{3} (S_{XX} - S_{ZZ}) (\chi_{XX} - \chi_{ZZ})$$

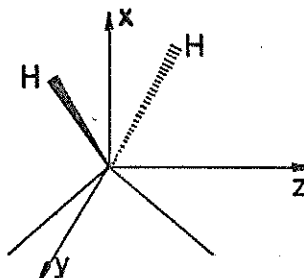
Para uma molécula não rígida,

$$\chi_{\parallel} = \bar{\chi} + \frac{2}{3} \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} S_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta}$$

Assumindo-se que a cadeia tem efetivamente uma simetria cilíndrica ao longo do eixo definido pelo eixo da cadeia estendida, tem-se :

$$\chi_{\parallel}^{cad} = \bar{\chi} + \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n S_{ZZ}^{ch_2} \Delta\chi^{ch_2}$$

onde, o somatório é sobre o número de grupos  $CH_2$  e  $\Delta\chi^{ch_2} = \chi_{ZZ} - \frac{1}{2}(\chi_{XX} + \chi_{YY})$ , definindo-se as coordenadas como apresentadas abaixo :



Assumindo-se também, que o íon benzenosulfonato e os grupos metilênicos da cadeia são as principais contribuições à anisotropia diamagnética por volume da mesofase, tem-se :

$$\chi_{\parallel}^{meso} = \chi_{\parallel}^{bs-} [BS^-] + \sum_j \chi_{\parallel}^{cad,j} [CAD]_j$$

onde, o somatório é sobre as diferentes cadeias presentes na mesofase.

Para as mesofases com  $\Delta\chi=0$ ,  $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} = \bar{\chi}$  e

$$S_{YY} \Delta\chi^{bs-} + \frac{1}{2} (S_{XX}^{bs-} - S_{ZZ}^{bs-}) (\chi_{XX}^{bs-} - \chi_{ZZ}^{bs-}) + \sum_{j,i} S_{ZZ,i}^j \Delta\chi^{ch_2} [CAD]_j = 0$$

Assumindo-se que pode-se definir um grau de ordem,  $\langle S_{zz}^{ch_2} \rangle$ , médio para todos os grupos metilênicos, a contribuição das cadeias na equação acima será de  $\langle S_{zz}^{ch_2} \rangle [\text{Tenso}] \langle n \rangle$ , onde  $\langle n \rangle$  é o valor médio de números de grupos  $CH_2$  na cadeia. Assim a Eq. 4.3 torna-se :

$$\frac{S_{zz}^{bs-}}{S_{yy}^{bs-}} = \frac{\langle S_{zz}^{ch_2} \rangle}{S_{yy}^{bs-}} \frac{\Delta\chi^{ch_2}}{(\chi_{xx}^{bs-} - \chi_{zz}^{bs-})} \frac{[\text{Ten}] \langle n \rangle}{[BS]} + \frac{\Delta\chi^{bs-}}{(\chi_{xx}^{bs-} - \chi_{zz}^{bs-})} = \frac{1}{2}$$

Eq. 4.4

onde  $S_{zz}^{bs-}$  e  $S_{yy}^{bs-}$  são os graus de ordem de eixos Z e Y, respectivamente do íon benzenosulfonato e  $\langle S_{zz}^{ch_2} \rangle$  é a média dos graus de ordem da cadeia hidrocarbônica. Essa equação depende também de propriedades moleculares dos componentes da mesofase, tais como, a anisotropia diamagnética das cadeias hidrocarbônicas ( $\Delta\chi^{ch_2}$ ) e a anisotropia diamagnética do íon benzenosulfonato ( $\Delta\chi^{bs-}$ ). A Eq. 4.4 relaciona a orientação do íon benzenosulfonato com a sua concentração quanto a anisotropia diamagnética da mesofase é zero. Na Fig. 4.4 encontra-se a representação gráfica desta relação, mas para os valores experimentais desta tese. Na Eq. 4.4 a razão  $S_{zz}^{ch_2}/S_{yy}^{bs-}$  é positiva por que os dois graus de ordem são positivos e a razão  $\Delta\chi^{ch_2}/(\chi_{xx}^{bs-} - \chi_{zz}^{bs-})$  é negativa uma vez que a quantidade  $\langle S_{zz}^{ch_2} \rangle$  é negativa, consequentemente a reta descrita pela equação apresentará um coeficiente angular negativo. Assim, analisando a Eq. 4.4 com a Fig. 4.4, observa-se que a equação explica qualitativamente o comportamento observado pelo gráfico. Pela Eq. 4.4 a quantidade  $[\text{Ten}] \langle n \rangle / [BS]$  aumenta quando a razão  $S_{zz}^{ch_2}/S_{yy}^{bs-}$  diminui, e essa tendência também é observado pela Fig. 4.4. O grau de ordem do íon benzenosulfonato  $S_{yy}^{bs-}$  e o da cadeia  $S_{zz}^{ch_2}$  são provavelmente comparáveis e o valor relativo do grau de ordem  $S_{zz}^{bs-}$  determina a concentração do íon benzenosulfonato necessária para produzir uma mesofase com  $\Delta\chi=0$ . Isto é razoável por que este grau de ordem apresenta a contribuição

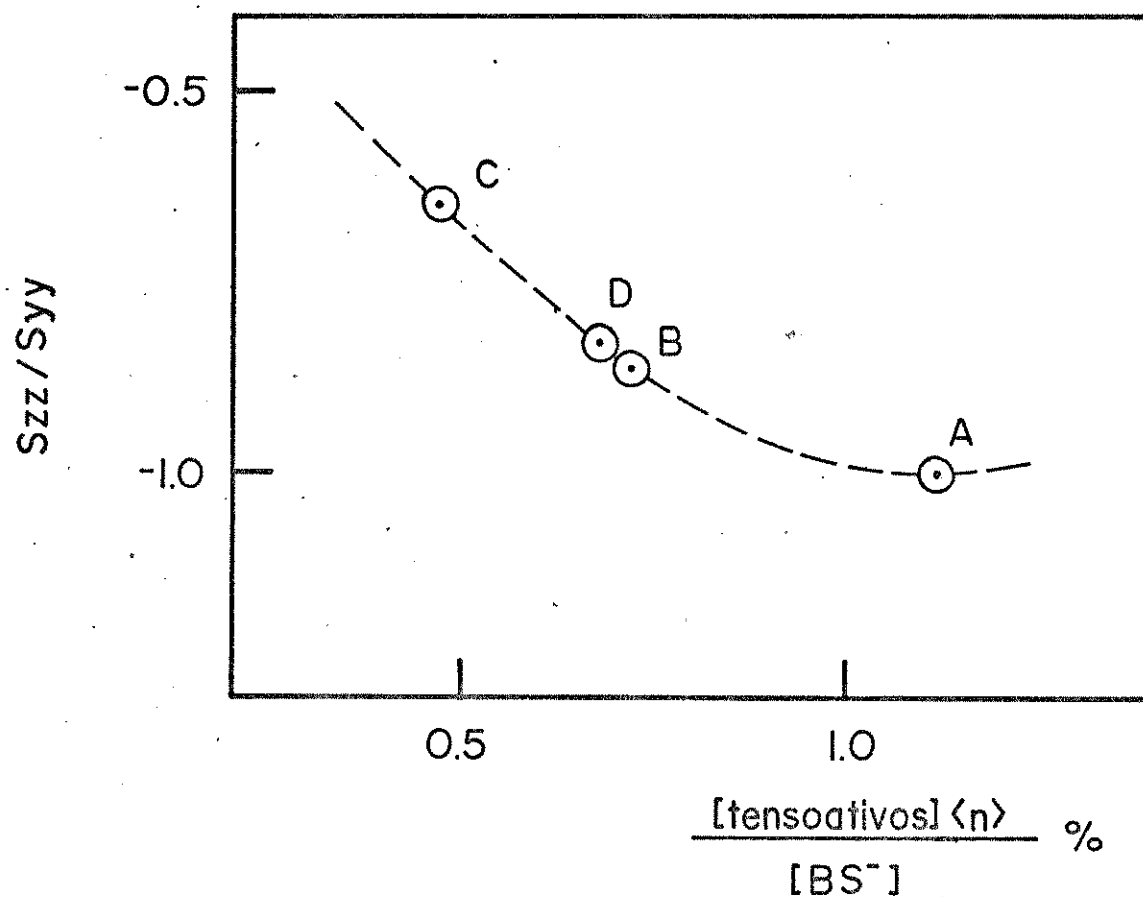


Fig. 4.4. Representação da variação da orientação do íon benzenosulfonato nas quatro mesofases com inverso da sua concentração, quando a anisotropia diamagnética é zero.

A = TTAB/TTA-BS/H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

B = TTAB/TTA-BS/Decanol/H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C = DK/HTA-BS/H<sub>2</sub>O/KCl

D = DAC/DTA-BS/H<sub>2</sub>O(HCl)/NaCl

da maior componente (valor absoluto) do íon, e é o que cancela as contribuições das cadeias. Contudo, a relação não é linear como previsto pela Eq. 4.4. Porém, a quantidade  $\langle S_{zz} \rangle / S_{yy}$  provavelmente muda de uma mesofase a outra e a aproximação usada para descrever a contribuição das cadeias à anisotropia diamagnética não deve ser muito válida, especialmente quando há cadeias com comprimentos e cabeças diferentes.

Também, através dessa Eq. 4.4 procurou-se explicar o comportamento da Fig. 4.3. Nesta figura, note que a abcissa é o inverso da quantidade  $[Ten]_{<n>} / [BS]$  descrita pela equação e conseqüentemente, é de se esperar que no gráfico apareça uma reta. Contudo mesmo que na Eq. 4.4 exista algumas aproximações, espera-se que a reta que contém todos os pontos da Fig. 4.3 não seja um mero acaso.

#### 4.3 - DISTÂNCIAS INTRAMOLECULARES

No capítulo 3 apresentou-se as razões das distâncias intramoleculares do íon benzenosulfonato, calculada para cada uma das mesofases.

Na Tabela 4.3 deste capítulo tentou-se reconstruir estes dados de uma maneira mais ilustrativa, representando-se assim, a média das razões intramoleculares. Comparando-se esses valores com a estrutura hexagonal regular ( $r_{12}/r_{23} = 1,0000$ ,  $r_{13}/r_{23} = 1,7321$ ,  $r_{14}/r_{23} = 2,0000$ ,  $r_{15}/r_{23} = 1,7321$ ) pode-se notar nas quatro mesofases que a estrutura do íon benzenosulfonato é compatível com a hexagonal, dentro do

Tabela 4.3. A média das razões das distâncias intramoleculares das quatro mesofases <sup>a</sup>.

| $\bar{x}$          | A <sup>b</sup> | B           | C          | D          |
|--------------------|----------------|-------------|------------|------------|
| $r_{12}/r_{23}$    | 1,0080(39)     | 1,0064(78)  | 0,9987(43) | 1,0078(14) |
| $r_{13}/r_{23}$    | 1,7342(21)     | 1,7353(30)  | 1,7296(50) | 1,7347(4)  |
| $r_{14}/r_{23}$    | 2,0121(52)     | 2,0070(107) | 2,0020(14) | 2,0109(23) |
| $r_{15}/r_{23}$    | 1,7414(41)     | 1,7365(79)  | 1,7349(30) | 1,7401(18) |
| número de amostras | 11             | 6           | 6          | 7          |

a) O número entre parênteses indica o desvio padrão nos últimos algarítmicos da média das razões das distâncias intramoleculares.

b) As mesofases A, B, C, e D vide rodapé da Tabela 4.1.

erro experimental. Isso significa que não houve grande distorção no anel aromático com a introdução do substituinte sulfonato no anel benzênico.

#### 4.4. - CONCLUSÃO

As informações apresentadas na introdução, juntamente com os dados da seção dos resultados e da discussão, permitiram formular as seguintes conclusões:

- 1) Encontrou-se duas mesofases liotrópicas nemáticas com estrutura na forma de cilindro; a mesofase dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio e a brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio, e duas mesofases liotrópicas nemáticas com estrutura na forma de disco; a mesofase brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio, e a cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água e cloreto de sódio, que suportaram a introdução do íon benzenosulfonato dentro da micela.
- 2) Os resultados da análise de RMN foram interpretados com base na anisotropia diamagnética molecular das cadeias hidrocarbônicas e do íon aromático, concluindo-se que o íon benzenosulfonato inverteu o sinal da anisotropia diamagnética macroscópica da mesofase; mas sem mudar a estrutura da micela.



- 3) A transição do sinal da anisotropia diamagnética da mesofase, ocorreu quando a proporção de moles de íon benzenosulfonato por moles totais de tensoativos foi de 12,41; 18,17; 26,51; 14,71% para as respectivas mesofases: brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, água e sulfato de sódio; brometo de tetradeciltrimetilamônio, benzenosulfonato de tetradeciltrimetilamônio, decanol, água e sulfato de sódio; dodecanoato de potássio, benzenosulfonato de hexadeciltrimetilamônio, água e cloreto de potássio; cloreto de decilamônio, benzenosulfonato de deciltrimetilamônio, água acidulada e cloreto de sódio.
- 4) Baseado na função de probabilidade observou-se que a orientação mais provável do íon benzenosulfonato é com o eixo  $C_{2v}$  perpendicular a interface.
- 5) Comparando-se os graus de ordem das três regiões de uma mesofase (aquosa, interfacial e a hidrofóbica das cadeias hidrocarbônicas) com as de uma já previamente estudada, observou-se que o íon benzenosulfonato está localizado com o grupo  $SO_3$  na interface micelar com o anel aromático dentro da parte hidrofóbica.
- 6) A estrutura do íon benzenosulfonato é comparável com a estrutura hexagonal, indicando que a introdução do grupo  $SO_3$  não teve grande influência na estrutura do anel.
- 7) E que a concentração do íon benzenosulfonato necessário pra inverter o sinal da anisotropia diamagnética está relacionado com o grau de ordem do eixo perpendicular ao anel ( $S_{zz}$ ).

# B I B L I O G R A F I A

- 1- REINITZ, F. , Monatsch. Chem. 9, 421 (1888).
- 2- LEHMANN, O. , Z. Krist. 18, 464 (1890).
- 3- FRIEDEL, G. , Ann. Phys. 18, 273 (1922).
- 4- SAUPE, A. and ENGLERT, G. , Phys. Rev. Lett. 11, 462 (1963).
- 5- TRANFORD, C. in "The Hidrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Menbranes" , ed. Wiley- Interscience, New York, 1973.
- 6- Mc BAIN, J.W. and SIERICHS, W.C., J. Amer. Oil Chem. Soc. 25, 221 (1948).
- 7- LUZZATI, V. in "Biological Menbranes", D. Chapman, ed. Academic Press, London, 1968, cap.3 ,71.
- 8- EKWALL, P. in "Advance Liquid Crystal" G. H. Brawn, ed. Academic Press , London and New York, 1968, cap.
- 9- EKWALL, P., MANDELL, L., FONTELL, K. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8, 157 (1969).
- 10- LUZZATI, V. and SPEGT, P. , Nature 215, 701 (1967).
- 11- TIDDY, G. J. T., J. C. S. Faraday 1, 369 (1972).
- 12- FORGE, A., LYDON, J. L. and TIDDY, G. J. T. ,J. Colloid Interface Sci. 59, 186 (1975).
- 13- EKWALL, P. , MANDELL, L. and PONTELL, K. , J. Colloid

- Interface Sci. 31, 508 (1969).
- 14- GOODMAN, J. F. and CLUNIE, J. S. in "Liquid Crystals and Plastic Crystals", G. W. Gray and P. A. Winsor, ed. Ellis Harwood , Chichester, U.K., 1974, 2, cap. 1.
- 15- EINS, S. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 119 (1970).
- 16- LAWSON, K. D. and FLAUTT, T. J. , J. Am. Chem. Soc. 89 , 5489 (1967).
- 17- FORREST, J. B. and REEVES, L. W. , Chem. Rev. 81, 1 (1981).
- 18- FUJIWARA, F. Y. , REEVES, L. W. , SUZUKI, M. and VANIN , A. J. in " Solution Chemistry of Surfactants" K. L. Mittal ed. Plenum Press , New York, 1979, 1, 63.
- 19- AMARAL, L. Q., PIMENTEL, C. A. , TAVARES, M. R. and VANIN, J. A. , J. Chem. Phys. 71, 2940 (1979).
- 20- CHARVOLIN, J. , SEVELUT, A. M. and SAMULSK, C. T. , J. Phys. Lett. 40, L-587 (1979).
- 21- FIGUEREDO, N. A. M. and AMARAL, L. Q. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 74, 109 (1981).
- 22- FIGUEREDO, N. A. M. , Tese de Doutorado , IF-USP, São Paulo , 1981.
- 23- RADLEY, K. , REEVES, L. W. and TRACEY, A. S. , J. Phys. Chem. 80, 174 (1976).
- 24- CHEN, D. M. , FUJIWARA, F. Y. and REEVES, L. W., Can. J. Chem. 55, 2396 (1977).
- 25- HENDRIKX, Y. and CHARVOLIN, J. , J. Phys. 42, 1427 ( 1981).
- 26- YU, L. J. and SAUPE, A. , J. Am. Chem. Soc. 102, 4879 (1980).

- 27- ROBINSON, C. , Trans. Faraday Soc. 52, 571 (1956).
- 28- SABAJIMA, S. J. , J. Phys. Soc. Japan 23, 1070 (1967).
- 29- WE, E. and MILLER, W. G. J. , J. Phys. Chem. 75, 1446 (1971).
- 30- PARRY, D. A. D. and ELLIOTT, A. , Nature 206, 616 (1965).
- 31- ROBINSON, C. , Molec. Cryst. 1, 467 (1966).
- 32- ROBINSON, C. and WARD, J. C. , Nature 180, 1183 (1957).
- 33- DIEHL, P. and TRACEY, A. S. , FEBS Letts. 59, 131 (1975).
- 34- RADLEY, K. and SAUPE, A. , Molec. Phys. 35, 1405 (1978).
- 35- ACIMIS, M. and REEVES, L. W. , Can. J. Chem. 58, 1533 (1980).
- 36- FORREST, B. J. , REEVES, L. W. , VIST, M. R. , RODGER, C. and MARCONDES HELENE, M. E. , J. Am. Chem. Soc. 103, 690 (1981).
- 37- CORREIA DE MELO M. V. M. , Dissertação de Mestrado IQ-USP São Paulo, 1982.
- 38- ALCÂNTARA, M. R. , Dissertação de Mestrado IQ- USP, São Paulo , 1982.
- 39- COVELL, P. S. , FORREST, B. J. , MARCONDES HELENE, M. E. and VIST, M. , J. Phys. Chem. 87, 176 (1983).
- 40- POPLE, J. A. , SCHNEIDER, W. C. and BERNSTEIN, H. J. in "Hight Resolution Nuclear Magnetic Resonance" ed. Mc Graw-Hill , New York , 1959, pp 12.
- 41- GENNES, P. G. in "The Physics of Liquid Crystals" ed. Clarendon Press , Oxford , 1974.

- 42- PRIESTLEY, E. B. , WOJTOWICZ, P. J. , SHENG, P. in "Introduction to Liquid Crystals", ed. Plenum Press, 1975 .
- 43- LESLIE, F. M. , LUCKHURST, G. R. and SMITH, H. J. , Chem. Phys. Lett. 13, 368 (1972).
- 44- FUJIWARA, F. Y. , REEVES, L. W. , Can. J. Chem. 56, 2178 (1978).
- 45- LONSDALE, K. , Proc. Roy. Soc. (London) A171, 541 (1939).
- 46- BECKER, E. D. in "High Resolution NMR", ed. Academic Press, New York and London, 1969.
- 47- EMSLEY, J. W. , FEENEY, J. and SUTCLIFFE, L. H. in "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", ed. Pergamon Press, 1965.
- 48- EMSLEY, J. W. and LINDON, J. C. in "NMR Spectroscopy Using Crystals Solvents", ed. Pergamon Press, Oxford, New York, 1973, pp 25.
- 49- BUCKINGHAM, A. D. in "V International Conference on Magnetic Resonance" , Bombay, 1974.
- 50- LOUNILA, J. and JKISAARI, J. , Prog. in NMR Spectroscopy 15, 249 (1982).
- 51- KHETRAPAL, C. L. and KNWAR, A. C. , Ad. Mag. Res. 9, 301 (1977).
- 52- SNYDER, L. C. and ANDERSON, E. W. , J. Amer. Chem. Soc. 86, 5023 (1964).
- 53- BUCKINGHAM, A. D. and BURNELL, E. E. , J. Amer. Chem. Soc. 89, 3341 (1967).

- 54- BUCKINGHAM, A. D. and McLAUCHLAN, K. A. in " Progress  
in NMR Spectroscopy " ed. Pergamon Press , London , 1967  
2 , 63 .
- 55- SAUPE, A. , Angew. Chem. (Int. Ed.) 7, 97 (1968).
- 56- POWLES, J. G. and GUTOWSKY, H. S. , J. Chem. Phys. 21,  
1704 (1953).
- 57- Amaral, L. Q. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 100, 85 (1983).
- 58- BODEN, N. , RADELY, K. , HOLMES, M. C. , Mol. Phys. 42,  
493 (1981).
- 59- FORREST, B. J. , REEVES, L. W. and CAROL J. ROBINSON, J.  
Phys. Chem. 85, 2344 (1981).
- 60- MARCONDES HELENE, M. E. and REEVES, L. W. , Chem. Phys.  
Lett. 89, 519 (1982).
- 61- BODEN, N. , JACKSON, P. H. and McMULLEN, K. , Chem. Phys.  
Lett. 65, 476 (1979).
- 62- SHELTON, R. S. , VAN CAMPEN, M. G. , TILFORD, C. H. ,  
LANG, H. C. , NISONGER, L. , BANDELIN, J. F. and  
RUBENKOENIG, H. L. , J. Amer. Chem. Soc. 68, 753 (1946).
- 63- WILLIAMS, E. , SEAR, B. , ALLERHAND, A. and CORDES, E.  
H. , J. Amer. Chem. Soc. 95, 487 (1973).
- 64- KAISER, C. and WEINTOCK, J. in " Organic Syntheses " ,  
ed. John Wiley-Sons , New York , 1976, 55, p. 2 .
- 65- CHAIMOVICH, H. , BONILHA, J. B. S. , POLITI, M. J. and  
QUINA, F. H. , J. Phys. Chem. 83, 1851 (1979).
- 66- ARTHUR, C. C. and TRUMBULL, E. R. in "Organic Reaction " ,  
ed. John Wiley-Sons, New York, Sydney, 1960, 11, p.379 ..

- 67- PATT, S. L. and SYKES, B. D. , J. Phys. 56, 3182 (1972).
- 68- BENZ, F. W. , FEENEY, J. and ROBERTS, G. C. K. , J. Mag. Res. 8, 114 (1972).
- 69- FERRITTI, J. A. , HARRIS, R. K. , JOHANNEN, R. B. , J. Mag. Res. 3, 84 (1970).
- 70- DIEHL, P. , KHETRAPAL, C. L. and KELLERHALS, H. P. , Mol. Phys. 15, 333 (1968).
- 71- DIEHL, P. , HENRICH, P. M. and NIEDERBERGER, W. , J. Mol. Phys. 20, 139 (1971).
- 72- FUJIWARA, F. Y. and REEVES, L. W. J. Phys. Chem. 84, 653 (1980).
- 73- SAUPE, A. , Z. Naturforsch 20b, 572 (1965).
- 74- SNYNDER, L. C. and ANDERSON, E. W. , J. Amer. Chem. Soc. 86, 5023 (1964).
- 75- TRACEY, A. S. , Mol. Phys. 33, 339 (1977).
- 76- LONG Jr, R. C. and GOLDSTEIN, J. H. , J. Mag. Res. 34, 361 (1979).
- 77- DIEHL, P. , BÖSIGER, H. and ZIMMERMANN, H. , J. Mag. Res. 33, 113 (1979).
- 78- FUJIWARA, F. Y. , a ser publicado.
- 79- REEVES, L. W. , TRACEY, A. S. and TRACEY, M. M. , J. Amer. Chem. Soc. 95, 3799 (1973).
- 80- LUZZATI, V. , MUSTACCHI, H. , SKOULIOS, A. and HUSSON, F. , Acta Cryst. 13, 660 (1960).
- 81- FUJIWARA, F. and REEVES, L. W. , J. Amer. Chem. Soc. 89, 6790 (1976).

- 82- LEE, Y. , REEVES, L. W. , Can. J. Chem., 53, 161 (1975).
- 83- SNYDER, L. C. , J. Chem. Phys. 43, 4041 (1965).
- 84- FORREST, B. J. , REEVES, L. W. , J. Amer. Chem. Soc. 103,  
1641 (1981).
- 85- FUJIWARA, F. Y. and REEVES, L. W. , Can. J. Chem. 58,  
1550 (1980).
- 86- REEVES, L. W. and TRACEY, A. S. , J. Amer. Chem. Soc. 1,  
5729 (1975).
- 87- SEELIG, J. , Quart. Rev. Biophys. 10, 353 (1977).
- 88- DIEHL, P. and NIEDERBERGER, W. , J. Mag. Res. 15, 391  
(1974).
- 89- LEE, Y. , REEVES, L. W. and TRACEY, A. S. , Can. J. Chem.  
58, 110 (1980).
- 90- DIEHL, P. and TRACEY, A. S. , Can. J. Chem. 53, 2755 (1975).
- 91- LONDSDALE, K. , Proc. Royal Soc. A171, 541 (1939).
- 92- LOHMAN, J. A. B. and MacLEAN, C. , Chem. Phys. Lett. 58,  
483 (1978).
- 93- SUTTER, D. H. and FLYGARE, W. H. in " Topics in Current  
Chemistry " , ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,  
New York , 1976, 63, p. 89 .
- 94- TAFT, H. , DAILY, B. P. , J. Chem. Phys. 51, 1002 (1969).
- 95- VERHOEVEN, J. , DYMANUS, A. , J. Chem. Phys. 52, 3222  
(1970).
- 96- BOTHNER-BY, A.A. and POPLE, J. A. , Annu. Rev. Phys.  
Chem. 16, 43 (1965).



- 97- CHENG, C. L. , MURTHY, D. S. N. and RITCHIE, G. L. D.,  
Mol. Phys. 22, 1137 (1971).
- 98- LE FEVRE, R. J. W. and MURTHY, D. S. N. , Aust. J. Chem.  
19, 179 (1966).
- 99- SHOEMAKER, R. L. and FLYGARE, W. H. , J. Chem. Phys. 51,  
2988 (1969).
- 100- HUTTNER, W. and FLYGARE, W. H. , J. Chem. Phys. 50,  
2863 (1969).
- 101- PASCAL, P. C. R. , Acad. Sci. 152, 1010 (1911).
- 102- FOEX, G. in "Constantes Selectionees, Diamagnetism et  
Paramagnetism : Tabeles de Constantes et Donnees Nume  
riques ". Masson , Paris , 1957 , ch 1 .