



MARLON DE FREITAS ABREU

**GÉIS SUPRAMOLECULARES: ASPECTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DE REDES
NANOFIBRILARES CONSTITUÍDAS POR AGENTES GELIFICANTES BASEADOS EM
GLICOSÍDEOS**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MARLON DE FREITAS ABREU

**GÉIS SUPRAMOLECULARES: ASPECTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DE REDES
NANOFIBRILARES CONSTITUÍDAS POR AGENTES GELIFICANTES BASEADOS EM
GLICOSÍDEOS**

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO CESAR MUNIZ DE LACERDA MIRANDA

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR MARLON DE FREITAS ABREU, E ORIENTADA PELO PROF. DR. PAULO CESAR MUNIZ DE
LACERDA MIRANDA.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Ab86g Abreu, Marlon de Freitas (1978-).
Géis supramoleculares: aspectos químicos e físicos de redes nanofibrilares constituídas por agentes gelificantes baseados em glicosídeos / Marlon de Freitas Abreu. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Gelificante. 2. Organogelificante. 3. Gel supramolecular. I. Miranda, Paulo Cesar Muniz de Lacerda. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Supramolecular gels: chemical and physical aspects of fibrillar networks constituted of glycoside-based organogelators

Palavras-chave em inglês:

Gelator
Organogelator
Supramolecular gel

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda [Orientador]
Denise Ribeiro dos Santos
Fernando Antonio Santos Coelho
Luiz Antônio Mazzini Fontoura
Ronaldo Aloise Pilli

Data de defesa: 04/10/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedico esta tese aos meus pais Ernandes de Souza Abreu e Neusa Maria de Freitas (em memória*); aos meus irmãos Marcia, Marcio, Michele e Edilene; e, em especial minha namorada Marcella.*

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
volta ao seu tamanho original”*

(Einstein)

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

À minha namorada Marcella pelo incentivo, confiança e principalmente pela paciência por este longo período de estudo.

À minha família pelo carinho, conselho e motivação.

Ao professor Paulo Miranda pela orientação, suporte técnico e intelectual e pela amizade.

Aos professores, Denise e Carlos Gatts do LCFIS/UENF e a doutoranda Letícia pela colaboração nos experimentos realizados com a técnica de SAXS.

Aos colegas do laboratório, Carol, Fabrício, Júlio, Rebeca, Bruno e Marcão pela amizade e sugestões.

À Marcella e a Carolina pela leitura do texto da tese.

À Rita e o Alexandre, pela ajuda com as medidas realizadas com os espectrômetros de massas.

Ao Daniel pelas micrografias realizadas com a MEV.

Ao Flávio, Ivo e a Professora Ana Flávia pelos experimentos realizados com a célula solar.

As amigas construídas aqui na Unicamp e na república onde morei, Pedro, Ernesto e Valter, pelas discussões sobre futebol, química e filosofia.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo uso de suas instalações experimentais.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A Unicamp pela infraestrutura e aos técnicos do Instituto de Química pela ajuda com os aparelhos de RMN, IV-TF, EM, MEV, DC, UV/vis e Raios-X.

CURRICULUM VITAE

Marlon de Freitas Abreu

1. Formação Acadêmica:

2008 – 2012 Doutorado em Química

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas/SP.

Orientador: Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda.

Agência Financiadora: *CNPq*.

Título: Géis supramoleculares: Aspectos químicos e físicos de redes nanofibrilares constituídas por agentes gelificantes baseados em glicosídeos

2006 – 2007 Mestre em Ciências Naturais

Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

Orientadora: Dra. Rosana Aparecida Giacomini.

Agência Financiadora: FAPERJ

Título: Síntese de agentes gelificantes orgânicos de baixo peso molecular com propriedades de autorreconhecimento e automontagem

2004 – 2005 Iniciação Científica

Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

Orientadora: Dra. Clevi Elena Rapkiewicz.

Agência Financiadora: *CNPq* e *UNESCO*.

2002 – 2005 Licenciatura em Química

Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

2. Produção bibliográfica em periódicos indexados:

1. Abreu, M. F.; Salvador, V. T.; Vitorazi, L; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Giacomini, R. A.; Cardoso, S. L.; Miranda, P. C. M. L. Tuning methyl 4,6-*O*-benzylidene α -D-glucoopyranosides' gelation ability by minor group modifications. *Carbohydrate Research*, **2012**, 353, 69-78.

3. Resumos publicados em anais de congressos:

1. Abreu, M. F.; Simões, T. A.; Sabadini, E.; Miranda, P. C. M. L. Géis supramoleculares: aspectos físicos e químicos de redes nanofibrilares constituídas por LMOGs derivados da glicose. In: 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2011, Florianópolis-SC.

2. Abreu, M. F.; Vitorazi, L; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Miranda, P. C. M. L. The contribution of *n*-alkoxyl and *n*-alkoxycarbonyl groups in glucose based LMOGs for the one-dimensional growth. In: Activity Report - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2011, Campinas-SP.

3. Abreu, M. F.; Giacomini, R. A.; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Miranda, P. C. M. L. Interação supramolecular de agente gelificante aceptor-doador na formação e organogéis

derivado do acetal da glicose. In: Encontro sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces – AutoOrg. 2010, São Pedro-SP.

3. Abreu, M. F.; Vitorazi, L.; Giacomine, R. A.; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Miranda, P. C. M. L. Géis físicos orgânicos: A influência dos radicais *n*-(alcoxil) e *n*-(alcoxicarbonil) em agente gelificante da glicose no processo de gelificação. In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza-Ce.

4. Abreu, M. F.; Vitorazi, L.; Giacomine, R. A.; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Miranda, P. C. M. L. Automontagem fibrilar de organogéis derivados da glicose: Uma avaliação no efeito dos grupos *n*-alcoxi e *n*-carboxi. In: I Encontro Sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e em Interfaces - AutoOrg, 2008, São Pedro-SP.

5. Abreu, M. F.; Vitorazi, L.; Giacomine, R. A.; Cardoso, S. L.; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Miranda, P. C. M. L. Nanofiber formation in gels derived from low molecular weight organic gelators. In: Actitivity Report - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2008, Campinas-SP.

6. Abreu, M. F.; Vitorizi, L.; Giacomini, R. A.; Cardoso, S. L.; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Miranda, P. C. M. L. Estudo do empacotamento molecular na formação de nanofibras preparadas a partir de agentes gelificantes de baixo peso molecular. In: 18^o RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2008, Campinas-SP.

7. Abreu, M. F.; Vitorizi, L.; Giacomini, R. A.; Santos, D. R.; Gatts, C. E. N.; Cardoso, S. L.; Miranda, P. C. M. L. Géis supramoleculares baseados na automontagem de moléculas orgânicas de baixo peso molecular com o esqueleto 4-6-*O*-bensilideno-alfa-glicopiranosídeo. In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia-MG.

8. Abreu, M. F.; Canela, M. C.; Rapkiewicz, C. E. Tecnologia e Contextualização: Objetos de aprendizagem e meio ambiente para ensinar química. In: XIII Encontro Nacional de Didática e Prática de ensino - ENDIPE, 2006, Recife-PE.

9. Abreu, M. F.; Canela, M. C.; Rapkiewicz, C. E.; Bernini, D.; Sobrinho, A. B. P.; Silva, F. P.; Bernardino Da Silva, J.; Almeida, E. M.; Santo, A. F. Avaliando recursos de tecnologia de informação e comunicação para o ensino de química. In: 28^a Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas-MG.

10. Abreu, M. F.; Santos, A. F.; Rapkiewicz, C. E.; Almeida, E. M.; Silva, F. P.; Bernardino Da Silva, J.; Bernini, D.; Canela, M. C.; Sobrinho, A. B. P. Produção de Material didático de Química através de objetos de Aprendizagem: Uma unidade da Fábrica Virtual. In: 28^a Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2005, Poços de Caldas-MG.

4. Capítulo de livro publicado

1. Rapkiewicz, C. E.; Canela, M. C.; Santos, A. F.; Silva, F. P.; Abreu, M. F.; Santos, N. S.; Cordeiro, R. A. C.; Costa, V. M. A educação ambiental no ensino de química através de objetos de aprendizagem. In: Informática na educação: elaboração de objetos de aprendizagem ed. Uberlândia: EDUFU - Editora da Universidade Federal de Uberlândia, 2008, 1, p. 13-37.

RESUMO

O trabalho versa sobre a síntese de doze gelificantes (LMOGs) e um estudo sobre automontagem supramolecular dos LMOGs na construção de nanofibras. Foram sintetizadas duas séries de compostos derivados do metil 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo substituído na posição 4 do anel aromático com grupos (G) modificadores de densidade eletrônica, série **A** (G = *n*-alcoxil) e série **B** (G = *n*-alcoxicarbonil); e dois agentes de reticulação supramolecular (**C** e **D**). Fez-se um estudo da supramolecularidade usando várias técnicas. O ensaio de gelificação revelou que os LMOGs da série **B** enrijecem maior número de solventes em maior faixa de concentração do que os da série **A**. A habilidade de gelificação foi destacada nos LMOGs de maior cadeia carbônica. Identificou-se por IV-TF que os LMOGs da série **A** se agregam por apenas um dos grupos OH, enquanto os LMOGs da série **B** pelos dois. A MEV mostrou estruturas fibrosas com morfologias cilíndricas e/ou fitas, com o menor diâmetro de 40 nm. Os termogramas no DSC indicaram que a T_{gel} aumentou com a concentração, porém ela diminuiu com o tamanho da cadeia carbônica em ambas as séries. O UV/vis mostrou que os grupos aromáticos estão arranjados obliquamente e próximos a um empilhamento π . As fibras de ambas as séries apresentaram helicidade *P* no DC. Observou-se com SAXS que a habilidade de gelificação está relacionada com o crescimento 1D. Os espectros de NOESY confirmam o que foi evidenciado no IV/térmico, sugerindo que as duas séries de LMOGs sofram automontagens diferentes. A mistura de LMOGs e de agente de reticulação não aumentou a habilidade de gelificação nem a estabilidade térmica. Com a técnica de ESI-MS verificou-se que mistura das séries, **A** + **B**, leva à agregação randômica. A análise do monocristal permitiu observar o “arranjo 1D”, que ajudou a propor com outras técnicas a automontagem dos gelificantes dentro da fibra. Propõe-se que os LMOGs da série **A** sofram uma torção angular maior, em relação ao cristal, durante o empacotamento helicoidal do que os LMOGs da série **B**, embora as duas apresentem a mesma helicidade (*P*). Os agentes de reticulação **C** e **D** não contribuíram para a ramificação das fibras, mas o **D** apresentou boa estabilidade térmica e habilidade para enrijecer solventes polares. Por fim, fez-se um breve estudo focando a aplicação em célula solar. Os resultados mostraram que a gelificação pode minimizar a evaporação e o vazamento deste dispositivo, sem afetar muito suas propriedades.

ABSTRACT

The work presented in this thesis reports the synthesis of twelve gelators (LMOGs) and the study of the supramolecular self-assembly process in the formation of nanofibers. Two series of 4,6-*O*-benzylidene- α -D-glucopyranoside derivative compounds with different groups (G) at position 4 of the aromatic ring, series **A** (G = *n*-alkoxyl) and **B** (*n*-alkoxycarbonyl) and two compounds titled supramolecular crosslinking agents (**C** e **D**) were designed to study the effect of substituents (**A** and **B**) and effect the mixture of the LMOGs on self-assembly properties. The gelation test revealed that the LMOGs of the series **B** presented better gelation properties over the wide concentration range than the series **A**. The presence of long alkyl chains in both series enhanced the ability to gelate various organic solvents. The organogelators were characterized by different techniques. The FT-IR analysis of the gels indicated that the series **A** undergo a self-assembly process through hydrogen-bonding involving only one of the OH group, while the LMOGs of the series **B** aggregated with two OH group. Microscopic images (SEM) of the xerogel showed cylindrical or tape-like organized aggregates with small diameters (~40 nm). The DSC studies revealed that the T_{gel} increases with the molar concentration and decreases with alkyl chain size in both series of the gelators. UV/vis spectroscopy shows that the aromatic groups are obliquely orientated and approximately parallel. The helicity of the fiber of both series found to be *P* in CD. SAXS studies point that the gelation ability can be related to the uni-dimensional fiber growth. NOESY confirmed the different self-assembly mode between the series **A** and **B** observed in FT-IR. Both the gelation ability and T_{gel} were not increased with the mixtures of LMOGs (**A** + **B** or **A/B** + **D**). When analyzed in ESI-MS, the mixture of **A** + **B** resulted in a random aggregation of LMOGs. X-ray crystallographic analysis allowed creating a model of self-assembly of fiber together with other techniques. Based on these results, was proposed that the fiber of series **A** undergo a greater torsional deformation than the **B**, during helical molecular packing when compared to crystal, although the two exhibit the same helicity (*P*). The compounds **C** and **D** behaved not as a crosslinking agents of fiber. However, the compound **D** acted as gelling agent with high thermal stability in polar solvents. Finally, the gelation test with electrolyte solution revealed that LMOG does not compromise the solar cell performance, showing that the gelation can be applied to avoid the leakage or evaporation of the organic solvent.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XXI
LISTA DE FIGURAS	XXIII
LISTA DE TABELAS	XXXI
LISTA DE ESQUEMAS	XXXIII
CAPÍTULO 1	1
1.1 – INTRODUÇÃO	1
1.1.1 – <i>O que é um gel?</i>	1
1.1.2 – <i>Classificações dos géis e dos agentes gelificantes</i>	1
1.1.3 – <i>Arquitetura supramolecular dos géis</i>	3
1.1.4 – <i>As famílias dos agentes gelificantes</i>	6
1.1.5 – <i>Técnicas utilizadas para caracterização dos organogéis</i>	10
1.1.6 – <i>Aplicações dos LMOGs</i>	17
1.2 – OBJETIVOS.....	20
1.2.1 – <i>Objetivo geral</i>	20
1.2.2 – <i>Objetivo específico</i>	20
CAPÍTULO 2	23
2.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – SÍNTESE DE AGENTES GELIFICANTES E AGENTES DE RETICULAÇÃO	23
2.1.1 – <i>Síntese do metil α-D-glicopiranosídeo 1</i>	23
2.1.2 – <i>Síntese dos derivados do p-(n-alcoxil)benzaldeído 2a-e</i>	26
2.1.3 – <i>Síntese dos derivados do p-formilbenzoatos de alquila 5a-e</i>	28
2.1.4 – <i>Síntese dos dimetilacetais aromáticos: 3a-e, 6a-e, 8 e 10</i>	31
2.1.5 – <i>Síntese dos LMOGs 4a-e e 7a-e e dos agentes de reticulação 9 e 11</i>	38

CAPÍTULO 3	49
3.1 – RESULTADO E DISCUSSÃO – PROPRIEDADES FÍSICAS MACRO E MICROSCÓPICAS	49
3.1.1 – <i>Ensaio de gelificação</i>	49
3.1.2 – <i>Estudos morfológicos das fibras</i>	51
3.1.3 – <i>Estabilidade térmica dos organogéis das séries 4b-e e 7b-e</i>	56
3.1.4 – <i>Avaliando a estabilidade térmica da mistura de LMOGs</i>	61
CAPÍTULO 4	65
4.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PROPRIEDADES FÍSICAS NO NÍVEL MOLECULAR	65
4.1.1 – <i>Espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura</i>	65
4.1.2 – <i>Caracterização da orientação relativa dos cromóforos com o UV-vis</i>	71
4.1.3 – <i>Determinação da helicidade das nanofibras com o Dicroísmo Circular</i>	74
4.1.4 – <i>Análise Cristalográfica dos agentes gelificantes</i>	81
4.1.5 – <i>Estudos dos agregados fibrilares com o DRX</i>	84
4.1.6 – <i>Estudos dos agregados fibrilares a partir da técnica de SAXS</i>	87
4.1.7 – <i>Noesy dos oligômeros percussores das nanofibras</i>	98
4.1.8 – <i>Estudos dos oligômeros com a espectroscopia de massas</i>	100
CAPÍTULO 5	105
5.1 – APLICAÇÃO DO GEL SUPRAMOLECULAR EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE	105
5.2 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
5.3 – PARTE EXPERIMENTAL	112
5.3.1 – <i>Procedimento da síntese e caracterização</i>	112
5.3.2 – <i>Procedimento para preparação do gel</i>	120
5.3.3 – <i>Instrumentos de caracterização</i>	120
5.4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
5.5 – APÊNDICE	129

LISTA DE ABREVIATURAS

CGM	Concentração de gelificação mínima
COSY	COSY COrrrelation SpectroscopY
CSSC	Célula solar sensibilizada por corante
DC	Dicroísmo Circular
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilssulfóxido
DRX	Difração de raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EM	Espectrometria de Massas
ESI-MS	Espectrometria de massas com ionização por "electrospray"
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
IV-TF	Infravermelho com Transformada de Fourier
LMOG	Gelificante orgânico de baixa massa molecular
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
M	Massa molecular
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão (em inglês, TEM)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (em inglês, SEM)
MFA	Microscopia Eletrônica de Força Atômica (em inglês, AFM)
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
P.F.	Ponto de Fusão
PM	Peso Molecular
<i>p</i> -TSA	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAFIN	Rede fibrilar automontada (Self-Assembled Fibrillar Networks)
SAXS	Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos
TBP	4-terc-butil-piridina
TEOS	Ortosilicato de tetraetila
TOF-MS	Espectrômetro de massas com analisador de tempo de voo
UV/vis	Ultravioleta/visível

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Classificação do gel (Fluxograma adaptado). 3
- Figura 2.** Modelo representativo de automontagem de um agente gelificante sintetizado nesta tese (**4b**). As fibras emaranhadas são conhecidas como uma rede fibrilar automontada (SAFIN). 4
- Figura 3.** Estruturas de diferentes classes de agente gelificante de baixo peso molecular. 7
- Figura 4.** Agentes gelificantes derivados de monossacarídeos metil 4,6-*O*-benzilideno da: glicose, manose, alose, altrose, galactose e idose. 8
- Figura 5.** LMOGs derivados do acetal da glicose com substituinte -NO₂ e -NH₂. 9
- Figura 6.** LMOGs derivados do metil α -D-glicopiranosídeo, com a introdução de um grupo acila nas posições O-2 e O-3 do centro glicosídico. 10
- Figura 7.** Representação esquemática da absorção da luz circularmente polarizada em um experimento de dicroísmo circular (AE = absorção da luz circularmente polarizada para esquerda, AD = absorção da luz circularmente polarizada para direita), esquema A; O esquema B representa os feixes de luz circularmente polarizados em termos de vetor campo elétrico (EE = vetor elétrico esquerdo e ED = vetor elétrico direito), onde o sinal do DC é determinado através da $\text{tg}^{-1}(\Theta)$. O esquema C ilustra o resultado da absorção no DC na região do UV/vis para moléculas ou agregados supramoleculares aquiral e quiral, que é dado pela equação $\Delta A = DC/K = AE - AD$, onde, K é uma constante com valor de 32980. M é a helicidade da amostra quiral. 12
- Figura 8.** Diagrama ilustrativo do efeito do acoplamento éxciton no estado de transição eletrônica de um dímero. A consequência nos espectros de UV/vis e DC, quando dois cromóforos estão arranados no espaço em linha, oblíquo e empilhado. Os dipolos elétricos induzidos destes cromóforos são representados como uma seta dupla (\leftrightarrow), que indica duas possíveis orientações do dipolo. Nos níveis de energia de transição eletrônica, **F** significa estado fundamental e **E** estado excitado. E^α e E^β representam os dois níveis de energias (alfa e beta) gerados pelo acoplamento éxciton. O estado- α refere-se à interação dipolo-dipolo estabilizada, onde cargas de sinais opostos se aproximam, e o estado- β a interação dipolo-dipolo desestabilizada, onde cargas de mesmo

sinais se aproximam. A seta sólida no diagrama de energia refere-se às transições eletrônicas permitidas e as hachuradas representam as transições eletrônicas proibidas.....	15
Figura 9. Desenho esquemático do arranjo oblíquo ideal para se observar um acoplamento éxciton no DC. Abaixo, encontra-se o efeito observado no espectro do DC, com o surgimento do efeito Cotton primário e secundário.....	16
Figura 10. LMOGs baseados em aminoácidos (12) e açúcares (13 e 14) com habilidades de gelificar seletivamente óleo em uma mistura de água/óleo (1:1, v/v).....	18
Figura 11. Representação esquemática da criação de uma nanoestrutura de sílica formada a partir da transcrição sol-gel sobre o agregado supramolecular formado pelo LMOG (15).....	19
Figura 12. Representação da transição de fase gel-sol controlada por luz (UV e visível), através do processo reversível de foto-isomerização <i>cis-trans</i> , com um LMOG derivado de açúcar (16).....	20
Figura 13. Fotografia de um gel (dentro de um <i>vial</i>) produzido pelo composto 4e em <i>p</i> -xileno a 30 mmol L ⁻¹	51
Figura 14. Micrografias dos xerogéis 4b-e obtidas em tetracloroetileno, <i>p</i> -xileno e <i>n</i> -propanol. Os solventes utilizados para formação do gel foram espalhados cuidadosamente sobre o porta-amostra do MEV (cilindros metálicos) e deixado secar ao ar na temperatura ambiente por dois dias para produzir o xerogel. O solvente do gel evaporou-se lentamente dentro de uma placa de petri.....	52
Figura 15. Micrografias dos xerogéis 7b-e obtidas em tetracloroetileno, <i>p</i> -xileno e <i>n</i> -propanol. Os solventes utilizados para formação do gel foram espalhados cuidadosamente sobre o porta-amostra do MEV (cilindros metálicos com 1cm de diâmetro) e deixado secar ao ar na temperatura ambiente por dois dias para produzir o xerogel. O solvente do gel evaporou-se lentamente dentro de uma placa de petri.	53
Figura 16. Representação da rede fibrilar automontada, SAFIN, nas escalas de 1 e 10 μm. Xerogel 4b / <i>p</i> -xileno.....	54
Figura 17. Micrografia do xerogel 7e / <i>n</i> -propanol com aumento de 5 (A), 30 (B), 70 (C), 30 (D) e 20 (E) mil vezes.	55

- Figura 18.** Curvas da transição de fase sol-gel determinada a partir da DSC para os géis formados pelos LMOGs **4b-e** e **7b-e** em tetracloroetileno, *p*-xileno e dodecano para diferentes concentrações molares. 57
- Figura 19.** Micrografia do xerogel formado pelo LMOG **7b** (A, R = 3C) e **7e** (B, R = 16C) em *p*-xileno. A figura ilustra o aspecto mais regular na forma de bastões do LMOG de menor cadeia carbônica. 59
- Figura 20.** Termogramas de DSC do gel formado pelo LMOG **7e** em tetracloroetileno, *p*-xileno e dodecano em diferentes concentrações (% g/mL). As concentrações molares correspondentes em ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) são: 0,75 (13,6), 1,0 (18,2), 1,5 (27,3), 1,75 (31,8), 2,0 (36,4), 3,0 (54,5), 4,0 (72,7), 5,0 (90,9). As temperaturas de transição sol-gel sob resfriamento estão indicadas sobre cada curva de DSC..... 60
- Figura 21.** Ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras de géis formados pelos LMOGs **4d** e **4e** em dodecano e *p*-xileno, respectivamente. A concentração utilizada foi $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A parte ampliada refere-se ao sinal endotérmico durante o aquecimento do gel **4d**/dodecano..... 60
- Figura 22.** Modelo representativo de uma automontagem com um agente de reticulação. Ramificação da estrutura primária da fibra. 62
- Figura 23.** Termogramas de DSC dos géis formados pelas misturas de A com B. (**4c** + **7c**), (**4d** + **7d**), (**4d** + **7d**) em *p*-xileno, nas respectivas concentrações 40, 48 e 38 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A mistura foi preparada na proporção estequiométrica 1:1. As estruturas das séries **4c-e** e **7c-e** estão representadas como A e B. 63
- Figura 24.** Termogramas de DSC dos géis formados pela mistura de B com D. Gráfico-1: **7d** + 1,0% em mol de 11 (70 μmol de **7d** em 950 μL de *p*-xileno + 0,7 μmol de 11 em 50 μL de *n*-propanol). Gráfico-2: As percentagens em mol (0,1, 0,2, 0,5 e 1,0%) de 11 também foram preparadas dentro de um volume fixo de 50 μL de 1,2-diclorobenzeno. Além da T_{gel} em diferentes percentagens, mediu-se a T_{gel} do gel **7d** em 1,2-diclorobenzeno a $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Gráfico-3: Mistura dos compostos **4e** + 11 em benzonitrila. A curva ampliada representa a T_{gel} do agente de reticulação a $80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 64

- Figura 25.** Espectro de absorvância no infravermelho com variação de temperatura (100 à 30 °C) do gel **4b** em tetracloroetileno. Acima de 80 °C há apenas a fase sol, onde os gelificantes estão completamente desagregados em seus monômeros. Abaixo de 80 °C a banda de estiramento próxima a 3500 cm⁻¹ começa a surgir, acompanhada da redução da banda de OH livre (3608 cm⁻¹), e atinge seu máximo em 30 °C. 66
- Figura 26.** Espectro de absorvância no infravermelho com variação de temperatura (100 a 30 °C) dos géis formados pelos LMOGs **4b-e** (à esquerda) e **7b-e** (à direita) em tetracloroetileno. Os sinais de hidroxilas livres a 100 °C foram monitorados durante a evolução térmica. As bandas de estiramentos vibracionais 3608 e 3574 cm⁻¹ referem-se às duas hidroxilas dos LMOGs. 67
- Figura 27.** Evolução térmica no IV-TF (60 à 30 °C) dos géis formados pelos LMOGs **4b-e** (à esquerda) e **7b-e** (à direita) em *p*-xileno. Os sinais de hidroxilas livres a 50 °C estão coalescidos. O sinal 3608 cm⁻¹ surge na solução aquecida em forma de um ombro..... 68
- Figura 28.** Deconvolução dos espectros de absorvância no IV-TF dos géis formados pelos LMOGs **4b** (acima) e **7b** (abaixo) em tetracloroetileno. As bandas que compõem os sinais originais dos espectros foram separadas por deconvolução mantendo-se sempre o mesmo centro de gravidade escolhido (número de onda identificado em cada ombro do espectro original). As áreas relativas para cada sinal deconvoluido encontram-se abaixo dos espectros em ordem numérica, assim como os sinais escolhidos. 70
- Figura 29.** Espectro de absorvância no infravermelho com variação de temperatura (100 à 30 °C) do gel formado pela mistura dos LMOGs **4b** e **7b** em C₂Cl₄. As bandas de estiramentos vibracionais 3608 e 3574 cm⁻¹ referem-se às duas hidroxilas dos LMOGs..... 70
- Figura 30.** Espectros de absorção no UV-vis (320-210 nm) com variação de temperatura, acima e abaixo da T_{gel} dos géis formados pelos **4e** e **7e** em dodecano a 1 mmol·L⁻¹. Faixa de temperatura, 80-20 °C, taxa de resfriamento, 2 °C/min. $l = 1$ mm. 72
- Figura 31.** Espectros de absorção no UV-vis (320-210 nm) com variação de temperatura, acima e abaixo da T_{gel} do gel formado pela mistura equimolar (**4b** + **7e**, 1:1)

	em dodecano a $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Faixa de temperatura, 80-20°C (à esquerda). Comparação das curvas dos monômeros isolados com a da mistura (4b + 7e) e com a soma das curvas dos LMOGs isoladas a 80 e 20 °C, $l = 1\text{ mm}$ 71
Figura 32.	Efeito da interação intercromófica em agregados no UV/vis, decorrente da orientação relativa dos dipolos de transição dos cromóforos..... 73
Figura 33.	Evolução térmica no UV/vis da solução do LMOG 7e em <i>n</i> -propanol a 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, temperatura 50-25 °C, taxa de resfriamento a 1 °C/min, $l = 1\text{ cm}$... 74
Figura 34.	Espectros de DC dos géis formados pelos LMOGs 4b-e em dodecano com variação de temperatura, 70-30 °C, concentração de $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $l = 1\text{ mm}$. Abaixo, estruturas dos LMOGs 4a-e 75
Figura 35.	Espectros de DC dos géis formados pelos LMOGs 7b-e em dodecano com variação de temperatura, 70-30 °C, concentração de $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $l = 1\text{ mm}$. Abaixo, estruturas dos LMOGs 7a-e 76
Figura 36.	Espectros de DC e UV/vis dos LMOGs 4e e 7e em dodecano. Os espectros à esquda mostram o λ_{max} do DC próximo ao λ_{max} do UV. Esta similaridade é atribuída a fibra helicoidal com os cromóforos dos LMOGs desacoplados. Os espectros à esquerda mostram que a helicidade $[\theta]_0$ coincide com o λ_{max} no UV, que é atribuído a fibra helicoidal com os cromóforos acoplados 76
Figura 37.	Espectros de DC dos LMOGs 4b-d e 7b-d em metanol a $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $l = 0,5\text{ mm}$. Os LMOGs nesta condição não estão agregados, os espectros referem-se aos monômeros em solução..... 78
Figura 38.	Espectro de DC da solução dos LMOGs 4e e 7e em <i>n</i> -propanol a -10 e 20 °C, $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 78
Figura 39.	Espectros de DC e DL do gel 7e /dodecano a $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. DC com dois ciclos térmicos e LD a temperatura ambiente..... 80
Figura 40.	Evolução térmica da intensidade do dicroísmo circular monitorada pelo λ_{max} 234 nm dos LMOGs 4c-e em dodecano a $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $l = 1\text{ m}$. A transição foi analisada durante o resfriamento de 70-20 °C, com a taxa de 2°/min. 1 e 2 indicam que os experimentos foram realizados em duplicatas..... 81
Figura 41.	Modelo do empacotamento unidirecional do 4b obtido por cristalografia de raios-X de monocristal. 82

Figura 42. Modelo do empacotamento unidirecional do 7a obtido por cristalografia de raios-X de monocristal.	83
Figura 43. Visualização do acoplamento éxciton identificado nos compostos da série 7b-e pelo DC a partir do empacotamento cristalino do LMOG 7a	84
Figura 44. Comparação entre os padrões de difração de raios-X: do monocristal obtido por cristalografia (A); do DRX do pó (B) e o do DRX do gel (que ficou opaco durante as medidas) (C) do composto 4b formado em <i>p</i> -xileno.	85
Figura 45. Perfil de DRX dos géis 4b-e e 7b-e em <i>p</i> -xileno na concentração de 30 mmol·L ⁻¹	86
Figura 46. Perfil de DRX do pó cristalino dos LMOGs 4b-e e 7b-e	86
Figura 47. Curvas de SAXS do gel 4b em dodecano (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).	88
Figura 48. Dimensões em angstrom da automontagem unidimensional do monocristal 4b , determinado por cristalografia. Representação esquemática de um modelo de automontagem; visão da secção transversal cilíndrica da nanofibra. r_g é o raio de giro da nanofibra primária e R_g é o raio da nanofibra secundária formada pelo empacotamento das estruturas primárias.	91
Figura 49. Curvas de SAXS do gel 4e em dodecano, <i>p</i> -xileno e <i>n</i> -propanol em diferentes concentrações (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).	92
Figura 50. Curvas de SAXS do gel 7e dodecano, <i>p</i> -xileno e <i>n</i> -propanol em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).	94
Figura 51. Tamanho da estrutura primária do LMOG 4e calculada com base na estrutura determinada por cristalografia do LMOG 4b . Modelo da projeção da estrutura primária do LMOG 4e (à esquerda superior). Estrutura do monocristal do LMOG 4b (à direita superior). Modelo representativo de empacotamento cilíndrico da nanofibra na formação da estrutura primária e secundária, d é a distância entre os planos e r é o raio da fibra cilíndrica primária e R_g é o raio da fibra secundária (Abaixo).	96

- Figura 52.** Evolução térmica do espalhamento observado para o gel **7e**/*n*-propanol a 20 mmol·L⁻¹ (curva de SAXS, acima). Raios das fibras (nm) em diferentes temperaturas (Gráfico de Guinier, abaixo). 97
- Figura 53.** Espectros de NOESY do LMOG **4c** sobrepostos em diferentes temperaturas, 80 °C (NOE, sinal azul fora da diagonal) e 65 °C (NOE, sinal vermelho fora da diagonal). Sinais de 1H acima do espectro 2D refere-se as medidas realizadas a 80 °C e abaixo do espectro 2D, aquelas a 65 °C. Abaixo do espectro 2D está a estrutura indicando o acoplamento entre os monômeros. O gel foi preparado em *p*-xileno deuterado. Os sinais indicados com uma linha tracejada referem-se aos acoplamentos dipolares intermoleculares, entre o H-3 e/ou H-5 com o H-7 e H-1 do seu monômero vizinho. Concentração usada 30 mmol·L⁻¹. O espectro mostra apenas as regiões de interação entre os LMOGs..... 99
- Figura 54.** Espectro de NOESY do LMOG **7b** sobrepostos em diferente temperatura, 80 e 65 °C em *p*-xileno deuterado. Não foi observado acoplamento NOE intermolecular. Sinais de 1H acima do espectro 2D refere-se as medidas realizadas a 80 °C e abaixo do espectro 2D, aquelas a 65 °C. Concentração usada 30 mmol·L⁻¹. O espectro mostra apenas as regiões de interação entre os LMOGs..... 100
- Figura 55.** Espectro de ESI(+)-MS do oligômero formado por **4b** (PM = 340) em H₂O/MeCN 1:1. 101
- Figura 56.** Espectro de ESI(+)-MS do oligômero formado pela mistura de **4a/7a** 1:1 em H₂O/MeCN 1:1. O espectro abaixo refere-se a uma ampliação do sinal de um [hexâmero]²⁺. PM: **4a** = 326; **7a** = 354. 102
- Figura 57.** Comparação entre o perfil dos hexâmeros encontrados experimentalmente (barras hachuradas) e aquele calculado através do coeficiente do binômio de Newton (barras sólidas). Os coeficientes e as intensidades foram normalizadas para efeito de comparação. 103
- Figura 58.** Espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, do [hexamero]²⁺ formado na mistura de **4a/4b** 1:1, em H₂O/MeCN 1:1. PM: **4a** = 326; **7a** = 354. 103

- Figura 59.** Espectro de massas, ESI(+)-MS/MS da mistura dos LMOGs **4e/7e** 1:1, em H₂O/MeCN 1:1. Abaixo, espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, do [heptâmero]²⁺ da mistura **4e/7e**. PM: **4e** = 522; **7e** = 550..... 104
- Figura 60.** Fotografia de uma solução de eletrólitos (padrão) gelificada pelo LMOG **7e** a 20 mmol·L⁻¹..... 106
- Figura 61.** Efeito da concentração do LMOG **7e** na célula solar quase sólida. O branco é a solução padrão de eletrólitos sem o LMOG. Abaixo a equação química do par redox I⁻/I⁻³..... 106
- Figura 62.** Efeito da concentração do par redox (I⁻/I⁻³) na célula solar quase sólida, [I⁻/I⁻³] = 15 e 0,20 mmol·L⁻¹. O branco é a solução de eletrólitos sem o LMOG. 108
- Figura 63.** Microscopia do xerogel formado pelo LMOG **7e** (40 mmol·L⁻¹) na solução de eletrólitos (padrão). 109
- Figura 64.** Termograma de DSC do gel formado com a solução de eletrólitos de maior eficiência. Concentrações: **7e** (40 mmol·L⁻¹) e I⁻/I⁻³ = (0,20 mmol·L⁻¹)..... 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (400 MHz), ^{13}C (100 MHz) e principais correlações dos espectros de COSY, HSQC e HMBC para o composto (1), em D_2O .	26
Tabela 2. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos 2a-e .	28
Tabela 3. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos 2a-e .	28
Tabela 4. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos 5a-e .	31
Tabela 5. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos 5a-e .	31
Tabela 6. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos 3a-e .	36
Tabela 7. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos 3a-e .	36
Tabela 8. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos 6a-e .	37
Tabela 9. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos 6a-e .	37
Tabela 10. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C (250 MHz e 62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos 8 e 10 .	38
Tabela 11. Dados dos espectros de RMN ^1H (250 MHz) para os compostos (4a-e) em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3 .	45
Tabela 12. Dados dos espectros de RMN de ^{13}C (ppm) (62,5 MHz) para os compostos 4a-e em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3 .	45
Tabela 13. Principais correlações dos espectros de RMN 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) dos compostos 4a-e em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3 .	45
Tabela 14. Dados dos espectros de RMN ^1H (250 MHz) para os compostos (7a-e) em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3 .	46

Tabela 15. Dados dos espectros de RMN de ^{13}C (ppm) (62,5 MHz) dos compostos 7a-e em DMSO- d_6 e CDCl_3 .	47
Tabela 16. Principais correlações dos espectros de RMN 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) dos compostos 7a-e em DMSO- d_6 e CDCl_3 .	47
Tabela 17. Dados dos espectros de RMN 1D e 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) do composto 9 em DMSO- d_6 .	48
Tabela 18. Dados dos espectros de RMN 1D e 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) do composto 11 em DMSO- d_6 .	48
Tabela 19. Ensaio de gelificação com os LMOGs (4a-e) e (7a-e) em diferentes solventes orgânicos.	50
Tabela 20. Comparação das áreas relativas dos sinais deconvoluídos do grupo OH livre. As áreas referem-se aos sinais 3608 (1) e 3574 (2) cm^{-1} dos espectros de IV-TF com variação de temperatura dos LMOGs das séries 4b-e e 7b-e .	69
Tabela 21. Distribuição dos raios das fibras do gel em dodecano.	89
Tabela 22. Distribuição dos raios das fibras do gel em <i>p</i> -xileno.	89
Tabela 23. Distribuição dos raios das fibras do gel em <i>n</i> -propanol.	89
Tabela 24. Eficiência da célula solar quase sólida em função da concentração do LMOG 7e .	107
Tabela 25. Eficiência da célula solar quase sólida em função da concentração do par redox I^-/I^{3-} , mantendo-se fixa a concentração do LMOG 7e em $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.	108

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Rota sintética dos agentes gelificantes e de reticulação supramolecular baseados no acetal da glicose.	21
Esquema 2. Síntese do metil α -D-glicopiranosídeo (1) catalisada por ácido.	23
Esquema 3. Mecanismo proposto para formação metil α -D-glicopiranosídeo (1).	24
Esquema 4. Proposta de fragmentação iônica do composto (1).	25
Esquema 5. Estereoquímica do carbono anomérico no metil α -D-glicopiranosídeo (1). ..	26
Esquema 6. Reação de alquilação dos derivados do <i>p</i> -(<i>n</i> -alcoxil)benzaldeído 2a-e	26
Esquema 7. Mecanismo proposto para formação dos <i>p</i> -(<i>n</i> -alcoxil)benzaldeídos 2a-e	27
Esquema 8. Proposta de fragmentação iônica dos compostos 2a-e	27
Esquema 9. Reação de alquilação para obtenção dos derivados do <i>p</i> -formilbenzoatos de alquila 5a-e	29
Esquema 10. Mecanismo proposto para formação dos <i>p</i> -formilbenzoatos de alquila 5a-e	29
Esquema 11. Proposta de fragmentação iônica dos compostos (5a-e).	30
Esquema 12. Síntese dos: 1-(dimetoximetil)-4-(<i>n</i> -alcoxil)benzeno 3a-e ; <i>p</i> -(dimetoximetil) benzoato de alquila 6a-d ; 1,4-bis(dimetoximetil)benzeno 8 e 1,3-bis(dimetoximetil)benzeno 10	32
Esquema 13. Mecanismo proposto para formação dos acetais, 1-(dimetoximetil)-4-(<i>n</i> -alcoxil)benzeno 3a-e ; <i>p</i> -(dimetoximetil) benzoato de alquila 6a-d ; 1,4- <i>bis</i> (dimetoximetil)benzeno 8 e 1,3- <i>bis</i> (dimetoximetil)benzeno 10	33
Esquema 14. Proposta de fragmentação iônica dos compostos acetais 3a-e	34
Esquema 15. Proposta de fragmentação iônica dos compostos acetais 6a-e	34
Esquema 16. Proposta de fragmentação iônica dos compostos acetais 8 e 10	35
Esquema 17. Síntese dos LMOGs 4a-e e 7a-e e dos agentes de reticulação 9 e 11	39
Esquema 18. Mecanismo proposto para a formação dos LMOGs 4a-e e 7a-e e dos agentes de reticulação 9 e 11	39
Esquema 19. Proposta de fragmentação iônica dos LMOGs 4a-e	41
Esquema 20. Proposta de fragmentação iônica dos LMOGs 7a-e	41
Esquema 21. Proposta de fragmentação iônica do agente de reticulação 9	42
Esquema 22. Proposta de fragmentação iônica do agente de reticulação 11	42

CAPÍTULO 1

1.1 – Introdução

1.1.1 – O que é um gel?

Os géis estão presentes em muitos lugares, desde o citoplasma em uma célula animal até produtos industrializados como o gel de cabelo, álcool gel, gelatina, etc. Qualquer pessoa consegue identificar um gel pela sua característica física peculiar, porém a definição do gel em termos científicos não é tarefa trivial. Como relatado por Dorothy Jordon Lloyd (1926) em seus estudos sobre gelatina, “*é mais fácil reconhecer um gel do que defini-lo*”.¹

Cada tipo de gel possui uma composição bem característica e, além da fase líquida, alguns componentes que podem fazer parte do gel são polímeros, proteínas, pequenas ou macromoléculas orgânicas, compostos inorgânicos e/ou misturas destes. Com efeito, as propriedades físicas e químicas de um gel para o outro são bem distintas. Ademais, os géis foram estudados durante décadas em diferentes áreas da ciência como a química, a física e a biologia, gerando conhecimentos bem particulares. As diferentes abordagens associadas com as diferentes composições dificultaram uma definição precisa e simples do termo gel. Entretanto, uma regra geral que reúne todos os diferentes tipos de géis, estabelece que eles sejam formados basicamente por dois ou mais componentes, o(s) agente(s) gelificante(s) e um líquido que representa a quantidade majoritária no sistema gel.²

1.1.2 – Classificações dos géis e dos agentes gelificantes

A classificação do gel e do agente gelificante em geral depende do solvente utilizado; da origem do gelificante, se ele é sintético ou natural; da constituição polimérica ou supramolecular e da natureza das ligações envolvidas na criação da estrutura primária e secundária das fibras, Figura 1.³ Quando o meio enrijecido é orgânico, o agente gelificante é conhecido como organogel, se é aquoso, hidrogel. Quando um composto é

capaz de formar gel em ambos os solventes, tem-se um gelificante bifuncional ou supergelificante.^{4,5} O xerogel ou gel seco pode ser formado pela remoção cautelosa do líquido desses géis. Muitos agentes gelificantes são de origem natural formados por polímeros, como exemplo amido, agarose, carragena, proteínas, etc. Os géis originados de compostos sintéticos podem ser subdivididos com base na sua constituição polimérica e supramolecular, sendo o último formado por agente gelificante de baixo peso molecular (siga em inglês: LMOG, Low molecular weight organic gelator).⁶

Dependendo da natureza da ligação envolvida entre os gelificantes, o gel pode ser classificado como gel químico ou físico.⁷ Se um polímero forma uma matriz reticulada dentro do solvente, tem-se então um gel químico, no qual as moléculas gelificantes são unidas por ligação covalente entre os monômeros e entre as redes reticuladas, sendo, portanto caracterizado pela irreversibilidade na transição de fase gel-sol. Bons exemplos de géis químicos são sílica gel, poliamida e polietileno. A solução polimérica também pode resultar em um gel físico, onde a força de coesão entre os polímeros e as fibras entrelaçadas é de natureza física e não covalente.⁸

O gel supramolecular, formado por agente gelificante orgânico de baixo peso molecular, pertence à categoria de gel físico. A principal característica que o distingue do gel químico é a termorreversibilidade, pois as forças intermoleculares que mantêm tanto as moléculas gelificantes agregadas em uma fibra, quanto as ligações cruzadas entre as fibras, são interações de van der Waals.⁹ Entre as diferentes forças de van der Waals existentes em géis supramoleculares, as interações direcionais, ligação hidrogênio e empilhamento π , têm sido consideradas as principais responsáveis pela formação do gel.^{10,11} É bom ressaltar que as interações não direcionais, por exemplo, dipolo-dipolo e dispersão de London têm também um papel importante como forças cooperativas na formação de agregados fibrilares.¹²

Para o gel supramolecular há dois tipos de fibras que podem formá-lo, a sólida e a fluida. A fibra sólida é mais comum em organogéis, em alguns casos seus pontos de junção são largos com microdomínios pseudocristalinos.¹³ Por serem mais rígidas, as fibras sólidas tornam o gel mais quebradiço, devido a forte interação entre os gelificantes e entre as fibras entrelaçadas. O gel formado por este tipo de fibra é denominado como gel forte. Por outro lado, a fibra fluida, que forma um gel fraco, está em constante equilíbrio com a fase líquida enrijecida, formando redes fibrilares transientes, com uma

contínua desmontagem e montagem da estrutura fibrilar.^{13,14} O gel fraco também é conhecido como gel tixotrópico, isto é, sob agitação mecânica ele perde sua rigidez transformando-se em um fluido com baixa viscosidade, fase sol. No entanto, ao ser mantido em repouso por um curto espaço de tempo a propriedade do gel é restabelecida. Estes organogéis são classificados como reorreversíveis em analogia aos géis termorreversíveis. No entanto, há poucos relatos de organogéis que apresentam esta propriedade.¹⁵

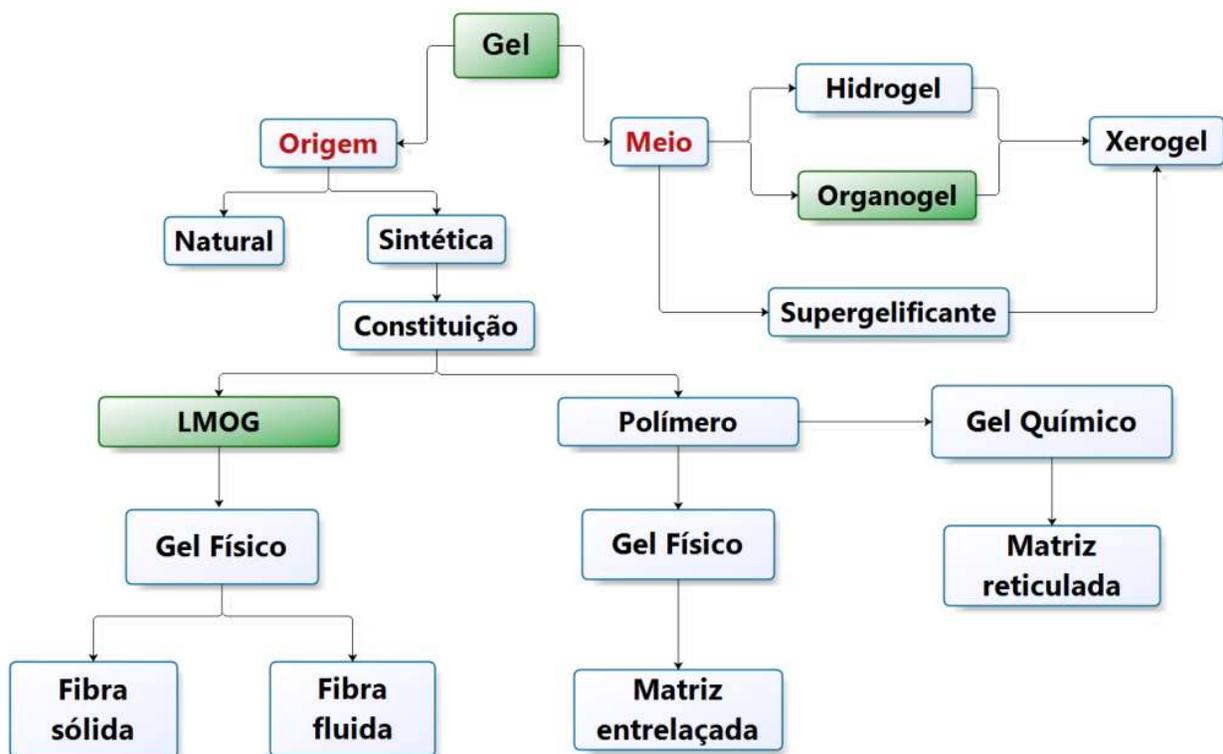


Figura 1. Classificação do gel (Fluxograma adaptado).^{3,8}

1.1.3 – Arquitetura supramolecular dos géis

Embora o comportamento de gelificação seja conhecido há séculos, seu mecanismo ainda não é bem compreendido. Acredita-se que ele seja resultado de um fenômeno de autorreconhecimento e automontagem em nível molecular dos agentes gelificantes, que são capazes de formar redes fibrilares automontadas (SAFINs: Self-Assembled Fibrillar Networks), Figura 2. Uma rede desta natureza pode ser construída durante o resfriamento lento de uma solução aquecida, a qual aprisiona as moléculas do solvente por tensão superficial e efeito de capilaridade impedindo que o solvente flua.¹⁶ O gel pode ser

preparado dissolvendo-se o agente gelificante em diferentes concentrações em um solvente a quente. Normalmente a dissolução é feita próximo ao ponto de ebulição do solvente, levando a uma solução isotrópica supersaturada. Esta é submetida a um resfriamento lento, onde o tempo de maturação em alguns casos é crucial para a melhor formação das fibras.¹⁷ É importante mencionar que alguns géis supramoleculares se formam mais facilmente quando a solução supersaturada é rapidamente resfriada. Para os compostos que possuem baixa habilidade de enrijecimento, o resfriamento lento pode levar a formação de precipitado. Se o composto não possui a propriedade de gelificação, durante o resfriamento da solução supersaturada ele pode sofrer uma agregação ordenada, formando um cristal, ou uma agregação randômica, que levaria a formação de precipitados amorfos.¹⁸

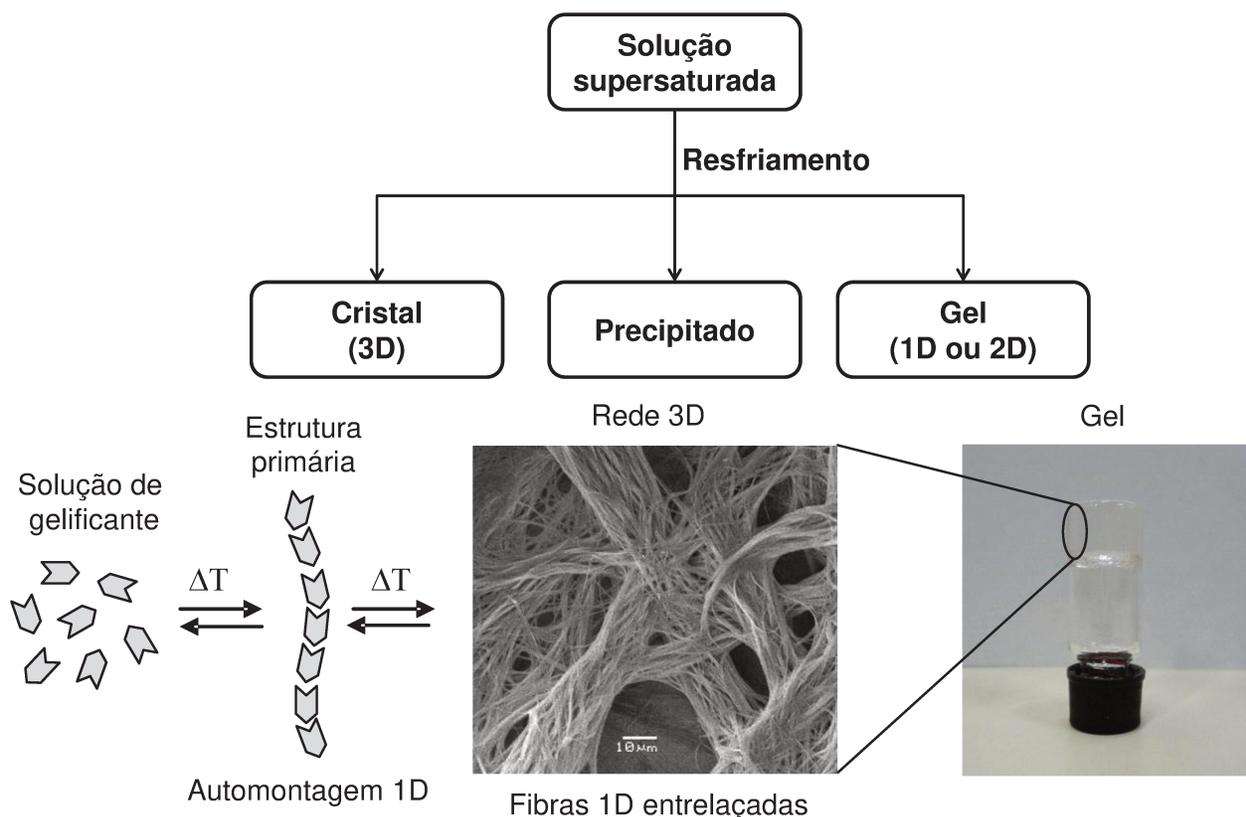


Figura 2. Modelo representativo de automontagem de um agente gelificante sintetizado nesta tese (**4b**). As fibras emaranhadas são conhecidas como uma rede fibrilar automontada (SAFIN).

Os compostos considerados bons agentes gelificantes são muito difíceis de serem cristalizados mesmo controlando a taxa de resfriamento e variando os solventes. Diferentemente da cristalização, o fenômeno de gelificação é considerado como resultado de um crescimento unidimensional (1D) por um eixo preferencial, fazendo com que

durante o resfriamento a automontagem molecular seja acelerada ao longo de uma direção e retardada nas outras duas. Por conseguinte, a interação desta estrutura primária (1D) pode resultar em diferentes modos de agregação tais como fibras, fitas, fios, entre outros.¹⁹ Todavia, as fibras que formam os géis, estritamente as sólidas, se distinguem dos pequenos cristais como agulhas, para os quais a automontagem é tridimensional (3D) e não têm a capacidade de enrijecer um determinado meio. Outro tipo de arquitetura supramolecular, com baixo poder de gelificação, é o empacotamento bidimensional (2D). Há poucos relatos na literatura sobre géis que formaram agregados bidimensionais. Um curioso exemplo é o organogelificante hexatriacontano $[H(CH_2)_{36}H]$, o qual foi capaz de formar géis em alguns solventes, construindo agregados na forma de microplaquetas.²⁰

O empacotamento dentro das fibras nos géis pode ser cristalino ou amorfo e o tipo de agregação depende das características físico-químicas dos gelificantes e dos solventes.²¹ Contudo, o arranjo unidimensional em forma de nanofibras é, entre todos os arranjos possíveis, aquele que possui o maior poder de imobilização de grandes volumes de solventes pelo menor número de moléculas de agentes gelificantes empregadas. Vários autores relatam que as fibras mais finas e de maiores comprimentos são mais eficazes na capacidade de aprisionamento de moléculas do solvente dentro da SAFIN do que aquelas fibras curtas e espessas, que fazem com que o emaranhado fibroso tenha menor quantidade de poros para reter o líquido.²² Em alguns casos, a simples observação de um gel transparente é um forte indício de que as redes fibrilares que compõem a SAFIN sejam formadas por fibras com espessuras finas.

A construção da SAFIN pode ser dividida de modo hierárquico em três estruturas de fibras, análogo ao modelo criado para proteínas, isto é, estrutura primária, secundária e terciária. A dimensão destas estruturas depende na natureza química e física do agente gelificante ao longo do empacotamento na construção da fibra.²³ Durante o resfriamento da solução supersaturada, os agentes gelificantes formam uma estrutura primária conduzida pelo autorreconhecimento molecular e interações anisotrópicas. A espessura deste primeiro agregado é do tamanho da molécula. A partir do envolvimento das estruturas primárias são geradas estruturas secundárias que podem adquirir formas bem características como fitas, fios, fibras cilíndricas, micelas, placas, discos, e outras. A morfologia deste agregado é fortemente dependente das interações direcionais dos

agentes gelificantes. A espessura da estrutura secundária está na ordem de nanômetros a micrômetros. Por último, o entrelaçamento e a aglutinação das estruturas secundárias resultam na criação da estrutura terciária (SAFIN), com dimensão da ordem de micrômetros. Na transição da estrutura secundária para terciária são formados pontos de junção ou de reticulação que contribuem para o poder de aprisionamento das moléculas dos solventes nos nanoespaços gerados entre os emaranhados de fibras.^{24,25}

1.1.4 – As famílias dos agentes gelificantes

Os agentes gelificantes de baixo peso molecular (LMOGs, $PM \leq 3000 \text{ g mol}^{-1}$), que formam géis supramoleculares, pertencem a uma classe de compostos que têm habilidade de sofrer autorreconhecimento e automontagem supramolecular. A autoagregação inicial se dá em virtude da presença de grupos funcionais nestes compostos que direcionam certos tipos de interações intermoleculares na construção de uma nanofibra.²⁶

Uma das várias questões relevantes em pesquisas sobre organogelificante é: quais as características estruturais necessárias para um composto atuar como um agente gelificante? Ainda não se sabe como projetar uma nova classe de agente gelificante. Os LMOGs majoritariamente foram e estão sendo descobertos por acaso, durante o procedimento de isolamento por cristalização. O conhecimento limitado das características químicas e físicas que regem a automontagem dos LMOGs não é exclusividade dos organogéis, mas está presente em vários ramos da química supramolecular.²⁷

A busca por novos organogéis tem sido realizada com base nos LMOGs já existentes. A síntese de análogos, com mudanças tênues no esqueleto dos LMOGs tem sido estratégia de diversos grupos de pesquisa, procurando otimizar e entender estes sistemas, além de melhorar as propriedades de gelificação, principalmente aquelas que estão relacionadas a estabilidade do gel, para possíveis aplicações.²⁸

Há vários tipos de LMOGs que vêm sendo estudados nos últimos anos, com diferentes habilidades no processo de gelificação e que são capazes de enrijecer quantidades e variedades bem distintas de líquidos. Derivados de esteróides,²⁹ antracenos,³⁰ uréias²¹ e monossacarídeos³¹ são alguns exemplos de LMOGs mais

comumente estudados, Figura 3. Em especial, alguns derivados do 4,6-*O*-benzilideno acetal de monossacarídeos vêm demonstrando boa capacidade de gelificação.³⁵

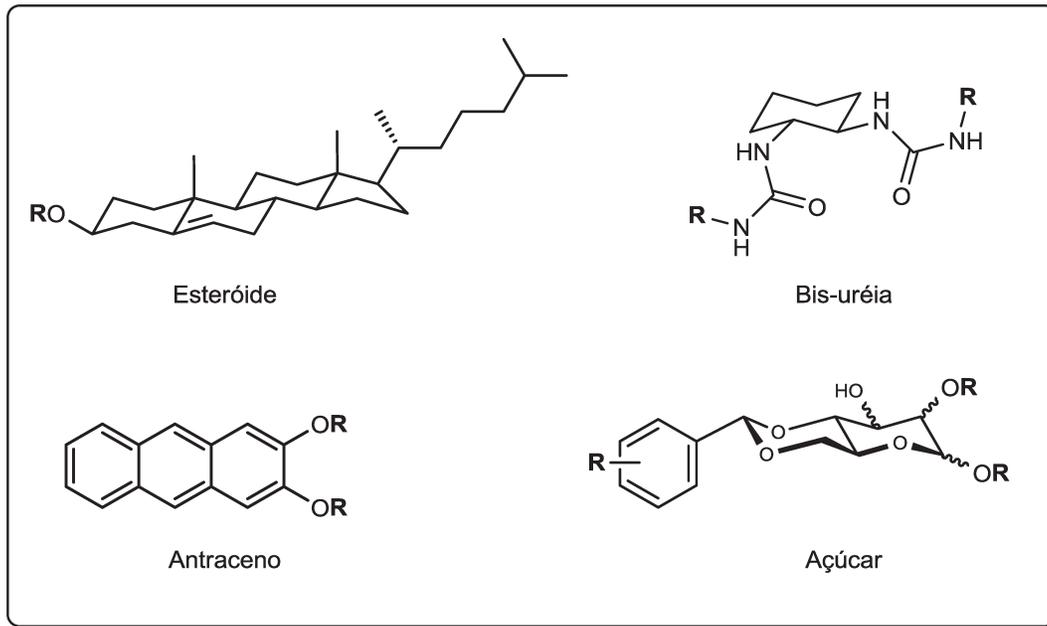


Figura 3. Estruturas de diferentes classes de agente gelificante de baixo peso molecular. **R** refere-se aos substituintes que são introduzidos nas estruturas destes compostos para estudar seu efeito no comportamento de gelificação. Geralmente estes grupos (**R**) são alifáticos, aromáticos e açúcares.

Shinkai e colaboradores (2001) investigaram diferentes diastereoisômeros derivados de monossacarídeos, Figura 4.³¹ Eles mostraram em seus estudos que as propriedades de gelificação são profundamente dependentes do isomerismo configuracional destes açúcares. Alguns compostos foram classificados como excelentes gelificantes, como o derivado da manose (**2- α**) e o da galactose (**5- α**); enquanto outros, como os compostos derivados da alose (**3- α** , **3- β**), altrose (**4- α** , **4- β**) e idose (**6- α**), não apresentaram esta propriedade. O LMOG derivado da galactose (**5- α**) enrijeceu mais solventes do que o derivado da manose (**2- α**). Por outro lado, o derivado da manose foi capaz de gelificar solventes em concentrações muito baixas, ao redor de $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo classificado como um supergelificante.³² Entre os α -monossacarídeos que atuaram como agente gelificantes, **1- α** , **2- α** e **5- α** , o derivado da glicose (**1- α**) foi o que apresentou menor habilidade de gelificação, ocupando uma posição intermediária entre aqueles que gelificam e não gelificam. Já entre os anômeros β , apenas os compostos **2- β** e **5- β** formaram géis. A principal diferença entre os três compostos da série α (**1- α** , **2- α** e **5- α**), está na configuração absoluta dos carbonos C-2 e C-4. Esta sutil diferença repercutiu

significativamente nas propriedades físicas destes organogéis, principalmente na estabilidade térmica, na habilidade de gelificação e na concentração de gelificação mínima (CGM).³³ Os autores propuseram uma explicação baseando-se nos dados de cristalografia. Eles conseguiram cristalizar o gelificante derivado da glicose (**1- α**), o qual apresentou um arranjo unidimensional (1D) ao longo do envolvimento de suas duas hidroxilas dentro da estrutura cristalina. Já alguns LMOGs que não atuaram como agente gelificante mostraram arranjos de empacotamento bidimensional, tridimensional e “zero-dimensional”. Neste último, as duas hidroxilas fizeram ligação hidrogênio intramolecular. No entanto, embora o empacotamento cristalino possa ser diferente da estrutura primária do gel, o arranjo do cristal tem sido usado como ponto de partida para propostas do mecanismo de automontagem em géis supramoleculares.³⁴

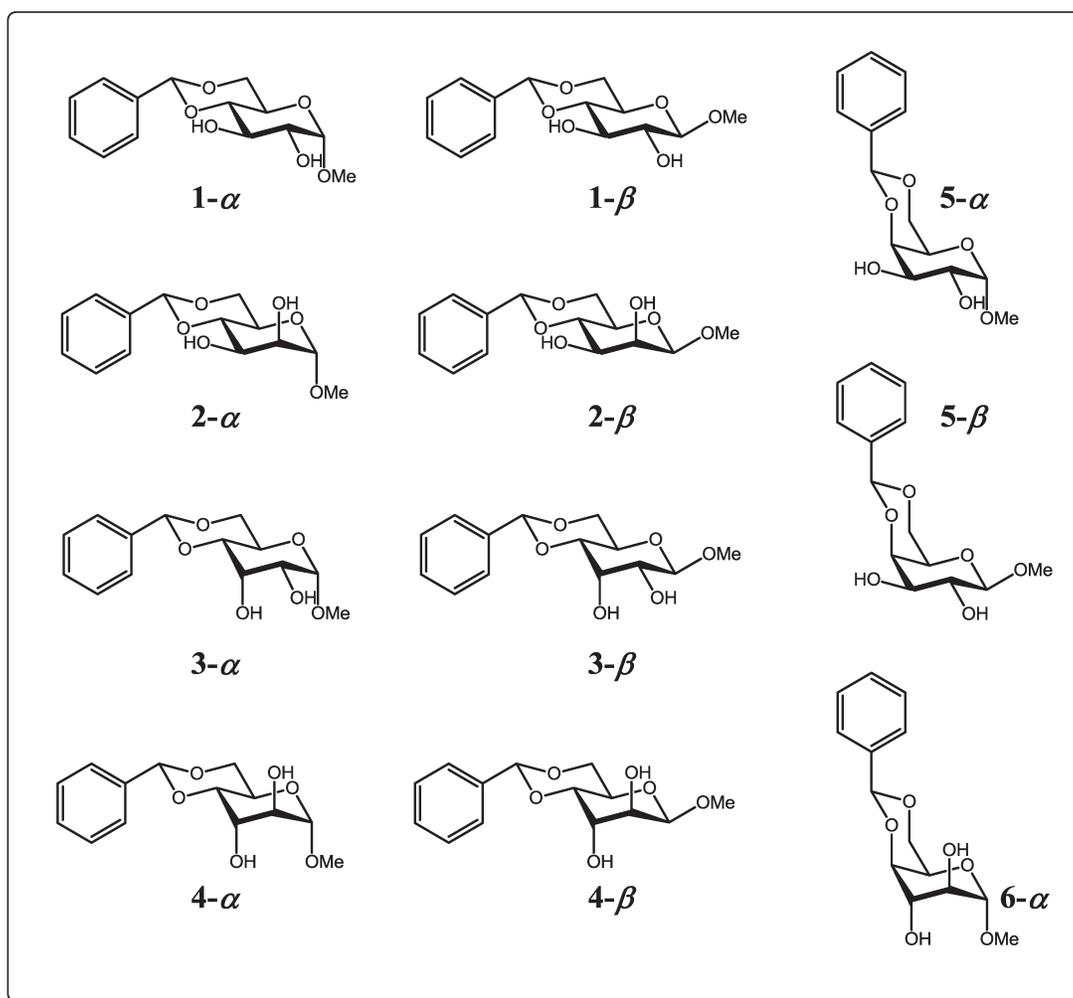


Figura 4. Agentes gelificantes derivados de monossacarídeos metil 4,6-*O*-benzilideno da glicose, **1- α** e **1- β** ; manose, **2- α** e **2- β** ; alose, **3- α** e **3- β** ; altrose, **4- α** e **4- β** ; galactose, **5- α** e **5- β** ; e idose, **6- α** .

As modificações estruturais nos LMOGs, como a adição de diferentes substituintes em monossacarídeos, têm sido foco de alguns estudos e os resultados mostram que a capacidade de gelificar é profundamente afetada.^{5,36} Friggeri e colaboradores (2002) reportaram em seus experimentos que as modificações no grupo de proteção benzilideno, como a introdução de substituinte nitro (**7**) e amino (**8**), alteraram significativamente a habilidade de gelificação em LMOGs baseados em glicosídeos, Figura 5. O agente gelificante com o grupo que reduz densidade eletrônica (NO₂) se comportou de modo mais eficiente do que aquele com o grupo amino, enrijecendo muito mais solventes em baixas concentrações.³⁷

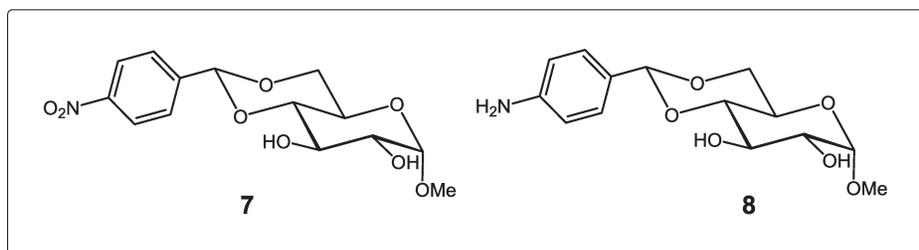


Figura 5. LMOGs derivados do acetal da glicose com substituinte -NO₂ e -NH₂.

Wang e colaboradores (2006) sintetizaram diferentes derivados do metil α -D-glicopiranosídeo, **9**, **10** e **11**, realizando modificações nas hidroxilas do LMOG já conhecido **1**, Figura 6. Com os compostos **9** e **11** os autores conseguiram gelificar água e hidrocarbonetos, uma habilidade atípica para este grupo de moléculas. No entanto, estes compostos apresentaram propriedades de gelificação melhores do que o LMOG **1**, o qual formou gel em apenas solventes orgânicos. O composto **10** sem as duas hidroxilas livres foi capaz de gelificar apenas hexano e etanol. O estudo mostrou ainda que a ligação hidrogênio é importante para o processo de automontagem na construção das fibras, a qual aumenta a habilidade de gelificação, entretanto, este tipo de interação não foi essencial para suprimir a propriedade de gelificação. Outras interações como empilhamento π e dipolo-dipolo possuem também um papel importante na formação das nanofibras.³⁸

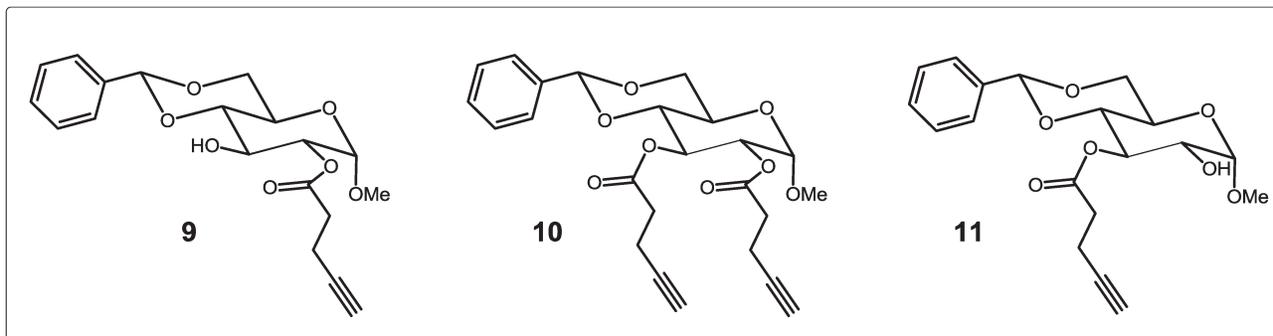


Figura 6. LMOGs derivados do metil α -D-glicopiranosídeo, com a introdução de um grupo acila nas posições O-2 e O-3 do centro glicosídico.

As alterações estruturais nos LMOGs derivados do metil α -D-glicopiranosídeo têm afetado significativamente a sua habilidade de gelificação, suprimindo ou melhorando esta propriedade. No entanto, não há relatos na literatura estudando o efeito dos grupos *n*-alcoxil e *n*-alcoxicarbonil com diferentes tamanhos de cadeia carbônica na posição *para* do anel aromático destes LMOGs. Nesta tese, o estudo do efeito destes substituintes na formação de géis supramoleculares será apresentado.

1.1.5 – Técnicas utilizadas para caracterização dos organogéis

Várias técnicas vêm sendo empregadas para sondar as propriedades microscópicas e moleculares dos organogéis, a fim de entender o processo de automontagem supramolecular nestes sistemas. As microscopias, principalmente o microscópio eletrônico de varredura (MEV), de transmissão (MET) e de força atômica (MFA), assim como técnicas calorimétricas, como calorímetro diferencial de varredura (DSC), permitem investigar as propriedades físicas das estruturas secundárias e terciárias dos agregados formados pelos organogéis. Para obter informações de como as moléculas estão arranjadas dentro da estrutura primária, várias técnicas espectroscópicas vêm sendo utilizadas, como ressonância magnética nuclear (RMN), infravermelho (IV), ultravioleta (UV-vis) e dicroísmo circular (DC). Estas, aliadas às técnicas de difração de raios-X (DRX), cristalografia de raios-X de monocristal e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), contribuem significativamente para caracterizar as propriedades no nível molecular.³⁹ Nesta tese algumas destas técnicas foram utilizadas, no entanto a apresentação pormenor destas não faz parte dos objetivos deste trabalho. Deste modo, optou por apresentar os fundamentos básicos e interpretativos da espectroscopia do

dicroísmo circular com a abordagem do acoplamento éxciton, uma vez que esta técnica não é muito usual em química orgânica.

1.1.5.1 – Dicroísmo circular

O dicroísmo circular (DC) é uma ferramenta muito útil para investigar a quiralidade de um sistema supramolecular na escala nano. A análise consiste na exposição da amostra a uma luz polarizada circularmente para a esquerda e outra para a direita. Se a amostra é composta por moléculas ou agregados supramoleculares quirais, haverá uma diferença na absorção entre as duas exposições, onde o sinal do DC é resultado desta variação, $DC = \Delta A \cdot k = (A_E - A_D)$, sendo A_E a absorção da luz circularmente polarizada para esquerda, A_D a absorção da luz circularmente polarizada para direita e k , uma constante com valor de 32.980, Figura 7-A.⁴⁰ A luz circularmente polarizada pode ser representada como vetores de campo elétrico (\mathbf{E}) circulando em direções opostas, quando sua propagação em hélice no espaço é observada de frente. Quando a magnitude destes vetores (\mathbf{E}_D e \mathbf{E}_E) é a mesma, a resultante é uma luz linearmente polarizada, esta representa o feixe de luz antes de interagir com a amostra. O sinal do DC só é gerado quando há diferença na absorção entre a luz circularmente polarizada para esquerda e à direita, o que acarretará em uma luz elipticamente polarizada, oriunda da soma dos dois vetores resultantes, depois da interação com a amostra, Figura 7-B.⁴¹ A intensidade pode ser expressa em termos de variação da absorbância, elipticidade Θ (unidade em mdeg) ou elipticidade molar $[\Theta]$ (unidade em $\text{deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$). Dependendo da absorção, o sinal será positivo ou negativo na região do UV/vis. Uma banda positiva revela uma absorção da luz polarizada circularmente para esquerda, significando que a amostra apresenta uma helicidade M . Já uma banda de DC negativa revela que houve absorção, em maior extensão, da luz circularmente polarizada para direita, à qual é atribuída a uma helicidade P para uma amostra, Figura 7-C. Se a absorção A_E é idêntica à A_D então não haverá sinal no dicroísmo circular, o que acontece para amostras aquirais. Em amostras quirais, a intensidade da elipticidade gerada pela molécula isolada é relativamente baixa e geralmente muito inferior àquela produzida por agregado supramolecular.⁴²

O princípio fotofísico da espectroscopia de DC é o mesmo do UV/vis.⁴² A técnica de DC pode ser considerada um tipo de UV/vis quiral.⁴⁰ A principal diferença é que em DC

usa-se uma luz anisotrópica, enquanto no UV/vis a luz empregada é isotrópica. Conseqüentemente, os espectros de DC e UV/vis podem se assemelhar, de modo que o máximo de absorção, λ_{max} , positivo ou negativo no DC coincida com o λ_{max} positivo observado no UV/vis.⁴² Esta similaridade nos espectros de UV/vis e DC é o principal critério para identificar se uma molécula ou agregado está ou não sofrendo um acoplamento entre seus cromóforos. Deste modo, quando há similaridade nas bandas de absorção nos espectros de UV/vis e DC tem-se um sistema não acoplado.⁴³ Por outro lado, se os espectros são bem diferentes, onde o λ_{max} no UV/vis corresponde a intensidade zero ou próximo deste valor no espectro de DC, temos um sistema onde os cromóforos estão se acoplando.^{44,45}

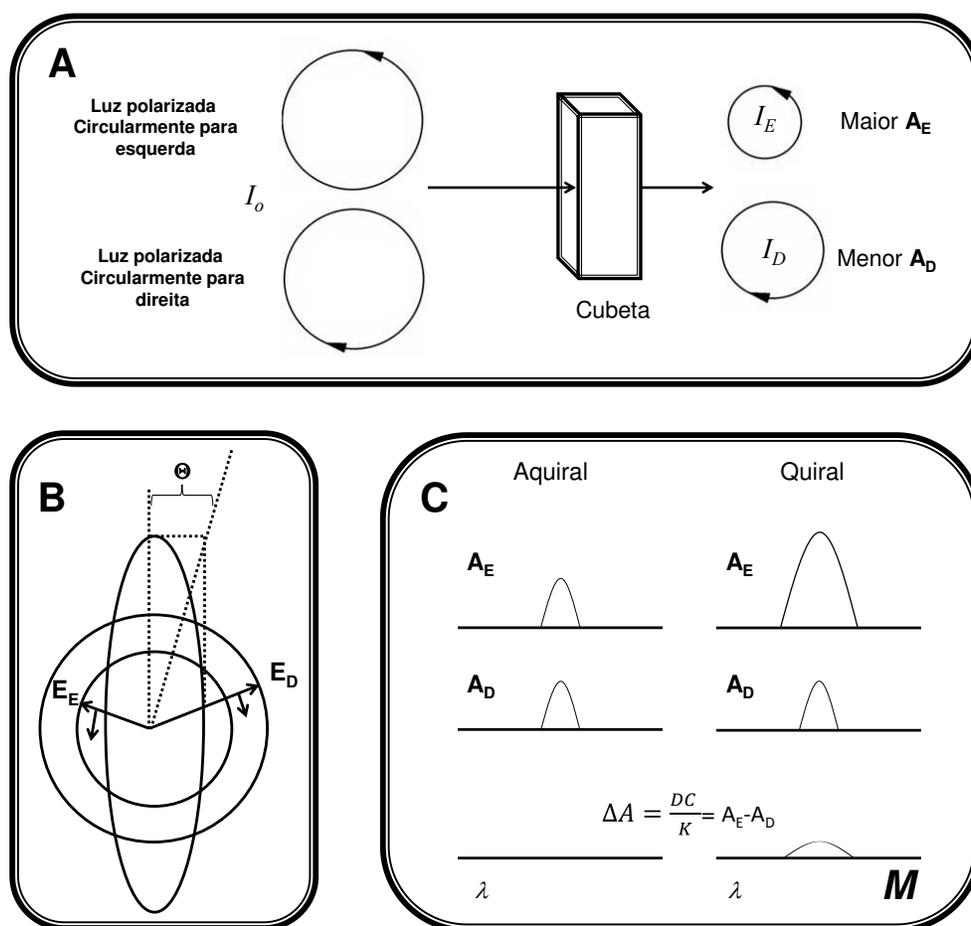


Figura 7. Representação esquemática da absorção da luz circularmente polarizada em um experimento de dicroísmo circular (A_E = absorção da luz circularmente polarizada para esquerda, A_D = absorção da luz circularmente polarizada para direita), esquema **A**. O esquema **B** representa os feixes de luz circularmente polarizados em termos de vetor campo elétrico [E_E = vetor campo elétrico da luz (esquerdo) e E_D = vetor campo elétrico da luz (direito)], onde o sinal do DC é determinado através da $\text{tg}^{-1}(\theta)$. O esquema **C** ilustra o resultado da absorção no DC na região do UV/vis para moléculas ou agregados supramoleculares aquiral e quiral, que é dado pela equação $\Delta A = DC/K = A_E - A_D$, onde, K é uma constante com valor de 32980. **M** é a helicidade da amostra quiral, (Figuras 7-A e 7-C adaptadas das Ref. 41).

1.1.5.2 – Acoplamento éxciton no UV/vis e no dicroísmo circular

Existem diferentes modelos teóricos que são empregados para determinar a configuração absoluta a partir dos espectros de dicroísmo circular. Os mais conhecidos são a regra do octante, utilizada para compostos carbonilados e o acoplamento éxciton, utilizado quando se tem dois ou mais cromóforos unidos covalentemente ou por interações físicas em sistemas agregados.⁴⁶ A abordagem éxciton tem sido bastante utilizada para o estudo de automontagem em géis supramoleculares.⁴⁷

O modelo de acoplamento éxciton foi desenvolvido com base nas transições eletrônicas, que ocorrem nos cromóforos absorventes que estão adjacentes em um ambiente quiral. Quando uma molécula absorve energia na faixa do UV/vis, os elétrons são promovidos de um orbital molecular preenchido de mais alta energia para um orbital molecular não preenchido de menor energia, geralmente $n \rightarrow \pi^*$ e/ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Este processo de excitação de elétrons cria uma polarização de cargas denominada como momento de dipolo elétrico de transição, ou simplesmente dipolo elétrico induzido. Comumente, usa-se um vetor com direção e intensidade, a qual varia com a natureza do cromóforo, para representar o dipolo elétrico criado (μ). Portanto, se dois ou mais cromóforos, idênticos ou não, estão suficientemente próximos no espaço, de modo não conjugado, e orientados quiralmente um em relação ao outro, seus dipolos elétricos podem interagir e perturbar os estados excitados dos cromóforos isolados. Esta interação intercromófica é chamada de acoplamento éxciton, e o resultado é um desdobramento nos níveis de energias de excitação. Os dois níveis de energias gerados são representados por E^α e E^β , que correspondem à interação dipolo-dipolo estabilizada ($- \rightarrow + - \rightarrow +$) e a desestabilizada ($- \rightarrow + + \leftarrow -$), respectivamente.^{48,49}

O efeito do acoplamento éxciton, identificado em espectros de UV/vis e DC quando se tem um dímero, está ilustrado na Figura 8. Os principais fatores que contribuem para a observação deste acoplamento são a intensidade do dipolo elétrico, que depende da natureza do cromóforo; à distância intercromófica, onde o efeito do acoplamento é inversamente proporcional à distância ao cubo e a orientação dos cromóforos no espaço. Se dois cromóforos estão arranjados no espaço em linha, um efeito batocrômico é observado no espectro de UV/vis. Este efeito é similar àqueles encontrados quando se aumenta a conjugação em moléculas de alcenos. No arranjo em linha, entre as duas

transições decorrentes do desdobramento, a transição eletrônica de menor energia é a permitida,^[1] provocando o deslocamento para o vermelho. No entanto, quando os cromóforos estão arranjados de forma paralela ou empilhados, o resultado do acoplamento éxciton é um deslocamento das bandas do UV/vis para o azul, ou seja, um efeito hipsocrômico é identificado, onde as transições permitidas são a de maior energia. Tanto o arranjo em linha quanto o paralelo não geram sinais no DC. Quando os cromóforos assumem um arranjo oblíquo, o efeito no espectro do UV/vis é um alargamento ou uma ligeira separação das bandas de absorção, que decorrem das duas transições possíveis que são permitidas.⁴² Esta orientação dos cromóforos é a única das três anteriores que pode gerar um sinal de acoplamento éxciton no DC. Entretanto, embora o arranjo oblíquo seja necessário ele não é uma condição suficiente para que os cromóforos se acoplem. O acoplamento éxciton só é observado quando os dipolos elétricos induzidos estiverem em um arranjo quiral. Em outras palavras, mesmo no arranjo oblíquo os dipolos elétricos não podem assumir uma orientação coplanar. A Figura 9 ilustra um exemplo do arranjo ideal para se observar o acoplamento éxciton.⁵⁰

^[1] As transições eletrônicas permitidas e não permitidas são regidas por regras de seleção, as quais não serão apresentadas aqui.

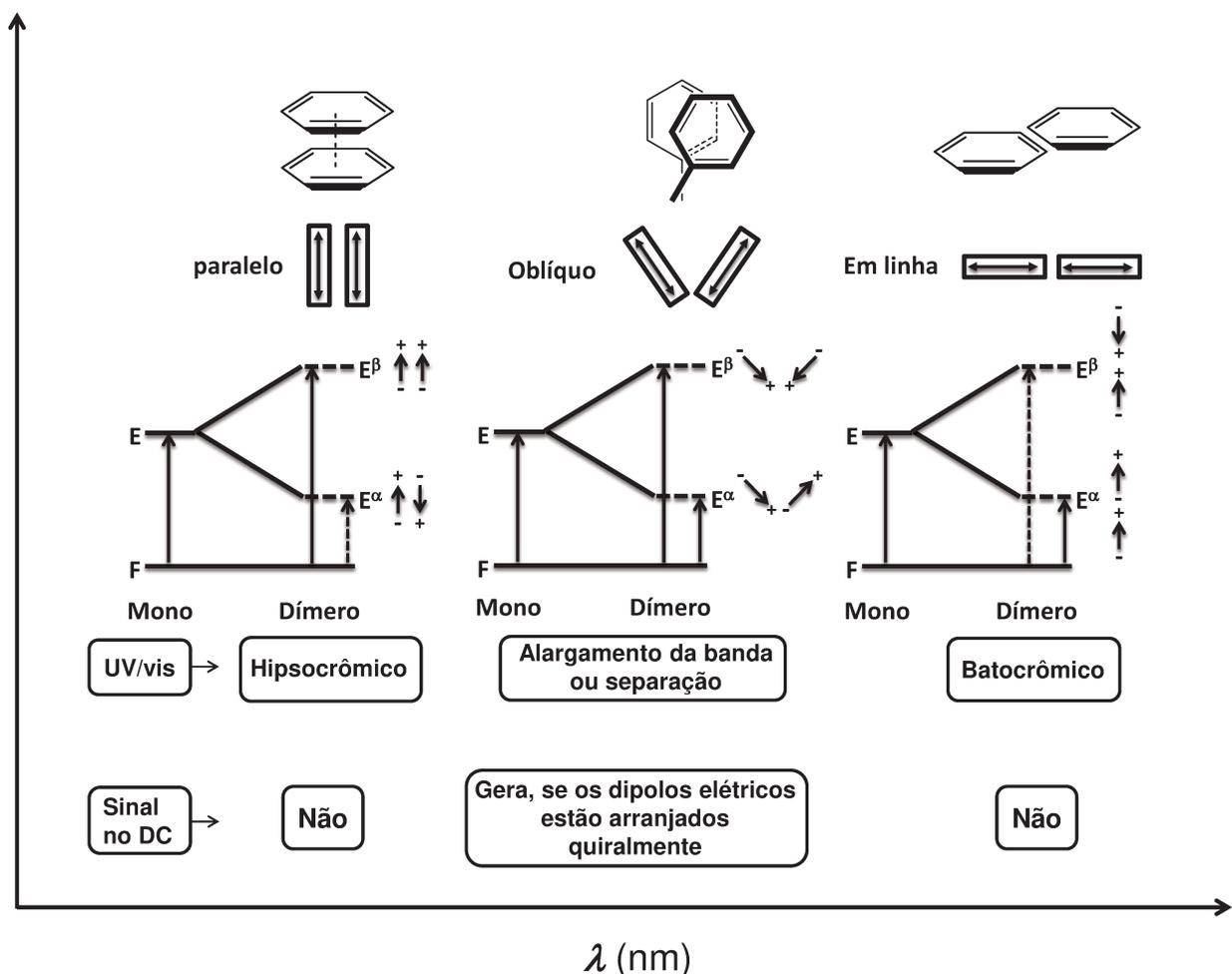


Figura 8. Diagrama ilustrativo do efeito do acoplamento éxciton no estado de transição eletrônica de um dímero. A consequência nos espectros de UV/vis e DC, quando dois cromóforos estão arranjados no espaço em linha, oblíquo e empilhado. Os dipolos elétricos induzidos destes cromóforos são representados como uma seta dupla (\leftrightarrow), que indica duas possíveis orientações do dipolo. Nos níveis de energia de transição eletrônica, F significa estado fundamental e E estado excitado. E^α e E^β representam os dois níveis de energias (alfa e beta) gerados pelo acoplamento éxciton. O estado- α refere-se à interação dipolo-dipolo estabilizada, onde cargas de sinais opostos se aproximam, e o estado- β a interação dipolo-dipolo desestabilizada, onde cargas de mesmo sinais se aproximam. A seta sólida no diagrama de energia refere-se às transições eletrônicas permitidas e as hachuradas representam as transições eletrônicas proibidas. Adaptado das Ref. 42 e 48.

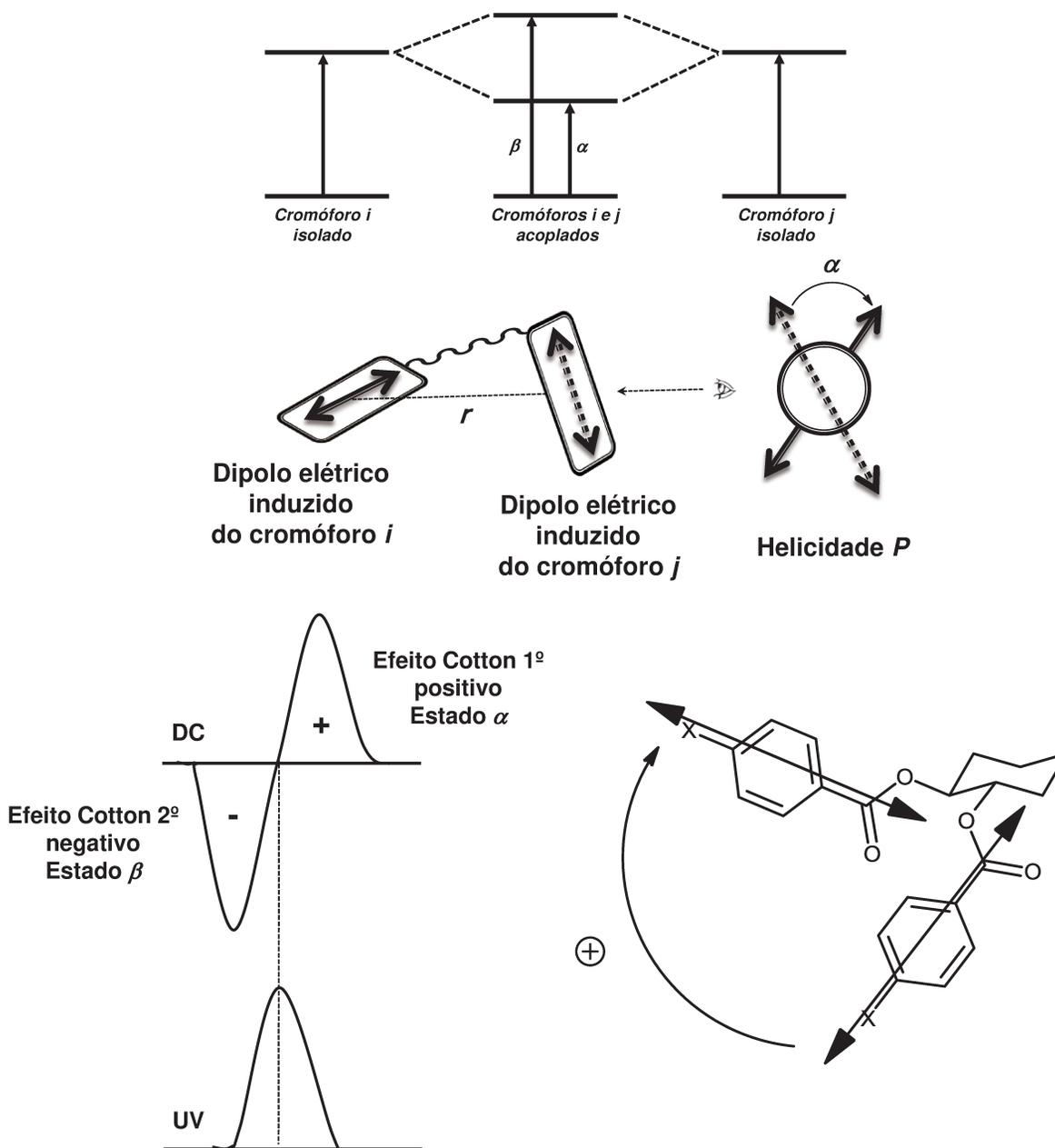


Figura 9. Desenho esquemático do arranjo oblíquo ideal para se observar um acoplamento éxciton no DC. Acima, está ilustrado o diagrama de energia no acoplamento éxciton. Abaixo, encontra-se o efeito observado no espectro do DC, com o surgimento do efeito Cotton primário e secundário. A estrutura exemplificada é um derivado do 4-X-(1,2-dibenzoato)ciclohexila. Adaptado das Ref. 49 e 50.

O resultado do acoplamento éxciton no espectro de DC é um desdobramento da banda absorção do UV/vis em dois sinais, conhecido como efeito Cotton. A banda de absorção deslocada para o vermelho é denominada efeito Cotton primário e aquela deslocada para o azul é o efeito Cotton secundário. Cada banda de absorção (desdobrada) pode ser positiva ou negativa no espectro de DC, o que depende das orientações dos dipolos elétricos induzidos. Os acoplamentos éxcitons no DC são

interpretados com base nas regras de quiralidades éxciton desenvolvidas por Hanada e Nakanishi.⁵¹ Quando os dipolos elétricos estão orientados com um ângulo de torção positivo ($\alpha +$), conforme mostrado na figura acima, o espectro apresentará um efeito Cotton primário positivo e um efeito Cotton secundário negativo. Com base neste perfil, a helicidade adotada pelos cromóforos é *P*. A helicidade *M* é encontrada quando se tem um efeito Cotton primário negativo seguido de um efeito Cotton secundário positivo. Assim, usando a regra de quiralidade éxciton é possível determinar o arranjo quiral de dois cromóforos, sejam eles presentes em uma molécula ou em um agregado supramolecular.^{52,53,42}

1.1.6 – Aplicações dos LMOGs

O estudo sobre géis supramoleculares no que tange a síntese e caracterização dos materiais na escala nanométrica, tem despertado o interesse científico em diversas áreas. A motivação das pesquisas perpassa o fascinante estudo de automontagem, mostrando uma variedade de aplicações. Sua termorreversibilidade aliada a habilidade de enrijecimento de diferentes meios vêm tornando-os excelentes candidatos às futuras aplicações, como exemplo a recuperação do petróleo em derramamentos, criação de materiais inorgânicos nanoestruturados, dispositivos moleculares, veículo de liberação controlada de fármacos,¹³ célula solar sensibilizada por corante,⁵⁴ entre outras. Nos parágrafos seguintes serão apresentadas brevemente algumas destas aplicações.

Bhattacharya e Krishnan-Ghosh (2001) mostraram em seus estudos uma possível aplicação dos LMOGs na remoção e recuperação de óleo derramado em ambiente marinho. Os autores descobriram o primeiro LMOG, da família dos aminoácidos, *N*-lauroil-L-alnina, **12**, capaz de enrijecer seletivamente um volume discreto de óleo, dentro de uma mistura de água e óleo, 1:1 (v/v), além de vários outros derivados do petróleo. Em seus experimentos, a dissolução do LMOG foi realizada com aquecimento e com a adição de etanol, e posteriormente foi observada a gelificação à temperatura ambiente. Eles mostraram ainda, que mesmo adicionando sais na solução, como NaCl, CuSO₄ e KMnO₄, a gelificação seletiva do óleo pelo LMOG **12** não foi comprometida. Tanto o óleo, quanto o próprio LMOG, podem ser recuperados e reutilizados.⁵⁵ Recentemente, Jadhav e colaboradores (2010)⁵⁶ e Mukherjee e Mukhopadhyay (2012)⁵⁷ encontraram independentemente, LMOGs baseados em açúcares, um derivado do

monitol, **13**,⁵⁶ e um derivado da galactose, **14**,⁵⁷ com as mesmas propriedades de gelificação seletiva em uma mistura de água/óleo, Figura 10.

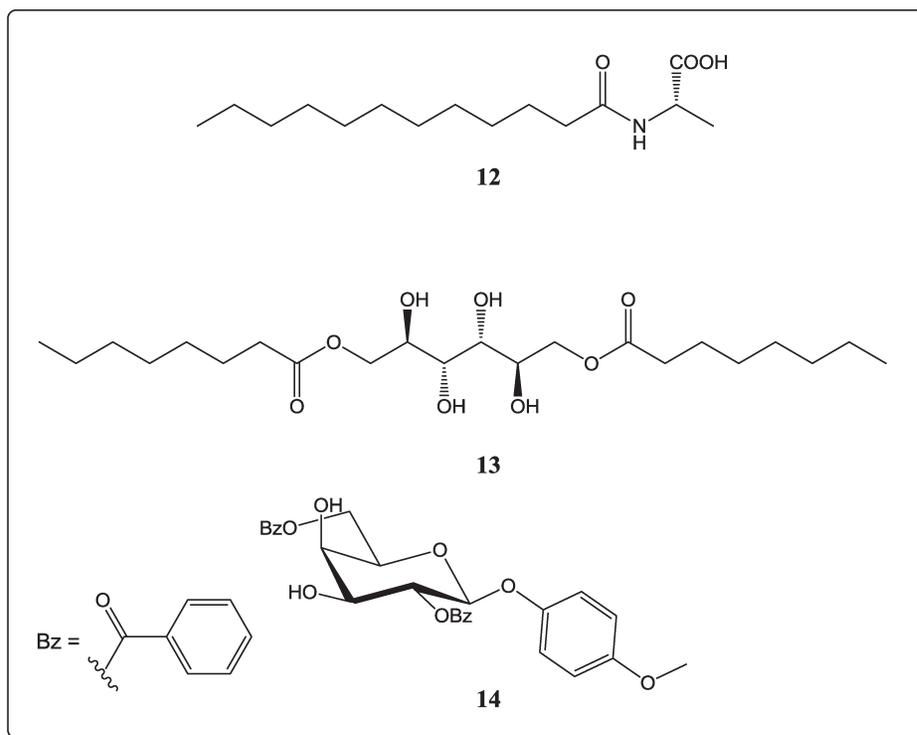


Figura 10. LMOGs baseados em aminoácidos (**12**) e açúcares (**13** e **14**) com habilidades de gelificar seletivamente óleo em uma mistura de água/óleo (1:1, v/v).

As diferentes arquiteturas supramoleculares constituídas pelos LMOGs têm sido aplicadas à criação de diferentes materiais inorgânicos com morfologias e porosidades controladas. O controle na obtenção destes materiais é de grande interesse em nanotecnologia.⁵⁸ As superestruturas geradas pelos LMOGs durante a gelificação vêm sendo utilizadas como moldes para formação de nanotubos e nanoestruturas através da policondensação do ortosilicato de tetraetila (TEOS) sobre os agregados supramoleculares, como fibras cilíndricas. Após o revestimento por transcrição sol-gel do TEOS, todo o material orgânico é removido por tratamento térmico (calcinação) ou por lavagem com solventes orgânicos. Em seguida, as nanoestruturas de sílica produzidas adquirem formas com dimensões dos agregados formados pelos LMOGs. A Figura 11 ilustra a criação de uma nanofibra de sílica a partir das fibras formadas por um agente gelificante derivado de um açúcar, **15**.⁵⁹

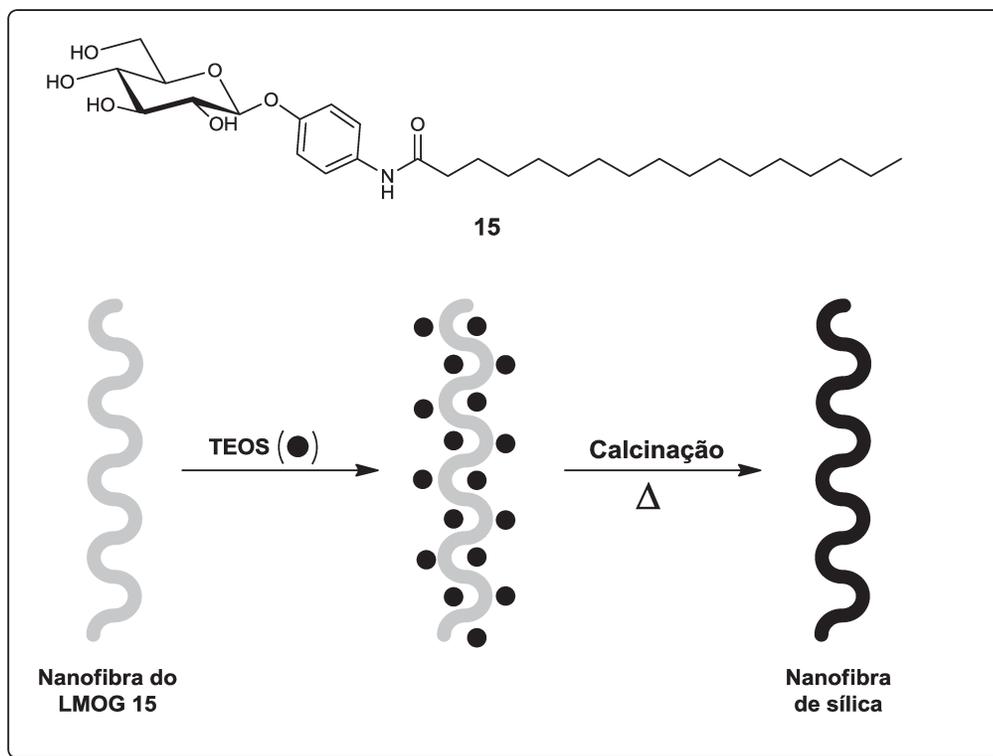


Figura 11. Representação esquemática da criação de uma nanoestrutura de sílica formada a partir da transcrição sol-gel sobre o agregado supramolecular formado pelo LMOG (**15**). Adaptado de Ref. 59.

O desenvolvimento de dispositivos moleculares para a criação de novos materiais inteligentes tem sido foco de alguns estudos na área de organogéis. O controle do processo de automontagem de sistemas supramoleculares por estímulos externos (químicos e físicos) é um grande desafio nesta área.⁶⁰ Os LMOGs têm se tornado candidatos promissores para tais aplicações. Para isso, alguns autores têm introduzido, nas estruturas de LMOGs já conhecidas, grupos foto-isomerizáveis como o azobenzeno. Recentemente, Rajaganesh e colaboradores (2012) mostraram em seus estudos que a transição de fase sol-gel, do LMOG **16**, pode ser controlada por modulação de luz. Eles relataram em seus experimentos que quando a amostra do gel é irradiada com luz UV (~ 370 nm) a transição de fase gel-sol é observada. A desmontagem das nanofibras em suas unidades elementares é atribuída à forma *cis* do grupo azobenzeno, formada após a foto-isomerização, visto que apenas a forma *trans* favorece agregação molecular. A fase gel é restabelecida após irradiar com luz visível (> 450 nm). Desta forma o dispositivo criado com um LMOG foi capaz de sofrer uma transição de fase gel-sol reversível controlada por foto-isomerização *cis-trans*, Figura 12.⁶¹

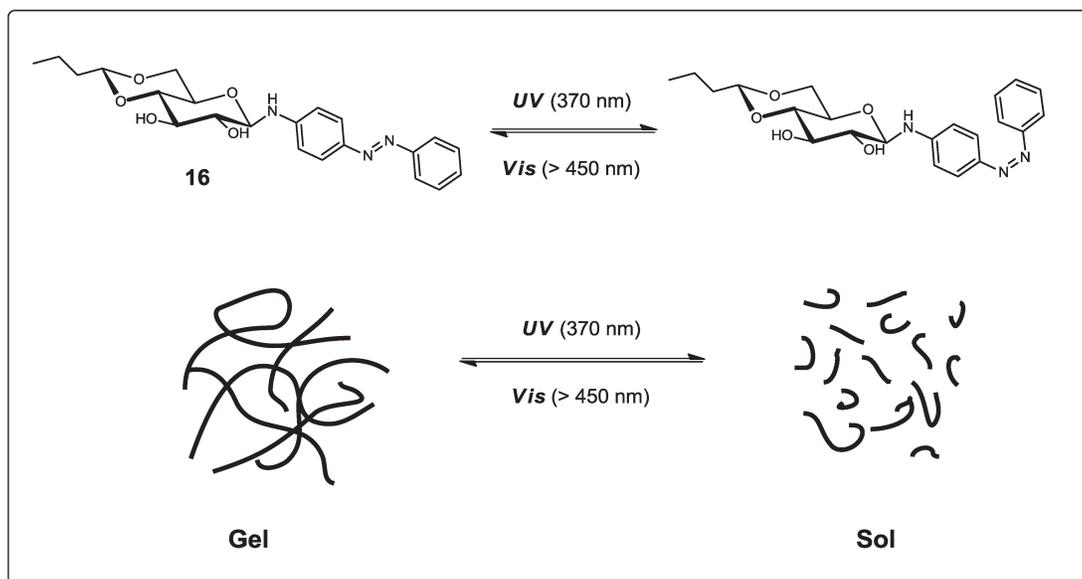


Figura 12. Representação da transição de fase gel-sol controlada por luz (UV e visível), através do processo reversível de foto-isomerização *cis-trans*, com um LMOG derivado de açúcar (**16**). Adaptado da Ref. 61.

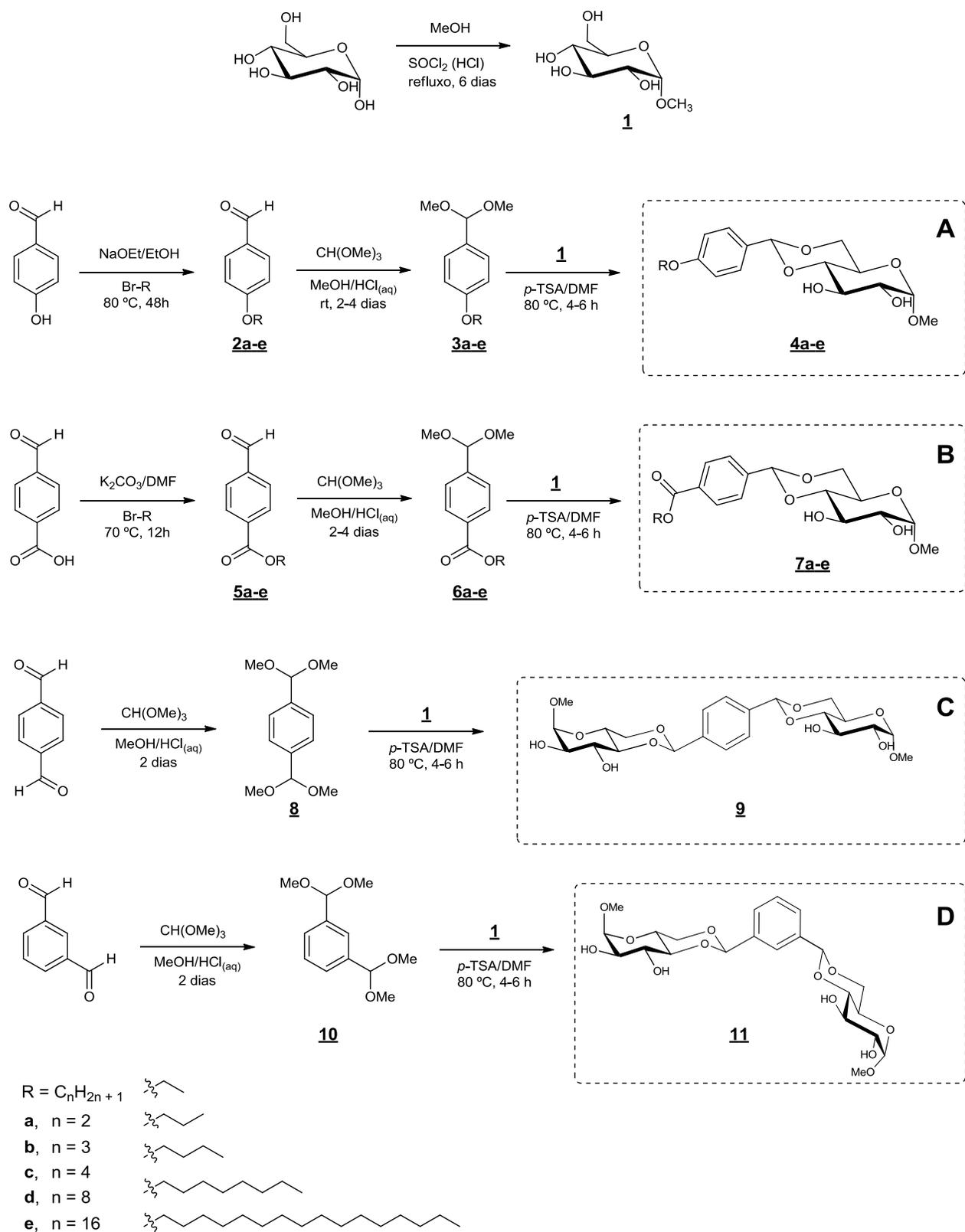
1.2 – Objetivos

1.2.1 – Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar agentes gelificantes orgânicos baseados em glicosídeos e realizar um breve estudo de automontagem supramolecular com diferentes técnicas.

1.2.2 – Objetivo específico

- Sintetizar duas séries de LMOGs derivados do metil 4,6-*O*-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo substituído na posição 4 do anel aromático com grupos modificadores de densidade eletrônica, séries **A** e **B**; e dois agentes de reticulação supramolecular **C** e **D**, Esquema 1;
- Realizar ensaios de gelificação dos LMOGs em vários solventes orgânicos, avaliando a habilidade de enrijecimento quando puros ou em diversas misturas: (**A+B**); (**A+C**); (**A+D**); (**B+C**) e (**B+D**);
- Caracterizar os organogéis obtidos com diferentes técnicas: IV-TF, MEV, DSC, UV/vis, DC, SAXS, DRX e ESI-MS;
- Realizar ensaios de gelificação em soluções de eletrólitos compostas por LiI, N(Bu)₄I, TBP e I₂ em solventes orgânicos, a fim de testar sua possível aplicação como eletrólitos semi-sólidos para células solares.



Esquema 1. Rota sintética dos agentes gelificantes e de reticulação supramolecular baseados no acetal da glicose.

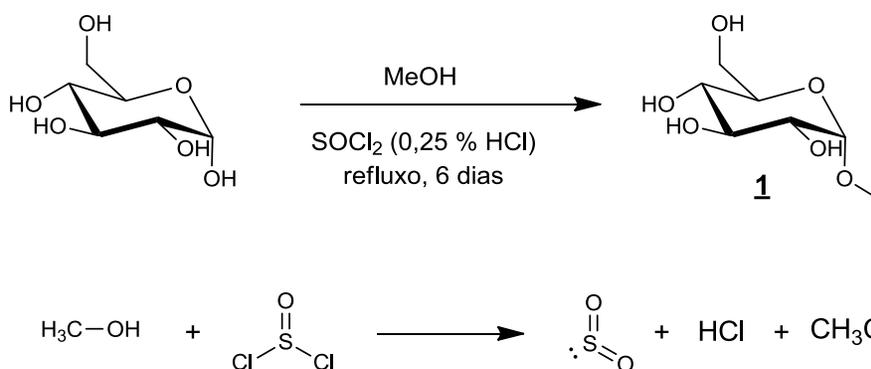
CAPÍTULO 2

2.1 – Resultados e discussão – Síntese de agentes gelificantes e agentes de reticulação

Os compostos precursores dos agentes gelificantes e reticulantes foram sintetizados e caracterizados com EM, IV-TF, RMN de ^1H e ^{13}C . Além destas análises, para o metil α -D-glicopiranosídeo e os agentes gelificantes/reticulantes foram feitas as caracterizações com os RMN bidimensionais, COSY, HSQC e HMBC.

2.1.1 – Síntese do metil α -D-glicopiranosídeo **1**

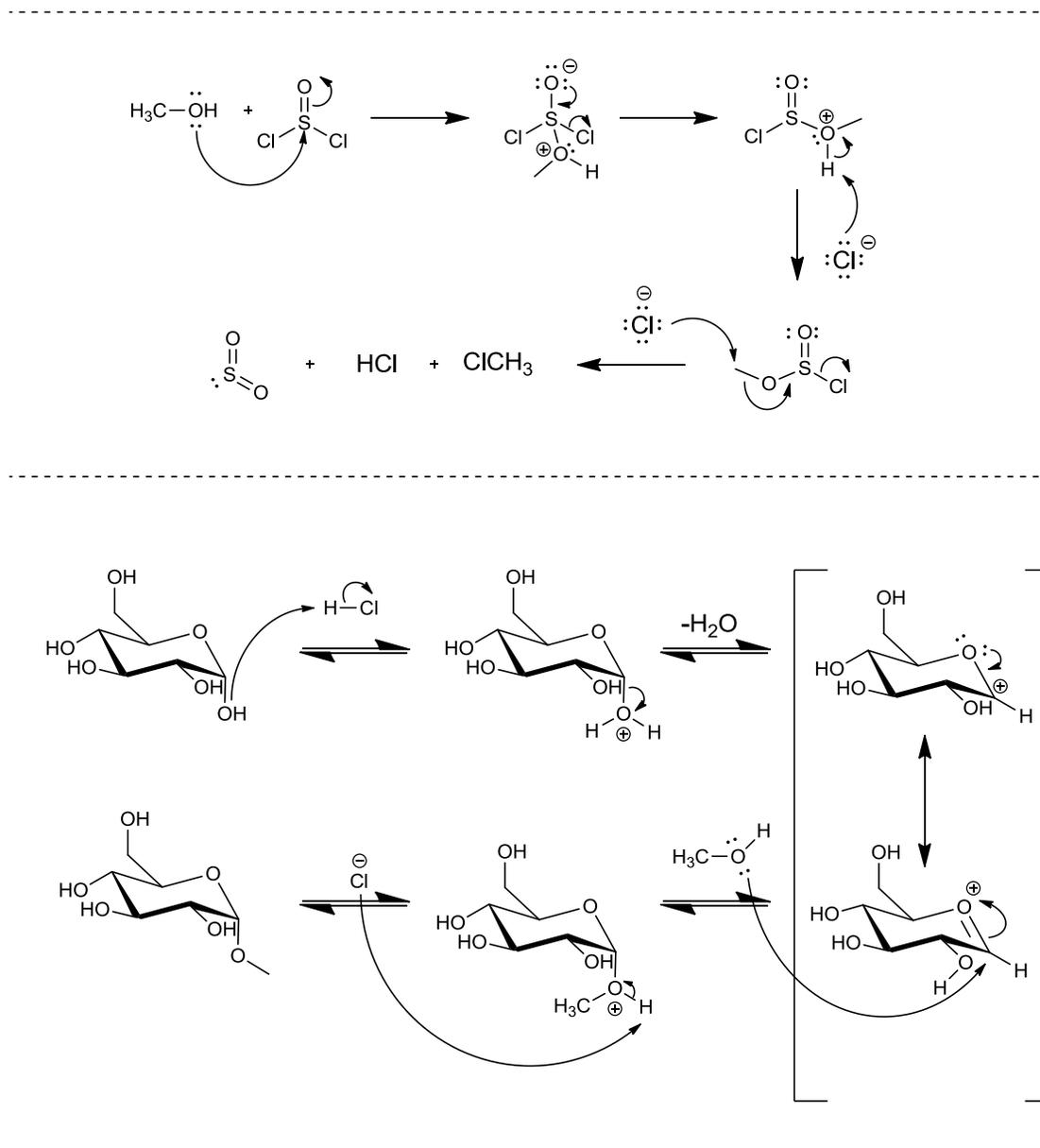
O composto **1** foi preparado através de uma glicosilação, reagindo a α -D-glicose anidra com metanol seco em meio ácido, onde 0,25% de HCl foi gerado *in situ* pela adição de uma pequena quantidade de cloreto de tionila em metanol anidro, Esquema 2.



Esquema 2. Síntese do metil α -D-glicopiranosídeo (**1**) catalisada por ácido.

A síntese do composto (**1**) foi realizada seletivamente sob controle termodinâmico, ou seja, alta temperatura e tempo de reação longo. O efeito anomérico, que envolve a interação dos elétrons de um orbital não ligantes do átomo de oxigênio endocíclico com o orbital antiligante do substituinte anomérico no arranjo sinperiplanar, favorece termodinamicamente a formação do anômero α desejado. Este foi obtido do meio da reação por precipitação e purificado por recristalização. Obteve-se um rendimento de 46%, próximo ao da literatura. O baixo rendimento é decorrente da mistura de isômeros que é formada inicialmente antes da purificação.⁶³

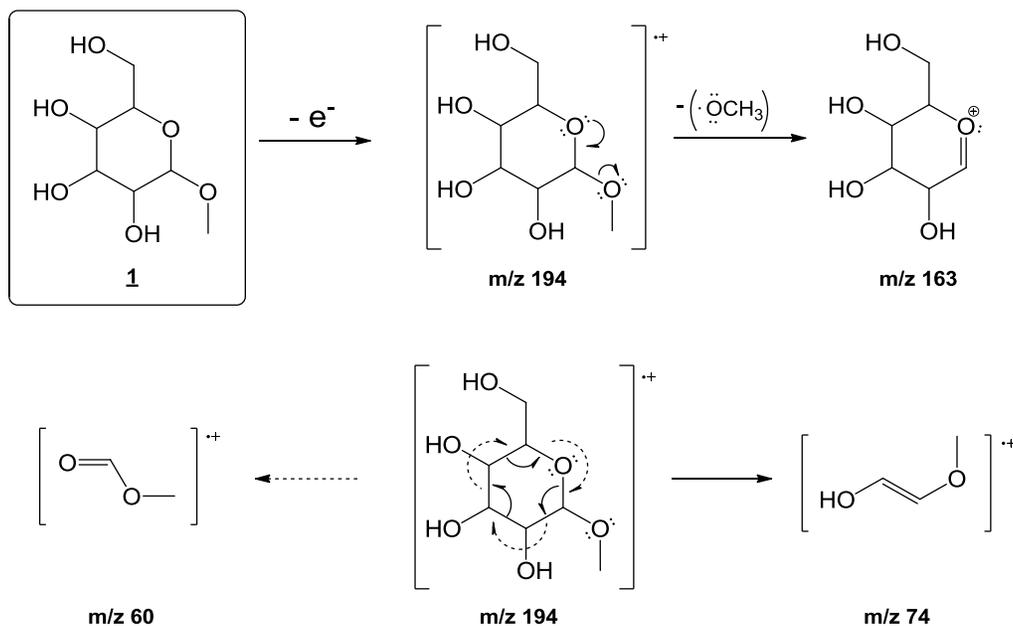
O mecanismo da reação envolve inicialmente a formação *in situ* do ácido clorídrico a partir do cloreto de tionila. A solução ácida resultante favorece a desidratação na posição anomérica seguida por uma adição do metanol na espécie carbonílica gerada, resultando no metil α -D-glicopiranosídeo, Esquema 3.⁶³



Esquema 3. Mecanismo proposto para formação metil α -D-glicopiranosídeo (**1**).

No Esquema 4 estão indicados alguns sinais de m/z do espectro de massas com os fragmentos iônicos propostos (EM, Figura 65, APÊNDICE). O principal indício do sucesso da glicosilação foi a perda do radical metoxila, $m/z = 31$, que levou à formação do

cátion de m/z 163. A ausência do sinal do íon molecular ($m/z = 194$) é comum em compostos dessa natureza, onde os sinais dos compostos hidroxilados são em geral relativamente fracos ou nulos.⁶⁴ Outros sinais relevantes foram m/z 60 e 74, cuja proposta de fragmentação está indicada no esquema.



Esquema 4. Proposta de fragmentação iônica do composto (**1**).

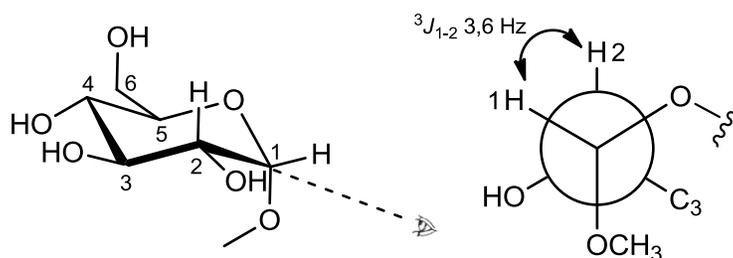
O espectro no infravermelho (Figura 66, Apêndice) do metil α -D-glicopiranosídeo revelou alguns sinais de interesse, como exemplos, uma banda forte em 1036 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento C-O-C do anel glicopiranosídeo.⁶⁴ Este sinal é comum em monossacarídeos. Além desse, há uma absorção larga na região de $3600\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento característico da ligação hidrogênio do grupo OH e uma absorção em 2915 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento do grupo C-H do carbono sp^3 .

No entanto, a evidência mais clara da formação do metil α -D-glicopiranosídeo foi encontrada com RMN de ^1H , ^{13}C e bidimensionais, Tabela 1 (Figuras 67-70, Apêndice), com os quais foi possível determinar a estereoquímica desejada do centro anomérico. Os hidrogênios do grupo metoxila (OCH_3) surgiram em δ 3,3 ppm no espectro de RMN de ^1H e δ 55,0 ppm no de ^{13}C . A configuração α do grupo metoxila pôde ser confirmada pela constante de acoplamento $^3J_{1-2} = 3,6\text{ Hz}$, Esquema 5. Além destas atribuições, o composto (**1**) foi caracterizado por COSY, HSQC e HMBC. As correlações encontradas

estão listadas na Tabela a seguir e corroboraram para confirmar a síntese do metil α -D-glicopiranosídeo (**1**).

Tabela 1. Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (400 MHz), ^{13}C (100 MHz) e principais correlações dos espectros de COSY, HSQC e HMBC para o composto (**1**), em D_2O .

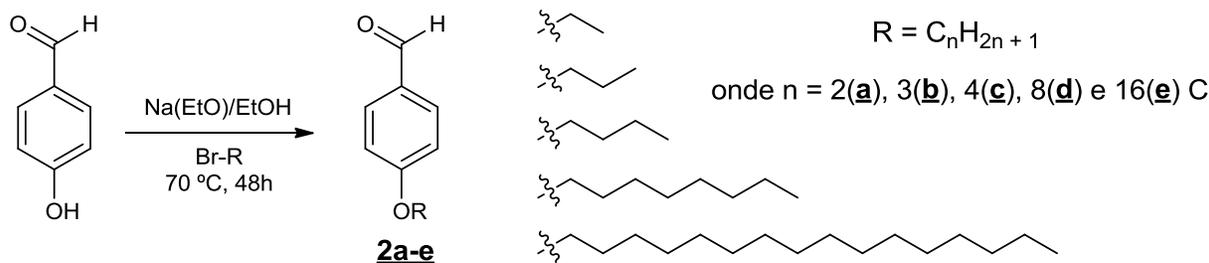
C/H	$\delta_{\text{H}} - J_{\text{HH}}$ em Hz	δ_{C}	$\text{H}^1 \times \text{H}^1$ COSY J_{HH}	$^{13}\text{C}^1\text{H} - \text{HSQC} - {}^1J_{\text{CH}}$	$^{13}\text{C}^1\text{H} - \text{HMBC} - {}^nJ_{\text{CH}}$
1	4,72 (d, 1H, ${}^3J_{1-2}$ 3,6)	99,3	H1 x H2	C1 x H1	C1 x H1'
1'	3,33 (s, 3H)	55,0	H2 x H3	C2 x H2	C2 x H3
2	3,47 (dd, 1H, ${}^3J_{2-1}$ 3,6)	71,2	H3 x H4	C3 x H3	C3 x H1
3	3,57 (m, 1H, ${}^3J_{3-2}$ e ${}^3J_{3-4}$ 9,2)	73,0	H6 x H5	C4 x H4	C3 x H2
4	3,30 (m, 1H, ${}^3J_{4-3}$ e ${}^3J_{4-5}$ 9,6)	69,6	-	C5 x H5	C3 x H4
5	3,54 (m, 1H)	71,6	-	C6 x H6	C4 x H5
6	3,67 (dd, 2H, ${}^3J_{6-5}$ 2,0)	60,5	-	-	C4 x H6
6	3,78 (dd, 2H, ${}^3J_{6-5}$ 5,6)	60,5	-	-	C6 x H6



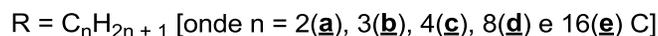
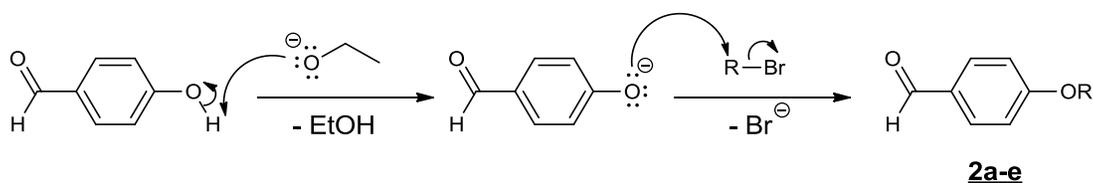
Esquema 5. Estereoquímica do carbono anomérico no metil α -D-glicopiranosídeo (**1**).

2.1.2 – Síntese dos derivados do *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeído **2a-e**

Fez-se uma reação de alquilação do 4-hidroxibenzaldeído com diferentes 1-bromoalcanos em etóxido de sódio/etanol,⁶⁵ Esquema 6. A reação se dá por mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, envolvendo inicialmente a formação do nucleófilo *p*-formilfenolato. Em seguida, o nucleófilo ataca o carbono do haleto de alquila, com eliminação concertada do haleto como grupo de saída, que leva à formação dos produtos alquilados **2a-e**, Esquema 7. Os Rendimentos dos produtos foram 73% (**2a**), 75% (**2b**), 73% (**2c**), 66% (**2d**) e 72% (**2e**).

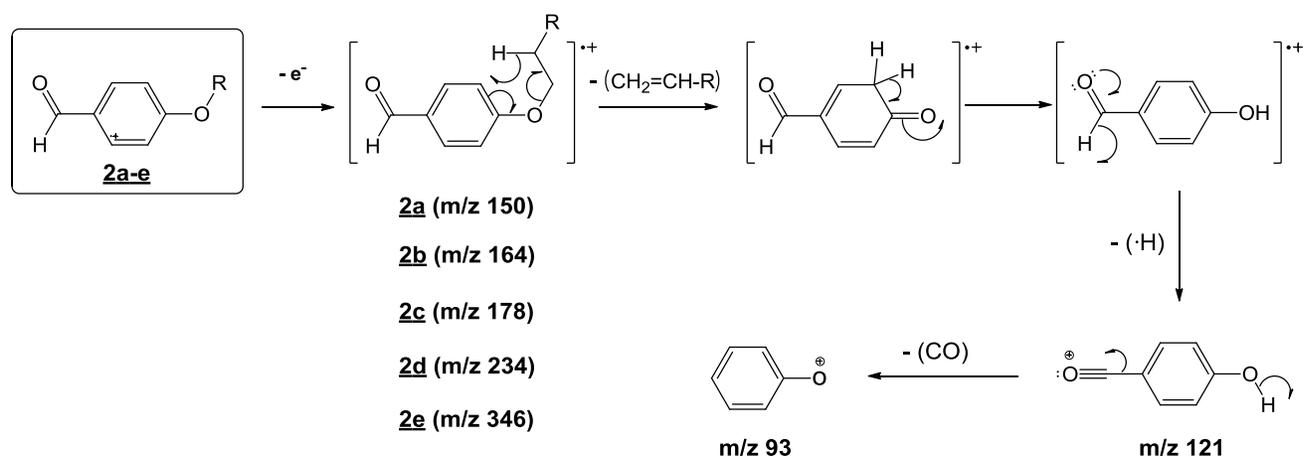


Esquema 6. Reação de alquilação para obtenção dos derivados do *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeído **2a-e**.



Esquema 7. Mecanismo proposto para formação dos *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeídos **2a-e**.

No esquema 8 são apresentados alguns sinais dos espectros de massas com os fragmentos iônicos propostos dos compostos derivados dos *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeídos (Figuras 72, 75, 79, 83 e 87, Apêndice). O íon molecular de cada composto (**2a-e**) foi identificado e além deste, os fragmentos de m/z 121 e 93 estão coerentes com os produtos alquilados. O sinal de m/z 121 foi atribuído a perda de alqueno ($H_2C=CH_2R$), seguido da perda do radical hidrogênio ($\cdot H$) e o cátion de m/z 93 corresponde a perda de CO.



Esquema 8. Proposta de fragmentação iônica dos compostos **2a-e**.

No IV-TF (Figura 73, 76, 80, 84 e 88, Apêndice) as principais evidências da alquilação do 4-hidroxibenzaldeído foram encontradas na região entre 2967 a 2852 cm^{-1} . Este sinal é característico da deformação axial de C—H de grupamentos alifáticos, indicando assim a presença de carbonos sp^3 de grupos CH_2 e CH_3 .

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os sinais de RMN 1H e ^{13}C encontrados para os produtos alquilados, **2a-e**. Os principais sinais de deslocamento químico atribuídos aos produtos desejados surgiram na região de grupos alquila (H/C)-7 a (H/C)-21 e alcoila (H/C)-6, ou seja, δ 0,88-1,85 no RMN 1H e δ 13,2-32,0 no RMN ^{13}C para os grupos

alquilas; e para o grupo alcoxila, um sinal próximo a δ 4,0 e 68,0 no RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente. Além destes sinais que justificaram o sucesso da reação, foram identificados e caracterizados os sinais referentes ao hidrogênio aldeídico e aromático, conforme indicados nas Tabelas abaixo.

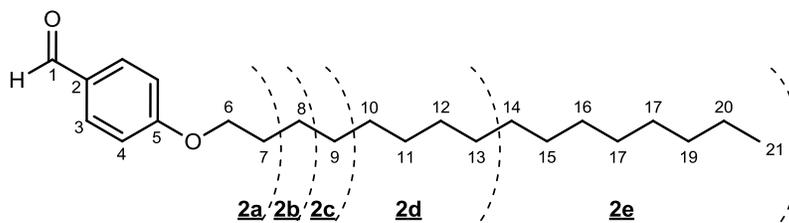
Tabela 2. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos **2a-e**.

H	2a	2b	2c	2d	2e
H-1	9,87 (s, 1H)	9,88 (s, 1H)	9,87 (s, 1H)	9,87 (s, 1H)	9,88 (s, 1H)
H-3	7,82 (d, 2H)	7,82 (d, 2H)	7,82 (d, 2H)	7,83 (d, 2H)	7,82 (d, 2H)
H-4	6,98 (d, 2H)	6,99 (d, 2H)	6,99 (d, 2H)	6,99 (d, 2H)	6,99 (d, 2H)
H-6	4,12 (q, 2H,)	4,00 (t, 2H)	4,04 (t, 2H)	4,03 (t, 2H)	4,03 (t, 2H)
H-7	1,45 (t, 3H)	1,85 (s', 2H)	1,80 (q, 2H)	1,81 (q, 2H)	1,81 (q, 2H)
H-8	-	1,05 (t, 3H)	1,5 (h, 2H)	-	-
H-9	-	-	0,99 (t, 3H)	-	-
H-(8-12) ou H-(8-20)	-	-	-	1,29-1,52	1,26-1,49
H-13 ou H-21	-	-	-	0,98 (t, 3H)	0,88 (t, 3H)

s, simpleto; d, duplete; dd, duplo duplete; q, quarteto; q', quintuplete; s', sextuplete; e m, multiplete.

Tabela 3. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos **2a-e**.

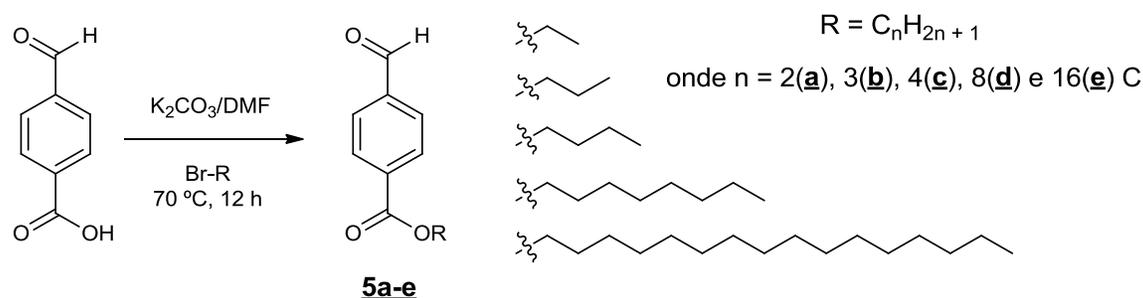
C	2a	2b	2c	2d	2e
C-1	191,1	190,9	191,1	191,1	189,9
C-2	130,0	129,9	130,0	129,9	128,9
C-3	132,3	132,1	132,3	132,1	131,1
C-4	115,0	114,8	115,0	114,9	113,9
C5	164,4	164,3	164,6	164,4	163,4
C-6	64,2	70,0	68,4	68,6	67,6
C-7	14,9	22,5	31,4	31,9	31,1
C-8	-	10	19,5	29,3	28,8
C-(9-21)	-	-	14,1	14,2-26,9	13,2-28,7



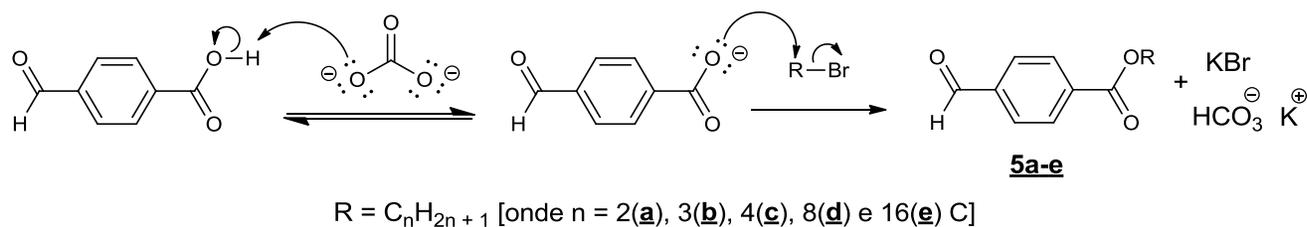
2.1.3 – Síntese dos derivados do *p*-formilbenzoatos de alquila **5a-e**

Para sintetizar os diferentes *p*-formilbenzoatos de alquila **5a-e** utilizou-se a reação de alquilação do ácido 4-formilbenzóico com os 1-bromoalcanos correspondentes em

DMF, Esquema 9.⁶⁶ De modo similar à reação anterior, o mecanismo se dá por uma substituição nucleofílica S_N2, Esquema 10. Os rendimentos dos produtos foram 75% (**5a**); 74% (**5b**); 80% (**5c**), 82% (**5d**) e 61% (**5e**).

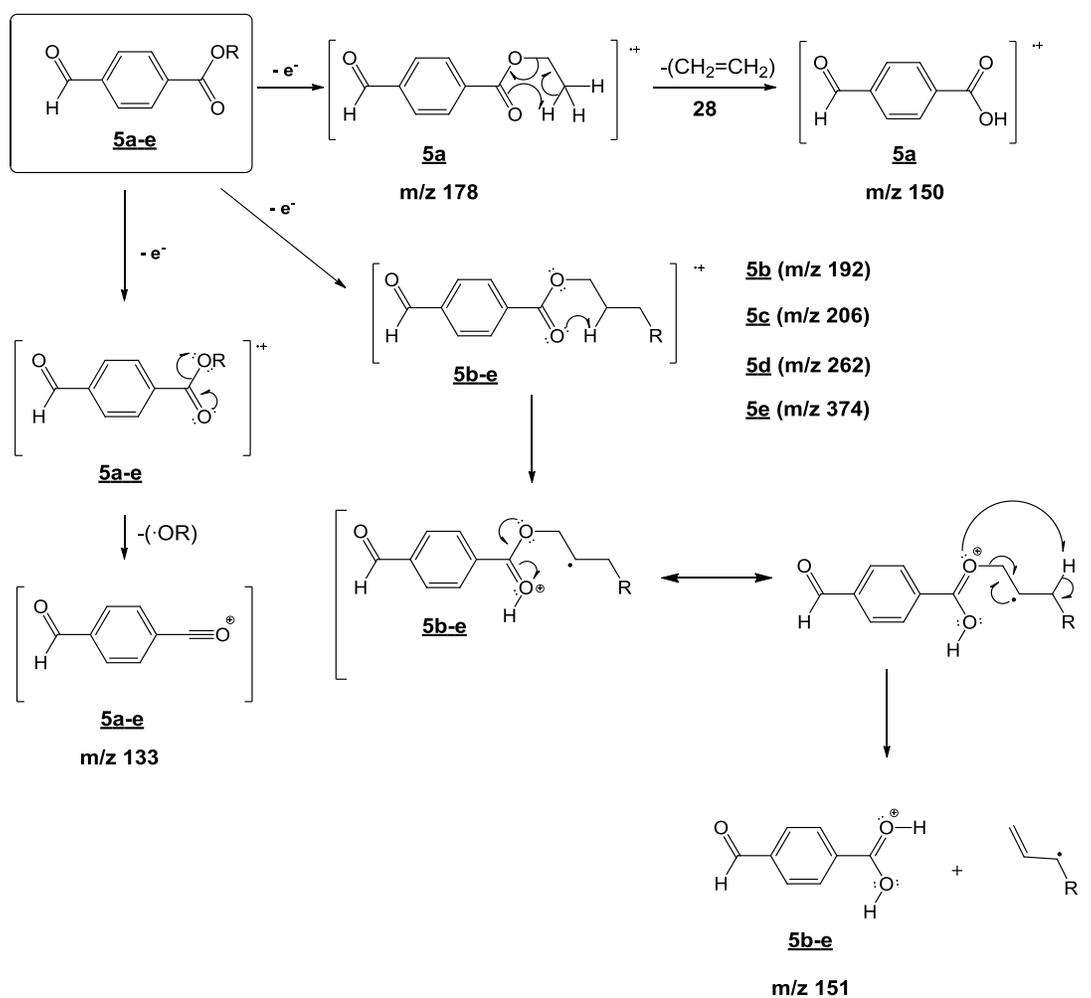


Esquema 9. Reação de alquilação para obtenção dos derivados do *p*-formilbenzoatos de alquila **5a-e**.



Esquema 10. Mecanismo proposto para formação dos *p*-formilbenzoatos de alquila **5a-e**.

No Esquema 11 estão indicados alguns sinais dos prováveis fragmentos iônicos observados nos espectros de massas dos derivados do *p*-formilbenzoatos de alquila (Figuras 92, 96, 100, 104 e 108, Apêndice). O íon molecular de cada composto desta série foi identificado com as respectivas *m/z*: (**5a** 178), (**5b** 192), (**5c** 206), (**5d** 262) e (**5e** 374). O sinal de *m/z* 150 do composto **5a** foi atribuído à perda de uma molécula neutra de etileno. Já o sinal de *m/z* 151 nos espectros dos compostos **5b-e** foi atribuído a perda de um radical alqueno via rearranjo de McLafferty. Além destes sinais, em todos os espectros desta série foi observado o sinal de *m/z* 133, característico da perda do radical alcóxi.



Esquema 11. Proposta de fragmentação iônica dos compostos (**5a-e**).

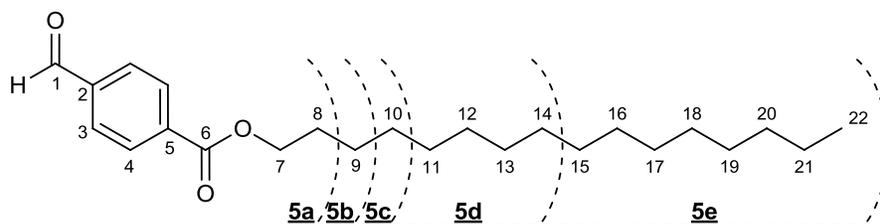
Nas Tabelas 4 e 5 estão indicados os sinais de RMN ^1H e ^{13}C observados para os produtos alquilados (**5a-e**). As principais evidências do sucesso da reação surgiram na região de grupo alquila (H/C)-8 a (H/C)-22 e alcoxil (H/C)-7, ou seja, δ 0,88-1,82 no RMN ^1H e δ 14,1-32,1 no RMN ^{13}C para o grupo alquila; e para o grupo alcoxil um sinal próximo a δ 4,4 e 66,0 no RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente. Além destes sinais que justificaram a formação dos produtos, foram identificados e caracterizados os sinais de hidrogênio aldeídico e aromático, conforme indicado nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos **5a-e**.

H	5a	5b	5c	5d	5e
H-1	10,1 (s, 1H)				
H-3	8,2 (d, 2H)	8,2 (d, 2H)	8,2 (d, 2H)	8,2 (d, 2H)	8,20 (d, 2H)
H-4	7,95 (d, 2H)				
H-7	4,42 (q, 2H)	4,32 (t, 2H)	4,32 (t, 2H)	4,36 (t, 2H)	4,35 (t, 2H)
H-8	1,42 (t, 2H)	1,82 (h, 2H)	1,78 (p, 2H)	1,79 (p, 2H)	1,78 (p, 2H)
H-9	-	1,05 (t, 3H)	1,5 (h, 2H)	-	-
H-10	-	-	0,98 (t, 3H)	-	-
H-(9-13) ou H-(9-21)	-	-	-	1,29-1,48	1,25-1,47
H-14 ou H-22	-	-	-	0,88 (t, 3H)	0,88 (t, 3H)

Tabela 5. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos **5a-e**.

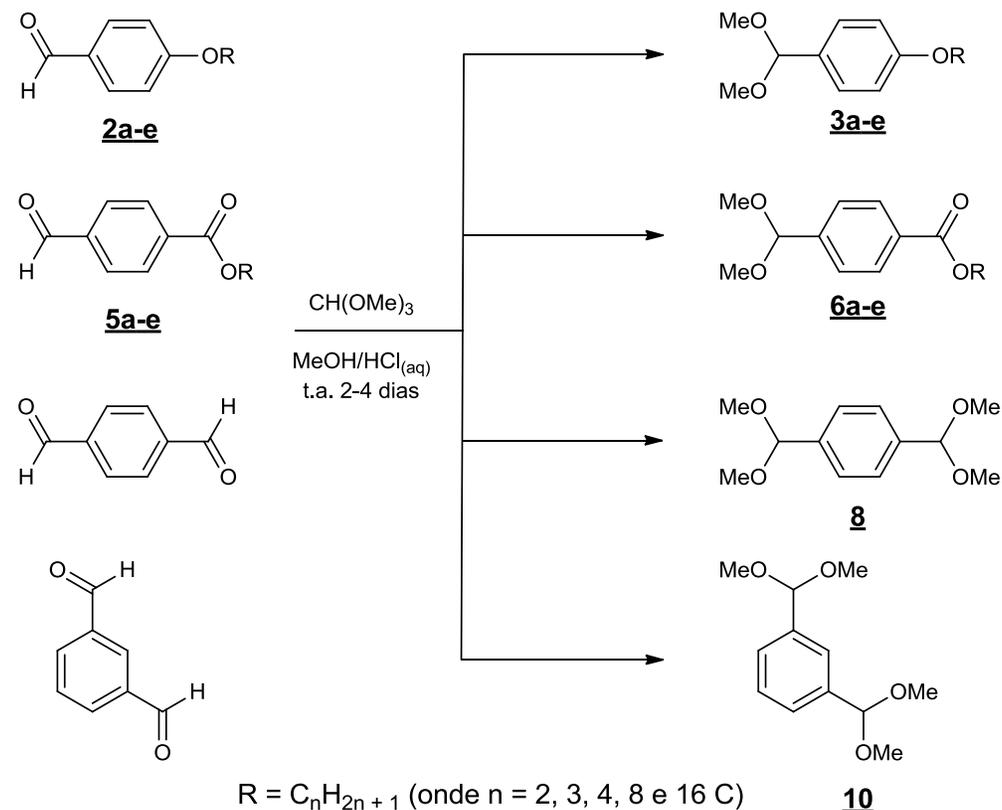
C	5a	5b	5c	5d	5e
C-1	191,7	191,6	191,9	191,9	191,6
C-2	139,1	139,0	139,4	139,4	139,1
C-3	129,5	129,4	129,8	129,8	129,5
C-4	130,2	130,1	130,4	130,4	130,2
C5	135,5	135,4	135,8	135,8	135,5
C-6	165,6	165,5	165,9	165,9	165,6
C-7	61,6	67,1	65,8	66,1	65,8
C-8	14,3	22,0	31,0	32,1	32,0
C-(9-22)	-	10,4	14,5-19,5	14,3-29,5	14,1-29,7



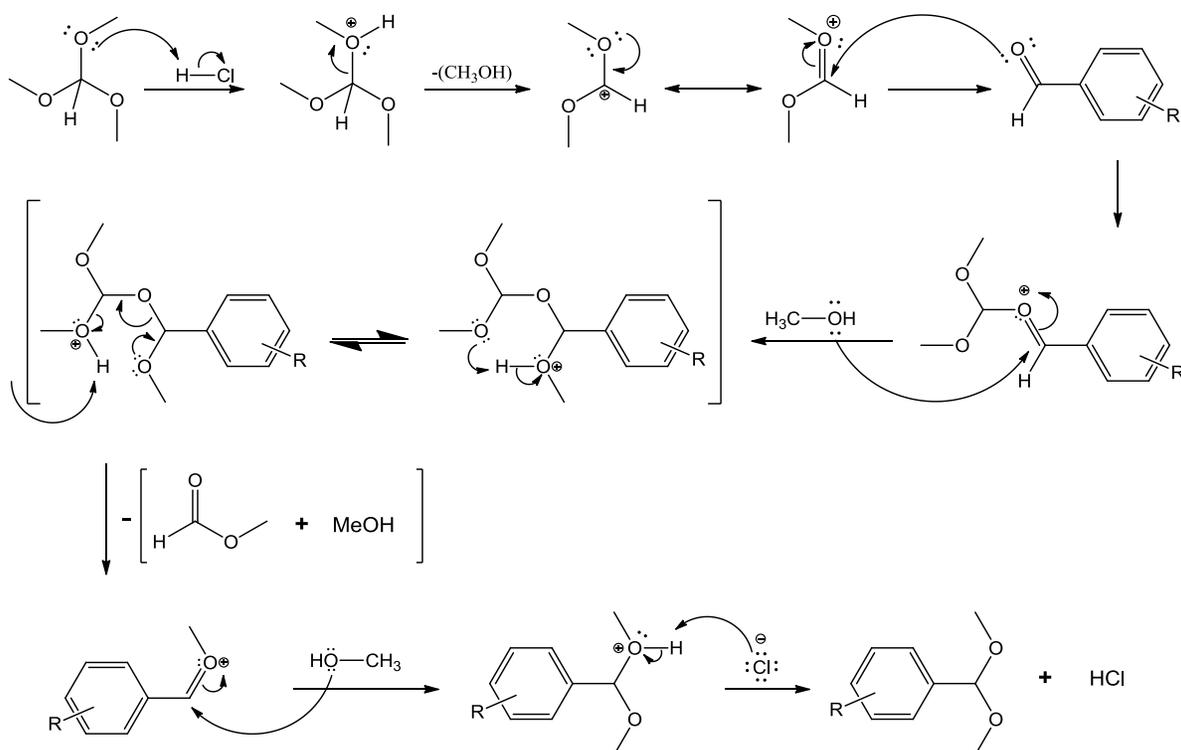
2.1.4 – Síntese dos dimetilacetais aromáticos: **3a-e**, **6a-e**, **8** e **10**

Através de uma reação de transacetalização,⁶⁷ os derivados do *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeído **2a-e** e *p*-formilbenzoatos de alquila **5a-e**, bem como dois ftalaldeídos, *orto* e *para*, foram convertidos nos dimetilacetais aromáticos **3a-e**, **6a-e**, **8** e **10**, respectivamente, Esquema 12. O produto foi formado pela reação dos aldeídos com

ortoformiato de trimetila em metanol sob condições ácidas (HCl). Os Rendimentos obtidos foram 81% (**3a**); 70% (**3b**); 62% (**3c**); 72% (**3d**); 86% (**3e**); 71% (**6a**); 85% (**6b**); 77% (**6c**); 75% (**6d**); 73% (**6e**); 83% (**8**) e 88% (**10**). No Esquema 13 encontra-se o mecanismo proposto para esta reação de transacetalização.

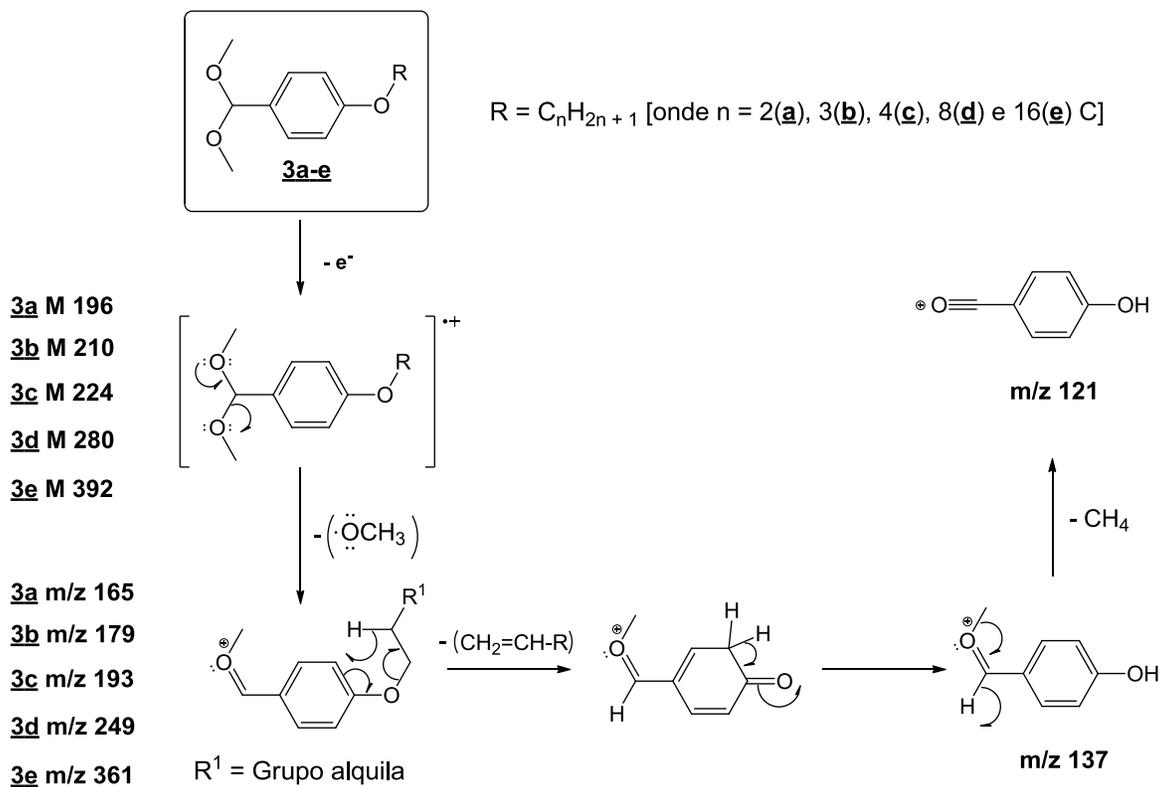


Esquema 12. Síntese dos 1-(dimetoximetil)-4-(*n*-alcoxil)benzeno **3a-e**; *p*-(dimetoximetil)benzoato de alquila **6a-e**; 1,4-bis(dimetoximetil)benzeno **8** e 1,3-bis(dimetoximetil)benzeno **10**.

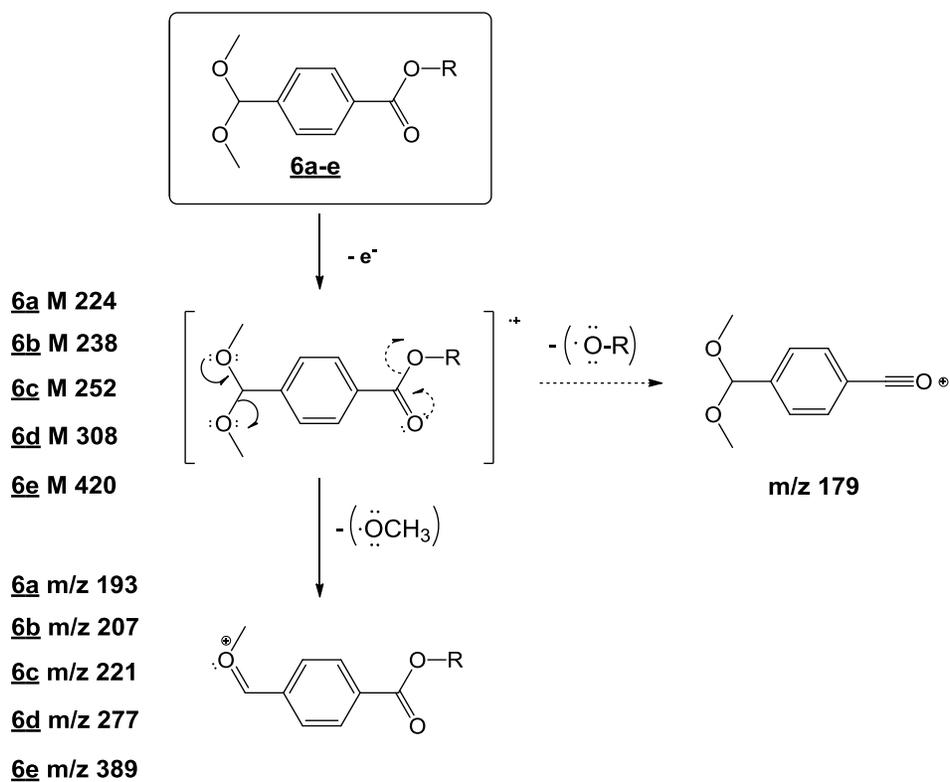


Esquema 13. Mecanismo proposto para formação dos acetais, 1-(dimetoximetil)-4-*n*-(alcoxil)benzeno **3a-e**; *p*-(dimetoximetil)benzoato de alquila **6a-d**; 1,4-bis(dimetoximetil)benzeno **8** e 1,3-bis(dimetoximetil)benzeno **10**.

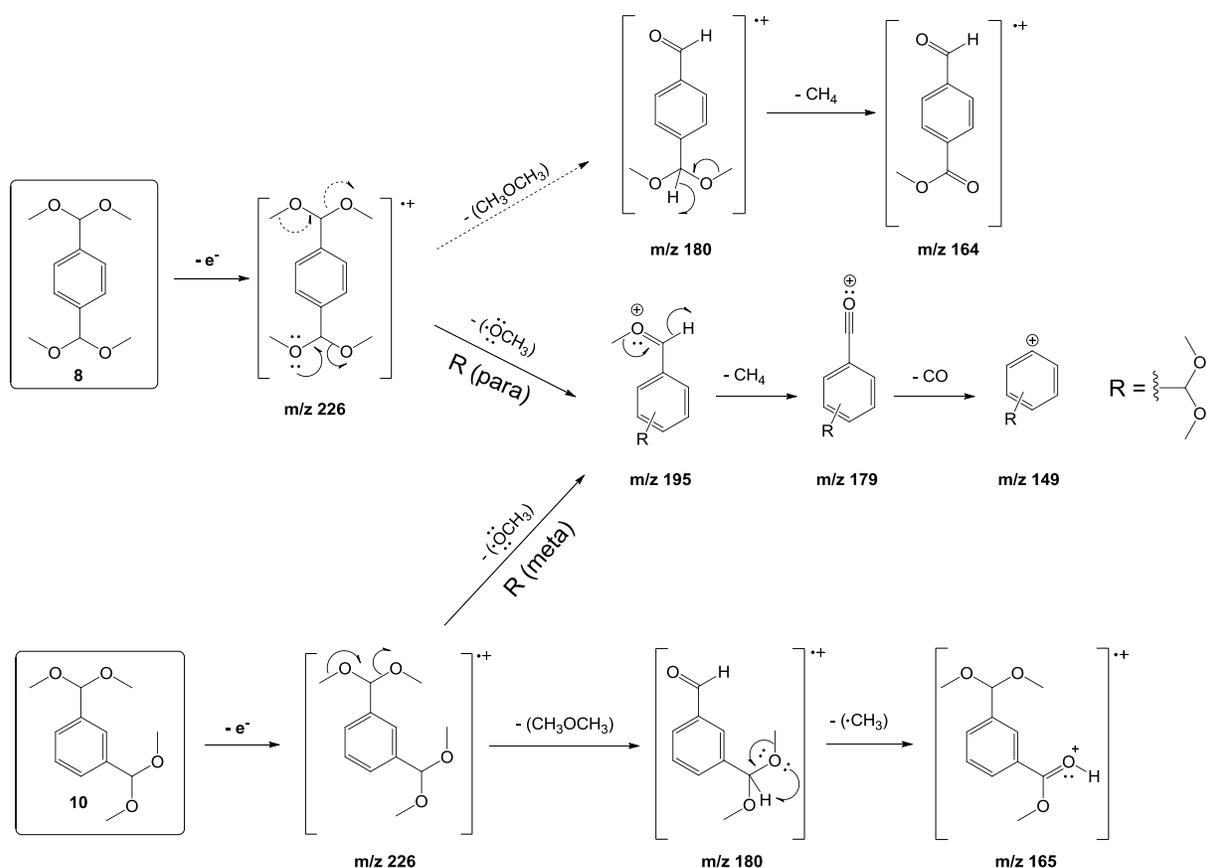
Nos Esquema 14-16 estão indicados alguns sinais de m/z dos espectros de massas com os fragmentos iônicos prováveis para os sinais observados para os dimetilacetais aromáticos sintetizados, **3a-e**, **6a-e**, **8** e **10** (Figuras 112, 116, 1209, 124, 128, 132, 136, 140 144, 148, 152 e 156, Apêndice). O íon molecular de cada composto foi identificado com intensidade relativamente baixa, que é característico de compostos acetais.⁶⁴ O principal sinal observado em todos os espectros foi a perda $[M-31]^+$, atribuído à perda do radical metoxila ($\cdot\text{OCH}_3$). Outros sinais de fragmentos encontrados foram o m/z 137 e 121, nos EM dos compostos **3a-e**, atribuídos as perdas de grupos alquenos ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$) e metano, respectivamente. Já nos EM dos compostos **6a-e** (Esquema 15) o sinal de m/z 179 foi atribuído a perda do radical alcoxi ($\cdot\text{OR}$). E por fim, nos EM dos compostos **8** e **10** os sinais de interesse que correspondem aos compostos sintetizados foram observados em m/z 164 (**8**), 165 (**10**) e 149, conforme os fragmentos iônicos propostos no Esquema 16.



Esquema 14. Proposta de fragmentação iônica dos compostos acetais **3a-e**.



Esquema 15. Proposta de fragmentação iônica dos compostos acetais **6a-e**.



Esquema 16. Proposta de fragmentação iônica dos compostos acetais **8** e **10**.

Nos espectros de IV-TF (Figuras 113, 116, 120, 124, 128, 132, 136, 140, 144, 148, 152 e 156, Apêndice), a ausência da banda característica do grupo formila, 2735 cm^{-1} e a presença da banda atribuída ao estiramento C-O-C do acetal, 1240 cm^{-1} , são evidências da formação dos produtos **3a-e**, **6a-e**, **8** e **10**.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C mostram claramente a formação dos produtos de transacetalização, **3a-e**, **6a-e**, **8** e **10** (Figuras 114, 117, 118, 121, 122, 125, 126, 129, 130, 133, 134, 137, 138, 141, 142, 145, 146, 149, 150, 153, 154, 157 e 158, Apêndice). As principais evidências estão indicadas nas Tabela 6-10. Para os acetais **3a-e** e **6a-e** os sinais de deslocamento químico próximos a 3,3 e 5,4 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do grupo metoxila (OMe) e ao hidrogênio (H-1) ligado ao grupo acetal, respectivamente. Os sinais de tais grupos também foram observados nos espectros de RMN de ^{13}C , próximo a 52 (OMe) e 102 (C-1) ppm. Além destes sinais, os espectros de ^1H dos compostos **8** e **10** mostraram a integração de 12H, referente aos quatros grupos

metoxilas. Estes sinais estão coerentes com os produtos sintetizados. Os demais sinais foram devidamente atribuídos, conforme as Tabelas a seguir.

Tabela 6. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos **3a-e**.

H	3a	3b	3c	3d	3e
OMe	3,30 (s, 6H)	3,30 (s, 6H)	3,31 (s, 6H)	3,31 (s, 6H)	3,31 (s, 6H)
H-1	5,34 (s, 1H)	5,34 (s, 1H)	5,34 (s, 1H)	5,34 (s, 1H)	5,41 (s, 6H)
H-3	7,35 (d, 2H)	7,36 (d, 2H)	7,34 (d, 2H)	7,35 (d, 2H)	7,34 (d, 2H)
H-4	6,88 (d, 2H)	6,88 (d, 2H)	6,88 (d, 2H)	6,88 (d, 2H)	6,87 (d, 2H)
H-6	4,03 (q, 2H)	3,92 (t, 2H)	3,96 (t, 2H)	3,94 (t, 2H)	3,97 (t, 2H)
H-7	1,41 (t, 3H)	1,8 (h, 2H)	1,76 (q, 2H)	1,77 (q, 2H)	1,77 (q, 2H)
H-8	-	1,03 (t, 3H)	1,49 (h, 2H)	-	-
H-9	-	-	0,97 (t, 3)	-	-
H-(8-12) ou H-(8-20)	-	-	-	1,28-1,47	1,26-1,47
H-13 ou H-21	-	-	-	0,88 (t, 3H)	0,88 (t, 3H)

Tabela 7. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos **3a-e**.

C	3a	3b	3c	3d	3e
OMe	51,7	52,7	52,9	52,9	52,7
C-1	102,3	103,3	103,4	103,4	103,2
C-2	129,4	130,2	130,4	130,4	130,2
C-3	127,0	128,0	128,2	128,2	128,0
C-4	113,2	114,2	114,4	114,4	114,2
C-5	158,2	159,3	159,6	159,6	159,4
C-6	62,6	69,6	68,0	68,3	68,1
C-7	13,9	22,7	31,6	32,1	32,1
C-(8-21)	-	10,6	14,1-19,6	14,4-29,7	14-2-29,8

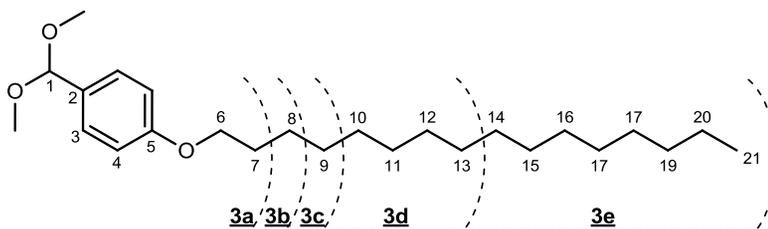


Tabela 8. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) dos compostos **6a-e**.

H	6a	6b	6c	6d	6e
OMe	3,33 (s, 6H)				
H-1	5,44 (s, 1H)				
H-3	8,00 (d, 2H)	8,05 (d, 2H)	8,04 (d, 2H)	8,05 (d, 2H)	8,04 (d, 2H)
H-4	7,50 (d, 2H)	7,50 (d, 2H)	7,52 (d, 2H)	7,53 (d, 2H)	7,53 (d, 2H)
H-7	4,38 (q, 2H)	4,28 (t, 2H)	4,32 (t, 2H)	4,31 (t, 2H)	4,31 (t, 2H)
H-8	1,40 (t, 3H)	1,80 (h, 2H)	1,76 (p, 2H)	1,77 (p, 2H)	1,76 (p, 2H)
H-9	-	1,03 (t, 3H)	1,48 (h, 2H)	-	-
H-10	-	-	0,98 (t, 3H)	-	-
H-(9-13) ou H-(9-21)	-	-	-	1,28-1,46	1,26-1,5
H-14 ou H-22	-	-	-	0,88 (t, 3H)	0,88 (t, 3H)

Tabela 9. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos **6a-e**

C	6a	6b	6c	6d	6e
OMe	52,6	52,9	52,8	52,7	52,0
C-1	102,3	102,7	102,5	102,5	101,7
C-2	142,8	143,1	142,9	142,9	142,1
C-3	126,7	127,1	126,9	126,8	126,1
C-4	129,5	129,8	129,6	129,6	128,8
C-5	130,5	130,9	130,7	130,7	130,0
C-6	166,3	166,7	166,6	166,6	165,8
C-7	60,9	66,9	65,5	65,3	64,5
C-(8-21)	14,3	10,8-22,4	13,9-30,9	14,2-31,9	13,5-31,3

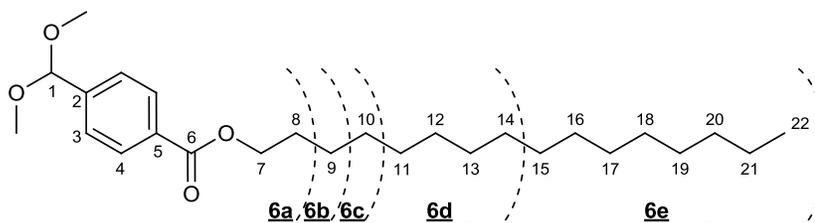
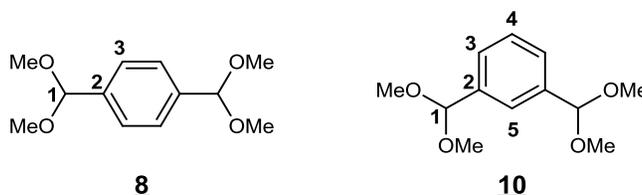


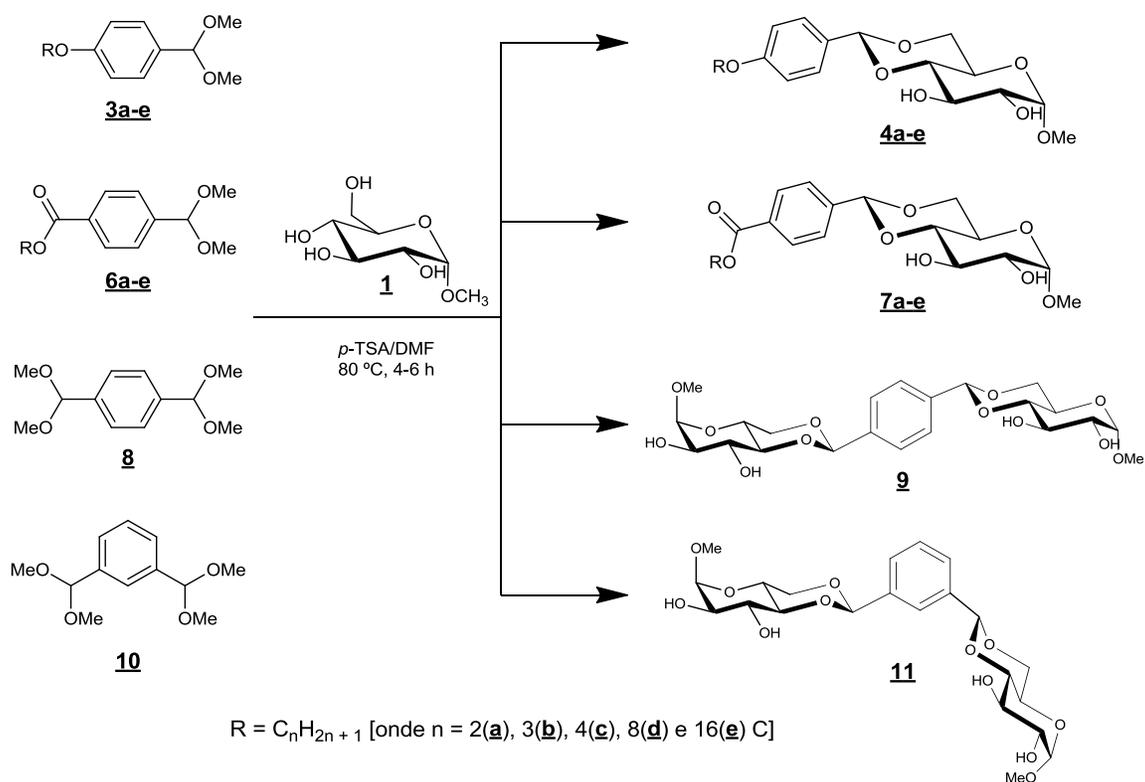
Tabela 10. Dados (δ , ppm) dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C (250 MHz e 62,5 MHz, CDCl_3) dos compostos **8** e **10**.

H/C	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
	8	8	10	10
OMe	3,32 (s, 12H)	52,8	3,33 (s, 12H)	52,8
H/C-1	5,4 (s, 2H)	103,0	5,4 (s, 2H)	103,1
H/C-2	-	138,4	-	138,2
H/C-3	7,45 (s, 4H)	126,7	7,33-7,45 (m, 3H)	126,9
H/C-4	-	-	7,33-7,45 (m, 3H)	125,3
H/C-5	-	-	7,55 (s, 1H)	128,2

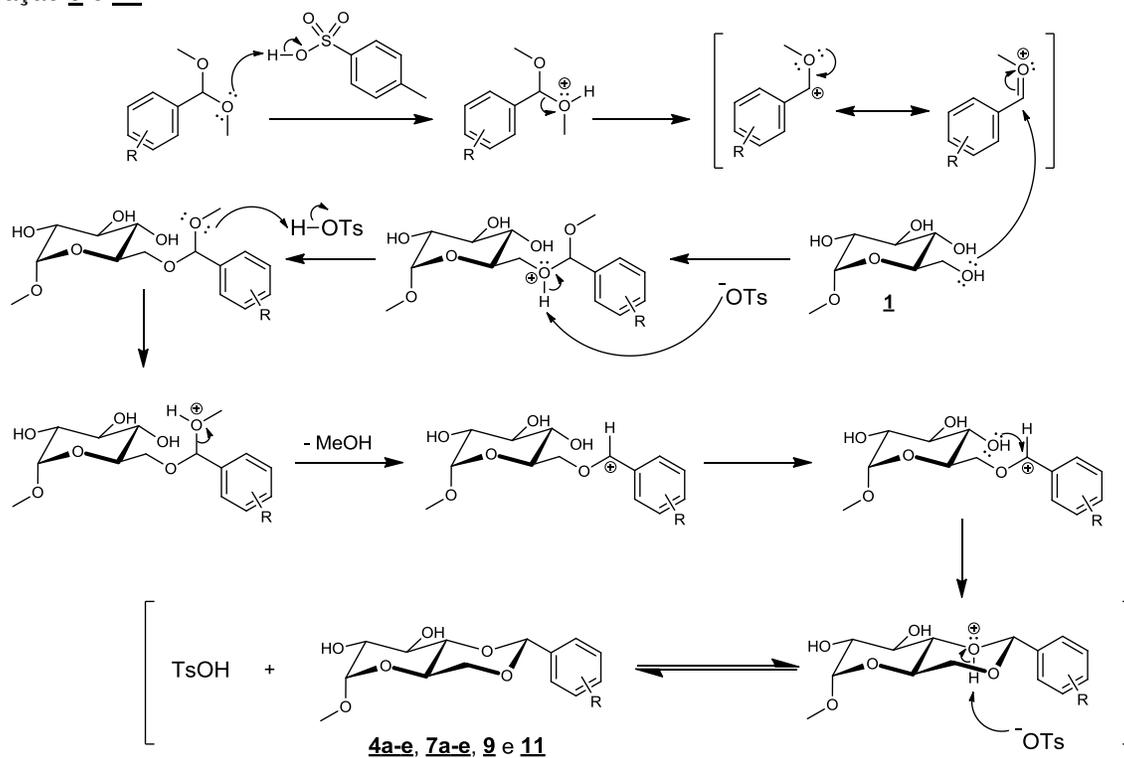


2.1.5 – Síntese dos LMOGs **4a-e** e **7a-e** e dos agentes de reticulação **9** e **11**

Os compostos **4a-e**, **7a-e**, **9e** e **11** foram obtidos através da formação do acetal benzilidênico com os grupos hidroxilas nas posições 4 e 6 do metil α -D-glicopiranosídeo **1**, que reagiu com dimetilacetal aromático correspondente em DMF e em meio ácido (ácido *p*-toluenossulfônico, *p*-TSA), Esquema 17.⁶⁸ A reação de transacetalização dos derivados dos 4,6-*O*-benzilidenos hexapiranosídeos se dá com controle termodinâmico, o que faz com que o grupo fenila adote a conformação equatorial. A monobenzilidenação seletiva nas posições C-4 e C-6 foi alcançada com sucesso nas condições de reação adotadas sem a mistura de seus isômeros. Segundo Patroni e colaboradores (1988)⁷⁴ esta seletividade ocorre quando há ausência de outros dióis vicinais *cis* em monossacarídeos; como é o caso do α -D-glicopiranosídeo, no qual há apenas uma possibilidade das hidroxilas vicinais, 4-OH e 6-OH, adotarem a conformação *cis*. O mecanismo proposto para a formação dos compostos **4a-e**, **7a-e**, **9e** e **11** está ilustrado no Esquema 18. Os rendimentos encontrados foram 66% (**4a**); 75% (**4b**); 69% (**4c**); 66% (**4d**); 75% (**4e**); 60% (**7a**); 72 (**7b**); 65% (**7c**); 67% (**7d**); 45% (**7e**); 32% (**9**) e 62% (**11**).



Esquema 17. Reação de transacetalização para formação dos LMOGs **4a-e** e **7a-e** e dos agentes de reticulação **9** e **11**.

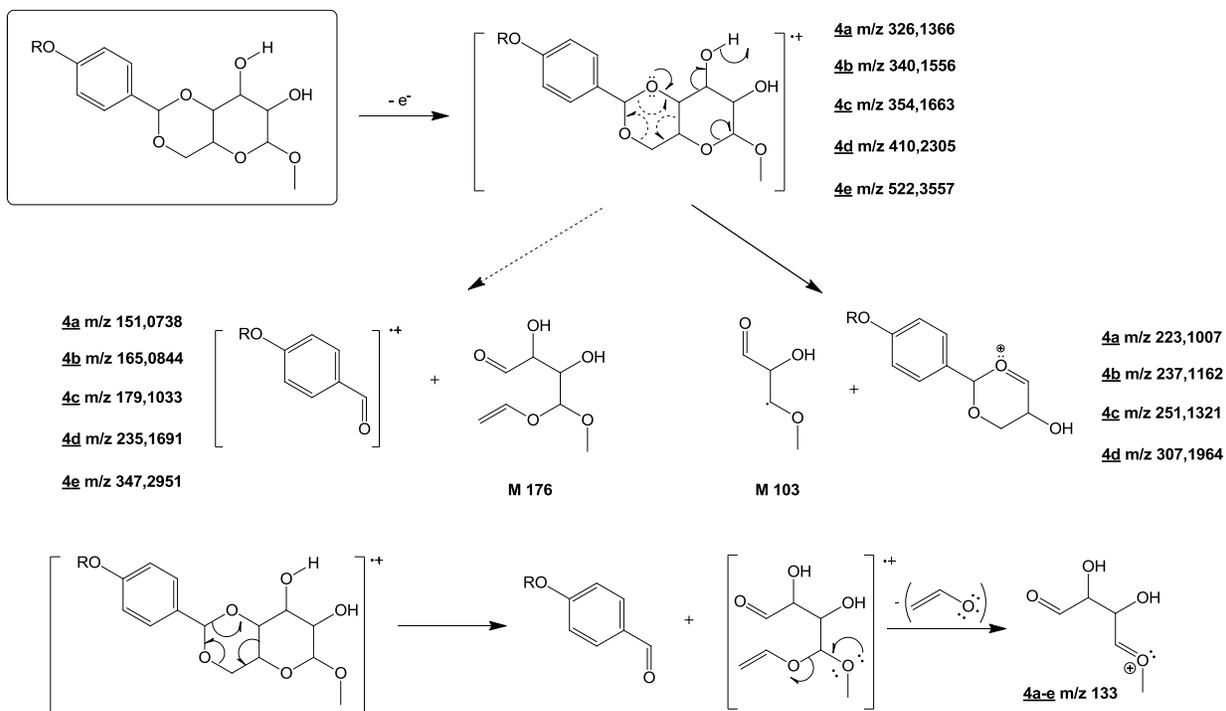


Esquema 18. Mecanismo proposto para a formação dos LMOGs **4a-e** e **7a-e** e dos agentes de reticulação **9** e **11**.

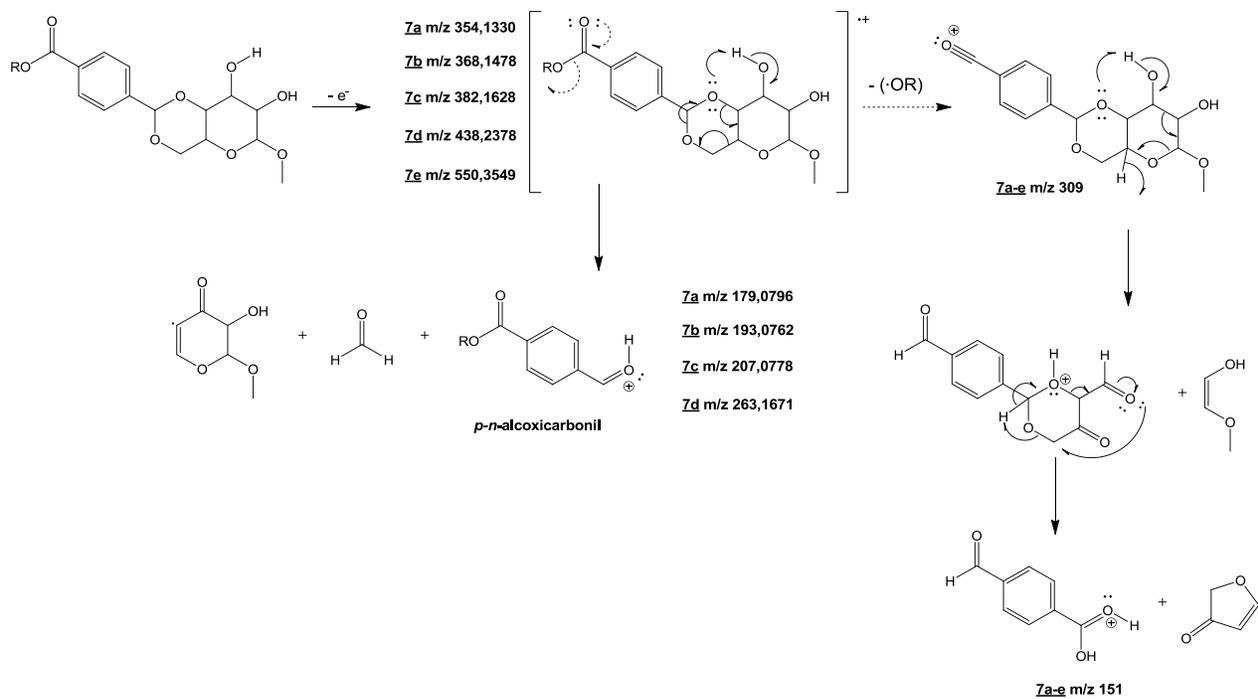
Os Esquema 19-22 mostram os principais fragmentos iônicos propostos dos sinais m/z dos espectros de massas dos compostos **4a-e**, **7a-e**, **9** e **11** (Figuras 160, 166, 173, 180, 187, 194, 201, 208, 215, 222, 229 e 236, Apêndice). Os íons moleculares de todos os LMOGs e agentes de reticulação foram identificados. Uma das fragmentações dos compostos da série **4a-e** acarretou na perda de um radical com massa (M) 103 ($\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$), resultando na formação de cátions derivados do 1,3-dioxano benzilideno para cada composto desta série, Esquema 19. Outros sinais relevantes foram os dos cátions-radicais *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeídos, formados a partir da perda de uma molécula neutra com massa 176 ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$). Um sinal de m/z presente em todos os espectros desta série de compostos foi o cátion de m/z 133, gerado através da perda do radical ($\text{CH}_2\text{CH-O}\cdot$).

Nos espectros de massas da série **7a-e** observou-se um sinal correspondente a um cátion de m/z 309 em todos os espectros, atribuído à perda do radical alcóxila ($\cdot\text{OR}$). Outros sinais comuns nestes espectros foram os de m/z 151 e aqueles derivados do *p*-(*n*-alcoxi)carbonil, cujos sinais de m/z correspondentes aos compostos da série e os fragmentos que resultaram na sua formação estão ilustrados no Esquema 20.

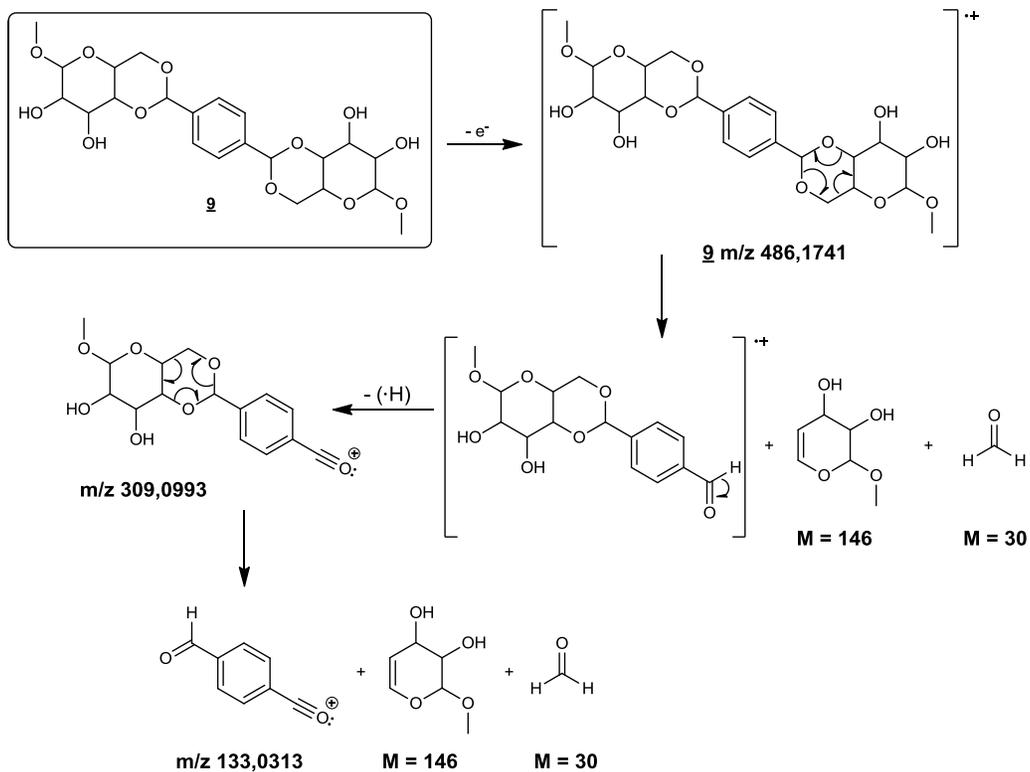
Para o agente de reticulação **9**, dois fragmentos iônicos de m/z 309 e 133 foram caracterizados, cujos caminhos dissociativos para ambos os íons moleculares provém da perda de moléculas neutras com massa de 176 uma, Esquema 21. Como esperado, o espectro de ESI-MS/MS obtido para o agente de reticulação **11** mostra alguns caminhos dissociativos semelhantes ao do composto **9**, como o cátion de m/z 311, que se originou com a perda de moléculas neutras com M total de 176. A fragmentação deste cátion de m/z 311 justifica a formação do íon molecular de m/z 279. Outro sinal caracterizado foi o m/z 145, formado através da perda de uma molécula neutra com massa 134. Todos estes sinais identificados e caracterizados estão coerentes com os compostos sintetizados.



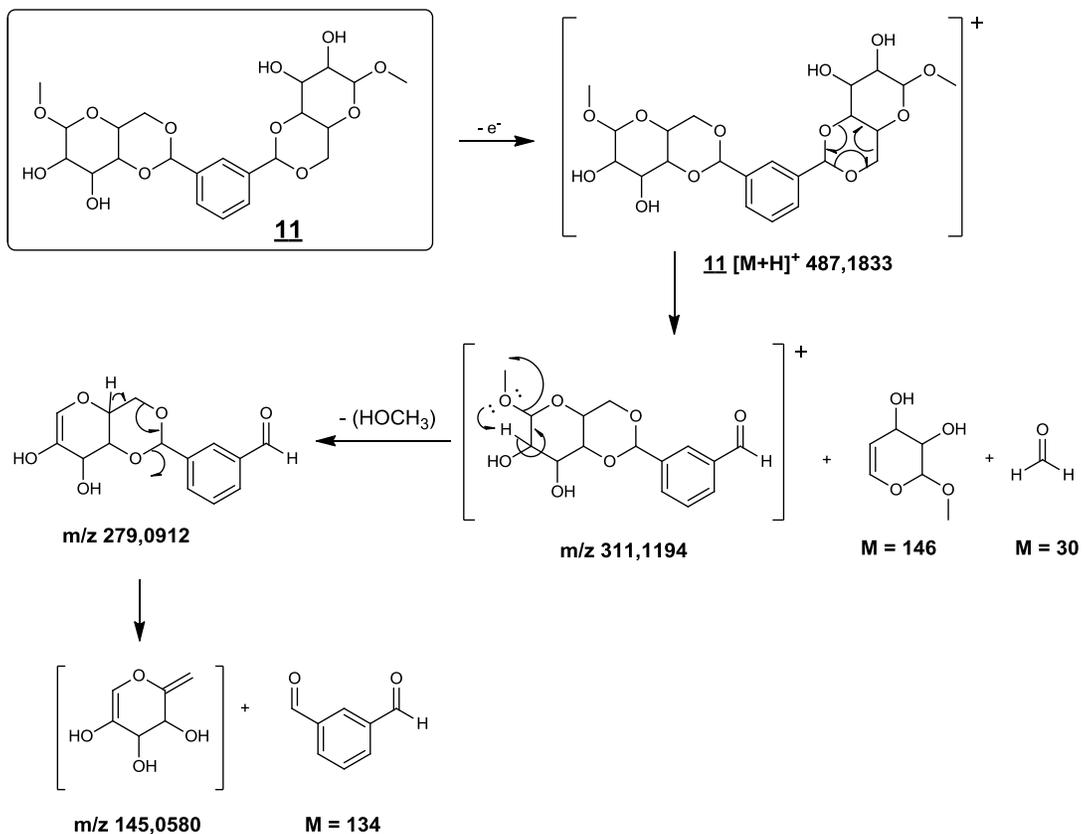
Esquema 19. Proposta de fragmentação iônica dos LMOGs **4a-e**.



Esquema 20. Proposta de fragmentação iônica dos LMOGs **7a-e**.



Esquema 21. Proposta de fragmentação iônica do agente de reticulação **9**.



Esquema 22. Proposta de fragmentação iônica do agente de reticulação **11**.

Nos espectros de IV-TF dos compostos **4a-e**, **7a-e**, **9e** e **11** foram observados vários estiramentos vibracionais que evidenciam a benzilidação do metil α -D-glicopiranosídeo com os compostos acetais (Figuras 161, 167, 174, 181, 188, 195, 202, 209, 216, 222, 229 e 236, Apêndice). Os sinais relativos aos estiramentos do grupo O-H (3600 cm^{-1}) e C-O (1078 cm^{-1}) foram identificados e são bem característicos de glicosídeos. Além destes, os sinais relativos aos grupos C-H de alifáticos (2970 cm^{-1}) e C-H de aromáticos *para* substituídos (820 cm^{-1}) foram encontrados nos espectros dos compostos **4a-e**, **7a-e** e **9**. A principal evidência que indicou a condensação do metil α -D-glicopiranosídeo com o acetal benzilideno foi o estreitamento da banda de absorção do grupo O-H do glicosídeo de $3600\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ para $3596\text{-}3132\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente. Este estreitamento é decorrente do menor número de hidroxilas presentes nos produtos formados com relação ao material de partida.

Os compostos **4a-e**, **7a-e**, **9** e **11** foram caracterizados por RMN 1D (^1H e ^{13}C) e 2D (COSY, HSQC, HMBC) (Figuras 162-242, Apêndice). Na Tabela 11 estão indicados os resultados dos espectros de RMN de 1D e 2D.

Para a série **4a-e** o simpleto em $\delta \sim 3,31\text{ ppm}$ (DMSO- d_6) e $\delta \sim 3,43\text{ ppm}$ (CDCl₃) foi atribuído ao grupo metoxila. O sinal do hidrogênio ligado ao carbono anomérico foi identificado em $\delta \sim 4,62\text{ ppm}$ (DMSO- d_6) e $\delta \sim 4,74\text{ ppm}$ (CDCl₃), com $^3J_{1-2} \sim 4\text{ Hz}$. Este valor da constante de acoplamento é condizente com a orientação equatorial e axial dos hidrogênios H-1 e H-2 respectivamente, e está de acordo com a relação de Karplus. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios H-2 e H-4 foram encontrados sobrepostos em $\delta \sim 3,4\text{ ppm}$ (DMSO- d_6) e $\delta \sim 3,6\text{ ppm}$ (CDCl₃) na forma de multipletos. De modo similar, os sinais dos hidrogênios H-3 e H-5 surgiram juntos em $\delta \sim 3,6\text{ ppm}$ (DMSO- d_6) e $\delta \sim 3,9\text{ ppm}$ (CDCl₃). Apenas no espectro de ^1H do composto **4c** foi possível observar separadamente a multiplicidade do H-3 na forma de um tripleto com $^3J_{3-2}$ e $^3J_{3-4}$ igual a $9,2\text{ Hz}$, coerente com as conformações axiais dos hidrogênios H-2, H-3 e H-4. Os sinais de hidrogênios H-6 foram observados em duas regiões distintas no espectro, um duplo-duplete em $\delta \sim 4,12\text{ ppm}$ (DMSO- d_6) e $\delta \sim 4,25\text{ ppm}$ (CDCl₃), atribuído ao hidrogênio equatorial, H-6B; e um tripleto em $\delta \sim 3,7\text{ ppm}$ (DMSO- d_6 e CDCl₃), que foi atribuído ao hidrogênio axial, H-6A. O sinal mais deslocado dos H-6 foi atribuído ao H-6B equatorial, devido o efeito do cone de desproteção produzido pela ligação σ em anéis

rígidos de seis membros.⁷⁵ A constante de acoplamento do duplo-dupletto (H-6B) foi de 3-4 Hz, que está relacionado ao ${}^3J_{6B-5}$. Já o hidrogênio H-6A apresentou acoplamentos vicinal e geminal, ${}^3J_{6A-6B}$ e ${}^2J_{6A-5}$ de ~ 10 Hz. O hidrogênio H-7 foi atribuído a um simpleto em $\delta \sim 5,5$ ppm. Outros sinais característicos, que colaboraram para caracterização das estruturas dos LMOGs, foram encontrados na região de hidrogênios de anel aromático, de grupos hidroxila e grupos alquila, conforme estão apresentados e atribuídos na Tabela 11. Além dos espectros de ${}^1\text{H}$, os de ${}^{13}\text{C}$ e bidimensionais (COSY, HSQC e HMBC) foram devidamente identificados, atribuídos e listados nas Tabelas 12 e 13. De forma análoga as discussões acima, os LMOGs **7a-e** também foram caracterizados conforme as atribuições indicadas nas Tabelas 14-16.

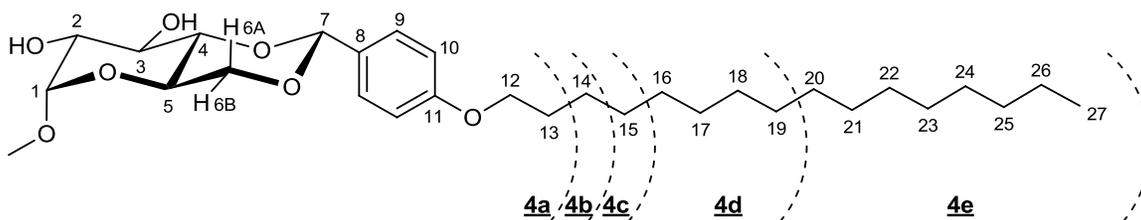


Tabela 11. Dados dos espectros de RMN ${}^1\text{H}$ (250 MHz) para os compostos (**4a-e**) em DMSO- d_6 e CDCl_3^a

H	$\delta_{\text{H}} - {}^nJ_{\text{HH}}$ em Hz				
	4a	4b	4c^a	4d^a	4e
OMe	3,31 (s, 3H)	3,33 (s, 3H)	3,46 (s, 3H)	3,43 (s, 3H)	3,31 (s, 3H)
1	4,62 (d, 1H, ${}^3J_{1-2}$ 3,7)	4,62 (d, 1H, ${}^3J_{1-2}$ 3,6)	4,78 (d, 1H, ${}^3J_{1-2}$ 4,0)	4,74 (d, 1H, ${}^3J_{1-2}$ 4,0)	4,62 (d, 1H, ${}^3J_{1-2}$ 4,0)
2	3,4 (m, 1H)	3,38 (m, 1H)	3,62 (m, 1H)	3,59 (m, 1H)	3,36 (m, 1H)
3	3,56 (m, 1H)	3,56 (m, 1H)	3,90 (t, 1H, ${}^3J_{3-2}$ e ${}^3J_{3-4}$ 9,2)	3,89 (m, 1H)	3,56 (m, 1H)
4	3,4 (m, 1H)	3,38 (m, 1H)	3,49 (m, 1H)	3,46 (m, 1H)	3,36 (m, 1H)
5	3,56 (m, 1H)	3,56 (m, 1H)	3,80 (m, 1H)	3,76 (m, 1H)	3,56 (m, 1H)
6A	3,66 (t, 1H, ${}^3J_{6A-5}$ e ${}^2J_{6A-6B}$ 10,7)	3,66 (t, 1H, ${}^3J_{6A-5}$ e ${}^2J_{6A-6B}$ 10)	3,72 (m, 1H)	3,72 (m, 1H)	3,66 (m, 1H)
6B	4,12 (dd, 1H, ${}^3J_{6B-5}$ 3,3)	4,13 (dd, 1H, ${}^3J_{6B-5}$ 3,3)	4,28 (dd, 1H, ${}^3J_{6B-5}$ 4,2)	4,25 (dd, 1H, ${}^3J_{6B-5}$ 4,0)	4,13 (dd, 1H, ${}^3J_{6B-5}$ 4,0)
7	5,40 (s, 1H)	5,50 (s, 1H)	5,49 (s, 1H)	5,46 (s, 1H)	5,48 (s, 1H)
9	6,89 (d, 2H)	6,90 (d, 2H)	6,89 (d, 2H)	6,86 (d, 2H)	6,88 (d, 2H)
10	7,34 (d, 2H)	7,34 (d, 2H)	7,41 (d, 2H)	7,40 (d, 2H)	7,33 (d, 2H)
12	4,0 (q, 2H)	3,91 (t, 2H)	3,97 (t, 2H)	3,93 (t, 2H)	3,94 (t, 2H)
13	1,31 (t, 3H)	1,72 (s', 2H)	1,77 (q', 2H)	1,75 (q', 2H)	1,69 (q', 2H)
14	-	0,97 (t, 3H)	1,50 (s', 2H)	-	-
15	-	-	0,98 (t, 3H)	-	-
14-19 ou 14-26	-	-	-	1,28-1,47 (m, 10)	1,24-1,42 (m, 24)
19 ou 27	-	-	-	-	0,85 (t, 3H)
OH-2	5,16 (d, 1H)	5,15 (d, 1H)	2,53 (d, 1H)	2,60 (d, 1H)	4,92 (d, 1H)
OH-3	5,98 (d, 1H)	5,98 (d, 1H)	3,05 (s, 1H)	3,15 (s, 1H)	5,09 (d, 1H)

s, simpleto; d, dupletto; dd, duplo dupletto; q, quarteto; q', quintupletto; s', sextupletto; e m, multipletto.

Tabela 12. Dados dos espectros de RMN de ^{13}C (ppm) (62,5 MHz) para os compostos **4a-e** em DMSO- d_6 e CDCl_3^a .

C	4a	4b	4c^a	4d^a	4e
OMe	54,6	54,7	55,5	55,7	54,7
1	100,4	100,5	99,8	100,0	100,5
2	72,3	72,4	72,8	73,0	72,4
3	69,8	69,9	71,7	71,8	69,9
4	81,2	81,3	80,9	81,0	81,3
5	62,3	62,4	62,4	62,5	62,3
6	68,0	68,1	68,9	69,0	68,1
7	100,7	100,8	101,9	102,0	100,8
8	130,0	130,1	129,3	129,5	130,0
9	113,7	113,8	114,3	114,4	113,7
10	127,6	127,7	127,6	127,7	127,6
11	158,7	158,9	159,8	160,0	158,9
12	62,9	68,9	67,7	68,2	67,4
13	14,5	22,0	31,2	31,9	31,2
14-27	-	10,3	13,8-19,2	14,2-29,4	13,8-28,9

Tabela 13. Principais correlações dos espectros de RMN 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) dos compostos **4a-e** em DMSO- d_6 e CDCl_3^a .

Composto	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$ COSY - $^3J_{\text{HH}}$	$^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$ HSQC - $^1J_{\text{CH}}$	$^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$ HMBC - $^nJ_{\text{CH}}$
4a, 4b e 4e	H-1 x H-2	C-2 x H-2	C-1 x H-(OMe) ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-2 x H-2	C-3 x H-3	C-4 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-3 x H-2	C-4 x H-4	C-5 x H-1 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-3 x H-3	C-5 x H-5	C-5 x H-6A ($^2J_{\text{C-H}}$)
	H-5 x H-6B	C-6 x H-6A	C-6 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-6A x H-6B	C-6 x H-6B	C-7 x H-10 ($^4J_{\text{C-H}}$)
	H-13 x H-12	C12 x H-12	C-12 x H-13 ($^2J_{\text{C-H}}$)
4c^a e 4d^a	H-1 x H-2	C-2 x H-2	C-1 x H-(OMe) ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-2 x H-2	C-3 x H-3	C-4 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-3 x H-2	C-4 x H-4	C-5 x H-1 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-4 x H-3	C-5 x H-5	C-5 x H-6A ($^2J_{\text{C-H}}$)
	H-4 x H-5	C-6 x H-6A	C-6 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-5 x H-6B	C-6 x H-6B	C-7 x H-10 ($^4J_{\text{C-H}}$)
	H-6A x H-6B	C12 x H-12	C-12 x H-13 ($^2J_{\text{C-H}}$)

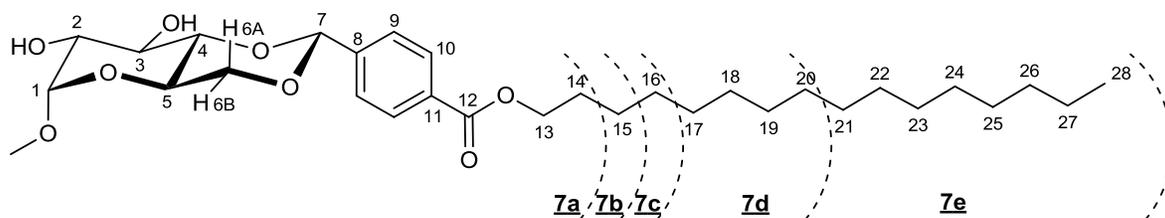


Tabela 14. Dados dos espectros de RMN ^1H (250 MHz) para os compostos (**7a-e**) em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3^a

H	$\delta_{\text{H}} - {}^n J_{\text{HH}}$ em Hz				
	7a	7b^a	7c^a	7d	7e
OMe	3,33 (s, 3H)	3,46 (s, 3H)	3,45 (s, 3H)	3,31 (s, 3H)	3,33 (s, 3H)
1	4,63 (d, 1H, ${}^3 J_{1-2}$ 3,6)	4,80 (d, 1H, ${}^3 J_{1-2}$ 4,0)	4,78 (d, 1H, ${}^3 J_{1-2}$ 4,0)	4,63 (d, 1H, ${}^3 J_{1-2}$ 3,6)	4,64 (d, 1H, ${}^3 J_{1-2}$ 3,6)
2	3,34 (m, 1H)	3,63 (m, 1H)	3,62 (m, 1H)	3,35 (m, 1H)	3,38 (m, 1H)
3	3,58 (m, 1H)	3,93 (t, 1H, ${}^3 J_{3-2}$ e ${}^3 J_{3-4}$ 8,8)	3,92 (t, 1H, ${}^3 J_{3-2}$ e ${}^3 J_{3-4}$ 9,2)	3,59 (m, 1H)	3,62 (m, 1H)
4	3,40 (m, 1H)	3,50 (t, 1H, J_{4-3} e ${}^3 J_{4-5}$ 9,2)	3,50 (t, 1H, J_{4-3} e ${}^3 J_{4-5}$ 9,2)	3,40 (t, 1H, J_{4-3} e ${}^3 J_{4-5}$ 9,2)	3,40 (m, 1H)
5	3,58 (m, 1H)	3,81 (m, 1H)	3,82 (m, 1H)	3,59 (m, 1H)	3,62 (m, 1H)
6A	3,72 (t, 1H, ${}^3 J_{6A-5}$ e ${}^2 J_{6A-6B}$ 10,4)	3,75 (t, 1H, ${}^3 J_{6A-5}$ e ${}^2 J_{6A-6B}$ 9,2)	3,74 (t, 1H, ${}^3 J_{6A-5}$ e ${}^2 J_{6A-6B}$ 10,4)	3,72 (t, 1H, J_{6A-5} e ${}^2 J_{6A-6B}$ 10,0)	3,71 (t, 1H, J_{6A-5} e ${}^2 J_{6A-6B}$ 10,4)
6B	4,18 (dd, 1H, ${}^3 J_{6B-5}$ 4,8)	4,31 (m, 1H)	4,29 (m, 1H)	4,18 (dd, 1H, ${}^3 J_{6B-5}$ 4,8)	4,17 (dd, 1H, ${}^3 J_{6B-5}$ 4,4)
7	5,66 (s, 1H)	5,57 (s, 1H)	5,56 (s, 1H)	5,65 (s, 1H)	5,63 (s, 1H)
9	7,59 (d, 2H)	7,56 (d, 2H)	7,56 (d, 2H)	7,59 (d, 2H)	7,58 (d, 2H)
10	7,97 (d, 2H)	8,04 (d, 2H)	8,03 (d, 2H)	7,96 (d, 2H)	7,95 (d, 2H)
13	4,31 (q, 2H)	4,28 (t, 2H)	4,32 (t, 2H)	4,26 (q, 2H)	4,27 (t, 2H)
14	1,32 (t, 3H)	1,78 (s', 2H)	1,75 (q', 2H)	1,69 (q', 2H)	1,71 (q', 2H)
15	-	1,02 (t, 3H)	1,47 (s', 2H)	-	-
16	-	-	0,97 (t, 3H)	-	-
15-19 ou 15- 27	-	-	-	1,27-1,38 (m, 10H)	1,24-1,41 (m, 20H)
20 ou 28	-	-	-	0,97 (t, 3H)	0,85 (t, 3H)
OH-2	5,02 (d, 1H)	2,36 (d, 1H)	2,44 (d, 1H)	4,98 (d, 1H)	4,58 (s, 1H)
OH-3	5,21 (d, 1H)	2,86 (s, 1H)	2,97 (s, 1H)	5,17 (d, 1H)	4,81 (s, 1H)

s, simpleto; d, duplete; dd, duplo duplete; q, quarteto; q', quintuplete; s', sextuplete; e m, multiplete.

Tabela 15. Dados dos espectros de RMN de ^{13}C (ppm) (62,5 MHz) dos compostos **7a-e** em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3^a .

C	7a	7b^a	7c^a	7d	7e
OMe	54,7	55,6	55,6	54,7	54,9
1	100,5	99,7	99,8	100,5	100,7
2	72,4	72,9	72,9	72,4	72,8
3	69,8	71,8	71,7	69,8	70,1
4	81,3	80,9	80,9	81,3	81,6
5	62,3	62,3	62,3	62,3	62,5
6	68,2	68,9	68,9	68,2	68,4
7	100,0	101,1	101,2	100,0	100,1
8	130,2	131,2	131,2	130,2	130,5
9	126,7	126,4	126,4	126,7	126,6
10	128,9	129,6	129,6	128,9	128,8
11	142,4	141,4	141,4	142,4	142,5
12	165,4	166,3	166,3	165,4	165,5
13	60,8	68,9	65,0	64,8	64,7
14	14,1	22,1	30,7	31,2	31,2
15-27	-	10,5	13,7-19,2	13,9-28,6	13,7-28,9

Tabela 16. Principais correlações dos espectros de RMN 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) dos compostos **7a-e** em $\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3^a .

Composto	$^1\text{Hx}^1\text{H}$ COSY - $^3J_{\text{HH}}$	$^{13}\text{Cx}^1\text{H}$ HSQC - $^1J_{\text{CH}}$	$^{13}\text{Cx}^1\text{H}$ HMBC - $^nJ_{\text{CH}}$
7a, 7d e 7e	H-1 x H-2	C-2 x H-2	C-1 x H-(OMe) ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-2 x H-2	C-3 x H-3	C-4 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-3 x H-3	C-4 x H-4	C-5 x H-1 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-4 x H-5	C-5 x H-5	C-5 x H-6B ($^2J_{\text{C-H}}$)
	H-5 x H-6B	C-6 x H-6A	C-6 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-6A x H-6B	C-6 x H-6B	C-7 x H-10 ($^4J_{\text{C-H}}$)
	H-13 x H-14	C13 x H-13	C-13 x H-14 ($^2J_{\text{C-H}}$)
7b^a e 7c^a	H-1 x H-2	C-2 x H-2	C-1 x H-(OMe) ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-2 x H-2	C-3 x H-3	C-4 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	OH-3 x H-3	C-4 x H-4	C-5 x H-1 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-3 x H-2	C-5 x H-5	C-5 x H-6B ($^2J_{\text{C-H}}$)
	H-4 x H-3	C-6 x H-6A	C-6 x H-7 ($^3J_{\text{C-H}}$)
	H-4 x H-5	C-6 x H-6B	C-7 x H-10 ($^4J_{\text{C-H}}$)
	H-13 x H-14	C13 x H-13	C-13 x H-14 ($^2J_{\text{C-H}}$)

Para os agentes de reticulação **9** e **11**, os sinais de RMN 1D e 2D do grupo acetal da glicose foram encontrados próximos daqueles discutidos anteriormente. As principais diferenças surgiram na integração dos sinais e no δ da região do anel aromático. O espectro do composto **9** apresentou um simpleto em δ 7,49 ppm com integração de 4H, e o composto **11** revelou dois multipletos e um simpleto em δ 7,37 ppm (1H), 7,43 ppm (2H)

e 7,54 ppm (1H), respectivamente. Os sinais da caracterização encontram-se listados nas Tabelas 17 e 18.

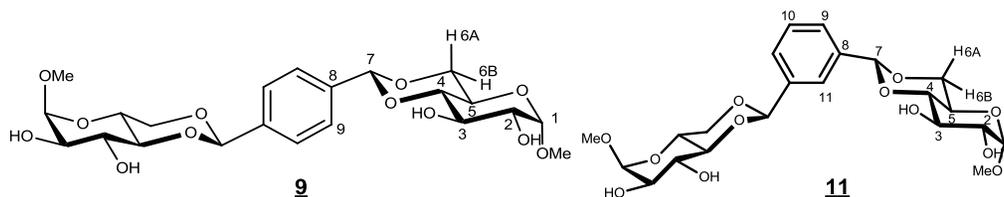


Tabela 17. Dados dos espectros de RMN 1D e 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) do composto **9** em DMSO- d_6 .

C/H	δ_C	$\delta_H - {}^n J_{HH}$ em Hz	${}^1\text{Hx}^1\text{H COSY} - {}^3 J_{HH}$	${}^{13}\text{Cx}^1\text{H HSQC} - {}^1 J_{CH}$	${}^{13}\text{Cx}^1\text{H HMBC} - {}^n J_{CH}$
OMe	55,2	3,32 (s, 6H)	H-1 x H-2	C-1 x H-(OMe)	C-1 x H-(OMe) (${}^3 J_{C-H}$)
1	100,9	4,66 (d, 2H, ${}^3 J_{1-2}$ 3,5)	OH-2 x H-2	C-1 x H-1	C-3 x H-1 (${}^3 J_{C-H}$)
2	72,9	3,43 (m, 2H)	OH-3 x H-3	C-2 x H-2	C-4 x H-3 (${}^3 J_{C-H}$)
3	70,3	3,61 (m, 2H)	H-3 x H-2	C-3 x H-3	C-4 x H-7 (${}^3 J_{C-H}$)
4	81,8	3,43 (m, 2H)	H-3 x H-4	C-4 x H-4	C-4 x H-6 (${}^3 J_{C-H}$)
5	62,8	3,61 (m, 2H)	H-5 x H-6B	C-5 x H-5	C-6 x H-5 (${}^3 J_{C-H}$)
6	68,6	3,73 (t, 2H, ${}^3 J_{6A-5}$ e ${}^2 J_{6A-6B}$ 10) 4,20 (dd, 2H, ${}^3 J_{6B-5}$ 4,2)	H-6A x H-6B	C-6 x H-6A	C-5 x H-1 (${}^3 J_{C-H}$)
7	100,9	5,62 (s, 2H)	-	C-6 x H-6B	C-5 x H-6B (${}^2 J_{C-H}$)
8	138,8	-	-	C-7 x H-7	C-6 x H-7 (${}^3 J_{C-H}$)
9	126,5	7,49 (s, 4H)	-	C-9 x H-9	C-7 x H-10 (${}^4 J_{C-H}$)
2-OH	-	5,02 (d, 2H)	-	-	-
3-OH	-	5,18 (d, 2H)	-	-	-

Tabela 18. Dados dos espectros de RMN 1D e 2D (COSY, HSQC e HMBC) (400 MHz) do composto **11** em DMSO- d_6 .

C/H	δ_C	$\delta_H - {}^3 J_{HH}$ em Hz	${}^1\text{Hx}^1\text{H COSY} - {}^3 J_{HH}$	${}^{13}\text{Cx}^1\text{H HSQC} - {}^1 J_{CH}$	${}^{13}\text{Cx}^1\text{H HMBC} - {}^n J_{CH}$
OMe	54,7	3,33 (s, 6H)	H-1 x H-2	C-1 x H-(OMe)	C-1 x H-(OMe) (${}^3 J_{C-H}$)
1	100,5	4,70 (d, 2H, J_{1-2} 3,6)	OH-2 x H-2	C-1 x H-1	C-3 x H-1 (${}^3 J_{C-H}$)
2	72,2	3,35 (m, 2H)	OH-3 x H-3	C-2 x H-2	C-4 x H-3 (${}^3 J_{C-H}$)
3	69,9	3,58 (m, 2H)	H-3 x H-2	C-3 x H-3	C-4 x H-7 (${}^3 J_{C-H}$)
4	81,4	3,37 (m, 2H)	H-3 x H-4	C-4 x H-4	C-4 x H-6 (${}^3 J_{C-H}$)
5	62,4	3,58 (m, 2H)	H-5 x H-6B	C-5 x H-5	C-6 x H-5 (${}^3 J_{C-H}$)
6	68,2	3,69 (t, 2H, J_{6A-5} e J_{6A-6B} 10) 4,16 (dd, 2H, J_{6B-5} 4,8)	H-6A x H-6B	C-6 x H-6A	C-5 x H-1 (${}^3 J_{C-H}$)
7	100,7	5,6 (s, 2H)	-	C-6 x H-6B	C-5 x H-6B (${}^2 J_{C-H}$)
8	137,7	-	-	C-7 x H-7	C-6 x H-7 (${}^3 J_{C-H}$)
9	127,0	7,43 (m, 2H)	-	C-9 x H-9	C-7 x H-9 (${}^3 J_{C-H}$)
10	127,8	7,37 (m, 1H)	-	C-10 x H-10	C-7 x H-11 (${}^3 J_{C-H}$)
11	124,4	7,54 (m, 1H)	-	C-11 x H-11	C-8 x H-10 (${}^3 J_{C-H}$)
2-OH	-	5,0 (d, 2H)	-	-	-
3-OH	-	5,19 (d, 2H)	-	-	-

CAPÍTULO 3

3.1 – Resultado e discussão – Propriedades físicas macro e microscópicas

3.1.1 – Ensaio de gelificação

O ensaio de gelificação foi realizado com 13 solventes orgânicos em diferentes concentrações ($10\text{-}150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) para as séries **4a-e** e **7a-e**. Inicialmente, a mistura destes compostos com os solventes foi aquecida em um *vial* próximo ao ponto de ebulição do solvente e deixada resfriar lentamente até a temperatura ambiente por pelo menos 1 hora, Figura 13. Em seguida, o frasco foi levemente agitado, invertido, observado e classificado. Quando a solução no *vial* foi imobilizada sem nenhum fluxo após agitação mecânica, ela foi classificada como G, para gel. Outras classificações foram: E para designar quando a solução escoou, E_{sf} escoou com separação de fase, P para precipitado após o resfriamento e I para insolúvel.

Em geral, comparando as duas séries, os derivados *n*-alcoxicarbonílicos (série **7b-e**) apresentaram alguns resultados melhores em termos de gelificação, imobilizando dois solventes a mais do que a outra série: acetona e DMSO. Entre os 10 diferentes compostos de ambas as séries, apenas o composto **7a** foi incapaz de formar gel nas condições estudadas, já o composto **4a** gelificou somente dodecano. Outra diferença notável entre os dois grupos de gelificantes, encontra-se na região de concentração estudada. A série **7b-e** formou gel em vários solventes em uma ampla faixa de concentração. Em certos casos, alguns compostos desta série enrijeceram toda a faixa de concentração estudada, $10\text{-}150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, entradas 2-3.

Em solventes polares apróticos com constante dielétrica intermediária, diclorometano e acetona, todos os compostos foram solúveis na temperatura ambiente, salvo o composto **7e**. Por outro lado, solventes polares próticos, tais como *n*-butanol e *n*-propanol, foram gelificados pelos compostos **4b-e** e **7b-e** e o metanol gelificado por **4d-e** e **7d-e**. Para estes solventes próticos o tempo de gelificação foi maior. Em alguns casos foi necessário um dia de maturação para observar o enrijecimento, sugerindo a existência de competição por ligação hidrogênio entre o gelificante e solvente. Curiosamente, apenas os géis formados pelos LMOGs **4e** e **7e** em solventes polares

próticos, isto é metanol, *n*-propanol e *n*-butanol, ficaram levemente opacos, enquanto todos os demais solventes estudados formaram géis transparentes. A opacidade é um indício de agregados grandes com tamanhos na ordem de grandeza do comprimento de onda do visível.

Surpreendentemente, os compostos **4e** e **7e** apresentaram uma maior habilidade de gelificação em relação aos demais compostos das séries, tanto em solventes apolares quanto em polares e polares próticos. Entre estes, o agente gelificante **7e** foi mais eficiente, gelificando um amplo escopo de solventes e concentrações, enrijecendo dois solventes a mais que o **4e**, acetona e DMSO. Esta característica é pouco comum entre vários gelificantes encontrados na literatura,⁷⁶ cuja habilidade de gelificação se restringe a uma pequena faixa de solventes e/ou concentrações. Os resultados permitem concluir que o aumento da cadeia carbônica em ambas as séries de gelificantes ampliou consideravelmente a habilidade de gelificação. Os dados mostram, que a interação de van der Waals, possivelmente entre a automontagem das estruturas primárias, foi crucial para melhorar a propriedade de gelificação.

Tabela 19. Ensaio de gelificação com os LMOGs (**4a-e**) e (**7a-e**) em diferentes solventes orgânicos.*

Entrada	Solvente	4a	4b	4c	4d	4e	7a	7b	7c	7d	7e
		C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C ₁₆	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C ₁₆
1	<i>n</i> -Heptano	I 10-150	I 10-150	I 10-150	G 10-30	G 10-100	I 10-150	I 10-150	I 10-150	G 10-60	G 10-150
2	Dodecano	G 15	G 15-20	G 15-20	G 10-40	G 10-110	I 10-150	G 15-20	G 10-120	G 10-150	G 10-150
3	<i>p</i> -Xileno	E _{sf} 10-20	G 15-90	G 15-120	G 15-120	G 15-150	P 60-150	G 15-100	G 10-150	G 10-150	G 10-150
4	Tolueno	E _{sf} 20	G 20	G 20-90	G 20-80	G 20-150	I 10-150	G 10-50	G 10-150	G 20-150	G 10-150
5	Benzeno	P 10-20	G 90	G 90-150	G 70-130	G 20-150	I 10-150	G 80-140	G 20-150	G 30-150	G 10-150
6	CCl ₄	I 10-150	I 10-150	G 20-150	G 30-150	G 20-150	I 10-150	I 10-150	G 20-150	G 20-150	G 10-150
7	C ₂ Cl ₄	E _{sf} 30	G 30	G 30-90	G 30-150	G 20-150	I 10-150	G 10-50	G 20-150	G 10-150	G 10-150
8	CH ₂ Cl ₂	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-70	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150
9	Acetona	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	G 40-150
10	1-Butanol	P 30-150	G 120-150	G 110-150	G 100-150	G 30-150	P 60-150	G 110-150	G 80-150	G 80-150	G 30-150
11	1-Propanol	P 30-150	G 120-150	G 110-150	G 100-150	G 20-150	P 60-150	G 110-150	G 110-150	G 80-150	G 20-150
12	Metanol	E 10-150	E 10-150	E 10-150	G 130-150	G 20-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	G 130-150	G 20-150
13	DMSO	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	E 10-150	G 70-150

* Os valores da tabela significam a faixa de concentração encontrada entre 10-150 mmol·L⁻¹ para classificar o comportamento dos agentes gelificantes. G gel, P precipitado, E_{sf} escoo com separação de fase, E escoo, I insolúvel. C_n, *n* é número de carbono.

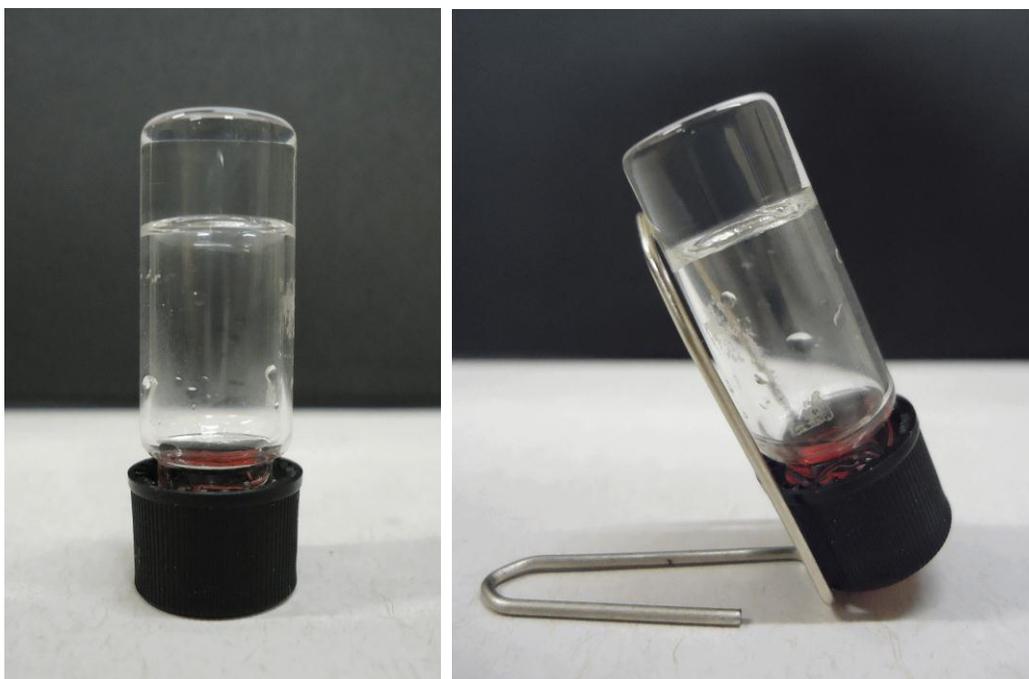


Figura 13. Fotografia do gel (dentro de um *vial*) produzido pelo composto **4e** em *p*-xileno a 30 mmol L⁻¹.

O agente de reticulação **9** foi solúvel apenas em dimetilssulfóxido a quente. Devido a sua baixa solubilidade, o estudo da habilidade de gelificação não foi possível. Já o agente de reticulação **11** foi capaz de gelificar apenas alguns solventes polares, tais como metanol, benzonitrila e nitrobenzeno. Para este último, foram feitos alguns ensaios avaliando a habilidade de reticulação em misturas (seção 3.1.4 deste capítulo).

3.1.2 – Estudos morfológicos das fibras

Para visualizar a morfologia do agregado responsável pela gelificação usou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).⁷⁷ Ela possibilitou estimar a forma e a espessura média das fibras presentes no estado xerogel, que foi obtida nos solventes tetracloroetileno, *p*-xileno e *n*-propanol. As Figuras 14-15 exibem as principais micrografias dos xerogéis formados pelos diferentes LMOGs das séries **4b-e** e **7b-e**. Os solventes foram escolhidos com base nos resultados com outras técnicas, procurando sempre quando possível coincidir o solvente para efeito de comparação dos resultados.

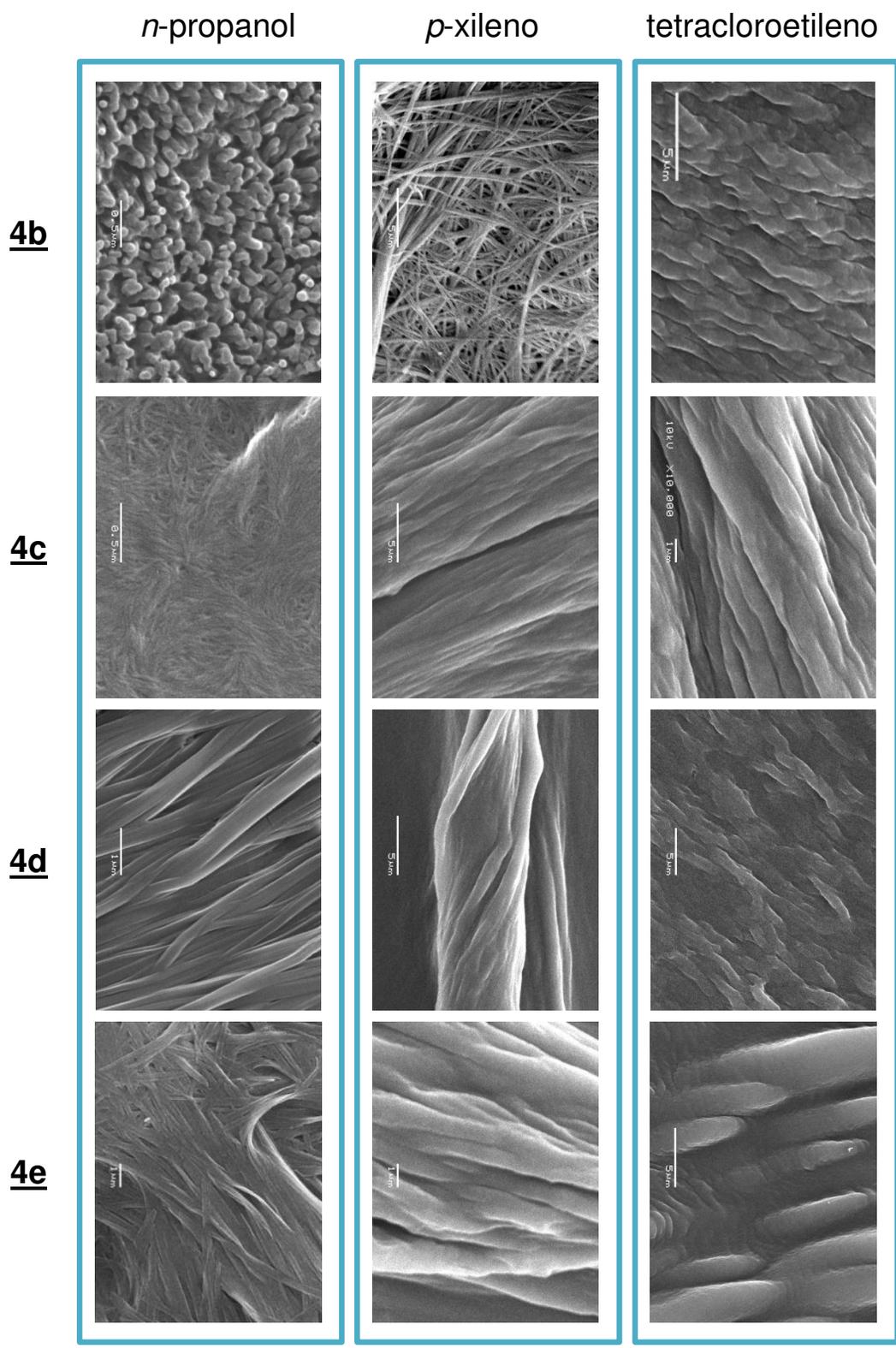


Figura 14. Micrografias dos xerogéis **4b-e** obtidas em tetracloroetileno, *p*-xileno e *n*-propanol. Os géis foram espalhados cuidadosamente sobre o porta-amostra do MEV (cilindros metálicos) e deixado evaporar ao ar na temperatura ambiente por dois dias para produzir o xerogel. O solvente do gel evaporou-se lentamente dentro de uma placa de petri.

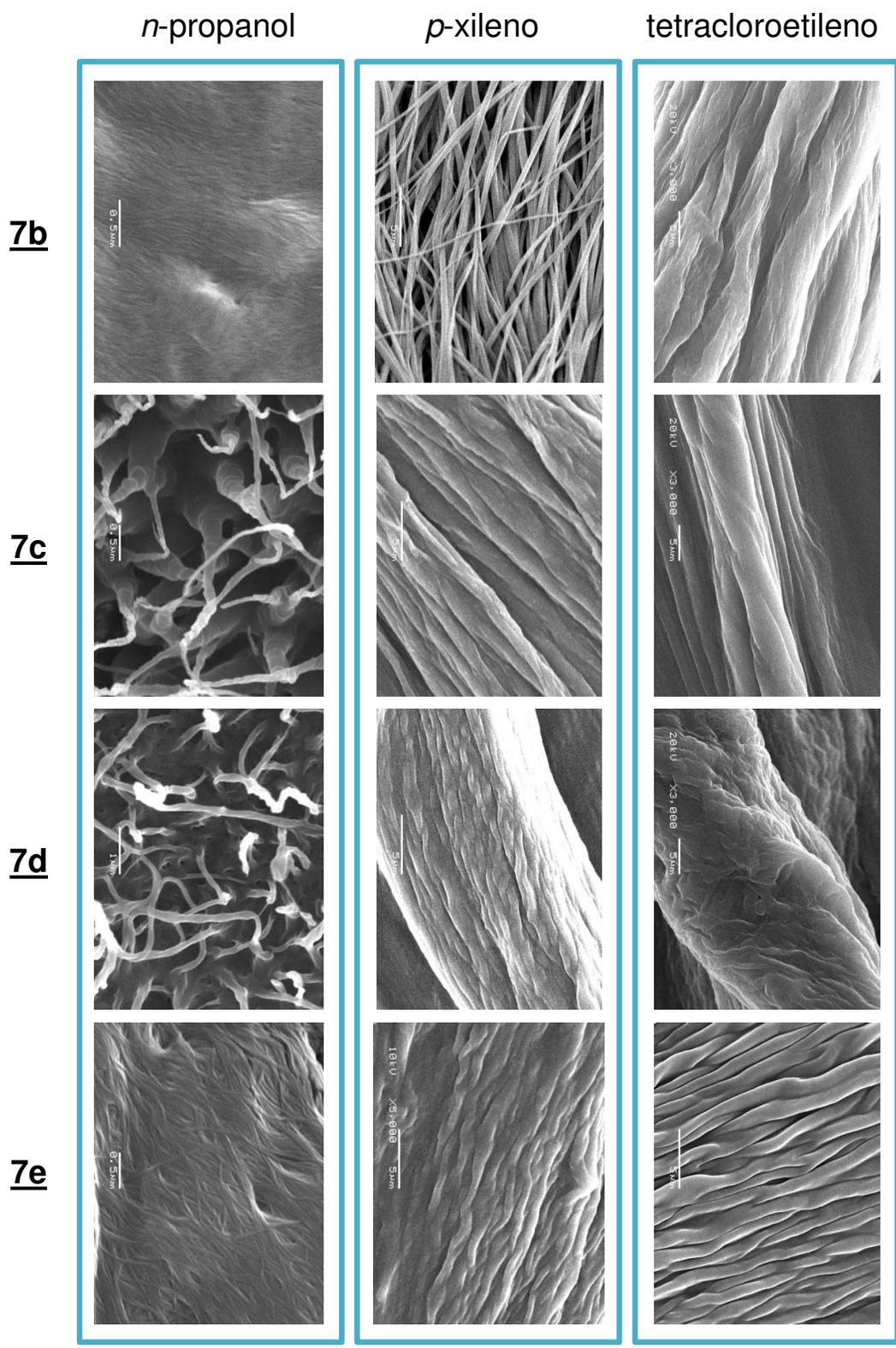


Figura 15. Micrografias dos xerogéis **7b-e** obtidas em tetracloroetileno, *p*-xileno e *n*-propanol. Os géis foram espalhados cuidadosamente sobre o porta-amostra do MEV (cilindros metálicos) e deixado evaporar ao ar na temperatura ambiente por dois dias para produzir o xerogel. O solvente do gel evaporou-se lentamente dentro de uma placa de petri.

Como observado, a morfologia adotada preferencialmente é do tipo cilíndrica e/ou fita. O emaranhado de fibras, SAFIN (rede fibrilar automontada), foi observado em todas as amostras analisadas e alguns exemplos podem ser observados na Figura 16. As imagens revelam que os LMOGs foram capazes de construir fibras alongadas na ordem de centenas de microns, caracterizando um empacotamento unidimensional. Esta forma alongada é atribuída à forte interação direcional, que contribuiu para um processo de crescimento anisotrópico.¹² O entrelaçamento destas fibras resultou na formação da rede fibrilar.

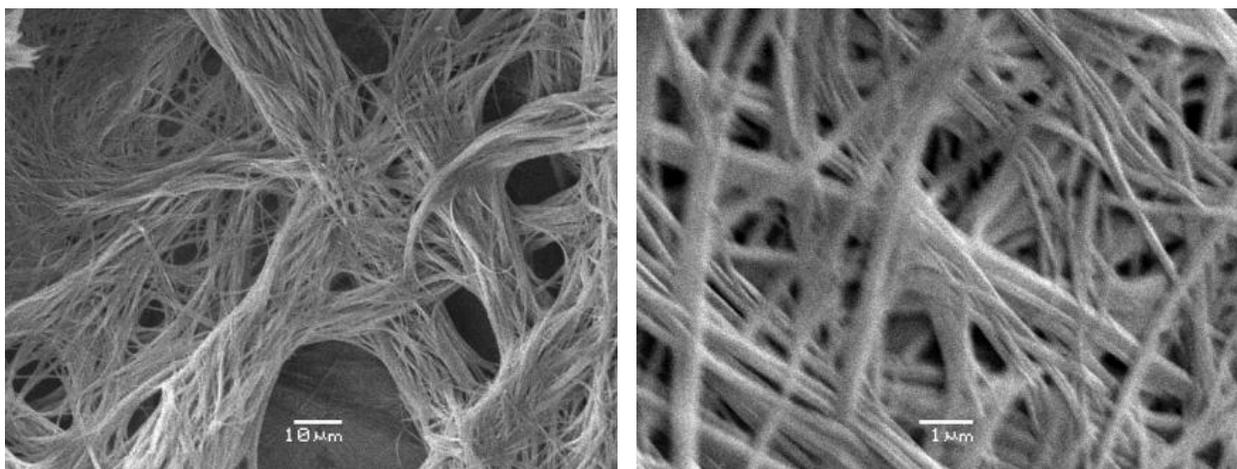


Figura 16. Representação da rede fibrilar automontada, SAFIN, nas escalas de 1 e 10 μm . Xerogel **4b/p-xileno**.

O modo mais compactado de algumas fibras, análogo a um barbante, dificultou a visualização dos detalhes estruturais das nanofibras, fato este que pode ser decorrente da característica unidirecional presente na maioria destes agregados. O crescimento em uma direção preferencial, de forma não entrelaçado, facilita o empacotamento secundário. Acredita-se que esta aglutinação ocorra durante a formação do xerogel, prejudicando a resolução das fibras com menores diâmetros. A Figura 17 ilustra bem este fato. Somente com um aumento de 5 mil vezes foi possível observar fibras com diâmetros próximo a 2 μm (A). Exclusivamente para esta amostra pôde-se resolver a mesma imagem com 70 mil vezes de aumento, permitindo a observação de nanofibras de aproximadamente 40 nm (C). As Figuras 17 D e E mostram outras imagens de fibras finas.

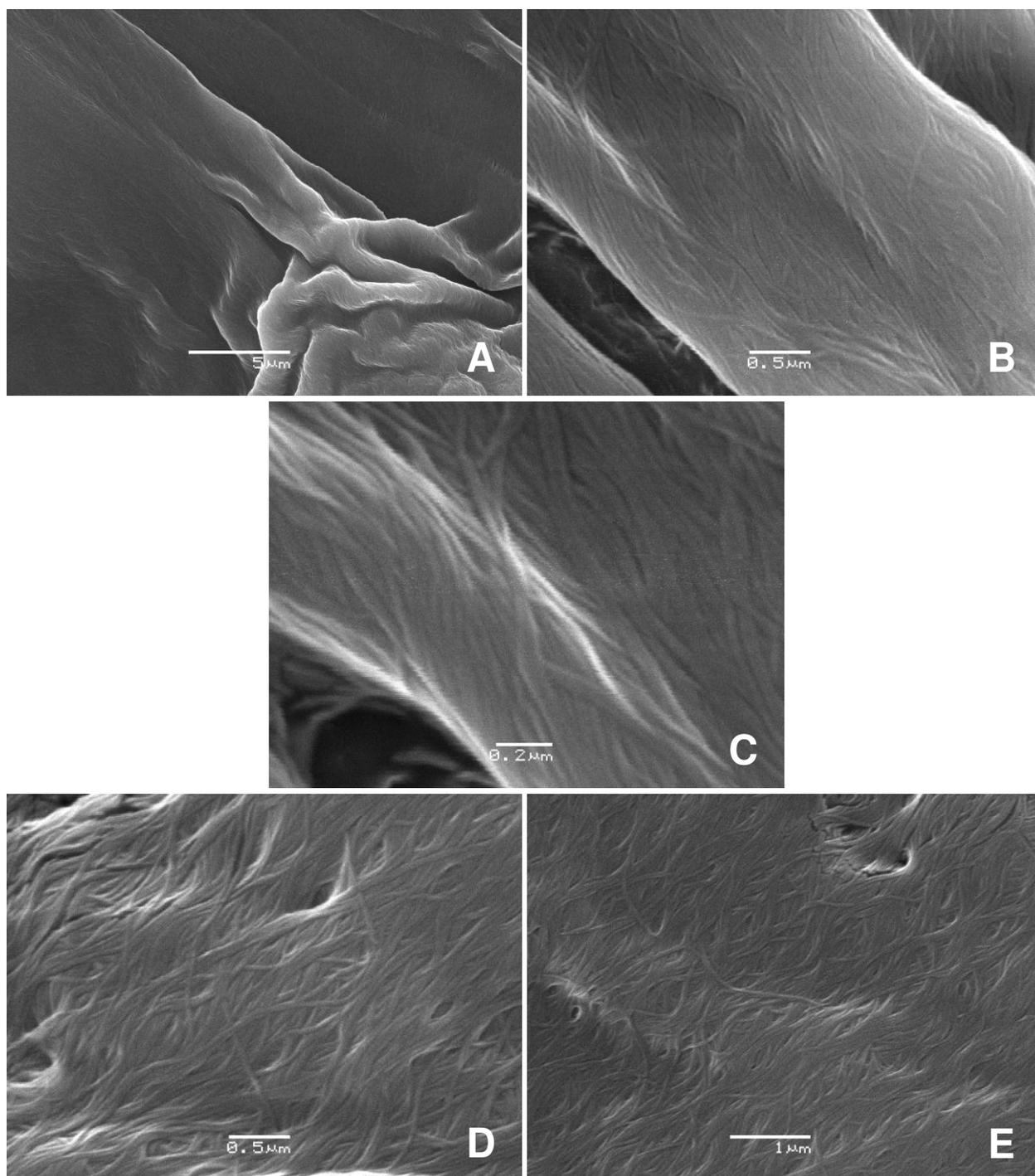


Figura 17. Micrografia do xerogel 7e/*n*-propanol com aumento de 5 (A), 30 (B), 70 (C), 30 (D) e 20 (E) mil vezes.

A partir da análise das imagens obtidas na resolução alcançada com a MEV, as fibras dos xerogéis revelaram uma faixa de diâmetro médio de 1-2 μm em tetracloretileno, 0,1-2 μm em *p*-xileno e 0,04-0,2 μm em *n*-propanol. O aumento da polaridade do solvente favoreceu a formação de fibras com menores diâmetros,

provavelmente devido à maior solubilidade dos gelificantes. Para o gelificante **7e**, o efeito da mudança de polaridade de tetracloroetileno para *p*-xileno não foi significativo, porém em *n*-propanol seu diâmetro fibrilar sofreu uma redução considerável, de aproximadamente 1 µm em tetracloroetileno e *p*-xileno para 0,04 µm em *n*-propanol.

O diâmetro médio tende a ser maior com o aumento da cadeia carbônica (R) para ambas as séries em tetracloroetileno e *p*-xileno. Isto sugere que a aglutinação da estrutura fibrosa secundária é favorecida pelo aumento da cadeia carbônica, provavelmente por interação de van der Waals. Todavia, não é possível fazer uma correlação precisa e direta da influência do comprimento da cadeia carbônica com os diâmetros fibrilares somente com a MEV, visto que a resolução adquirida com a técnica não permite obter detalhes do tamanho real das fibras.

3.1.3 – Estabilidade térmica dos organogéis das séries **4b-e e **7b-e****

As principais variáveis que afetaram a estabilidade térmica do gel supramolecular foram a estrutura do LMOG, a natureza do solvente e a concentração. Com o intuito de estudá-las, foram determinadas as temperaturas de transição de fase sol-gel (T_{gel} , temperatura de transição solução↔gel) dos LMOGs em diferentes solventes e concentrações com a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O experimento foi realizado sob resfriamento lento, a 2º/min, com uma isoterma de 5 min, varrendo de 80 a 30 °C em tetracloroetileno e *p*-xileno, e 120 a 60 Cº em dodecano. A T_{gel} é comumente atribuída à temperatura inicial para a formação da rede fibrilar automontada (SAFIN), que resulta no enrijecimento do meio.⁷⁸

Na Figura 18, são exibidas as variações na temperatura T_{gel} obtidas para as duas séries de LMOGs **4b-e** e **7b-e** em diferentes concentrações nos solventes tetracloroetileno, *p*-xileno e dodecano.

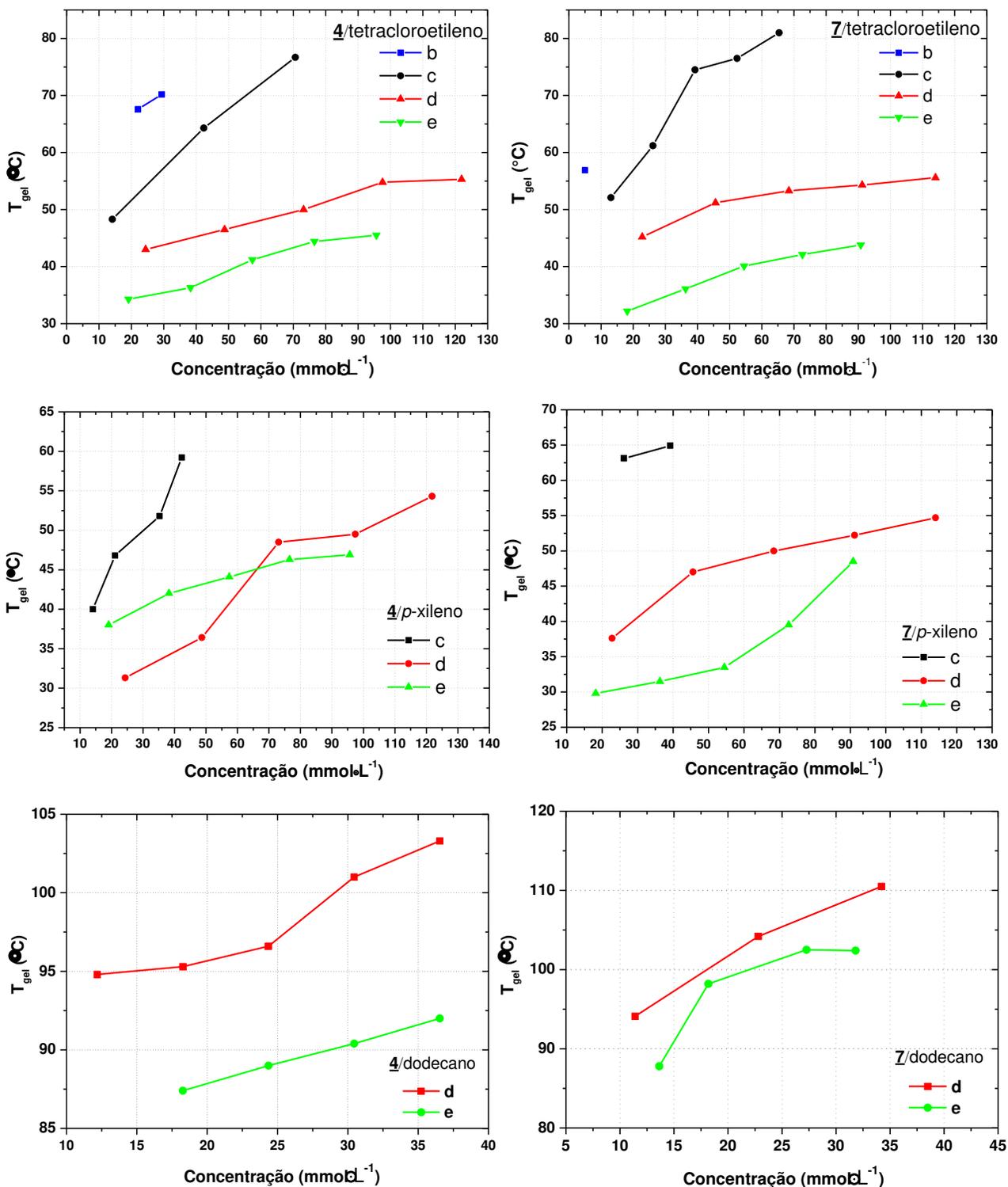


Figura 18. Variação da temperatura de transição de fase sol-gel (T_{gel}) determinada a partir da DSC para os géis formados pelos LMOGs **4b-e** e **7b-e** em tetracloretileno, *p*-xileno e dodecano para diferentes concentrações molares.

De modo geral, foi observado que a T_{gel} aumenta com a concentração molar e diminui com o tamanho da cadeia carbônica nos solventes estudados. Curiosamente, tal comportamento está em consonância com a temperatura de fusão determinada para os compostos sólidos. O agente gelificante com o menor grupamento alquila possui maior ponto de fusão (P.F.: (± 1) **4b** 146 °C, **4c** 141 °C, **4d** 137 °C, **4e** 130 °C, **7b** 148 °C, **7c** 146 °C, **7d** 138 °C, **7e** 132 °C).

A habilidade de gelificação e a temperatura de transição T_{gel} não apresentaram uma relação proporcional. Apesar dos LMOGs com maior substituinte alquila serem mais aptos à imobilização dos solventes, como visto no ensaio de gelificação, foram os LMOGs com substituinte de menor cadeia que apresentaram maior T_{gel} . Os resultados mostram que as interações de van der Waals representam um importante papel para a formação do gel. Ela contribuiu para maior agregação e possivelmente para o alongamento das nanofibras, que por sua vez, elevou o poder de enrijecimento. Todavia, é possível que o maior comprimento da cadeia carbônica esteja dificultando uma interação mais forte entre os monômeros e/ou fibras, reduzindo sua T_{gel} . É plausível que os LMOGs com substituinte alquila menor sofram um empacotamento molecular mais ordenado durante o processo de automontagem do que aqueles com maior cadeia carbônica. Os dados estão coerentes com a observação microscópica, na qual foi evidenciado que o LMOG de menor cadeia carbônica possui uma tendência para formar fibras mais compactas com arranjos mais regulares, (A, em Figura 19) do que um LMOG com maior cadeia carbônica (B, em Figura 19). É importante destacar que é a ligação hidrogênio a força motriz da automontagem e sustentabilidade da fibra. Os resultados sugerem que o aumento da cadeia carbônica não eleva a força de interação gelificante-gelificante de modo cooperativo, mas aumenta a capacidade dos monômeros de se agregarem prevenindo o empacotamento cristalino.

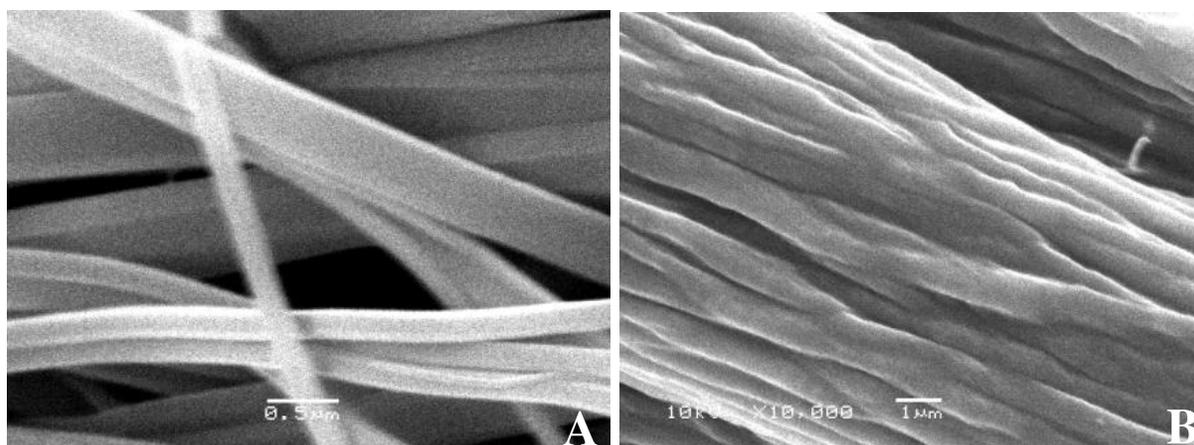


Figura 19. Micrografia do xerogel formado pelo LMOG **7b** (A, R = 3C) e **7e** (B, R = 16C) em *p*-xileno. A figura ilustra o aspecto mais regular na forma de bastões do LMOG de menor cadeia carbônica.

A Figura 20 exhibe alguns dos termogramas obtidos com o DSC em diferentes concentrações e solventes. Os demais termogramas encontram-se no apêndice (Figuras 244-245). De maneira semelhante ao que foi observado nas curvas de DSC dos géis formado pelo LMOG **7e**, Figura 20, todos os géis estudados apresentam um típico sinal exotérmico com fluxo de calor positivo, correspondendo ao ponto de gelificação na transição de fase sol-gel. A forma ligeiramente aguda do sinal exotérmico é atribuída a uma transição de primeira ordem.⁷⁹ Este tipo de mudança de fase indica que todos os LMOGs sofrem uma transição semelhante durante a formação do gel, que é característica de fibras sólidas ou pseudocristalinas. Na transição de segunda ordem um sinal mais amortecido é produzido no DSC durante a formação do gel, o qual muitas vezes é difícil de ser observado e caracterizado.⁴⁵

Ciclos de aquecimento e resfriamento foram realizados sem nenhuma perda da habilidade de gelificação ou modificação na temperatura de transição sol-gel, Figura 21. O resultado mostra que os organogéis estudados são termorreversíveis e que a história térmica pode ser facilmente apagada acima da T_{gel} . O efeito da histerese observado nos termogramas é comum em amostras de organogéis.

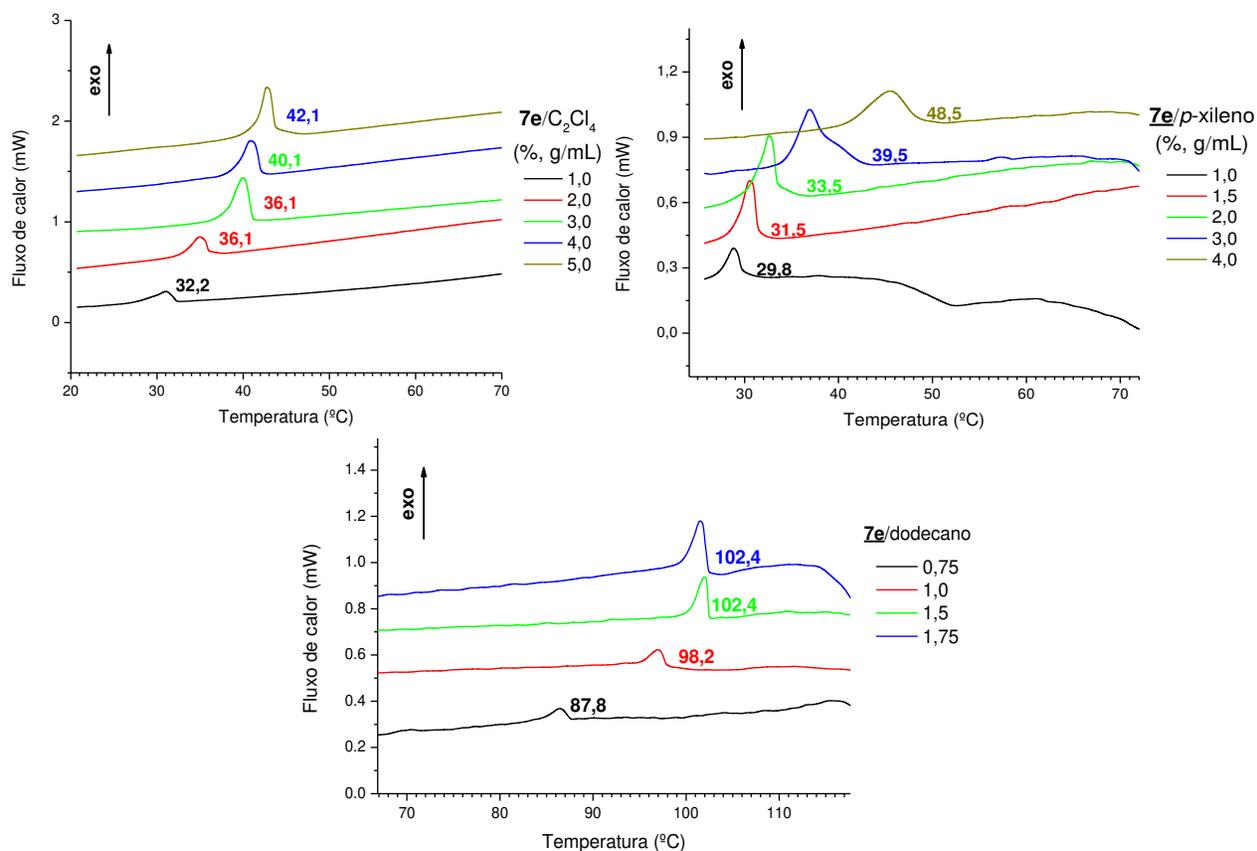


Figura 20. Termogramas de DSC do gel formado pelo LMOG **7e** em tetracloretoetileno, *p*-xileno e dodecano em diferentes concentrações (% g/mL). As concentrações molares correspondentes em ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) são: 0,75 (13,6), 1,0 (18,2), 1,5 (27,3), 1,75 (31,8), 2,0 (36,4), 3,0 (54,5), 4,0 (72,7), 5,0 (90,9). As temperaturas de transição sol-gel sob resfriamento estão indicadas sobre cada curva de DSC.

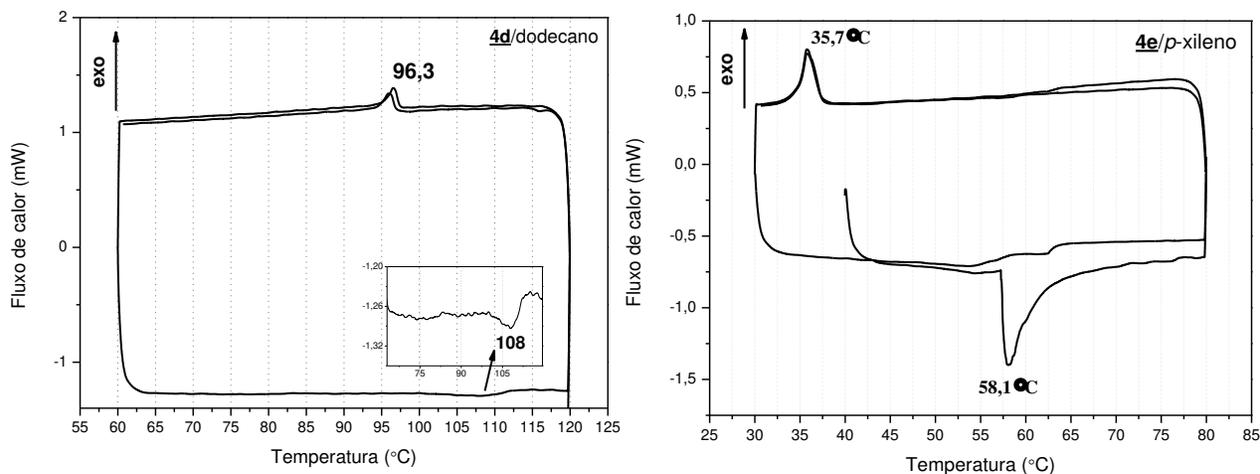


Figura 21. Ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras de géis formados pelos LMOGs **4d** e **4e** em dodecano e *p*-xileno, respectivamente. A concentração utilizada foi $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A parte ampliada refere-se ao sinal endotérmico durante o aquecimento do gel **4d**/dodecano.

3.1.4 – Avaliando a estabilidade térmica da mistura de LMOGs

A formação de géis supramoleculares mediada pela mistura de dois compostos gelificantes tem sido foco de alguns estudos, tais como a mistura de LMOGs com substituintes ricos e pobres em elétrons e a mistura de LMOGs enantioméricos. A interação doador-aceptor entre gelificantes foi relatada pela primeira vez por Maitra e colaboradores (1999).⁸⁰ Os autores conseguiram aumentar a habilidade de gelificação utilizando LMOGs com diferentes grupos que alteram a densidade eletrônica na região aromática, carbamatos e ésteres. Por outro lado, embora a obtenção de um gel racêmico tenha sido alcançada com êxito em alguns trabalhos, sua habilidade de gelificação tem sido reduzida.⁸¹

Nesta tese, foi investigado o comportamento térmico da mistura de um gelificante de cada série (**4** + **7**) e da mistura do agente de reticulação com um LMOG (**7** + **11**). O objetivo foi tentar aumentar a estabilidade térmica frente ao gel formado por um LMOG, tanto por interação doador-aceptor entre os grupos aromáticos, quanto pela criação de pontos de reticulação dentro das nanofibras.

As duas séries de LMOGs se diferenciam estruturalmente na posição *para* do anel aromático, onde os substituintes nas séries **4b-e** (grupo éter) e **7b-e** (grupo éster) doam e removem densidade eletrônica no anel aromático, respectivamente. Deste modo, acredita-se que a interação doador-aceptor entre os LMOGs com diferentes substituintes (R) pode cooperar para automontagem dos LMOGs, fortalecendo a interação gelificante-gelificante e assim aumentando a temperatura da transição sol-gel.

A ideia de utilizar um agente de reticulação supramolecular não é comum em estudos sobre gelificantes de baixo peso molecular. A estratégia visa criar sítios propensos a sofrerem ramificações dentro da estrutura primária da nanofibra. Desde modo, a rede tridimensional fibrilar poderia adquirir uma arquitetura mais entrelaçada, com maior poder de aprisionamento das moléculas do solvente, Figura 22.

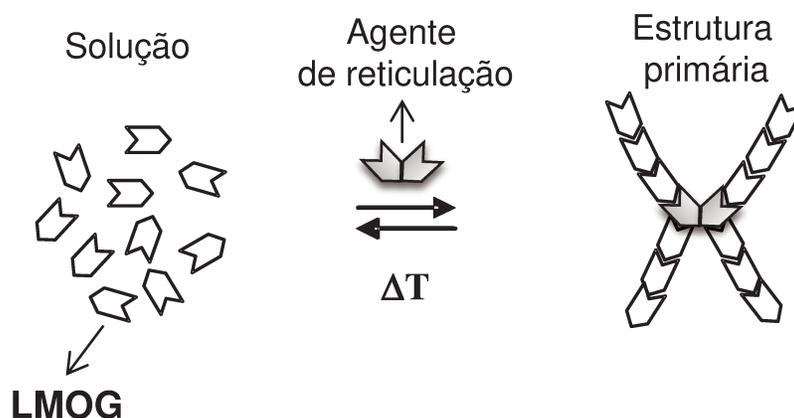


Figura 22. Modelo representativo de uma automontagem com um agente de reticulação. Ramificação da estrutura primária da fibra.

Inicialmente, foram investigados os géis formados pelas misturas (A+B) (**4c** + **7c**), (**4d** + **7d**) e (**4e** + **7e**) em *p*-xileno, na proporção estequiométrica 1:1 de LMOG. Os resultados revelaram que a mistura de LMOGs (A+B) infelizmente diminuiu a estabilidade térmica, uma vez que a T_{gel} encontrada para a mistura foi menor do que aquela observada no gel formado por apenas um LMOG, em todos os casos, Figura 23. Provavelmente a mistura tenha inibido a formação de nanofibras mais longas, com maior “eficiência” de imobilização.²² Este resultado nos mostra que a interação aceptor-doador não é favorecida para os LMOGs estudados.

A avaliação do efeito do agente de reticulação **11** (D), na estabilidade térmica dos géis formados por um componente, foi realizada em três experimentos. A mistura foi feita variando-se a porcentagem molar do composto **11** em relação à molaridade dos LMOGs **7d-e** (B) empregada para formar o gel. As curvas da T_{gel} dos géis formados pela mistura e pelo LMOG individualmente foram plotadas no mesmo gráfico para fins comparativos, Figura 24.

Os dois primeiros experimentos foram feitos em *p*-xileno. No entanto, o composto **11** não foi solúvel neste solvente, mesmo em quantidades molares muito baixas. Deste modo, optou-se por solubilizá-lo separadamente em *n*-propanol e 1,2-diclorobenzeno e em seguida adicioná-lo à solução do LMOG **7d**. Adicionou-se sempre um volume fixo da solução do composto **11**, variando-se apenas sua concentração, Figura 24, Gráficos 1 e 2 (mistura de B + D). No terceiro experimento a mistura dos compostos [**4e** + **11** (A + D)] foi realizada em apenas um solvente, benzonitrila, Gráfico 3. Infelizmente, os resultados dos

três ensaios mostraram que o composto **11** não atuou como um agente de reticulação, pois a T_{gel} da mistura foi menor do que a do gel formado por um componente. Entretanto, o composto **11** se comportou como um bom agente gelificante em solventes polares, tais como nitrobenzeno, metanol e benzonitrila. Neste último solvente o gel formado pelo composto **11** apresentou uma alta estabilidade térmica ($T_{gel} = 60^{\circ}$), característica incomum para LMOGs em solventes polares. Tal propriedade torna-o possível candidato a LMOG para novos estudos em solventes polares.

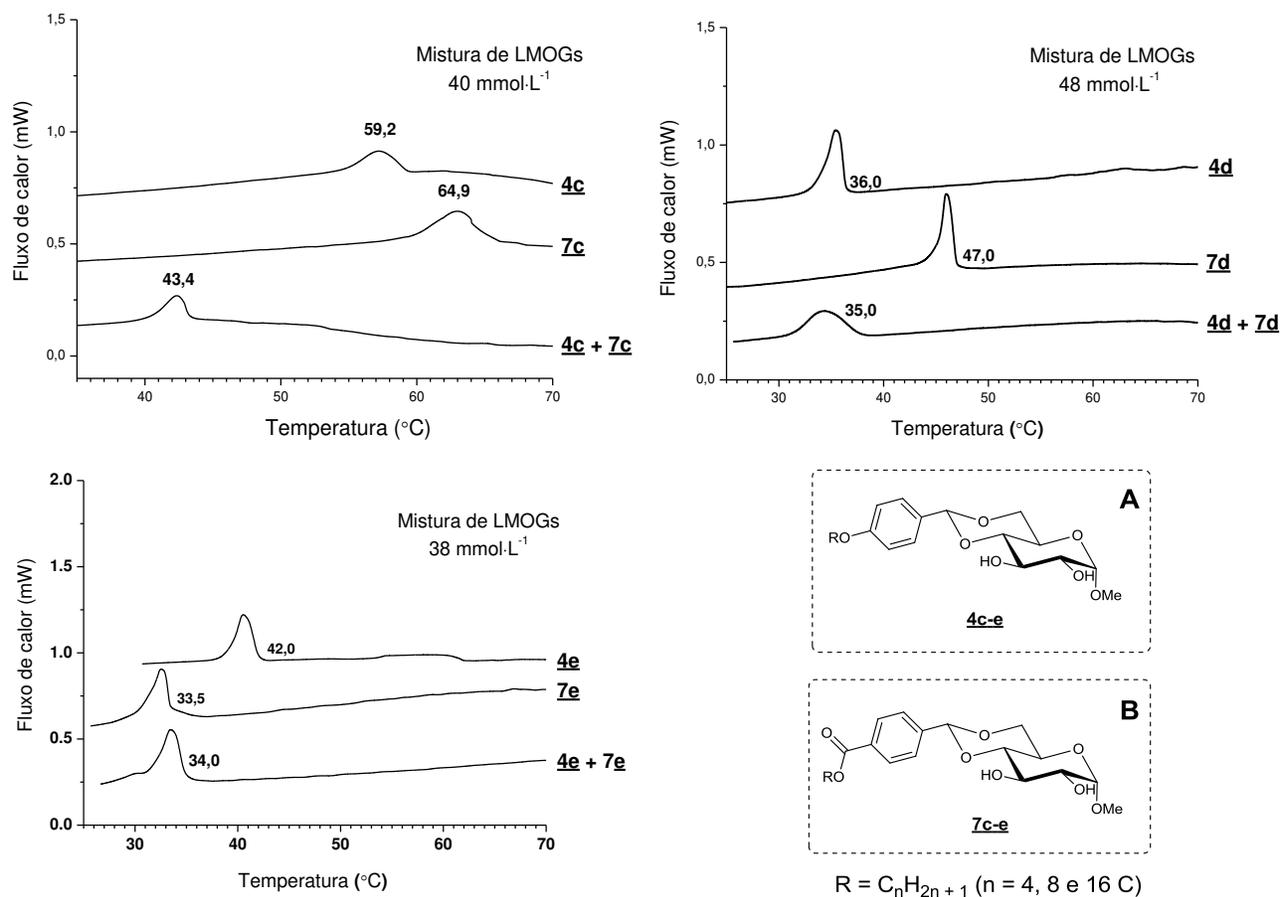


Figura 23. Termogramas de DSC dos géis formados pelas misturas de A com B. (**4c** + **7c**), (**4d** + **7d**), (**4d** + **7d**) em *p*-xileno, nas respectivas concentrações 40, 48 e 38 mmol·L⁻¹. A mistura foi preparada na proporção estequiométrica 1:1. As estruturas das séries **4c-e** e **7c-e** estão representadas como A e B.

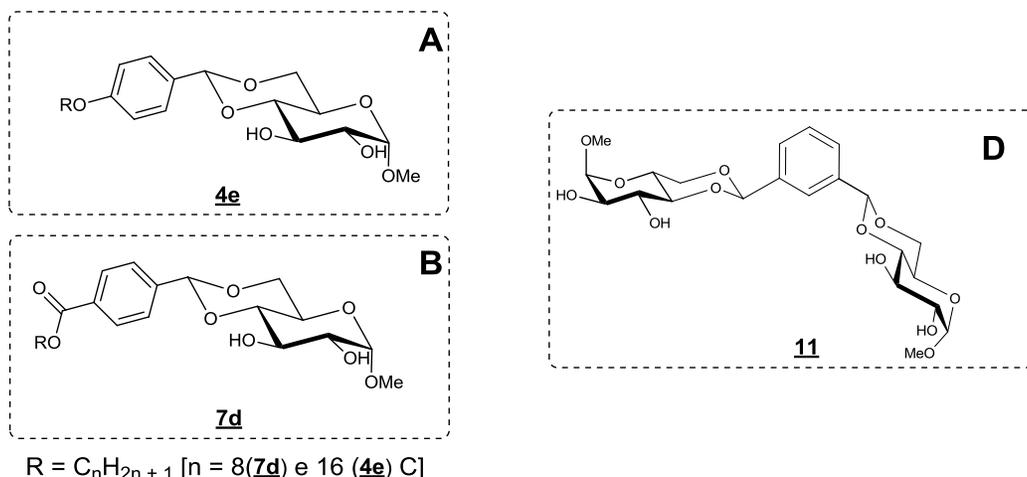
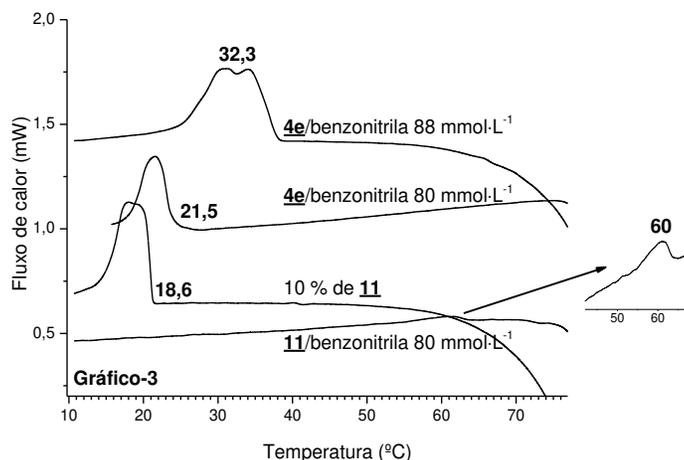
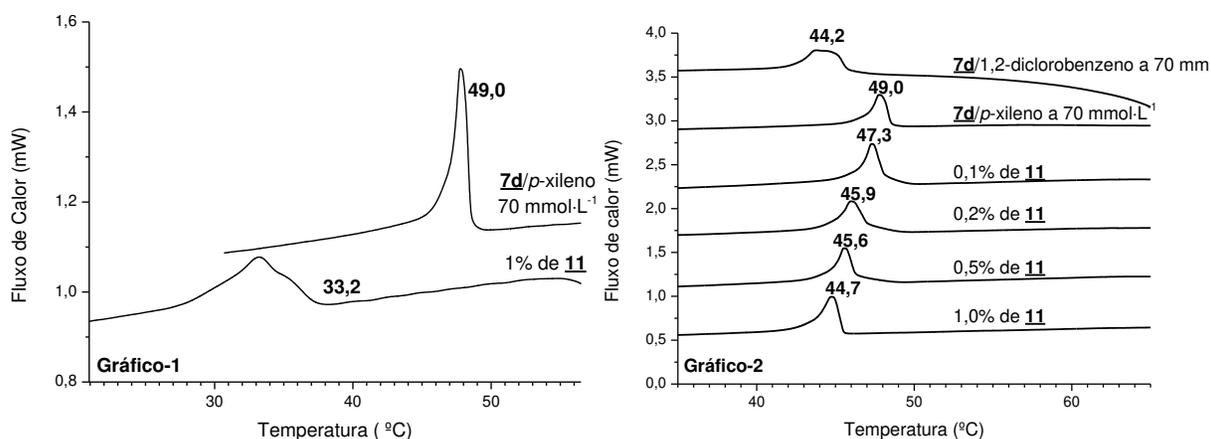


Figura 24. Termogramas de DSC dos géis formados pela mistura de B com D. Gráfico-1: **7d** + 1,0% em mol de **11** (70 μmol de **7d** em 950 μL de *p*-xileno + 0,7 μmol de **11** em 50 μL de *n*-propanol). Gráfico-2: As porcentagens em mol (0,1, 0,2, 0,5 e 1,0%) de **11** também foram preparadas dentro de um volume fixo de 50 μL de 1,2-diclorobenzeno. Além da T_{gel} em diferentes porcentagens, mediu-se a T_{gel} do gel **7d** em 1,2-diclorobenzeno a 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Gráfico-3: Mistura dos compostos **4e** + **11** em benzonitrila. A curva ampliada representa a T_{gel} do agente de reticulação a 80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

CAPÍTULO 4

4.1 – Resultados e discussão – Propriedades físicas no nível molecular

4.1.1 – Espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura

Usou-se infravermelho acoplado a um sistema térmico para investigar o tipo de interação intermolecular envolvida entre as unidades gelificantes durante a formação da estrutura primária do gel, quando as primeiras fibras são construídas.⁸² Para os LMOGs baseados em monossacarídeos, a técnica de IV-TF tem sido empregada para sondar a participação da ligação hidrogênio entre os monômeros gelificantes, comparando os espectros do xerogel e o da solução com o do gel. Poucos trabalhos sobre agentes gelificantes têm acompanhado a evolução térmica do gel com IV-TF.^{83,71}

Nesta tese os espectros foram registrados em diferentes temperaturas, avaliando-se a evolução térmica durante a transição sol-gel. Para este estudo, foram escolhidos dois solventes, tetracloroetileno e *p*-xileno em uma concentração fixa de 20 mmol·L⁻¹.

A evolução térmica durante a gelificação do solvente tetracloroetileno, promovida pelos LMOGs **4b-e** e **7b-e**, foi acompanhada variando-se a temperatura de 100 a 30 °C. A Figura 25 exibe o perfil das bandas de absorção obtidas para o LMOG **4b** neste solvente, na região de 3100-3700 cm⁻¹. Para melhor visualização, os espectros de absorção dos LMOGs **4b-e** e **7b-e** foram plotados em gráficos 3D, Figura 26. Em temperaturas elevadas, acima de 80 °C), foram evidenciados duas bandas de alta frequência 3574 e 3600 cm⁻¹, que foram atribuídas aos estiramentos dos grupos de hidroxilas livres. Nesta temperatura há apenas a fase sol. Observou-se que à medida que a temperatura se reduz de 100 a 30 °C, os sinais próximos a 3600 cm⁻¹ tendem a se alargar e deslocar para menores números de onda. Este deslocamento revela a participação dos monômeros nas ligações hidrogênio intermolecular durante a automontagem para formação da estrutura primária.

Um dado interessante foi observado na região característica de hidroxilas livre para ambas as séries **4b-e** e **7b-e**. Durante a formação do gel com a diminuição da temperatura, as intensidades dos sinais de hidroxila livre em 3608 e 3574 cm⁻¹ dos

gelificantes **7b-e** são reduzidas gradativamente e os sinais são completamente deslocados para menores energias. Entretanto, para série **4b-e**, apenas um sinal de hidroxila livre em 3608 cm^{-1} se desloca, permanecendo o sinal 3574 cm^{-1} praticamente constante durante a formação do gel. O comportamento sugere que a automontagem supramolecular desta série de LMOG se dá preferencialmente por apenas uma hidroxila. Por outro lado, para a série **7b-e** as duas hidroxilas estão envolvidas no processo de automontagem na construção da estrutura primária supramolecular. O mesmo comportamento foi observado nos espectros das duas séries de gelificantes em *p*-xileno, com exceção do LMOG **4b**, onde os sinais se deslocaram da mesma forma que para os compostos da série **7b-e**, Figura 27.

O estudo de automontagem com IV-TF também foi realizado variando-se a concentração dos LMOGs **4b** e **7b** em tetracloroetileno, de 1, 5 e 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O mesmo efeito provocado pela temperatura nas duas séries de LMOGs (**4b-e** e **7b-e**) foi observado com a variação da concentração. Em concentração baixa ($1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) dos LMOGs **4b** e **7b**, apenas os dois sinais de hidroxilas livres (3608 e 3574 cm^{-1}) foram observados. À medida que a concentração aumenta para 5 e 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ os monômeros se agregam e provocam o mesmo deslocamento para menores números de onda (Figura 247, Apêndice).

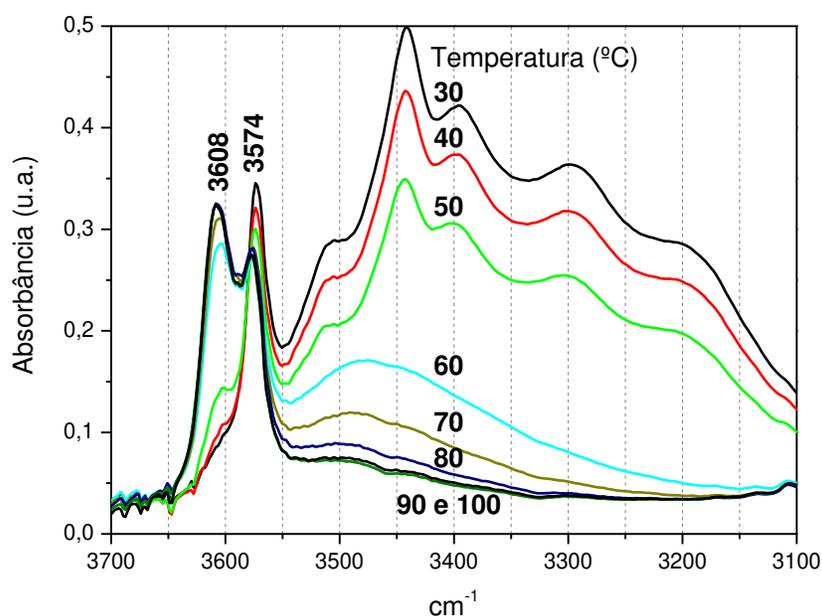


Figura 25. Espectro de absorvância no infravermelho com variação de temperatura (100 à 30 °C) do gel **4b** em tetracloroetileno. Acima de 80 °C há apenas a fase sol, onde os gelificantes estão completamente desagregados em seus monômeros. Abaixo de 80 °C a banda de estiramento próxima a 3500 cm^{-1} começa a surgir, acompanhada da redução da banda de OH livre (3608 cm^{-1}), e atinge seu máximo em 30 °C.

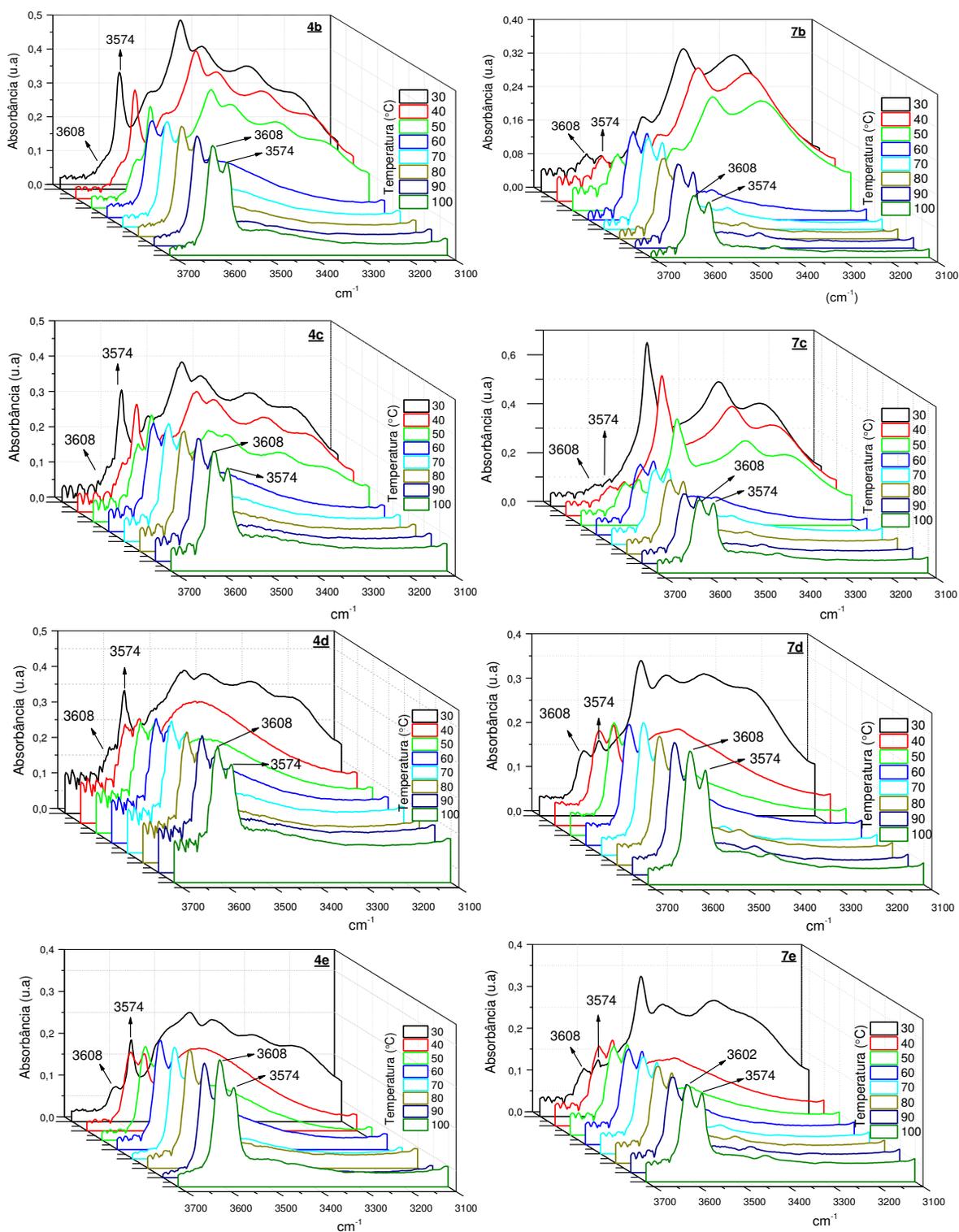


Figura 26. Espectro de absorvância no infravermelho com variação de temperatura (100 a 30 °C) dos géis formados pelos LMOGs **4b-e** (à esquerda) e **7b-e** (à direita) em tetracloretoileno. Os sinais de hidroxilas livres a 100 °C foram monitorados durante a evolução térmica. As bandas de estiramentos vibracionais 3608 e 3574 cm^{-1} referem-se às duas hidroxilas dos LMOGs.

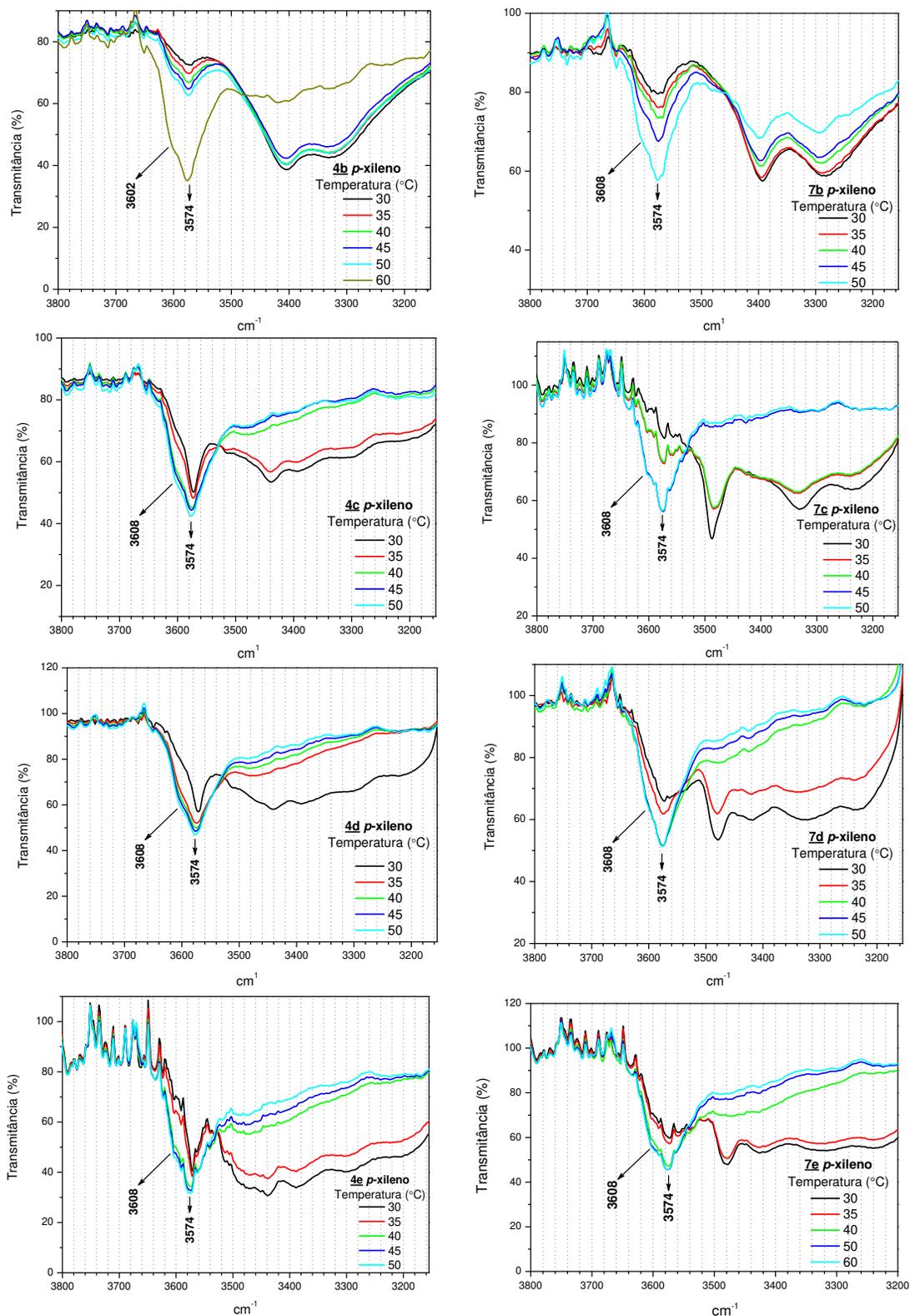


Figura 27. Evolução térmica no IV-TF (60 à 30 °C) dos géis formados pelos LMOGs **4b-e** (à esquerda) e **7b-e** (à direita) em *p*-xileno. Os sinais de hidroxilas livres a 50 °C estão coalescidos. O sinal 3608 cm^{-1} surge na solução aquecida em forma de um ombro.

Em uma análise semiquantitativa, a deconvolução^[2] dos sinais de hidroxila livre e associada mostrou que a área relativa do sinal de estiramento 3574 cm⁻¹ (2) dos LMOGs **4b-e** permanece aproximadamente constante ao longo do resfriamento (100 a 30 °C), com o valor de integração próximo a 3 u.a, Tabela 20. Por outro lado, as áreas relativas dos dois sinais (1 e 2) de hidroxila livre da série **7b-e** reduzem aproximadamente a zero quando o meio é enrijecido. As observações indicam que a série **4b-e** sofre um processo de automontagem diferente da série **7b-e**, com a principal diferença na ligação hidrogênio promovida predominantemente por uma das hidroxilas na série **4b-e**.

Tabela 20. Comparação das áreas relativas dos sinais deconvoluídos do grupo OH livre. As áreas referem-se aos sinais 3608 (1) e 3574 (2) cm⁻¹ dos espectros de IV-TF com variação de temperatura dos LMOGs das séries **4b-e** e **7b-e**. (Figura 28 e Figuras 248-254, Apêndice).

LMOGs	Temperatura (°C)									
	100		60		50		40		30	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
4b	9,8	3,4	7,4	3,1	2,7	3,4	1,2	3,8	0,7	4,4
4c	10,0	2,6	7,5	3,2	3,7	3,2	1,3	3,3	0	3,2
4d	9,7	2,8	6,7	3,2	5,0	3,1	3,0	2,7	0,6	2,8
4e	9,0	3,0	7,0	2,5	6,1	2,4	4,2	2,2	2,6	2,4
7b	4,6	2,3	5,8	2,6	1,5	0,9	0	0	0	0
7c	9,6	3,2	7,7	2,8	2,1	1,0	0	0	0	0
7d	9,0	4,0	7,4	2,6	6,5	2,6	4,8	2,7	1,6	1,2
7e	6,8	3,1	6,4	2,5	4,9	2,5	3,4	2,2	0	0

A mistura dos gelificantes também foi analisada. Avaliou-se a participação das duas hidroxilas (OH-2 e OH-3) durante a gelificação, quando dois LMOGs de cada série foram misturados. O resultado do IV-TF do gel (**4b** + **7b**) em C₂Cl₄ mostrou um perfil de bandas similar ao dos espectros da série **4b-e**, Figura 29. Este comportamento sugere que os componentes da mistura estejam se agregando de modo independente, não contribuindo na otimização das propriedades de gelificação, uma vez que o esperado era

^[2] A deconvolução foi realizada no programa Origin8.5. O λ_{\max} de cada banda de estiramento escolhido, assim como os parâmetros de deconvolução, foram sempre os mesmos para os diferentes espectros dos LMOGs.

um perfil de bandas análogo à série **7b-e**, com o envolvimento das duas hidroxilas que levam a formação da estrutura primária.

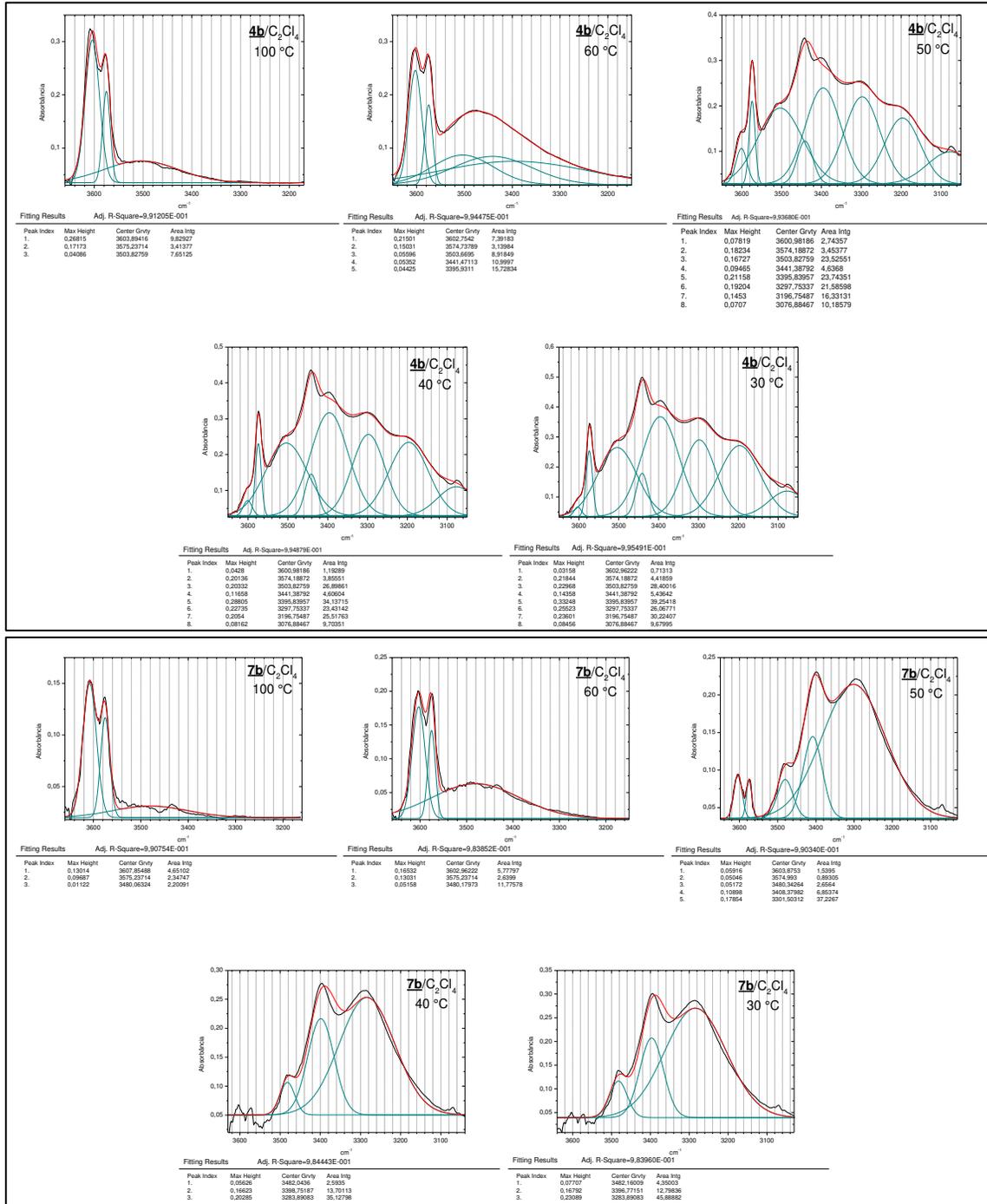


Figura 28. Deconvolução dos espectros de absorvância no IV-TF dos géis formados pelos LMOGs **4b** (acima) e **7b** (abaixo) em tetracloretoelileno. As bandas que compõem os sinais originais dos espectros foram separadas por deconvolução mantendo-se sempre o mesmo centro de gravidade escolhido (número de onda identificado em cada ombro do espectro original). As áreas relativas para cada sinal deconvoluido encontram-se abaixo dos espectros em ordem numérica, assim como os sinais escolhidos.

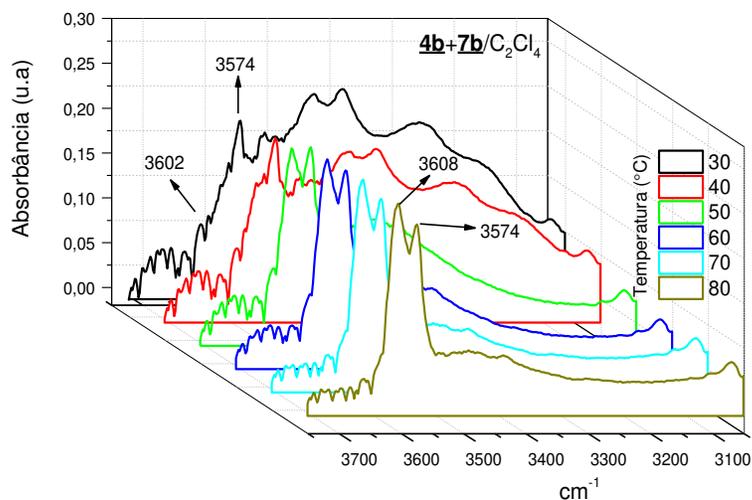


Figura 29. Espectro de absorvância no infravermelho com variação de temperatura (80 à 30 °C) do gel formado pela mistura dos LMOGs **4b** e **7b** em C_2Cl_4 . As bandas de estiramentos vibracionais 3608 e 3574 cm^{-1} referem-se às duas hidroxilas dos LMOGs.

O estudo com IV-TF variando-se a temperatura mostrou que a principal força de coesão responsável pela automontagem molecular na formação da estrutura primária é a ligação hidrogênio. Este fato foi bem evidenciado para ambas as séries de compostos, **4b-e** e **7b-e**, em solvente apolar e ligeiramente polar aprótico. Uma interessante peculiaridade foi observada na série **4b-e**, na qual se constatou a participação predominante de apenas uma hidroxila e não de duas como na série **7b-e**.

4.1.2 – Caracterização da orientação relativa dos cromóforos com o UV-vis

Um estudo envolvendo a evolução térmica de alguns organogéis foi realizado com a técnica de UV-vis visando observar se há contribuição por empilhamento π entre os monômeros gelificantes durante a formação da nanofibra. Os LMOGs analisados foram os **4e** e **7e** em dodecano, além da mistura destes. Estes compostos foram escolhidos, pois apresentaram a melhor habilidade de gelificação e, além disso, os outros compostos de cada série apresentaram resultados muito semelhantes. Os espectros de absorção com variação de temperatura foram registrados sob resfriamento lento de 80 a 20 °C com taxa 2 °C/min. A Figura 30 mostra os resultados de absorção para as soluções de **4e** e **7e** a 1 $mmol \cdot L^{-1}$. Os λ_{max} observados de ambas séries de LMOGs foram atribuídos às bandas primárias e secundárias do cromóforo aromático.

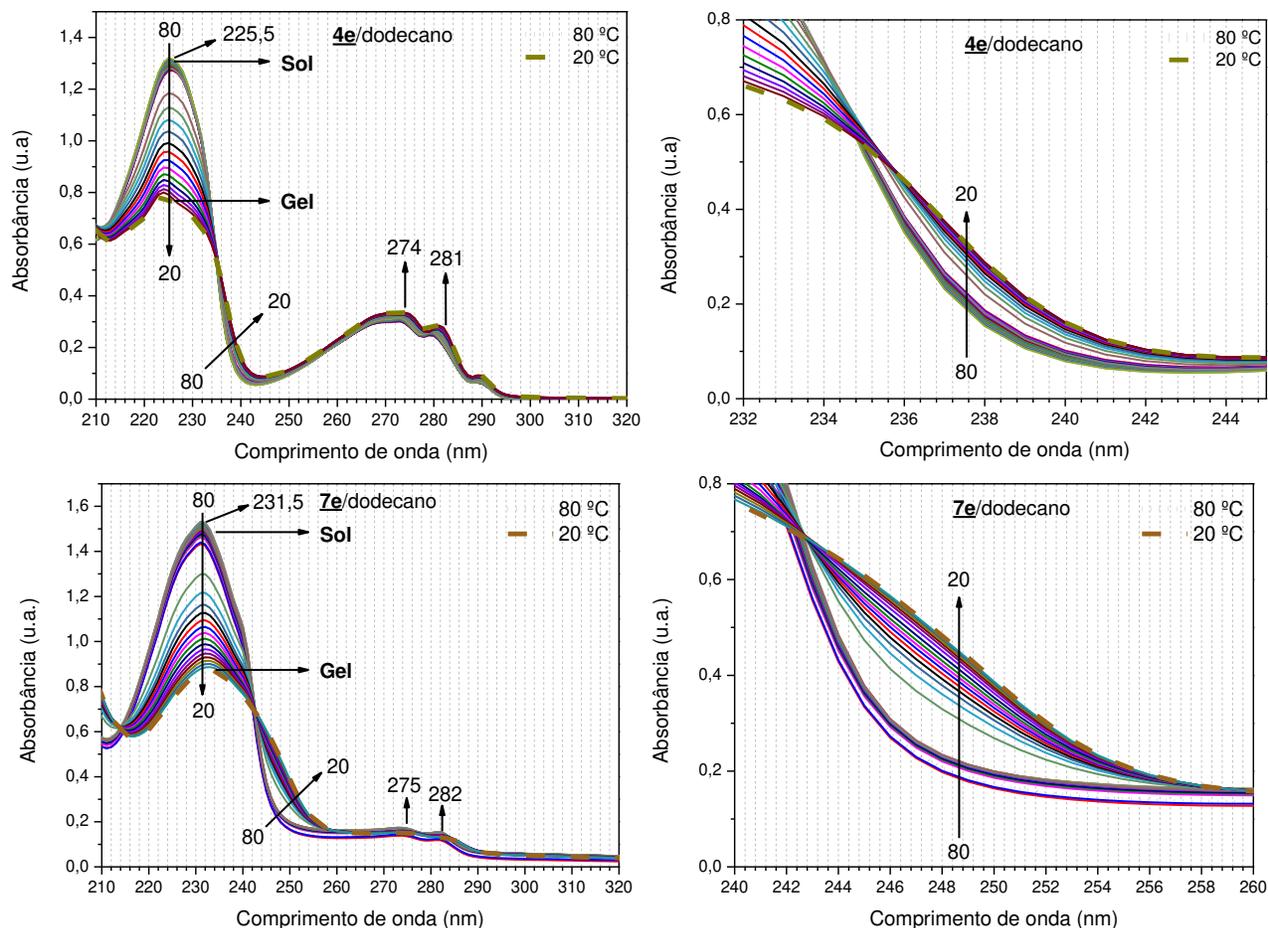


Figura 30. Espectros de absorção no UV-vis (320-210 nm) com variação de temperatura, acima e abaixo da T_{gel} dos géis formados pelos **4e** e **7e** em dodecano a $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Faixa de temperatura, 80-20 °C, taxa de resfriamento, 2 °C/min., $l = 1\text{ mm}$.

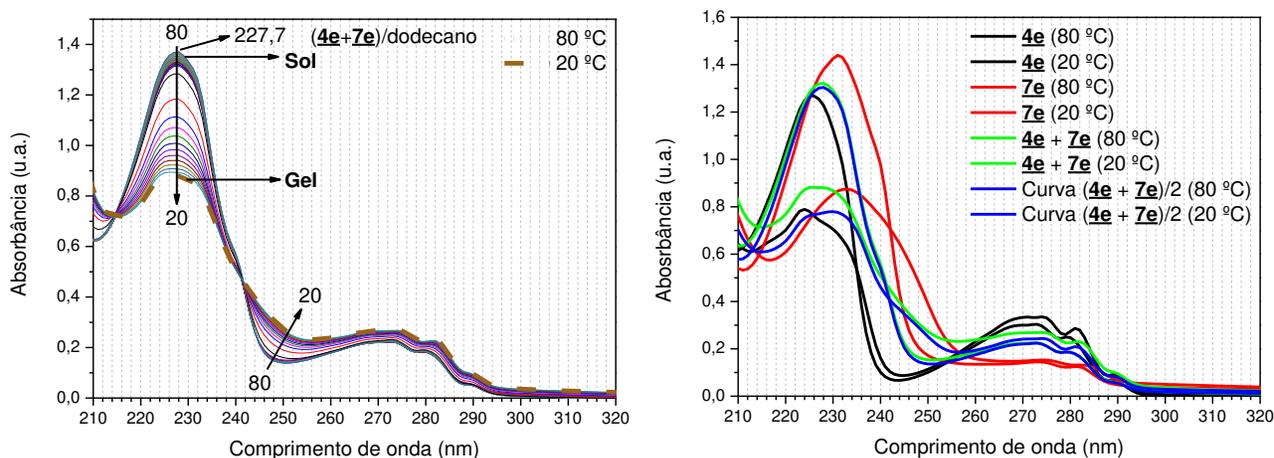


Figura 31. Espectros de absorção no UV-vis (320-210 nm) com variação de temperatura, acima e abaixo da T_{gel} do gel formado pela mistura equimolar (**4b** + **7e**, 1:1) em dodecano a $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Faixa de temperatura, 80-20°C (à esquerda). Comparação das curvas dos monômeros isolados com a da mistura (**4b** + **7e**) e com a soma das curvas dos LMOGs isoladas a 80 e 20 °C, $l = 1\text{ mm}$.

Durante o resfriamento, foi identificado um efeito de hipocromismo nos sinais λ_{\max} 225,5 nm, **4e** e λ_{\max} 231,5 nm, **7e**, sendo atribuído à presença de agregados em solução. Este tipo de caracterização é comumente empregado no monitoramento da renaturação de proteínas.⁸⁴ O hipocromismo e hipercromismo estão relacionados com a orientação relativa dos momentos de dipolos de transição dos cromóforos, dentro de um agregado, Figura 32. Quando os momentos de dipolos estão arranjados linearmente, geralmente tem-se um efeito de hipercromismo acompanhado de um efeito batocrômico; já o arranjo paralelo ou empilhado pode provocar um efeito de hipocromismo acompanhado de um efeito hipsocrômico. Contudo, o efeito hipsocrômico ou hipercrômico pode também surgir sem o deslocamento do λ_{\max} durante a agregação de um polímero. Isto ocorre quando os cromóforos estão arranjados próximo ao arranjo linear (hipercromismo) ou próximo a um arranjo paralelo (hipocromismo).⁸⁵ Deste modo propõe-se com base nos resultados, que os cromóforos dos monômeros gelificantes estão arranjados dentro da fibra próximos a um arranjo empilhado, visto que foi observado um efeito de hipocromismo.

Como observado nos espectros, houve ligeiro deslocamento para o vermelho após o ponto isobéptico. No entanto, este deslocamento não foi atribuído ao efeito batocrômico, e sim ao alargamento da banda de absorção que é decorrente do maior número de transições vibracionais e rotacionais quando o agregado fibrilar está formado.

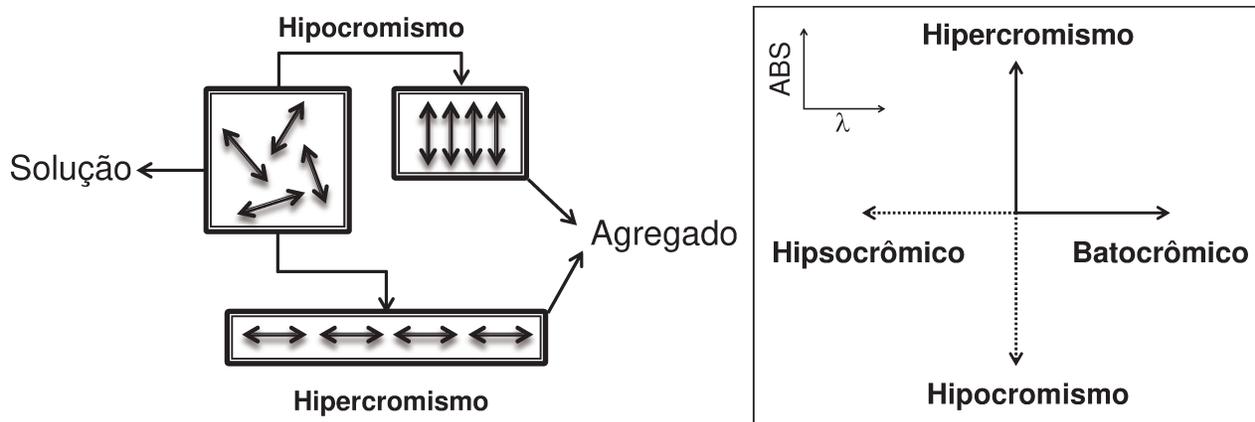


Figura 32. Efeito da interação intercromófica em agregados no UV/vis, decorrente da orientação relativa dos dipolos de transição dos cromóforos. Adaptado da Ref. 85.

O mesmo comportamento foi observado para a mistura equimolar de (**4e** e **7e**) em dodecano, Figura 31. Curiosamente, ao somar as curvas dos LMOGs (**4e** e **7e**) da fase anisotrópica (20 °C) e da isotrópica (80 °C), pôde-se reproduzir o espectro obtido para

mistura. Este resultado sugere que a mistura não contribui de modo significativo para um empilhamento alternado (ABABA...) entre os gelificantes, onde se esperaria um deslocamento batocrômico considerável. Para excluir a possibilidade do efeito da temperatura no hipocromismo observado, foi feita uma análise do monômero em *n*-propanol, Figura 33. A intensidade do sinal não sofreu nenhuma mudança térmica, mostrando que o hipocromismo tem origem na formação dos agregados e não nos efeitos térmicos.

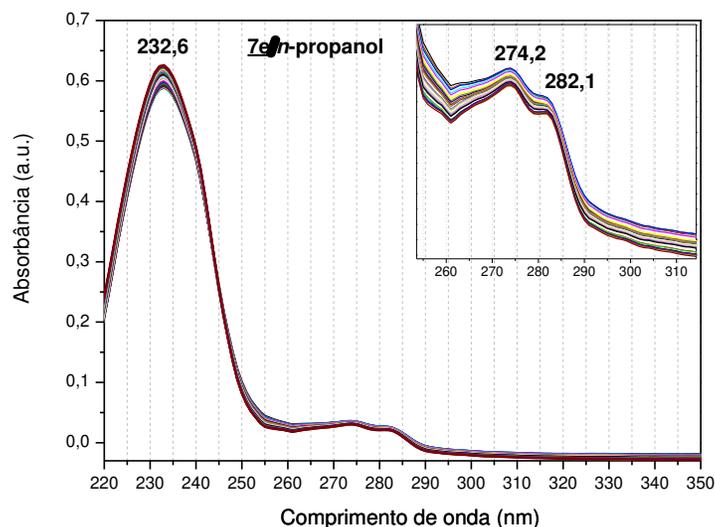


Figura 33. Evolução térmica no UV/vis da solução do LMOG **7e** em *n*-propanol a 50 mmol·L⁻¹, temperatura 50-25 °C, taxa de resfriamento a 1 °C/min, l = 1 cm.

4.1.3 – Determinação da helicidade das nanofibras com o Dicroísmo Circular

A formação do agregado quiral, arquitetada pelos LMOGs **4b-e** e **7b-e**, foi investigada com a técnica de Dicroísmo Circular (DC) variando-se a temperatura nos solventes dodecano e *n*-propanol. Foram observados sinais de DC apenas para amostras em dodecano com temperatura abaixo de 60 °C, para ambas as séries de LMOGs, Figuras 34-35. Em *n*-propanol nenhum sinal foi identificado nas mesmas condições experimentais, Figura 38. Este fato sugere que as bandas de DC obtidas em dodecano referem-se ao agregado supramolecular quiral (nanofibra) e não a uma quiralidade inerente de seu monômero. A quiralidade encontrada em fibras formadas por LMOG é frequentemente atribuída a um arranjo helicoidal.⁸⁶

Os espectros de DC em função da temperatura reforçam o argumento observado, confirmando a existência de um agregado quiral na nanoescala quando a temperatura é reduzida. A estrutura supramolecular é formada em temperaturas moderadas, enquanto

em temperaturas mais elevadas se observa o desaparecimento do sinal DC, o que foi atribuído à desmontagem da superestrutura quiral. O sinal perde completamente sua intensidade acima de 60 °C conduzindo o gel a uma solução isotrópica. Este ponto pode ser considerado a temperatura de ruptura do agregado supramolecular helicoidal.

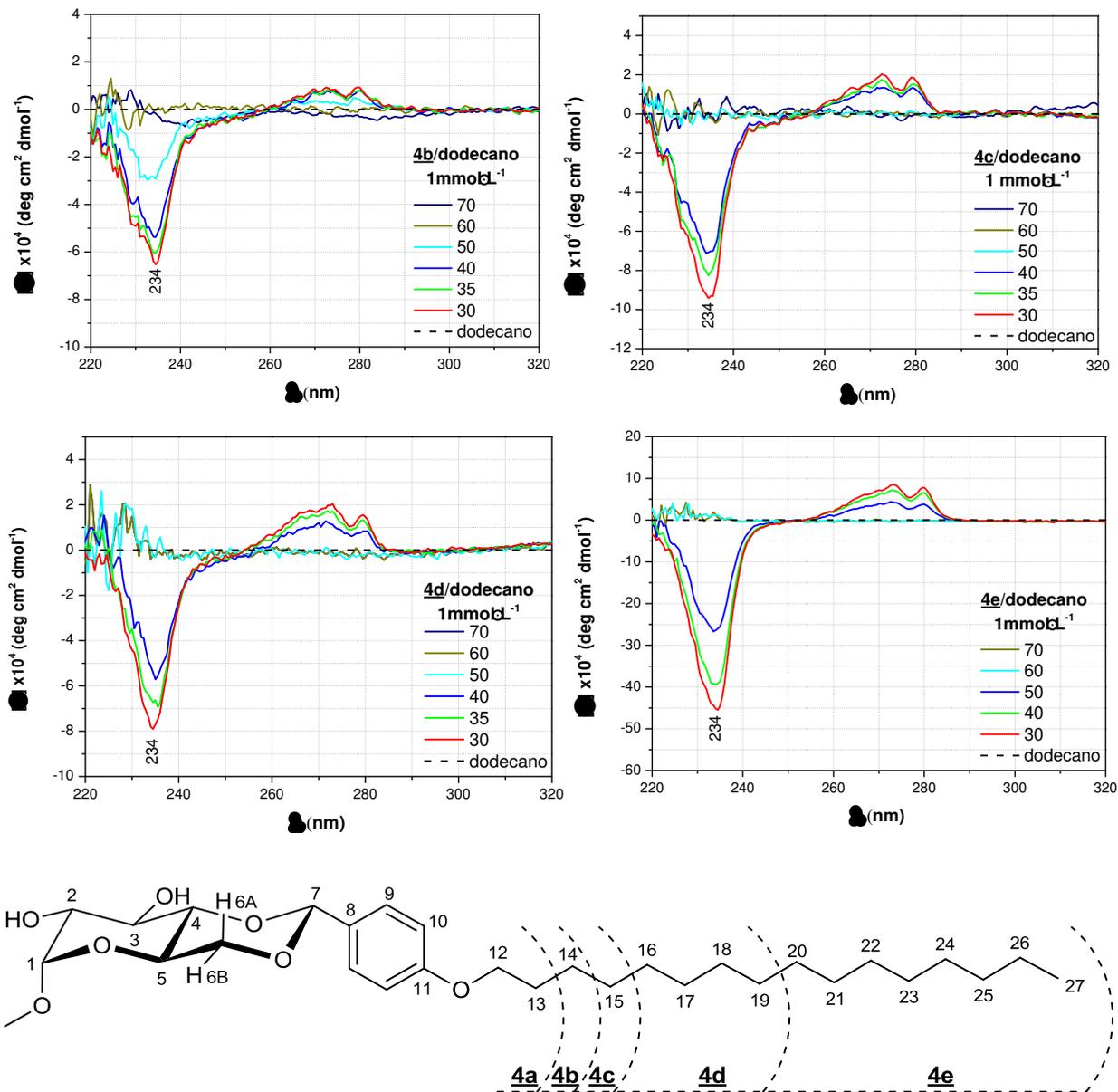


Figura 34. Espectros de DC dos géis formados pelos LMOGs **4b-e** em dodecano com variação de temperatura, 70-30 °C, concentração de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$. Abaixo, estruturas dos LMOGs **4a-e**.

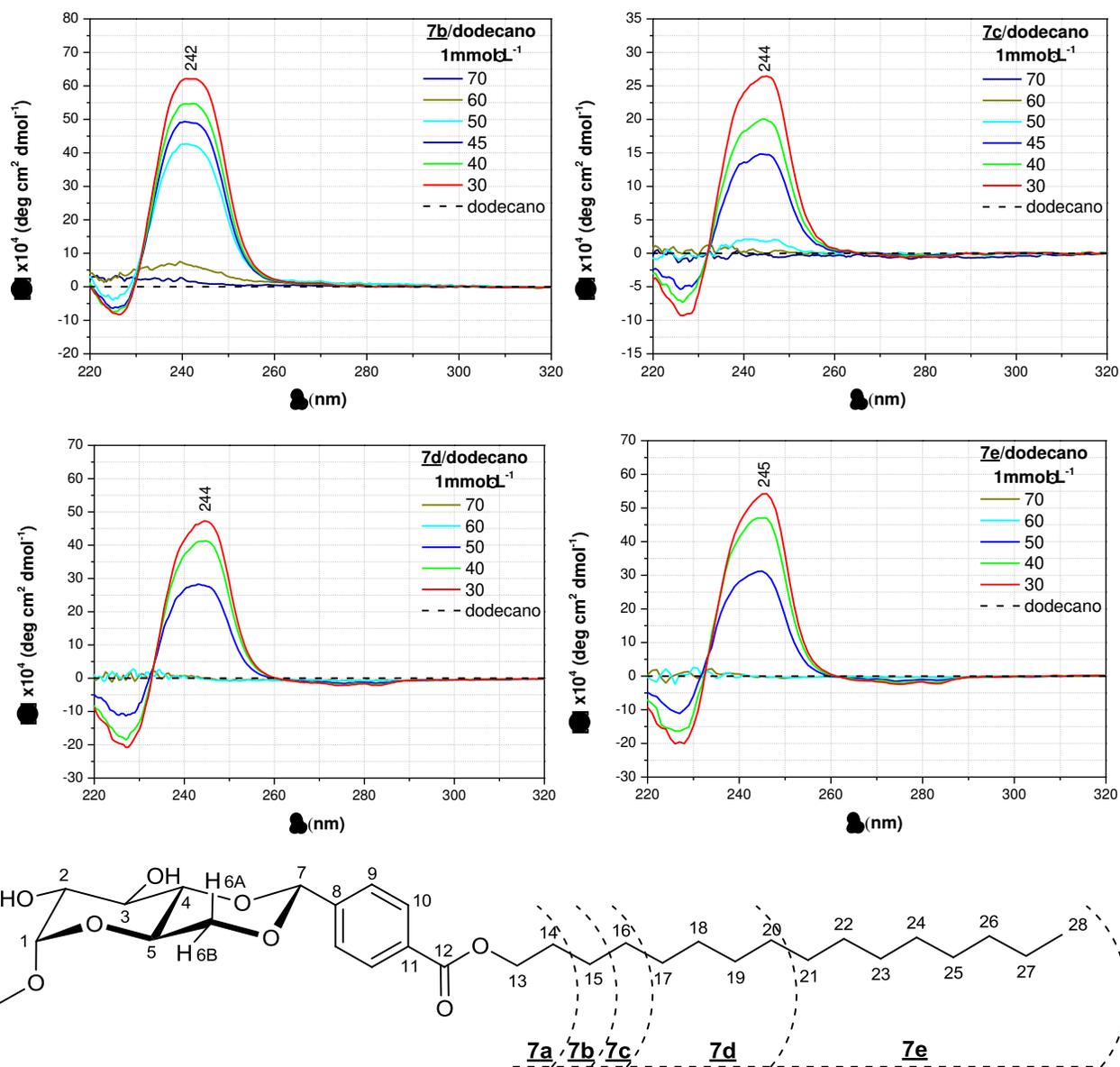


Figura 35. Espectros de DC dos géis formados pelos LMOGs **7b-e** em dodecano com variação de temperatura, 70-30 °C, concentração de 1mmol·L⁻¹, l = 1mm. Abaixo, estruturas dos LMOGs **7a-e**.

Conforme observado nos espectros de CD acima, as bandas de absorção encontradas para as duas séries de gelificantes foram bem diferentes. Estes resultados reforçam as evidências encontradas nas análises com o IV-TF/térmico, mostrando que o processo de automontagem dos LMOGs, **4b-e** e **7b-e**, são distintos.

Os espectros da série **4b-e** exibiram um perfil de absorção característico de cromóforo desacoplado, com ligeiro deslocamento no λ_{max} ($\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$). Esta atribuição é utilizada quando o espectro de absorção do DC e UV/vis são similares, conforme introduzido na seção 1.15 (Cap. 1).⁴⁵ Não há acoplamento quando os cromóforos dos

LMOGs estão orientados dentro de um arranjo colinear, com o ângulo de diedro entre os cromóforos de 0° ou 180° , ou coplanar. Em outras palavras, os cromóforos não se acoplam quando os momentos de dipolos de transição estão orientados no mesmo plano.⁵⁰ Deste modo, o sinal de DC desacoplado encontrado para a série **4b-e**, sugere que seus cromóforos estejam arranjados possivelmente no mesmo plano, que impossibilita o aparecimento de um acoplamento éxciton.

Por outro lado, a explicação dos espectros de DC da série **7b-e** pôde ser encontrada na teoria de acoplamento éxciton entre os seus LMOGs adjacentes, de forma similar a outros organogéis na literatura.^{87,47} O acoplamento éxciton ocorre apenas quando os cromóforos dos LMOGs estão orientados em um arranjo oblíquo e de forma quiral no espaço. A interação intercromófica provoca um desdobramento das curvas do UV/vis, fazendo com que o λ_{\max} corresponda ao zero ($\theta = 0^\circ$) ou próximo dele no espectro de DC. A comparação entre os espectros do UV/vis e DC é crucial para inferir se os cromóforos dos LMOGs nos agregados estão ou não se acoplando, Figura 36.^{88,45}

Tendo como referência as bandas do DC de maior intensidade, pode-se inferir que a série **4b-e** conduziu à formação de um arranjo fibrilar helicoidal *P*. A série **7b-e** adotou a mesma helicidade *P*, devido ao efeito Cotton primário positivo e efeito Cotton secundário negativo, de acordo com as regras de quiralidade do acoplamento éxciton para DC.⁴⁰

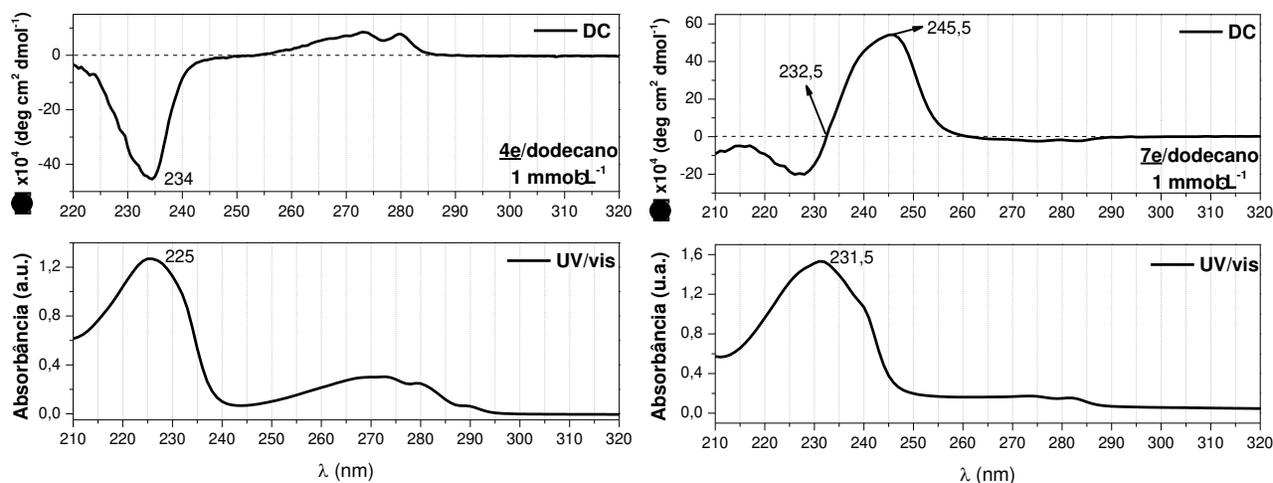


Figura 36. Espectros de DC e UV/vis dos LMOGs **4e** e **7e** em dodecano. Os espectros à esquerda mostram a coincidência do λ_{\max} DC com o λ_{\max} no UV. Esta similaridade é atribuída à fibra helicoidal com os cromóforos dos LMOGs desacoplados. Os espectros à direita mostram que a helicidade $[\theta]_0$ coincide com o λ_{\max} no UV, esta evidência é atribuída a fibra helicoidal com os cromóforos dos LMOGs acoplados.

As medidas de DC também foram realizadas com os LMOGs em metanol a $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, a fim de se obter os espectros de DC dos monômeros antes da formação das nanofibras. Utilizou-se o metanol, pois este não favorece a formação do gel. Acredita-se que, devido à alta polaridade do metanol os LMOGs estejam completamente solvatados. Os experimentos foram realizados apenas com os LMOG **4b-d** e **7b-d**. Como observado nos espectros, (Figura 37) as bandas de DC de ambas as séries **4b-d** e **7b-d** mostraram elipticidades positivas, similares aquelas identificadas nos espectros da série **4b-e** próximo ao λ_{max} 270 nm. Estes sinais de DC estão coerentes com as bandas esperadas para os LMOGs estudados das duas séries, pois todos os gelificantes na condição de monômeros possuem apenas um cromóforo absorvente, o qual não poderia gerar um acoplamento éxciton intramolecular, e sim, apenas intermolecular dentro da nanofibra, tal como foi identificado e atribuído as nanofibras formadas pela série **7b-e**.

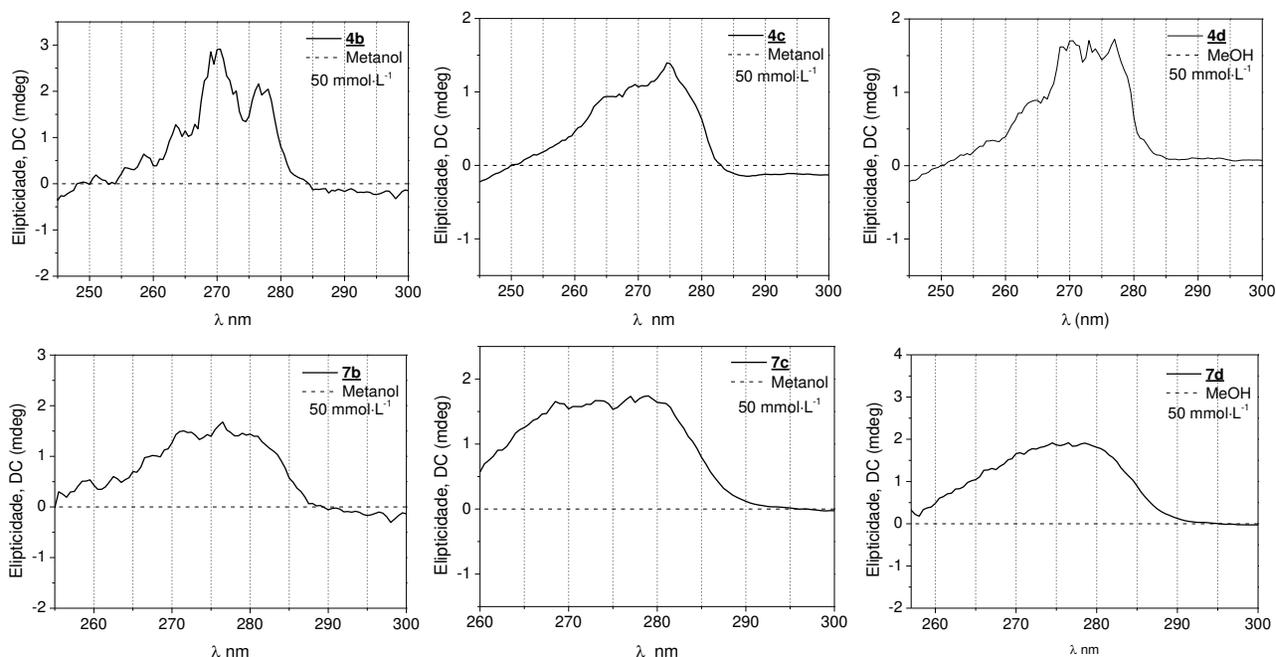


Figura 37. Espectros de DC dos LMOGs **4b-d** e **7b-d** em metanol a $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $l = 0,5 \text{ mm}$. Os LMOGs nesta condição não estão agregados, os espectros referem-se aos monômeros em solução.

Para tentar justificar que não houve a formação de agregados em metanol, a mesma condição experimental adotada em dodecano (Figuras 34-35) foi empregada com o solvente *n*-propanol. Os experimentos foram realizados com os dois melhores gelificantes, **4e** e **7e** e em temperaturas baixas, para tentar induzir a formação de nanofibras quirais na solução diluída de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Conforme observado na Tabela de gelificação (Cap. 3, seção 3.1.1), o *n*-propanol é gelificado pelos LMOGs **4e** e **7e** acima

de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Entretanto, como pode de ser observado na Figura 38 o espectro de DC em *n*-propanol não apresentou sinal de elipticidade para nanofibras, durante o resfriamento da solução de 20 a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$. A ausência de sinal de agregados no DC, que são mais intensos do que os dos monômeros, provavelmente deve-se a maior solubilidade dos gelificantes na concentração utilizada em *n*-propanol. Estes resultados permitem assumir que os sinais evidenciados nos espectros dos LMOG em metanol, que é mais polar do que o *n*-propanol, correspondam aos monômeros e não aos agregados em solução.

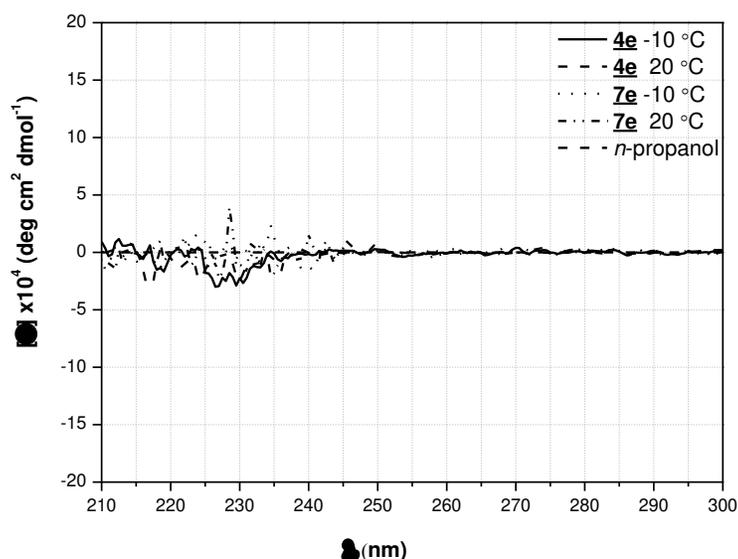


Figura 38. Espectro de DC da solução dos LMOGs **4e** e **7e** em *n*-propanol a -10 e 20°C , $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A fim de verificar a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados, o gel **7e**/dodecano foi analisado em dois ciclos de resfriamento no DC e uma medida de dicroísmo linear (DL), Figura 39. A ausência de sinal no DL indica que o espectro de DC refere-se apenas a resposta de um agregado quiral e não de artefatos técnicos ou experimentais.⁴⁵ O ciclo térmico revela uma boa reprodutibilidade e nenhum efeito de histerese na construção dos nanofios quirais, mostrando que a superestrutura quiral não sofre mudança significativa durante o processo de montagem e desmontagem das nanofibras.

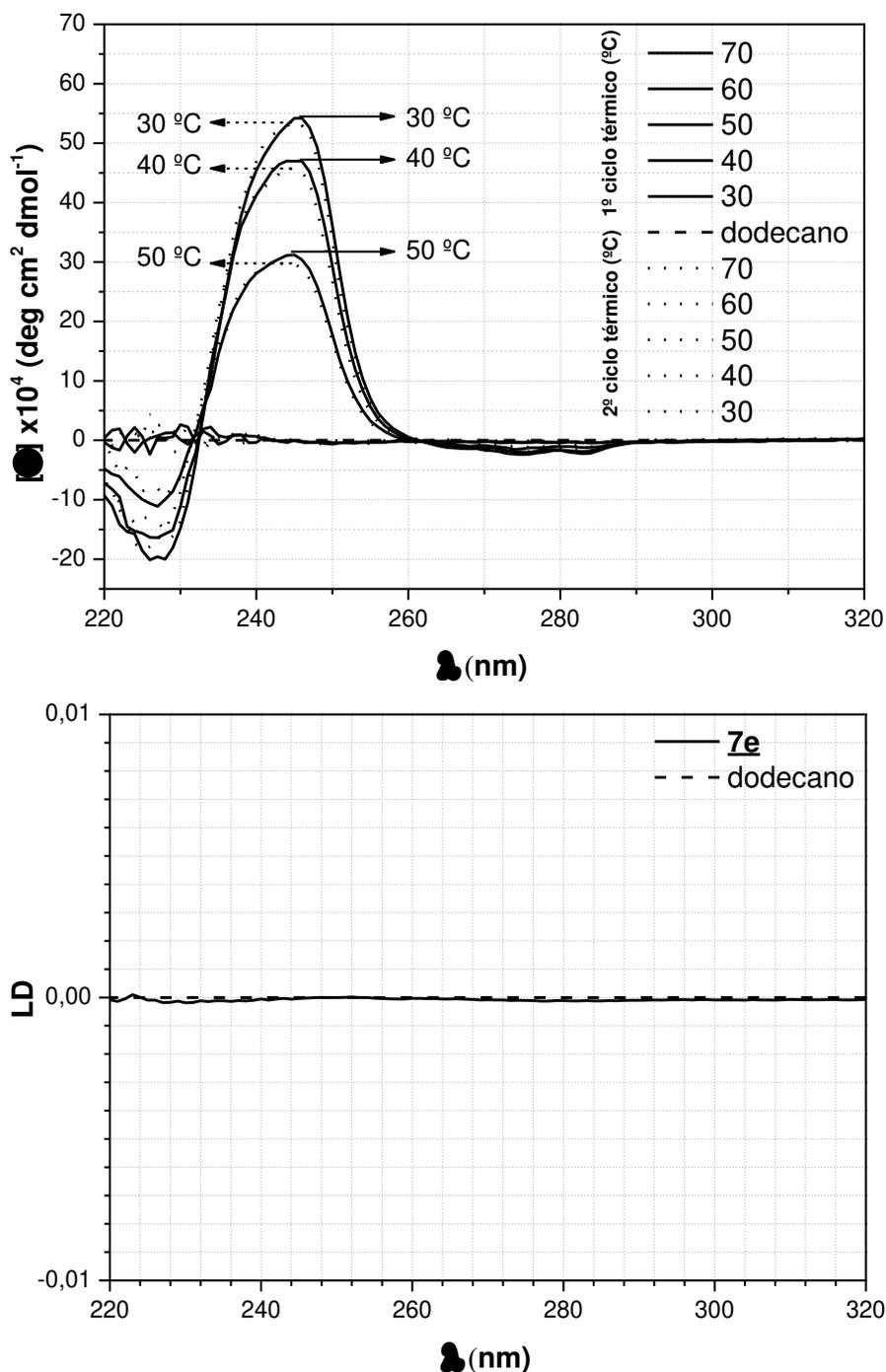


Figura 39. Espectros de DC e DL do gel 7e/dodecano a 1mmol·L⁻¹. DC com dois ciclos térmicos e LD a temperatura ambiente.

A T_{gel} estudada anteriormente com a técnica de DSC também pôde ser determinada com a espectroscopia de DC. Neste experimento, fez-se o monitoramento da intensidade do λ_{max} 234 nm durante o resfriamento da solução em concentração abaixo daquelas estudadas com o DSC.

A evolução térmica do máximo de absorção (λ_{\max} 234 nm) foi acompanhada para as soluções de LMOGs **4c-e** em dodecano a $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 70 a 20 °C, a $2^\circ/\text{min}$. Como observado na Figura 40, os resultados das $T_{\text{géis}}$ surgiram em 51, 47 e 43 °C para as soluções em dodecano dos LMOGs **4e**, **4d** e **4c**, respectivamente. Estes resultados estão dentro da faixa esperada, tendo como base o diagrama de fase estudado com o DSC, (Figura 18, Capítulo 3). Entretanto, ao contrário do que foi observado com as medidas de DSC os géis formados pelos LMOGs de maior cadeia carbônica apresentaram maiores temperaturas de transição, na seguinte ordem, **4e** > **4d** > **4c**. Embora os resultados do DC e DSC pareçam conflitantes eles são justificáveis. A notável mudança observada nos espectros de DC é atribuída à temperatura inicial de formação da fibrila quiral. Esta temperatura de transição não necessariamente tenha que coincidir com a temperatura de gelificação (formação da SAFIN) encontrada com o DSC, visto que esta última é registrada como uma consequência da mudança de fase sol-gel no nível microscópico e não no nível molecular, como é observado quando se utiliza o DC.⁹⁰ Possivelmente, os primeiros agregados fibrilares, ainda sem o poder de aprisionamento das moléculas do solvente, geraram sinais de elipticidade nestas temperaturas.

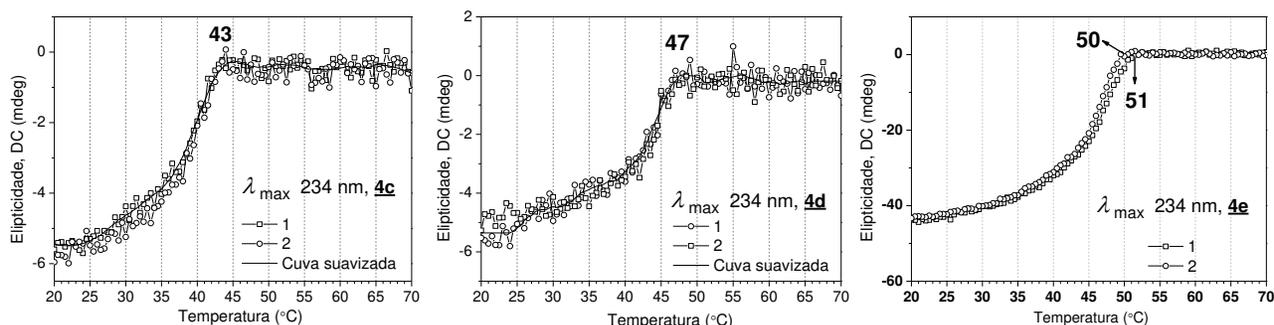


Figura 40. Evolução térmica da intensidade do dicróismo circular monitorada pelo λ_{\max} 234 nm dos LMOGs **4c-e** em dodecano a $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $l = 1\text{m}$. A transição foi analisada durante o resfriamento de 70-20 °C, com a taxa de $2^\circ/\text{min}$. 1 e 2 indicam que os experimentos foram realizados em duplicatas.

4.1.4 – Análise Cristalográfica dos agentes gelificantes

A estrutura supramolecular dos LMOGs tem sido proposta com base em resultados obtidos com diferentes técnicas, principalmente com o raios-X de monocristal, embora ainda não se saiba o quanto a estrutura primária é preservada quando se tem um gel.⁸⁹ Neste trabalho, a resolução da estrutura do monocristal dos gelificantes com menor habilidade de gelificação, **4b** e **7a**, forneceu detalhes importantes da conformação e do

empacotamento dos agentes gelificantes na rede cristalina. O arranjo unidimensional permitiu sondar como os monômeros gelificantes podem estar orientados dentro da nanofibra no gel.

O resultado encontrado para os compostos **4b** e **7a**, recristalizados em acetona e propanol, respectivamente, mostrou claramente o envolvimento da ligação hidrogênio entre as hidroxilas OH-2 e OH-3 do anel glicosídico em ambas as séries. A automontagem adotada foi antiparalela, de modo que a OH-2 se ligue ao OH-3 do seu vizinho. Os grupos aromáticos estão alinhados dentro do arranjo unidimensional, provavelmente interagindo por empilhamento π dentro do arranjo cristalino, Figuras 41-42. Vale destacar que a estrutura 1D do cristal não necessariamente corresponde àquela dentro da nanofibra dos organogéis. Provavelmente os monômeros dentro da nanofibra no estado nativo do gel, estão em uma orientação de empacotamento 1D distorcida, como foi evidenciado com as técnicas de UV/vis e dicroísmo circular.

Infelizmente não foi possível analisar outros monocristais das duas séries de gelificantes, **4** e **7**. A obtenção de cristais apropriados para difração de raios-X de monocristal não é tarefa trivial para esta classe de compostos e devido a sua propriedade de gelificação, os LMOGs tendem a se agregar preferencialmente em arranjos não cristalinos, como fibras ou agulhas muito finas, tornando inviável à análise cristalográfica.⁹⁰

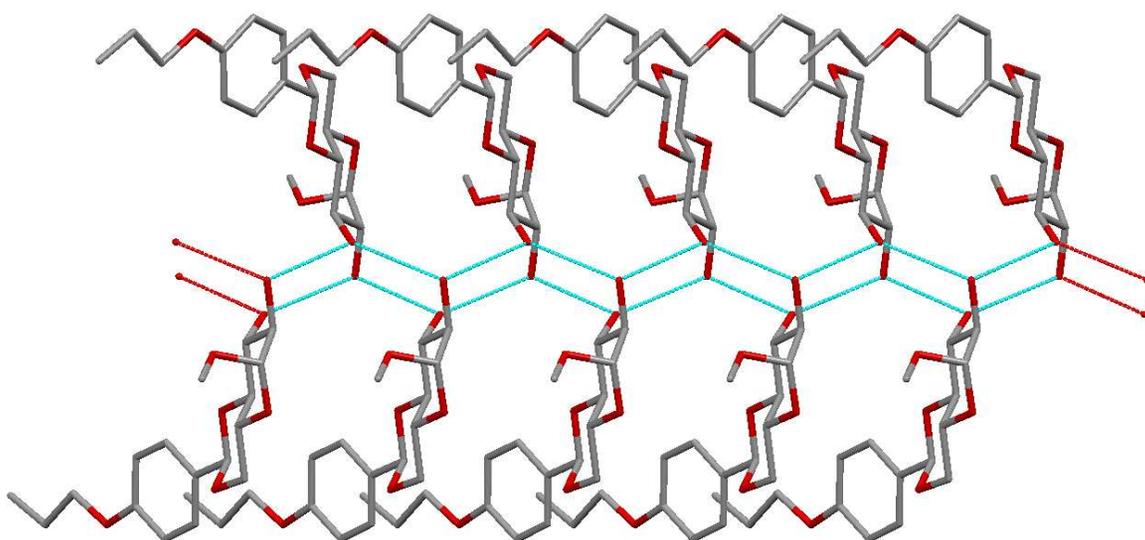


Figura 41. Modelo do empacotamento unidirecional do **4b** obtido por cristalografia de raios-X de monocristal.

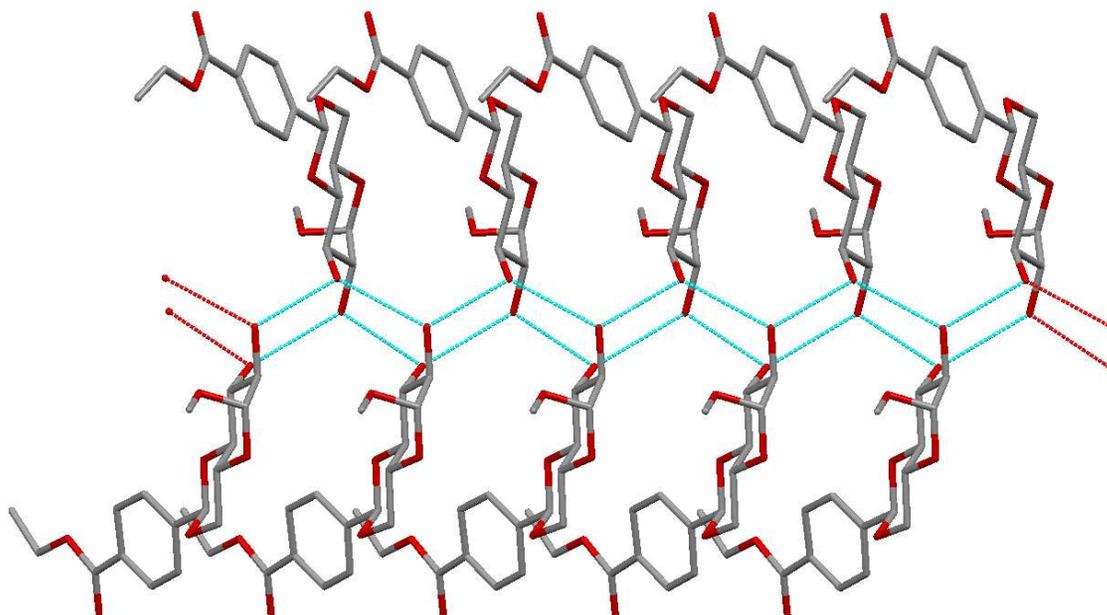


Figura 42. Modelo do empacotamento unidirecional do **7a** obtido por cristalografia de raios-X de monocristal.

O arranjo do empacotamento cristalino dos LMOGs **4b** e **7a** ajudou a entender e propor como os compostos de cada série estão orientados dentro da estrutura da fibra helicoidal, os quais resultaram em sinais de DC com cromóforos desacoplados e acoplados, respectivamente. Com base no arranjo cristalino e nos resultados obtidos com o DC e IV-TF, propõe-se que os LMOGs da série **7b-e** estão com seus cromóforos mais próximos de um arranjo cristalino, cuja disposição favorece o acoplamento éxciton. Como pode ser observado na Figura 43, os cromóforos na estrutura cristalina estão orientados obliquamente um em relação ao outro, tendo um cromóforo orientado fora do plano quando o outro é mantido no plano. A helicidade *P* encontrada no empacotamento cristalino corrobora com os resultados obtidos com o DC. Por outro lado, os compostos da série **4b-e**, por alguma razão ainda não esclarecida, sofrem uma distorção durante o empacotamento helicoidal, fazendo com que os cromóforos fiquem em um mesmo plano, o que resultou em bandas de cromóforos não acoplados no DC. Os resultados vão ao encontro do que foi observado com a técnica de IV-TF, a qual mostrou que os LMOGs **7b-e** formam géis através da automontagem supramolecular por duas hidroxilas, enquanto que os LMOGs **4b-e** formam por uma hidroxila.

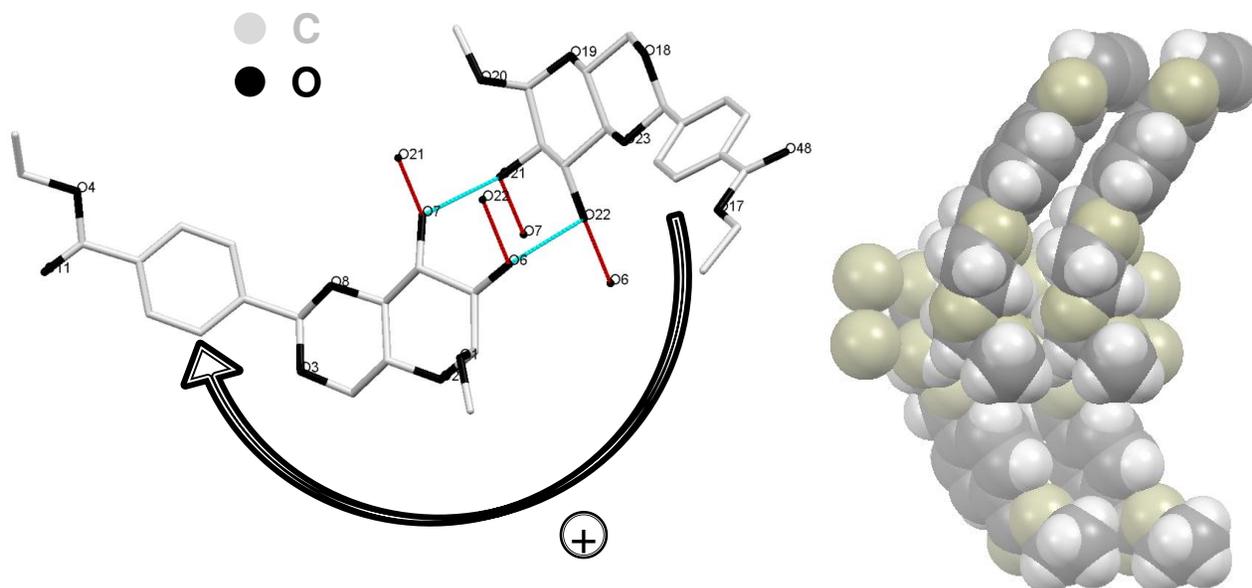


Figura 43. Visualização do acoplamento éxciton identificado nos compostos da série **7b-e** pelo DC a partir do empacotamento cristalino do LMOG **7a**. Helicidade *P*.

4.1.5 – Estudos dos agregados fibrilares com o DRX

Para se ter ideia do caráter de cristalinidade dentro das nanofibras, algumas medidas de difração de raios-X (DRX) a altos ângulos foram realizadas. Os géis estudados foram aqueles formados pelos LMOGs **4b-e** e **7b-e** em *p*-xileno. Também foram realizadas medidas com os compostos em forma de pó.

Os resultados revelaram um padrão de difração no gel **4b/p-xileno**. Entretanto, diferentemente dos outros géis, este ficou opaco durante as medidas de difração (transferência para o porta-amostra). O padrão de difração encontrado no monocristal e no pó do LMOG **4b** foi idêntico aquele observado no gel opaco em *p*-xileno, Figura 44. Este fato permite inferir que o organogel **4b** forma fibras com caráter cristalino. A medida de raios-X foi repetida com o gel **4b/p-xileno**, desta vez realizada cuidadosamente sem deixá-lo tornar-se opaco. O padrão de difração de todas as amostras no estado gel dos LMOGs **4b-e** e **7b-e**, neste segundo experimento, foi similar e apresentou um perfil amorfo no DRX, Figura 45. Os sinais de DRX para o pó cristalino dos LMOGs **4b-e** e **7b-e** evidenciaram que apenas os compostos de menor cadeia, **4b** e **7b**, têm um caráter cristalino e os de maior cadeia carbônica um perfil predominantemente amorfo, superpostos com uma pequena fração cristalina, Figura 46. Estes resultados permitem

classificar os organogéis de menor cadeia carbônica, **4b** e **7b**, como um LMOG com habilidade de formar um “gel seco”, no qual as moléculas do solvente são excluídas da fibra deste gel durante a automontagem. Por outro lado, os demais gelificantes podem ser classificados como “gel molhado”, onde as moléculas do solvente estão incorporadas dentro dos agregados fibrilares no gel.²¹ As observações estão coerentes com o que foi discutido com as outras técnicas, como DSC, IV-TF e MEV, onde foi constatado que os LMOGs **4b** e **7b** tendem a sofrer um processo de automontagem supramolecular mais ordenado, próximo ao arranjo cristalino.

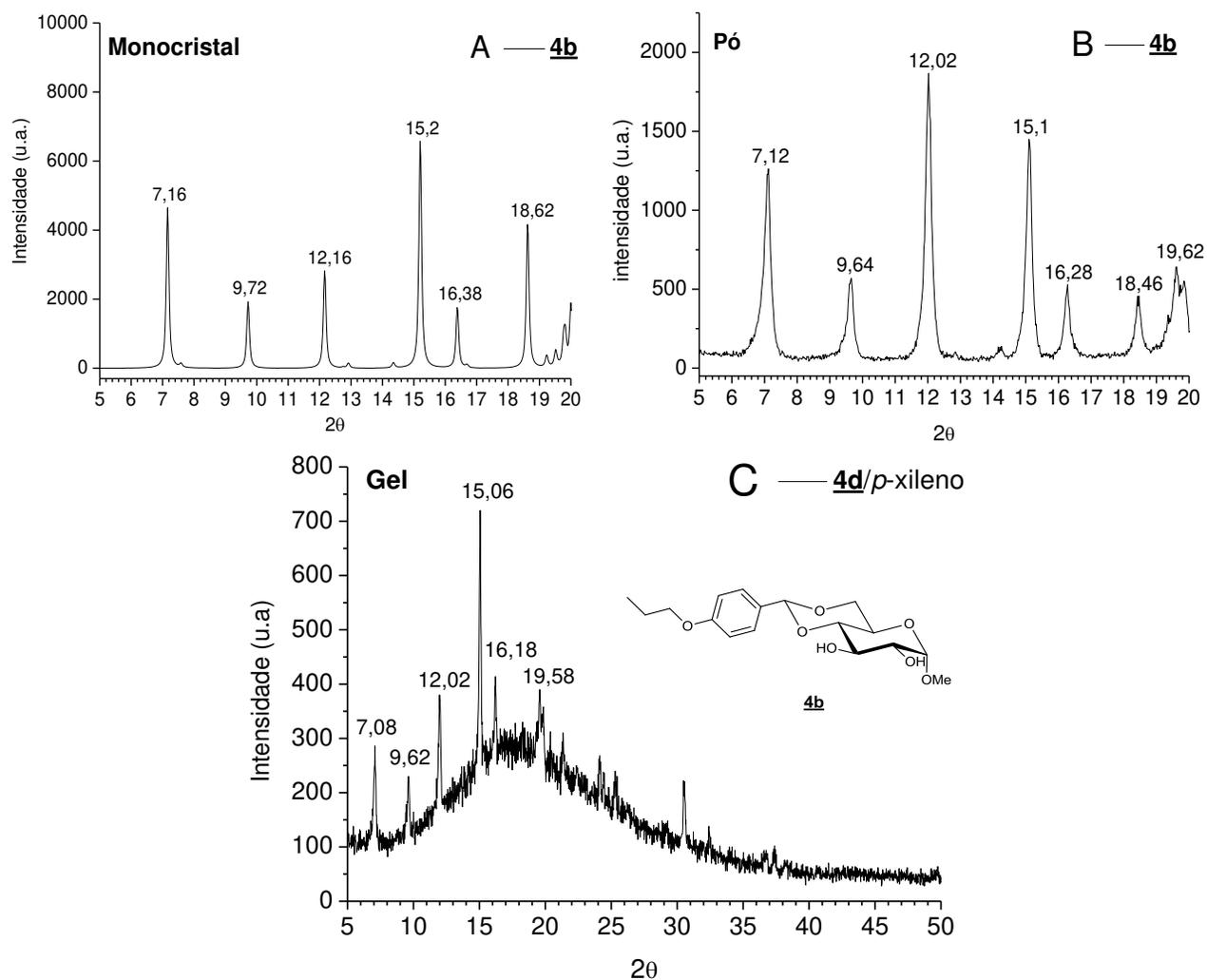


Figura 44. Comparação entre os padrões de difração de raios-X: do monocrystal calculado a partir dos dados cristalográficos (**A**); do DRX do pó (**B**) e o do DRX do gel (que ficou opaco durante as medidas) (**C**) do composto **4b** formado em *p*-xileno.

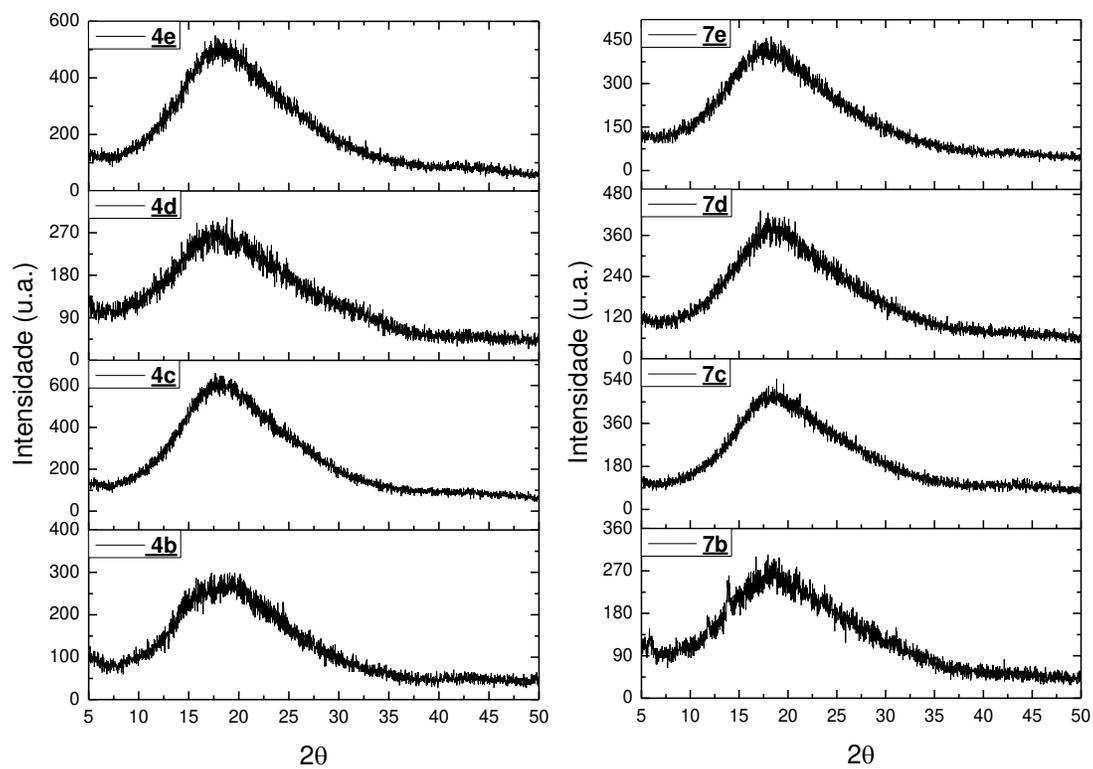


Figura 45. Perfil de DRX dos géis **4b-e** e **7b-e** em *p*-xileno na concentração de $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

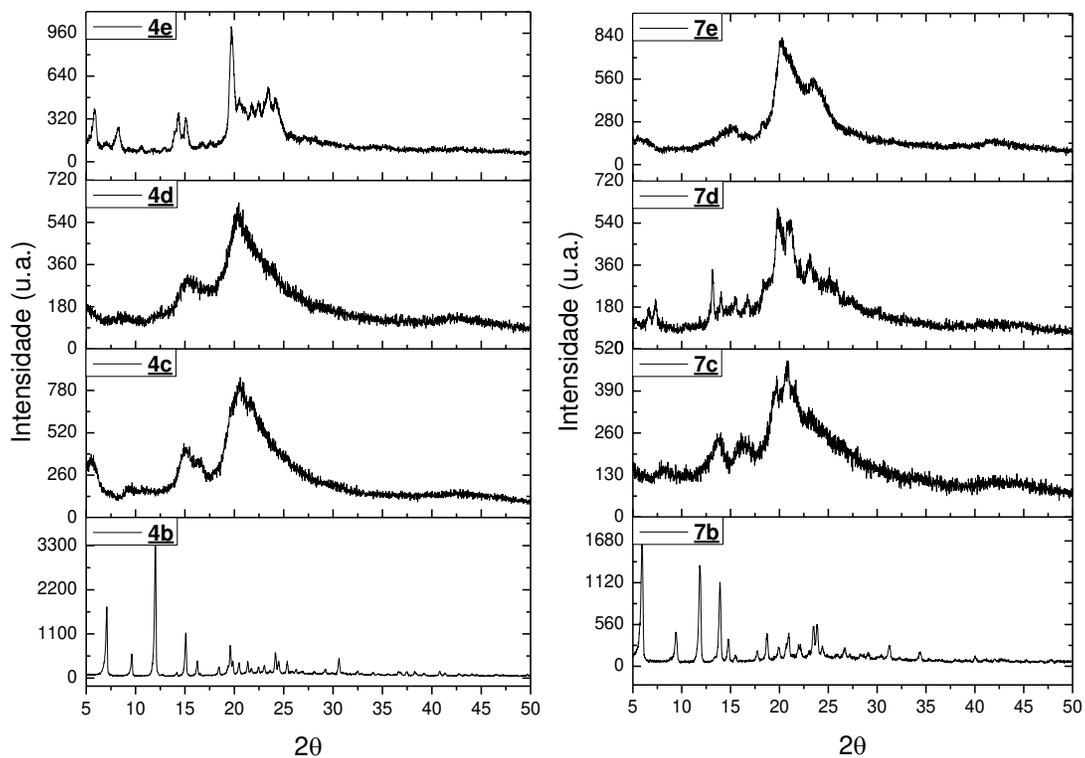


Figura 46. Perfil de DRX do pó cristalino dos LMOGs **4b-e** e **7b-e**.

4.1.6 – Estudos dos agregados fibrilares a partir da técnica de SAXS

A técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (em inglês Small Angle X-ray Scattering – SAXS) permitiu caracterizar o raio de giro médio das fibras dos organogéis **4b-e** e **7b-e** em dodecano, *p*-xileno e *n*-propanol. Foram avaliados o efeito da concentração, do comprimento da cadeia carbônica, da polaridade do solvente e da temperatura sobre o raio de giro. Os resultados obtidos com as análises da microscopia (MEV) deram suporte ao uso da equação de Guinier (Equação 1), uma aproximação para $I(q)$ válida nas proximidades do feixe direto ($q \rightarrow 0$). Ela é apropriada para sistemas com morfologia cilíndrica, próximo a um empacotamento hexagonal das fibras, que permitiu o cálculo do raio de giro, assumindo uma seção transversal circular nas nanofibras.⁹¹ A consideração de um centro espalhador cilíndrico, alongado e orientado randomicamente é comumente utilizada para a determinação do diâmetro em nanofibras de organogelificantes.⁹²

$$I = \frac{\{\varphi(\pi \cdot r \cdot \Delta\rho)^2\}}{q} \cdot \exp\left(\frac{-q^2 r^2}{4}\right) \quad \text{Equação 1}$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen } \theta \quad \text{Equação 2}$$

Onde I é a intensidade do centro espalhador, φ é a concentração do agente gelificante, r é o raio de giro, $\Delta\rho$ é o contraste de densidade eletrônica entre os agregados e o meio circundante (solvente), q é a magnitude do vetor de onda, (Equação 2) e 2θ é o ângulo de espalhamento. Deste modo, o raio da fibra pode ser facilmente obtido plotando um gráfico de $\ln(I \cdot q)$ contra q^2 , conhecido como gráfico de Guinier.⁹³ Neste, geralmente se tem uma curva nas regiões de baixo q com certas linearidades, onde o coeficiente angular desta reta ($-r^2/4$) fornece o raio médio da fibra do gel. A parte linear no início das curvas experimentais de espalhamento é um indicativo da monodispersão das partículas espalhadoras nesta região. Entretanto uma amostra pode ser considerada como um sistema polidispersivo quando se têm diferentes coeficientes angulares na região de Guinier.⁹⁴

Na Figura 47 é exibida uma curva de SAXS junto com o gráfico de Guinier. O resultado completo do cálculo na determinação do raio das fibras em dodecano, *p*-xileno e *n*-propanol, está resumido nas Tabelas 21-23. Outros espectros de SAXS encontram-se

no apêndice (Figuras 256-261). Em todos os géis estudados, foram observados sinais de espalhamentos a baixos ângulos (ou baixos q) com decaimento exponencial. O perfil da curva de espalhamento está diretamente relacionado com a existência de uma forma de agregado molecular na escala nanométrica, com contraste de densidade eletrônica em relação à matriz circundante. Neste trabalho, a estrutura supramolecular pode ser imaginada como fibras em forma de cilindros ou fitas, uma vez que estas morfologias foram encontradas através da caracterização com a MEV.

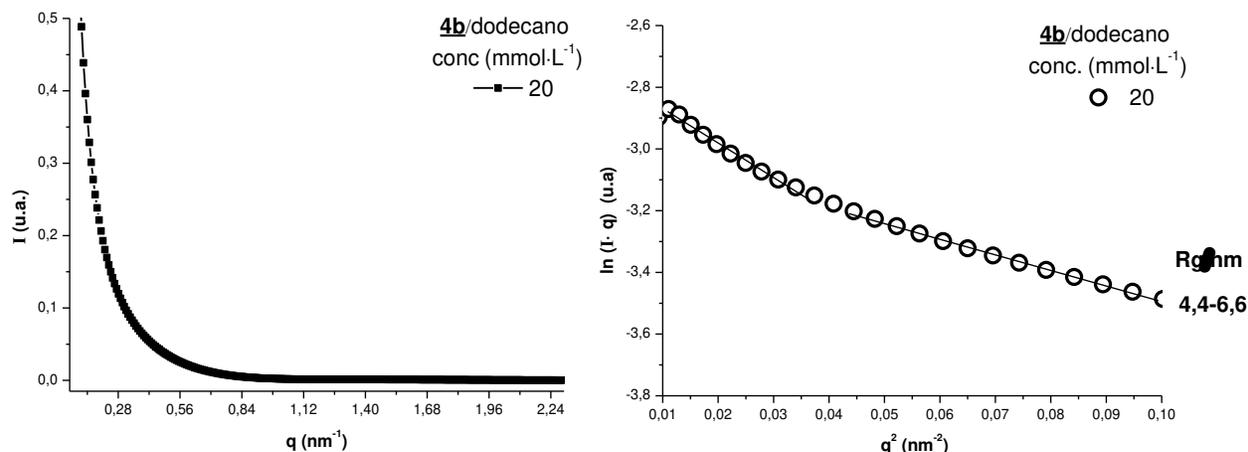


Figura 47. Curvas de SAXS do gel **4b** em dodecano (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

Tabela 21. Distribuição dos raios das fibras do gel em dodecano.

		Concentração mmol·L⁻¹				
Gelificante	R (nº de C)	Raio de giro (r_{min}-r_{max})				
		15	20	25	30	40
4b	3	-	4,4-6,6	-	-	-
4c	4	4,3-5,9	5,0	-	-	-
4d	8	-	4,2-6,4	4,3-6,4	4,4-6,4	4,5-5,7
4e	16	4,9-6,7	5,0-6,6	4,0	4,9-6,6	6,6-11,0
7b	3	-	8,5-13,3	-	-	-
7c	4	5,0-7,0	6,0-7,7	-	-	-
7d	8	-	5,2	4,8	5,4	5,0
7e	16	4,8- 11-3	4,5-9,5	4,0-6,8	4,8	5,9

Tabela 22. Distribuição dos raios das fibras do gel em *p*-xileno.

		Concentração mmol·L⁻¹			
Gelificante	R (nº de C)	Raio de giro (r_{min}-r_{max})			
		15	30	40	50
4b	3	4,8-11,4	9,9-19,6	6,5-16,5	-
4c	4	3,8-4,8	4,0-5,0	3,7-4,8	-
4d	8	-	4,8-7,4	3,5-5,0	3,7-5,1
4e	1	4,8-5,7	4,5-5,8	4,4-4,9	-
7b	3	3,2-4,1	-	3,5-4,5	-
7c	4	3,1-4,0	3,2-4,4	3,2-4,4	-
7d	8	-	3,2-4,2	-	6,4-10,4
7e	16	5,5-8,8	4,8-7,9	4,3-7,9	-

Tabela 23. Distribuição dos raios das fibras do gel em *n*-propanol.

		Concentração mmol·L⁻¹					
Gelificante	R (nº de C)	Raio de giro (r_{min}-r_{max})					
		40	60	70	100	120	140
4b	3	-	-	-	-	4,4	6-14,6
4c	4	-	-	-	-	5,7	5,5
4d	8	-	-	-	4,5-5,7	4,8-5,9	-
4e	16	10,1-19,9	9,9-17,4	10-17,2	9,9-17,9	-	-
7b	3	-	-	-	-	8,7	8,8
7c	4	-	-	-	-	5,5	5,3
7d	8	-	-	-	4,4-5,3	4,7-5,5	-
7e	16	15,5	15,9	14,2	12,1	-	-

Os raios das fibras encontrados para os diferentes LMOGs das séries e concentrações foram bem menores do que aqueles observados pela MEV (0,040 a 2 μm), cobrindo uma faixa de r_{min} . 3,1 a r_{max} . 19,5 nm. Esta faixa de raio médio possivelmente refere-se às nanofibras que compõem a SAFIN no estado nativo do gel. Embora a escala de observação seja distinta ao comparar a MEV com o SAXS, os resultados se complementam, uma vez que as nanofibras analisadas com a MEV sofreram colapso e se fundiram após a remoção do solvente, produzindo nanofios mais grossos à medida que o xerogel foi formado. Os diferentes coeficientes angulares encontrados reflete a existência de uma distribuição de tamanhos, isto é, polidispersidade.

De modo geral o aumento da concentração, assim como o aumento do comprimento da cadeia carbônica dos LMOGs, não afetaram significativamente o tamanho do raio da nanofibra, especialmente nos solventes *p*-xileno e dodecano. O resultado indica que tanto a concentração quanto o comprimento da cadeia carbônica possivelmente estão contribuindo para o crescimento unidimensional e/ou para um maior

número de nanofibras no meio gelificado, uma vez que ambas variáveis demonstraram contribuir satisfatoriamente para a habilidade de gelificação (Cap. 3, seção 3.1.1).

Embora a automontagem na formação do cristal e da nanofibra do gel possam ter algumas diferenças, as dimensões da estrutura cristalina unidimensional no monocristal **4b** apresentaram boa correlação com os diâmetros das nanofibras obtidos por SAXS. Se imaginarmos que a automontagem que conduz a formação da nanofibra é causada por uma distorção no empacotamento cristalino unidimensional, de modo a gerar um fio helicoidal, considerando que esta arquitetura foi observada no difratograma, é fácil perceber uma nanofibra cilíndrica com raio de giro em torno de 10 \AA (r_g), onde r_g é a meia altura do primeiro empacotamento unidimensional no cristal do LMOG **4b**, Figura 48. Cinco destas nanofibras alinhadas em uma direção geram um novo agregado de nanofibras com raio de giro de próximo a 40 \AA (R_g) e nove fibras alinhadas gera uma nanofibra com raio próximo a 60 \AA (R_g). Os dados corroboram com o que foi determinado na região de Guinier para o composto **4b**, $r_{min} 44 \text{ \AA}$ e $r_{max} 66 \text{ \AA}$, Figura 47. É bom salientar que durante a formação da estrutura secundária, o raio de giro (R_g) do novo agregado pode ser menor ou maior do que o valor da estrutura secundária estimada com base na estrutura cristalina. O valor real do raio depende se a estrutura primária helicoidal se acomoda durante o empacotamento para gerar a estrutura secundária, ou se as moléculas do solvente intumescem as fibras, fazendo com que o raio de giro deste agregado seja maior, o que acontece em “géis molhados”.^{95,21} Pode-se ressaltar ainda que a boa coerência dos resultados entre a estrutura cristalina e a estrutura da nanofibra, ocorreu graças ao caráter cristalino da fibra do gel formado pelo LMOG **4b**, conforme foi evidenciado por DRX, DSC e MEV.

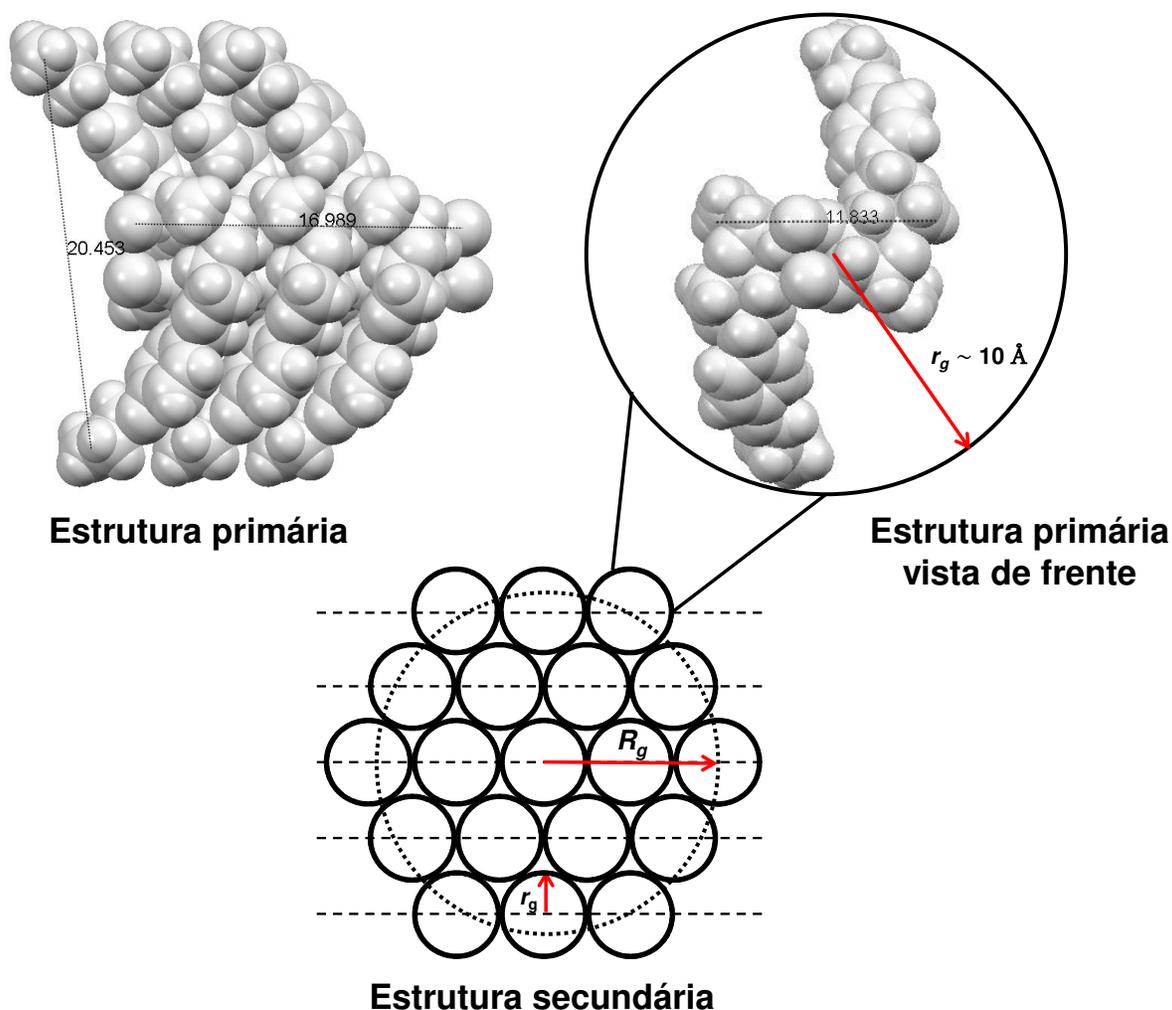


Figura 48. Dimensões em angstrom da automontagem unidimensional do monocristal **4b**, determinado por cristalografia. Representação esquemática de um modelo de automontagem; visão da secção transversal cilíndrica da nanofibra. r_g é o raio de giro da nanofibra primária e R_g é o raio da nanofibra secundária formada pelo empacotamento das estruturas primárias.

Os géis formados pelos LMOGs **4b** em *p*-xileno e *n*-propanol, e **7b** em dodecano apresentaram raios de giro maiores do que os outros gelificantes das séries, Tabelas 21-23. Antes das medidas de espalhamento com o SAXS observou-se que estes géis tornaram-se levemente opacos após a transferência do frasco de *vial* para o porta-amostra. Este comportamento é bem característico de um gel metaestável, onde a perturbação externa pode ter induzido os LMOGs ou as fibras adotarem um arranjo de empacotamento mais estável.⁹⁶ O efeito provocado pela perturbação externa só foi observado com os dois gelificantes de menor cadeia carbônica, **4b** e **7b**.

Como evidenciado com a DSC e a MEV, o gelificante com menor cadeia alquila, (**4b**), tende a se aglomerar mais fortemente (alto T_{gel}) e formar fibras ou fitas com

morfologias mais compactadas. O menor impedimento estérico entre os LMOGs pode estar favorecendo a criação de uma estrutura supramolecular mais próxima de um cristal. Esta característica peculiar dos monômeros com menor cadeia carbônica pode justificar os maiores raios encontrados nas fibras. Em outras palavras, este LMOG tende a se aglomerar mais radialmente do que aqueles com maiores cadeias carbônicas em solvente menos polar. Terech e colaboradores reportaram que quanto mais forte é a interação entre os gelificantes maior é a tendência de sua precipitação em solução,⁹⁶ o que sugere que os compostos de menor cadeia, como os LMOGs **4b** e **7b**, estejam mais próximos de um precipitado fibroso do que nanofibras finas, que possuem maior poder de gelificação.²³ Este fato está de acordo com a estreita faixa de capacidade de gelificação observada para estes LMOGs (Cap. 3, seção 3.1.1).

Os LMOGs de maior cadeia carbônica construíram fibras com maiores diâmetros apenas em solvente polar prótico. Como indicado nas curvas de SAXS (Figuras 46-47), os LMOGs **4e** e **7e** formaram fibras com raio de giro maior em *n*-propanol ($R_g \sim 10-17$ nm) do que em solventes menos polares, dodecano e *p*-xileno ($R_g \sim 5-6$ nm). Acredita-se, que as estruturas secundárias destas fibras sejam menos polares do que àquelas constituídas por LMOGs de menor cadeia alquila. A presença de um grupo (R) com cadeia alquila longa nestes LMOGs, pode ter tornado as fibras menos solúveis, e por isso mais grossas em *n*-propanol. Conforme discutido anteriormente no ensaio de gelificação (Cap. 3, seção 3.1.1), os géis formados em solventes polares próticos foram levemente opacos, o que caracterizou a presença de fibras mais espessas. O caráter opaco identificado nestes LMOGs não teve nenhuma influência externa como discutido anteriormente para os gelificantes **4b** e **7b**. As soluções de **4e** e **7e** em *n*-propanol tornaram-se opacas ao longo do tempo normal de maturação que conduziu ao gel.

Como observado nas Figuras 46-47, em vetores de ondas maiores do que $0,8 \text{ nm}^{-1}$ o perfil de espalhamento das fibras formadas pelos LMOGs **4e** e **7e** em dodecano revelaram algumas reflexões de Bragg de baixa intensidade, sendo as mais agudas encontradas para o LMOG **4e** e as mais alargadas, na forma halos, para o LMOG **7e**. Os sinais mais alargados de baixa intensidade nesta região indicam uma tendência de ordenamento fibrilar. Estes sinais foram observados para o gel **7e**/dodecano e em outros gelificantes das séries (ver apêndice, Figuras 256-261).

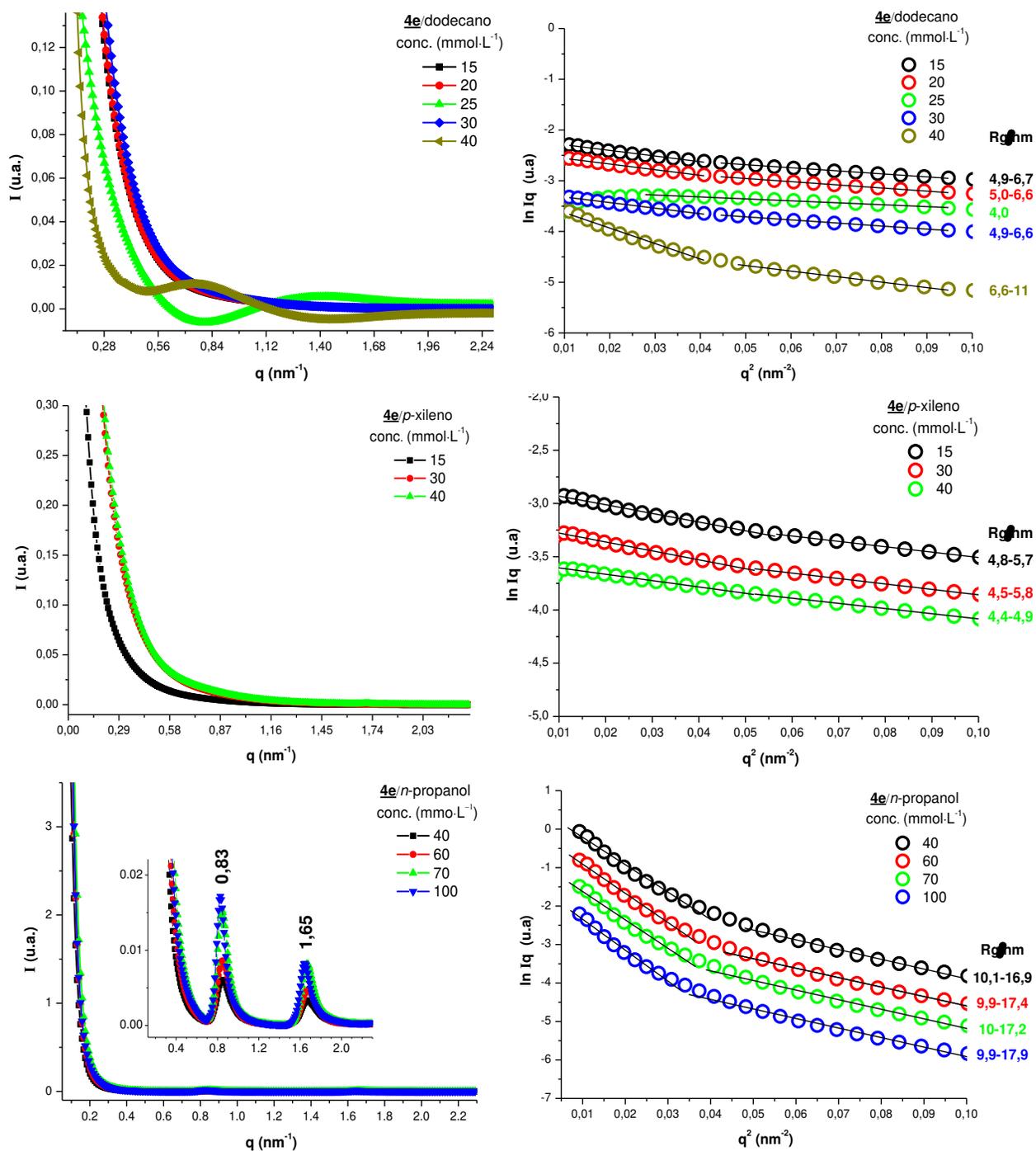


Figura 49. Curvas de SAXS do gel **4e** em dodecano, *p*-xileno e *n*-propanol em diferentes concentrações (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

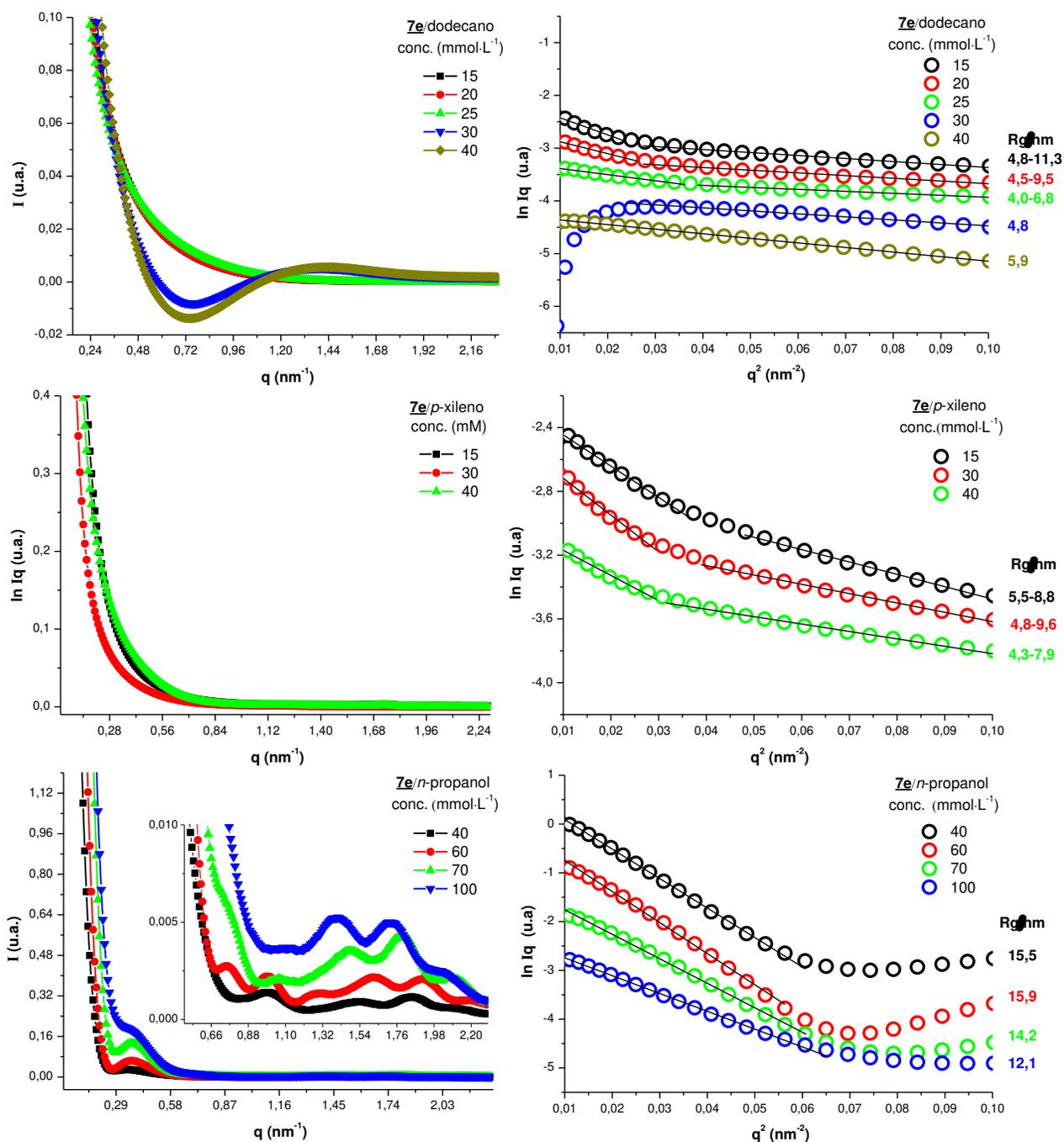


Figura 50. Curvas de SAXS do gel **Ze** dodecano, *p*-xileno e *n*-propanol em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

As reflexões de Bragg, assim como o raio de giro determinado na região de Guinier, permitiram propor um modelo de automontagem do LMOG com maior cadeia carbônica, **4e**, na formação da sua nanofibra. Para isso, foi feita a mesma consideração assumindo que os LMOGs produzam fibras cilíndricas durante a automontagem e esta estrutura primária se aglomera em outras, levando à formação de maiores agregados de

fibras. Deste modo, foi possível estimar o raio de giro da fibra cilíndrica fazendo uso de algumas relações trigonométricas, Figura 51. A relação da distância interplanar (d) e o raio da fibra cilíndrica (r) são obtidos pelo teorema de Pitágoras, tendo como resultado $r = d/\sqrt{3}$.⁹⁷ O valor aproximado da distância interplanar pode ser determinado com base nos sinais de Bragg, usando a expressão $d = 2\pi/q_{\text{pico}}$. Uma vez que as reflexões de Bragg encontradas para as fibras do gel **4e**/*n*-propanol foram, $q_1 = 0,83 \text{ nm}^{-1}$ e $q_2 = 1,65 \text{ nm}^{-1}$ (Figura 49), os raios cilíndricos (r) das fibras calculados tiveram os seguintes resultados: $r_1 = 44 \text{ \AA}$ e $r_2 = 22 \text{ \AA}$. No entanto, como não foi possível obter o monocristal do LMOG **4e**, fez-se então uma estimativa do tamanho de sua estrutura primária tomando como base as dimensões do empacotamento cristalino do LMOG **4b** (Figura 48). Assim, pôde-se correlacionar o raio da estrutura primária do LMOG **4e** com sua estrutura secundária.

Como observado na Figura 51, a cada incremento de dois átomos de carbono, que corresponde a $2,519 \text{ \AA}$ da distância entre C-1 e C-3, haverá um aumento na distância entre as extremidades dos grupos alquilas de ($\Delta l = 2,872 \text{ \AA}$). Deste modo, o LMOG **4e** com 16 C provavelmente formará uma estrutura primária com $39,103 \text{ \AA}$ de diâmetro, ou seja, com um raio de giro de aproximadamente 20 \AA . Com esta estimativa e os valores das distâncias interplanar encontrados com as reflexões de Bragg, foi possível propor a automontagem das primeiras estruturas formadas pelo LMOG **4e**, assim como a estrutura secundária analisada da região de Guinier. O raio de giro $r_2 = 22 \text{ \AA}$ encontrado na região de Bragg foi atribuído à estrutura primária, a qual apresentou um raio de valor estimado próximo a 20 \AA , pelo modelo, Figura 51. Já o raio de giro $r_1 = 44 \text{ \AA}$ (região de Bragg), foi atribuído a um agregado formado por três estruturas primárias, cujo modelo estimado do raio foi de 42 \AA . Cinco estruturas primárias alinhadas em uma direção geraram outra estrutura secundária com raio de giro próximo a 100 \AA (R_g) e nove nanofibras geraram uma estrutura secundária com raio próximo de 170 \AA (R_g). Os dados apresentam boa concordância com o que foi determinado na região de Guinier para o gel formado pelo LMOG **4e** em *n*-propanol, Tabela 23 (raio de giro médio das fibras $110\text{-}180 \text{ \AA}$, região de Guinier).

Outra variável importante para compreender o mecanismo de gelificação é a temperatura. Deste modo, a evolução da automontagem do agregado fibrilar foi investigada com o SAXS monitorando o perfil de espalhamento em diferentes temperaturas durante o resfriamento da solução. O gel escolhido foi **7e**/*n*-propanol a 20 mmol·L⁻¹ e com temperatura inicial de 45 °C, Figura 52. Observou-se que a intensidade de espalhamento aumenta gradualmente à medida que a temperatura se reduz, atingindo um máximo em 20 °C. O aumento da intensidade está relacionado com o aumento no contraste de densidade eletrônica provocado pelos centros espalhadores, sugerindo a existência de maior número e/ou maior alongamento das nanofibras presentes no estado gel. Os valores dos raios das nanofibras encontrados na região de Guinier são independentes da temperatura, reforçando o argumento de que a automontagem nas condições estudadas é um processo que ocorre majoritariamente por mecanismo de agregação unidirecional e não radial.

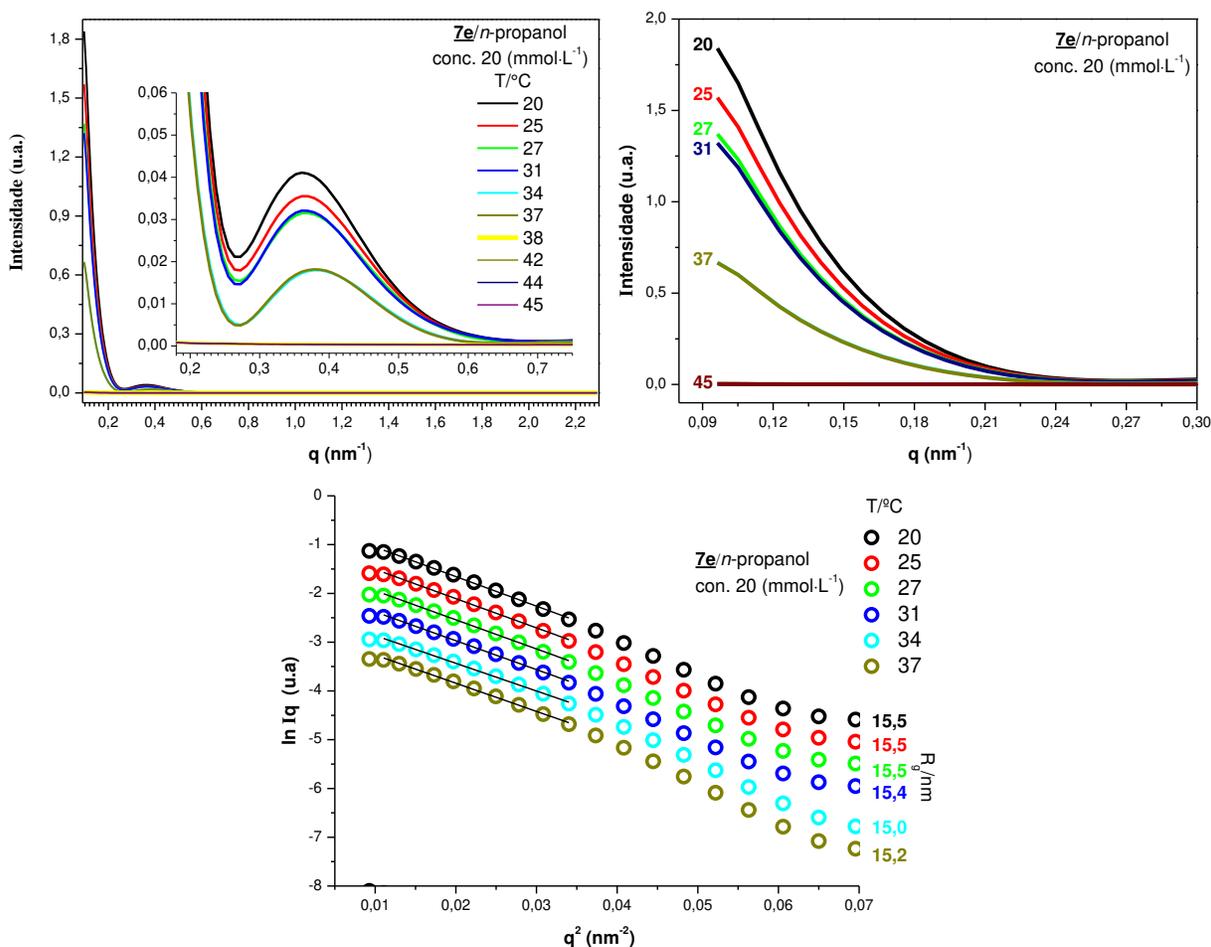


Figura 52. Evolução térmica do espalhamento observado para o gel **7e**/*n*-propanol a 20 mmol·L⁻¹ (curva de SAXS, acima). Raios de giros das fibras R_g (nm) em diferentes temperaturas (Gráfico de Guinier, abaixo).

4.1.7 – Noesy dos oligômeros percussores das nanofibras

Os estudos de automontagem dos organogéis com experimentos de NOESY têm sido pouco relatados na literatura.^{98,99} Todavia, esta técnica pode fornecer informações relevantes sobre a orientação de um LMOG em relação ao outro nos oligômeros em solução. Com este intuito, dois gelificantes de cada série, **4c** e **7b**, foram estudados em *p*-xileno deuterado e em diferentes temperaturas. Os espectros foram registrados na temperatura acima e próxima da transição sol-gel, 80 e 65 °C, encontrada no DSC, respectivamente, Figura 54. Em 80 °C, sinal azul fora da diagonal no espectro, apenas sinais referentes ao acoplamento dipolar intramolecular foram identificados, significando que nesta temperatura os LMOGs estão completamente dissociados em solução. Ao resfriar o sistema para 65 °C foi observado um acoplamento dipolar entre os monômeros, indicado por uma linha tracejada nos espectros do **4c**. Este acoplamento foi atribuído à interação do H-5 e/ou H-3 com H-7 e com o H-1, de um LMOG com o seu vizinho. A interação NOE adicional do H-5 e/ou H-3 com o H-7 não é esperada para o monômero isolado e este tipo de interação só é possível em LMOGs adjacentes a 5 Å aproximadamente. Nas mesmas condições experimentais, não foi observado nenhuma mudança no espectro do LMOG **7b** a 65 °C.

Outra notável diferença, foi encontrada no espectro de RMN ¹H 1D. O sinal atribuído ao H-3/H-5 sofreu um ligeiro deslocamento para campo baixo, indicando que possivelmente ele esteja próximo de um grupo aromático, como está indicado por uma seta no espectro. A diferença encontrada entre as duas séries de LMOGs suportam o argumento de que ambas sofrem empacotamento diferente em nível molecular na construção da nanofibra. Uma possível explicação, diante dos resultados encontrados, é que a série **4b-e** sofra uma maior torção no ângulo de agregação helicoidal do que a série **7b-e**, durante a automontagem da nanofibra. Os dados estão perfeitamente de acordo com que foi evidenciado com IV-TF, que mostrou que para a série **4b-e** apenas uma hidroxila está envolvida na agregação do oligômero e com o DC que exibiu bandas de cromóforos acoplados e não-acoplados.

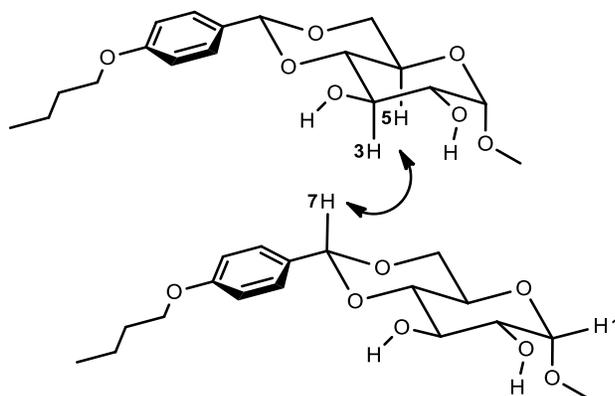
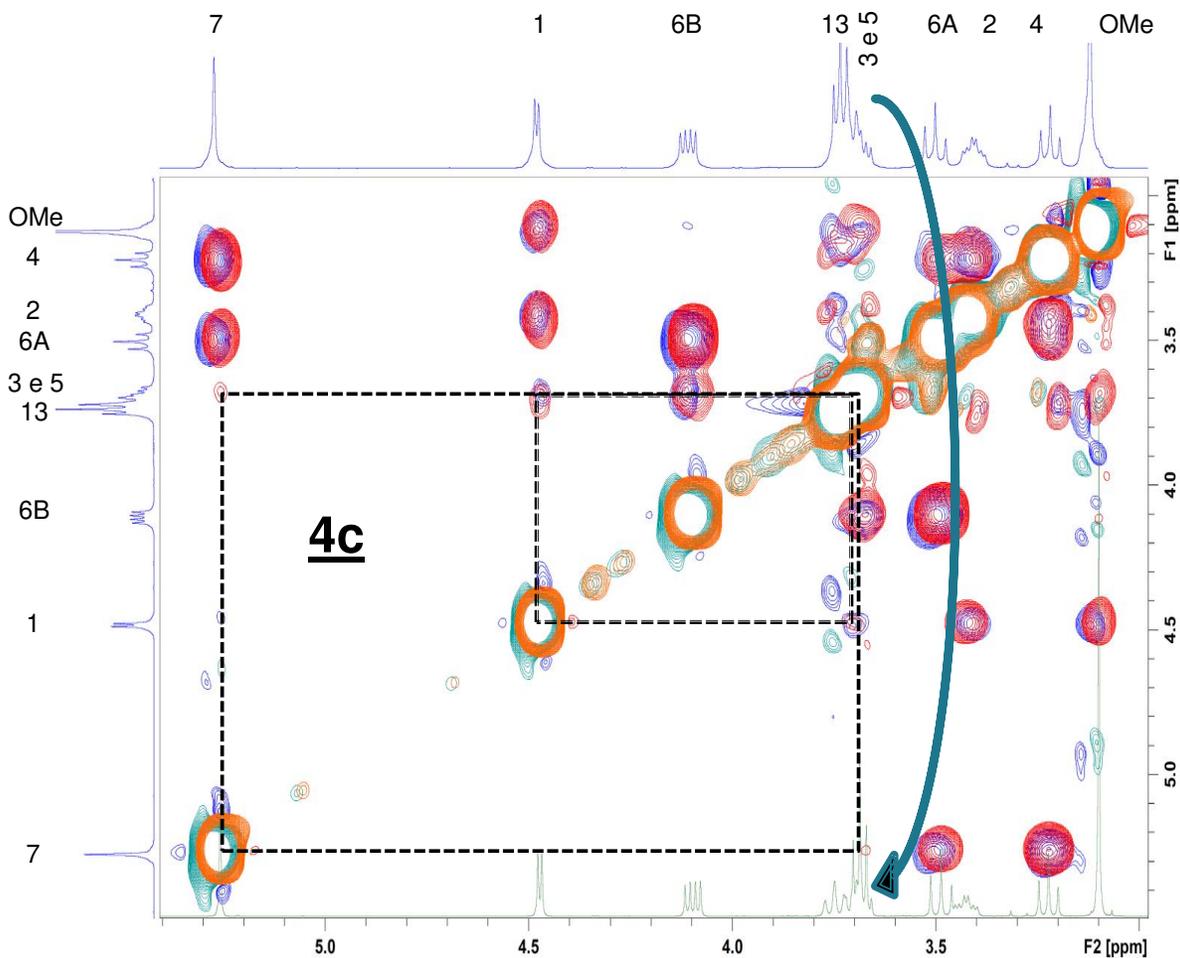


Figura 53. Espectros de NOESY do LMOG **4c** sobrepostos em diferentes temperaturas, 80 °C (NOE, sinal azul fora da diagonal) e 65 °C (NOE, sinal vermelho fora da diagonal). Sinais de ^1H acima do espectro 2D refere-se as medidas realizadas a 80 °C e abaixo do espectro 2D, aquelas a 65 °C. Abaixo do espectro 2D está a estrutura indicando o acoplamento entre os monômeros. O gel foi preparado em *p*-xileno deuterado. Os sinais indicados com uma linha tracejada referem-se aos acoplamentos dipolares intermoleculares, entre o H-3 e/ou H-5 com o H-7 e H-1 do seu monômero vizinho. Concentração usada 30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O espectro mostra apenas as regiões de interação entre os LMOGs.

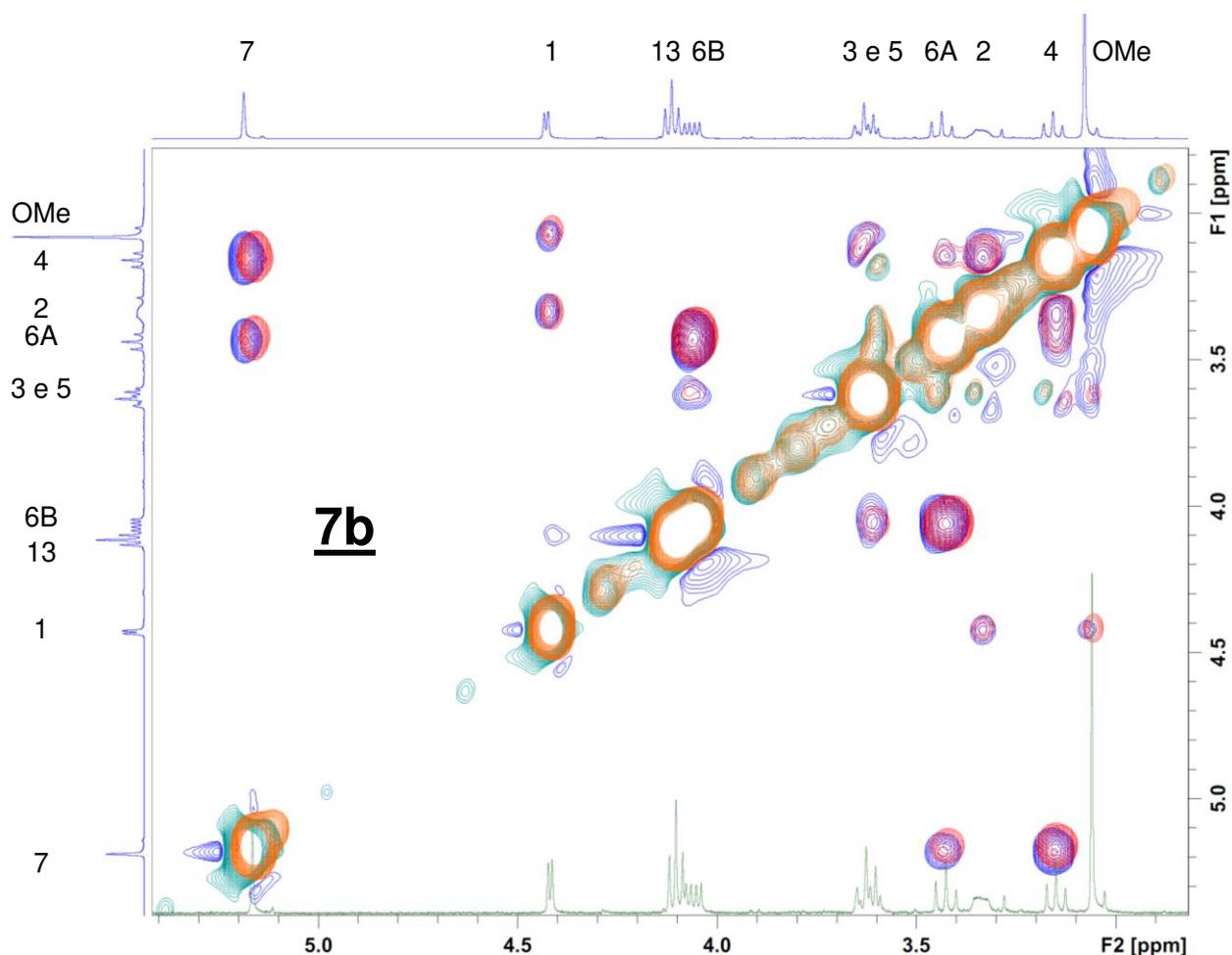


Figura 54. Espectro de NOESY do LMOG **7b** sobrepostos em diferente temperatura, 80 e 65 °C em *p*-xileno deuterado. Não foi observado acoplamento NOE intermolecular. Sinais de ^1H acima do espectro 2D refere-se às medidas realizadas a 80 °C e abaixo do espectro 2D, aquelas a 65 °C. Concentração usada 30 mmol·L $^{-1}$. O espectro mostra apenas as regiões de interação entre os LMOGs.

4.1.8 – Estudos dos oligômeros com a espectroscopia de massas

A espectroscopia de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) tem se tornado nos últimos anos uma ferramenta valiosa na investigação e no estudo de sistemas que possuem uma arquitetura supramolecular.¹⁰⁰ Entretanto, poucos trabalhos utilizando esta técnica tem sido relatados na investigação de agregados formados por organogelificantes.⁹⁸ Nesta tese, usou-se a técnica de ESI-MS com o propósito de identificar oligômeros de alta massa molecular em solução diluída. Foram realizados experimentos com os LMOGs individuais e em mistura. Na mistura, procurou-se identificar se há agregação intercalada dos monômeros do tipo (ABABAB...) durante a formação da nanofibra.

Para ambos os experimentos, foram preparadas soluções de concentrações de $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ 1:1, sem adição de ácido. A solução resultante foi centrifugada e injetada diretamente no ESI. A aquisição dos espectros foi realizada no modo positivo e os adutos foram identificados ionizados com cátions presentes em solução. Os melhores resultados foram encontrados com os oligômeros formados pelo LMOG **4b** e com a mistura equimolar dos LMOGs **4a/7a** e **4e/7e**.

Na análise individual foram observados íons do composto **4b** nas formas de adutos de sódio $[n\text{M}+\text{Na}]^+$, Figura 55. Neste espectro de massas, evidenciou-se um heptâmero monocarregado com sódio de m/z 2403. O perfil de um decaimento exponencial sugere que o oligômero esteja agregado linearmente.¹⁰¹ O dado confirma a tendência dos LMOGs em formar estruturas unidimensionais, conforme evidenciada por outras técnicas, como MEV e SAXS.

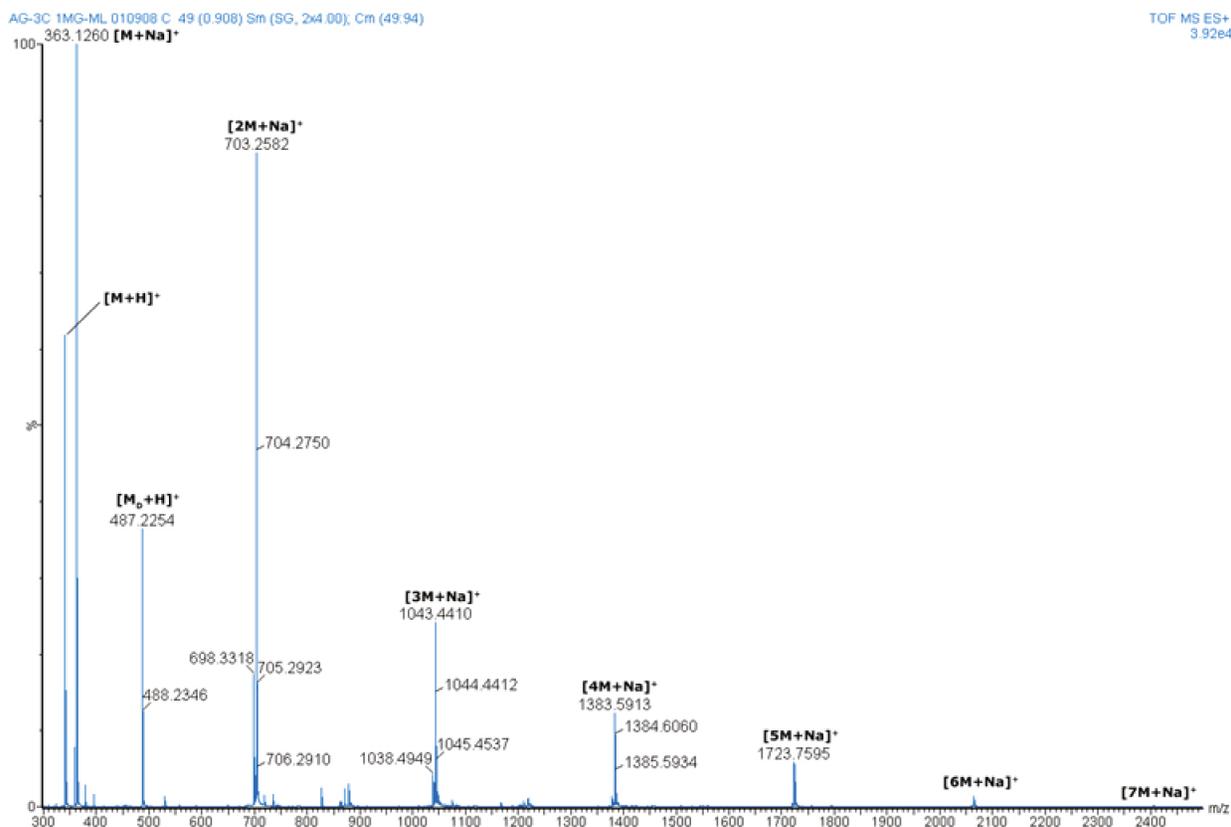


Figura 55. Espectro de ESI(+)-MS do oligômero formado por **4b** (PM = 340) em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ 1:1.

Na análise da primeira mistura foi possível identificar um octâmero dicarregado no oligômero formado pelos LMOGs **4a/7a**, Figura 56. O sinal m/z 1040 do $[\text{hexâmero}]^{+2}$ foi ampliado e comparado a um perfil teórico de mistura estatística, calculado com base nos

coeficientes do binômio de Newton $[(A+B)]^n$, onde A representa o LMOG **4a**; B é o **7a** e o expoente n é número de sinais observado no espectro experimental, Figura 57. O perfil da mistura estatística mostrou boa correlação com os dados experimentais, indicando que o agregado formado na mistura de LMOGs não favorece o empacotamento alternado (ABABAB...), mas sim sofre uma agregação de seus monômeros de forma puramente estatística, randômica ($A_6, A_5B_1, A_4B_2, A_3B_3, A_2B_4, A_1B_5, B_6$). O espectro de fragmentação ESI(+)-MS/MS do [hexâmero] $^{2+}$, Figura 58, está coerente com o padrão de agregação estatístico.

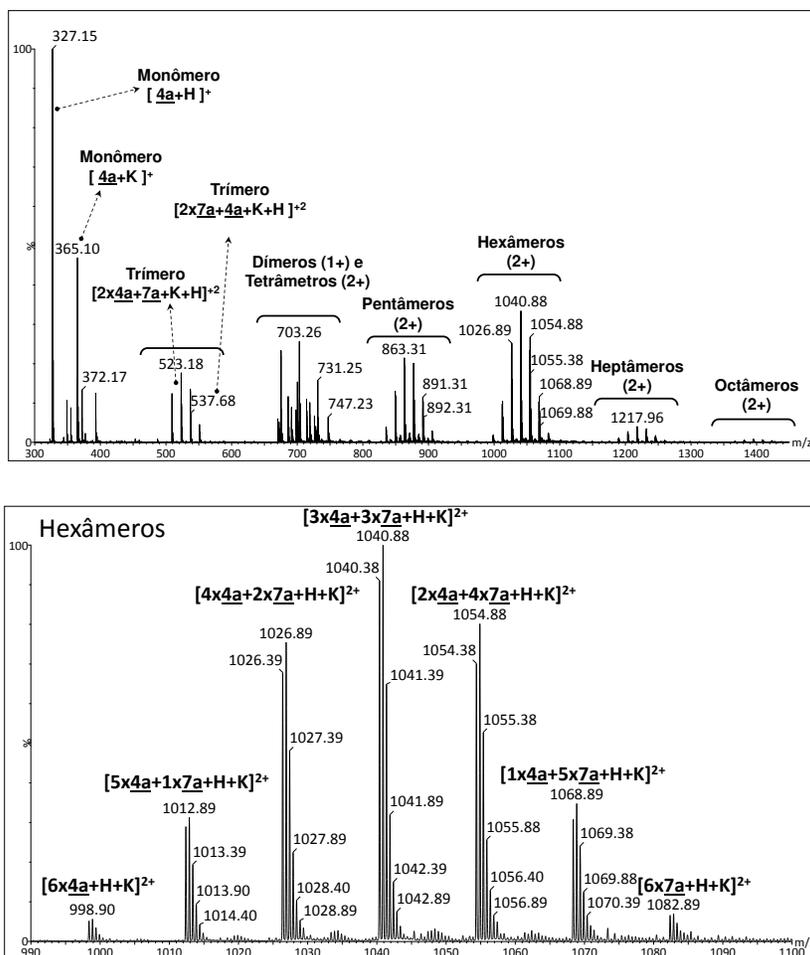


Figura 56. Espectro de ESI(+)-MS do oligômero formado pela mistura de **4a/7a** 1:1 em H₂O/MeCN 1:1. O espectro abaixo refere-se a uma ampliação do sinal de um [hexâmero] $^{2+}$. PM: **4a** = 326; **7a** = 354.

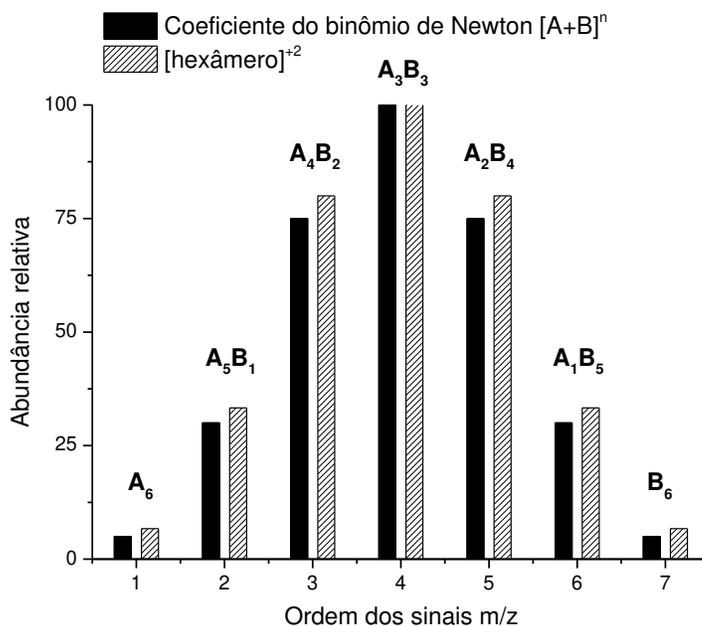


Figura 57. Comparação entre o perfil dos hexâmeros encontrados experimentalmente (barras hachuradas) e aquele calculado através do coeficiente do binômio de Newton (barras sólidas). Os coeficientes e as intensidades foram normalizadas para efeito de comparação.

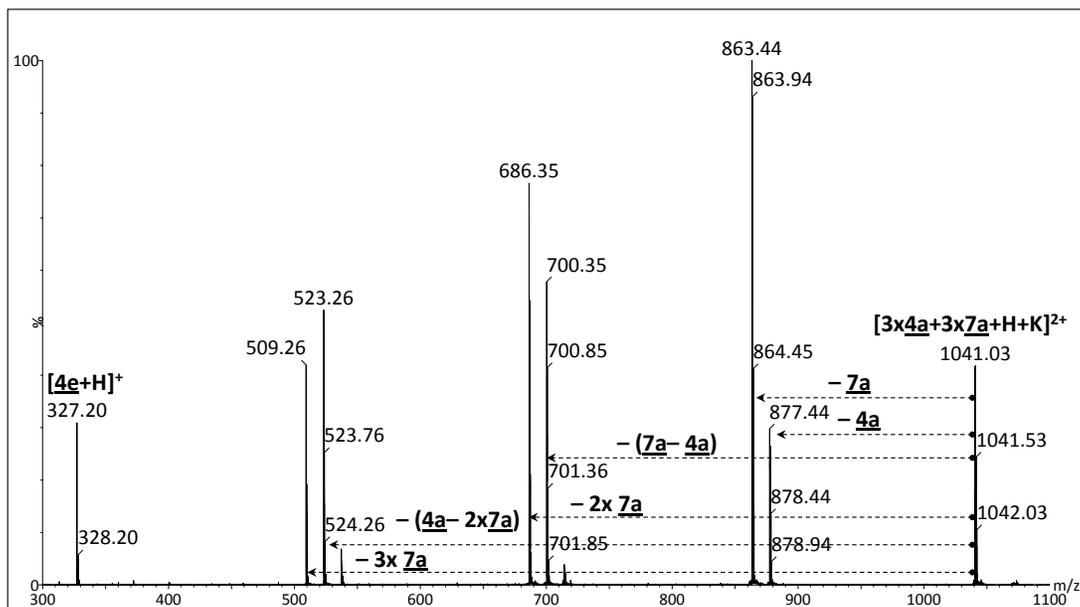


Figura 58. Espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, do [hexamero]²⁺ formado na mistura de **4a/4b** 1:1, em H₂O/MeCN 1:1. PM: **4a** = 326; **7a** = 354.

Na mistura dos LMOGs **4e/7e**, foram identificados dodecâmeros dicarregados de baixa intensidade. Os LMOGs de maior cadeia carbônica mesmo em soluções diluídas mostraram boa habilidade para formar agregados maiores. O espectro de fragmentação ESI(+)-MS/MS da mistura **4e/7e** mostra uma fragmentação randômica, tendo o mesmo comportamento da mistura dos LMOGs **4a/7a**. Os resultados analisados com o massas

permitem concluir que a mistura de LMOG não favorece uma automontagem alternada (ABABAB...). É possível que esta tendência de agregação aleatória, proporcionada pela mistura de LMOGs, tenha sido a principal característica que impediu melhorar a habilidade de gelificação dos géis formados por dois componentes.

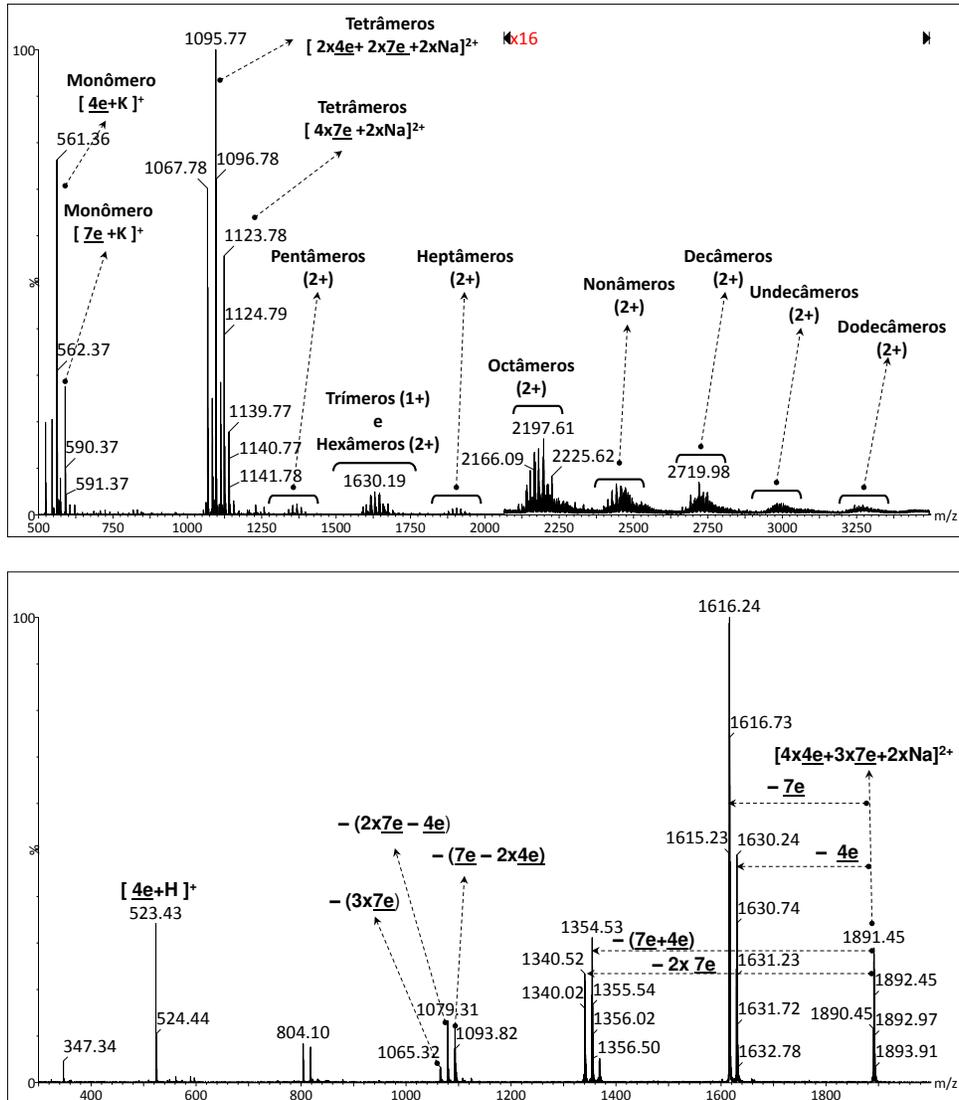


Figura 59. Espectro de massas, ESI(+)-MS/MS da mistura dos LMOGs 4e/7e 1:1, em H₂O/MeCN 1:1. Abaixo, espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, do [heptâmero]²⁺ da mistura 4e/7e. PM: 4e = 522; 7e = 550.

CAPÍTULO 5

5.1 – Aplicação do gel supramolecular em célula solar sensibilizada por corante

As pesquisas com células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) têm aumentando exponencialmente nos últimos anos. O motivo principal provém do seu baixo custo e alta condutividade iônica em solução, frente à célula solar tradicional de silício. A CSSC é basicamente formada por uma mistura de solventes orgânicos contendo um par redox de eletrólitos, I/I_3^- . No entanto, há ainda algumas limitações como a volatilidade e o risco de vazamento da solução de eletrólitos, que as tornam menos atraente no ponto de vista de uma aplicação. Como alternativa, a gelificação da solução de eletrólitos com LMOGs tem sido investigada por alguns autores, criando-se assim uma nova CSSC quase sólida.^{102,103,104}

Nesta tese, foram feitos alguns ensaios de gelificação com uma solução de eletrólitos fornecida pelo grupo de pesquisa da professora Ana Flávia Nogueira do Instituto de Química da Unicamp. Posteriormente, em seu laboratório, foram realizadas algumas medidas de corrente/potencial para avaliar o comportamento da CSSC após a gelificação da solução de eletrólitos. O LMOG escolhido para o ensaio foi o **7e**, que apresentou a melhor habilidade de gelificação, conforme relatados nos resultados anteriores.

Inicialmente, foram realizados ensaios de gelificação com o LMOG **7e** em diferentes concentrações (10, 20, 40 e 90 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) em uma solução de eletrólitos (padrão). Esta solução padrão foi preparada com as seguintes misturas: 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de lítio; 0,8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutilamônio; 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4-terc-butil-piridina; 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodo. Todos estes compostos foram dissolvidos em acetonitrila/3-metoxipropionitrila, 50:50 (v/v). O resultado da gelificação mostrou que o LMOG **7e** não foi capaz de enrijecer a solução de eletrólitos na menor concentração testada (10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), todas outras foram enrijecidas. A Figura 60 mostra o resultado de um dos ensaios de gelificação.

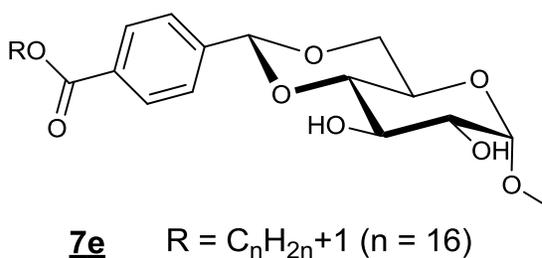


Figura 60. Fotografia de uma solução de eletrólitos (padrão) gelificada pelo LMOG **7e** a 20 mmol·L⁻¹.

Posteriormente, foram realizadas medidas de fotocorrente e fotovoltagem usando um simulador de energia solar AM 1.5. As três soluções de eletrólitos, gelificadas com diferentes concentrações do LMOG (20, 40 e 90 mmol·L⁻¹) foram examinadas. Os resultados podem ser observados na Figura 61 e Tabela 24. O aumento da concentração do LMOG **7e** diminui significativamente a corrente e a eficiência da célula solar quase sólida (isto é, com a solução de eletrólitos gelificada), em relação ao dispositivo solar sem o gelificante (branco). Acredita-se que o iodo, por ser um ácido de Lewis, tenha sido sequestrado entre as fibras do LMOG durante a gelificação, afetando assim a concentração do par redox (I⁻/I₃⁻) na solução, visto que o iodo encontra-se em equilíbrio com o iodeto, conforme indicado na equação do par redox abaixo.

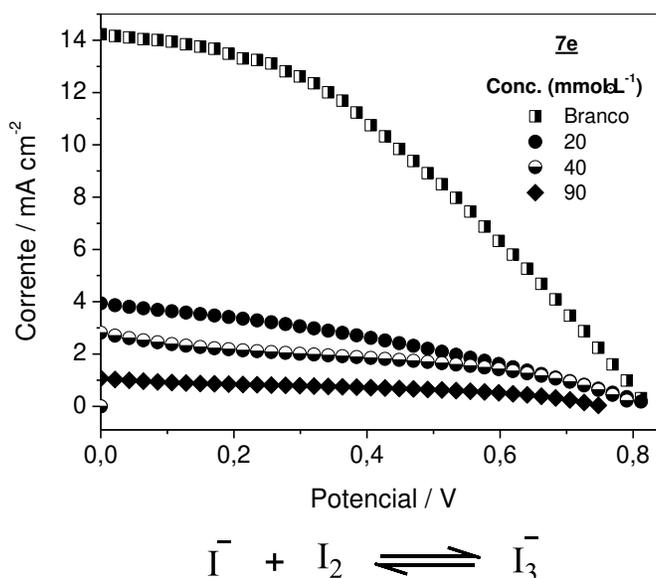


Figura 61. Efeito da concentração do LMOG **7e** na célula solar quase sólida. O branco é a solução padrão de eletrólitos sem o LMOG. Abaixo a equação química do par redox I⁻/I₃⁻.

Tabela 24. Eficiência da célula solar quase sólida em função da concentração do LMOG **7e**.

Conc. do LMOG 7e (mmol·L ⁻¹)	Eficiência (%) [*]
0	4,46 (padrão)
20	1,09
40	0,86
90	0,32

* A eficiência foi calculada pelo grupo da professora Ana Flávia.

Para tentar aumentar a condutividade e a eficiência da célula solar, foram feitos três experimentos mantendo fixa a concentração do LMOG **7e** em 40 mmol·L⁻¹ (~ 2% g/mL). Para isso, aumentou a concentração padrão do iodo e do iodeto de lítio. A concentração do iodeto de lítio foi aumentada de 0,10 mol·L⁻¹ (padrão) para 0,15, 0,20 e 0,30 mol·L⁻¹; e a do iodo nas proporções estequiométricas, de modo a manter a equação de equilíbrio do par redox (I⁻/I₃⁻) balanceada. Entretanto, a solução de eletrólitos com maior concentração de iodo e iodeto (0,30 mol·L⁻¹) inibiu a gelificação do LMOG, e deste modo os resultados da corrente e da eficiência não foram incluídos aqui. Na Figura 62 e Tabela 25 são exibidos os resultados encontrados para as diferentes concentrações do par redox (I⁻/I₃⁻) na solução gelificada pelo LMOG e sem o LMOG (branco). A concentração 40 mmol·L⁻¹ do LMOG foi escolhida, pois apresentou maior estabilidade térmica sem comprometer significativamente a condutividade, Figura 61. Os resultados mostraram que o aumento da concentração do par redox (I⁻/I₃⁻) para 0,2 mmol·L⁻¹, aumentou consideravelmente a corrente e o potencial, que culminou em uma eficiência de 3,04%. Este valor foi consideravelmente maior do que a eficiência encontrada para a solução gelificada de eletrólitos na concentração padrão e bem próximo da eficiência alcançada sem o gelificante (4,46%). Os resultados apresentados foram melhores do que alguns trabalhos reportados na literatura usando LMOG.¹⁰³ A eficiência ainda pode atingir valores mais altos se as medidas forem realizadas com dispositivos de células solares fechados, que é a condição padrão para a aplicação.

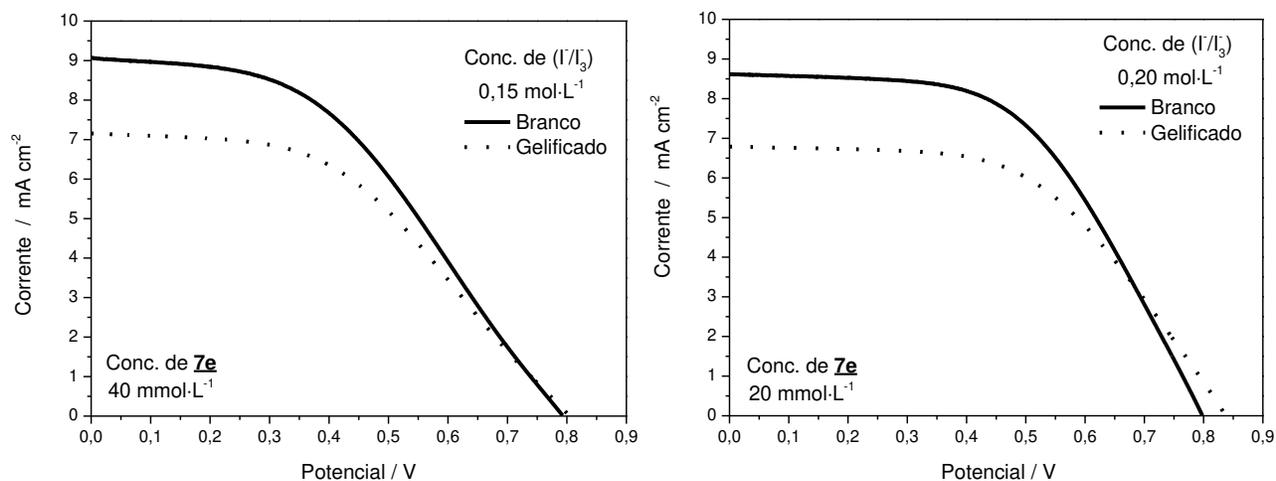


Figura 62. Efeito da concentração do par redox (I^-/I_3^-) na célula solar quase sólida, $[I^-/I_3^-] = 15$ e $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O branco é a solução de eletrólitos sem o LMOG.

Tabela 25. Eficiência da célula solar quase sólida em função da concentração do par redox I^-/I_3^- , mantendo-se fixa a concentração do LMOG **7e** em $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Entrada	Conc. de do par redox I^-/I_3^- ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Solução de eletrólitos	Condição	Eficiência (%)
1	0,10	Padrão	Sem o LMOG	4,46
2	0,10	Padrão	Gelificado	0,86
3	0,15	Branco	Sem o LMOG	3,13
4	0,15	Branco	Gelificado	2,64
5	0,20	Branco	Sem o LMOG	3,66
6	0,20	Branco	Gelificado	3,04
7	0,30	Branco	Não gelificou	-

*A eficiência foi calculada pelo grupo da professora Ana Flávia.

A morfologia das fibras formadas na solução de eletrólitos pelo LMOG **7e** ($40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi investigada com a MEV, Figura 63. As imagens revelaram a existência da rede fibrilar tridimensional automontada (SAFINs) na fase xerogel, com diâmetro fibrilar menor do que $1 \mu\text{m}$. Embora as fibras possam ter encapsulado o iodo da solução, interferindo na concentração do par redox, o SAFIN não evitou a mobilidade iônica, permitindo encontrar uma melhor condição experimental para se obter a maior eficiência desta célula solar (Entrada 6 e Tabela 25). Após a caracterização da morfologia do xerogel, mediu-se a temperatura de transição de fase sol-gel (T_{gel}) da solução de

eletrólitos de maior eficiência. A T_{gel} encontrada com o calorímetro diferencial de varredura (DSC) foi igual a 37 °C, pouco acima da temperatura ambiente, Figura 64.

Os experimentos realizados mostraram que a gelificação com LMOG **7e** pode retardar a evaporação da solução de eletrólitos em temperaturas abaixo de 37 °C, sem prejudicar drasticamente as propriedades eletroquímicas da CSSC.

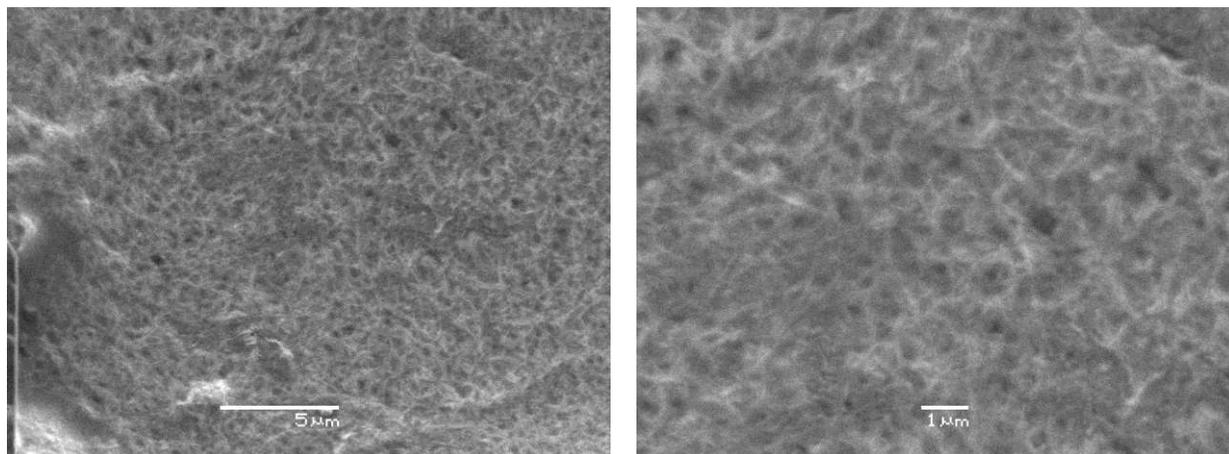


Figura 63. Microscopia do xerogel formado pelo LMOG **7e** (40 mmol·L⁻¹) na solução de eletrólitos (padrão).

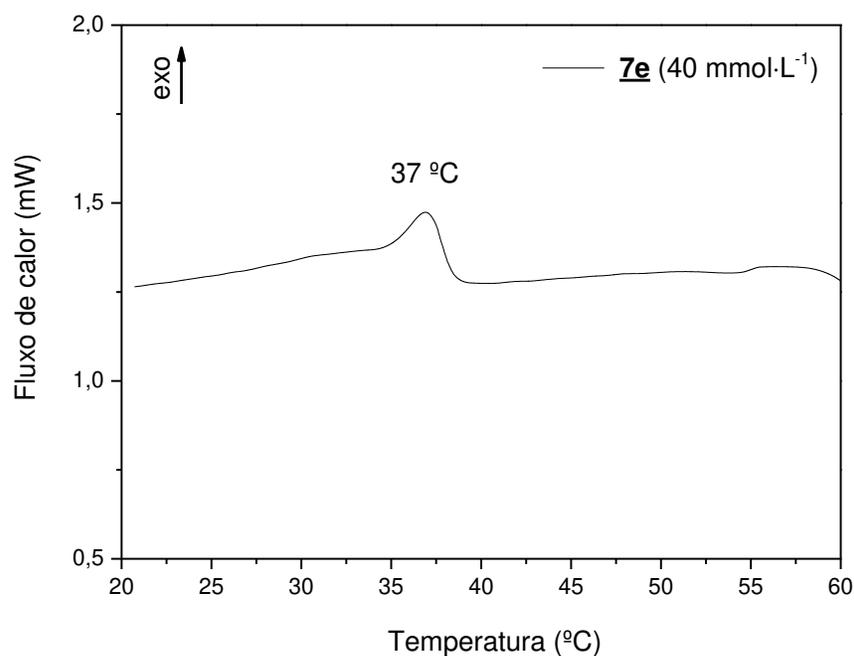


Figura 64. Termograma de DSC do gel formado com a solução de eletrólitos de maior eficiência. Concentrações: **7e** (40 mmol·L⁻¹) e I⁻/I₃⁻ = (0,20 mmol·L⁻¹).

5.2 – Considerações Finais

A síntese e caracterização dos LMOGs foram realizadas com sucesso, fornecendo bons rendimentos e material suficiente para o estudo das propriedades dos organogéis. Através do ensaio de gelificação identificou-se que os LMOGs da série **7b-e** é ligeiramente mais eficiente na habilidade de gelificação. O aumento da cadeia carbônica contribuiu significativamente para melhorar a habilidade de gelificação, sendo que os compostos **4e** e **7e** têm maior poder de imobilização. O IV-TF revelou o envolvimento por ligação hidrogênio na estrutura primária da nanofibra para ambas as séries **4b-e** e **7b-e** em C_2Cl_4 e *p*-xileno. A série **4b-e** sofreu automontagem preferencialmente por apenas uma das hidroxilas. As micrografias revelaram a formação das redes fibrilares 3D pelos gelificantes **4b-e** e **7b-e** em C_2Cl_4 , *p*-xileno e *n*-propanol, no estado xerogel. A morfologia adotada foi do tipo cilíndrica ou fita, com diâmetro médio de 1-2 μm em C_2Cl_4 , 0,1-2 μm em *p*-xileno e 0,04-0,2 μm em *n*-propanol. As medidas calorimétricas mostraram que a T_{gel} aumenta com a concentração molar, porém diminui com o tamanho da cadeia alquila em ambas as séries de gelificantes.

O UV/vis revelou que os grupos aromáticos estão arranjados obliquamente próximos de um empilhado π . O dicroísmo circular mostrou que as duas séries de LMOGs se agregam diferentemente. Tendo observado acoplamento éxciton apenas na série **7b-e**. Todos os LMOGs mostraram helicidade *P*. A técnica de SAXS possibilitou estimar o raio de giro médio das nanofibras formadas pelos gelificantes em dodecano, *p*-xileno e *n*-propanol. Os resultados observados indicaram que o aumento da concentração e da cadeia carbônica contribuíram para o alongamento das nanofibras e/ou para o número de nanofibras no meio. O estudo com variação de temperatura no SAXS reforçou a hipótese de que a automontagem se dá predominantemente por um crescimento unidimensional e não radial e/ou pelo favorecimento da construção de mais nanofibras no meio. As análises no DRX permitiram caracterizar os LMOGs de menor cadeia carbônica como “géis secos” e os de maiores cadeias como “géis molhados”.

A cristalografia de monocristal possibilitou observar o arranjo 1D do empacotamento cristalino, o que ajudou a entender e propor, com ajuda de outras técnicas, como ocorre a automontagem dos monômeros gelificantes dentro da fibrilar. As evidências obtidas com o NOESY vieram somar ao argumento de que as duas séries de

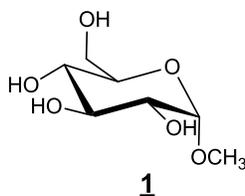
LMOGs sofrem automontagens diferentes. Com o espectro de massas dos oligômeros em soluções diluídas, identificaram-se agregados de alto peso molecular, heptâmero para o LMOG **4b** e dodecâmero para a mistura equimolar de **4e:7e**. Não se observou intercalação (ABABA...) nos agregados da mistura. Os resultados com as diferentes técnicas permitiram propor que os compostos da série **4b-e** sofrem uma torção angular maior entre seus LMOGs, durante o empacotamento helicoidal, do que a série **7b-e**, embora as duas apresentem a mesma helicidade (P). Os ensaios realizados com celular solar sensibilizada por corante mostraram que o LMOG **7b** foi capaz de gelificar a solução de eletrólitos sem prejudicar as propriedades eletroquímicas deste dispositivo.

5.3 – Parte experimental

5.3.1 – Procedimento da síntese e caracterização

Todos os solventes utilizados foram previamente tratados conforme a descrição dada por Perrin e Armarego (1988).⁶² O procedimento experimental e a caracterização da síntese são descritos a seguir. Os dados de RMN 1D e 2D serão descritos e discutidos no corpo do Capítulo 2.

5.3.1.1 – Preparação do metil α -D-glicopiranosídeo (**1**)

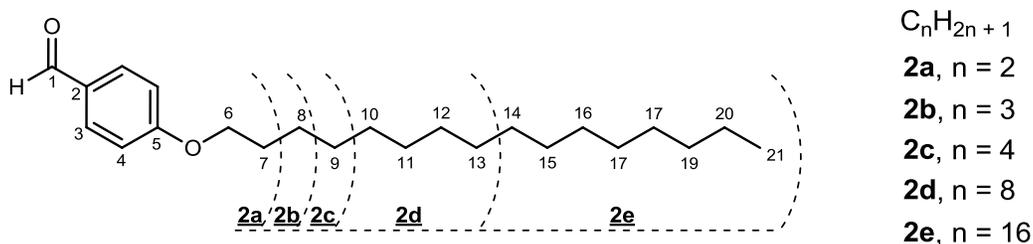


Colocaram-se em um balão de fundo redondo de 125 mL 10 g (0,051 mol) de D-glicose anidra e 25 mL de metanol seco e manteve-se a solução sob agitação magnética. Em outro balão, adicionaram-se 25 mL de metanol anidro com 0,01 mL (0,13 mmol) de cloreto de tionila. Esta última solução foi mantida sob agitação por 15 a 20 min. na temperatura ambiente e em seguida foi transferida para o primeiro balão contendo a glicose. Deste modo, pôde-se obter uma solução de metanol contendo 0,25% de ácido clorídrico. A solução resultante de D-glicose em metanol em meio ácido foi aquecida à temperatura de refluxo sob agitação magnética por 72 h. Ao findar deste período, a mistura de reação de cor amarelo clara foi resfriada em banho de gelo a 0 °C. Através de “ranhuras” no fundo do balão com a espátula ou por meio de sementeira com cristais do glicosídeo, induziu-se a cristalização do metil α -D-glicopiranosídeo. Deixou-se a solução pernoitar no congelador abaixo de 0 °C para cristalização do produto. Após 12 h no congelador os cristais foram removidos por filtração a vácuo em um funil de Büchner, lavando-se três vezes com porções de 20 mL de metanol gelado (0 °C). Obtiveram-se 2,6 g (13,4 mmol) do produto cristalino, metil α -D-glicopiranosídeo, perfazendo 24% de rendimento. O líquido mãe remanescente foi retornado ao balão de fundo redondo e novamente aquecido por 72 horas sob refluxo. Após este tempo, conforme descrito anteriormente, induziu-se novamente a cristalização. Após mais 12 horas a 0 °C os

cristais foram removidos por filtração e lavados com metanol gelado, resultando em mais 2,4 g (12,4 mmol) de produto. Os 5 g totais de produto correspondem a um rendimento de 46% de metil α -D-glicopiranosídeo, **1**.⁶³

1. Isolado como sólido branco. **PF.**: 165-166 °C (\pm 1) (lit. 164–165°C).⁶³ **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3600-3050, 3547, 2915, 1036. **TOF-MS**, massa calculada para $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ 194,08, encontrado m/z 163,0636 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$.

5.3.1.2 – Preparação dos derivados do *p*-(*n*-alcoxil)benzaldeído **2a-e**



Misturaram-se 46 mg (2 mmol) de sódio com 12 mL de etanol absoluto e agitou-se até a dissolução completa em um balão de fundo redondo de 50 mL a temperatura ambiente. Acrescentaram-se 244 mg (2 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído, mantendo-se a agitação sob refluxo a 80 °C por 20 min. Em seguida, 2 mmol do agente alquilante correspondente (brometo de alquila com 2, 3, 4, 8 ou 16 átomos de carbono) foram adicionados ao sistema. A reação foi mantida sob a temperatura de 80 °C e agitação por 48 horas, em um sistema com condensador de bola e atmosfera de nitrogênio.⁶⁵ Os compostos **2a-d** foram inicialmente isolados por extração líquido-líquido (acetato de etila e água, 3:1), e então purificados por destilação a pressão reduzida. O composto **2e** foi purificado por coluna cromatográfica *flash* em sílica gel (hexano/acetato de etila, 9:0,5, R_f 0,4). Rend. 73% (**2a**), 75% (**2b**), 73% (**2c**), 66% (**2d**) e 72% (**2e**).

2a. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2985, 2935, 2738, 1692, 1260, 1163, 1040, 836. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 150,07; encontrado m/z 150 $[\text{M}]^+$.

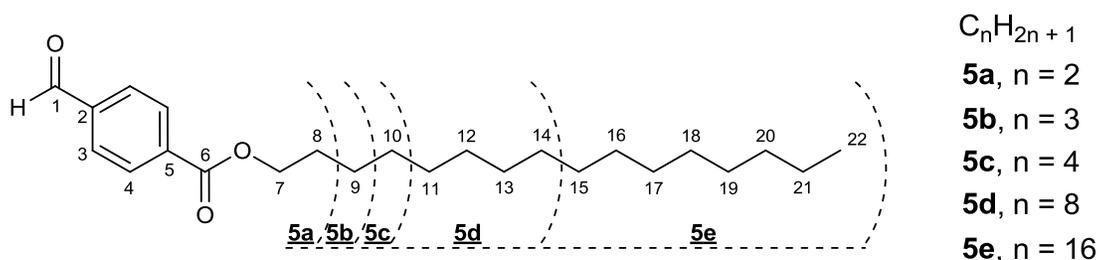
2b. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2967, 2876, 2734, 1692, 1602, 1261, 1160, 834. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 164,08, encontrado m/z 164,1 $[\text{M}]^+$.

2c. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2964, 2872, 2733, 1692, 1600, 1260, 1158, 828. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 178,10, encontrado m/z 178,0898 $[\text{M}]^{+}$.

2d. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2931, 2856, 2741, 1697, 1600, 1254, 1156, 832. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 234,16, encontrado m/z 234 $[\text{M}]^{+}$.

2e. Isolado como um sólido branco. **PF.**: 44-46 °C (± 1). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 2913, 2852, 2730, 1691, 1603, 1255, 1174, 837. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_2$ 346,29, encontrado m/z 346,2649 $[\text{M}]^{+}$.

5.3.1.3 – Preparação dos derivados do *p*-formilbenzoatos de alquila **5a-e**



Foram misturados 1,5 g (0,01 mol) de ácido 4-formilbenzóico, 0,01 mol de agente alquilante correspondente (brometo de alquila com 2, 3, 4, 8 ou 16 átomos de carbono), 30 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) e 2,76 g (0,02 mol) de carbonato de potássio. A mistura foi mantida sob agitação a 70 °C durante 12 horas e após este período DMF foi removido sob pressão reduzida. O produto foi inicialmente separado por extração líquido-líquido entre diclorometano e água.⁶⁶ A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e o diclorometano foi removido sob pressão reduzida, fornecendo um líquido de coloração amarelo para os compostos **5a-d** e um sólido branco para **5e**. Os primeiros foram purificados por destilação à pressão reduzida (bomba de alto vácuo), resultando em produtos líquidos e incolores. Rend: 75% (**5a**); 74% (**5b**); 80% (**5c**) e 82% (**5d**). O composto sólido **5e** foi purificado por coluna cromatográfica *flash* em sílica gel (hexano/acetato de etila, 9:0,5, R_f 0,3). Rend. 61%.

5a. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2975, 2837, 2732, 1721, 1709, 1275, 1102, 764. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 178,06, encontrado m/z 178 $[\text{M}]^{+}$.

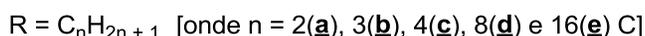
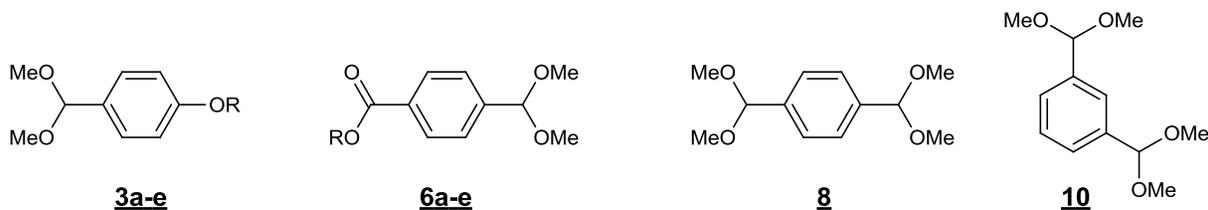
5b. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2976, 2879, 2734, 1721, 1708, 1272, 1104, 762. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 192,08, encontrado m/z 192 $[\text{M}]^{+\bullet}$.

5c. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2957, 2879, 2734, 1722, 1709, 1282, 1106, 759. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 206,09, encontrado m/z 205 $[\text{M-H}]^+$.

5d. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2963, 2852, 1721, 1279, 1110, 726. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 262,16, encontrado m/z 262 $[\text{M}]^{+\bullet}$.

5e. Isolado como sólido branco. **PF.**: 52-54 °C (± 1). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 2960, 2916, 2854, 1724, 1282, 1124, 753. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_3$ 374,28, encontrado m/z 374,2845 $[\text{M}]^{+\bullet}$.

5.3.1.4 – Preparação dos dimetilacetais aromáticos: **3a-e**, **6a-d**, **8** e **10**



Misturaram-se 0,01 mol do produto alquilado (**2a-e**) e (**5a-e**); 0,015 mol (1,64 mL) de ortoformiato de trimetila; 1,5 mL de metanol e duas gotas de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ concentrado. As reações envolvendo os compostos (**2a-d**) foram deixadas sob agitação por 2 dias a temperatura ambiente. Já as reações envolvendo os compostos (**5a-d**) permaneceram 6 h sob agitação magnética na mesma temperatura. A cetalização dos compostos **2e** e **5e** foi realizada de modo similar aos seus análogos, porém sob aquecimento de 50 °C e deixada durante 4 dias em agitação. Neutralizou-se a mistura da reação com a adição de uma solução concentrada de hidróxido de potássio previamente dissolvido em metanol. A basicidade da solução foi monitorada com papel indicador de pH. Em seguida os compostos de baixo ponto de ebulição foram removidos no evaporador rotatório à temperatura ambiente. O material bruto foi misturado com 60 mL de éter etílico e lavado com 20 mL de água (3 vezes). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e o éter etílico removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório.⁶⁷ Os produtos de cetalização dos **2a-d**, **5a-d** e **10** foram purificados por destilação a pressão reduzida (bomba de alto vácuo). Rend: 81% (**3a**); 70% (**3b**); 62% (**3c**); 72% (**3d**); 86% (**6a**); 85%

(**6b**); 77% (**6c**), 75% (**6d**) e (**10**) 88%. Os compostos **3e** e **6e**, após a extração, foram purificados por coluna cromatográfica *flash* em sílica gel (hexano/acetato de etila, 9:05, R_f 0,5 e 0,4, respectivamente. Rend. 71% (**3e**) e 73% (**6e**). O composto **8** foi purificado por recristalização (hexano/acetato de etila, 1:1). Rend. 83%.

3a. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2983, 2821, 1610, 1512, 1242, 1052, 830. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 196,11, encontrado m/z 196,1 $[\text{M}]^{+}$.

3b. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2964, 2825, 1611, 1513, 1246, 1055, 831. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 210,13, encontrado m/z 210,1 $[\text{M}]^{+}$.

3c. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2957, 2820, 1610, 1507, 1242, 1055, 818. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 224,14, encontrado m/z 224,1432 $[\text{M}]^{+}$.

3d. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2928, 2828, 1617, 1512, 1242, 1057, 826. **TOF-MS**: calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ 280,20, encontrado m/z 280,2093 $[\text{M}]^{+}$.

3e. Isolado como um sólido branco. **PF.**: 42-45 °C (± 1). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 2916, 2846, 1620, 1517, 1246, 1049, 808. **TOF-MS**, m/z calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_3$ 392,33, encontrado m/z 392,3369 $[\text{M}]^{+}$.

6a. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2982, 2827, 1714, 1277, 1105, 1062, 761. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 224,10, encontrado m/z 223 $[\text{M}-\text{H}]^{+}$.

6b. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2974, 2828, 1719, 1279, 1106, 1056, 762. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 238,12, encontrado m/z 207 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^{+}$.

6c. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2990, 2832, 1724, 1280, 1105, 1056, 761. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ m/z 252 encontrado m/z 251 $[\text{M}-\text{H}]^{+}$.

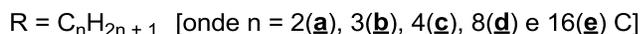
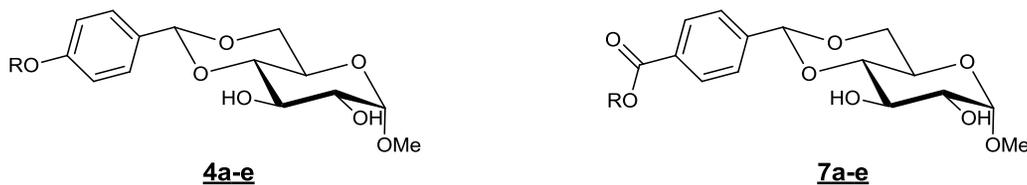
6d. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2956, 2860, 1722, 1267, 1106, 1060, 759. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 308,20, encontrado m/z 277,1797 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^{+}$.

6e. Isolado como um sólido branco. **PF.**: 48-50 °C (± 1). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 2955, 2854, 1719, 1273, 1105, 1050, 759. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4$ 420,32, encontrado m/z 389,3313 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^{+}$.

8. Isolado como um sólido branco. **PF.**: 48-51 °C (± 1). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 2949, 2897, 2833, 1441, 1341, 1217, 1096, 1051, 975, 899, 797. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 226,12, encontrado m/z 226 $[\text{M}]^{+}$.

10. Isolado como um líquido incolor. **IV-TF** (NaCl, cm^{-1}): ν 2941, 2902, 2836, 1449, 1348, 1157, 1103, 1056, 979, 795. **EI-MS**, calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 226,12, encontrado m/z 195,1 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$.

5.3.1.5 – Preparação dos LMOGs **4a-e** e **7a-e**



Misturaram-se 5 mmol de α -D-glicopiranosídeo, **1**, 4 mmol dos dimetilacetais dos derivados do benzaldeídos (**3a-e**) e (**6a-e**), 4 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) anidra e 2,6 mg (0,015 mmol) de ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA). A solução resultante foi agitada e aquecida a 80 °C por 4 a 6 h. Após este período, todo o DMF foi removido por destilação à pressão reduzida. Uma solução diluída de 5 mL a 2% (v/v) de hidróxido de amônio em água destilada foi preparada e adicionada ao resíduo remanescente e a mistura foi aquecida a 80 °C. A mistura foi resfriada em um banho de gelo a 0 °C e o produto foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada em um funil de büchner. Em seguida, o material foi seco sob vácuo.⁶⁸ Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica *flash*, alumina, ou por recristalização. Os compostos **4a** e **7a** foram recristalizados em acetato de etila, fornecendo 66 e 60% de rendimento, respectivamente. Outros foram purificados por cromatografia em coluna: **4b** (sílica gel, 3:1 de diclorometano/acetato de etila, $R_f = 0,4$, rend. 75%); **7b** (sílica gel, 3:1 de diclorometano/acetato de etila, 0,5% trietilamina, $R_f = 0,3$, rend. 72%); **4c** (alumina, 9:0,5 de diclorometano/metanol, $R_f = 0,2$, rend. 69%); **7c** (sílica *flash*, 3:1 de acetato de etila/hexano, $R_f = 0,4$, rend. 65%); **4d** (alumina, 9:0,5 de diclorometano/metanol, $R_f = 0,3$, rend. 66%); **7d** (alumina, 9:0,5 de diclorometano/metanol, $R_f = 0,25$, rend. 67%); **4e** (alumina, 9:0,5 de diclorometano/metanol, $R_f = 0,25$, rend. 75%); **7e** (alumina, 9:0,5 de diclorometano/metanol, $R_f = 0,25$, rend. 45%).

4a. Isolado como cristais brancos na forma de agulha. **PF.**: 188-190 °C (± 1). $[\alpha]_D^{20} +85^\circ$ (c 0,5 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3180-3616, 2997, 2848, 1617, 1513, 1376,

1255, 1076, 1039, 820. **TOF-MS**, calculado para $C_{16}H_{22}O_7$ 326,1366, encontrado m/z 326,1366 $[M]^{+}$.

4b. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 146-148 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +83^\circ$ (c 0,6 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3196-3608, 2987, 2864, 1619, 1516, 1373, 1247, 1071, 1037, 802. **TOF-MS**, calculado para $C_{17}H_{24}O_7$ 340,1522, encontrado m/z 340,1518 $[M]^{+}$.

4c. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 141-142 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +84^\circ$ (c 0,6 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3134-3606, 2962, 2869, 1616, 1516, 1373, 1245, 1079, 1030, 827. **TOF-MS**, calculado para $C_{18}H_{26}O_7$ 354,1578, encontrado m/z 354,1663 $[M]^{+}$.

4d. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 137-138 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +63^\circ$ (c 0,6 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3154-3615, 2926, 2852, 1622, 1513, 1380, 1251, 1079, 1031, 823. **TOF-MS**, calculado para $C_{22}H_{34}O_7$ 410,2305, encontrado m/z 410,2305 $[M]^{+}$.

4e. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 130-132 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +56^\circ$ (c 0,6 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3145-3605, 2925, 2851, 1620, 1523, 1379, 1252, 1083, 1037, 827. **TOF-MS**, calculado para $C_{30}H_{50}O_7$ 522,3557, encontrado m/z 522,3553 $[M]^{+}$.

7a. Isolado como cristais brancos na forma de agulha. **PF.:** 190-192 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +61^\circ$ (c 0,48 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3137-3633, 2997, 2868, 1716, 1375, 1279, 1069, 1034, 762. **TOF-MS**, calculado para $C_{17}H_{22}O_8$ 354,1315, encontrado m/z 354,1330 $[M]^{+}$.

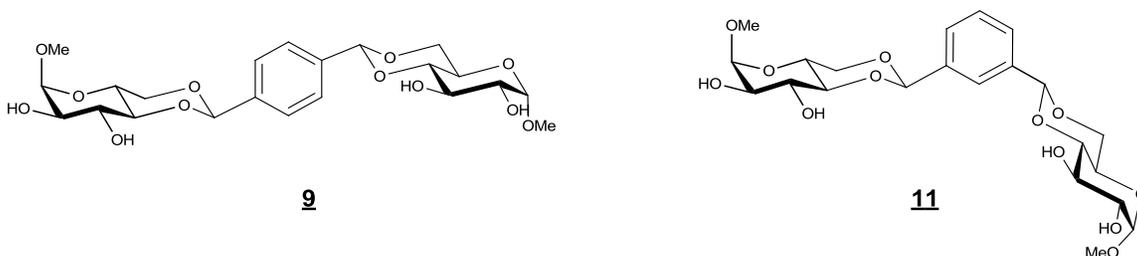
7b. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 148-150 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +82^\circ$ (c 0,48 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3179-3633, 2977, 2858, 1728, 1369, 1273, 1071, 1031, 760. **TOF-MS**, calculado para $C_{18}H_{24}O_8$ 368,1471, encontrado m/z 368,1478 $[M]^{+}$.

7c. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 146-147 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +72^\circ$ (c 0,5 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3133-3006, 2957, 2868, 1723, 1376, 1277, 1088, 1031, 769. **TOF-MS**, calculado para $C_{19}H_{26}O_8$ 382,1628, encontrado m/z 382,1628 $[M]^{+}$.

7d. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 138-140 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +58^\circ$ (c 0,58 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3119-3600, 2924, 2854, 1717, 1372, 1269, 1084, 1039, 746. **TOF-MS**, calculado para $C_{23}H_{34}O_8$ 438,2254, encontrado m/z 438,2284 $[M]^{+}$.

7e. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 132-134 °C, (± 1). $[\alpha]_D^{20} +58^\circ$ (*c* 0,37 g/100mL, MeOH). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3141-3631, 2926, 2852, 1722, 1373, 1272, 1084, 1037, 756. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_8$ 550,3506, encontrado m/z 550,3677 $[\text{M}]^{++}$.

5.3.1.6 – Preparação dos agentes de reticulação **9** e **11**



Foram misturados 1,94 g (10 mmol) de α -D-glicopiranosídeo, (**1**), 4 mmol dos dimetilacetais dos derivados do benzaldeídos (**9**) e (**10**), 4 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) anidra e 2,6 mg (0,015 mmol) de ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA). A mistura da reação foi agitada e aquecida a 80 °C por 4 a 6 horas. Após este período, todo o DMF foi removido por destilação à pressão reduzida com uma bomba de alto vácuo. Uma solução diluída de 5 mL a 2% (v/v) de hidróxido de amônio em água destilada foi preparada e adicionada ao resíduo remanescente e agitada por alguns minutos. A mistura foi resfriada em um banho de gelo a 0 °C e o produto foi coletado por filtração sob vácuo e lavado várias vezes com água destilada em um funil de büchner. Em seguida, o material foi seco sob vácuo.⁶⁸ O composto **9** foi purificado por recristalização em DMSO, fornecendo um rendimento de 32%. Já o composto **11** foi isolado por filtração com metanol em meio básico, com 4 gotas de uma solução concentrada de $(\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})})$. Rend. de 62%.

9. Isolado como um sólido branco. **PF.:** > 200° $[\alpha]_D^{20} +81^\circ$ (*c* 0,5 g/100mL, DMSO). **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3626-3142, 2917, 1633, 1373, 1077, 1067, 977, 801. **TOF-MS**, calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ 486,17, encontrado m/z 486,1741 $[\text{M}]^{++}$.

11. Isolado como um sólido branco. **PF.:** 181-183 °C (± 1). $[\alpha]_D^{20}$ A medida não foi possível devido à baixa solubilidade. **IV-TF** (KBr, cm^{-1}): ν 3637-3159, 2937, 2872, 1634, 1380, 1070, 985, 795. **TOF-MSMS**, calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ 486,17, encontrado m/z 487,1833 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.3.2 – Procedimento para preparação do gel

5.3.2.1 – Ensaio de gelificação dos LMOGs

O ensaio de gelificação foi realizado em vários solventes orgânicos na faixa de concentração de 10-150 mmol·L⁻¹ em um frasco *vial* de 2 mL. A mistura foi aquecida próximo ao ponto de ebulição do solvente em um banho de óleo de silicone e deixada resfriar lentamente à temperatura ambiente por pelo menos 1 h. Em seguida, o frasco foi levemente agitado, invertido, observado e classificado. Todos os géis estudados foram termorreversíveis. Todos os solventes utilizados foram previamente destilados e secos com peneira molecular 4Å.

5.3.3 – Instrumentos de caracterização

Todas as caracterizações foram realizadas com os instrumentos do IQ/UNICAMP, salvo as medidas com SAXS, que foram feitas no LNLS.

5.3.3.1 – Infravermelho

Os espectros de IV-TF foram adquiridos em um espectrômetro FTIR BOMEM NB, modelo 100-E. Para os espectros com variação de temperatura, foi acoplado um sistema térmico WATLON, modelo 988. As medidas térmicas foram realizadas da seguinte forma: adicionaram-se 0,5 mL de uma solução do LMOG, previamente aquecida, no porta-amostra com janelas de ZnSe. As faixas de temperaturas analisadas foram de 50 a 30 °C em *p*-xileno e 100 a 30 °C em tetracloretileno. Os espectros foram registrados com oito *scan* na faixa de 4000-600 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹. Por fim, os espectros foram plotados usando o software *Origin 8.5*.

5.3.3.2 – RMN

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C e bidimensionais (COSY, HSQC, HMBC) foram adquiridos no aparelho da Bruker [unidimensional (250 MHz) e bidimensional (400 MHz) para a frequência do ¹H]. Os solventes utilizados foram clorofórmio (CDCl₃), água (D₂O) e dimetilssulfóxido (DMSO-*d*₆) deuterados. Os gráficos foram tratados e gerados no programa *topspin* da Bruker. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e os valores das constantes de acoplamento (^{*n*}*J*) em Hertz (Hz). Como padrão interno utilizou-se o tetrametilsilano (TMS) ou o próprio solvente deuterado. As

multiplicidades empregadas foram: s, simpleto; d, duplete; dd, duplo duplete; q, quarteto; q', quintuplete; s', sextuplete; e m, multiplete. Os experimentos com o NOESY foram realizados no RMN de 400 MHz nas temperaturas de 80 e 65 °C.

5.3.3.3 – MS

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos nos espectrômetros: XEVO QTOF Waters no modo de aquisição positivo (ESI+); GCT – Premier Waters (GC-MS) e com inserção direta (analisado com EI). Os espectros de baixa resolução foram registrados nos espectrômetros: Shimadzu – QP-5000 (GC-MS); Agilent – HP-5970 (GC-MS).

5.3.3.4 – UV-vis

Os espectros de absorção UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent HP-8453. As cubetas quartzo utilizadas foram de 1,0 e 0,1 cm. Os experimentos foram realizados variando-se a temperatura das soluções de LMOGs na concentração de 1 mmol·L⁻¹.

5.3.3.5 – Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparato Fisatom, modelo 430 D, usando tubos capilares.

5.3.3.6 – Polarímetro

A rotação específica $[\alpha]_D$ foi medida em um polarímetro PERKIN-ELMER, Serial nº 9585, usando o comprimento de onda de 589 nm, metanol como solvente a 20 °C.

5.3.3.7 – Dicroísmo circular (DC)

As medidas no DC foram realizadas em um espectrômetro de dicroísmo circular JASCO, modelo J-715 utilizando celas de quartzo de 0,05 e 0,1 cm de caminho ótico. Os dados de DC expressos em termos de elipticidade molar foram calculados com equação: $[\Theta] = \Theta/10Cl$, onde Θ é a elipticidade (*mdeg*), C é a concentração molar (mol·L⁻¹) e l é o caminho ótico da cela (cm). A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 350-210 nm, com 4 acumulações. Para os experimentos com variação de temperatura foi utilizado um controlador de temperatura acoplado ao DC (Peltier type control system PFD 425S, JASCO).

5.3.3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens morfológicas dos xerogéis foram obtidas no microscópio JEOL SEM 6360-LV. As amostras foram micropulverizadas com uma camada fina de grafite aplicada sobre a amostra. Os xerogéis foram preparados por evaporação espontânea dos géis formados pelos LMOGs a temperatura ambiente. O solvente do gel foi deixado evaporar lentamente dentro de uma placa de petri sobre os porta-amostras do MEV (cilindros metálicos com 1 cm de diâmetro).

5.3.3.9 – Diferencial de calorimetria de varredura (DSC)

Os termogramas foram registrados em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) TA, modelo Q100 V9.9. A amostra no estado gel foi colocada em um cadinho (panelinha), a qual foi imediatamente selada. Em geral, usou-se uma rampa de resfriamento de 2º/minuto de 80 à 30 °C, com uma isoterma de 5 min.

5.3.3.10 – Difração de Raios-X (DRX)

As amostras analisadas foram géis e pó. Os difratogramas de raios-X pelo método do pó foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-700. As medidas foram feitas no intervalo (2θ) de 4 a 50º com passo de 2,0º/min, fendas de 1,0 mm e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

5.3.3.11 – Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

Todas as amostras analisadas foram géis, as quais foram preparadas dois dias antes das medidas de espalhamento. Os ensaios foram realizados utilizando a linha de SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS–ABTLuS, em Campinas, SP, Brasil. Os experimentos foram feitos em temperatura ambiente e com variação de temperatura, com comprimento de onda (λ) de 1,488 Å e distância amostra-detector de 1,5 m. Foi utilizado um detector bidimensional a gás do tipo CCD. A intensidade do centro espalhador é coletada em um detector bidimensional em função do ângulo de espalhamento 2θ . Através do programa *FIT2D*, disponibilizado pelo LNLS junto com um roteiro de tratamento de dados, os dados foram convertidos em um gráfico de intensidade (I) versus vetor de onda q , ($q = (4\pi \cdot \text{sen}\theta)/\lambda$).

5.3.3.12 – Cristalografia de raios-X

Os monocristais em forma de bastões dos compostos **4b** e **7a** foram obtidos por recristalização em acetona e *n*-propanol, respectivamente, via evaporação lenta do solvente. Inicialmente os compostos foram dissolvidos com aquecimento de modo a formar uma solução supersaturada. Em seguida, esta solução foi filtrada e coletada dentro de um frasco de fundo plano previamente aquecido. Posteriormente deixou a solução evaporar-se lentamente durante alguns dias. Para isso, a boca do frasco foi tampada com um papel alumínio com pequenos furos.

Os dados de raios-X foram coletados em um Bruker Apex com um detector CCD, usando a fonte de radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$. A estrutura foi refinada e resolvida usando o *software* OLEX2. O ORTEP foi gerado pelo programa Mercury (disponível em <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>).

5.4 – Referências bibliográficas

- ¹ Lloyd, D. J. *Colloid Chemistry*, **1926**, v. 1, p. 767. Apud: Carretti, E.; Deia, L.; Weiss, R. G. *Soft Matter*, **2005**, 1, 17.
- ² Almdal, K.; Dyre, J.; Hvidt, S.; Kramer, O. *Polym Gels Netw*, **1993**, 1, 5.
- ³ Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 821.
- ⁴ Kobayashi, H.; Friggeri, A.; Koumoto, K.; Amaike, M.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D. N. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1424.
- ⁵ Gronwald, O.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 2, 1933.
- ⁶ Hanabusa, K.; Yamada, M.; Kumura, M.; Shirai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 25, 1949.
- ⁷ Ross-Murphy, S. B. *Polymer Gels and Networks*, 2, **1994**, 229.
- ⁸ Dastidar, P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2699.
- ⁹ Garner, C. M.; Terech, P.; Allegraud, J.-J.; Mistrot, B.; Nguyen, P. Geyerb, A.; Rivera, D. *Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2173.
- ¹⁰ Vidyasagar, A.; Handore, K.; Sureshan, K. M. *Angew. Chem. Int.* **2011**, 50, 8021.
- ¹¹ Wurthner, F.; Bauer, C.; Stepanenko, V.; Yagai, S. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1695.
- ¹² Varshey, D. B.; Sander, J. R. G.; Friščić, T.; MacGillivray, L. R. *Supramolecular Interactions. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. John Wiley & Sons.* **2012**. p. 3.
- ¹³ Vintiloiu, A.; Leroux, J. C. *J. Control. Release.* **2008**, 125, 179.
- ¹⁴ Fuhrhop, J.-H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565.

- ¹⁵ Mukhopadhyay, P.; Fujita, N.; Takada, A.; Kishida, T. *Angew. Chem. Int.* **2010**, *49*, 6338.
- ¹⁶ Bag, B. G.; Dinda, S. K.; Dey, P. P.; V. Mallia, A.; Weiss, R. G. *Langmuir*. **2009**, *25*, 8663.
- ¹⁷ John, G.; Jung, J. H.; Masuda, M.; Shimizu, T. *Langmuir*. **2004**, *20*, 2060.
- ¹⁸ Abreu, M. F.; Salvador, V. T.; Vitorazi, L.; Gatts, C. E. N.; Santos, D. R.; Giacomini, R.; Cardoso, S. L.; Miranda, P. C. M. L. *Carbohydr. Res.* **2012**, *353*, 69.
- ¹⁹ Abdallah, D. J.; Weiss, R. G. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1237.
- ²⁰ Abdallah, D. J.; Sirchio, S. A.; Weiss, R. G. *Langmuir*, **2000**, *16*, 7558.
- ²¹ Jeong, Y.; Hanabusa, K.; Masunaga, H.; Akiba, I.; Miyoshi, K.; Sakurai, S.; Sakurai, K. *Langmuir*. **2005**, *21*, 586.
- ²² Terech, P.; Weiss, R. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133.
- ²³ Zhang, Z.; Yang, M.; Hu, C.; Liu, B.; Hu, M.; Zhang, X.; Wang, W.; Zhou, Y.; Wang, H. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 103.
- ²⁴ Kolbel, M.; Menger, F. M. *Chem. Commun.* **2001**, 275.
- ²⁵ Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *104*, 1201.
- ²⁶ Esch, J. H.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int.* **2000**, *39*, 2263.
- ²⁷ Esch, J. H. *Langmuir*. **2009**, *25*, 8392.
- ²⁸ Malik, S.; Kawano, S.; Fujita, N.; Shinkai, S. *Tetrahedron*. **2007**, *63*, 7326.
- ²⁹ Mukkamala, R.; Weiss, R. G. *Langmuir*. **1996**, *12*, 1474.
- ³⁰ Placin, F.; *et al.*, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 117.
- ³¹ Gronwald, O.; Shinkai, S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4328.
- ³² Luboradzki, R.; Gronwald, O.; Ikeda, A.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **2000**, 1148.
- ³³ Yoza, K.; Ono, Y.; Yoshihara, K.; Akao, T.; Shinmori, H.; Takeuchi, M.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D. N.C. *Chem. Commun.* **1998**, 907.
- ³⁴ Jung, J. H.; John, G.; Masuda, M.; Yoshida, K. *Langmuir*. **2001**, *17*, 7229.
- ³⁵ Yoza, k.; Amanokura, N.; Ono, Y.; Akao, T.; Shinmori, H.; Takeuchi, M.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D. N. *Chem. Eur. J.* **1999**, 2722.
- ³⁶ Amanokura, N.; Yoza, K.; Shinmori, H.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, *2*, 2585.
- ³⁷ Friggeri, A.; Gronwald, O.; Bommel, K. J. C. V.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10754.
- ³⁸ Wang, G.; Cheuk, S.; Williams, K.; Sharma, V.; Dakessian, L.; Thorton, Z. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 705.
- ³⁹ Gronwald, O.; Snip, E.; Shinkai, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 148.
- ⁴⁰ Smith, D. K. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 684.

- ⁴¹ (a) Janes, R. W.; Wallace, B. A. *Modern techniques for circular dichroism and synchrotron radiation circular dichroism spectroscopy*. **2006**, *1*, p. 5. (b) Nölting, B. *Protein Folding Kinetics Biophysical Methods*. **2006**, ed. 2, p. 89.
- ⁴² Lightner, D. A.; Gurst, J. E. *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism*. Wiley-VCH: New York. **2000**, p. 423-427.
- ⁴³ John, G.; Jung, J. H.; Minamikawa, H.; Yoshida, K.; Shimizu, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5494.
- ⁴⁴ Simonyi, M. *Chirality*, **2010**, *22*, 183.
- ⁴⁵ Weiss, R. G.; Terech, P. *Molecular Gels: Materials with Self Assembled Fibrillar Networks*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2005**, p. 435.
- ⁴⁶ Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W.; *Circular Dichroism: Principles and Applications*, John Wiley and Sons: New York. 2nd ed. **2000**.
- ⁴⁷ Gottarelli, G.; Lena, S.; Masiero, S.; Pieraccini, S.; Spada, G. P. *Chirality*. **2008**, *20*, 471.
- ⁴⁸ Boiadjev, S. E.; Lightner, D. A. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 489.
- ⁴⁹ Berova, N.; Di Bari, L.; Pescitelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914.
- ⁵⁰ (a) Person, R. V.; Monde, K.; Humpf, H-U.; Berova, N.; Nakanishi, K. *Chirality*. **1995**, *7*, 128. (b) Taniguchi, T.; Usuki, T. *Circular Dichroism Spectroscopy*. In: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*. John Wiley & Sons. **2012**. p. 5.
- ⁵¹ Harada, N.; Nakanishi, K. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 257.
- ⁵² Fischbeck, A.; Bartke, N.; Humpf, H. U. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 397.
- ⁵³ (a) Ajayaghosh, A.; Vijayakumar, C.; Varghese, R.; George, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 456. (b) Cui, J.; Zheng, J.; Qiao, W.; Wan, X. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *326*, 267.
- ⁵⁴ Mohmeyer, N.; Kuang, D.; Wang, P.; Schmidt, H-W.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2978.
- ⁵⁵ Bhattacharya, S.; Krishnan-Ghosh, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 186.
- ⁵⁶ Jadhav, S. R.; Vemula, P. K.; Kumar, R.; Raghavan, S. R.; John, G. *Angew. Chem. Int.* **2010**, *49*, 7695.
- ⁵⁷ Mukherjee, S.; Mukhopadhyay, S. *RSC Adv. Commun.* **2012**, *2*, 2270.
- ⁵⁸ (a) Jung, J. H.; Shinkai, S.; Shimizu, T. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 17. (b) van Bommel, K. J. C.; Friggeri, A.; Shinkai, S. *Angew. Chem. Int.* **2003**, *42*, 980.
- ⁵⁹ (a) Jung, J. H.; Jeong, J. A.; Han, W. S.; Lee, S. J.; Lee, Y. J.; Cho, E. J.; Kim, J. S.; Ji, Q.; Shimizu, T. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2033. (b) Jung, J. H.; Lee, S. S.; Shinkai, S.; Iwaura, R.; Shimizu, T. *Korean Soc. Chem.* **2004**, *25*, 63. (c) Jung, J. H.; Nakashima, K.; Shinkai, S. *Nano Lett.* **2001**, *3*, 145.
- ⁶⁰ Lucas, L. N.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **2001**, 759.
- ⁶¹ Rajaganesh, R.; Gopal, A.; Das, T. M.; Ajayaghosh, A. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 748.

- ⁶² Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of laboratory chemicals*, **1988**, 3^a ed. Oxford: Pergation.
- ⁶³ Helferich, B.; Schäfer, W. *Org. Synth.* **1941**, *1*, 364.
- ⁶⁴ (a) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. **2009**, 5^a ed. Brooks Cole, p. 471. (b) Larkin, P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. **2011**, Elsevier, USA. p. 105.
- ⁶⁵ Senapati, S.; Mishra, B. K.; Behera, G. B.; Mahendroo, P. P. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 321.
- ⁶⁶ Shao, X. B.; Jiang, X. K.; Wang, X. Z.; Li, Z. T.; Zhu, S. Z. *Tetrahedron*. **2003**, *59*, 4882.
- ⁶⁷ Davis, T. S.; Feil, P. D.; Kubler, D. G.; Wells, D. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 148.
- ⁶⁸ Evans, M. E. *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 473.
- ⁶⁹ Amanokura, N.; Kanekiyo, Y.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, *2*, 1995.
- ⁷⁰ Bielejewski, M.; Lapinski, A.; Luboradski, R.; Tritt-Goc, J. *Langmuir*. **2009**, *25*, 8274.
- ⁷¹ Palui, G.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Mesini, P. J.; Banerjee, A. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 175.
- ⁷² Xue, P.; Lu, R.; Chen, G.; Zhang, Y.; Nomoto, H.; Takafuji, M.; Ihara, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8231.
- ⁷³ Cicchi, S.; Ghini, G.; Lascialfari, L.; Brandi, A.; Betti, F.; Berti, D.; Baglioni, P.; Bari, L. D.; Pescitelli, G.; Manninibd, M.; Caneschi, A. *Soft Matter*. **2010**, *6*, 1655.
- ⁷⁴ Patroni, J. J.; Stick, R. V.; Skelton, B. W.; Wite, A. H. *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 91.
- ⁷⁵ Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric identification of organic compounds*, **2005**, 7^a edição, Ed. John Wiley & Sons, p. 141.
- ⁷⁶ Gronwald, O.; Sakurai, K.; Luboradzki, R.; Kimura, T.; Shinkai, S. *Carbohydr. Res.* **2001**, *331*, 307.
- ⁷⁷ Zweep, N.; Hopkinson, A.; Meetsma, A.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; van Esch, J. H. *Langmuir*. **2009**, *25*, 8802.
- ⁷⁸ Smith, M. M.; Smith, D. K. *Soft Matter*. **2011**, *7*, 4856.
- ⁷⁹ Watase, M.; Nakatani, Y.; Itagaki, H. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 2366.
- ⁸⁰ Maitra, U.; Kumar, P. V.; Chandra, N.; D'Souza, L. J.; Prasanna, M. D.; Raju, A. R. *Chem. Commun.* **1999**, 595.
- ⁸¹ Hirst, A. R.; Smith, D. K.; Feiters, M. C.; Geurts, H. P. M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5901.
- ⁸² Bielejewski, M.; Lapinski, A.; Luboradski, R.; Tritt-Goc, J. *Langmuir*. **2009**, *25*, 8274.
- ⁸³ Suzuki, M.; Sato, T.; Kurose, A.; Shiraib, H.; Hanabusa, K. T. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2741.
- ⁸⁴ Gautham, V. P. N. *Biophysics*. KAP, Narosa. **2002**, p. 61.
- ⁸⁵ Tinoco, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4785.

- ⁸⁶ Duan, P.; Li, Y.; Li, L.; Deng, J.; Liu, M.; *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 3322.
- ⁸⁷ Jung, J. H.; Kobayashi, H.; Masuda, M.; Shimizu, T.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8785.
- ⁸⁸ Murata, K.; Aoki, M.; Suzuki, T.; Harada, T.; Kawabata, H.; Komri, T.; Olrseto, F.; Ueda, K.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6664.
- ⁸⁹ Menger, F. M.; Caran, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11679.
- ⁹⁰ Brizard, A.; Oda, R.; Huc, I. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 196.
- ⁹¹ Jeong, Y.; Friggeri, A.; Akiba.; Masunaga, H.; Sakurai, K.; Sakurai, S.; Okamoto, S.; Inoue, K.; Shinkai, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283*, 113.
- ⁹² (a) Sakurai, K.; Jeong, Y.; Koumoto, K.; Friggeri, A.; Gronwald, O.; Sakurai, S. Okamoto, S.; Inoue, K.; Shinkair, S. *Langmuir.* **2003**, *19*, 8211. (b) Sakurai, K.; Kimura, T.; Gronwald, O.; Inoue, K.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **2001**, 746.
- ⁹³ Li, Z.; Buerkle, L. E.; Orseno, M. R.; Streletzky, K. A.; Seifert, S.; Jamieson, A. M.; Rowan, S. J. *Langmuir.* **2010**, *12*, 10093.
- ⁹⁴ Terech, P.; Geyer, A.; Struch, B.; Talmon, Y.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 495.
- ⁹⁵ Hartgerink, J. D.; Zubarev, E. R.; Stupp, S. I. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 5355.
- ⁹⁶ Terech, P.; Allegraud, J. J.; Garner, C. M. *Langmuir.* **1998**, *14*, 3991.
- ⁹⁷ Simmons, B. A.; Taylor, C. E.; Landis, F. A.; John, V. T.; McPherson, G. L.; Schwartz, D. K.; Moore, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2414.
- ⁹⁸ Sureshan, K. M.; Yamaguchi, K.; Sei, Y.; Watanabe, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4703, 4709.
- ⁹⁹ Schoonbeed, F. S.; van Esch, J. H.; Hulst, R.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2633.
- ¹⁰⁰ Weimann, D.; P. Kogej, M.; Schalley, C. A. *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, 2^a ed., Wiley-VCH. **2012**. p.129.
- ¹⁰¹ Ohmichi, N.; Levine, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 177.
- ¹⁰² Shen, X.; Xu, W.; Xu, J.; Liang, G.; Yang, H.; Yao, M. *Solid State Ionics*, **2008**, 2027.
- ¹⁰³ Kubo, W.; Murakoshi, K.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Hanabusa, K.; Shirais, H.; Yanagida, S. *Chem. Lett.* **1998**, 1241.
- ¹⁰⁴ Sun, S.; Song, J.; Feng, R.; Shan, Z. *Electrochim. Acta.* **2012**, *69*, 51.

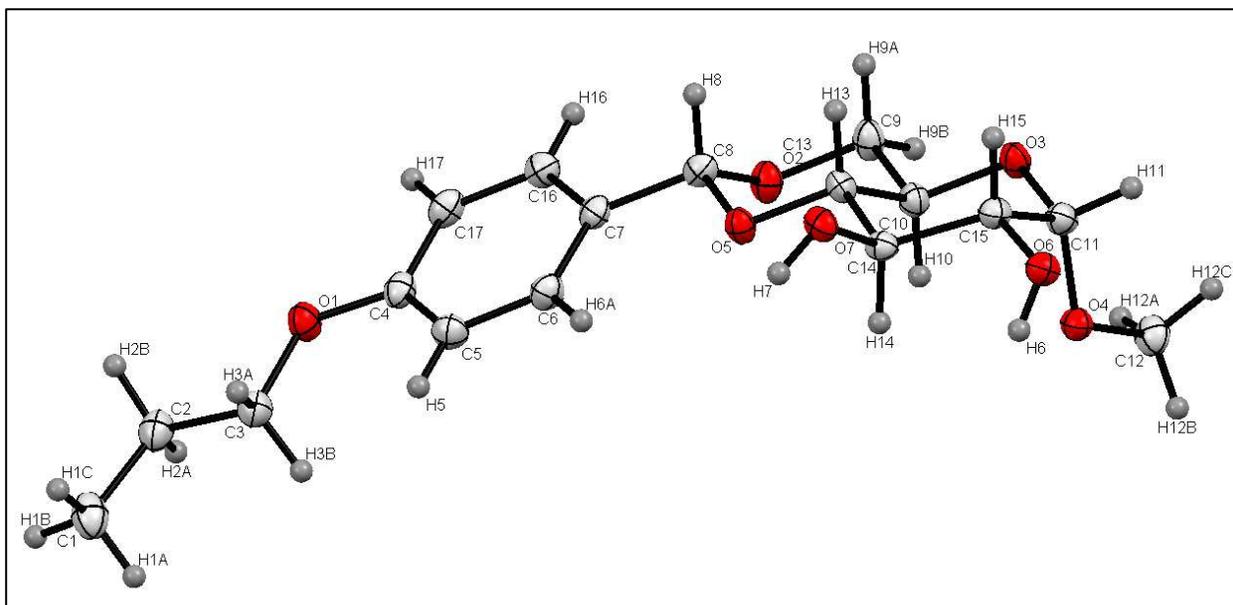
5.5 – Apêndice

Dados cristalográficos de raios-X do composto **4b**

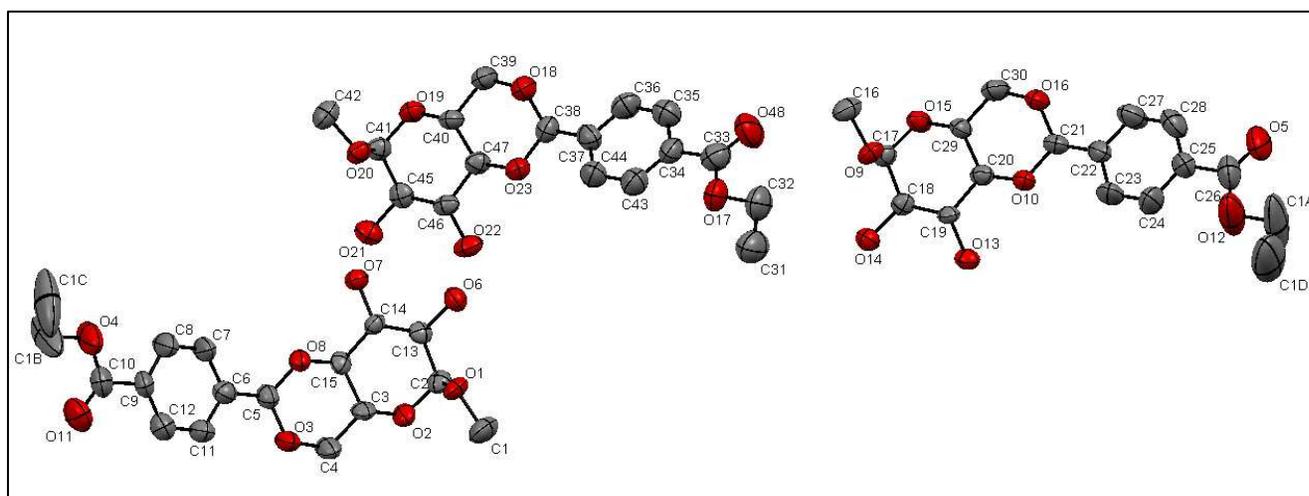
Crystal data	
$C_{17}H_{24}O_7$	$Z = 4$
$M_r = 340.36$	$F(000) = 728$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	$D_x = 1.373 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 4.8628 (2) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$b = 14.5416 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 0.89 \text{ mm}^{-1}$
$c = 23.2888 (8) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 1646.82 (10) \text{ \AA}^3$	
Data collection	
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.030$
graphite	$\theta_{\text{max}} = 65.7^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.6^\circ$
20050 measured reflections	$h = -5 \rightarrow 4$
2742 independent reflections	$k = -16 \rightarrow 16$
2693 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -26 \rightarrow 26$
Refinement	
Refinement on F^2	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.022$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0306P)^2 + 0.2843P]$
$wR(F^2) = 0.058$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.07$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
2742 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.16 \text{ e \AA}^{-3}$
222 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.12 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00090 (15)
Secondary atom site location: difference Fourier map	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
	Flack parameter: -0.07 (12)

Dados cristalográficos de raios-X do composto **7a**

Crystal data	
$C_{17}H_{22}O_8$	$Z = 12$
$M_r = 354.13$	$F(000) = 1889$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	$D_x = 1.218 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 4.7706 (3) \text{ \AA}$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
$b = 24.5243 (13) \text{ \AA}$	$\mu = 0.84 \text{ mm}^{-1}$
$c = 44.032 (3) \text{ \AA}$	$T = 569 \text{ K}$
$V = 5151.6 (6) \text{ \AA}^3$	
Data collection	
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.073$
Graphite	$\theta_{\text{max}} = 58.8^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.0^\circ$
57060 measured reflections	$h = -5 \rightarrow 5$
6941 independent reflections	$k = -26 \rightarrow 16$
5514 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -46 \rightarrow 46$
Refinement	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.058$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.178$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.25$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 2.685$
6941 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.49 \text{ e \AA}^{-3}$
701 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.30 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Flack parameter: 1.2 (3)



ORTEP do composto **4b**.



ORTEP do composto **7a**.

APÊNDICE DE ESPECTROS

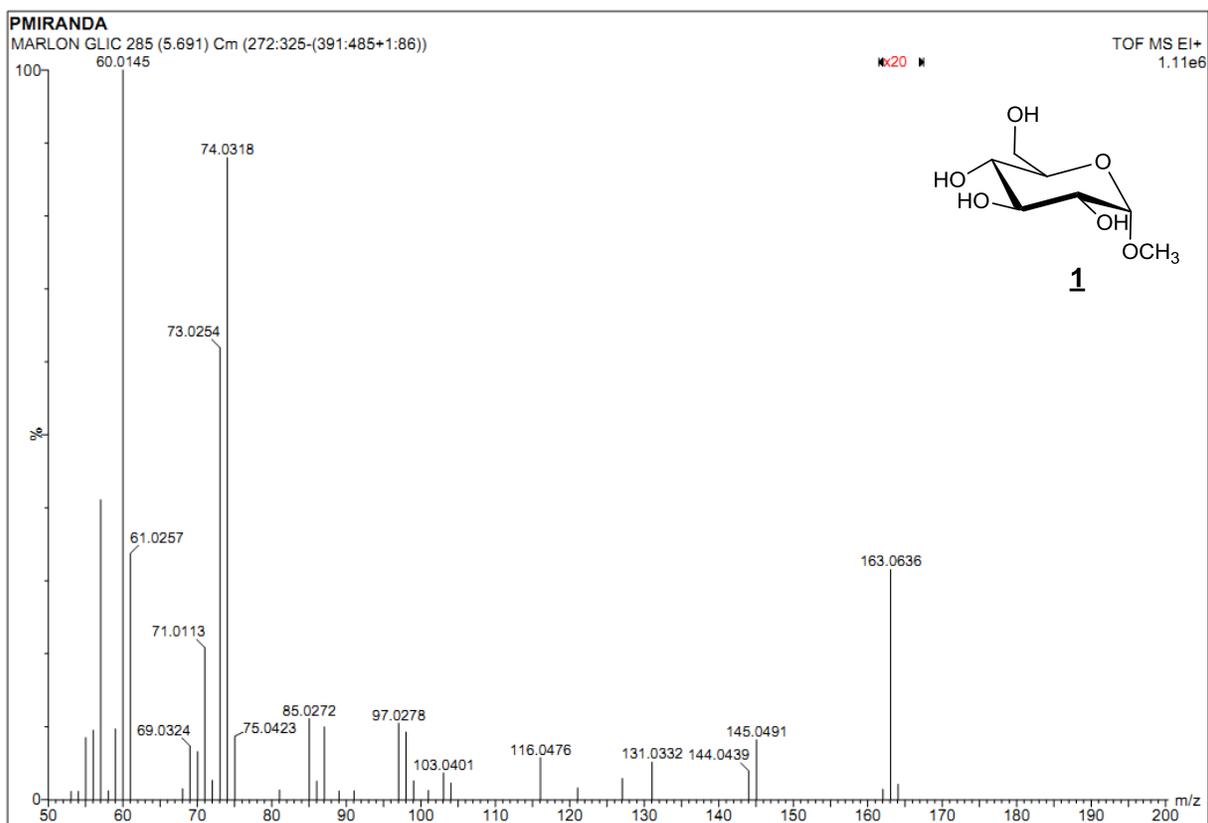


Figura 65. EI-MS do composto **1**.

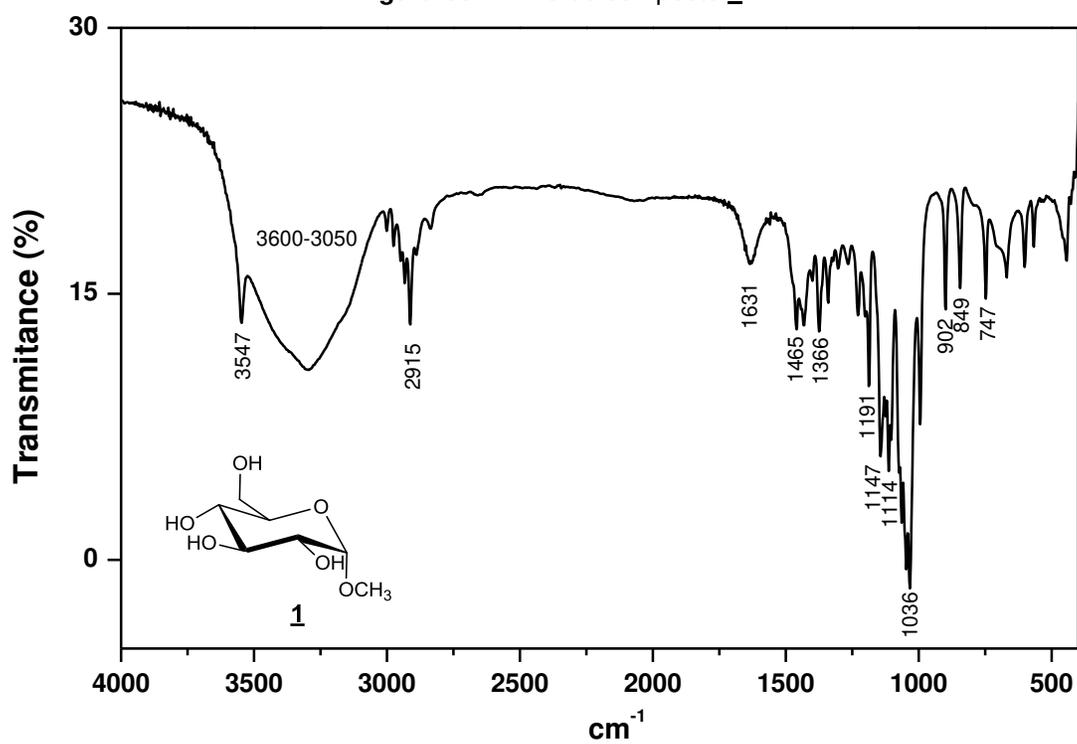


Figura 66. IV-TF (KBr) do composto **1**.

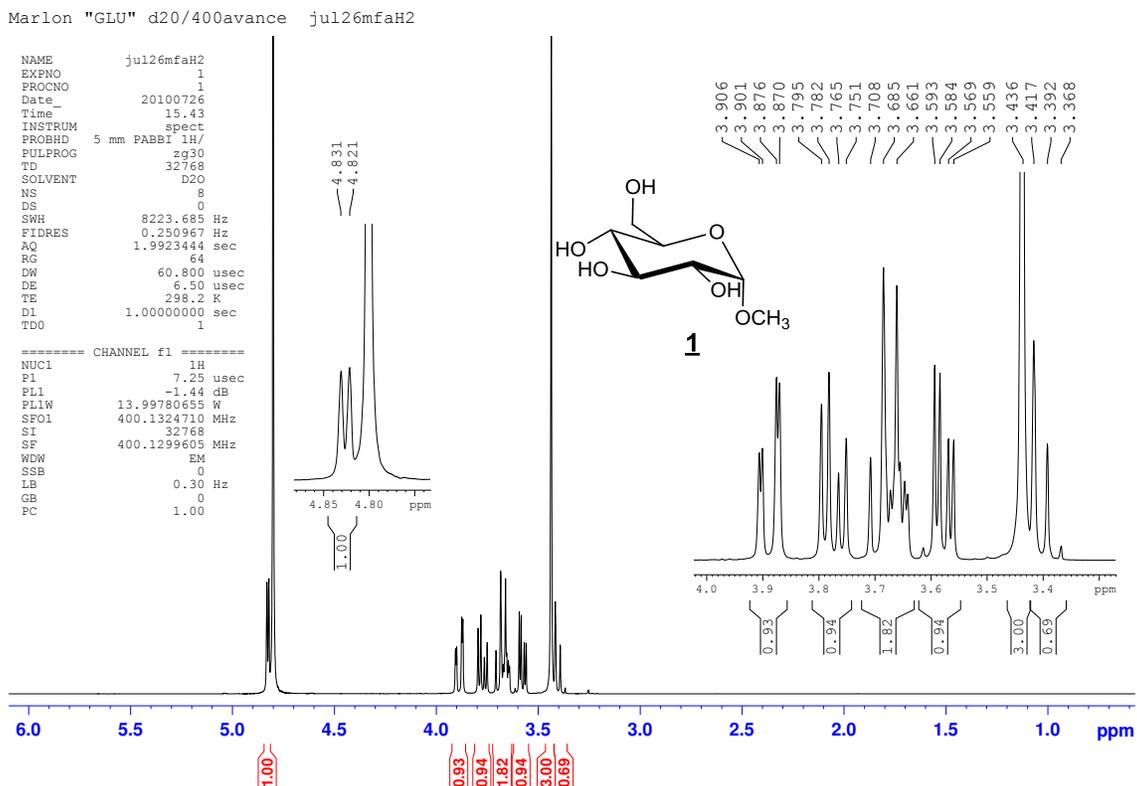


Figura 67. RMN ^1H (250 MHz, D_2O , 25 $^\circ\text{C}$, Bruker) do composto **1**.

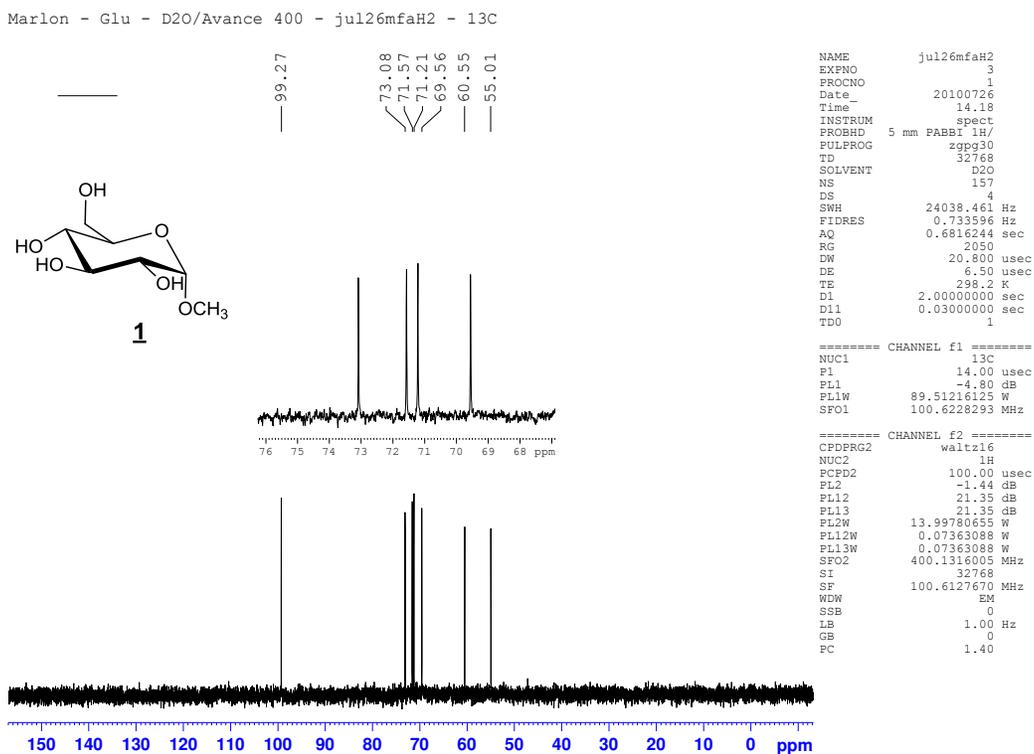


Figura 68. RMN ^{13}C (62.5 MHz, D_2O , 298.2 K, Bruker) do composto **1**.

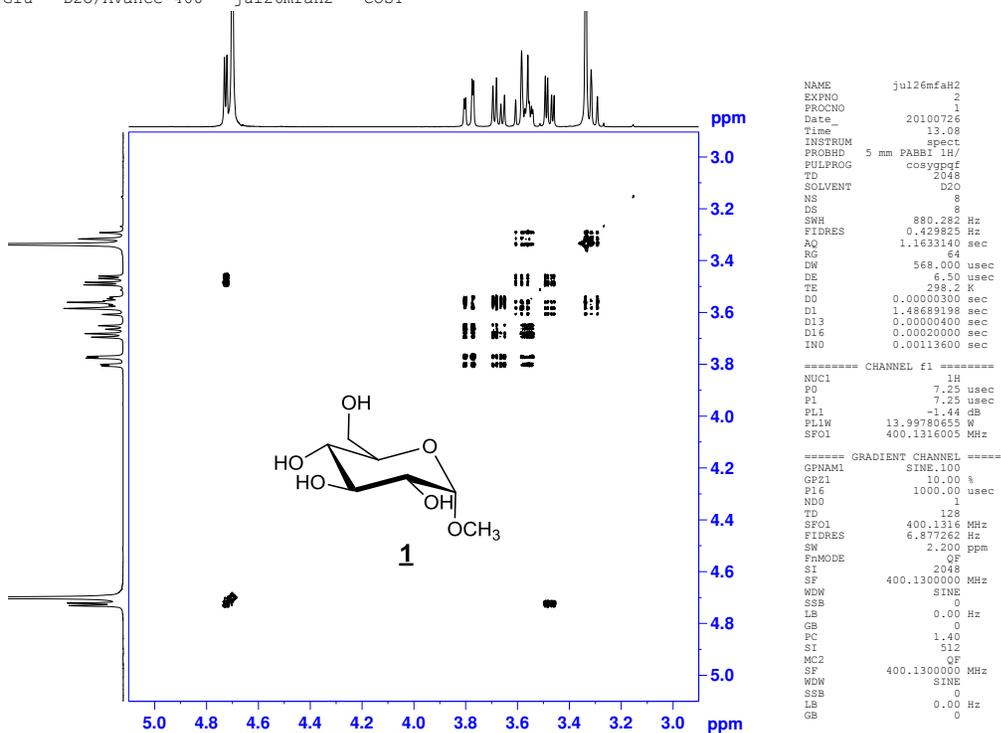


Figura 69. COSY (400 MHz, D₂O, 298.2 K, Bruker) do composto **1**.

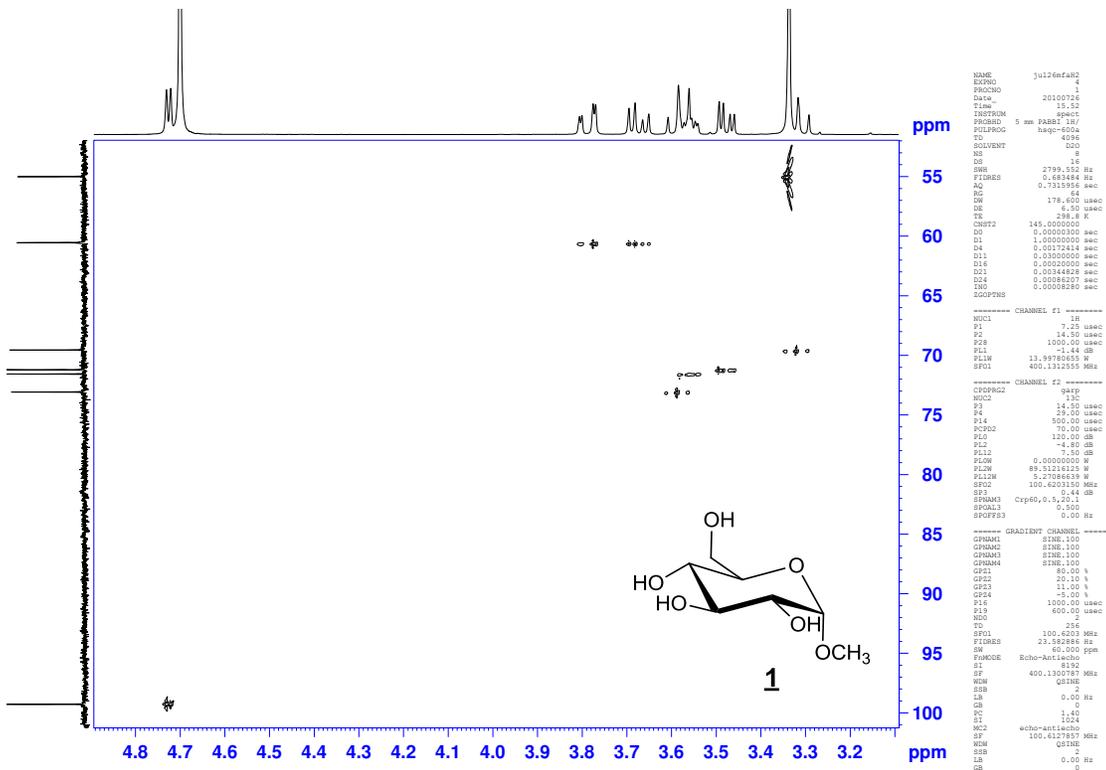


Figura 70. HSQC (400 MHz, D₂O, 298.2 K, Bruker) do composto **1**.

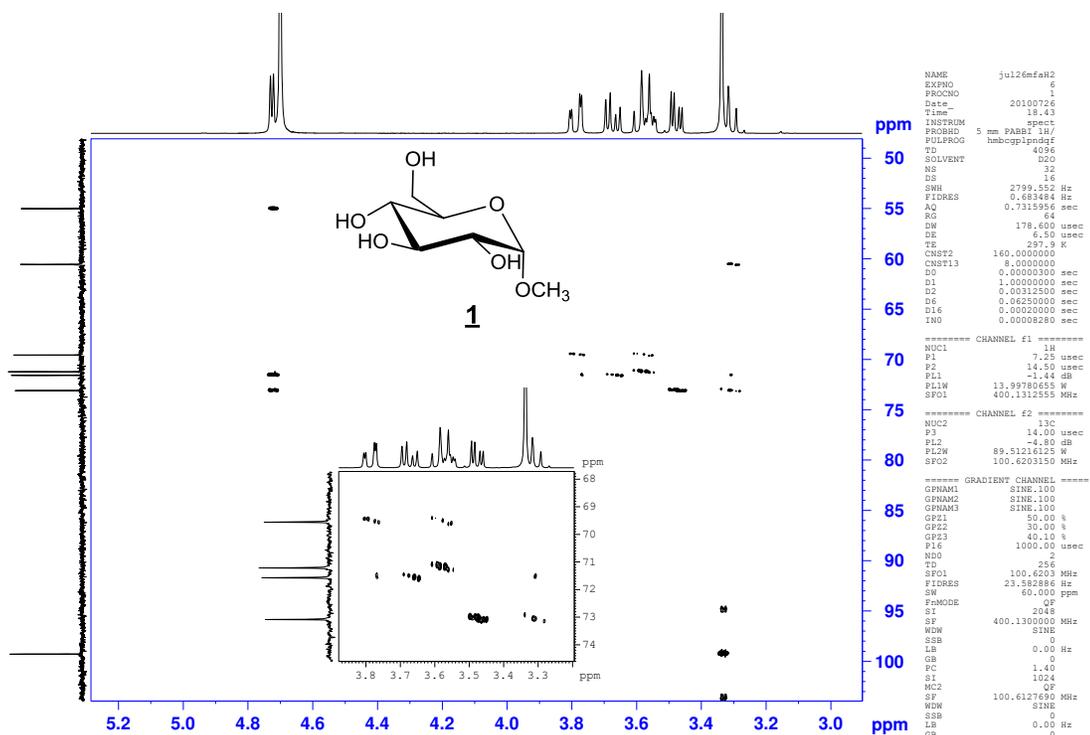


Figura 71. HMBC (400 MHz, D₂O, 298.2 K, Bruker) do composto **1**.

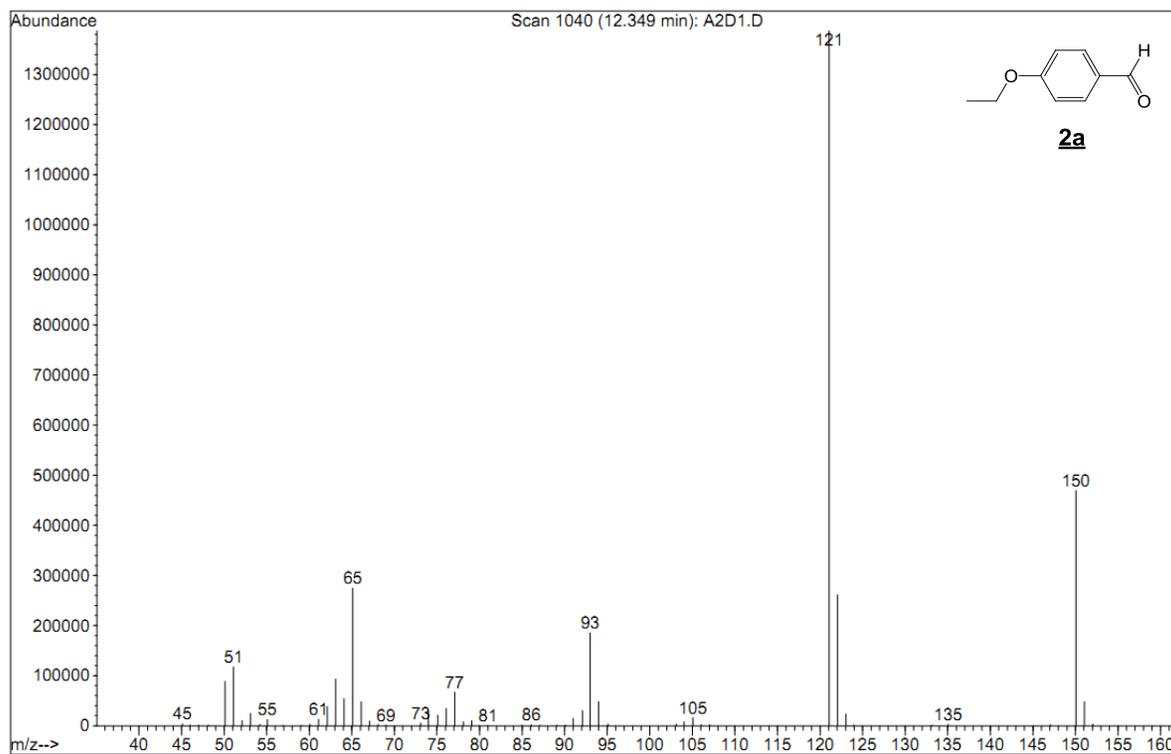


Figura 72. EI-MS do composto **2a**.

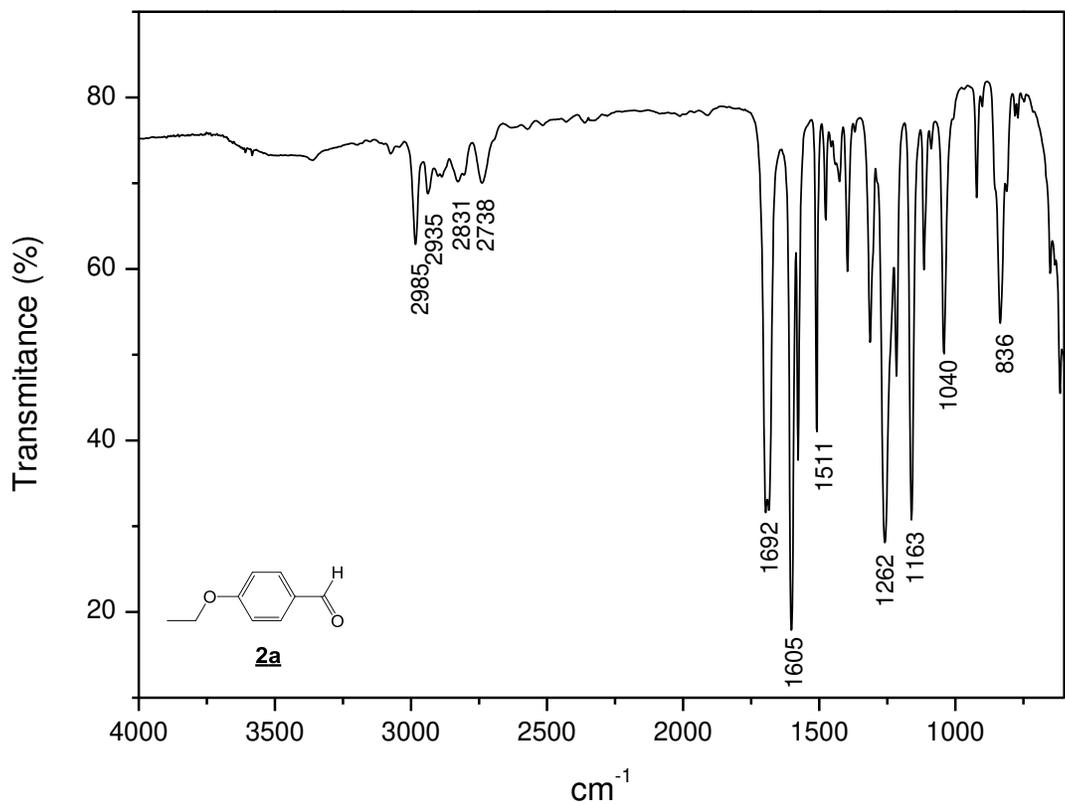


Figura 73. IV-TF (NaCl) do composto **2a**.

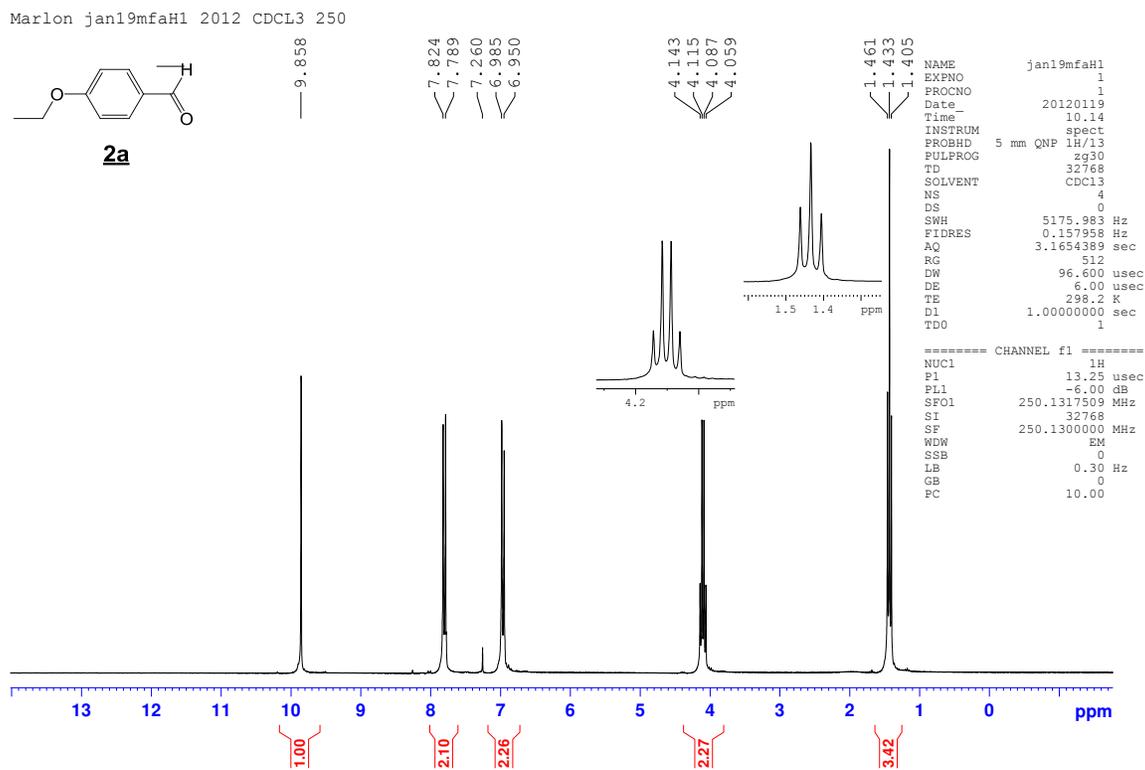


Figura 74. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2a**.

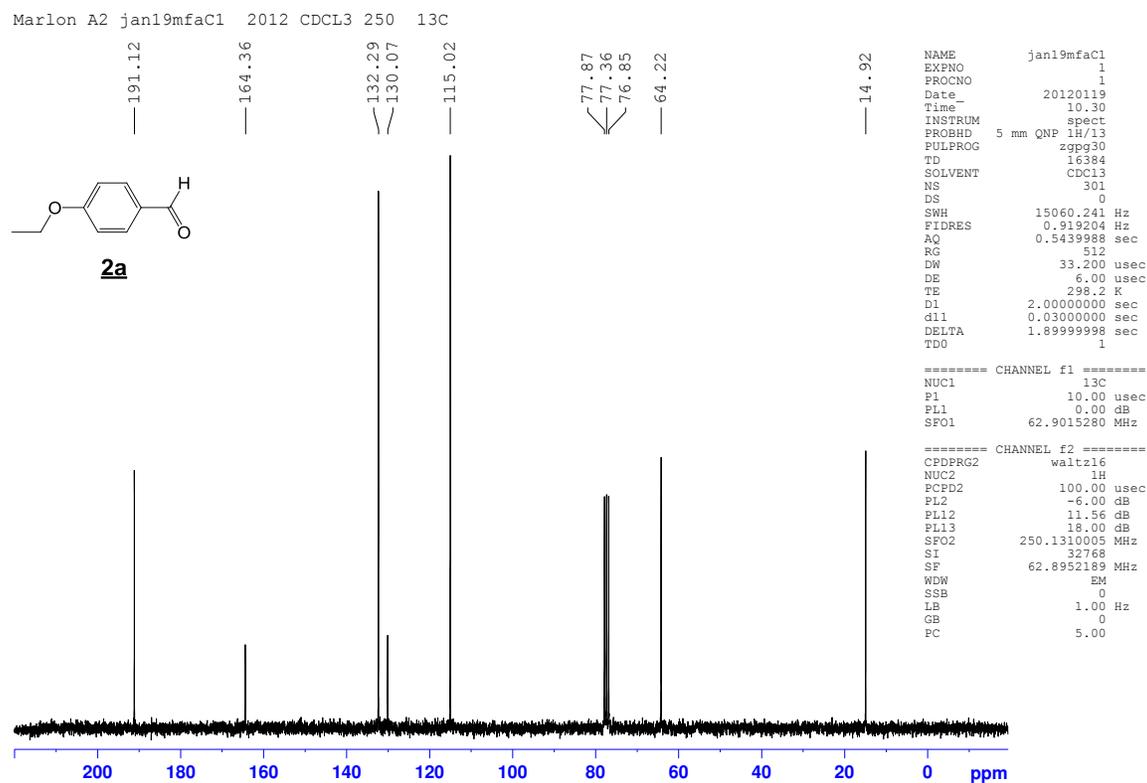


Figura 75. RMN ^{13}C (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2a**.

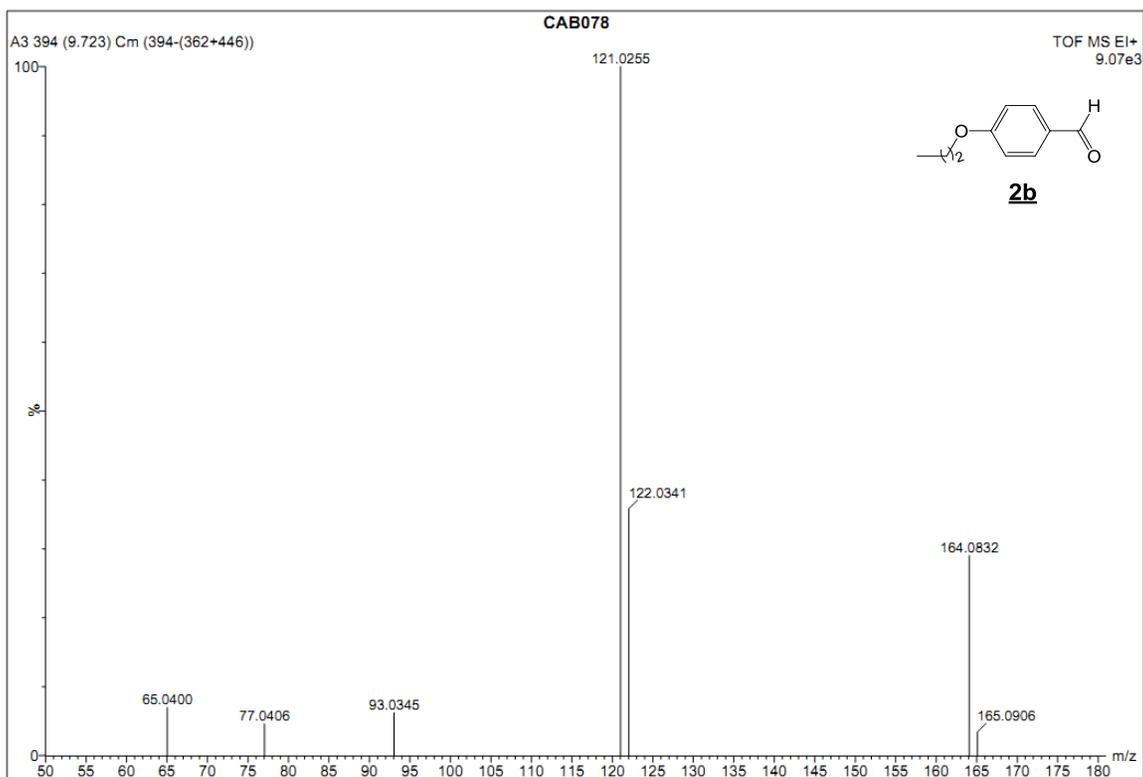


Figura 76. Espectro de massas do composto **2b**.

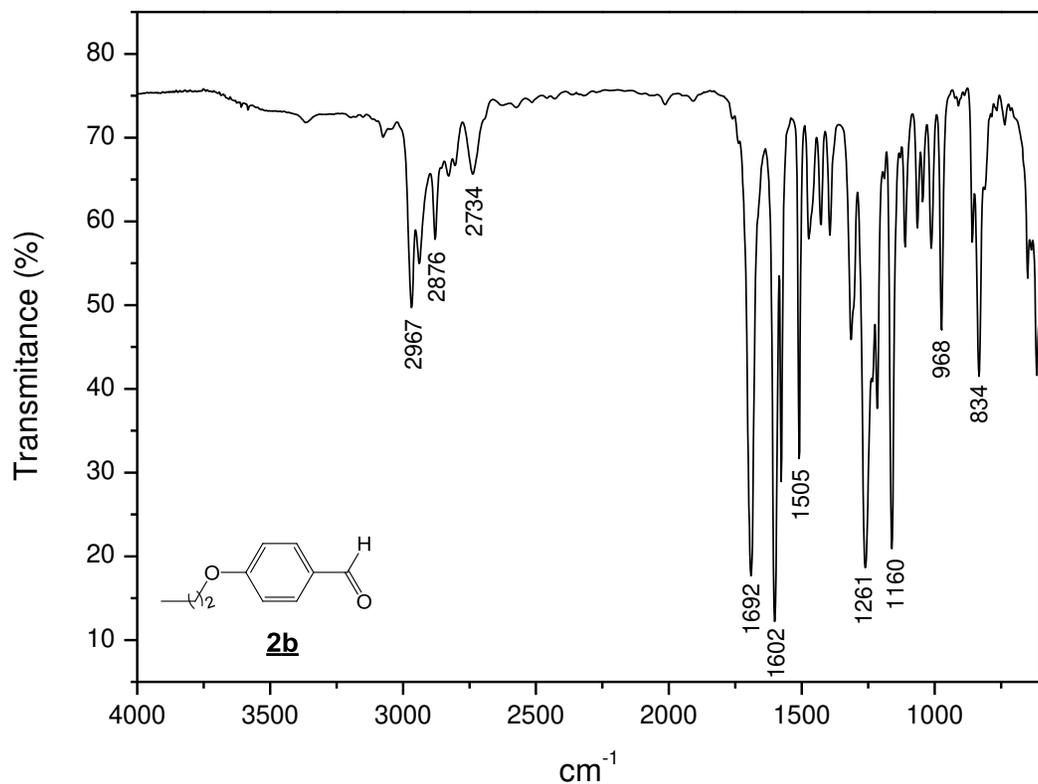


Figura 77. IV-TF (NaCl) do composto **2b**.

Marlon A3D mar03mfah1

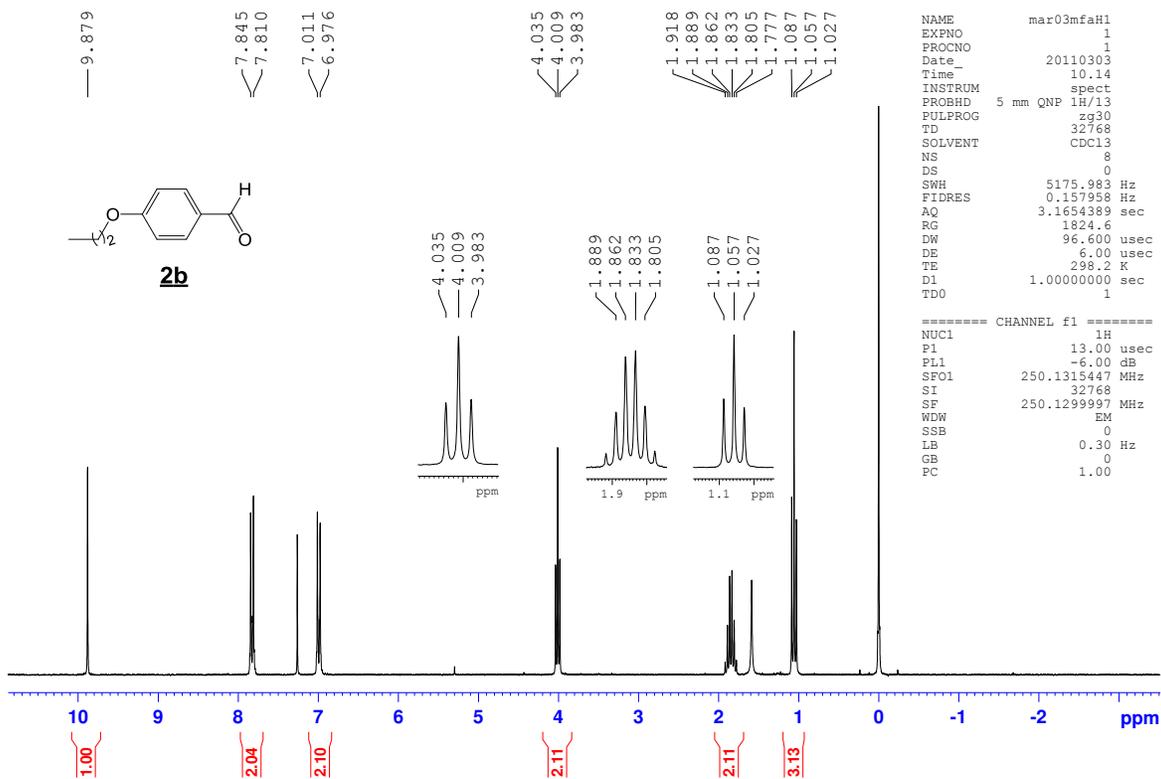


Figura 78. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS, 298.2 K, Bruker) do composto **2b**.

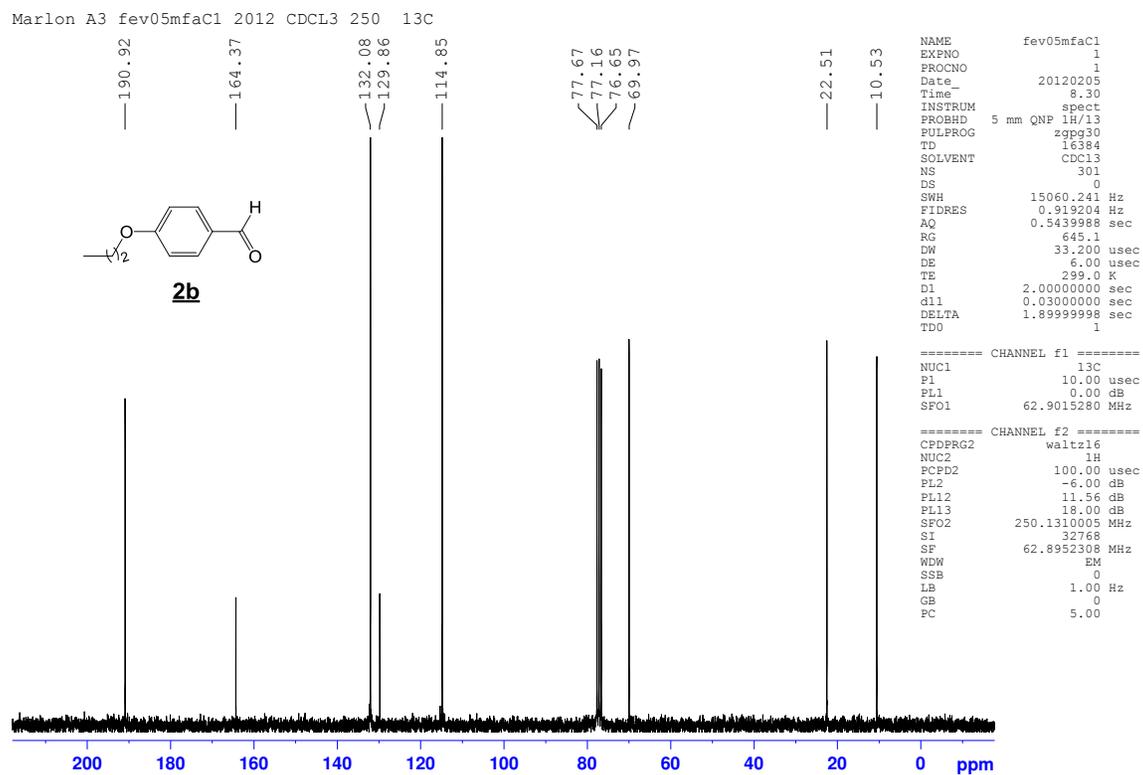


Figura 79. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298.2 K, Bruker) do composto **2b**.

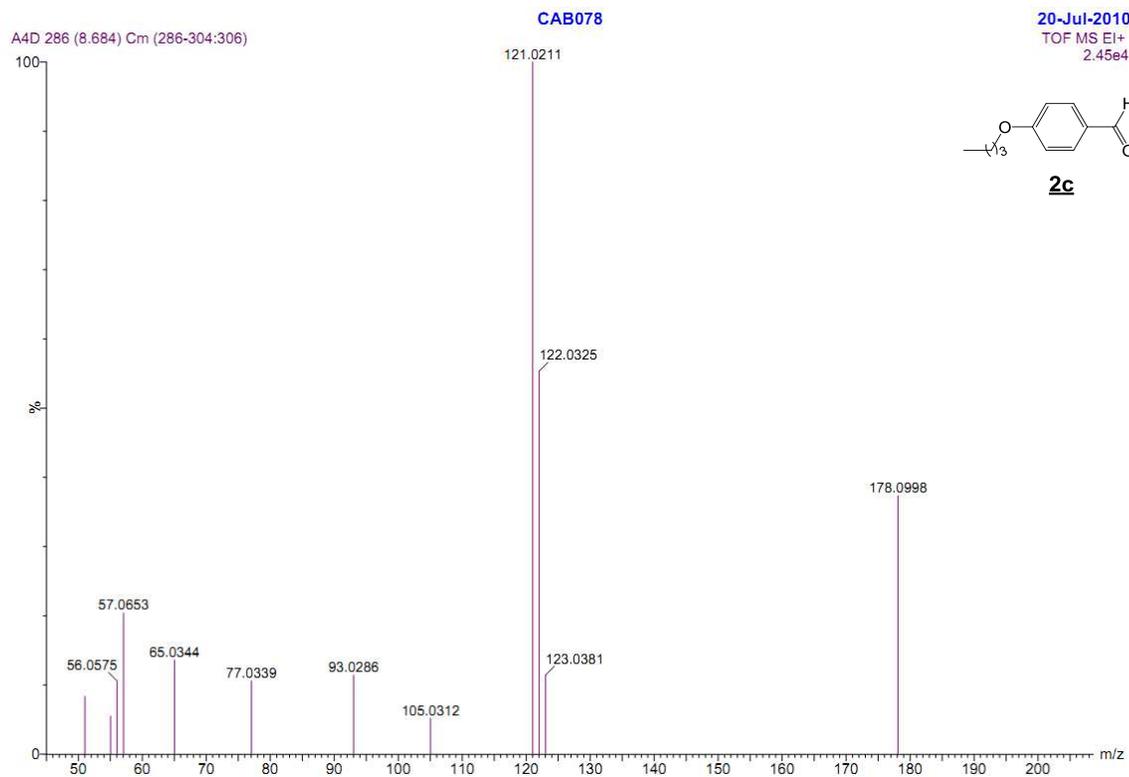


Figura 80. Espectro de massas do composto **2c**.

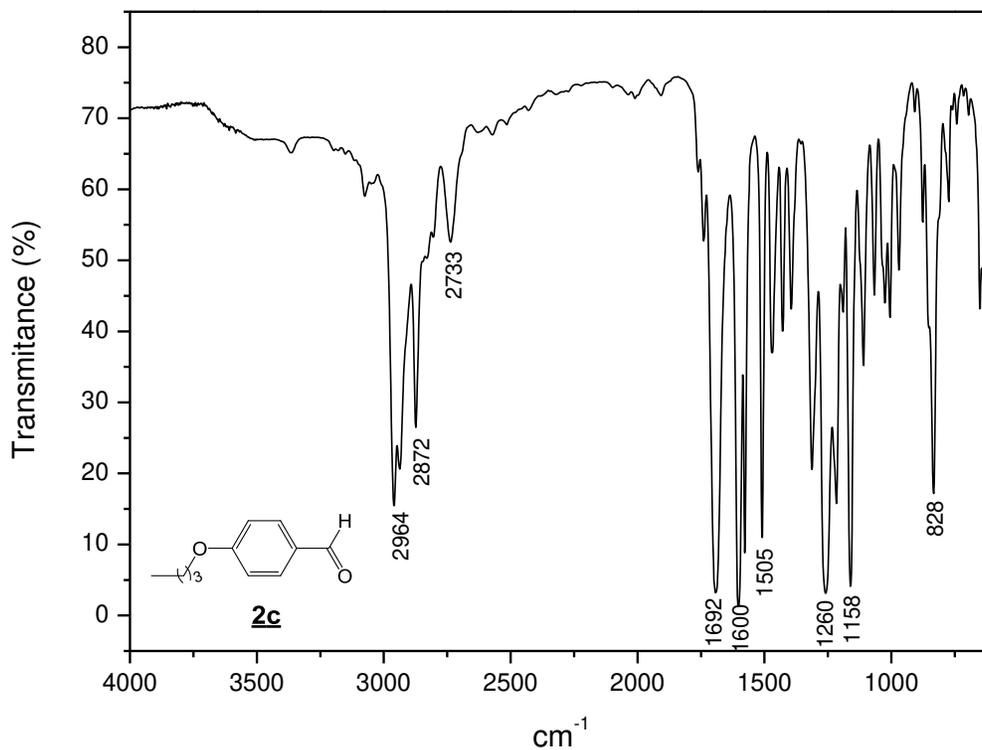


Figura 81. IV-TF (NaCl) do composto **2c**.

Marlon A4 jan19mfaH3 2012 CDCL3 250

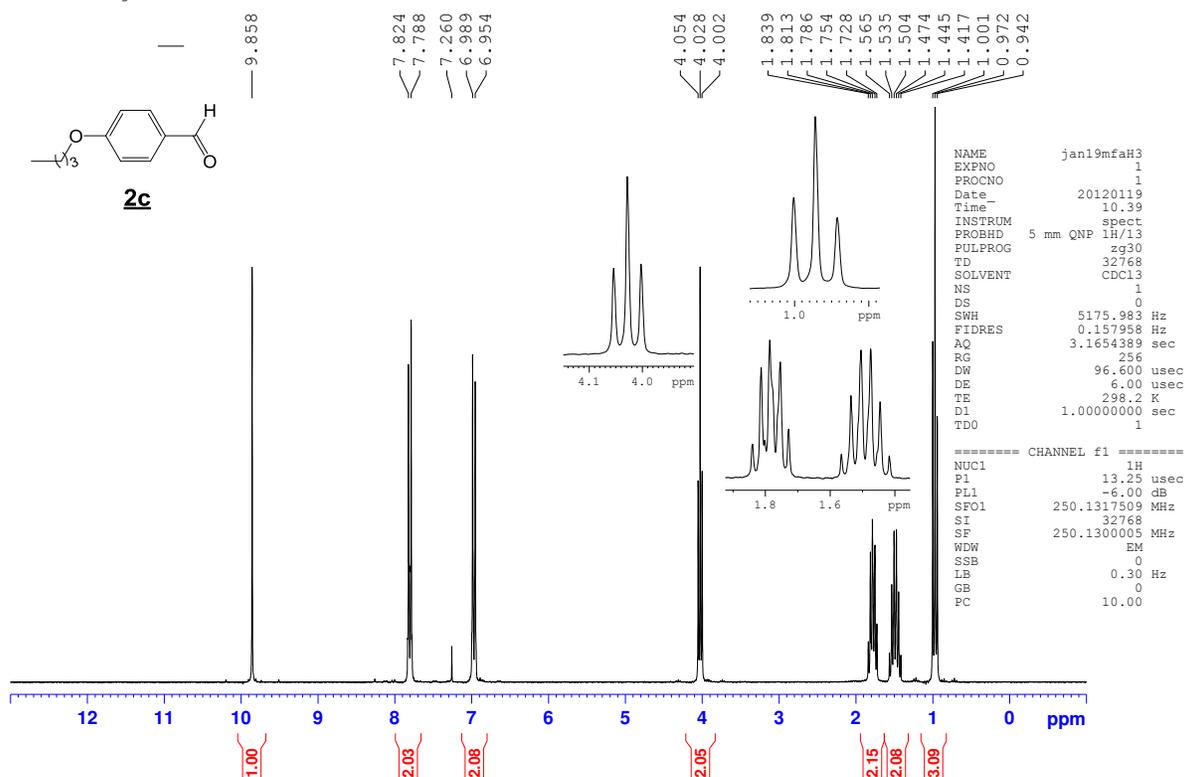


Figura 82. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2c**.

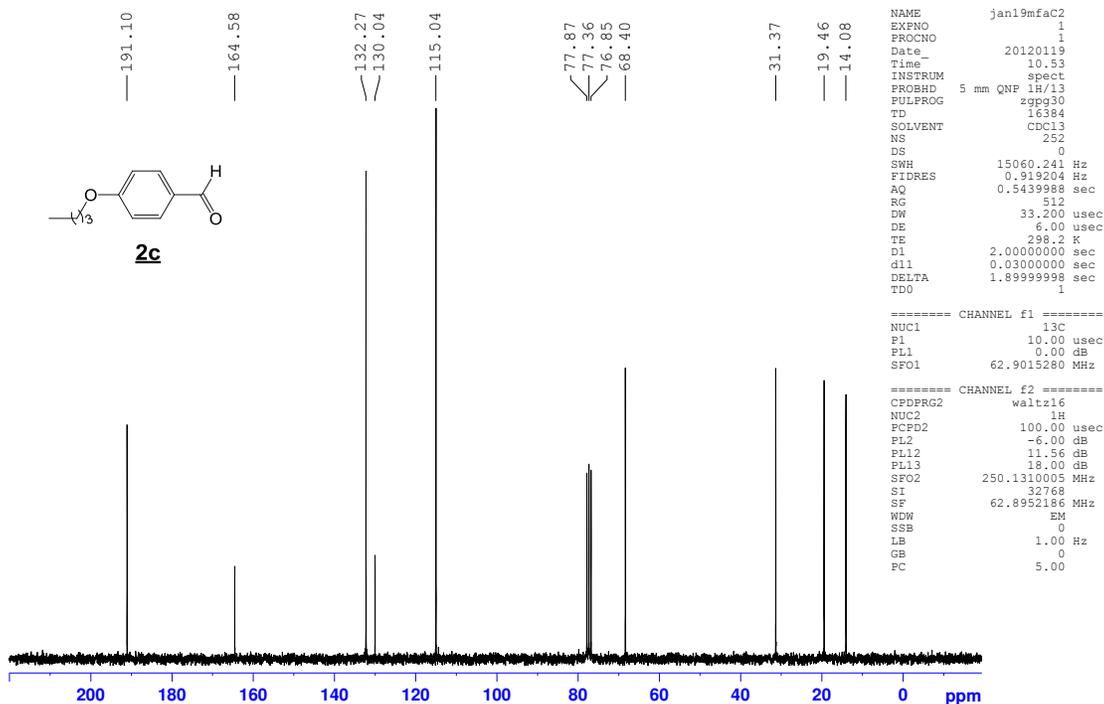


Figura 83. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K, Bruker) do composto **2c**.

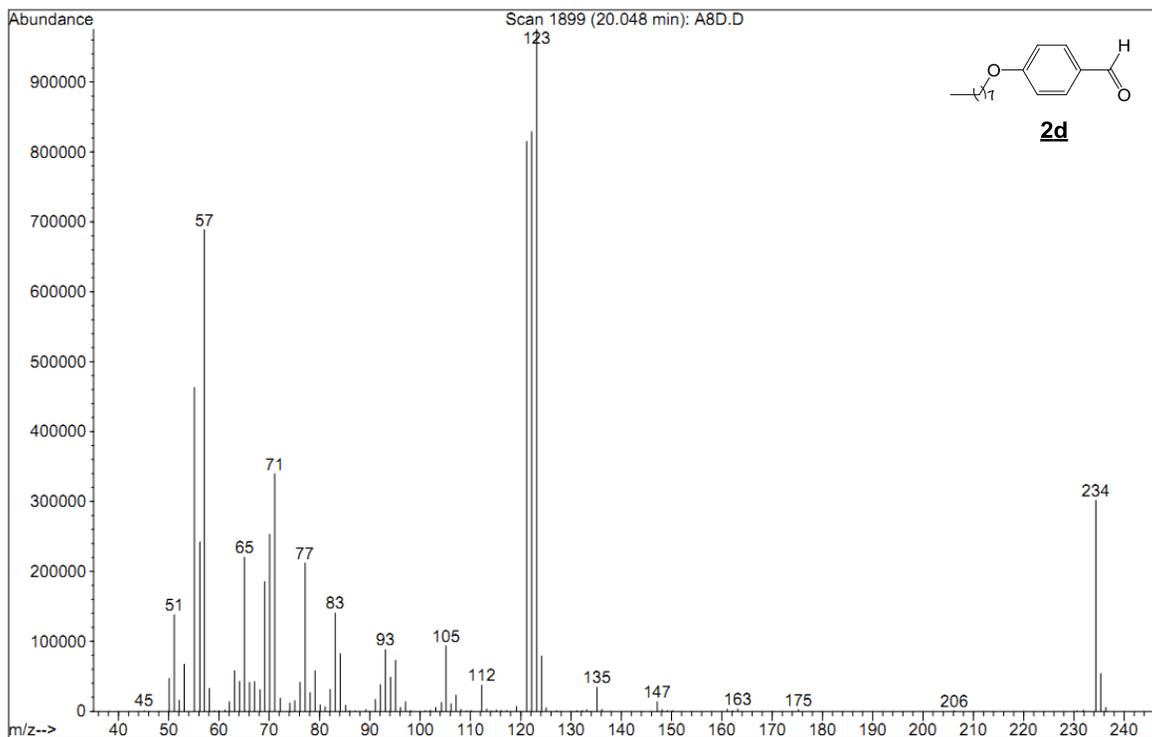


Figura 84. Espectro de massas do composto **2d**.

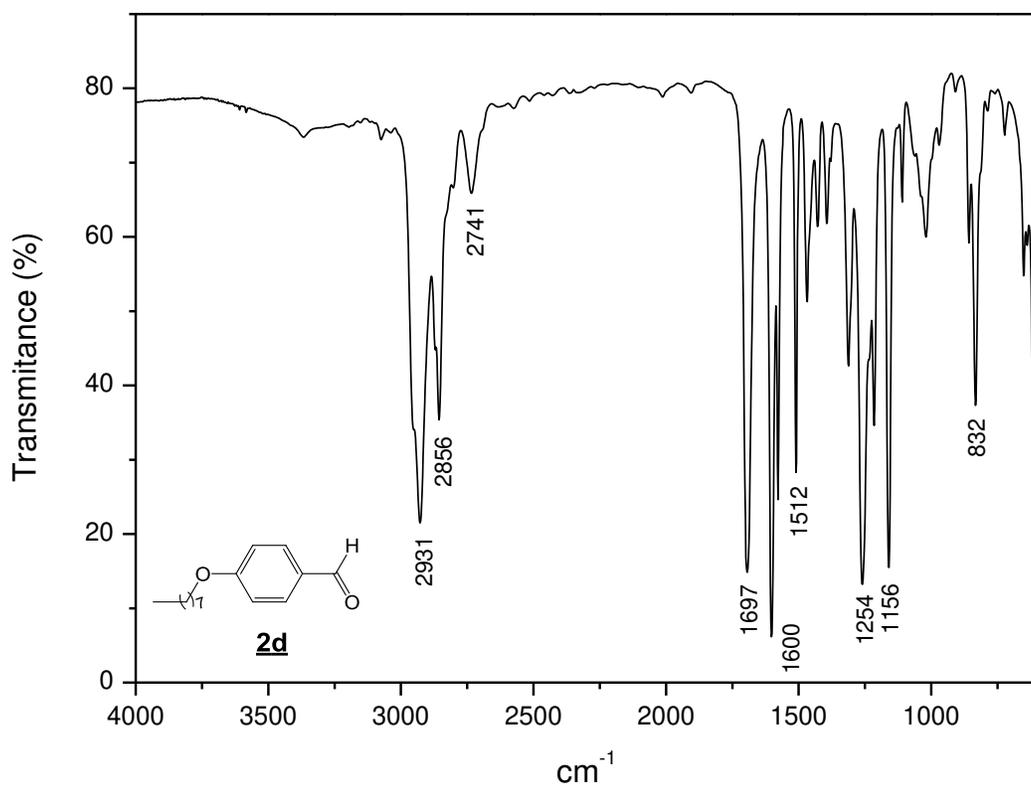


Figura 85. IV-TF (NaCl) do composto **2d**.

Marlon AlC8CD1 CDC13/Bruker250 JUL30mfrH4

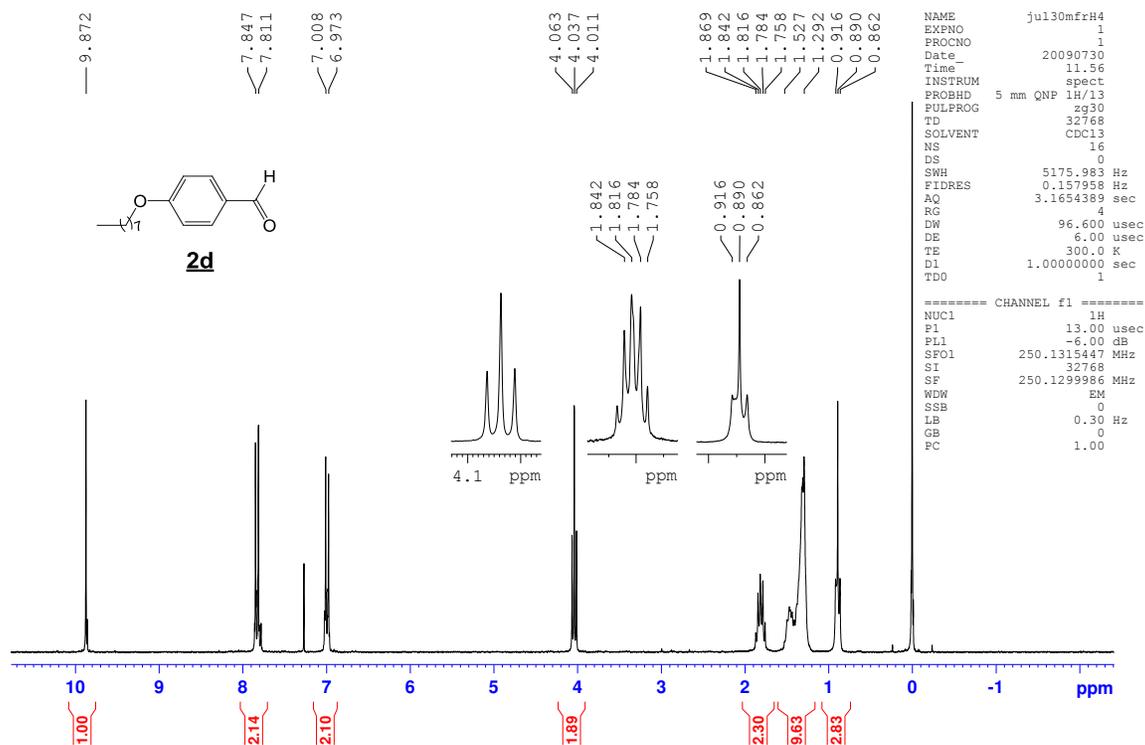


Figura 86. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2d**.

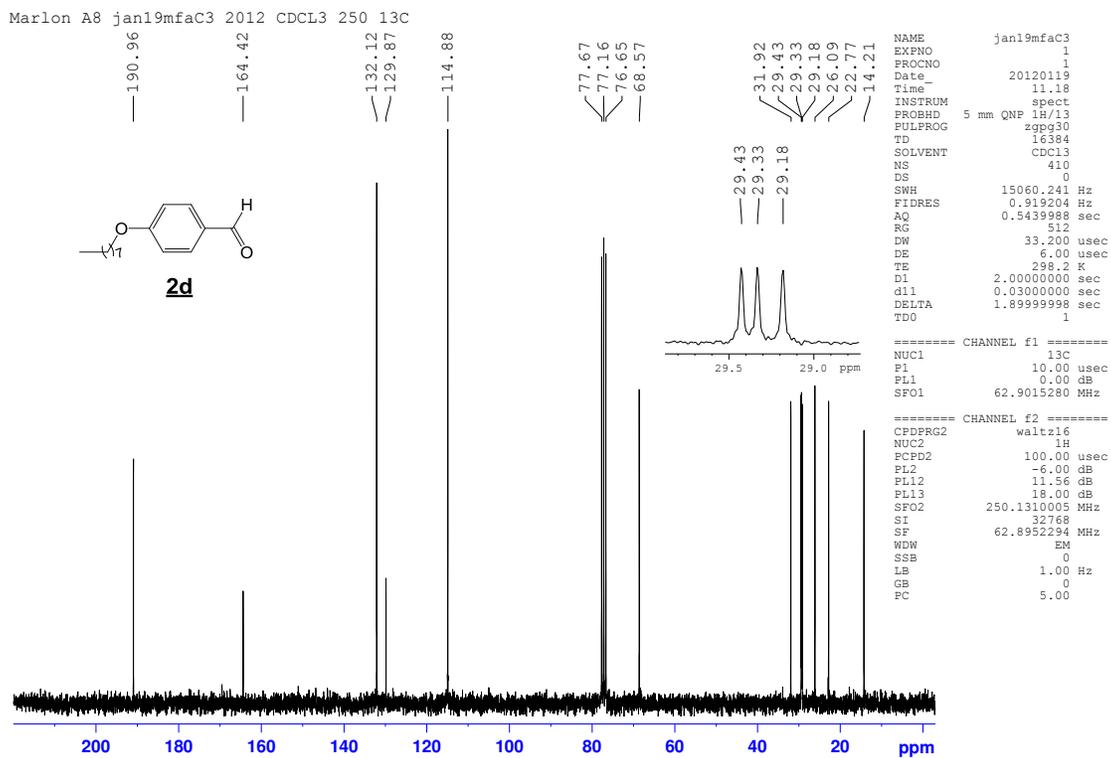


Figura 87. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2d**.

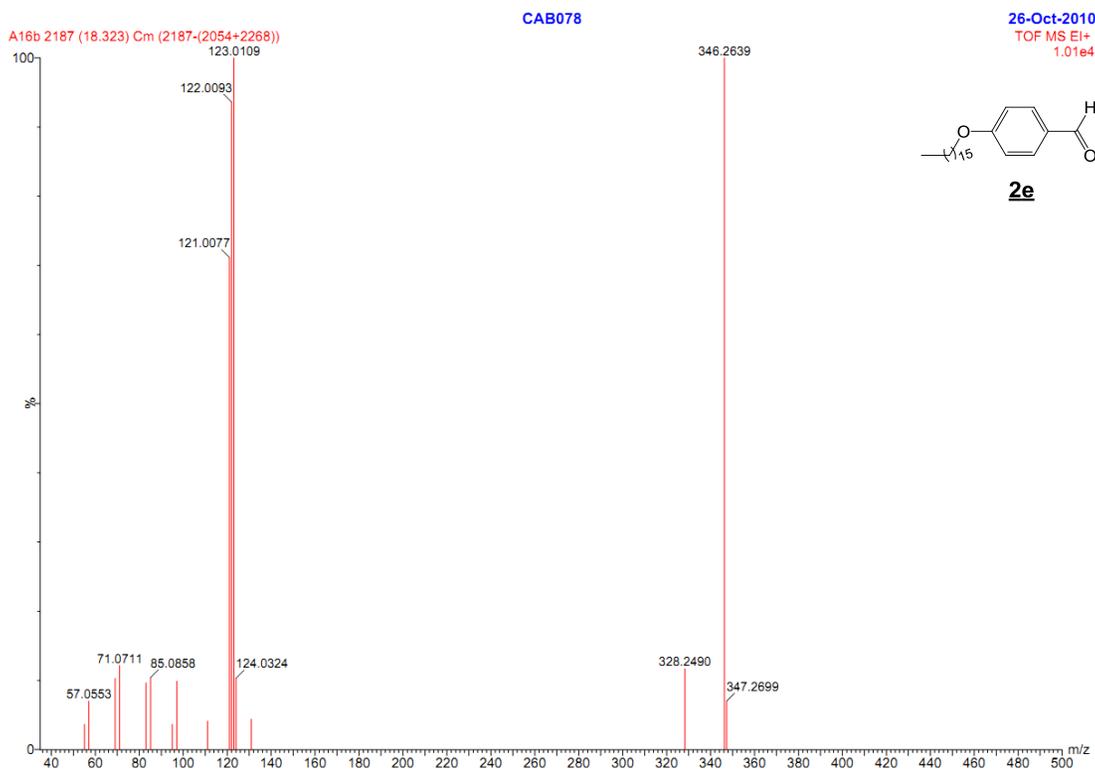


Figura 88. Espectro de massas do composto **2e**.

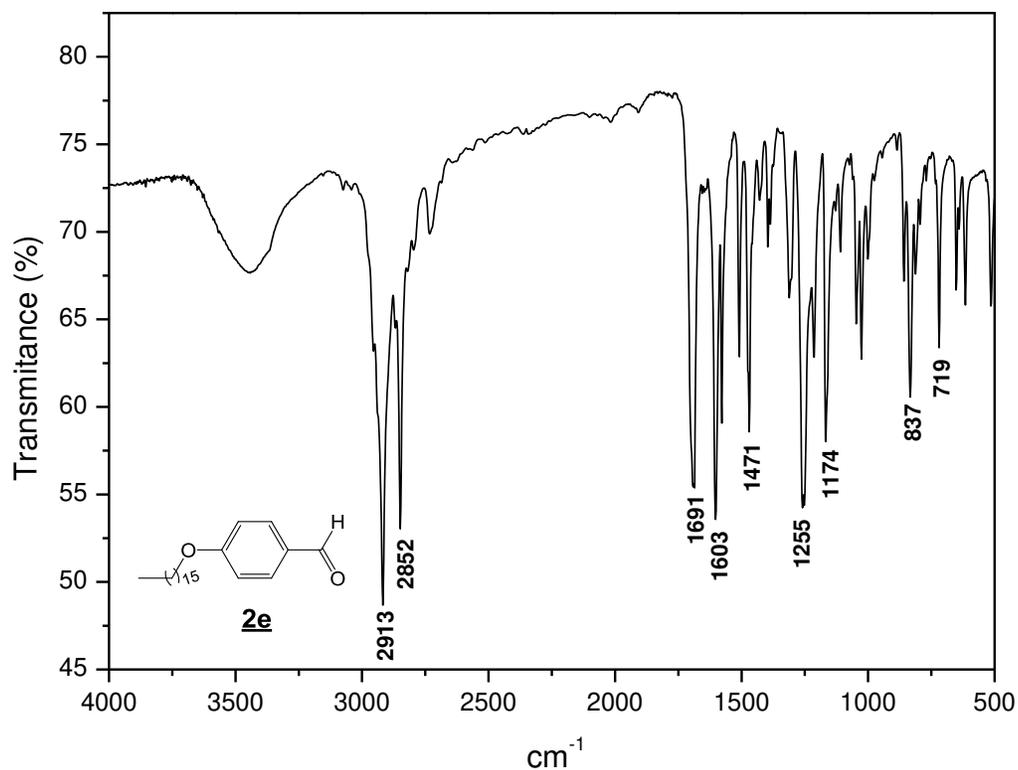


Figura 89. IV-TF (KBr) do composto **2e**.

Marlon Al6D CDCL3 dez09mfaH3 2010

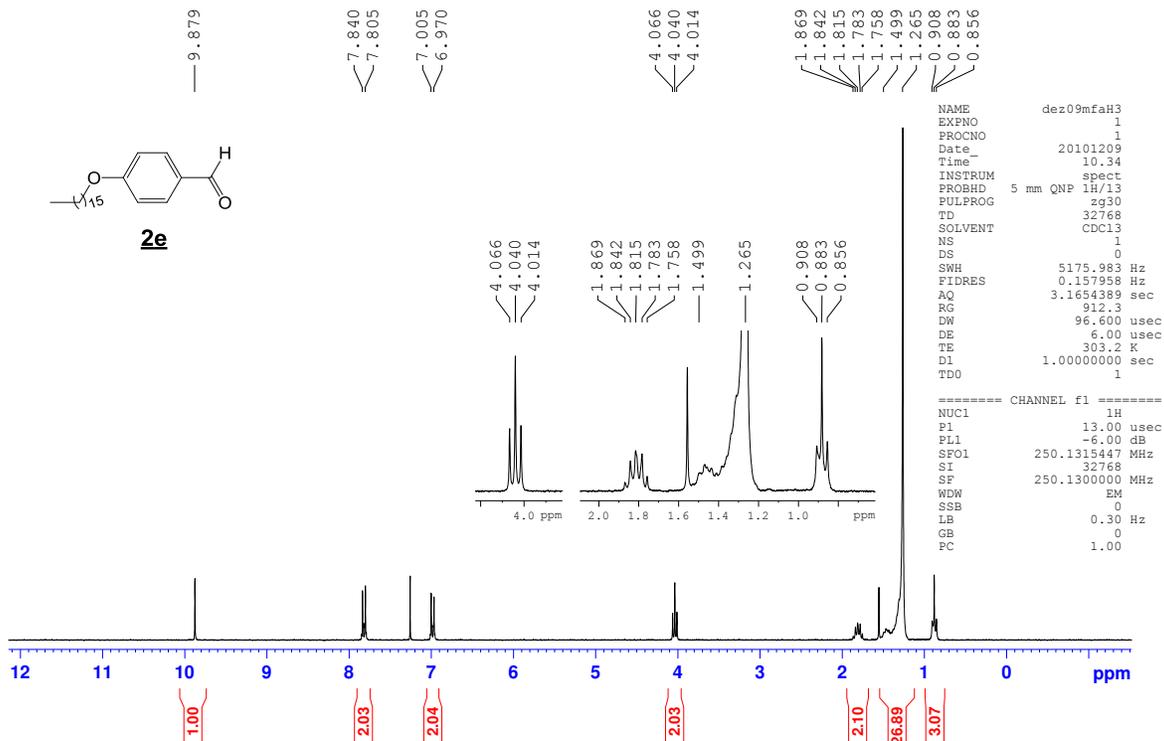


Figura 90. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2e**.

Marlon A16 jan19mfaC4 2012 CDCL3 250 13C

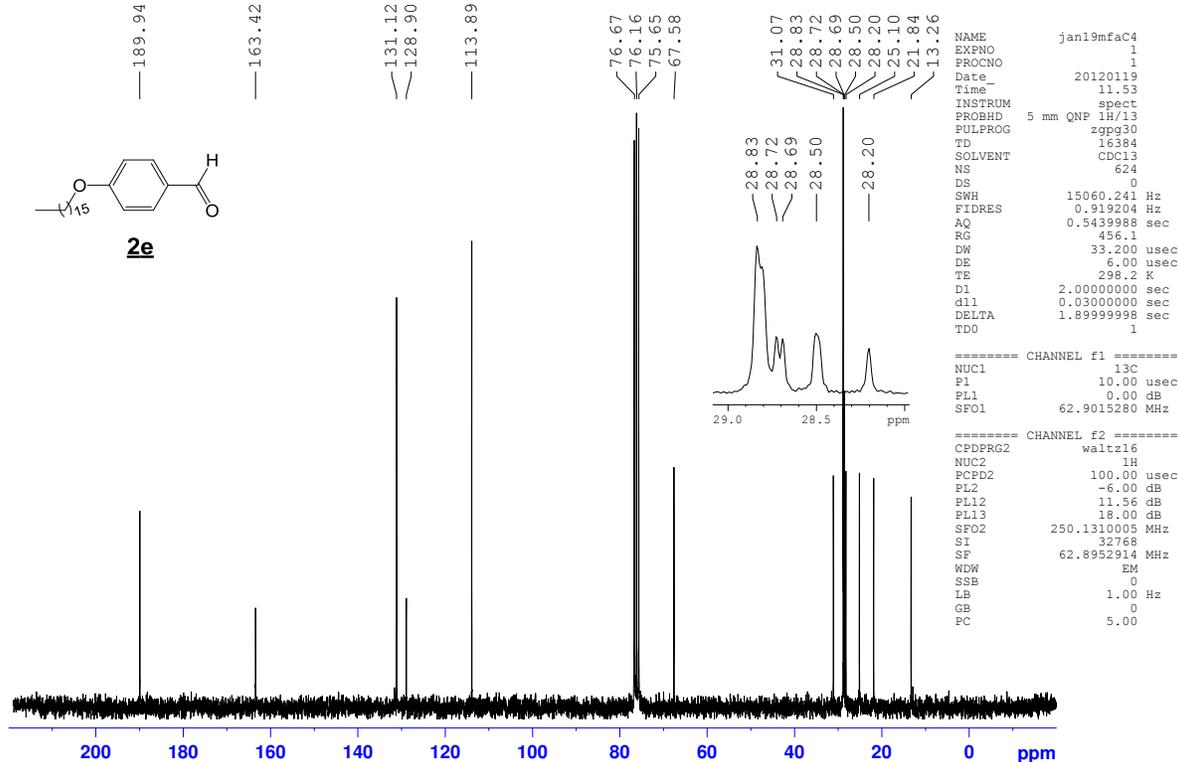


Figura 91. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **2e**.

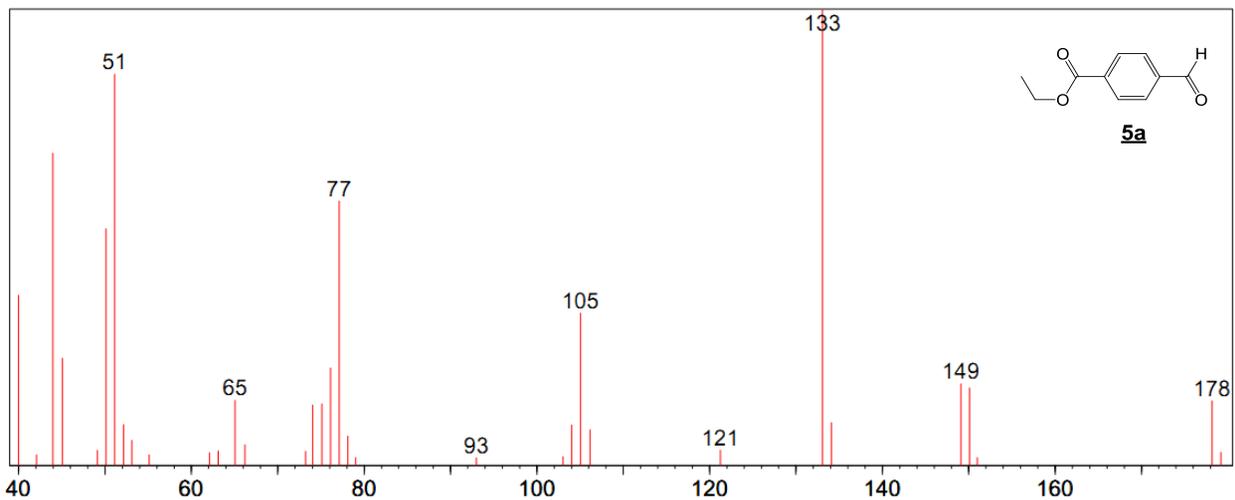


Figura 92. Espectro de massas do composto **5a**.

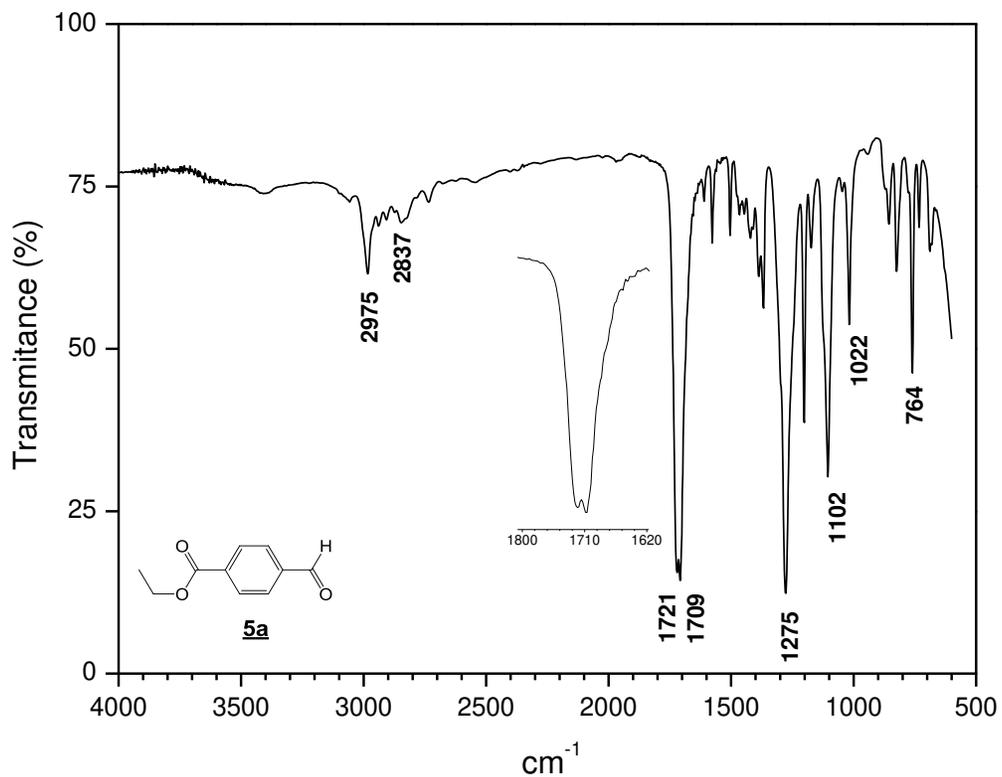


Figura 93. IV-TF (NaCl) do composto **5a**.

Marlon E2R retirador CDC13/Bruker250 nov26mfaH1

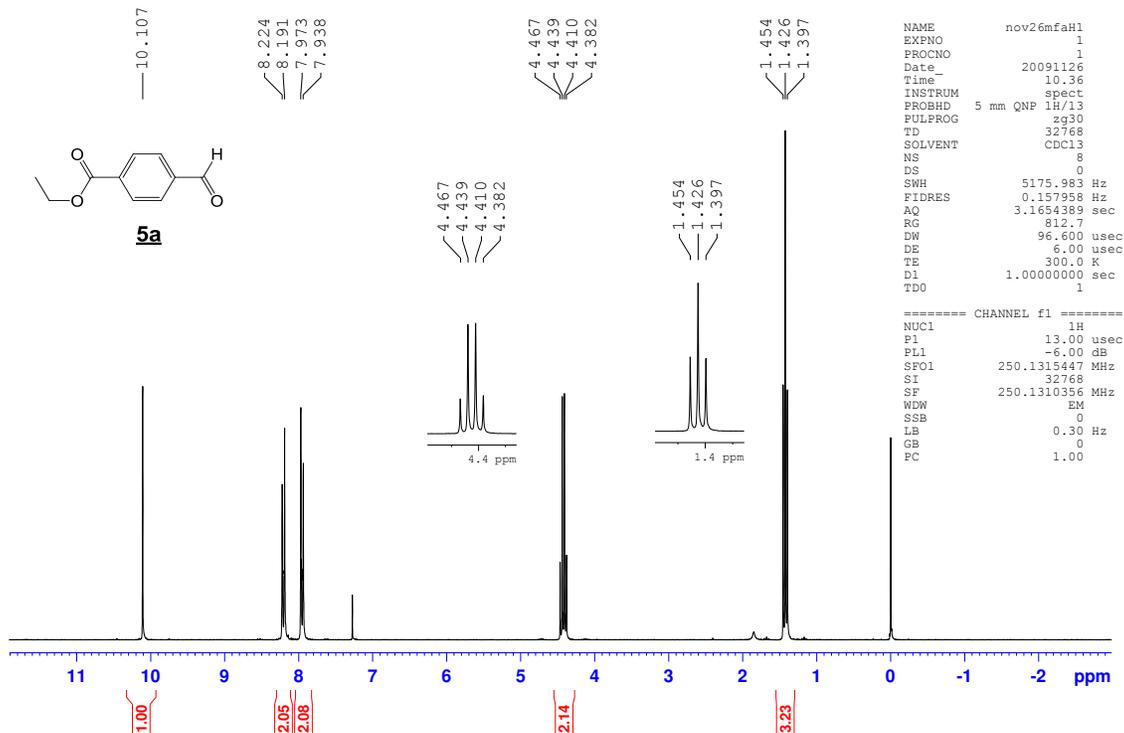


Figura 94. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS, 327 K, Bruker) do composto **5a**.

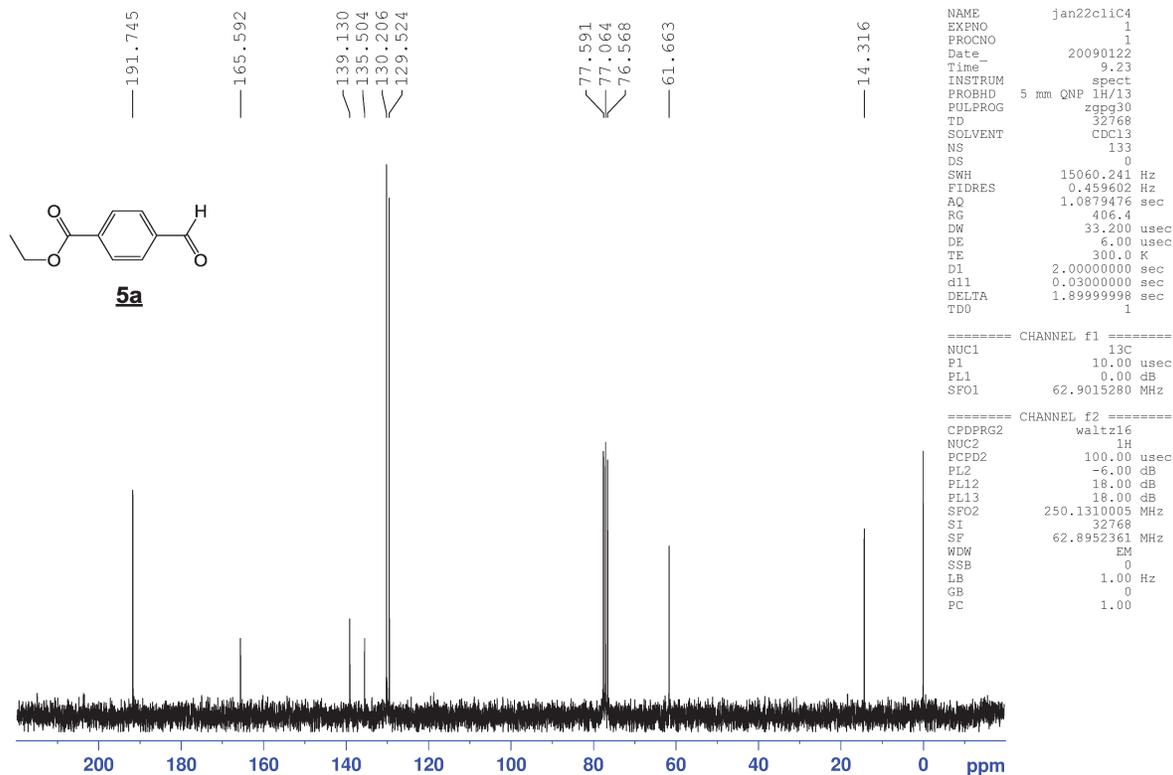


Figura 95. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 327 K, Bruker) do composto **5a**.

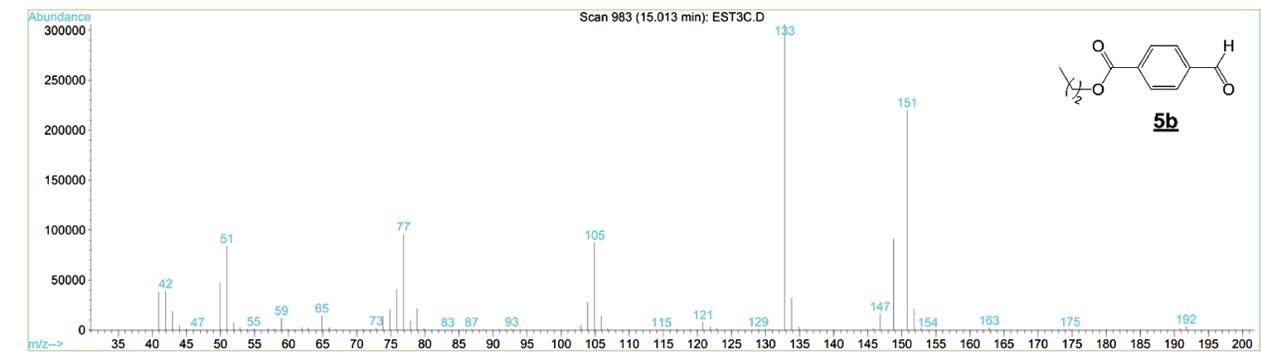


Figura 96. EI-MS do composto **5b**.

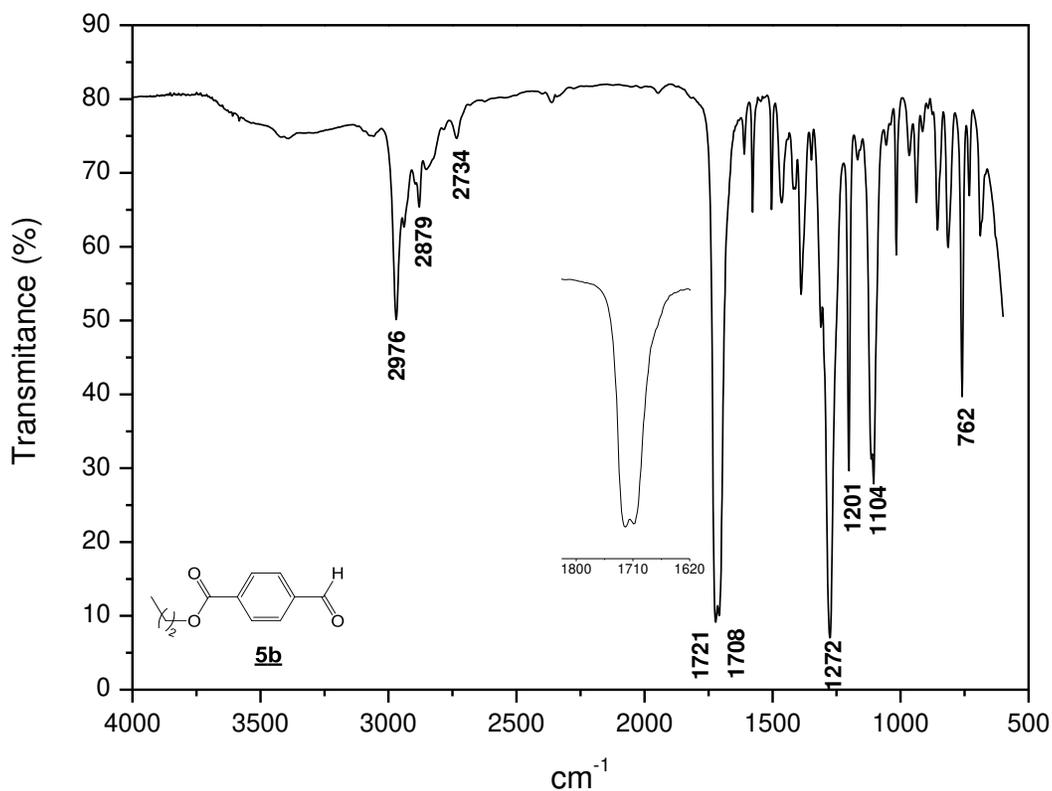


Figura 97. IV-TF (NaCl) do composto **5b**.

Carolina EST3C CDC13/Bruker250 JAN15cliH3

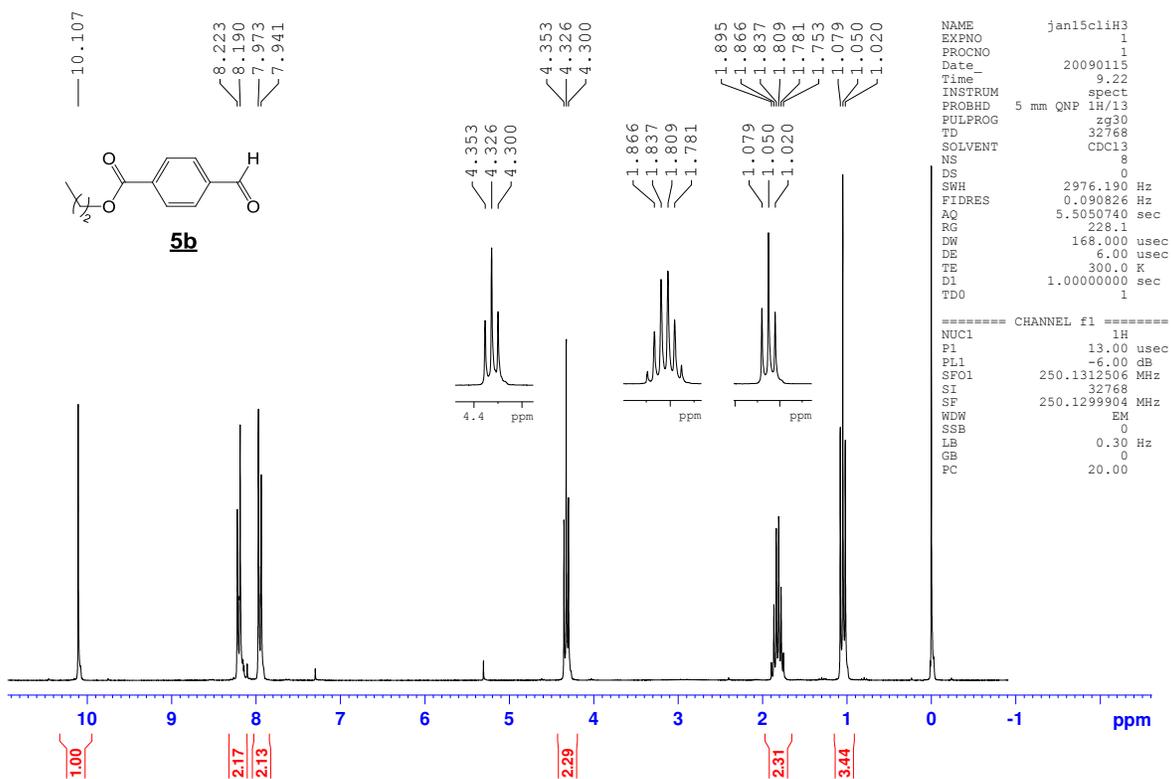


Figura 98. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 327 K, Bruker) do composto **5b**.

Carolina E3R CDCl3/Bruker250 JAN15cliC3

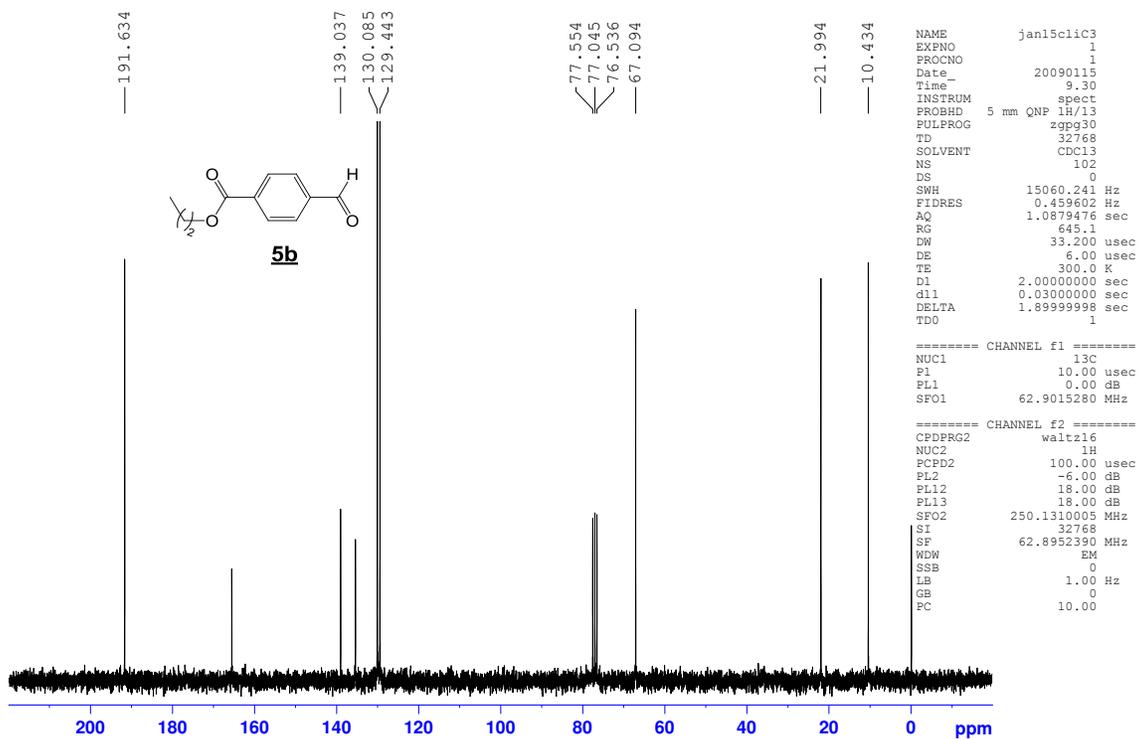


Figura 99. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 327 K, Bruker) do composto **5b**.

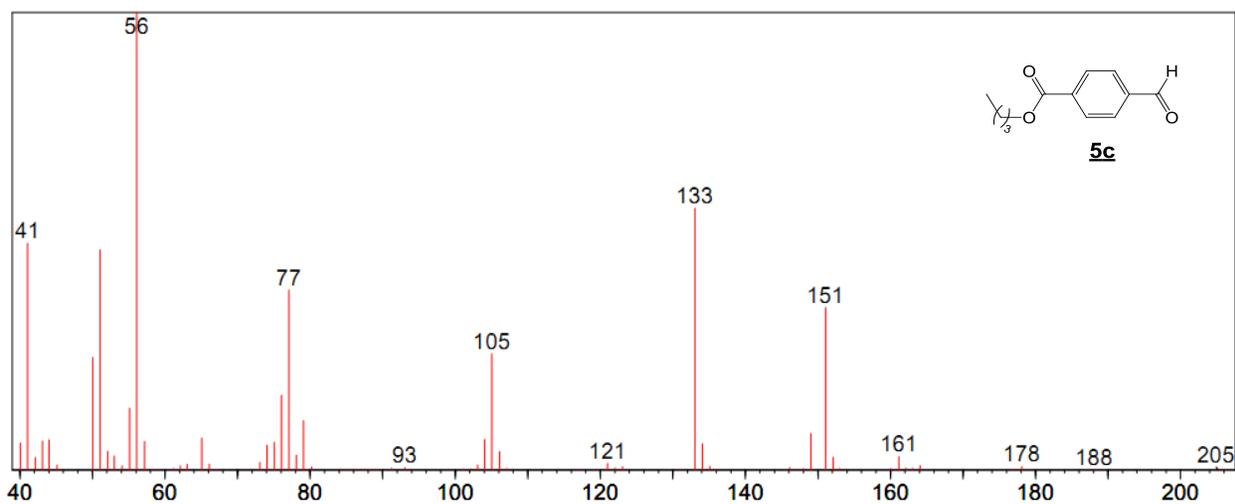


Figura 100. EI-MS do composto **5c**.

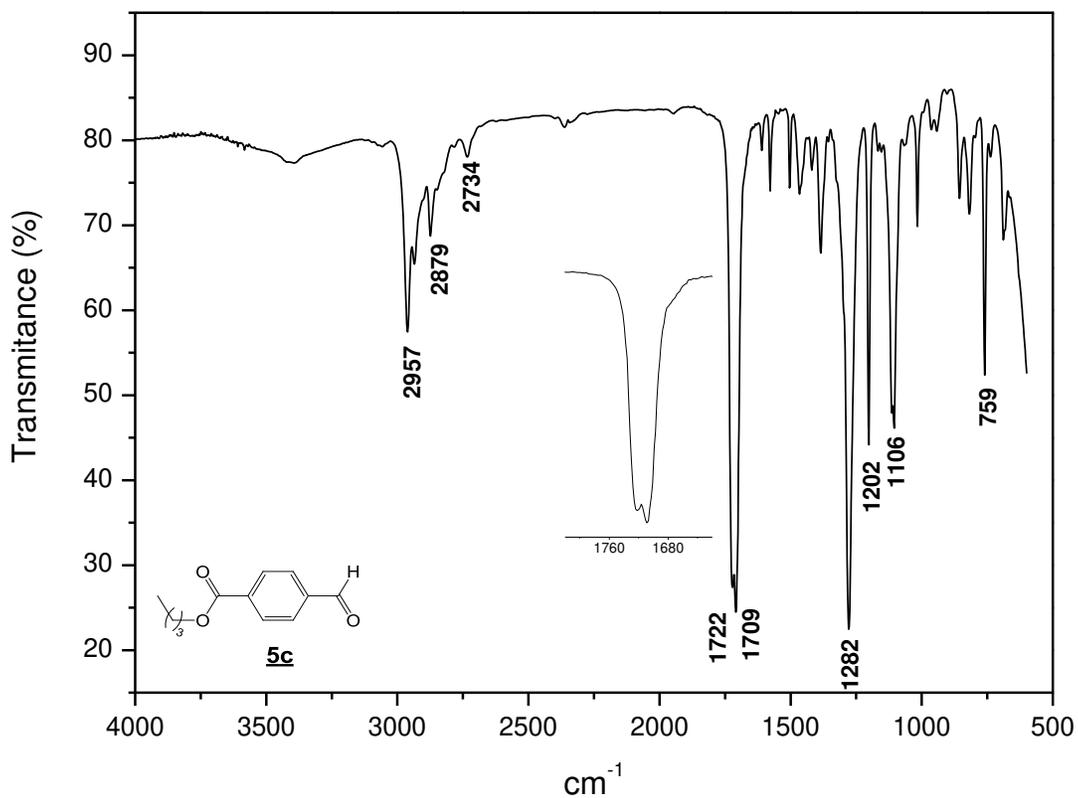


Figura 101. IV-TR (NaCl) do composto **5c**.

Marlon E4R jan26mfaH4 CDCL3 250

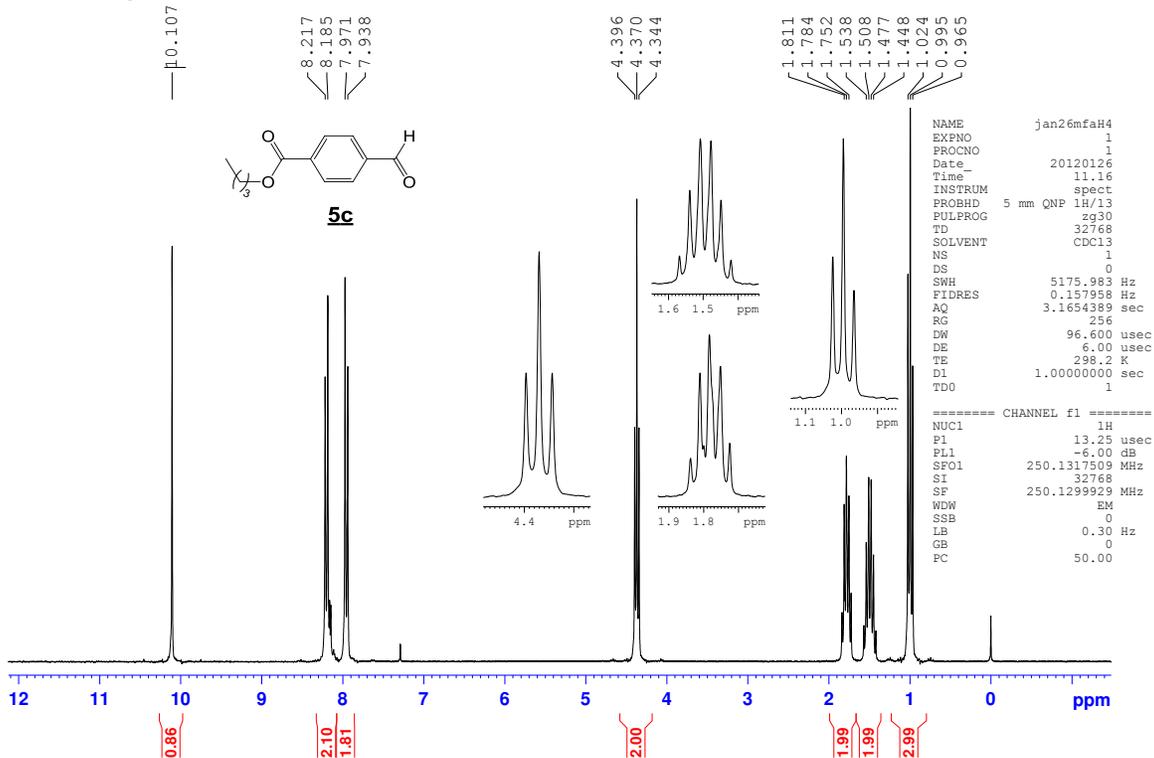


Figura 102. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS, 327 K, Bruker) do composto **5c**.

Marlon E4R jan26mfaC2 CDCL3 250 13C

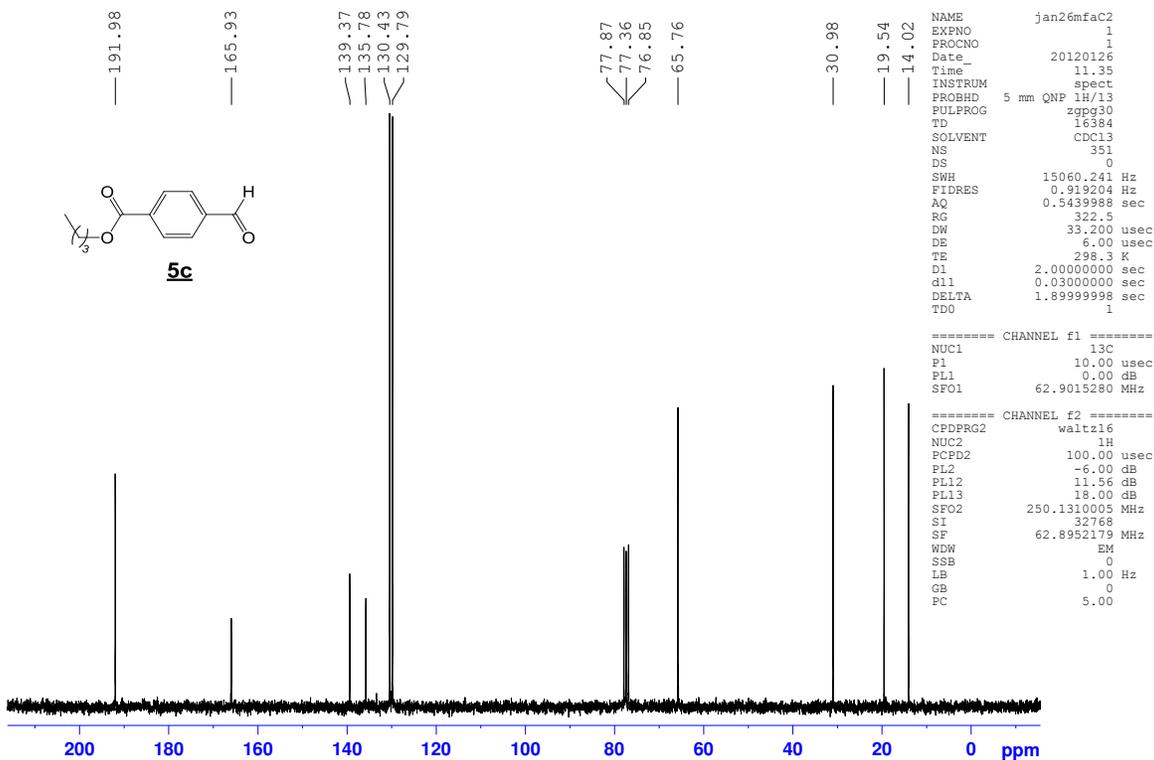


Figura 103. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 327 K, Bruker) do composto **5c**.

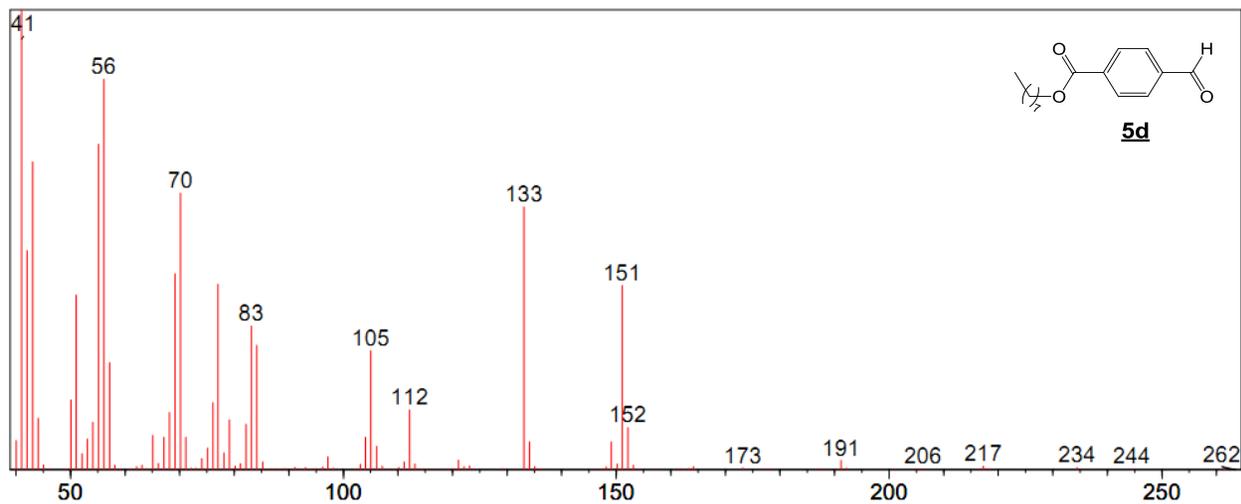


Figura 104. EI-MS do composto **5d**.

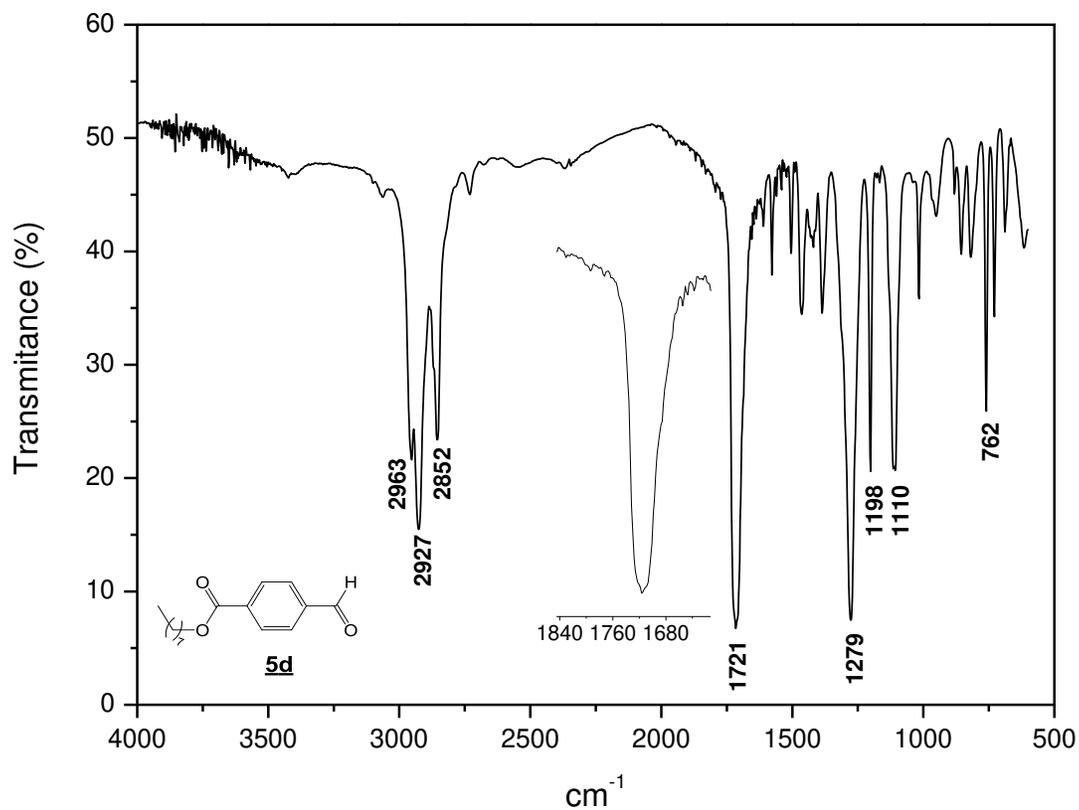


Figura 105. IV-TR (NaCl) do composto **5d**.

Marlon E8R jan26mfaH5 CDCL3 250 13C

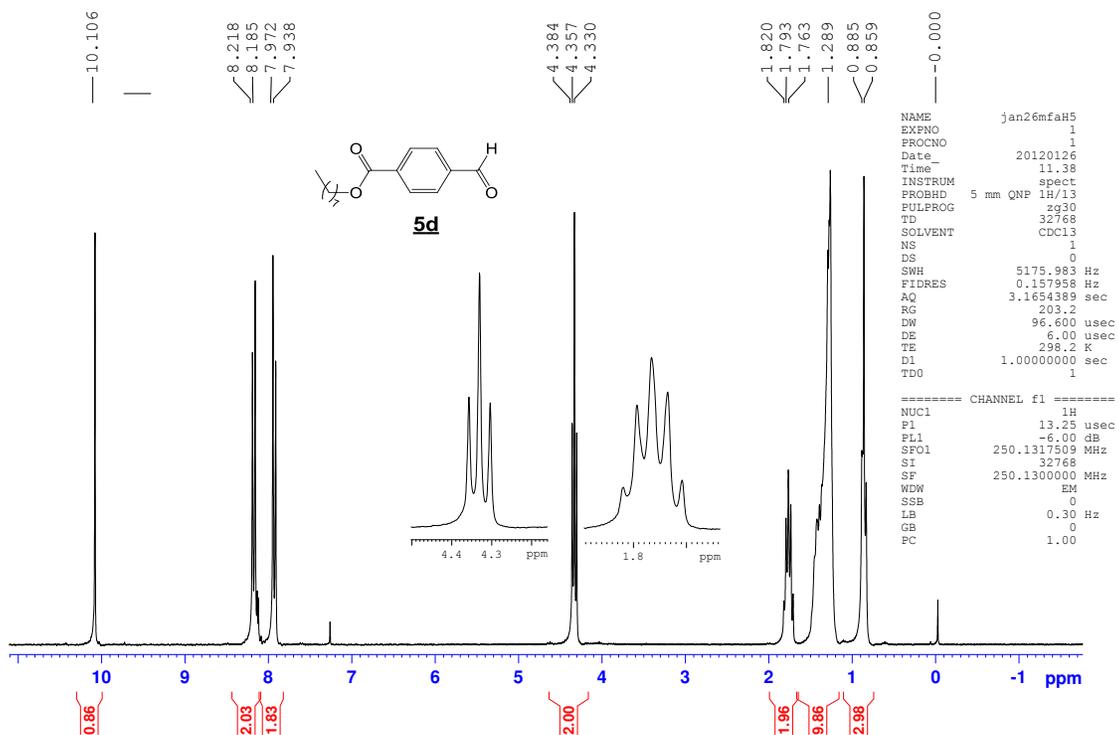


Figura 106. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 327 K, Bruker) do composto **5d**.

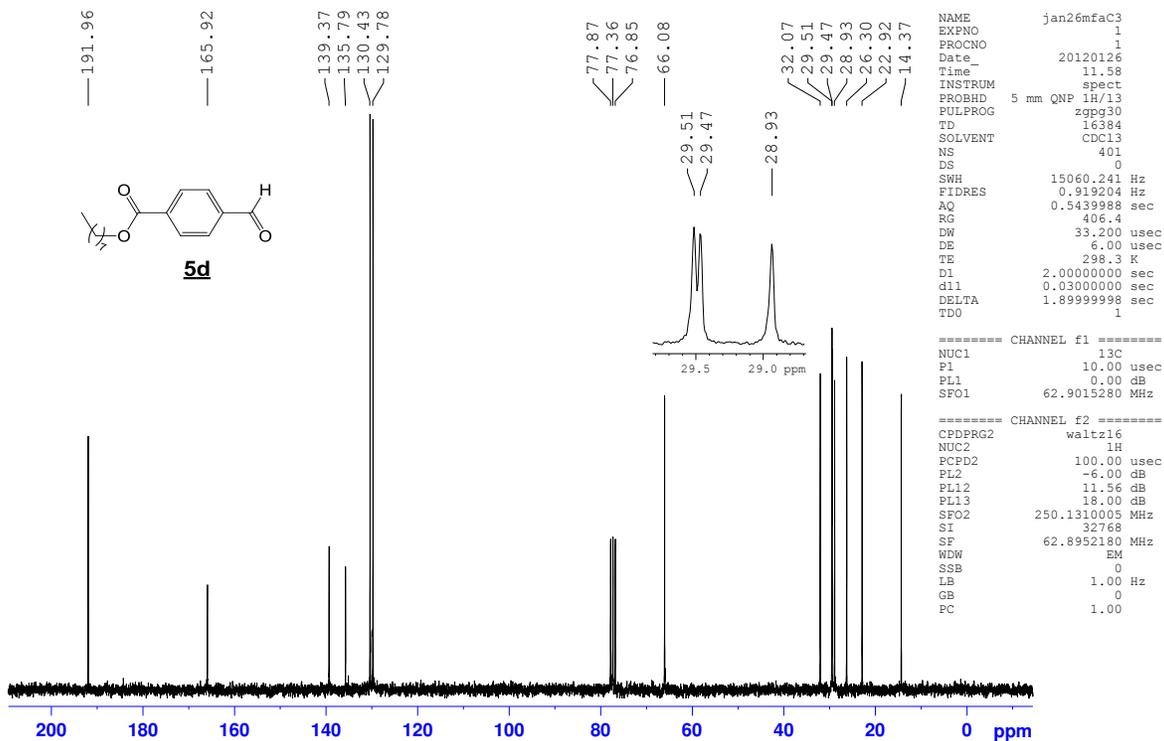


Figura 107. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 327 K, Bruker) do composto **5d**.

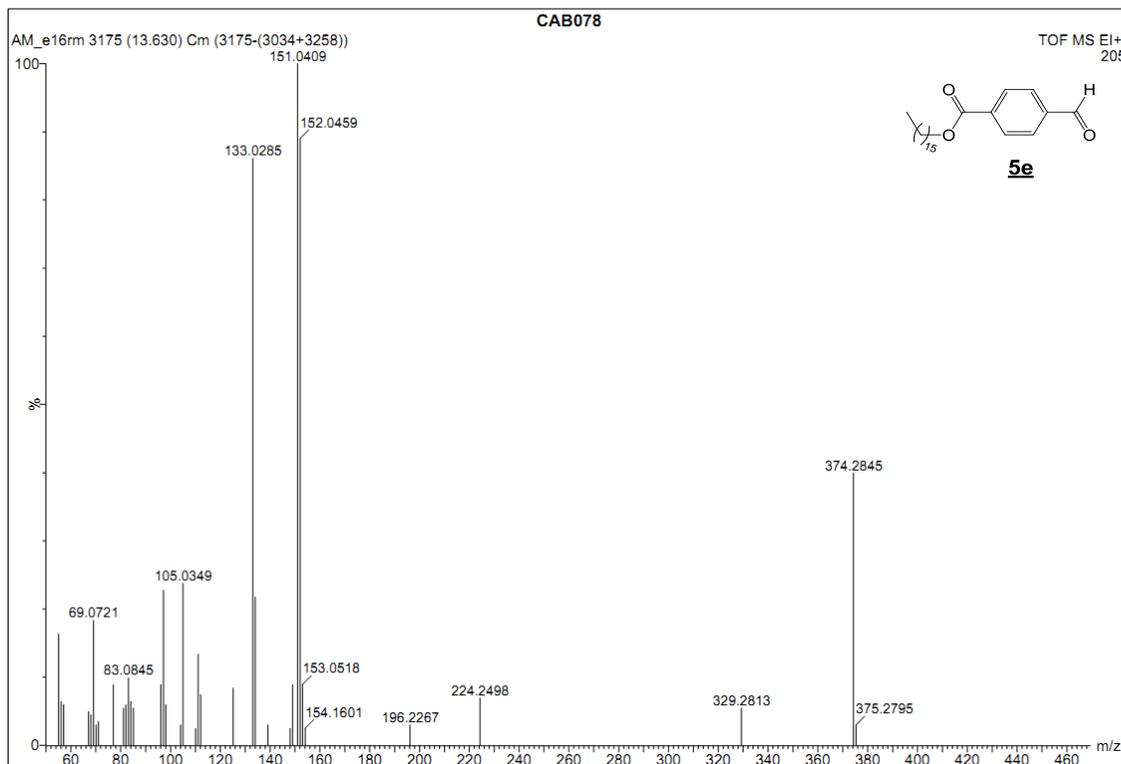


Figura 108. TOF-MS do composto **5e**.

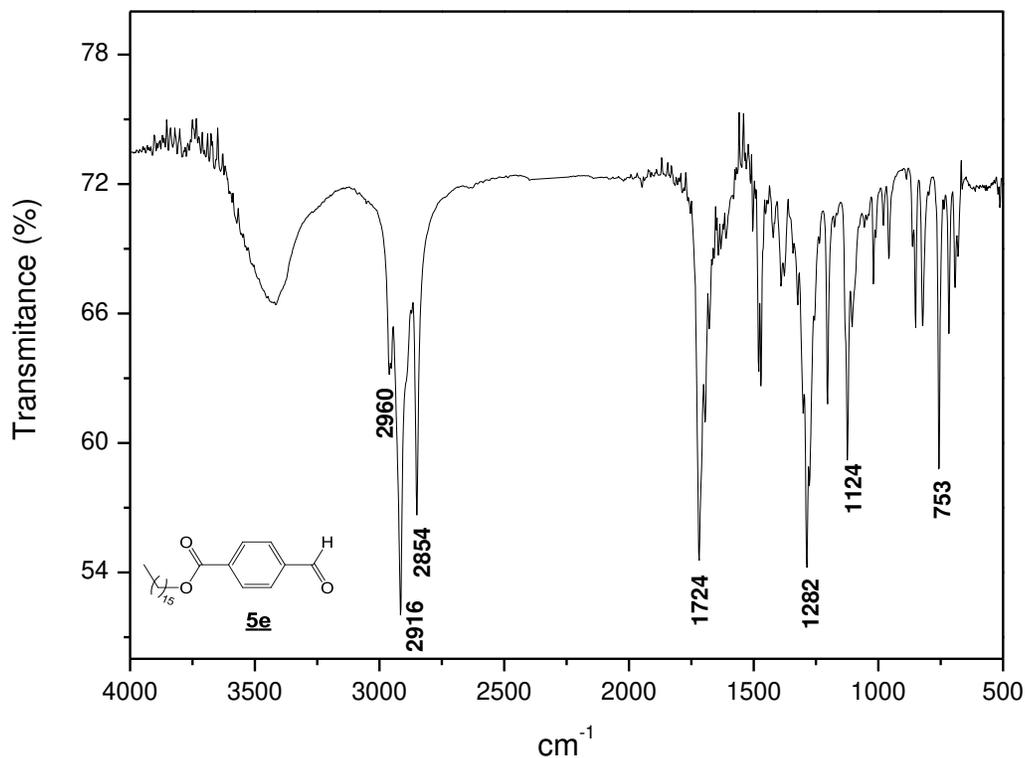


Figura 109. IV-TF (KBr) do compostos **5e**.

Marlon E16 CDCl₃ set30mfaH1

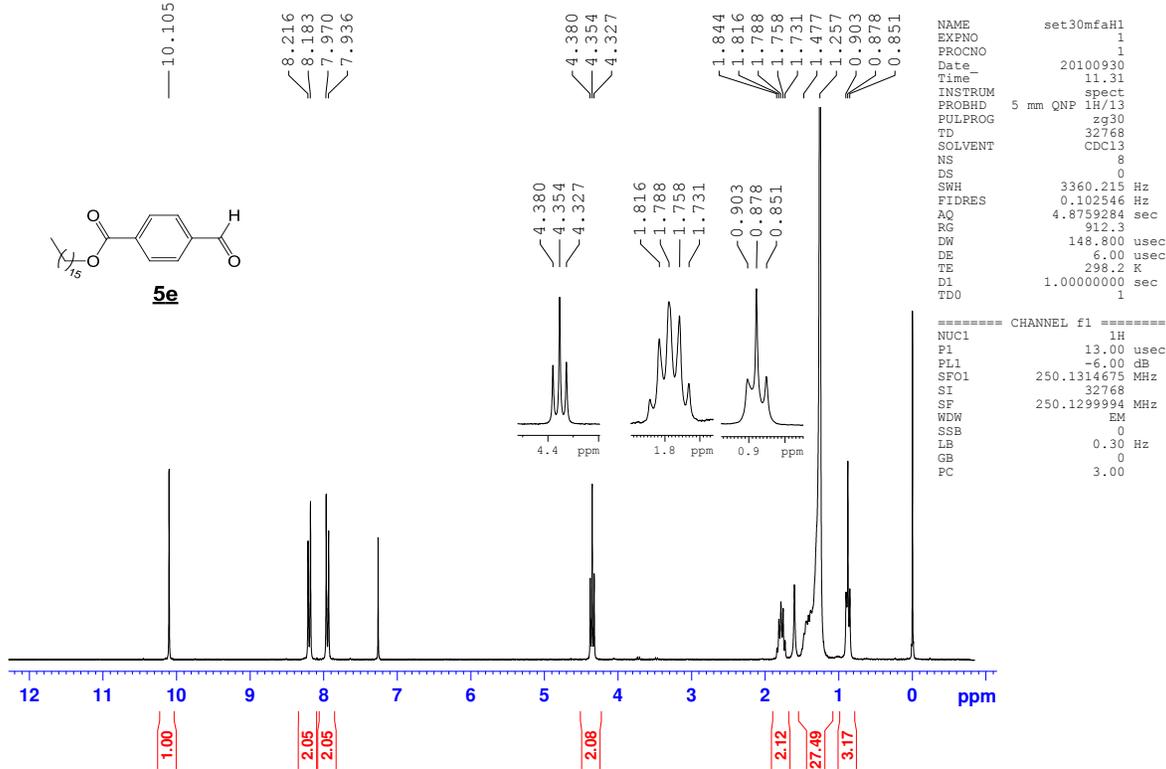


Figura 110. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS, 298.2 K, Bruker) do composto **5e**.

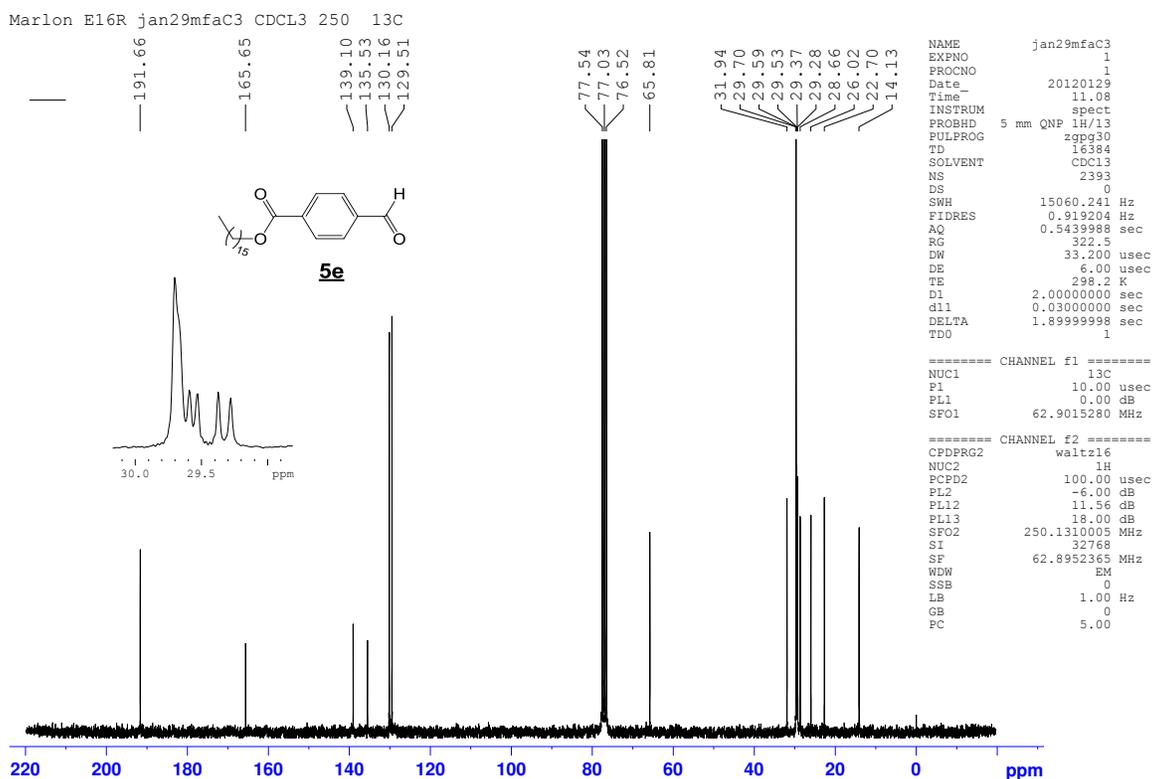


Figura 111. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298.2 K, Bruker) do composto **5e**.

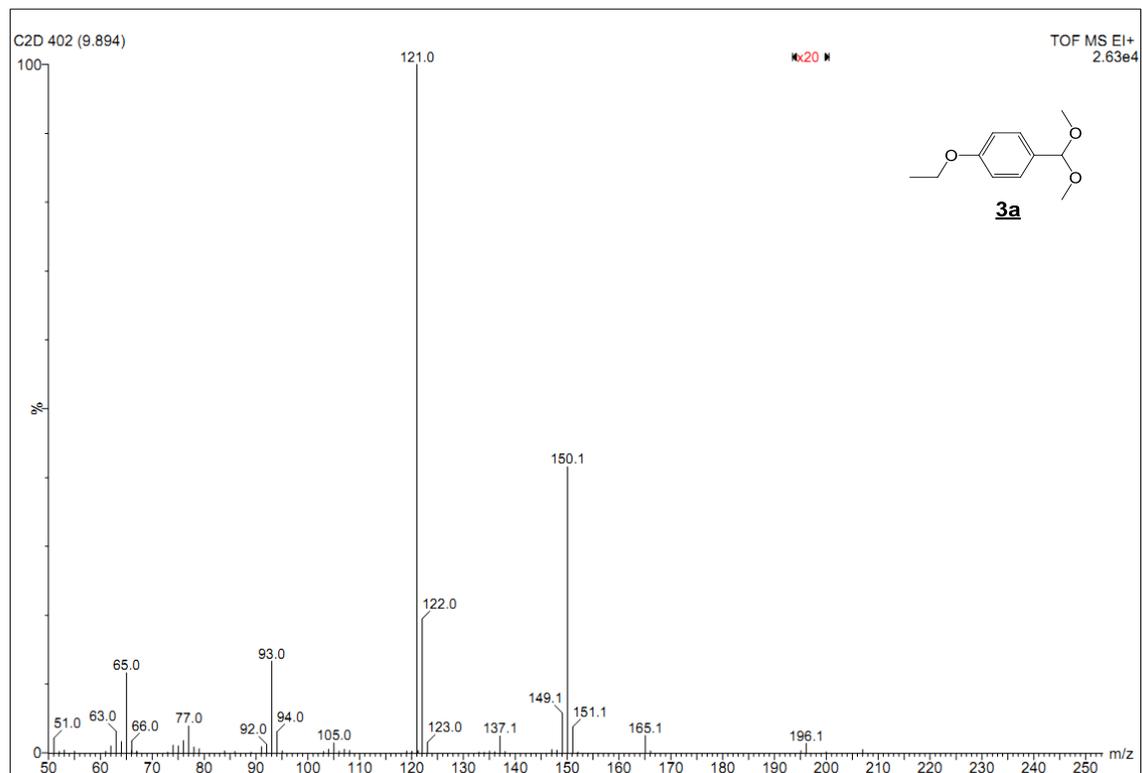


Figura 112. TOF-MS do composto **3a**.

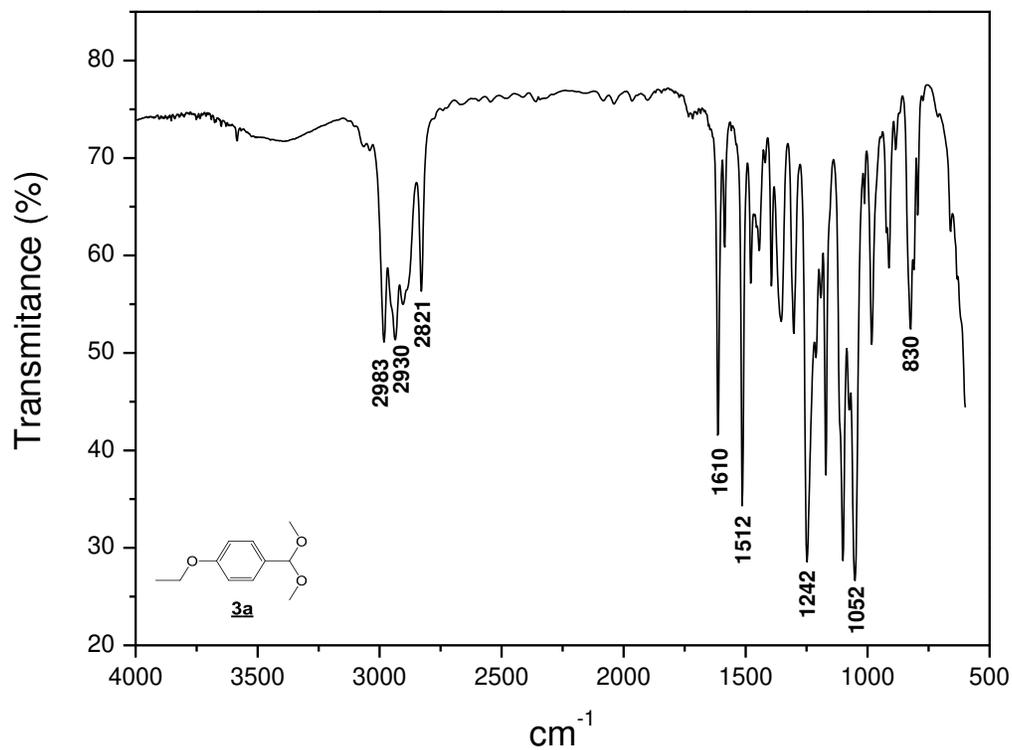


Figura 113. IV-TF (NaCl) do composto **3a**.

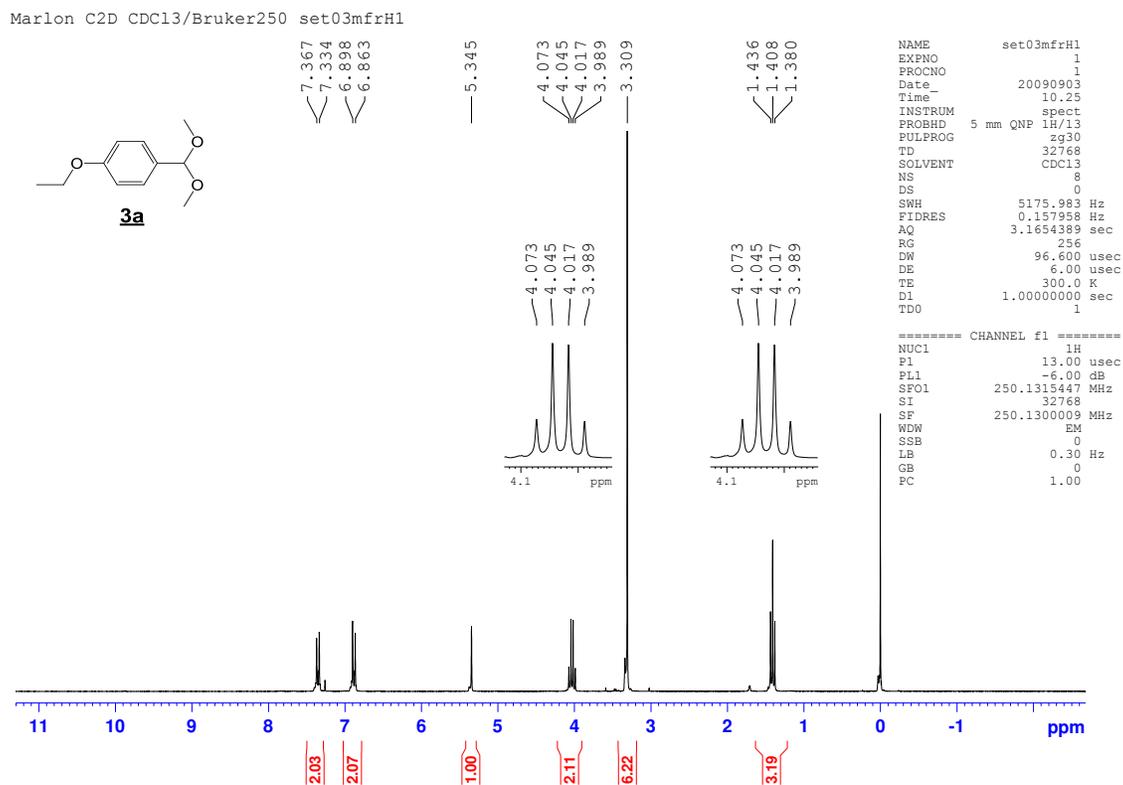


Figura 114. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **3a**.

Marlon C2D mar18mfaC1 2012 13C

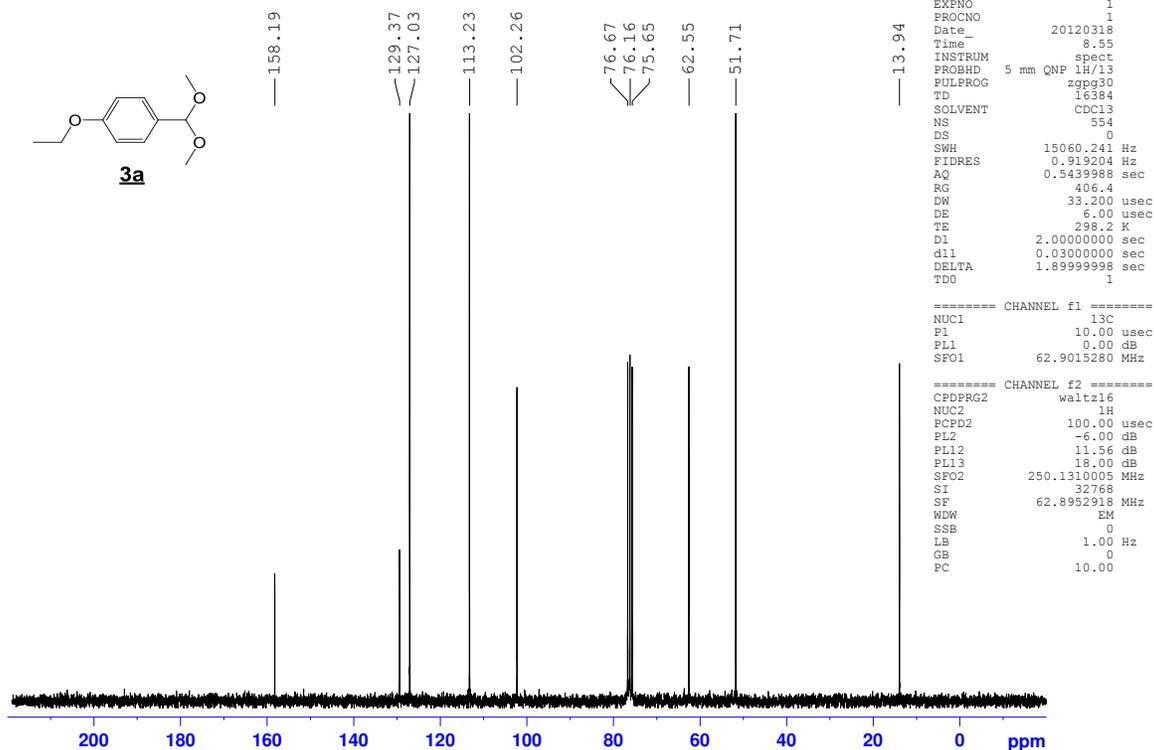


Figura 115. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **3a**.

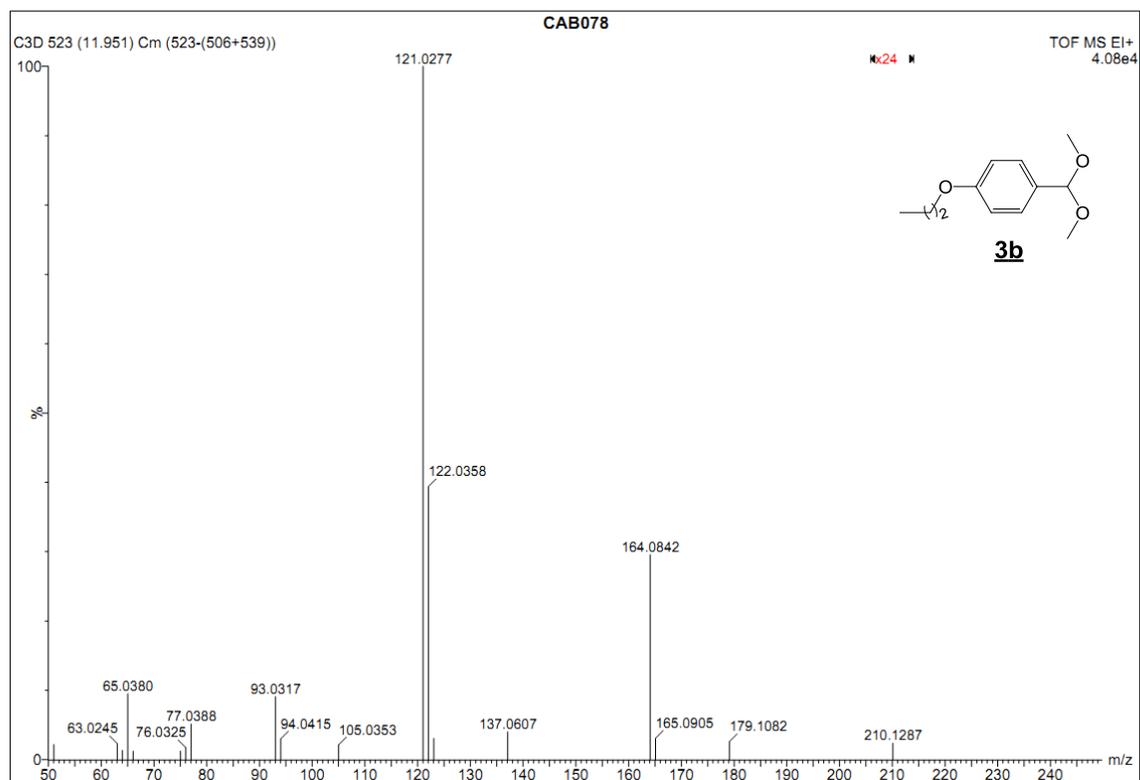


Figura 116. TOF-MS do composto **3b**.

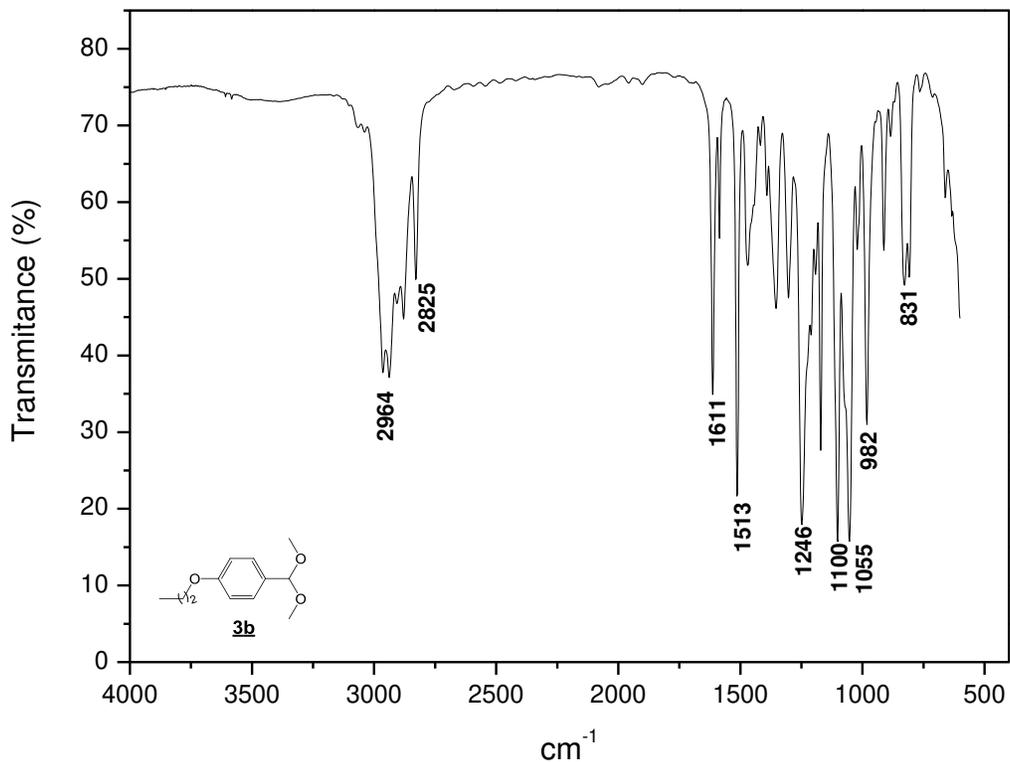


Figura 117. IV-TF (KBr) do composto **3b**.

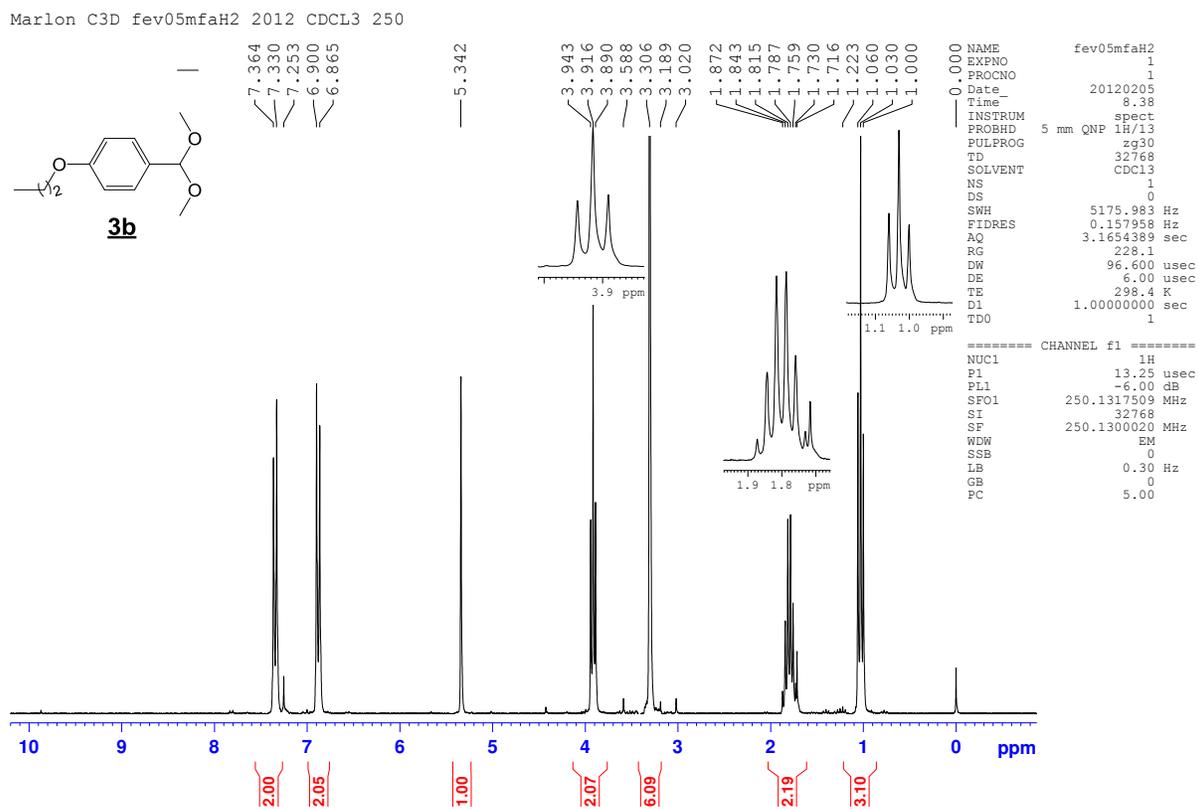


Figura 118. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,4 K, Bruker) do composto **3b**.

Marlon C3D fev05mfaC2 2012 CDCL3 250 13C

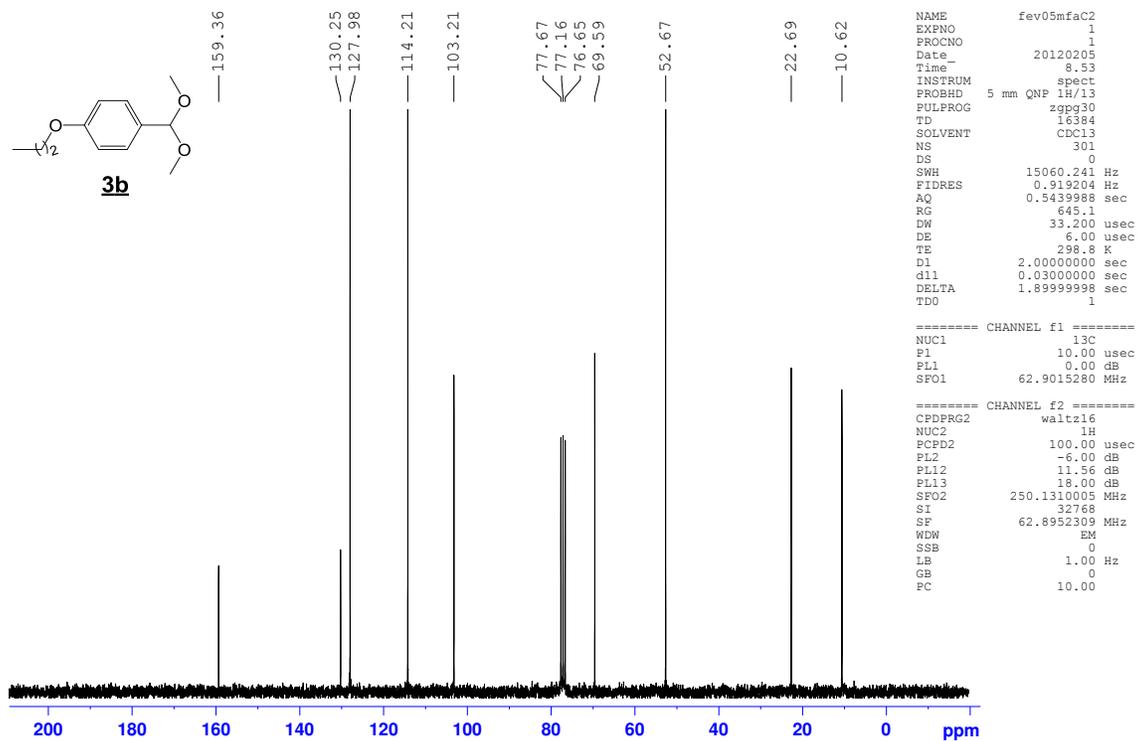


Figura 119. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 298,4 K, Bruker) do composto **3b**.

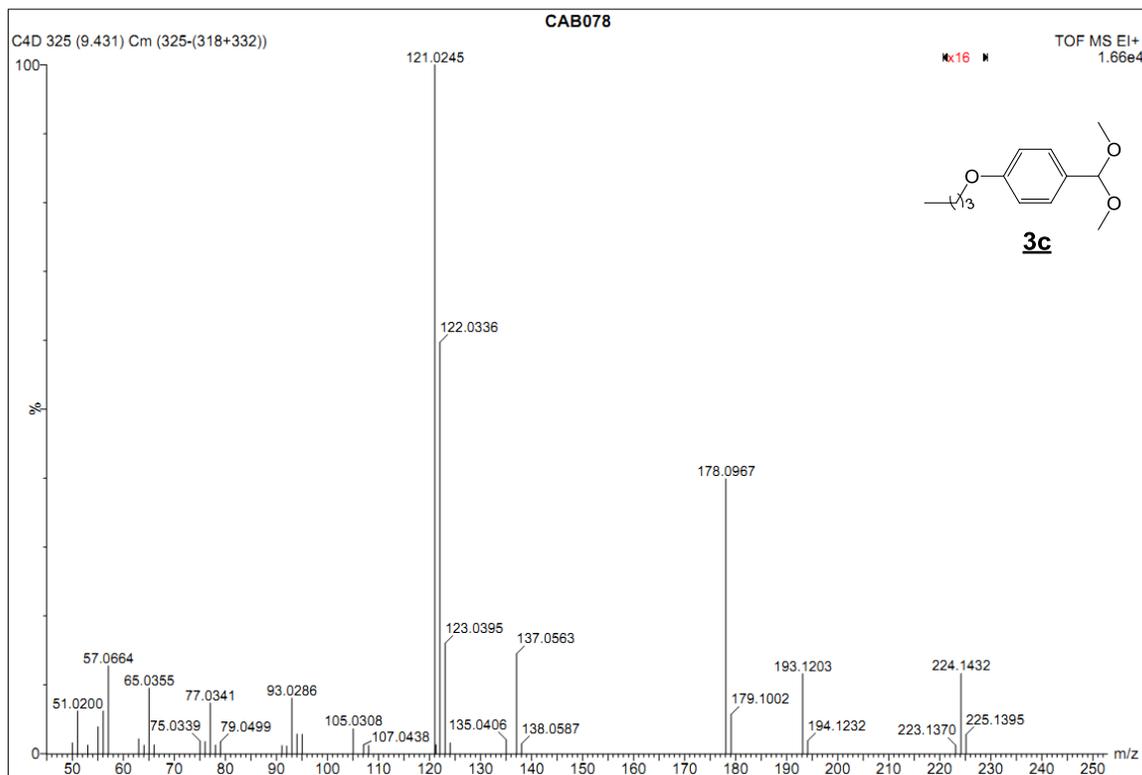


Figura 120. TOF-MS do composto **3c**.

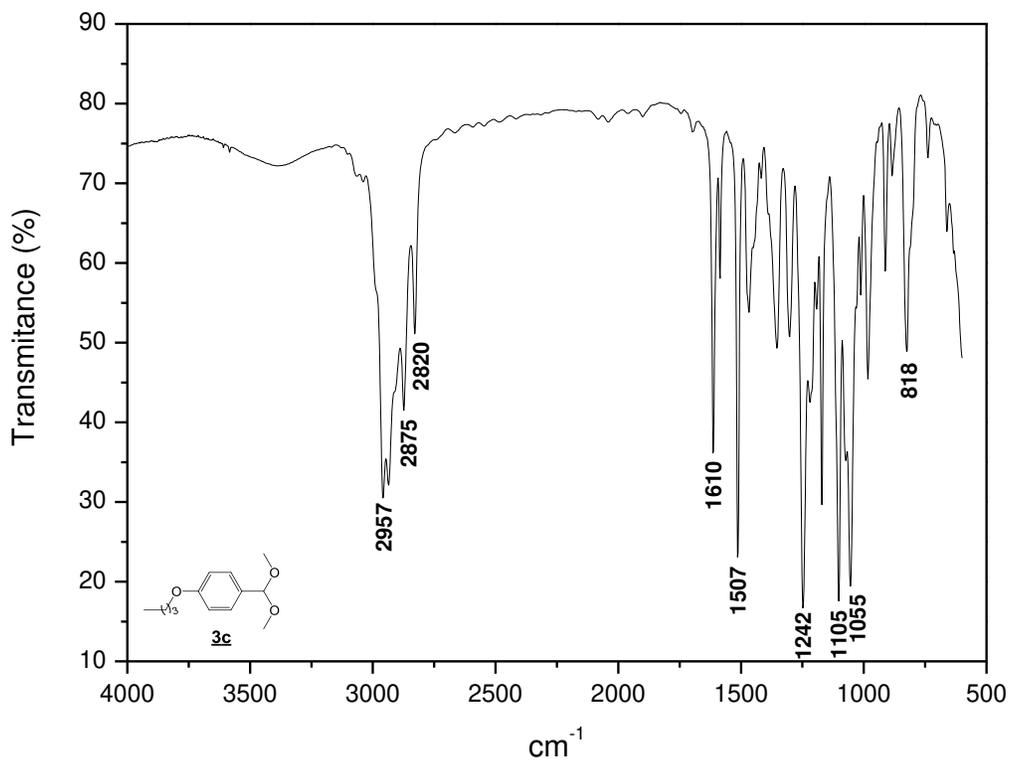


Figura 121. IV-TF (KBr) do composto **3c**.

Marlon C4D jan22mfah3 2012 CDCL3 250

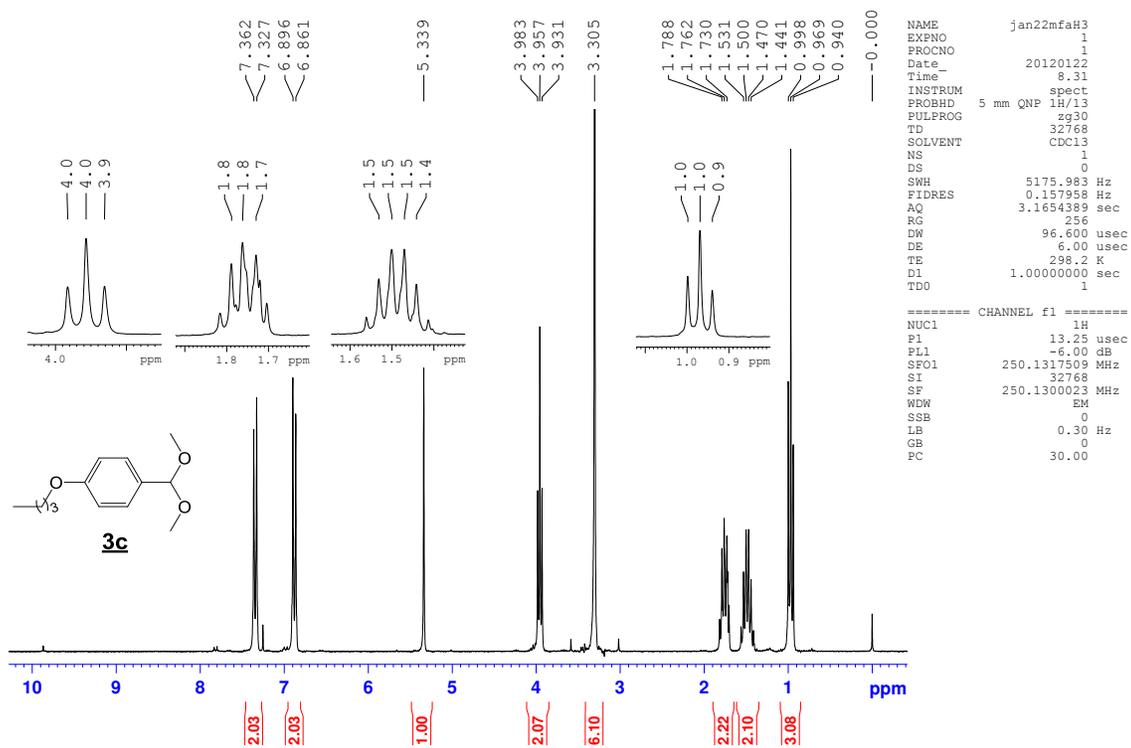


Figura 122. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **3c**.

Marlon C4D jan22mfaC2 2012 CDCL3 250 13C

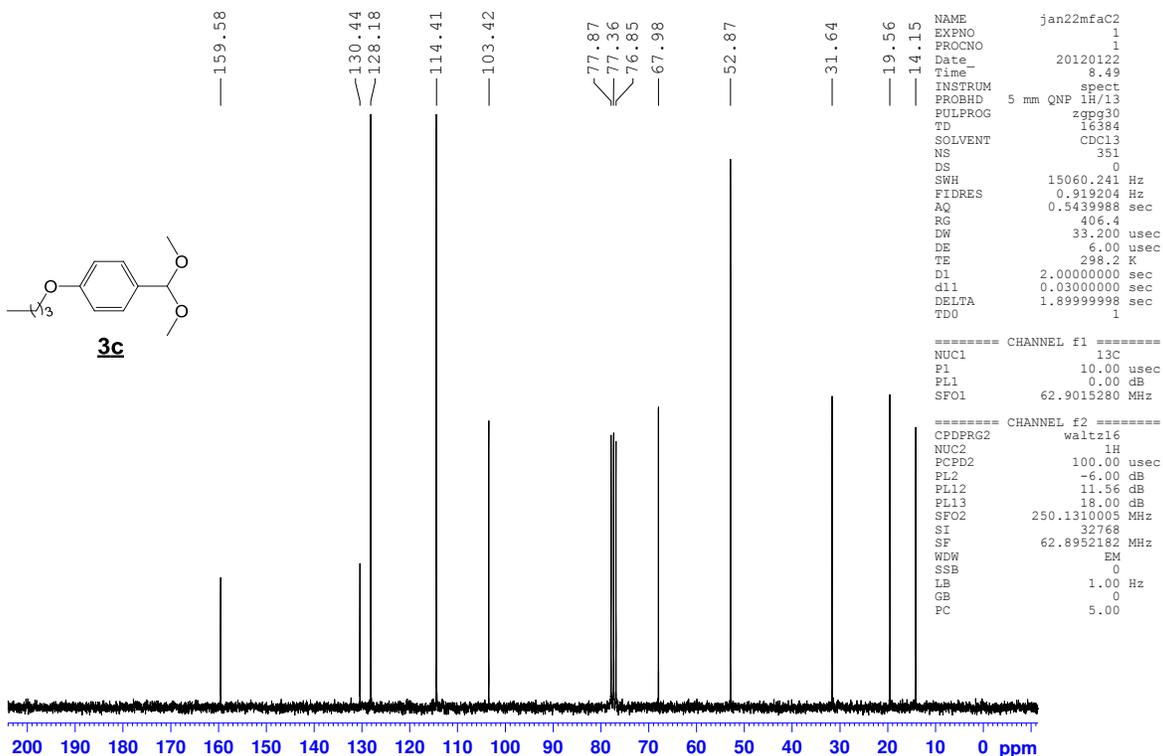


Figura 123. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **3c**.

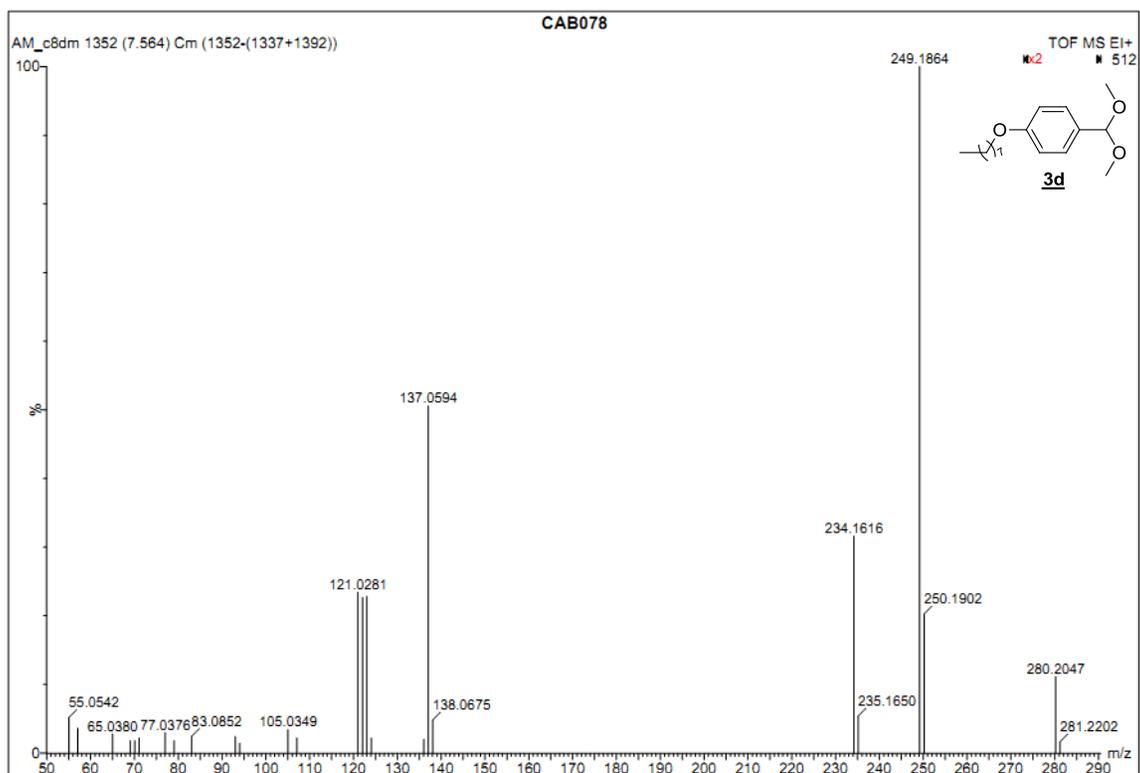


Figura 124. TOF-MS do composto **3d**.

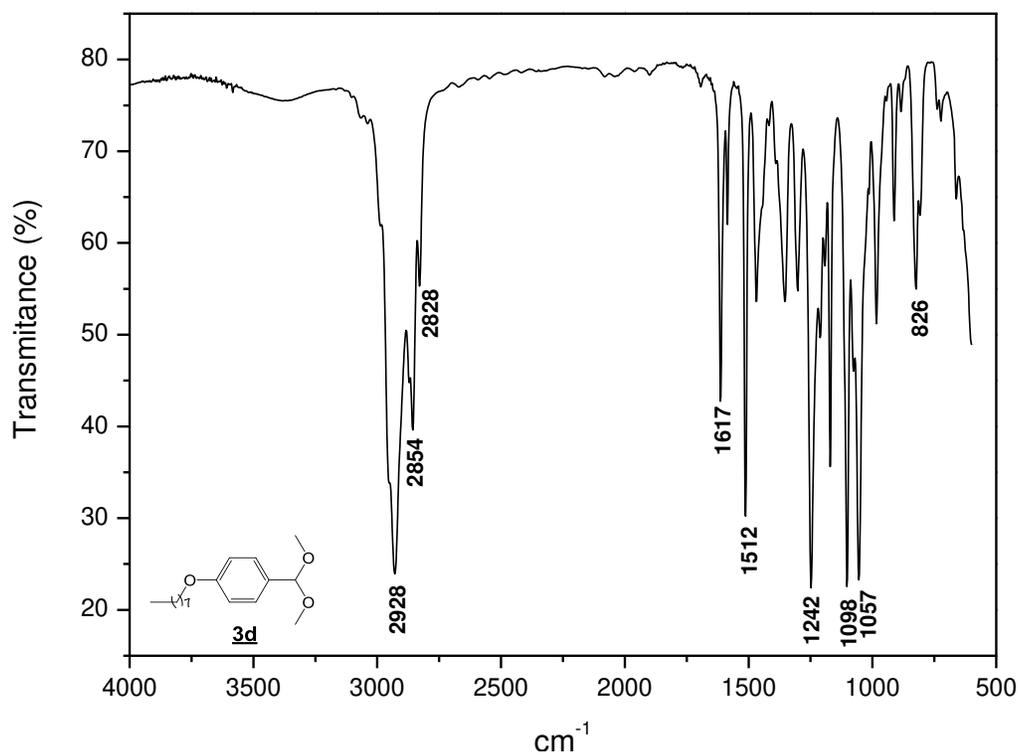


Figura 125. IV-TF (KBr) do composto **3d**.

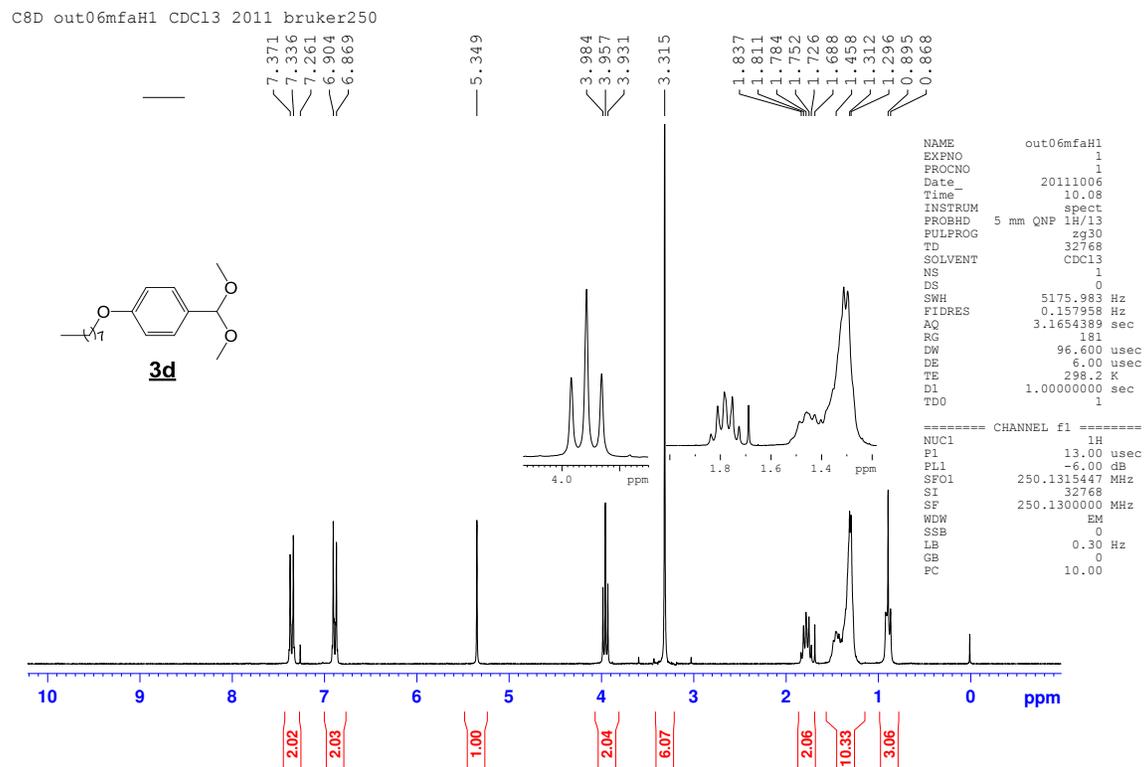


Figura 126. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **3d**.

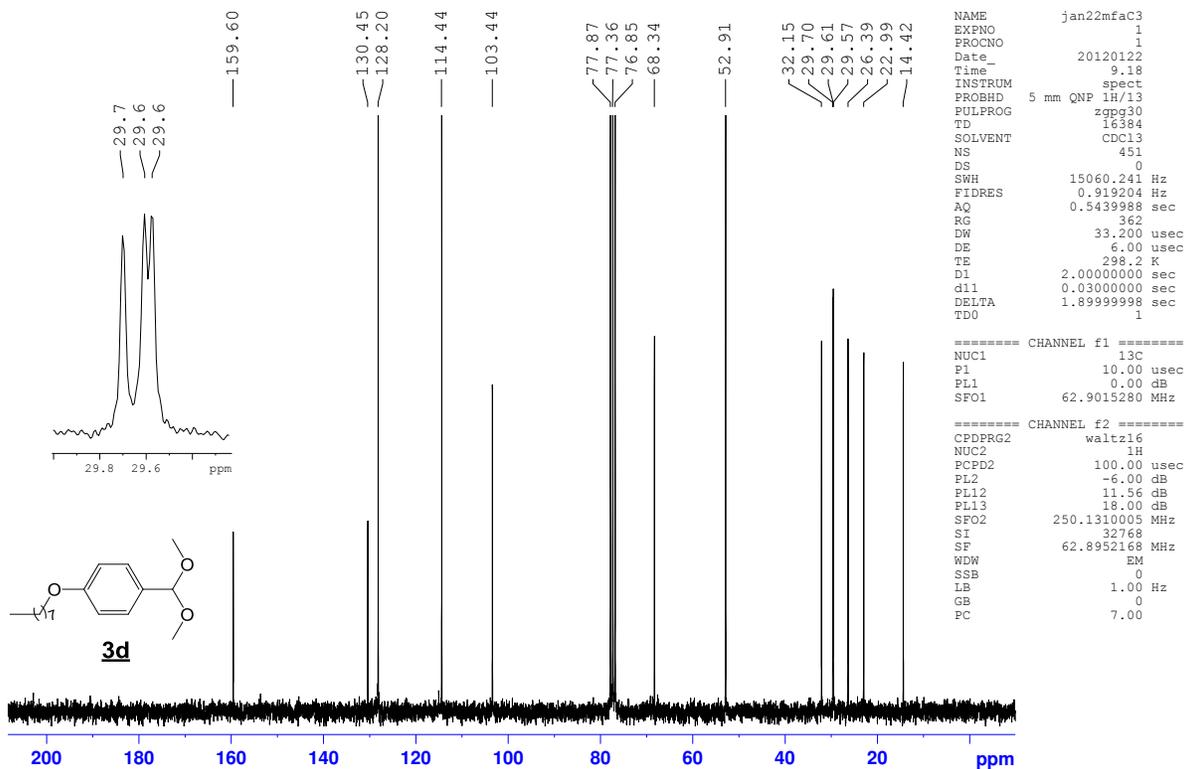


Figura 127. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **3d**.

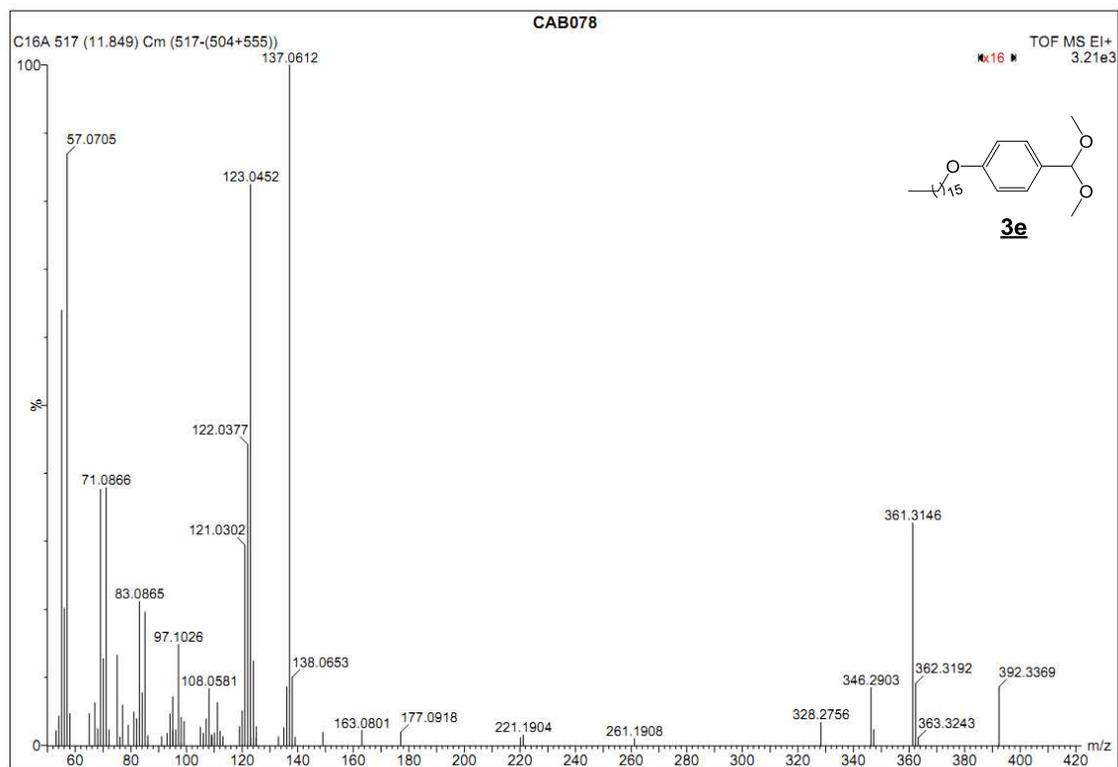


Figura 128. TOF-MS do composto **3e**.

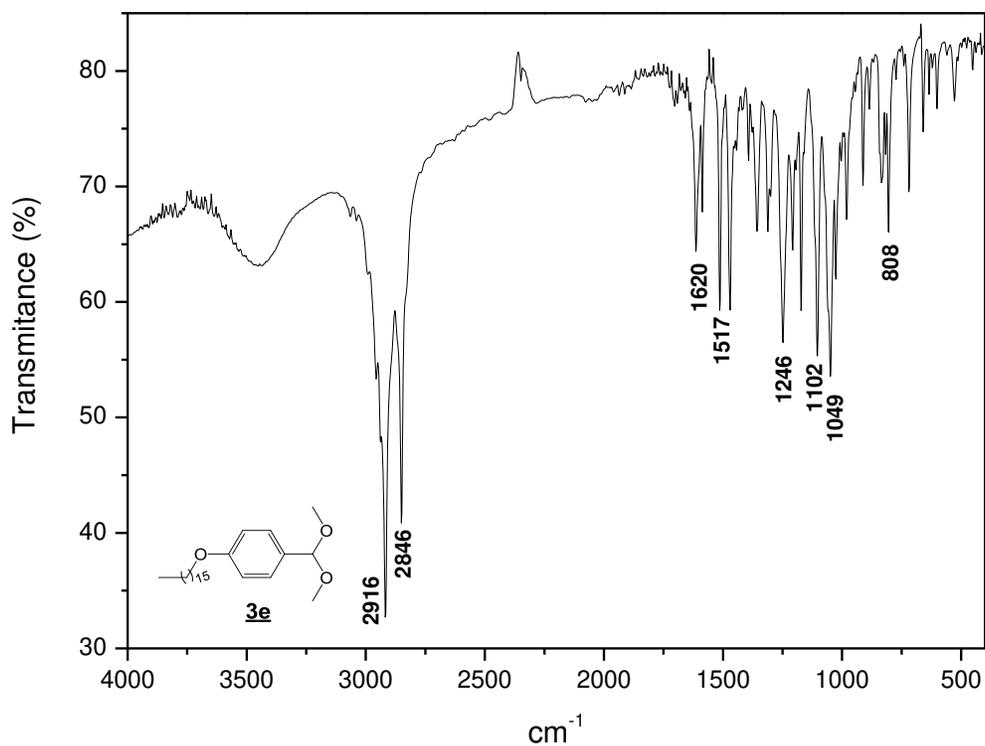


Figura 129. IV-TF (KBr) do composto **3e**.

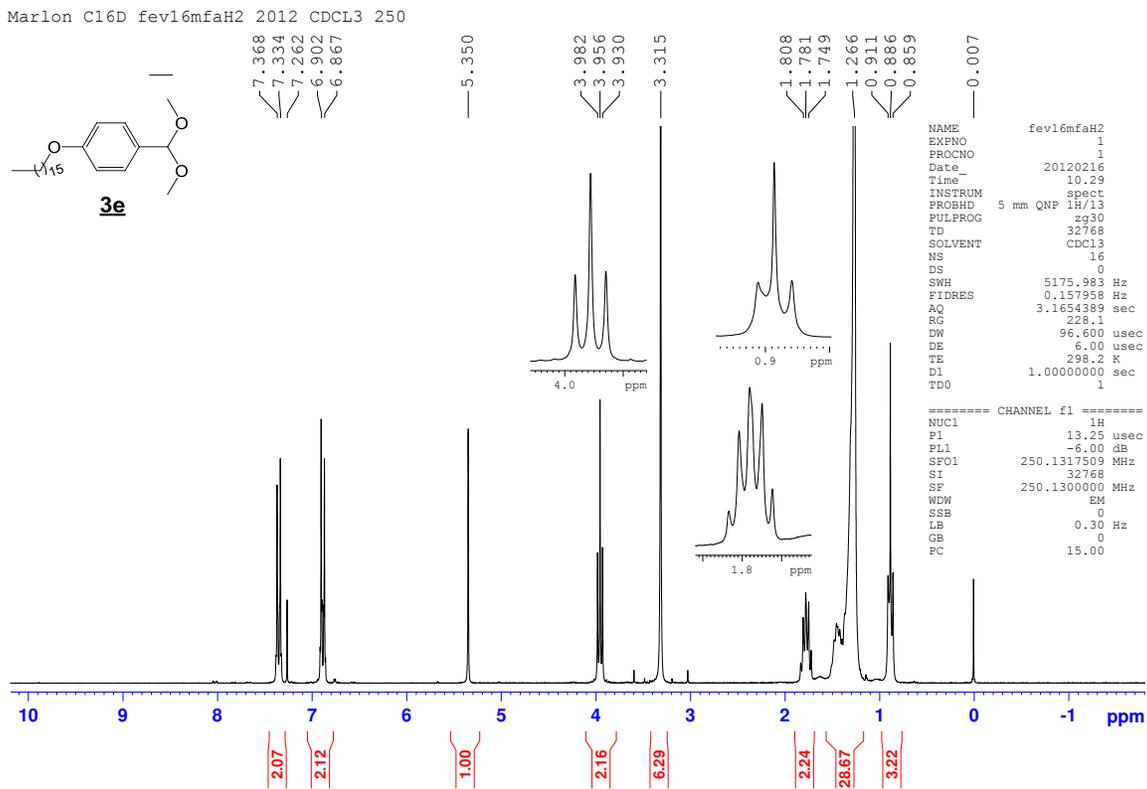


Figura 130. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **3e**.

Marlon C16D fevl6mfaC1 2012 CDCL3 250 13C

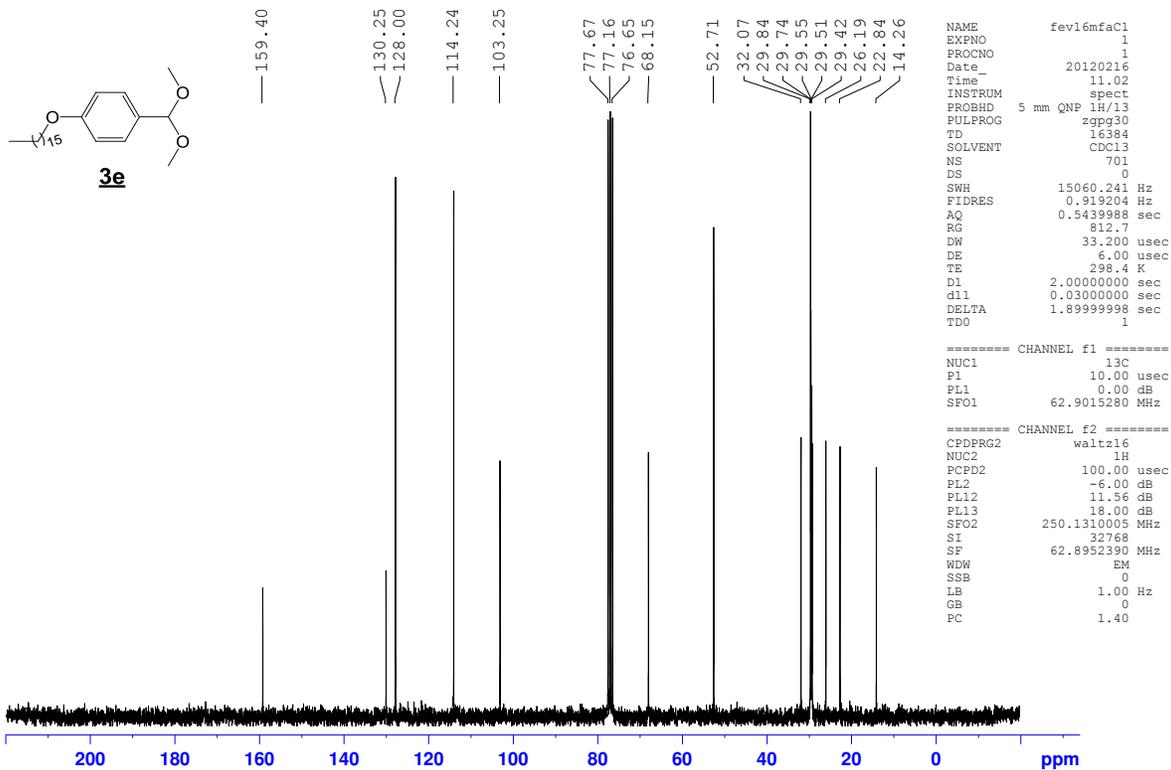


Figura 131. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **3e**.

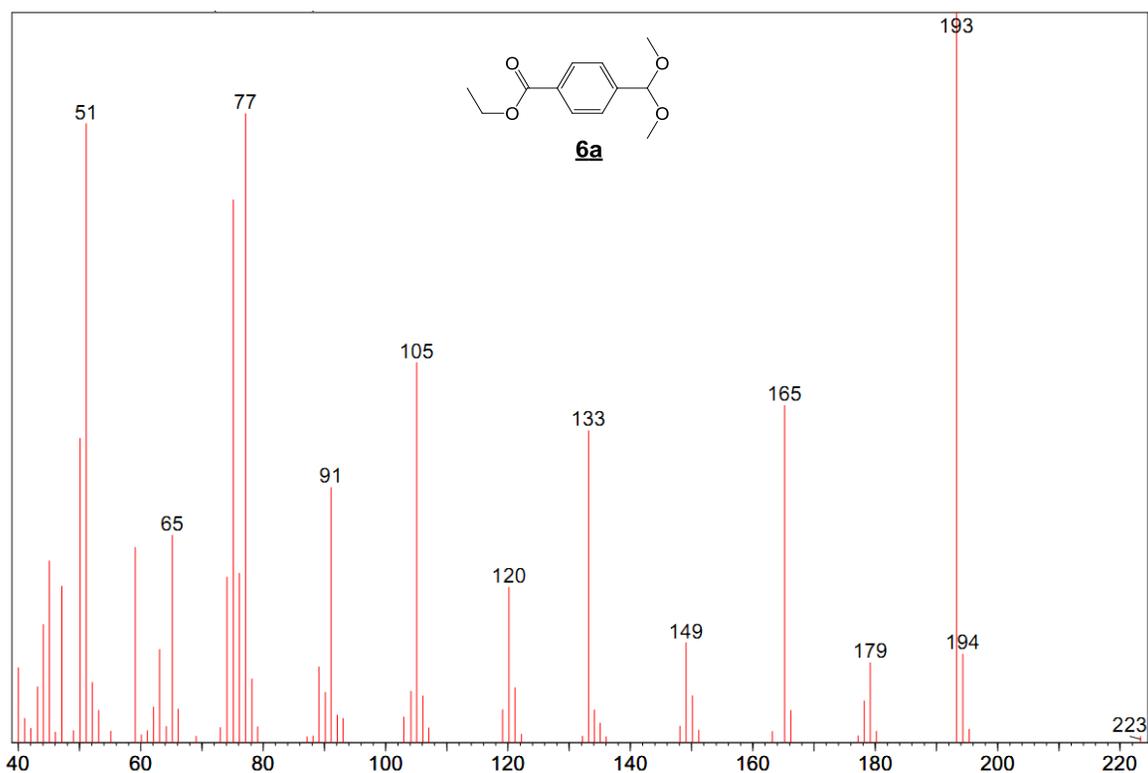


Figura 132. EI-MS do composto **6a**.

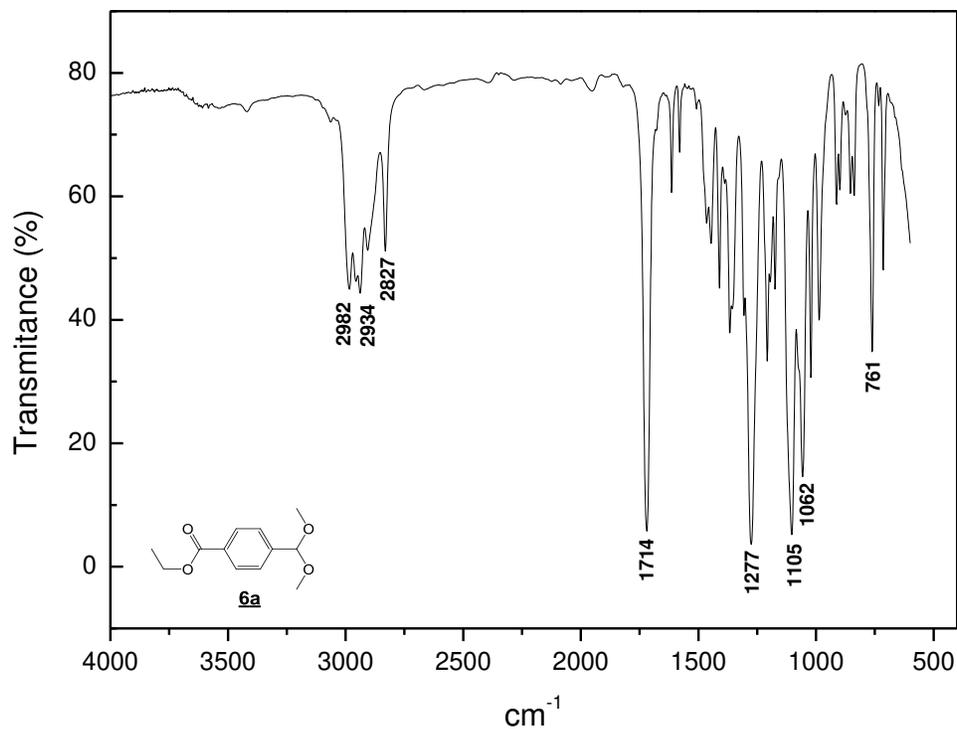


Figura 133. IV-TF (KBr) do composto **6a**.

Marlon C2R jan29mfaH3 CDCL3 250

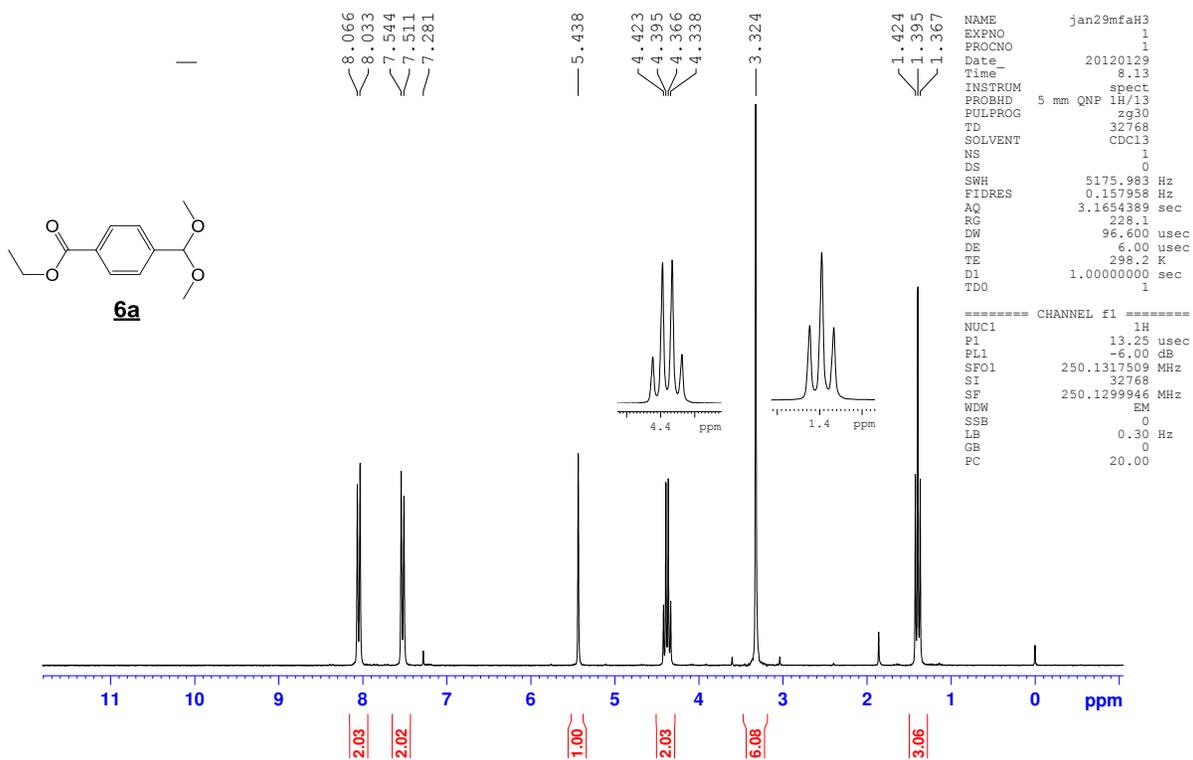


Figura 134. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6a**.

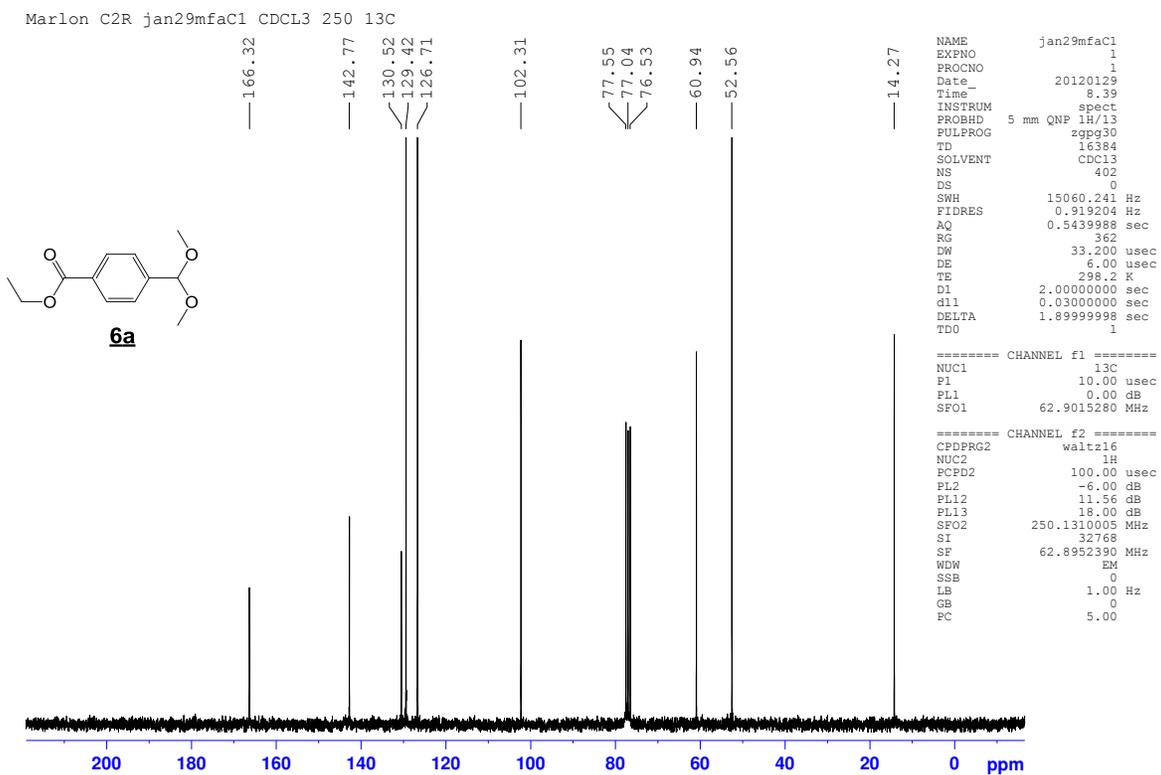


Figura 135. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6a**.

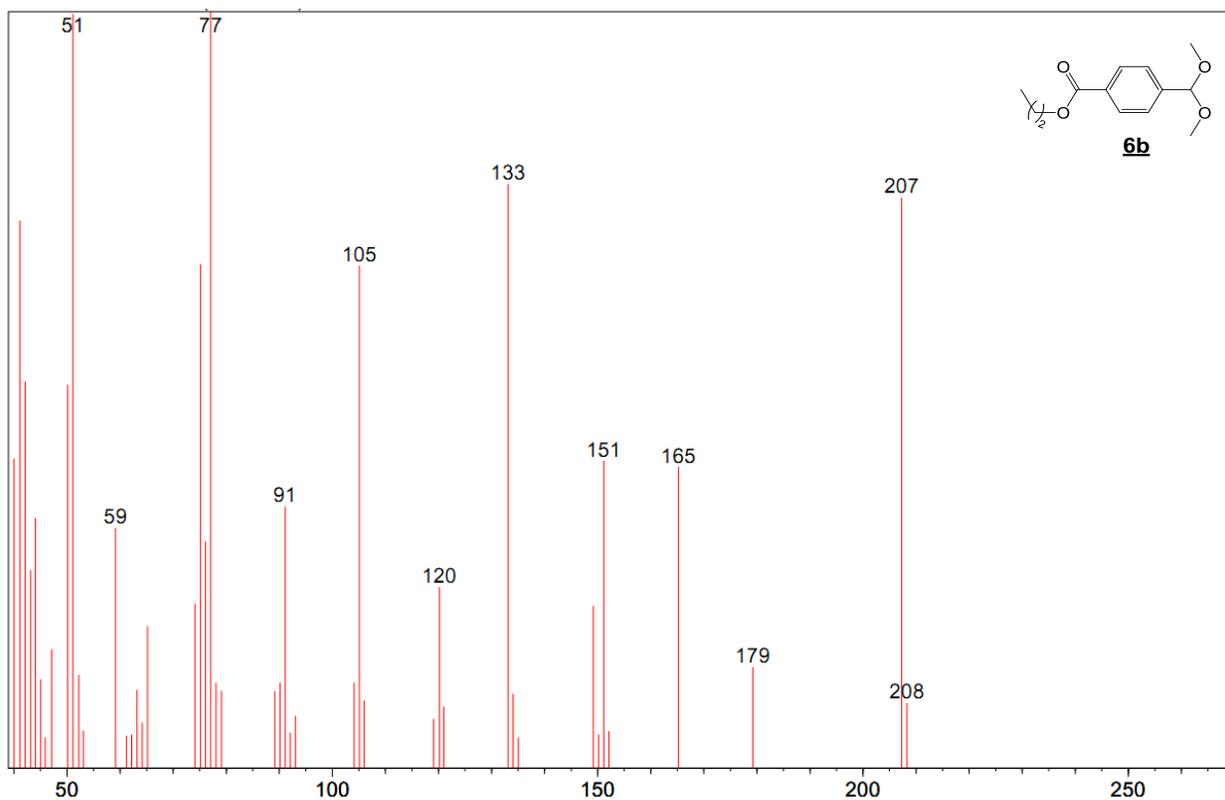


Figura 136. EI-MS do composto **6b**.

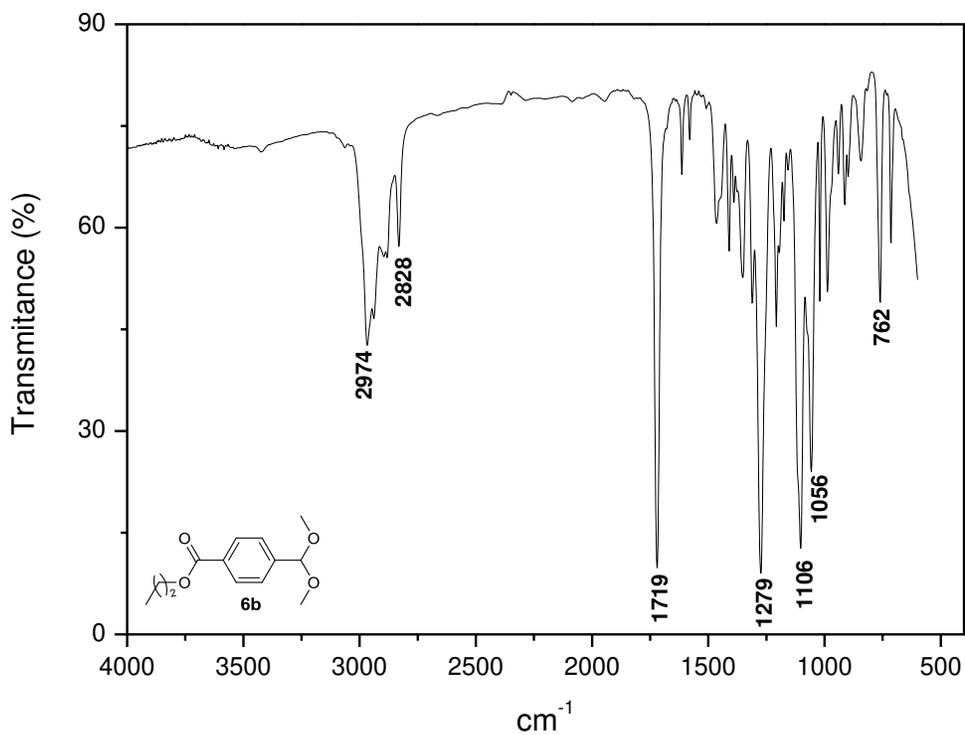


Figura 137. IV-TF (KBr) do composto **6b**.

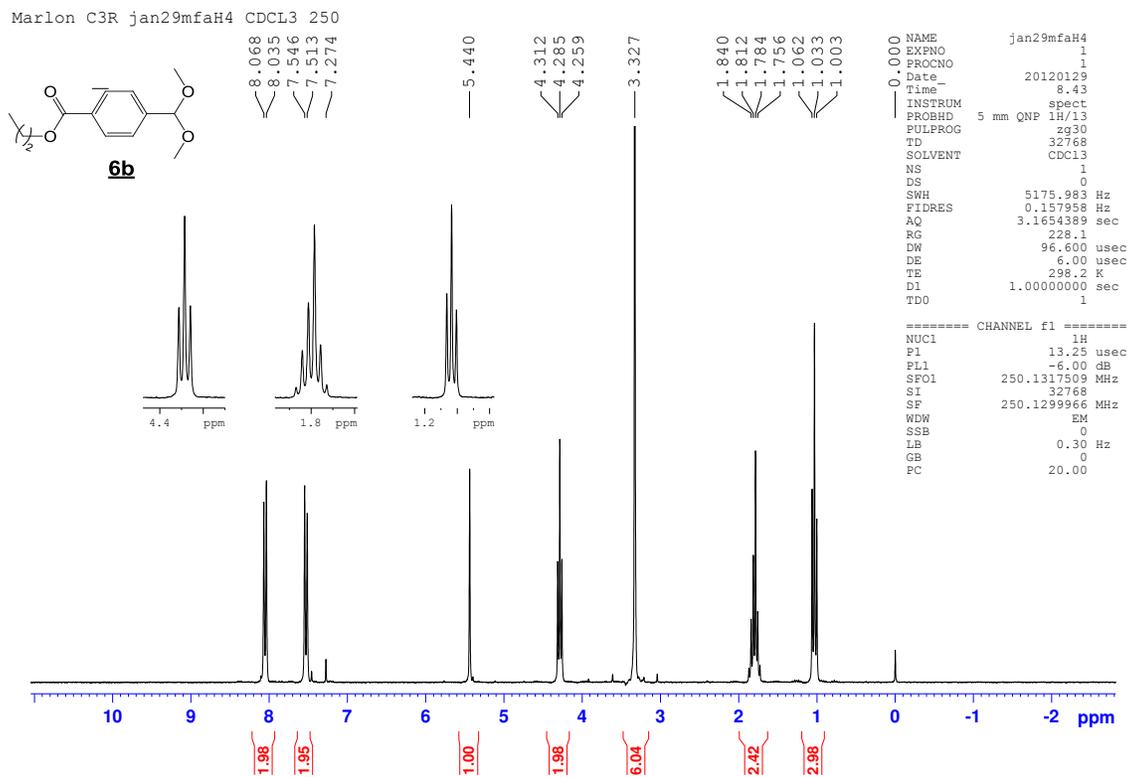


Figura 138. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6b**.

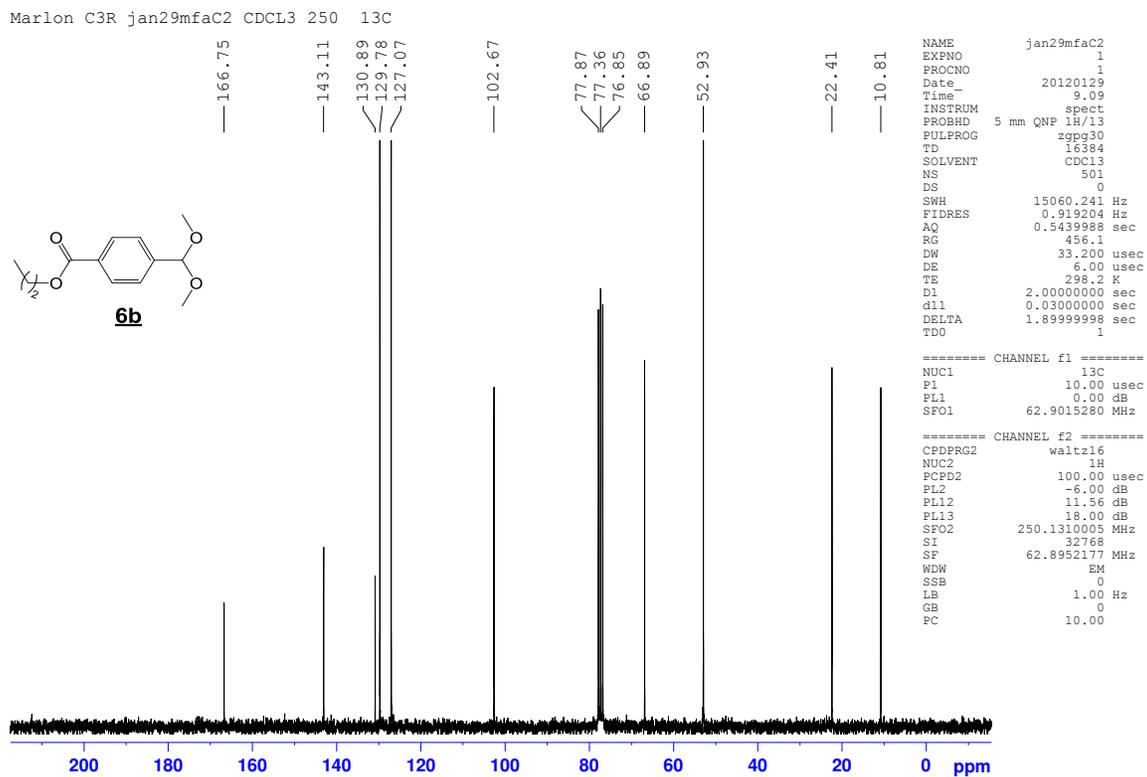


Figura 139. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6b**.

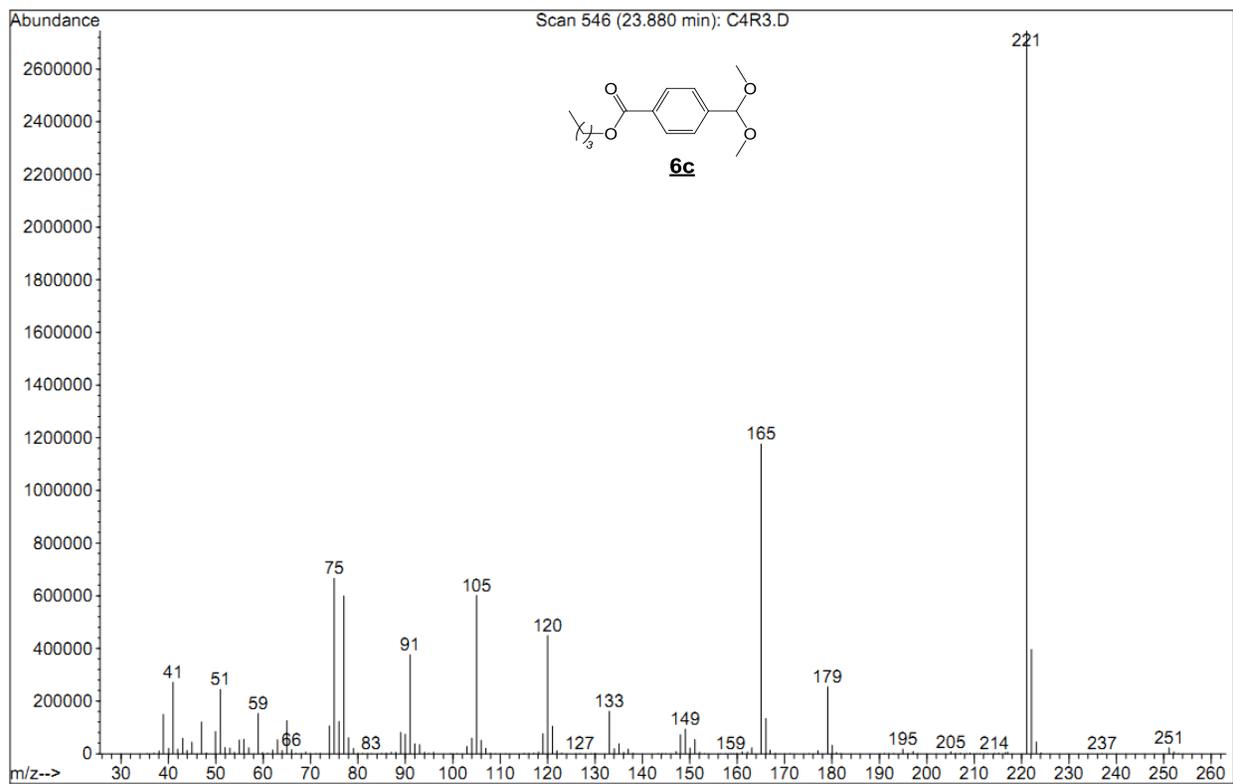


Figura 140. EI-MS do composto **6c**.

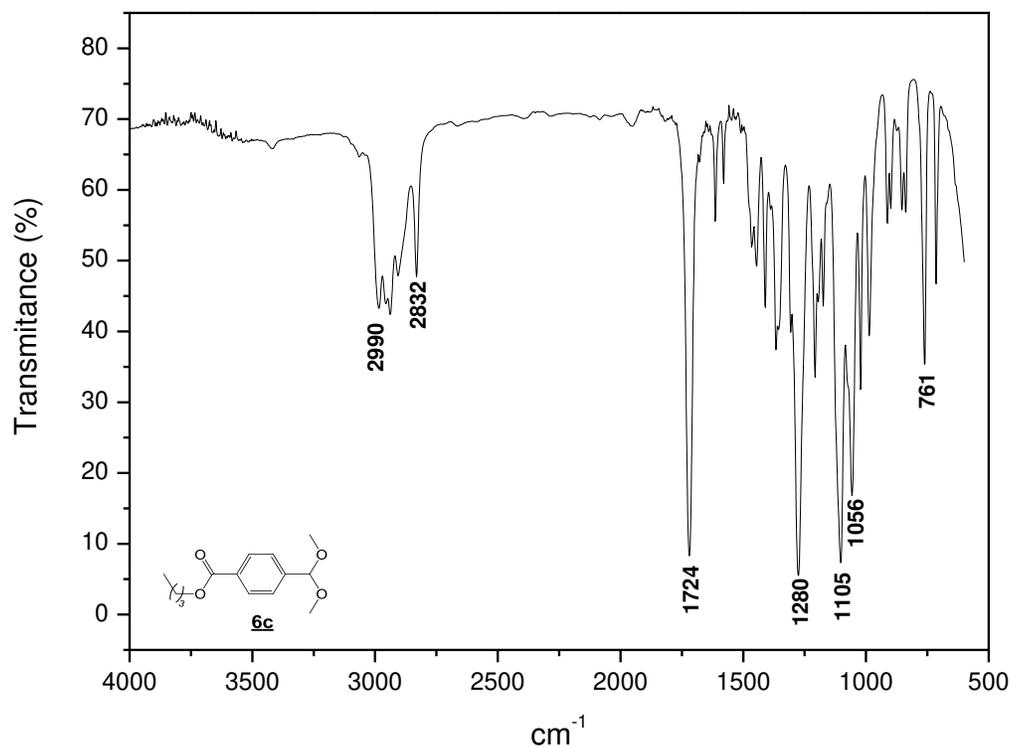


Figura 141. IV-TF (KBr) do composto **6c**.

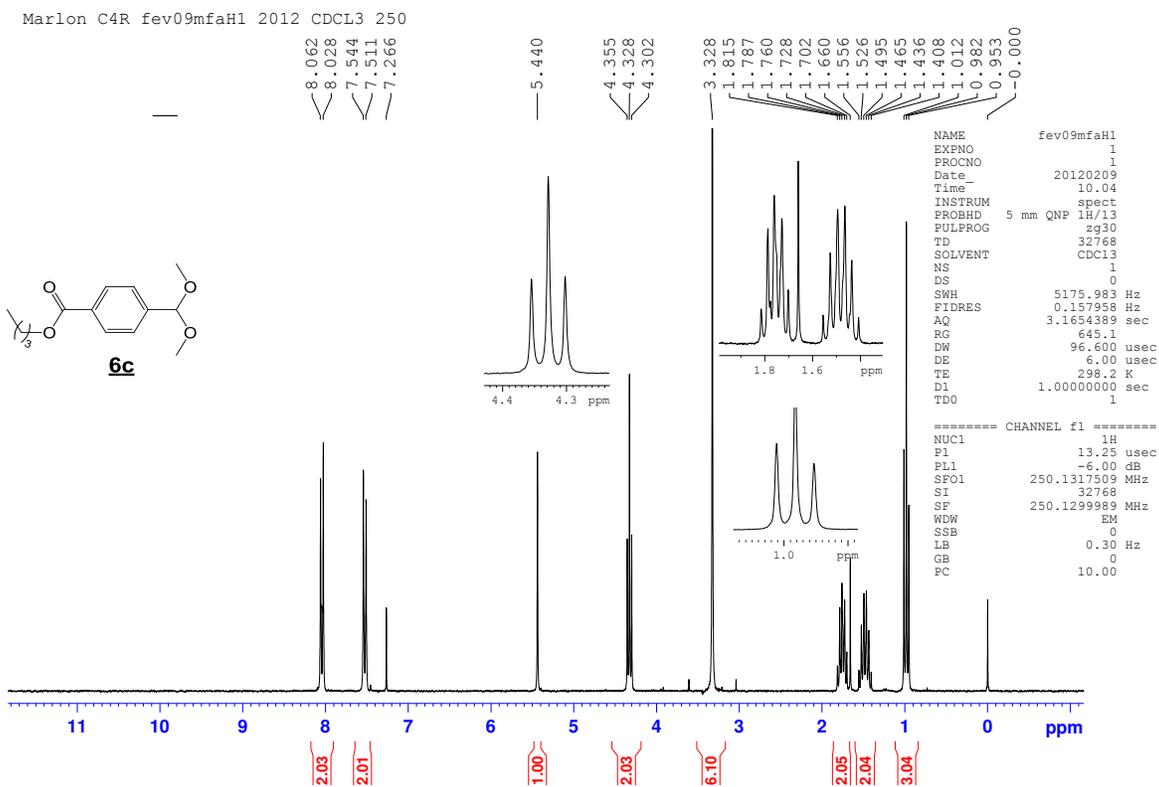


Figura 142. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6c**.

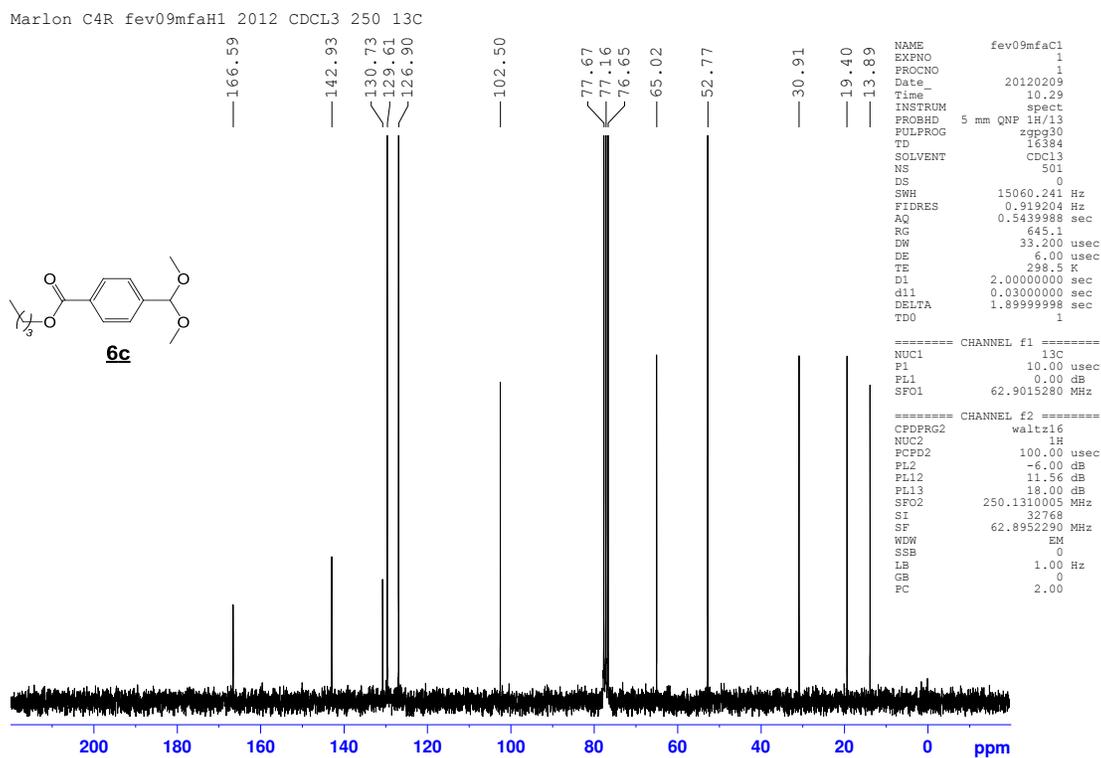


Figura 143. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6c**.

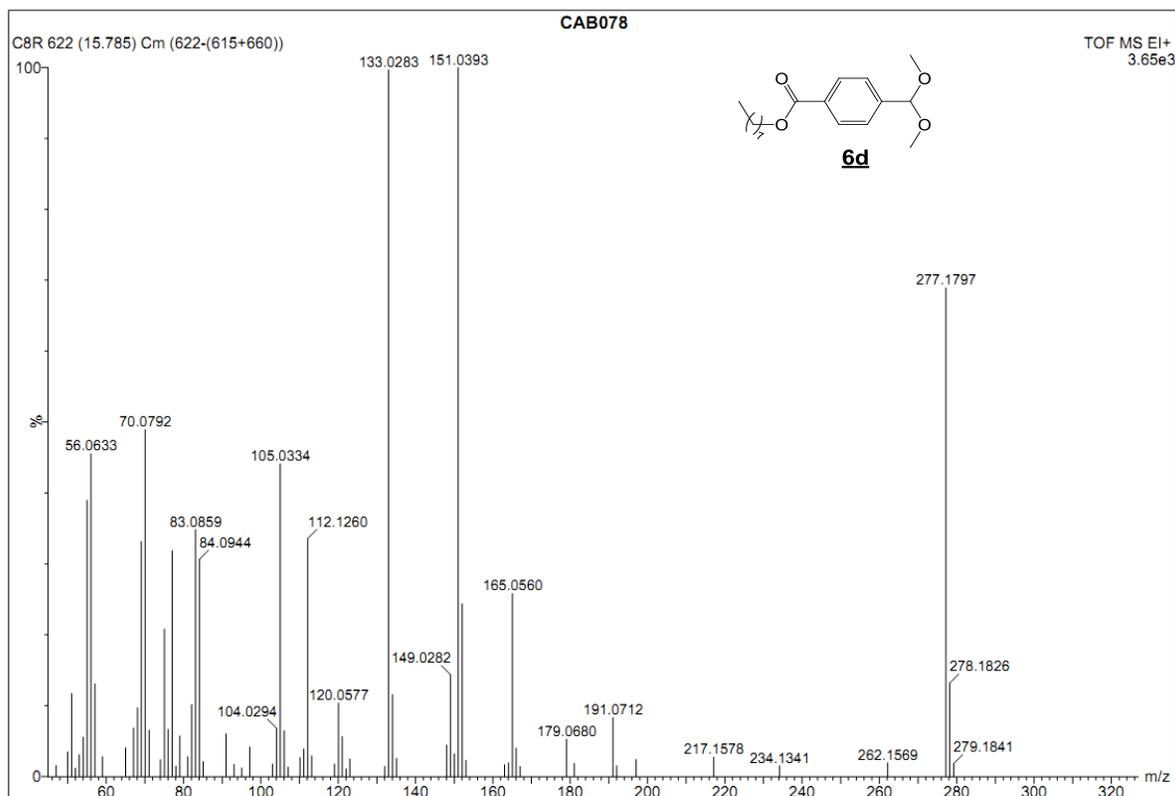


Figura 144. TOF-MS do composto **6d**.

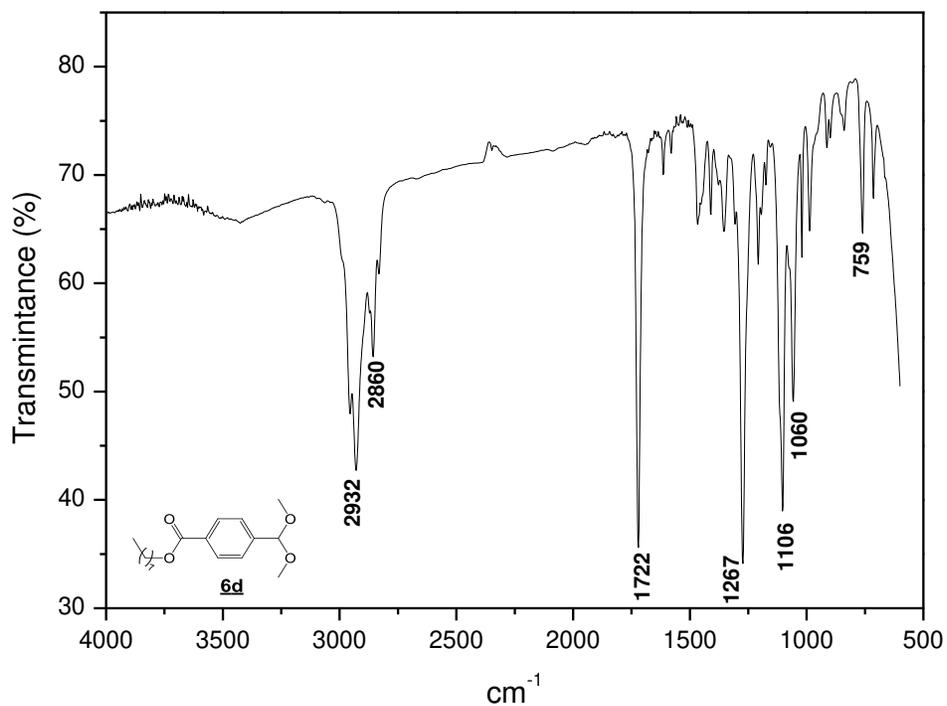


Figura 145. IV-TF (KBr) do composto **6d**.

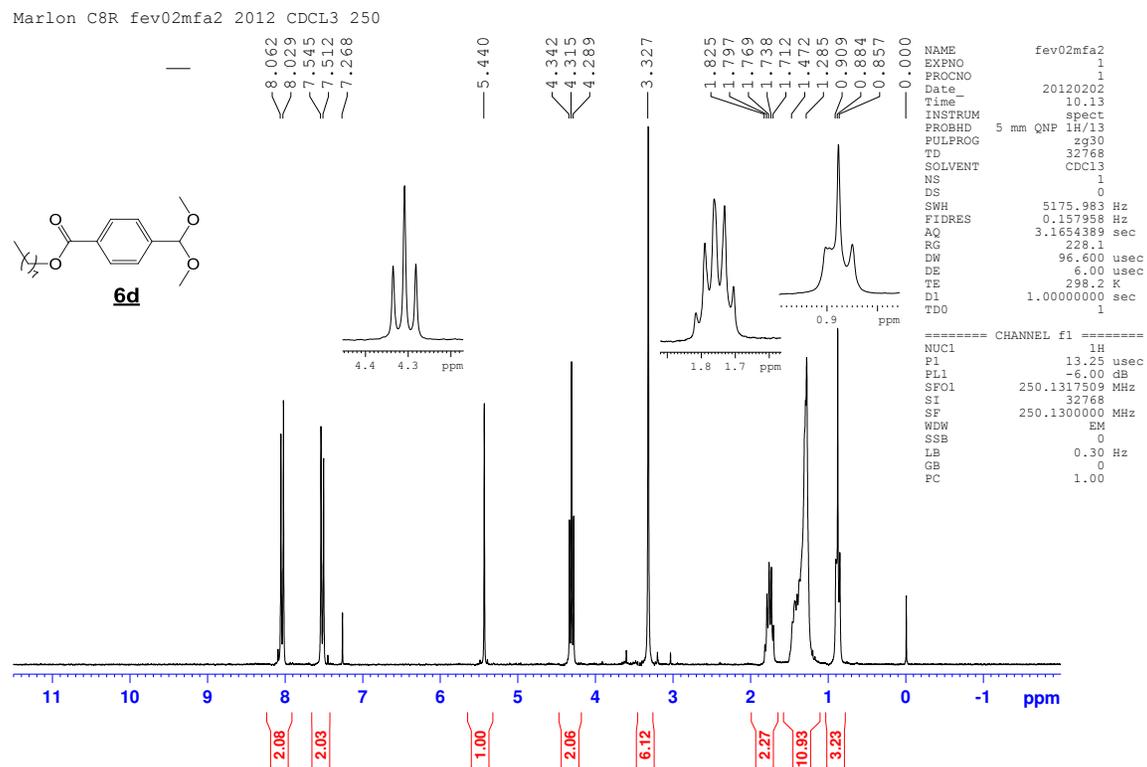


Figura 146. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6d**.

Marlon C8R fev02mfaC1 2012 CDCL3 250 13C

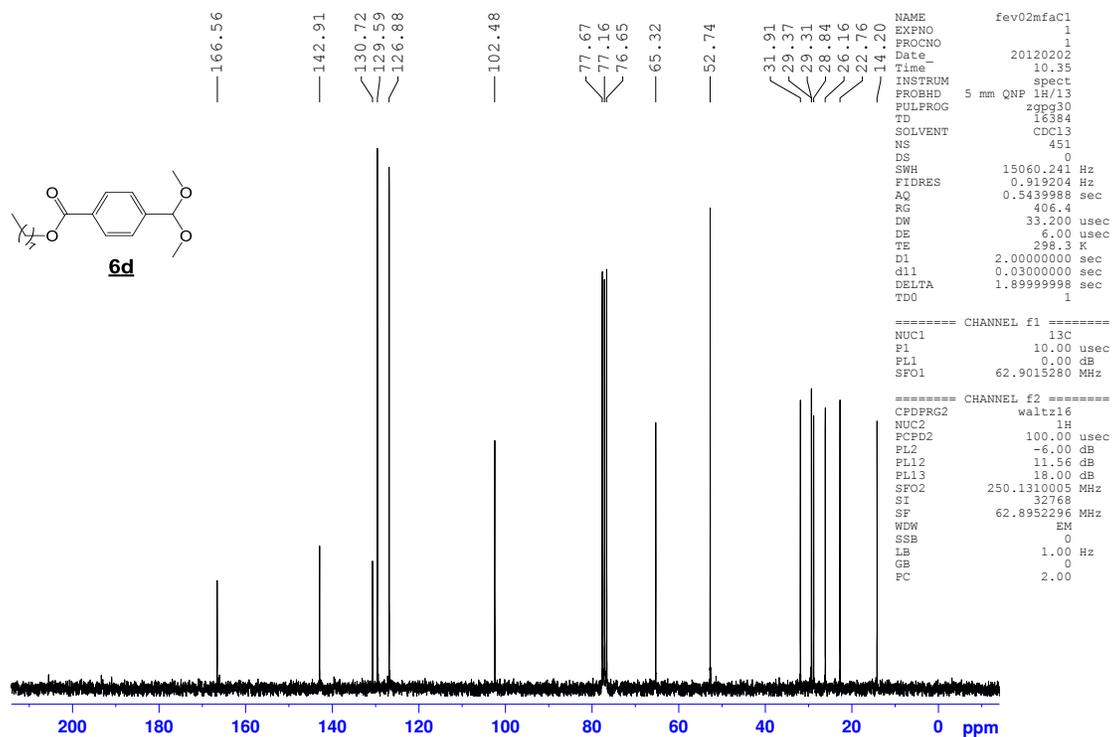


Figura 147. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6d**.

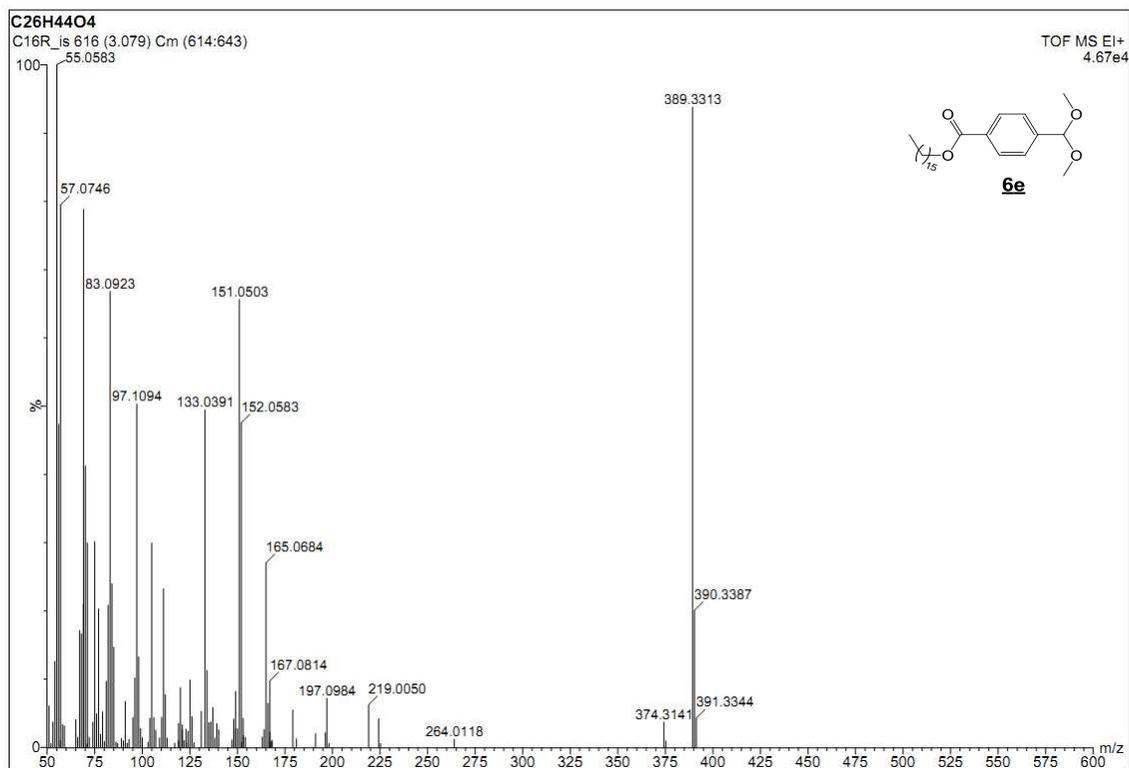


Figura 148. TOF-MS do composto **6e**.

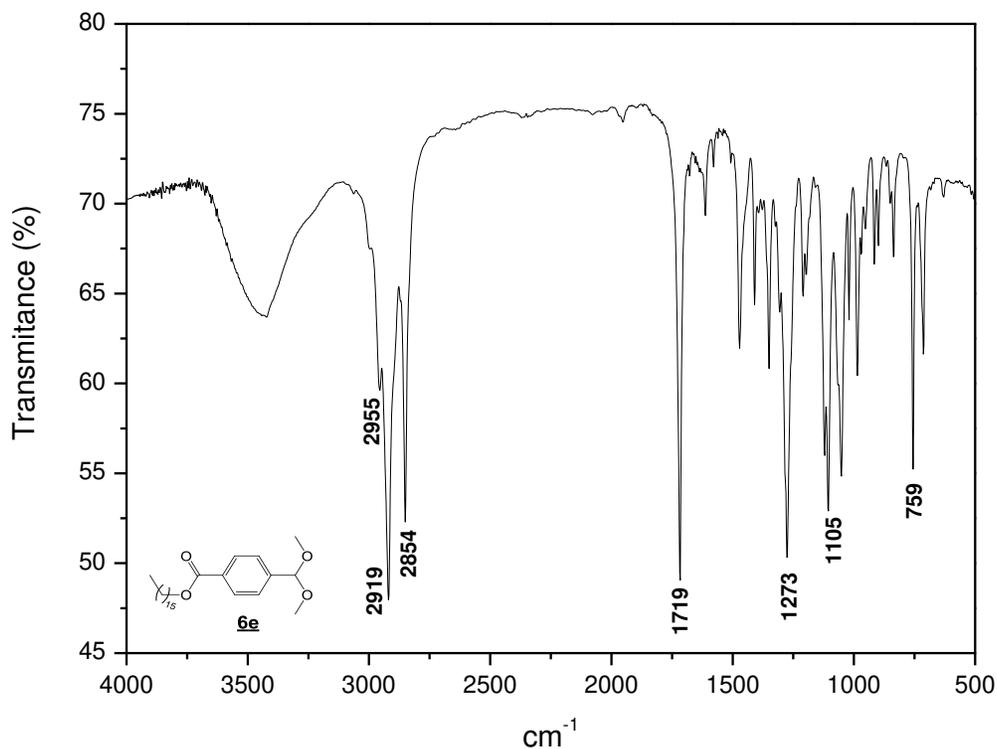


Figura 149. IV-TF (KBr) do composto **6e**.

Marlon C16R fev02mfaH4 2012 CDCL3 250

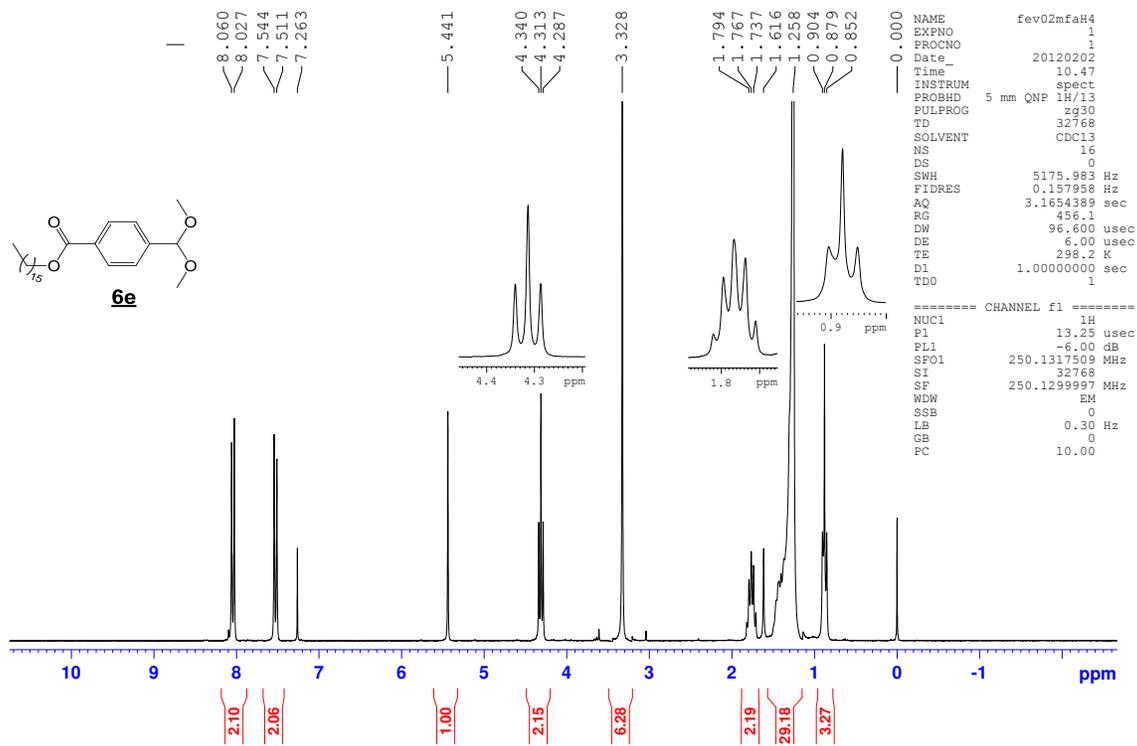


Figura 150. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6e**.

Marlon C16R fev02mfaC2 2012 CDCL3 250 13C

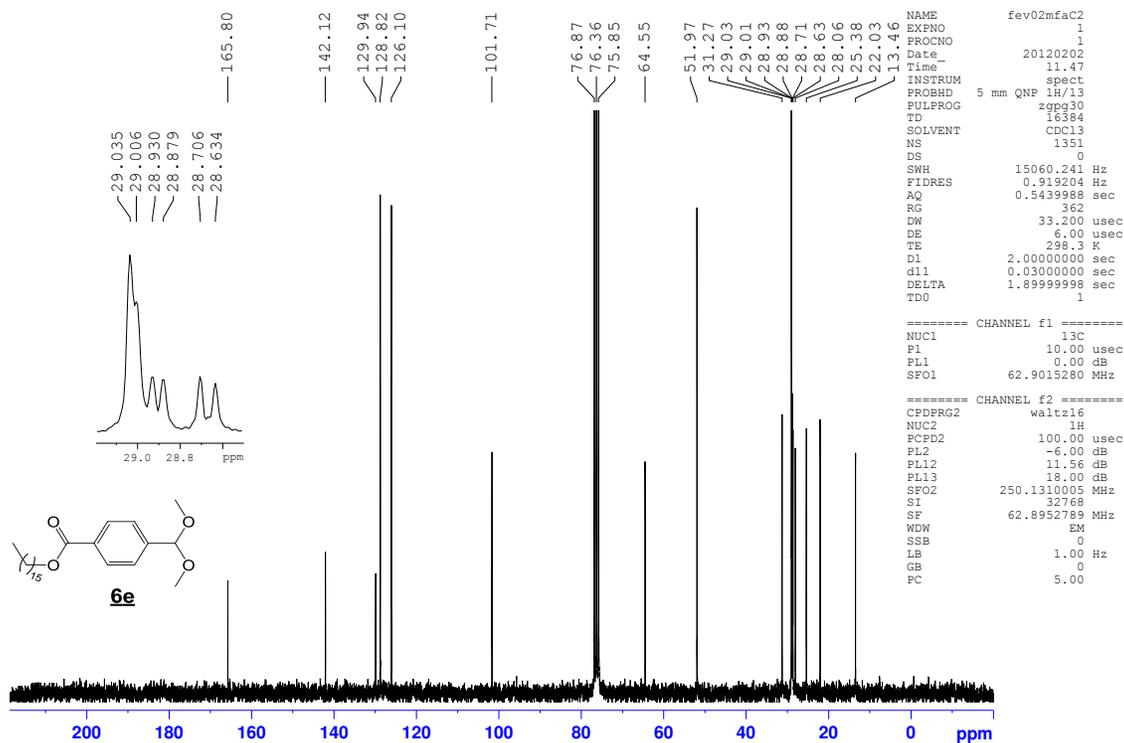


Figura 151. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **6e**.

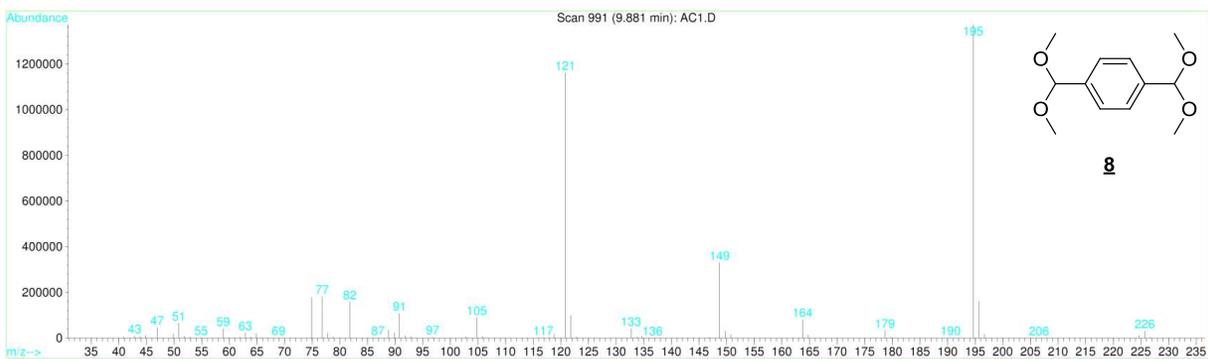


Figura 152. EI-MS do composto **8**.

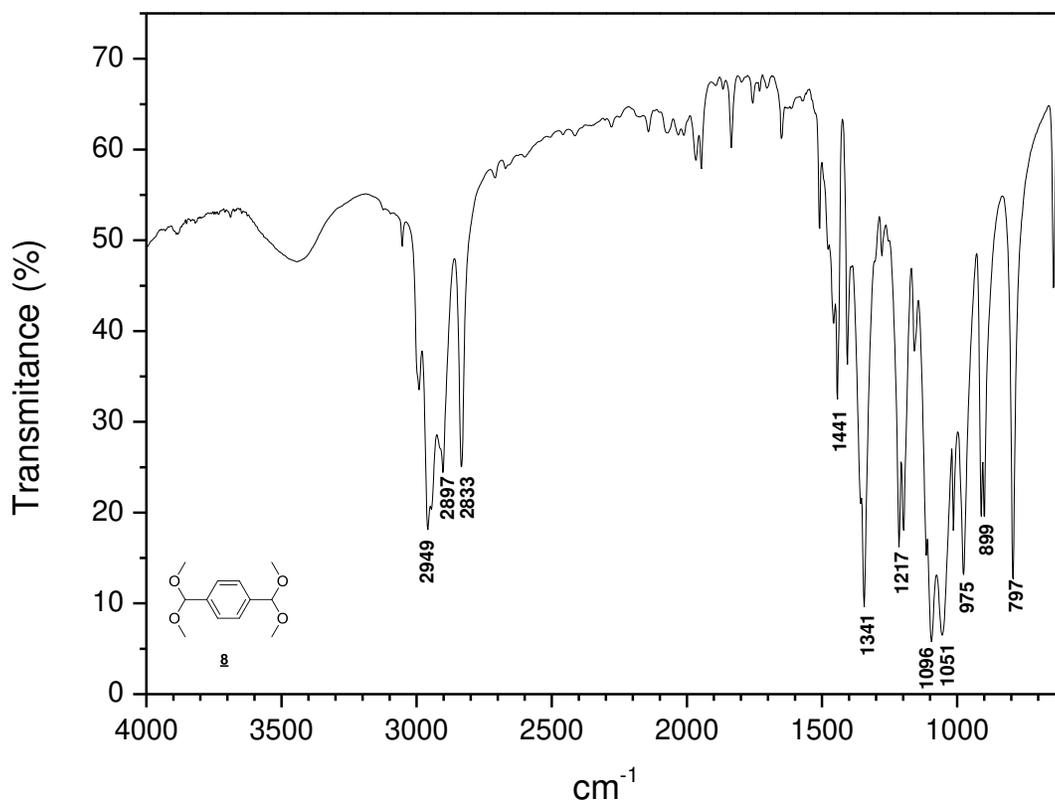


Figura 153. IV-TF (KBr) do composto **8**.

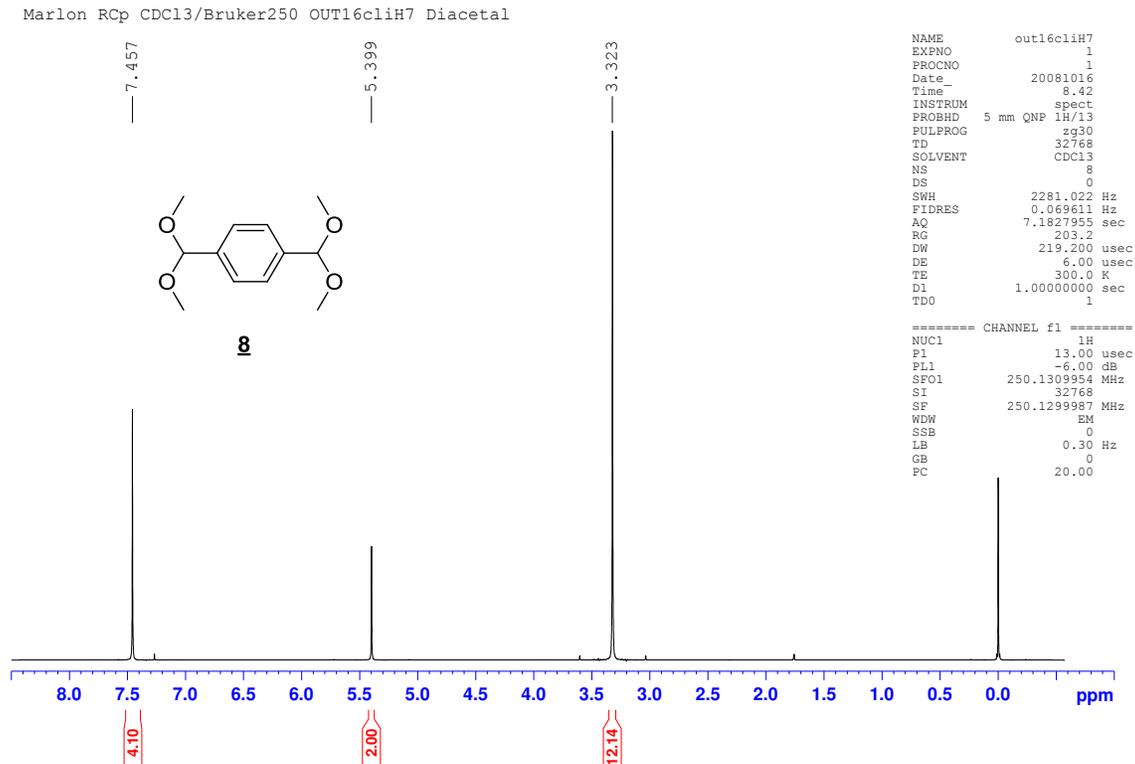


Figura 154. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto **8**.

Marlon RCp CDC13/Bruker250 OUT16cliC7 Acetal

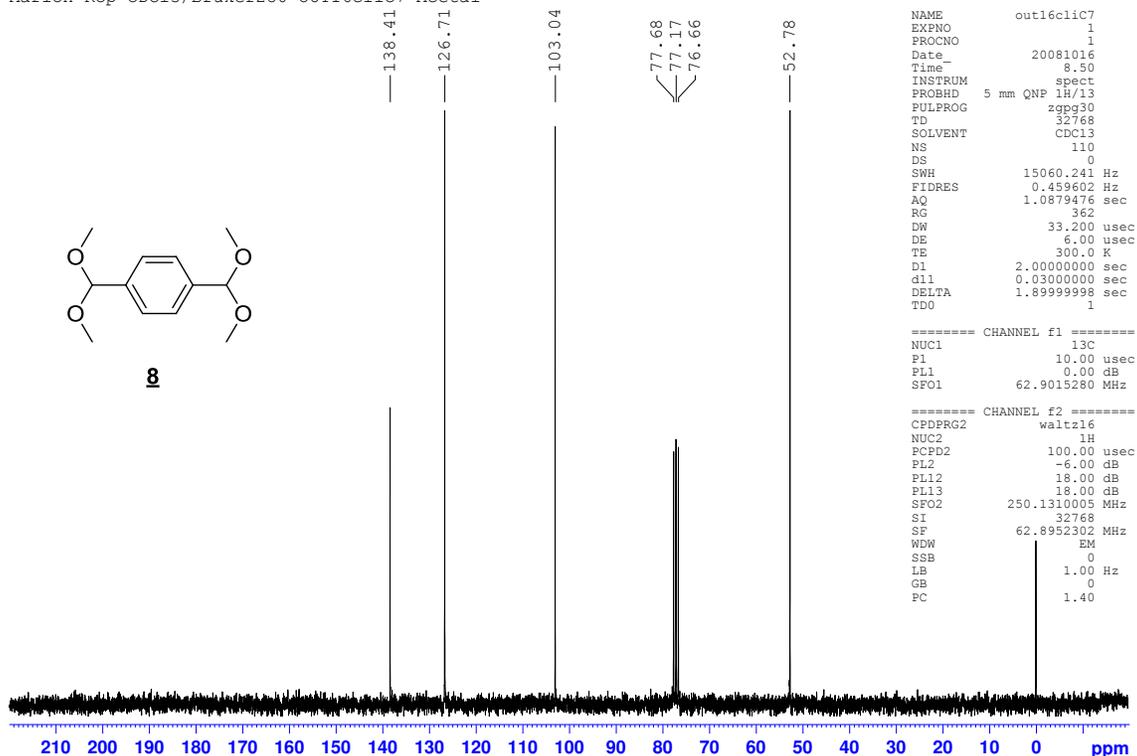


Figura 155. RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K, Bruker) do composto 8.

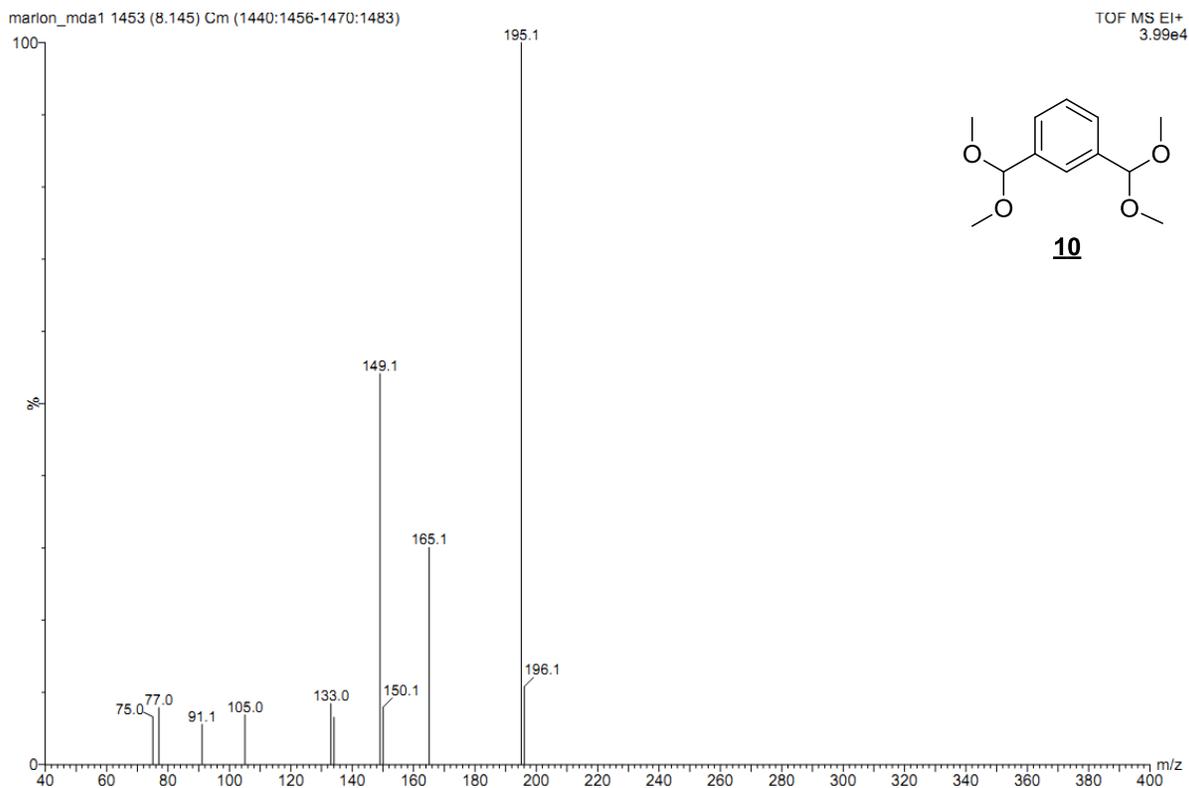


Figura 156. TOF-MS do composto 10.

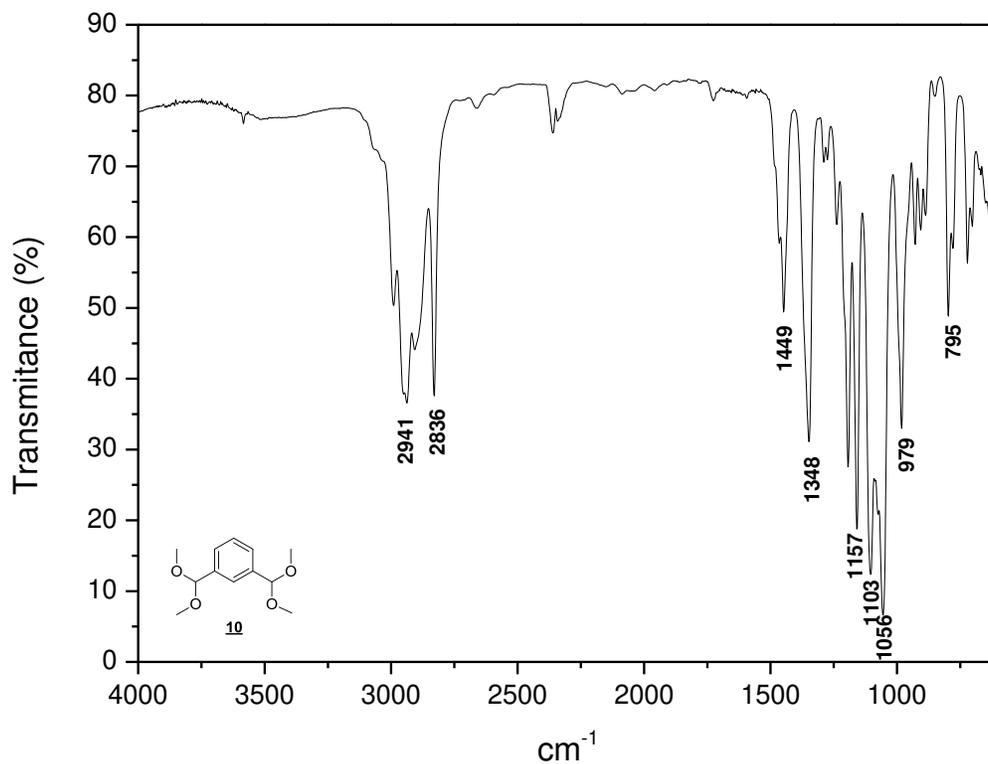


Figura 157. IV-TF (KBr) do composto **10**.

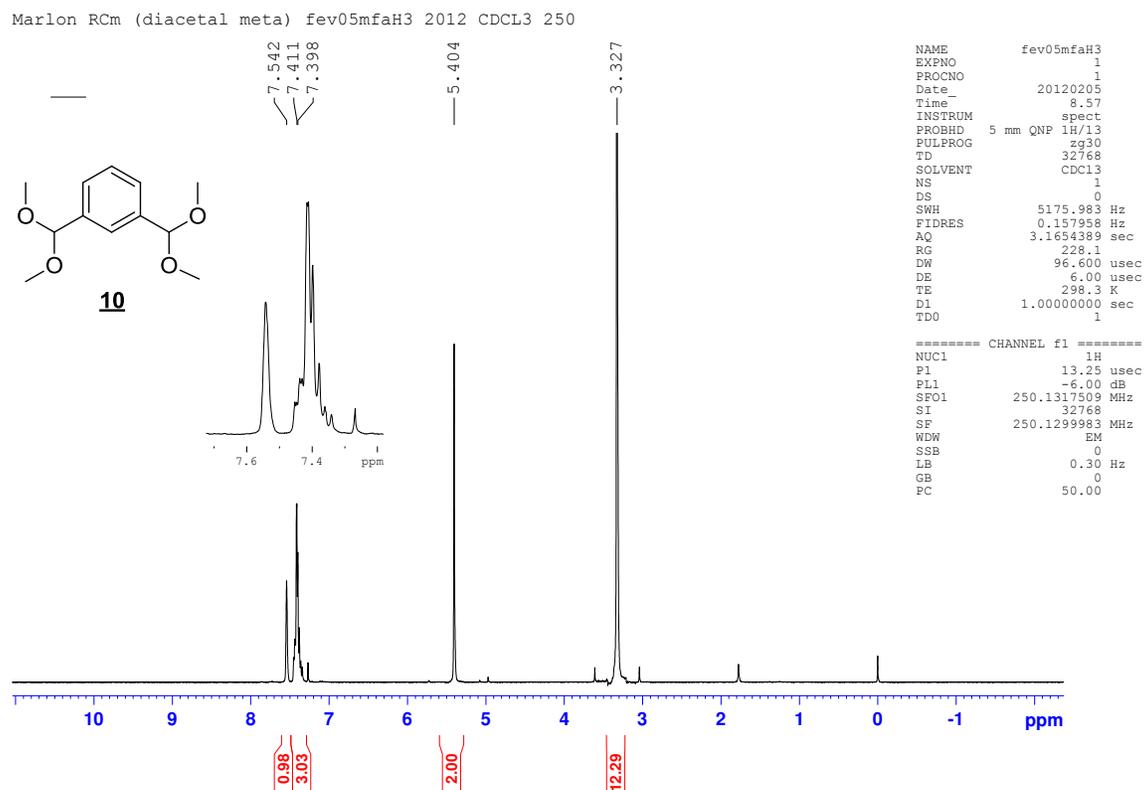


Figura 158. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **10**.

Marlon RCm (diacetal meta) fev05mfaC3 2012 CDCL3 250 13C

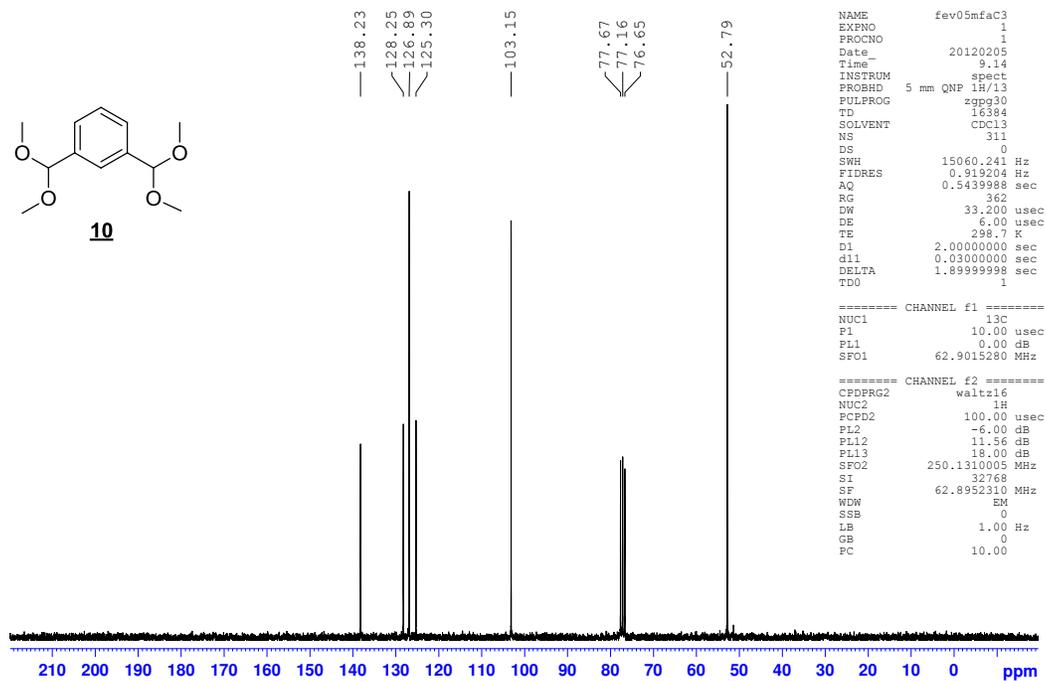


Figura 159. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **10**.

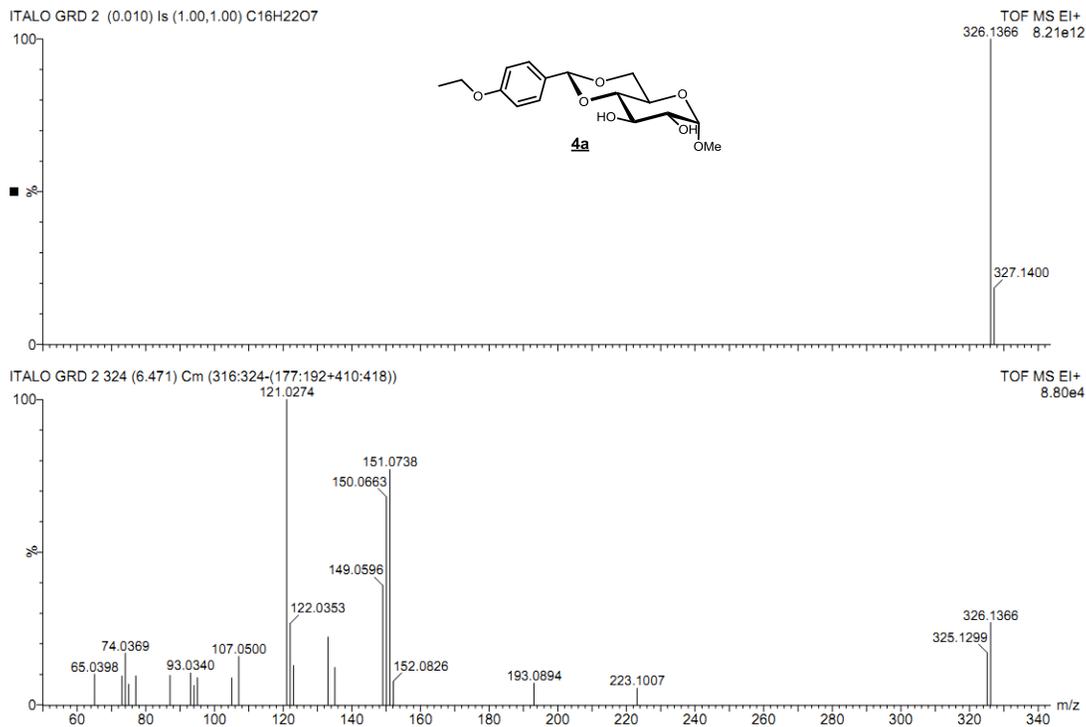


Figura 160. TOF-MS do composto **4a**.

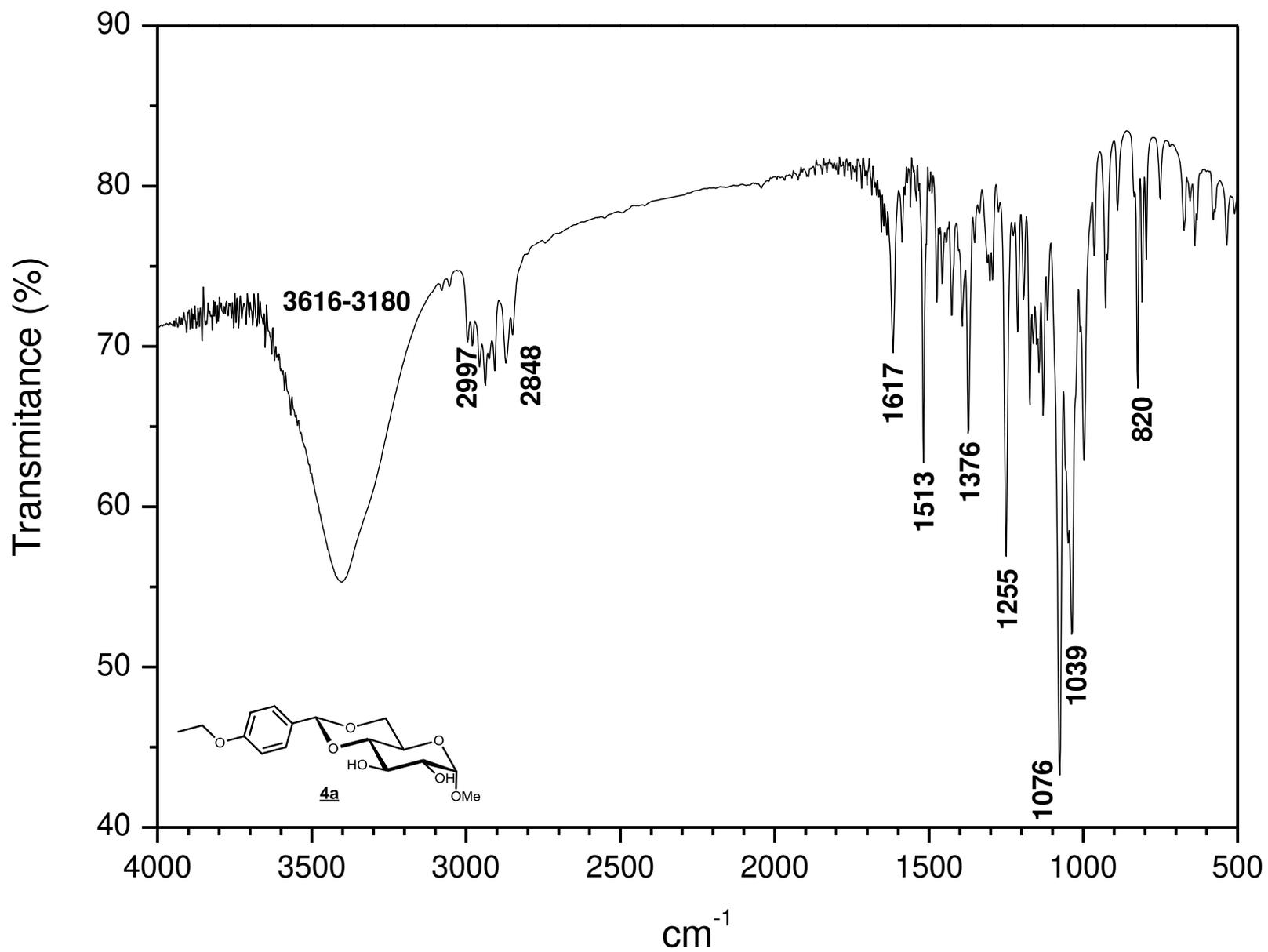
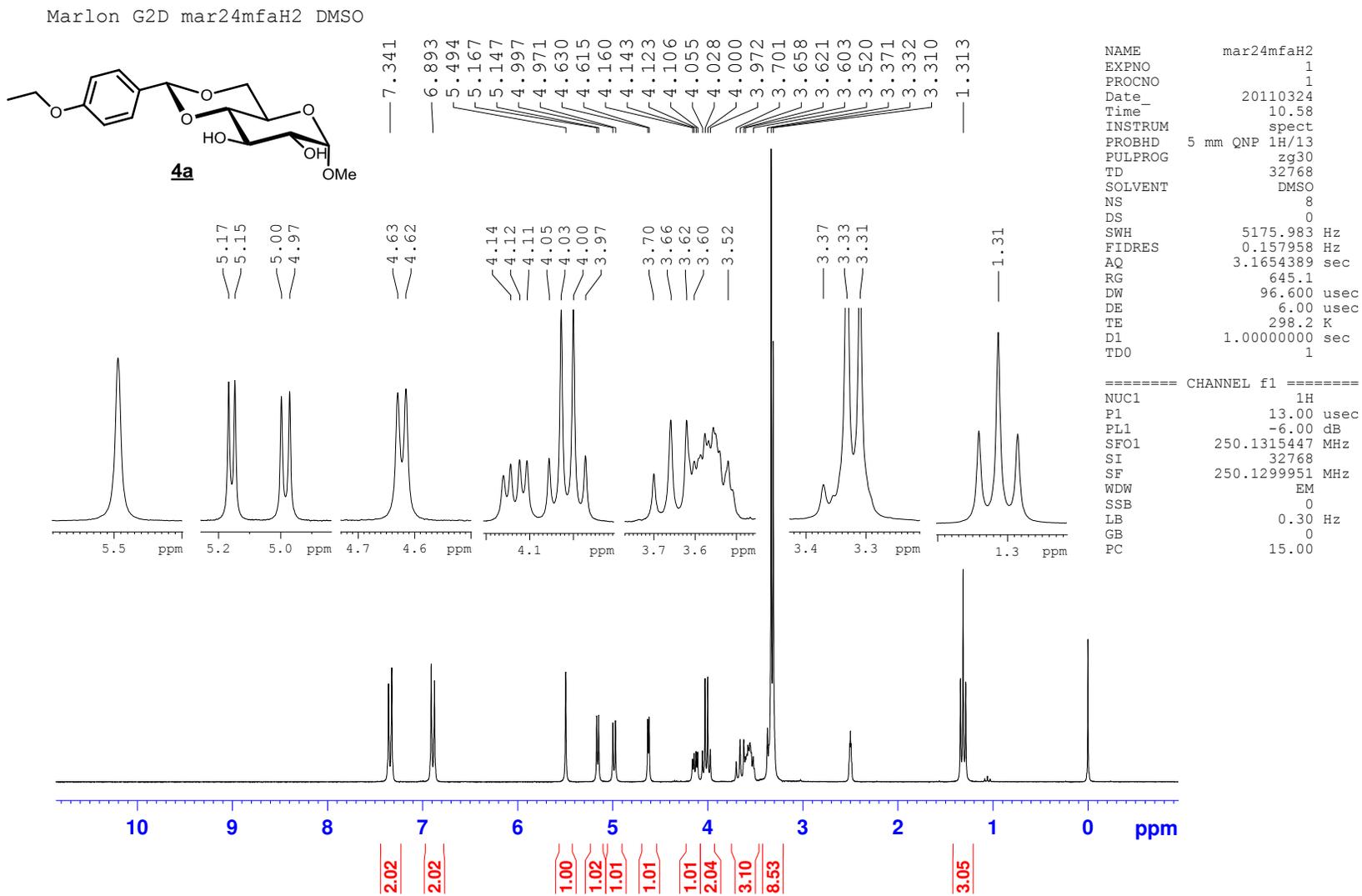
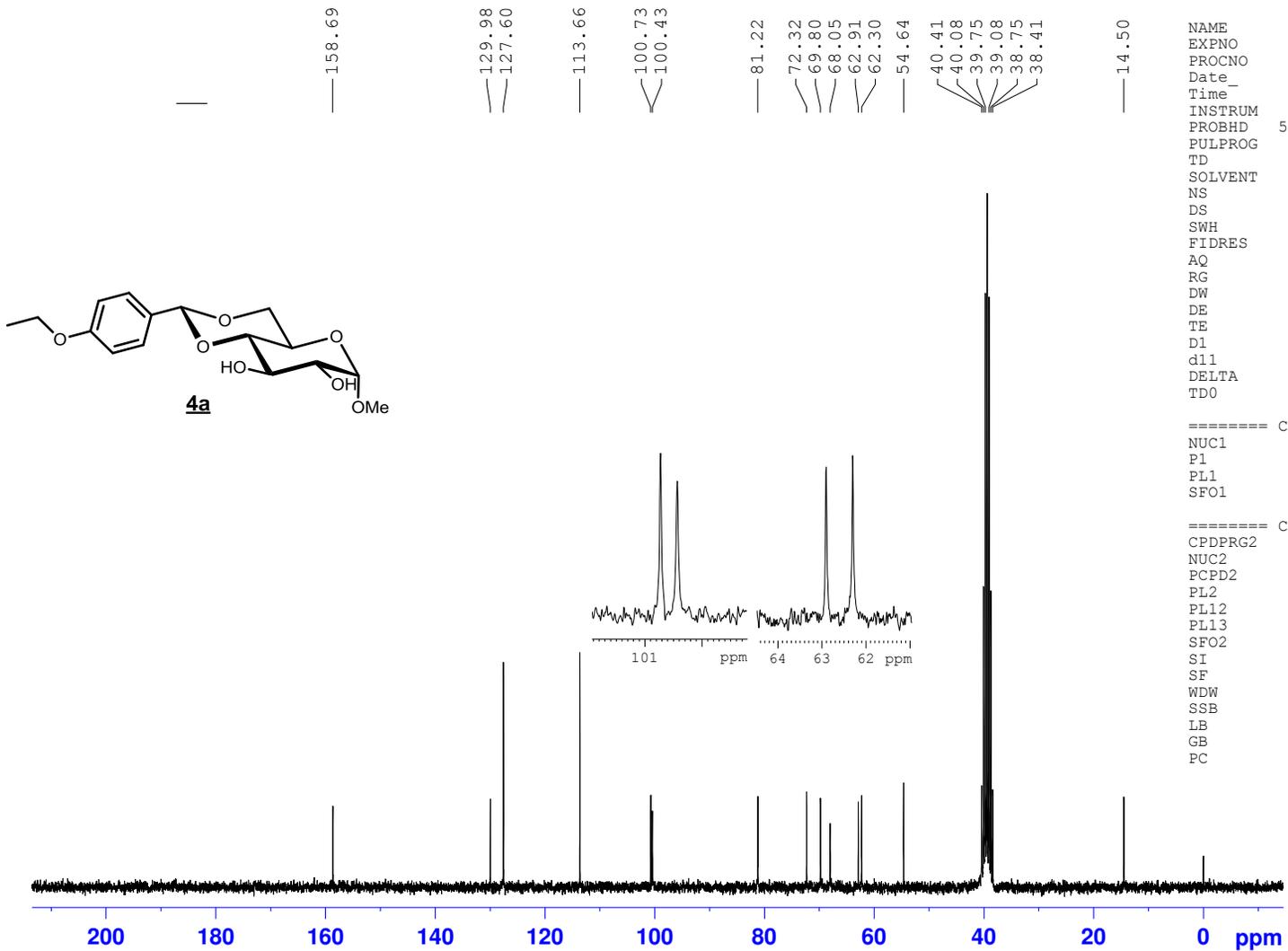
Figura 161. IV-TR (KBr) do composto **4a**.

Figura 162. RMN ¹H (250 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4a**.



Marlon G2D mar24mfaC DMSO



```
NAME          mar24mfaC
EXPNO         1
PROCNO       1
Date_         20110324
Time_         11.44
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm QNP 1H/13
PULPROG      zgpg30
TD           16384
SOLVENT      DMSO
NS           1024
DS           0
SWH          15060.241 Hz
FIDRES       0.919204 Hz
AQ           0.5439988 sec
RG           362
DW           33.200 usec
DE           6.00 usec
TE           298.2 K
D1           2.00000000 sec
d11          0.03000000 sec
DELTA        1.89999998 sec
TD0          1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            10.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1          62.9015280 MHz
```

```
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2      waltz16
NUC2          1H
PCPD2        100.00 usec
PL2          -6.00 dB
PL12         18.00 dB
PL13         18.00 dB
SFO2         250.1310005 MHz
SI           32768
SF           62.8952727 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           1.00 Hz
GB           0
PC           8.00
```

Figura 163. RMN ¹³C (62,5 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4a**.

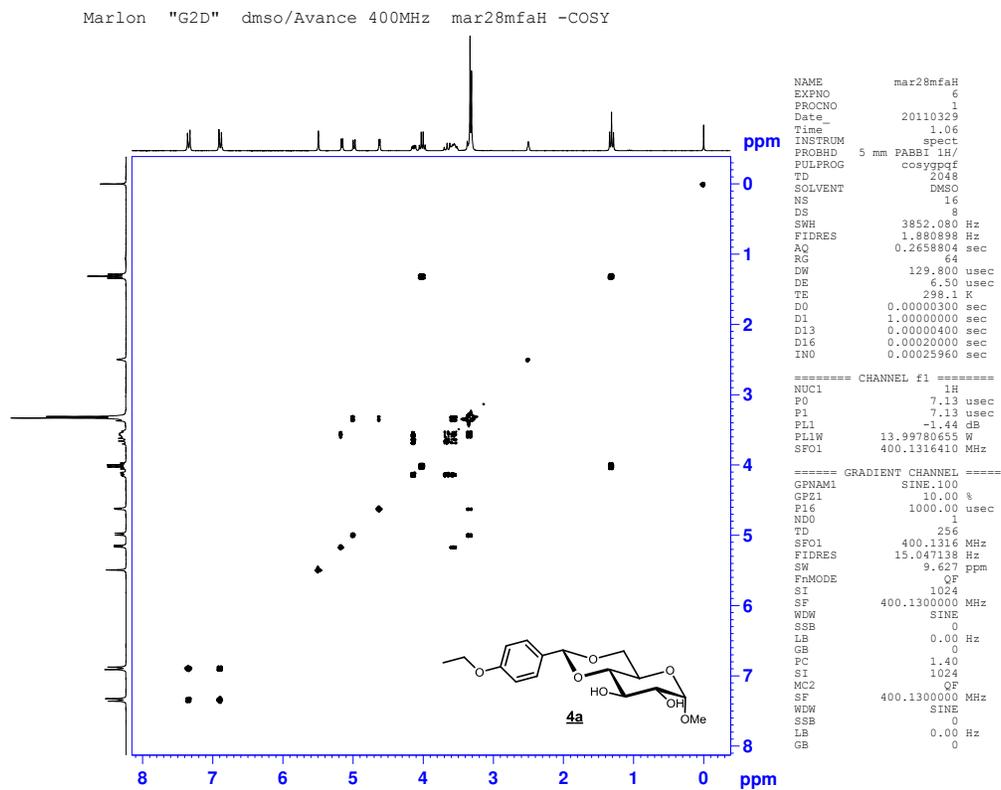


Figura 164. COSY (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **4a**.

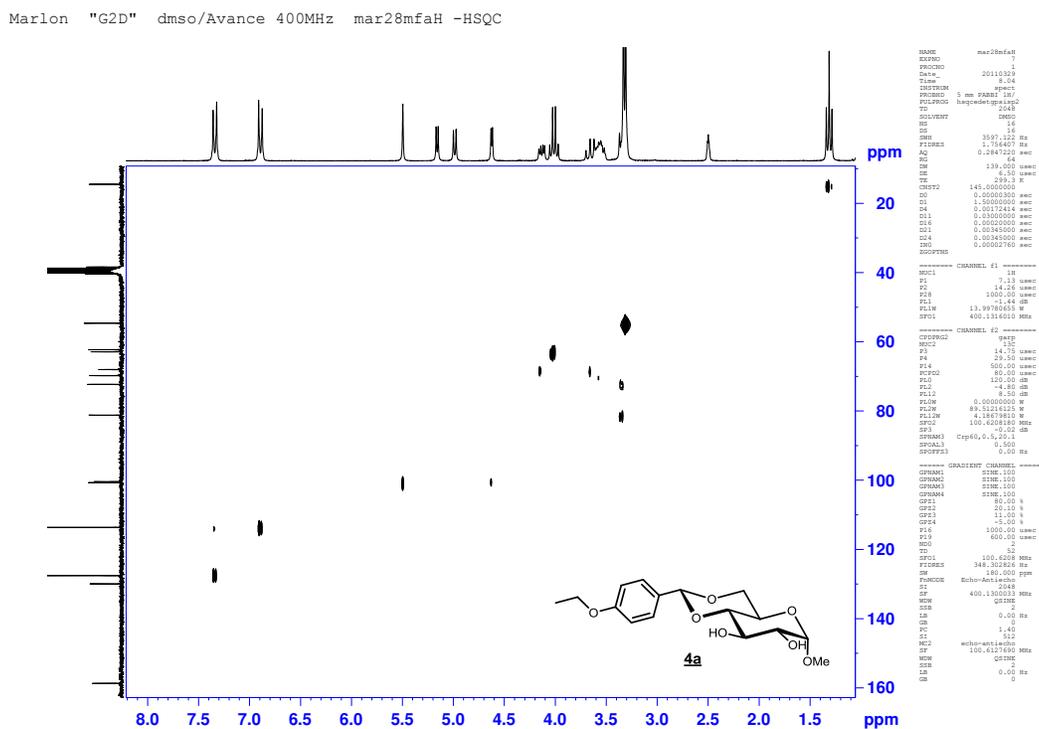
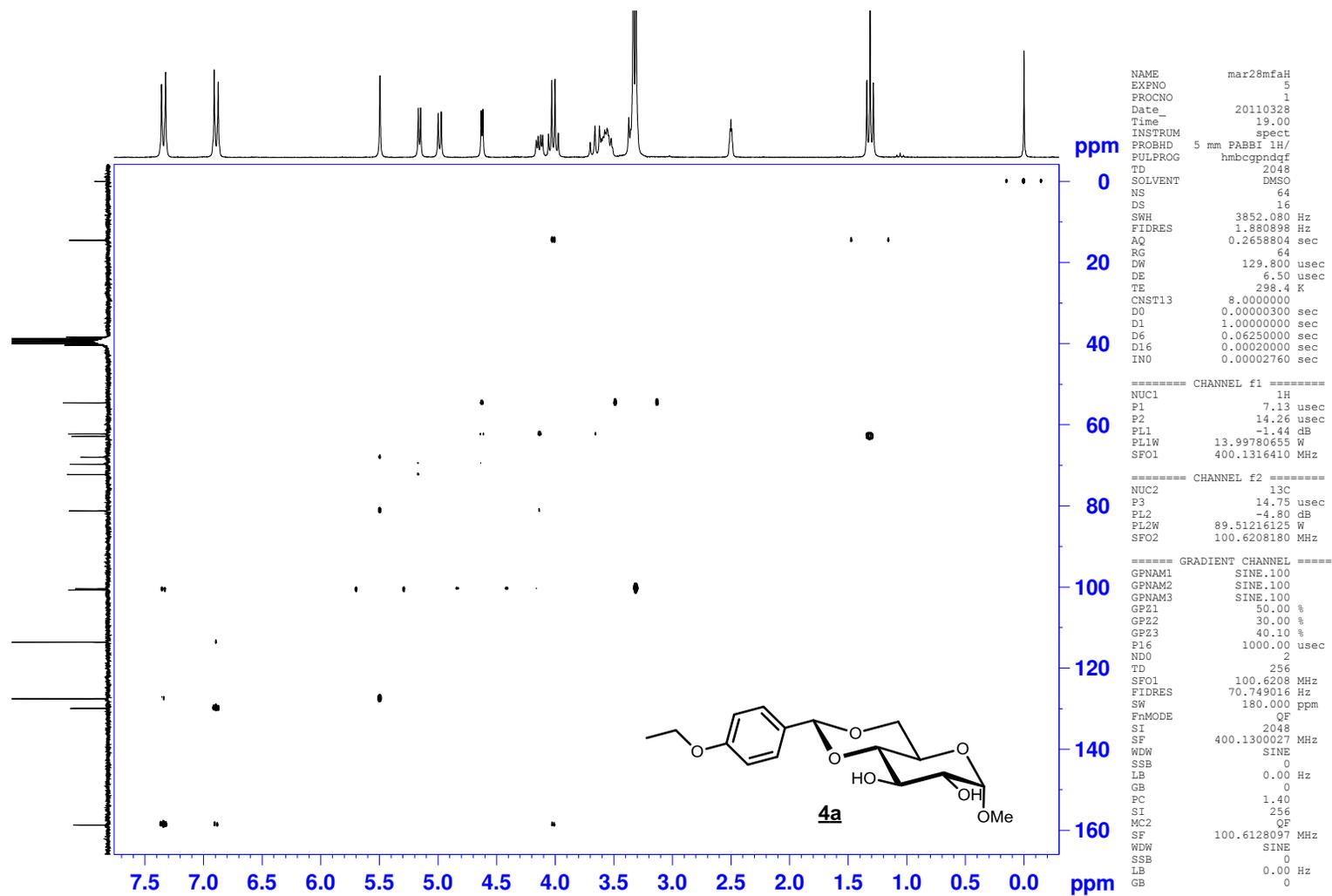


Figura 165. HSQC (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **4a**.

Marlon "G2D" dms0/Avance 400MHz mar28mfaH -HMBC

Figura 166. HMBC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **4a**.



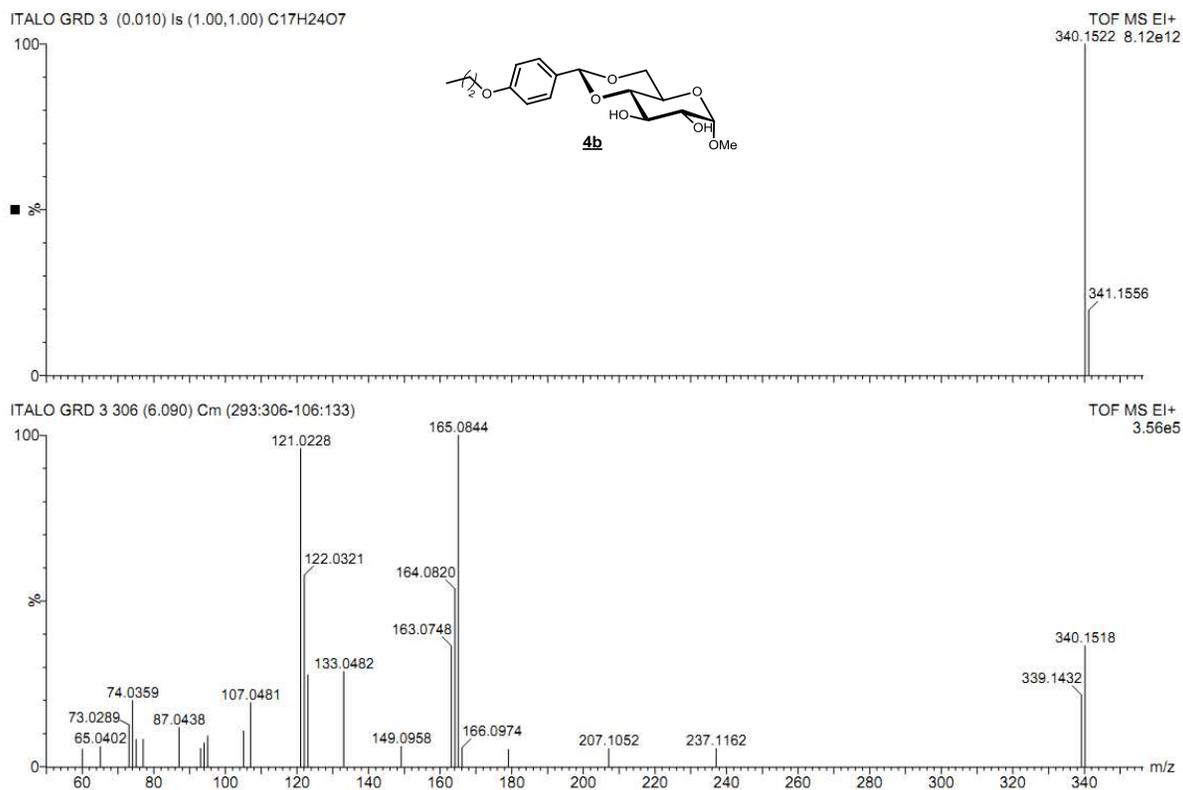


Figura 167. TOF-MS do composto **4b**.

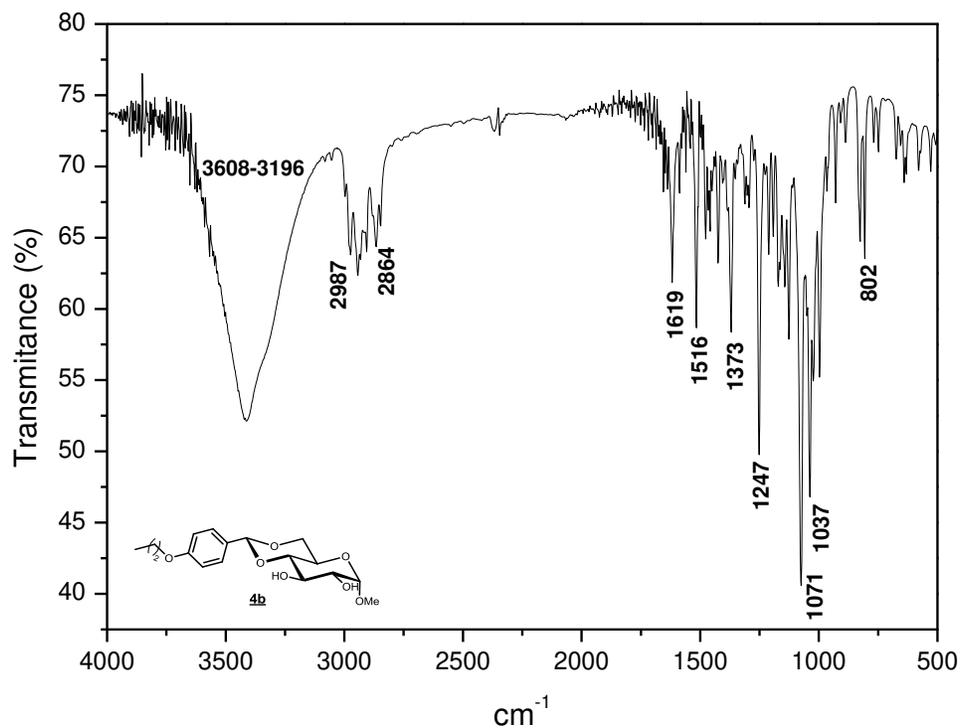
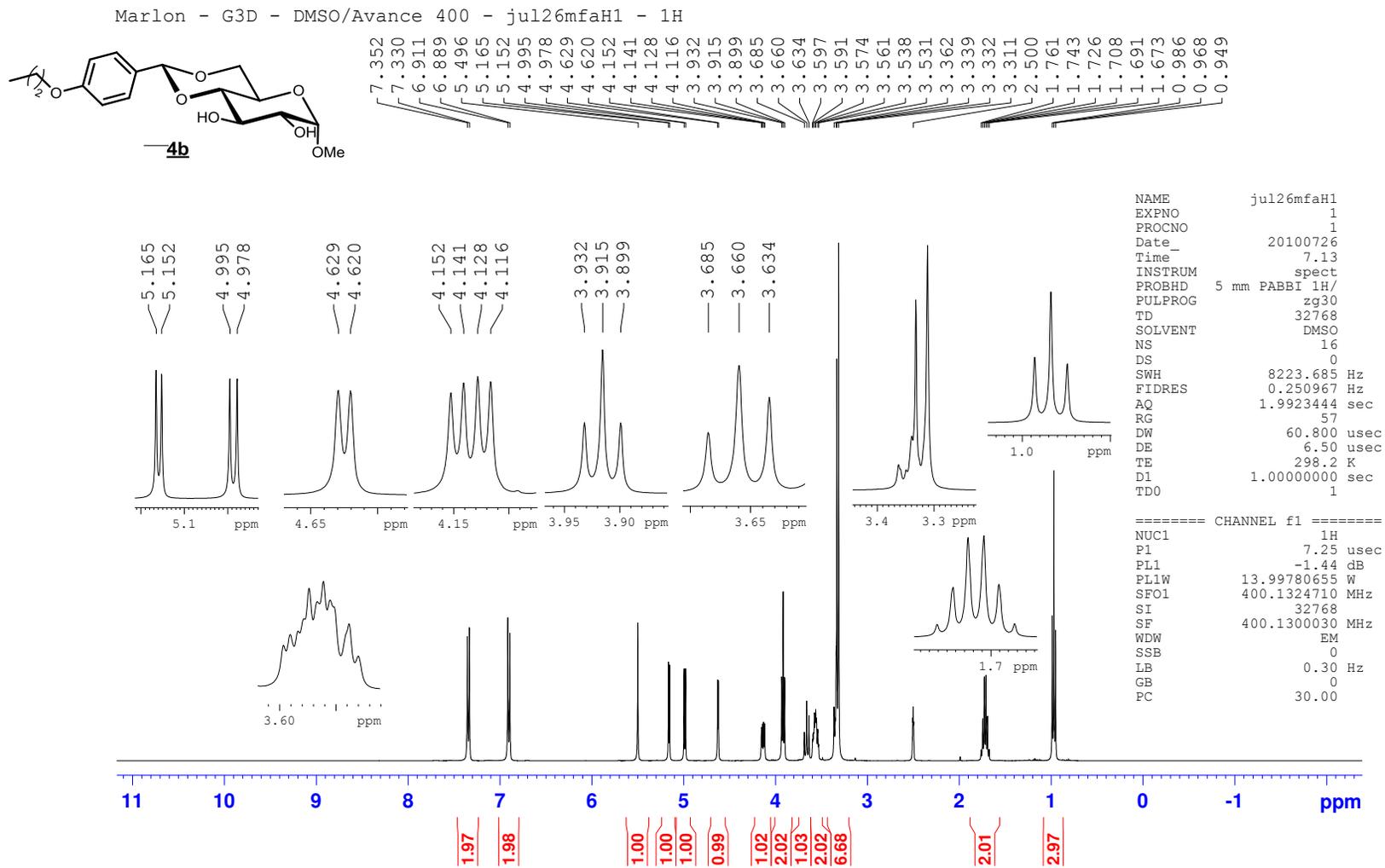


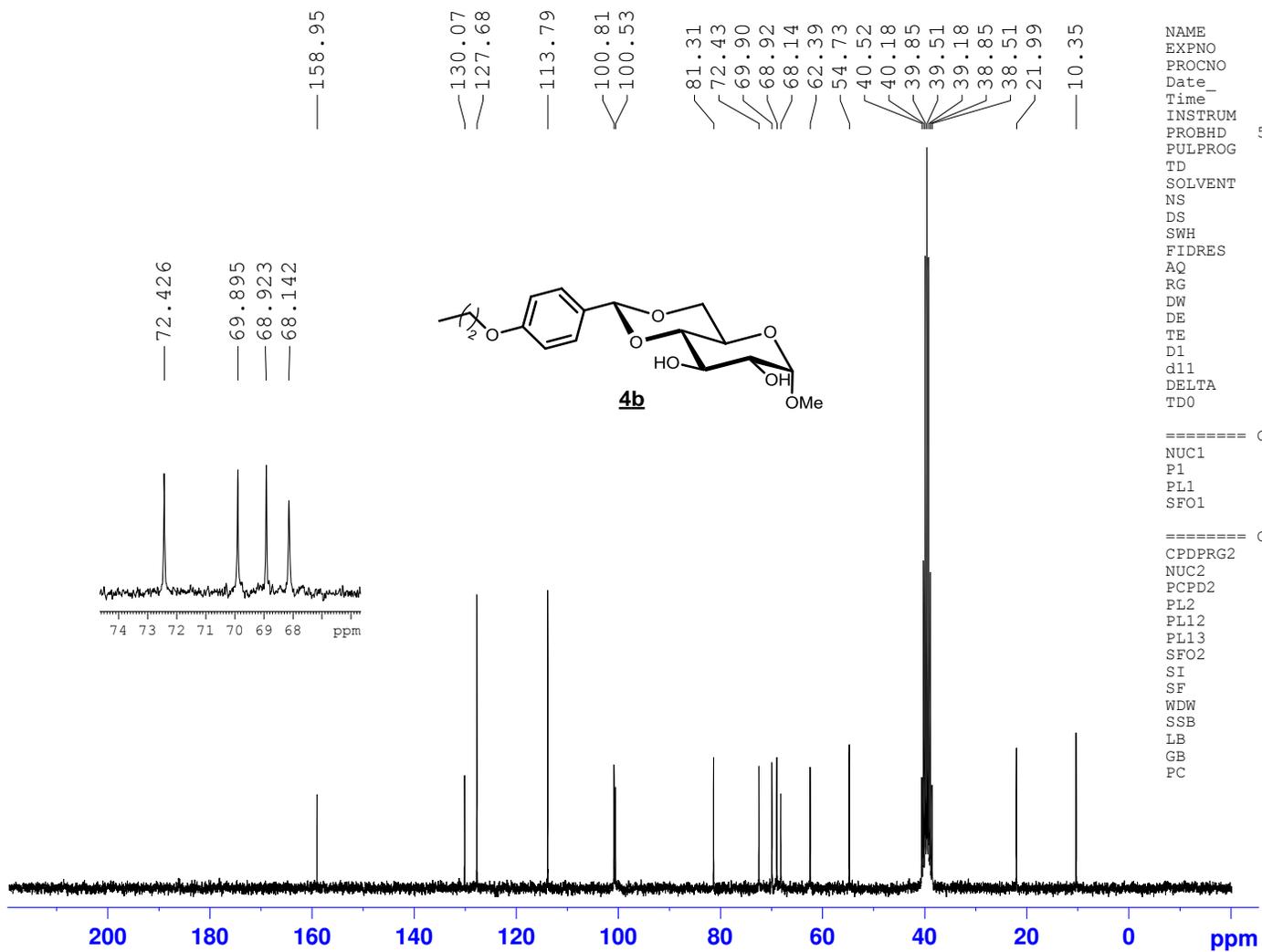
Figura 168. IV-TF (KBr) do composto **4b**.

Figura 169. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4b**.



Marlon G3D DMSO jul22mfaC2

Figura 170. RMN ¹³C (62,5 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4b**.



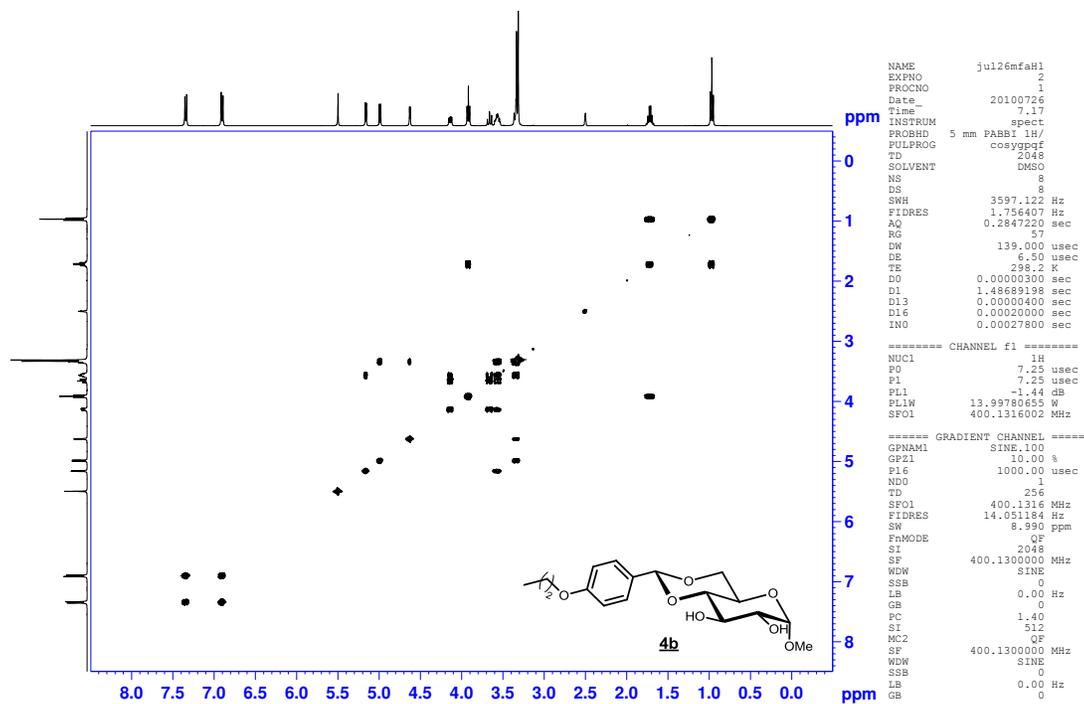


Figura 171. COSY (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4b**.

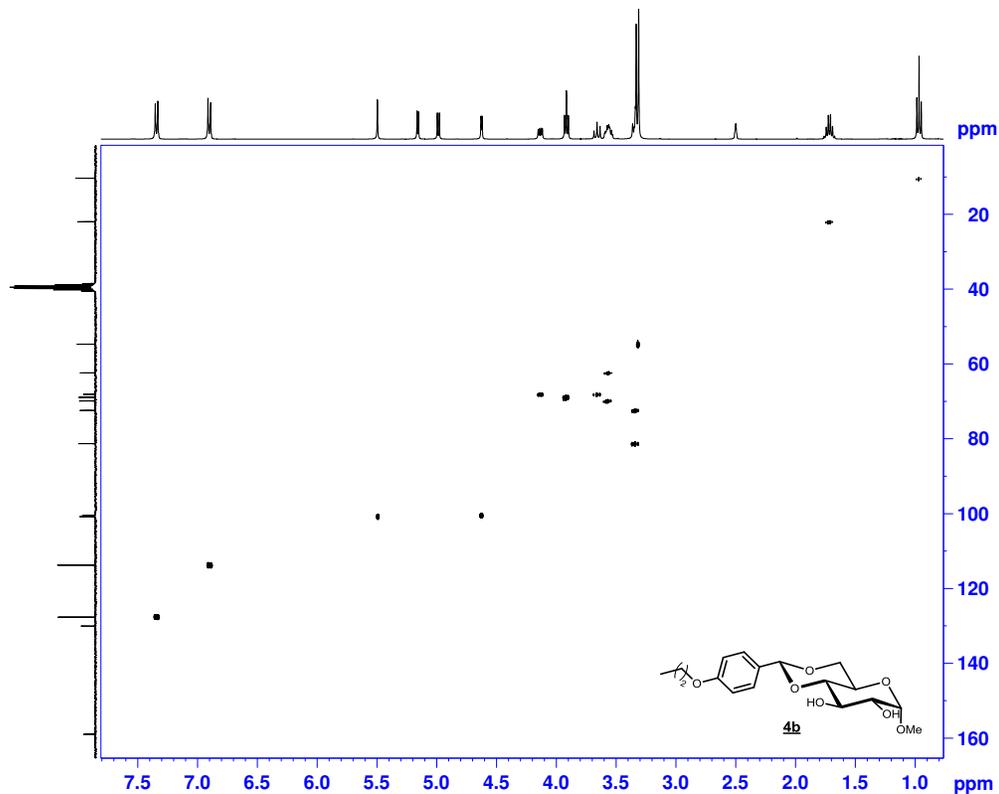
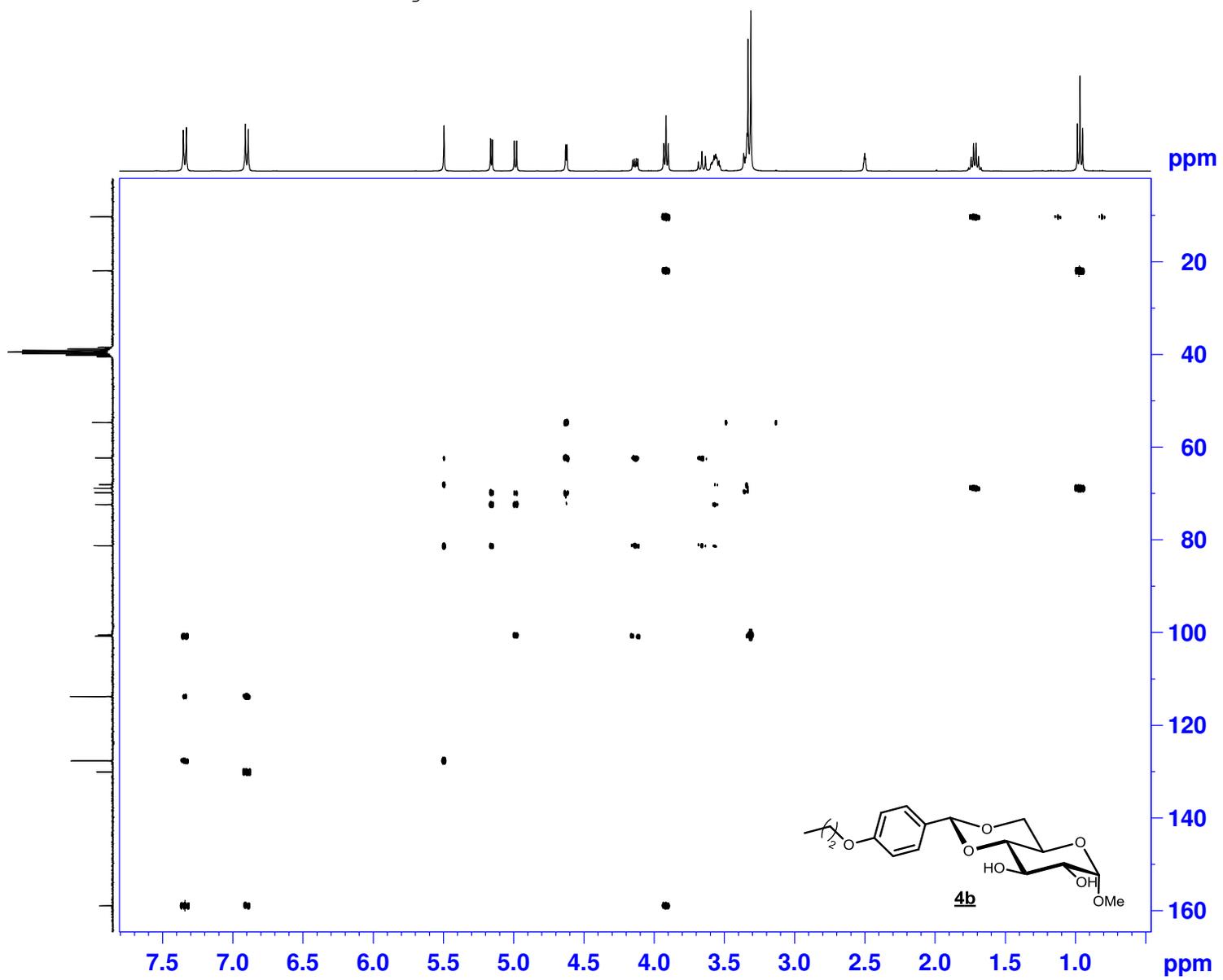


Figura 172. HSQC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4b**.

Marlon G3d dms0/Avance400 jul26mfaH1 - HMBC

Figura 173. HMBC (400 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4b**.



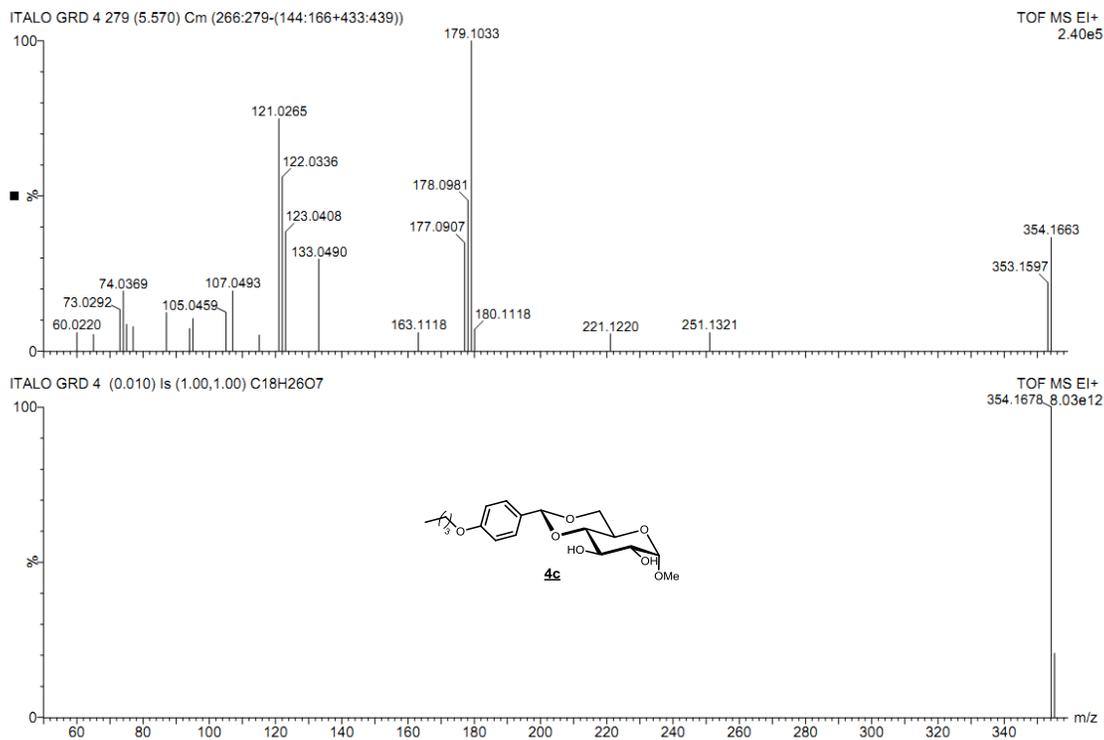


Figura 174. TOF-MS do composto **4c**.

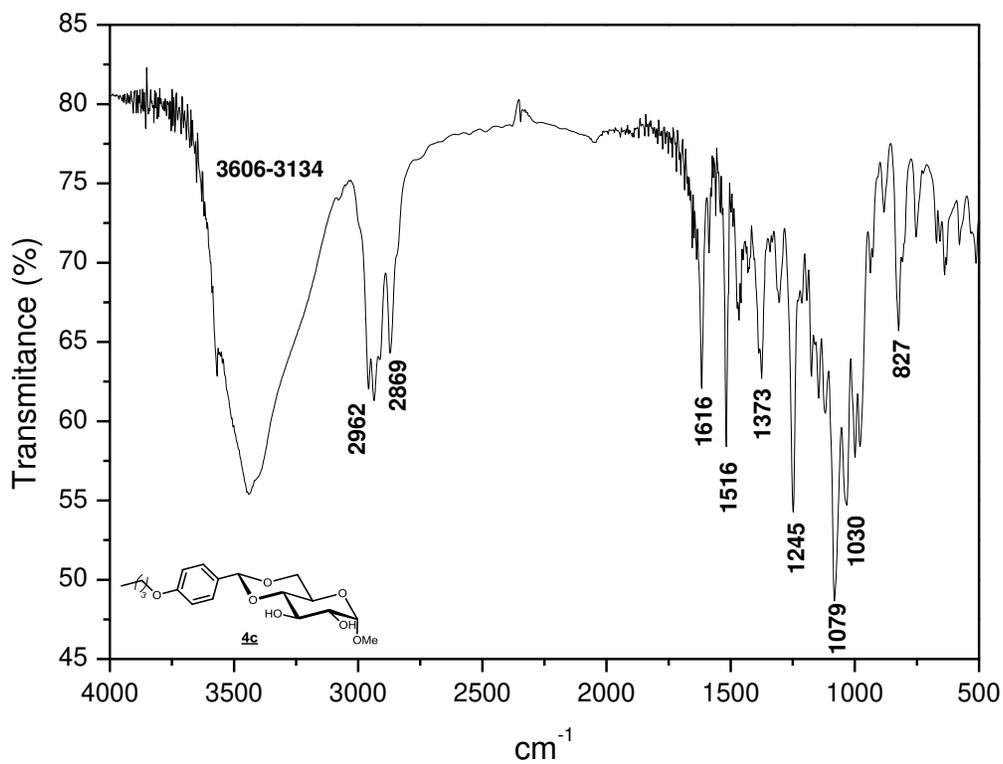
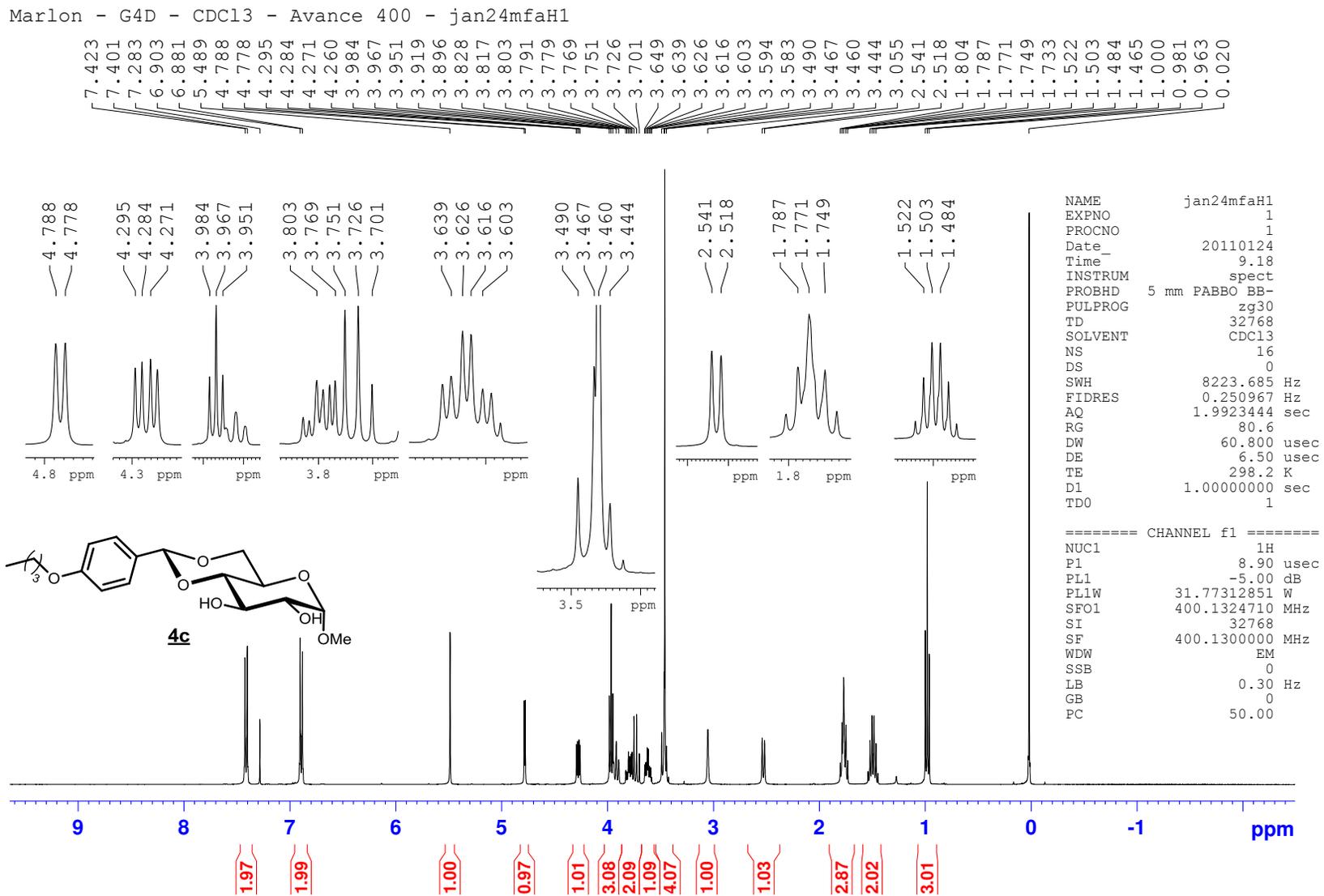
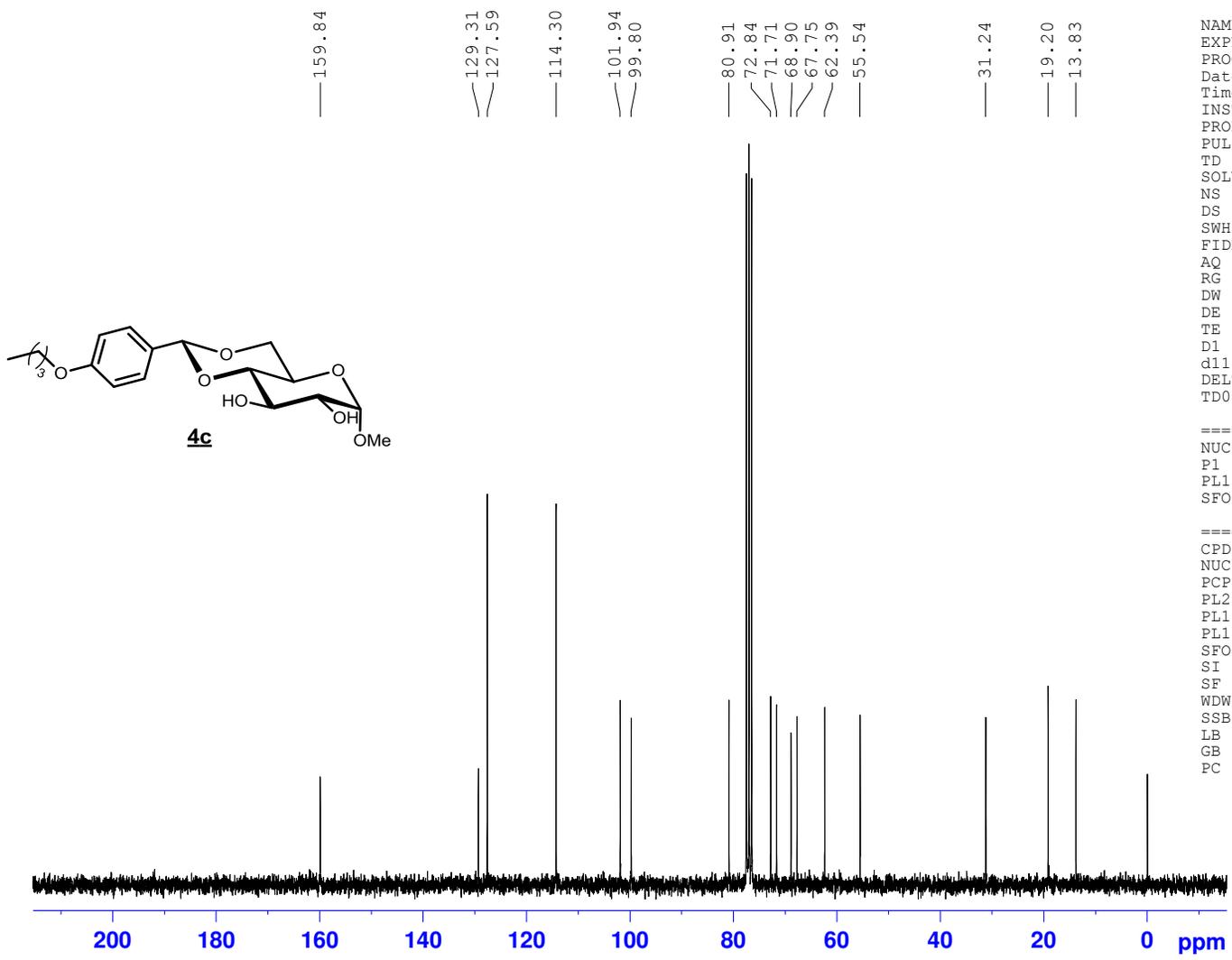


Figura 175. IV-TF (KBr) do composto **4c**.

Figura 176. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4c**.



Marlon G4D CDC13 jan22mfaC2



```
NAME          jan24mfaH1
EXPNO         2
PROCNO        1
Date_         20110122
Time_         14.41
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H/13
PULPROG       zgpg30
TD            16384
SOLVENT       CDC13
NS            1024
DS            0
SWH           15060.241 Hz
FIDRES        0.919204 Hz
AQ            0.5439988 sec
RG            1024
DW            33.200 usec
DE            6.00 usec
TE            298.2 K
D1            2.00000000 sec
d11           0.03000000 sec
DELTA         1.89999998 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            10.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1          62.9015280 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
PCPD2         100.00 usec
PL2           -6.00 dB
PL12          18.00 dB
PL13          18.00 dB
SFO2          250.1310005 MHz
SI            32768
SF            62.8952371 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.00 Hz
GB            0
PC            6.00
```

Figura 177. RMN ¹³C (250 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4c**.

Marlon - G4D - CDCl3 - Avance 400 - jan24mfaH1 - COSY

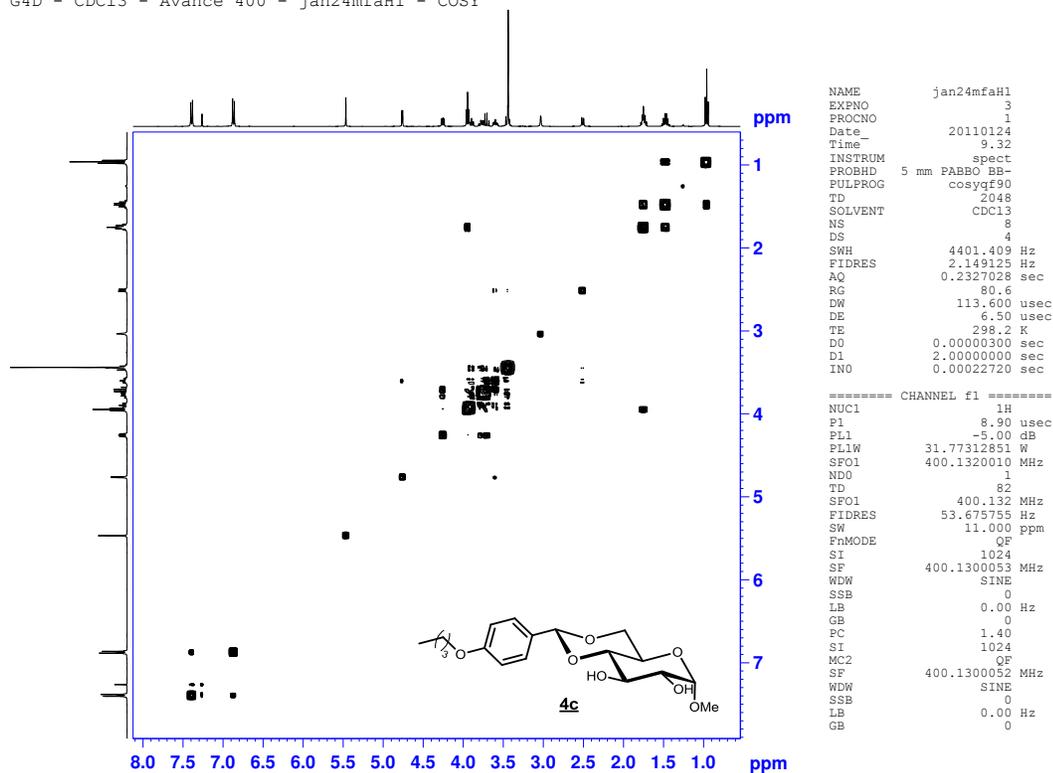


Figura 178. COSY (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4c**.

Marlon - G4D - CDCl3 - Avance 400 - jan24mfaH1 - HSQC

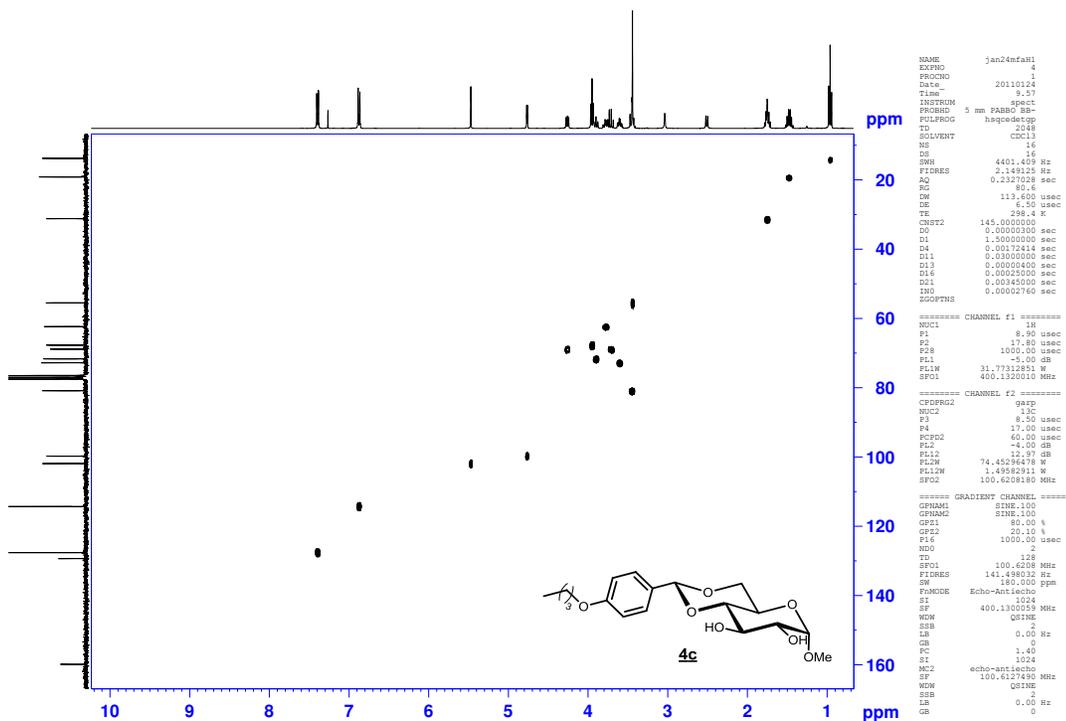
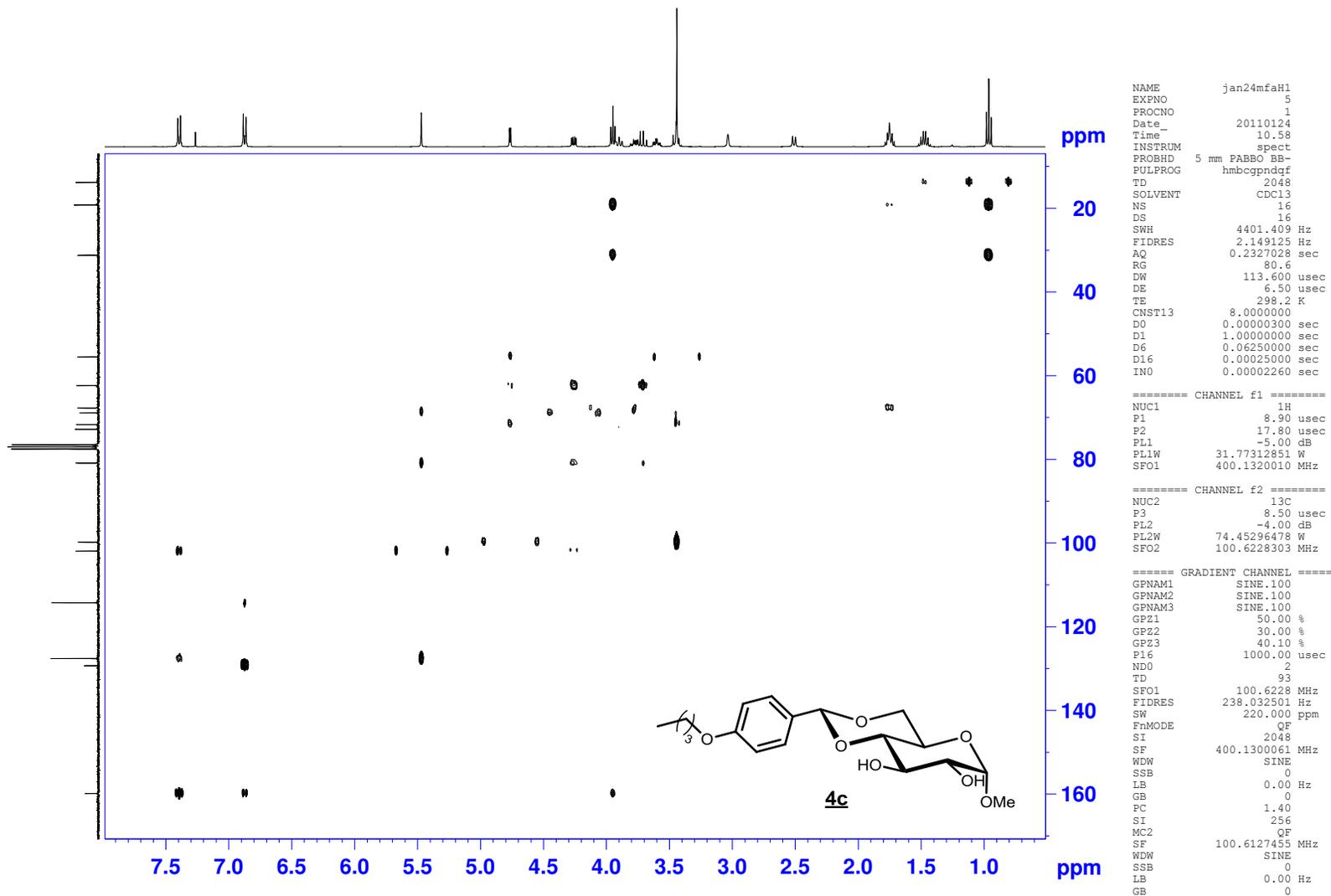


Figura 179. HSQC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4c**.

Marlon - G4D - CDCl3 - Avance 400 - jan24mfaH1 - HMBC

Figura 180. HMBC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto 4c.

194



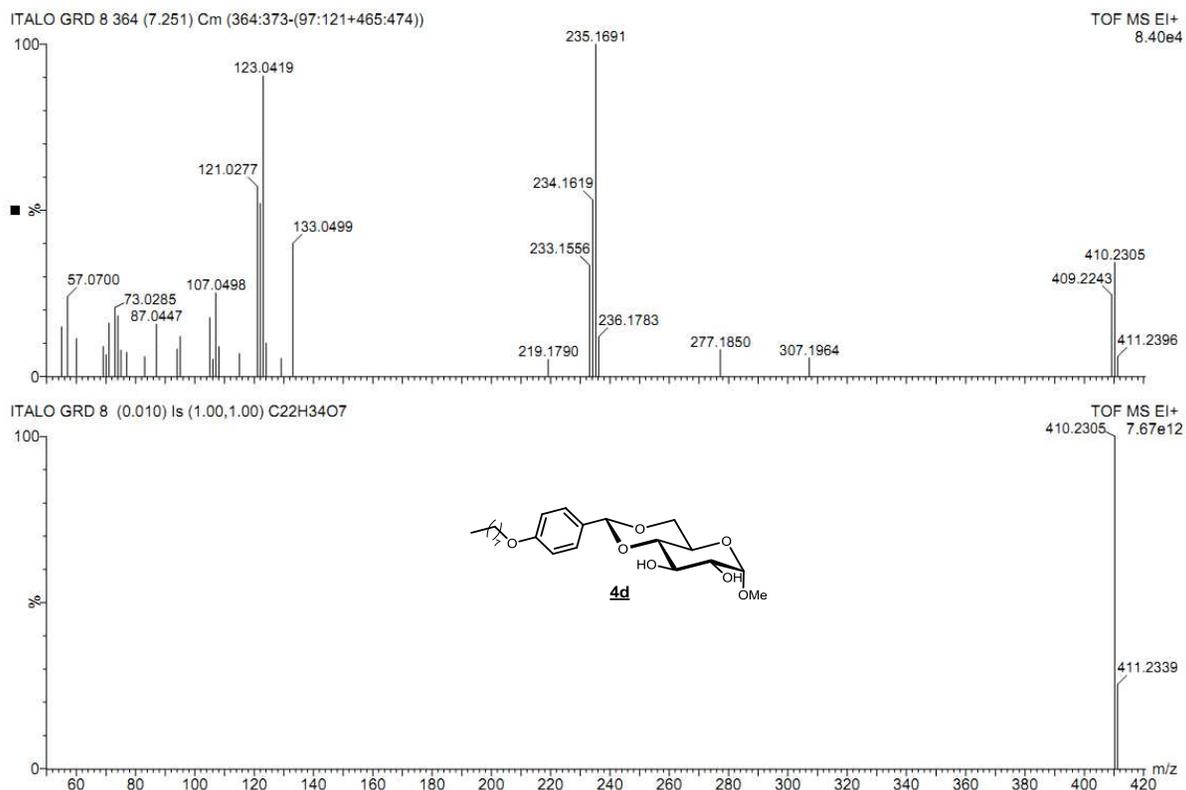


Figura 181. TOF-MS do composto **4d**.

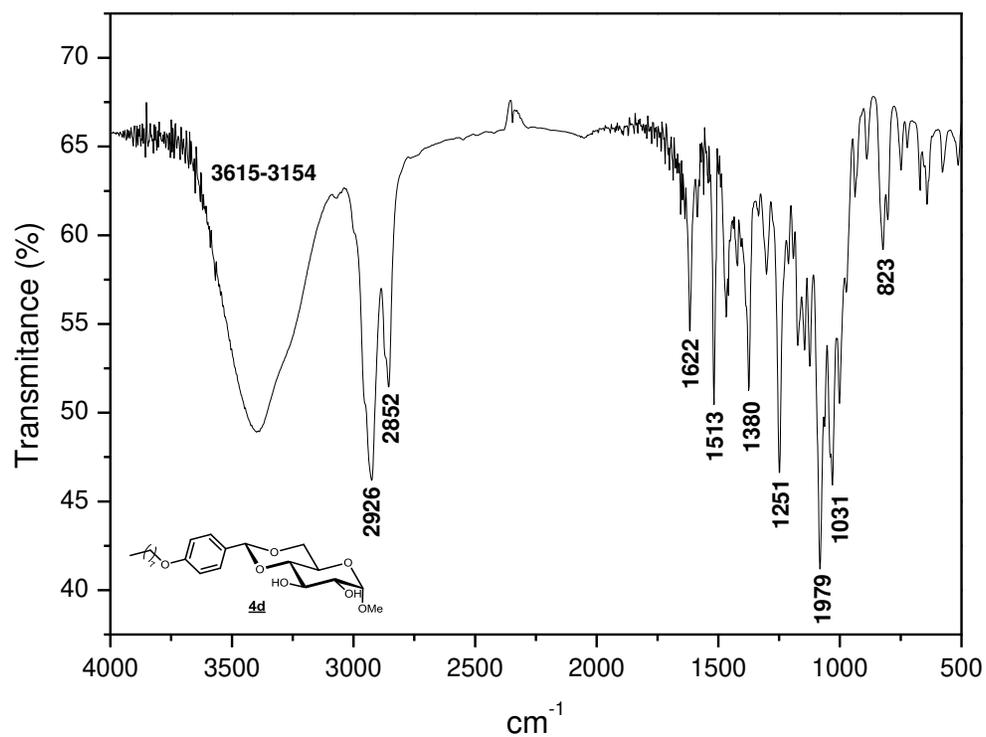
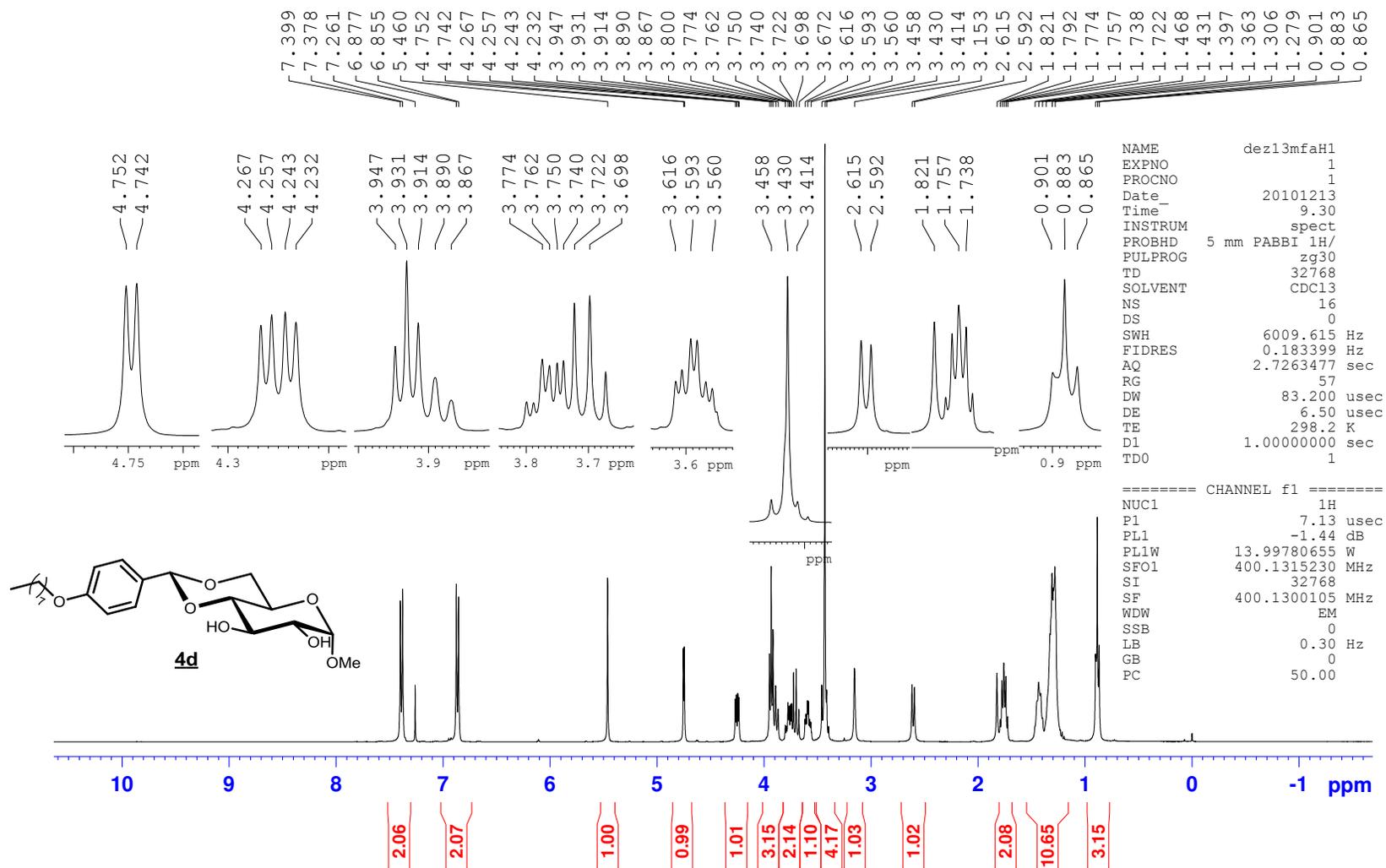


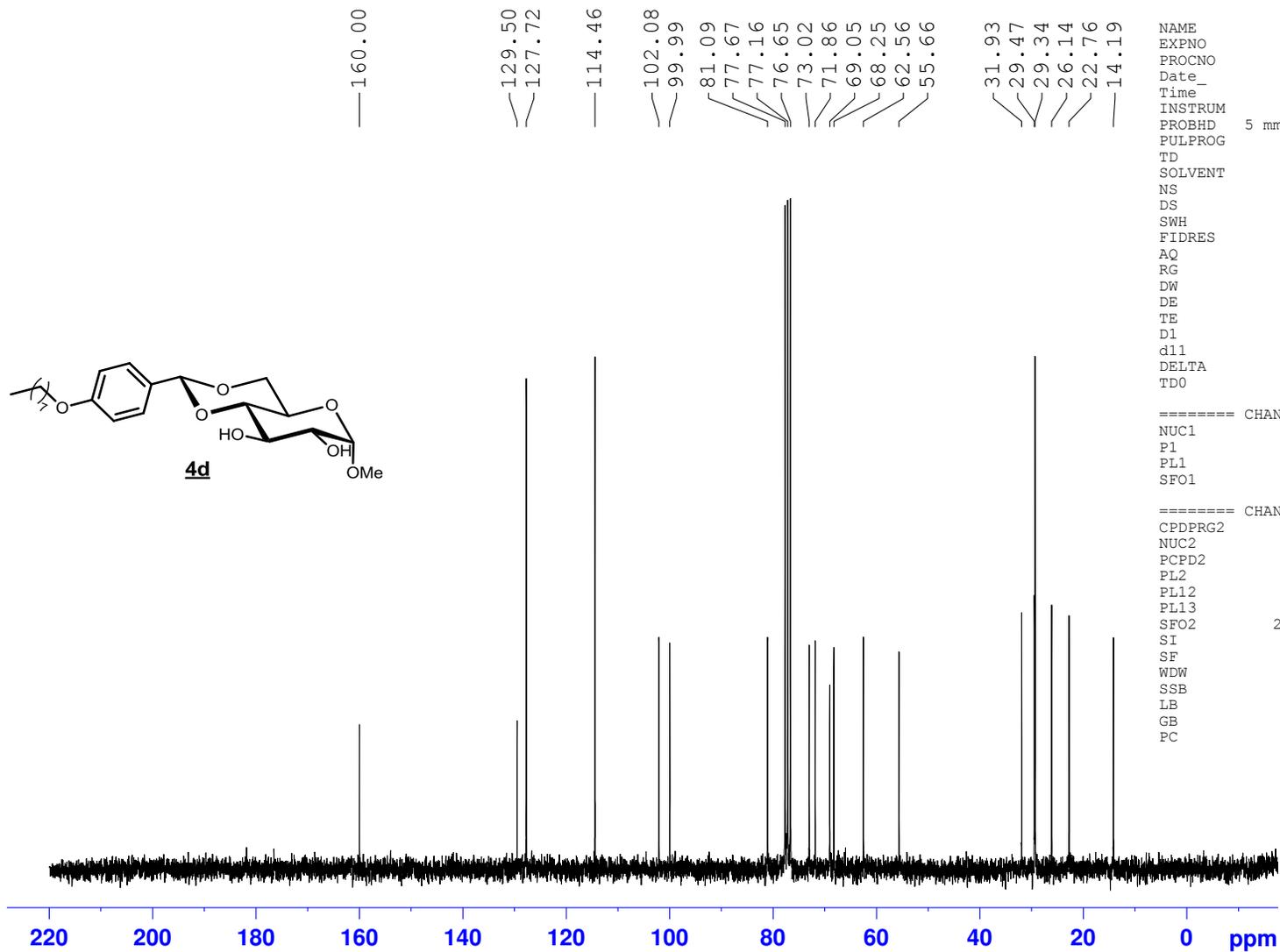
Figura 182. IV-TF (KBr) do composto **4d**.

Marlon G8D cdc13 dez13mfaH1

Figura 183. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4d**.



Marlon G8D CDCL3 dez09mfaC1 2010 13C

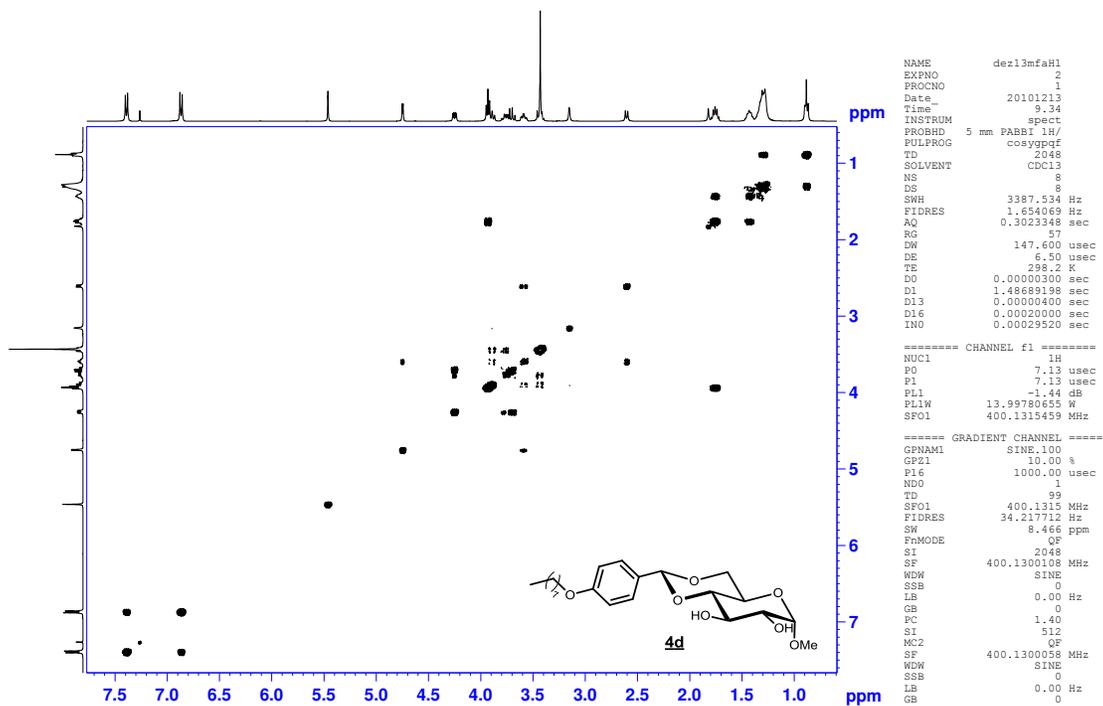
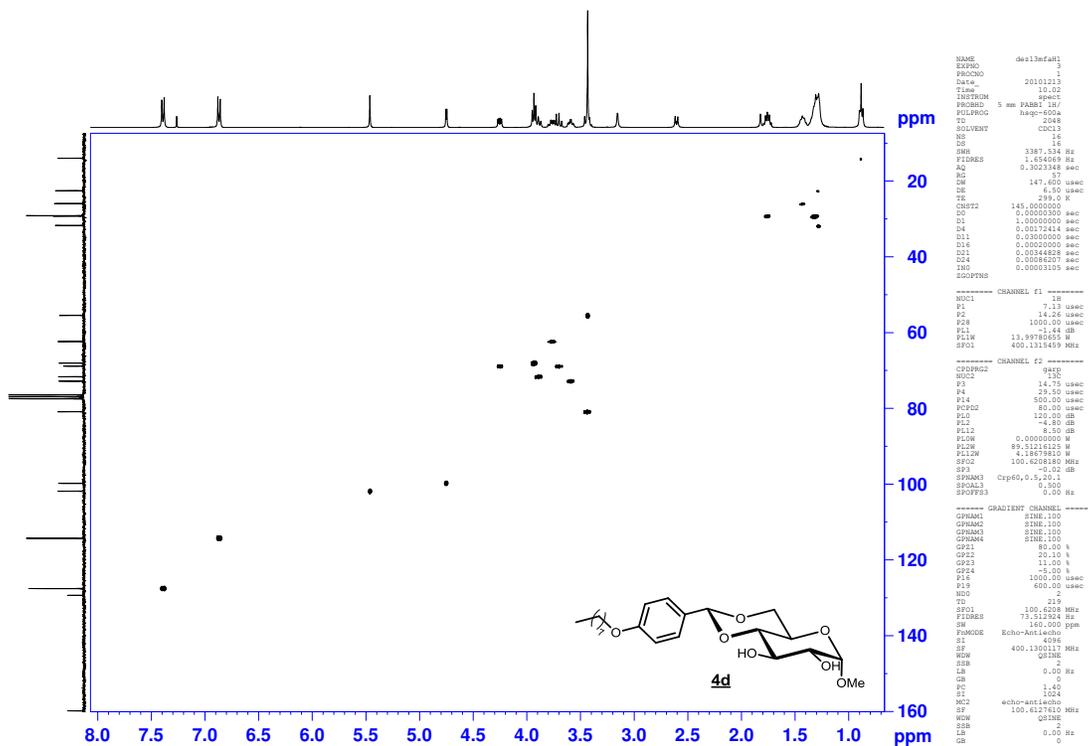


```
NAME      dez13mfaH1
EXPNO     5
PROCNO    1
Date_     20101209
Time      11.23
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/13
PULPROG   zgpg30
TD        16384
SOLVENT   CDCl3
NS        701
DS        0
SWH       15060.241 Hz
FIDRES    0.919204 Hz
AQ        0.5439988 sec
RG        574.7
DW        33.200 usec
DE        6.00 usec
TE        303.2 K
D1        2.00000000 sec
d11       0.03000000 sec
DELTA     1.89999998 sec
TD0       1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        10.00 usec
PL1       0.00 dB
SFO1     62.9015280 MHz
```

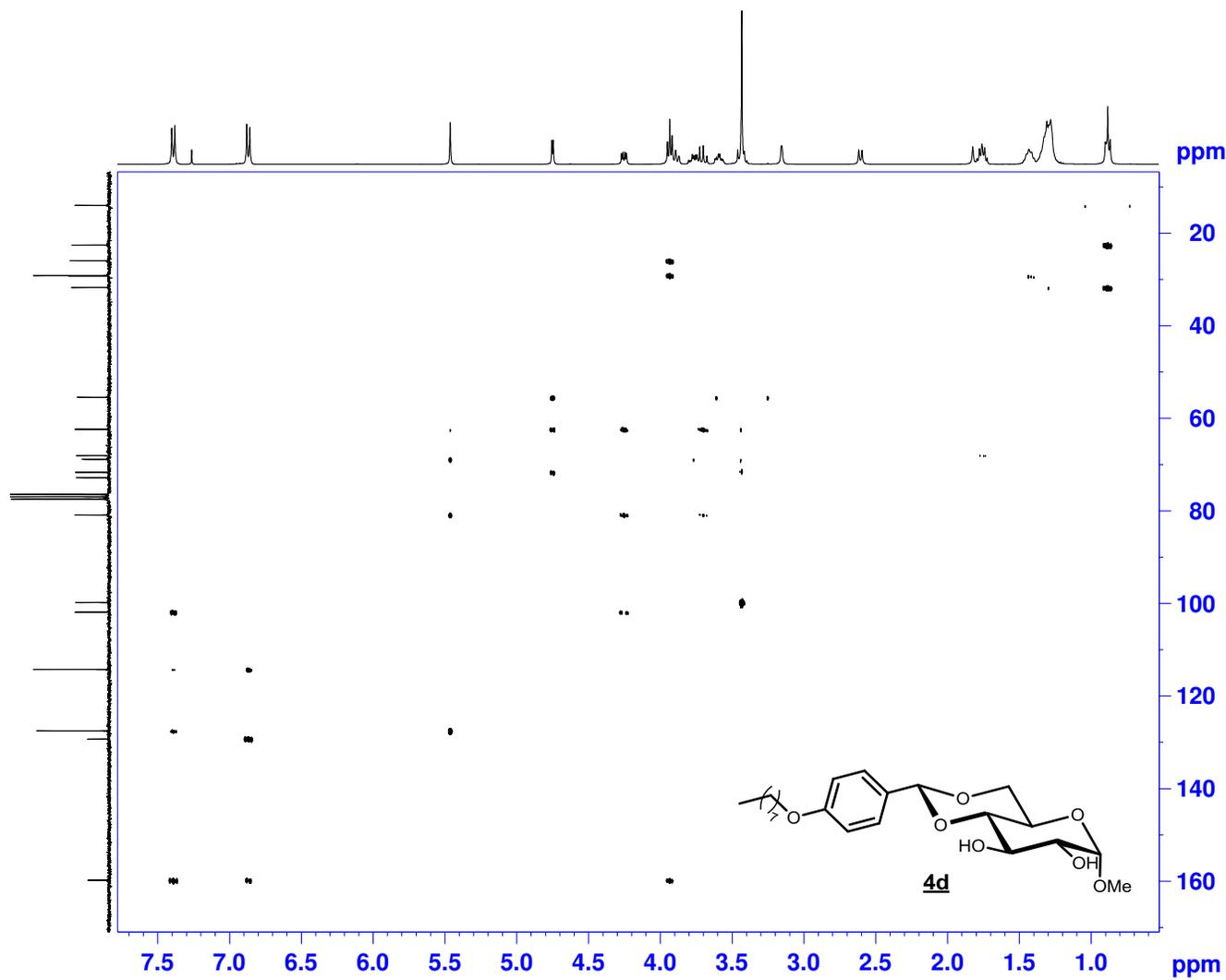
```
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     100.00 usec
PL2       -6.00 dB
PL12      18.00 dB
PL13      18.00 dB
SFO2     250.1310005 MHz
SI        32768
SF        62.8952284 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        5.00
```

Figura 184. RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K; Bruker) do composto **4d**.

Figura 185. COSY (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4d**.Figura 186. HSQC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4d**.

Marlon G8D cdcl3 dez13mfaH1 - HMBC

Figura 187. HMBC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4d**.



```
NAME      dez13mfaH1
EXPNO     6
PROCNO    1
Date_     20101213
Time      11.25
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBI 1H/
PULPROG   hmbcgp1pndqf
TD         4096
SOLVENT   CDCl3
NS         20
DS         16
SWH       3387.534 Hz
FIDRES    0.827035 Hz
AQ        0.6046196 sec
RG         57
DW        147.600 usec
DE         6.50 usec
TE        298.9 K
CNST2     160.0000000
CNST13    8.0000000
D0         0.00000300 sec
D1         1.00000000 sec
D2         0.00312500 sec
D6         0.06250000 sec
D16        0.00020000 sec
INO        0.00002485 sec
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1        7.13 usec
P2        14.26 usec
PL1       -1.44 dB
PL1W      13.99780655 W
SFO1      400.1315459 MHz
```

```
===== CHANNEL f2 =====
NUC2      13C
P3        14.75 usec
P2        -4.80 dB
PL2W      89.51216125 W
SFO2      100.6213211 MHz
```

```
===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAME1   SINE.100
GPNAME2   SINE.100
GPNAME3   SINE.100
GP21      50.00 %
GP22      30.00 %
GP23      40.10 %
P16       1000.00 usec
NDO       2
TD        203
SFO1      100.6213 MHz
FIDRES    99.134308 Hz
SW        200.000 ppm
FrMODE    QF
SI        2048
SF        400.1300117 MHz
WDW       SINE
SSB       0
LB        0.00 Hz
GB        0
PC        1.40
SI        1024
MC2       QF
SF        100.6127559 MHz
WDW       SINE
SSB       0
LB        0.00 Hz
GB        0
```

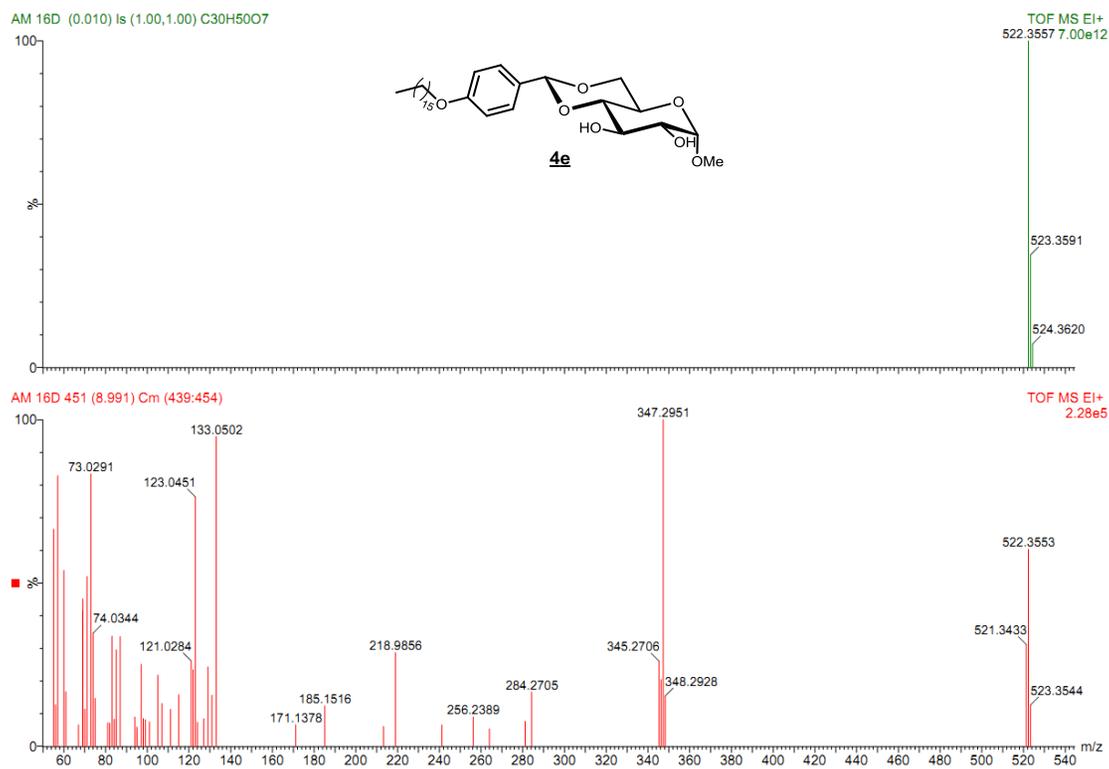


Figura 188. TOF-MS do composto **4e**.

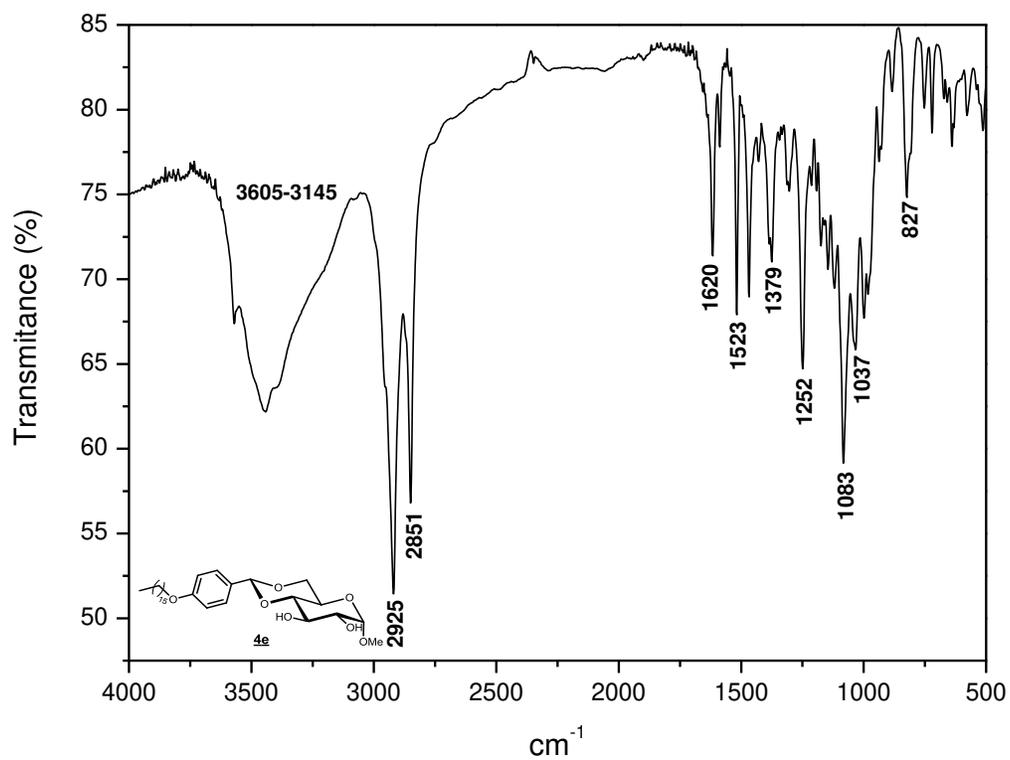


Figura 189. IV-TF (KBr) do composto **4e**.

Marlon G16D DMSO dez09mfaH6 2010 13C

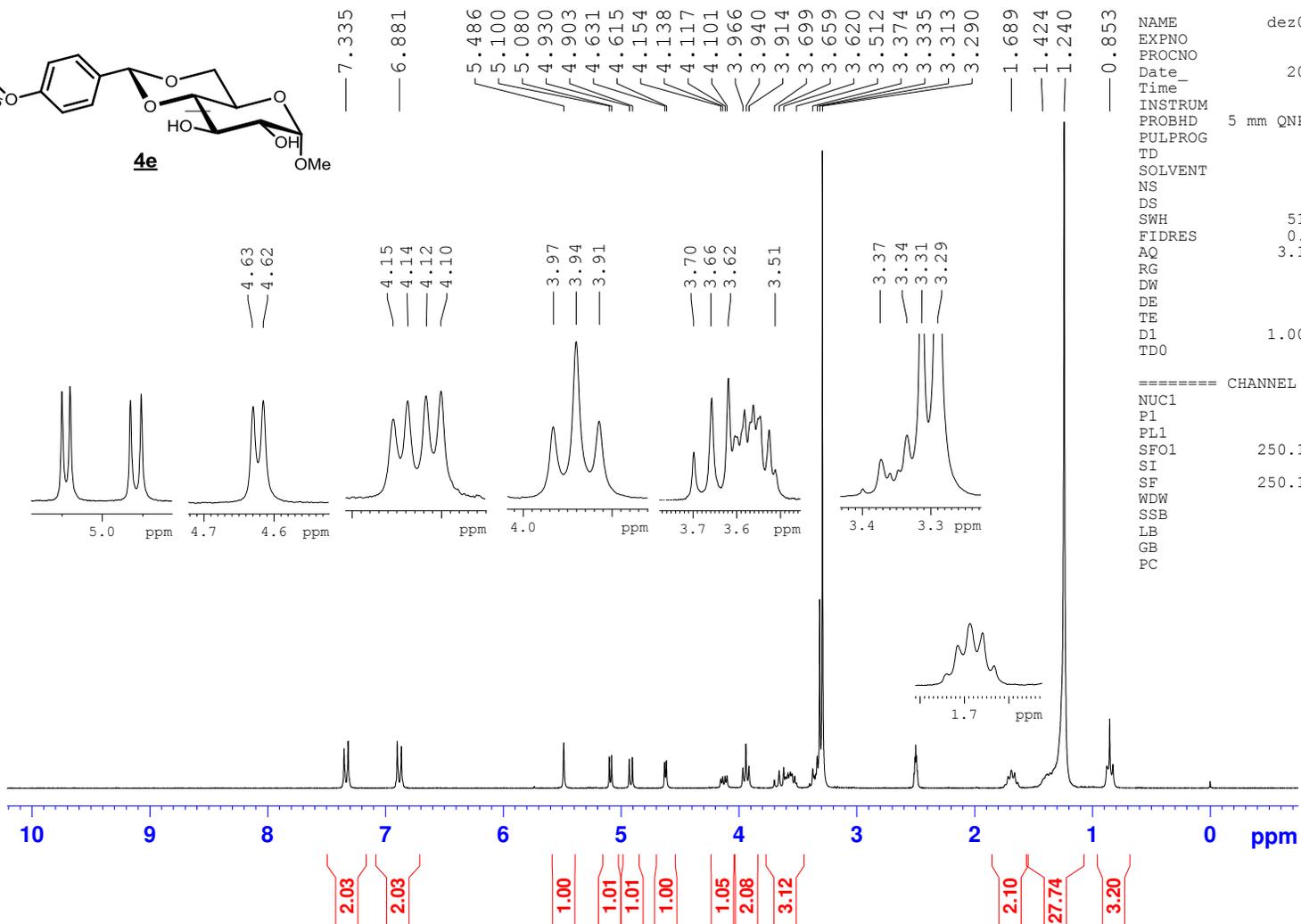
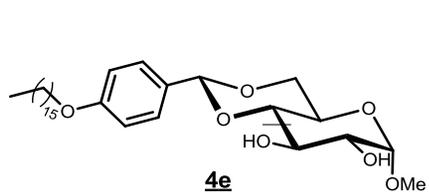
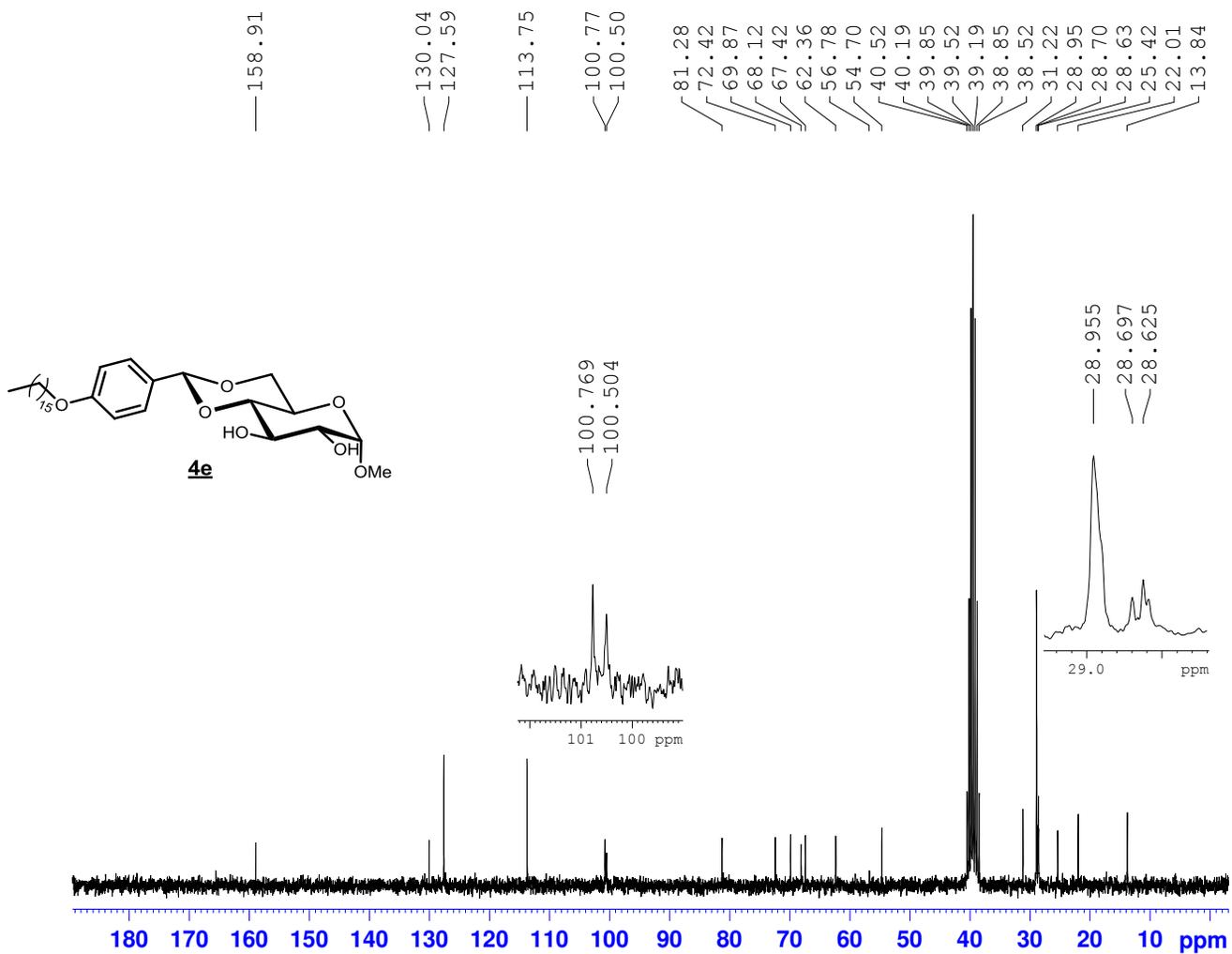


Figura 190. RMN ¹H (250 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4e**.

Marlon G16D DMSO dez09mfaC2 2010



```
NAME      dez13mfaH2
EXPNO     5
PROCNO    1
Date_     20101209
Time      11.59
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/13
PULPROG   zgpg30
TD        16384
SOLVENT   CDCl3
NS        398
DS        0
SWH       15060.241 Hz
FIDRES    0.919204 Hz
AQ        0.5439988 sec
RG        256
DW        33.200 usec
DE        6.00 usec
TE        303.2 K
D1        2.00000000 sec
d11       0.03000000 sec
DELTA     1.89999998 sec
TD0       1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        10.00 usec
PL1       0.00 dB
SFO1      62.9015280 MHz
```

```
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     100.00 usec
PL2       -6.00 dB
PL12      18.00 dB
PL13      18.00 dB
SFO2      250.1310005 MHz
SI        32768
SF        62.8952703 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.00
```

Figura 191. RMN ^{13}C (62,5 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **4e**.

Marlon G16D dms0 dez13mfaH2 - COSY

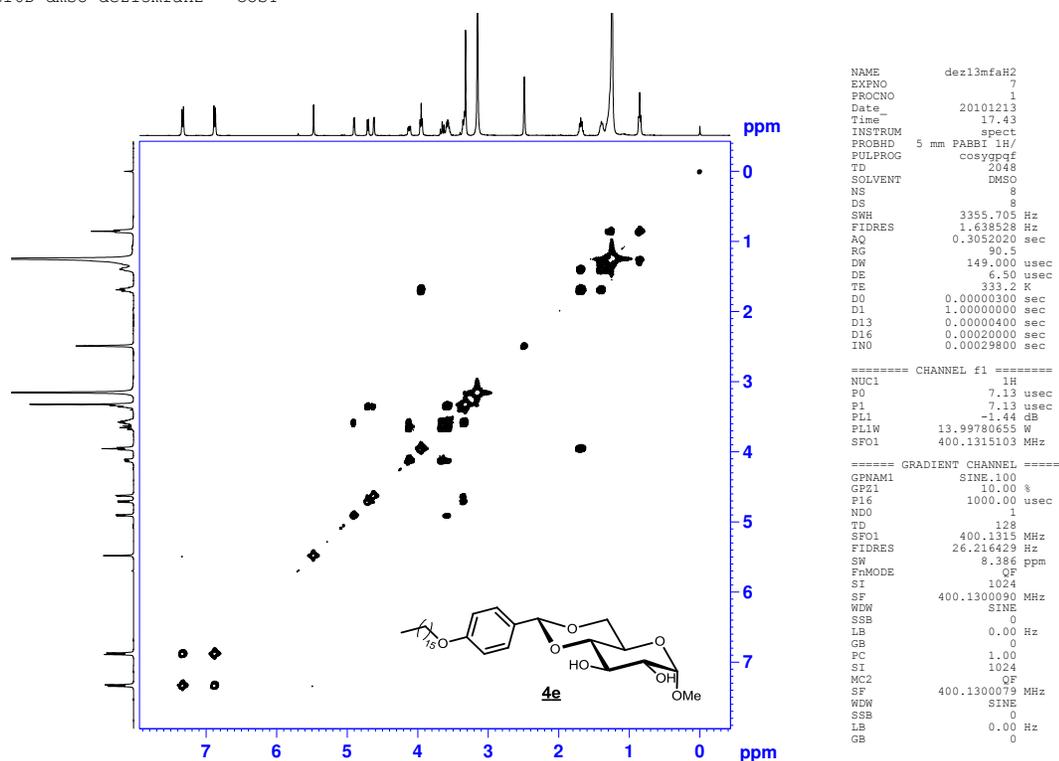


Figura 192. COSY (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 333,2 K, Bruker) do composto **4e**.

Marlon G16D dms0 dez13mfaH2 - HSQC

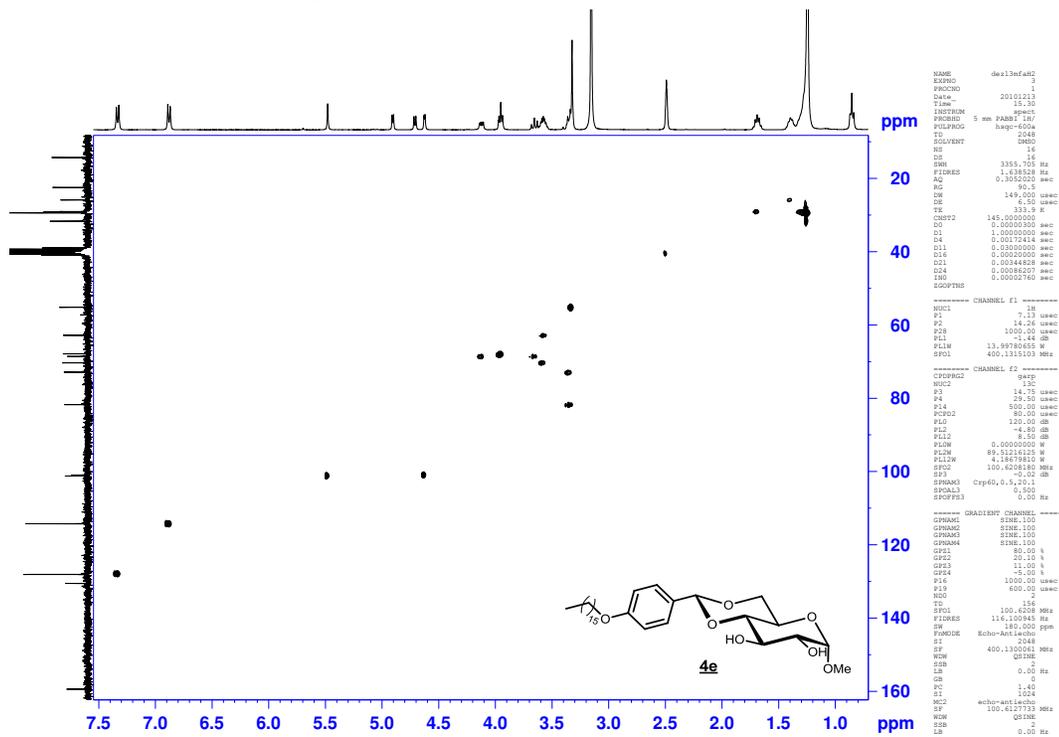
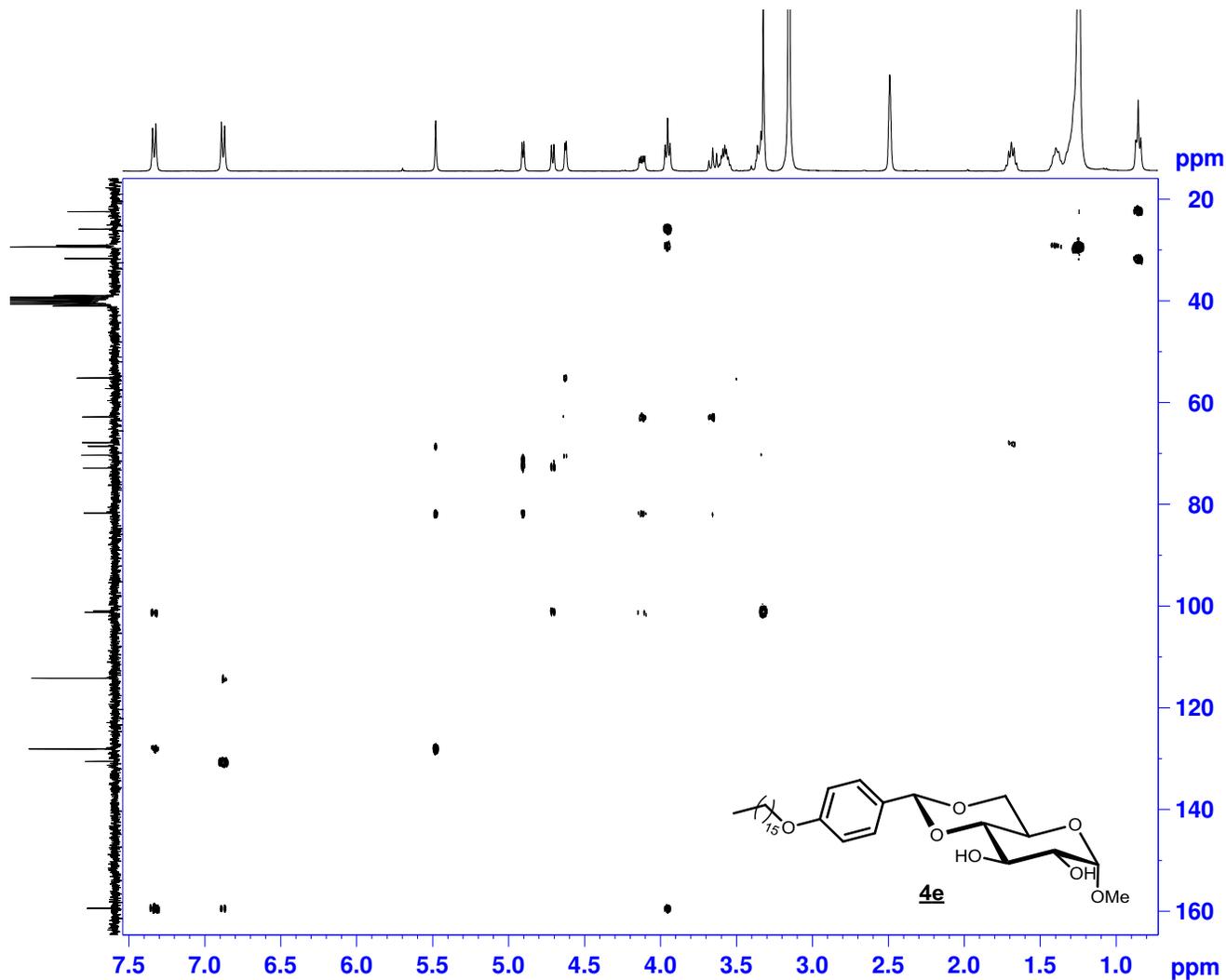


Figura 193. HSQC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 333,9 K, Bruker) do composto **4e**.

Marlon G16D dms0 dez13mfaH2 - HMBC

Figura 194. HMBC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 333,9 K, Bruker) do composto 4e.



```

NAME          dez13mfaH2
EXPNO         6
PROCNO        1
Date_         20101213
Time          16.42
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBI 1H/
PULPROG       hmbcgp1pndqf
TD            4096
SOLVENT       DMSO
NS            20
DS            16
SWH           3355.705 Hz
FIDRES        0.819264 Hz
AQ            0.6103540 sec
RG            90.5
DW            149.000 usec
DE            6.50 usec
TE            333.2 K
CNST2         160.0000000
CNST13        8.0000000
D0            0.00000300 sec
D1            1.00000000 sec
D2            0.00312500 sec
D6            0.06250000 sec
D16           0.00020000 sec
INO           0.00002760 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            7.13 usec
P2            14.26 usec
PL1           -1.44 dB
PL1W          13.99780655 W
SFO1          400.1315103 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2          13C
P3            14.75 usec
P2            -4.80 dB
PL2W          89.51216125 W
SFO2          100.6208180 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM1        SINE.100
GPNAM2        SINE.100
GPNAM3        SINE.100
GPZ1          50.00 %
GPZ2          30.00 %
GPZ3          40.10 %
P16           1000.00 usec
ND0           2
TD            106
SFO1          100.6208 MHz
FIDRES        170.865540 Hz
SW            180.000 ppm
F1MODE        QF
SI            2048
SF            400.1300143 MHz
WDW           SINE
SSB           0 Hz
LB            0
GB            0
PC            1.40
SI            1024
MC2           QF
SF            100.6127607 MHz
WDW           SINE
SSB           0 Hz
LB            0.00 Hz
GB            0
    
```

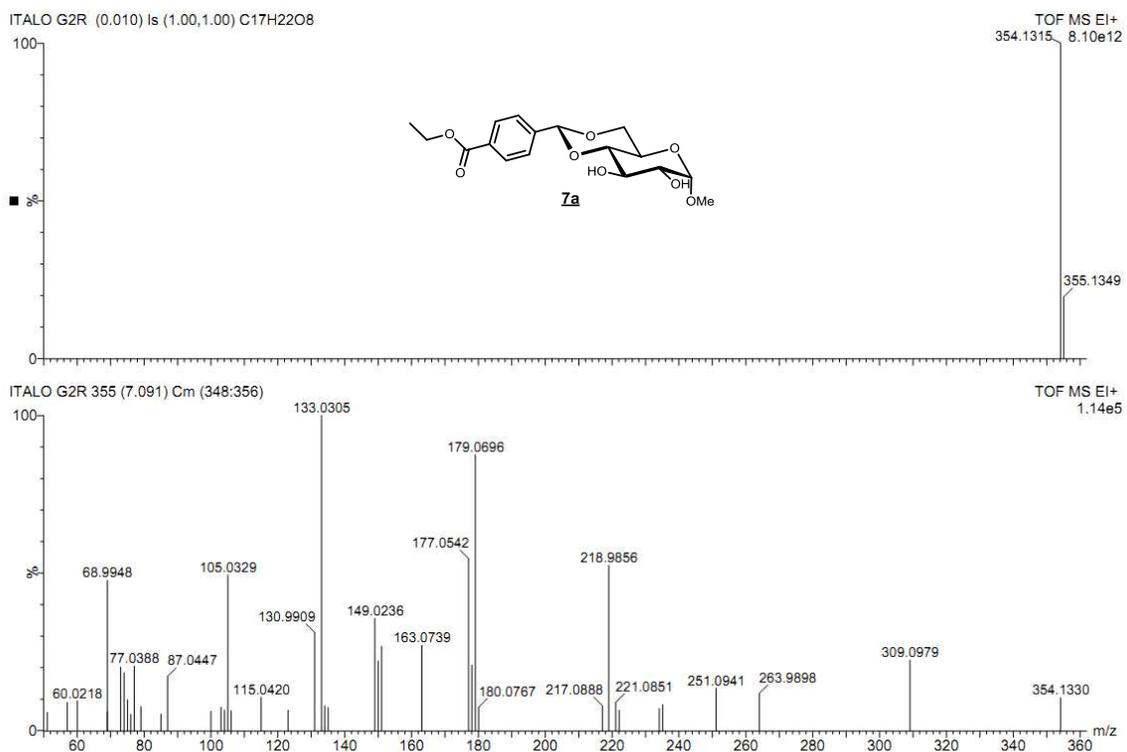


Figura 195. TOF-MS do composto **7a**.

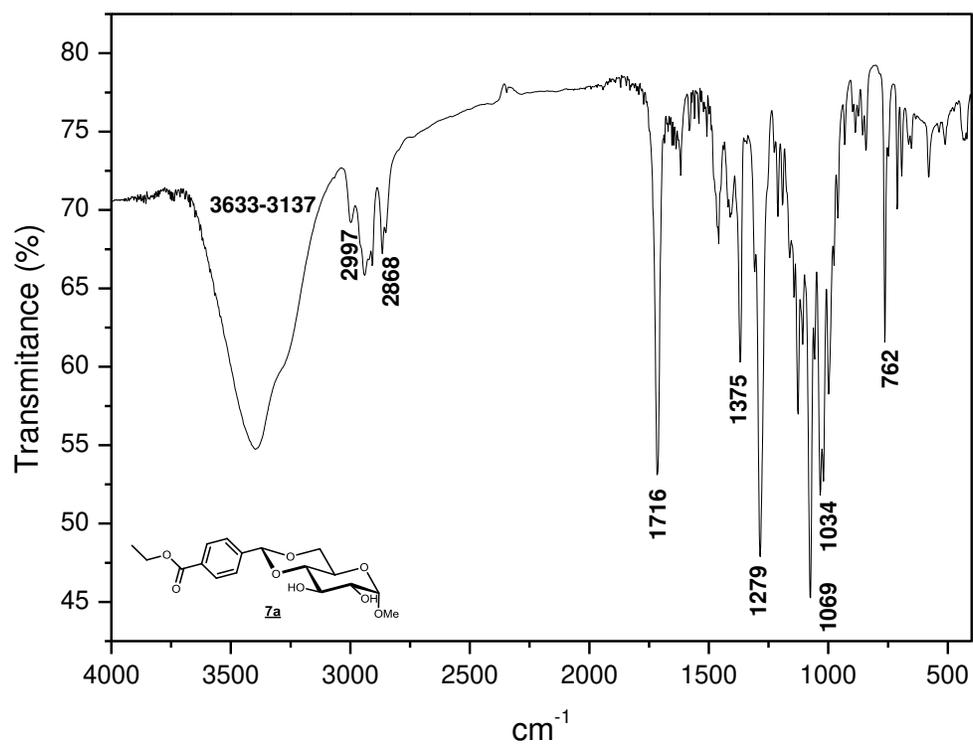
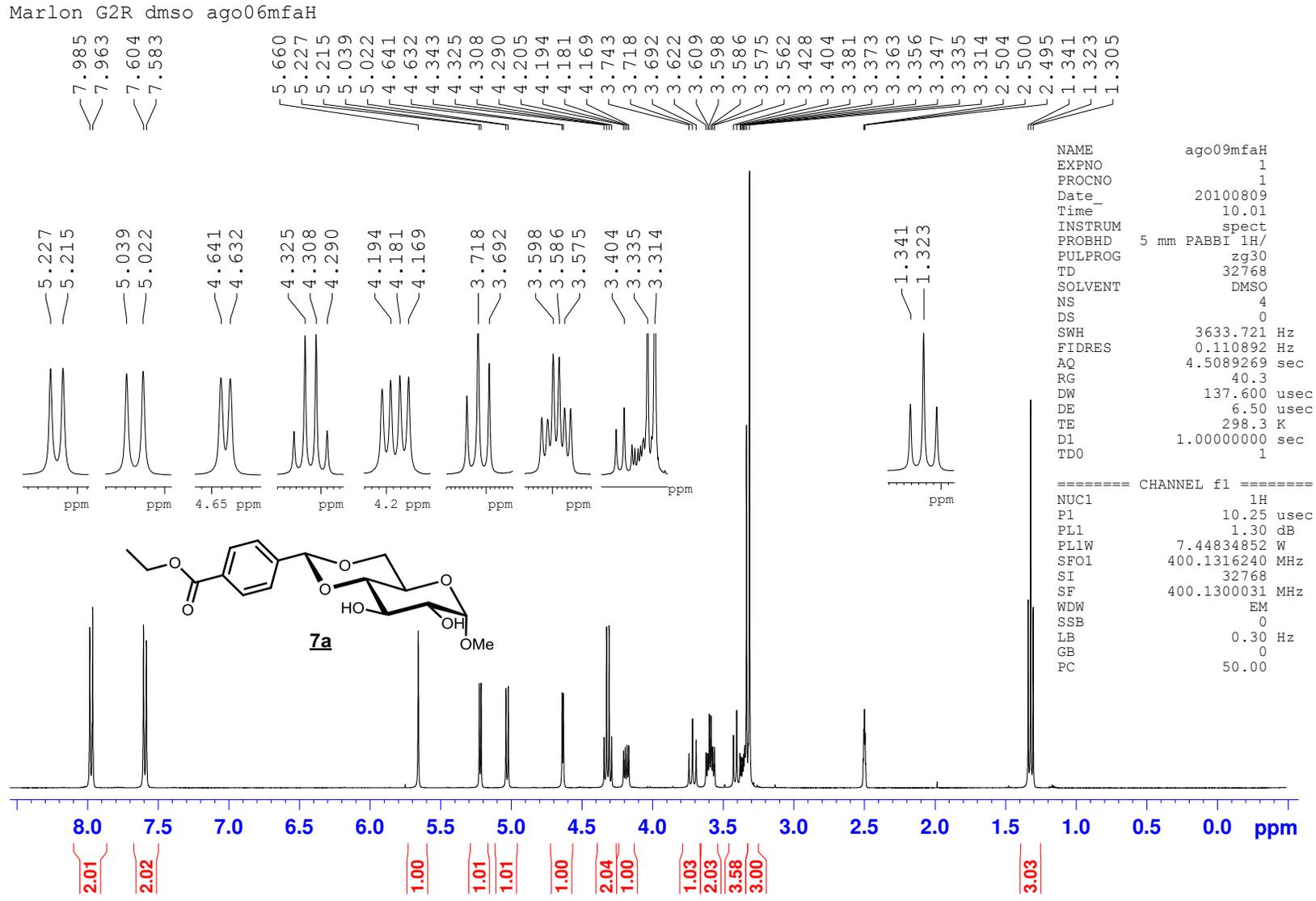
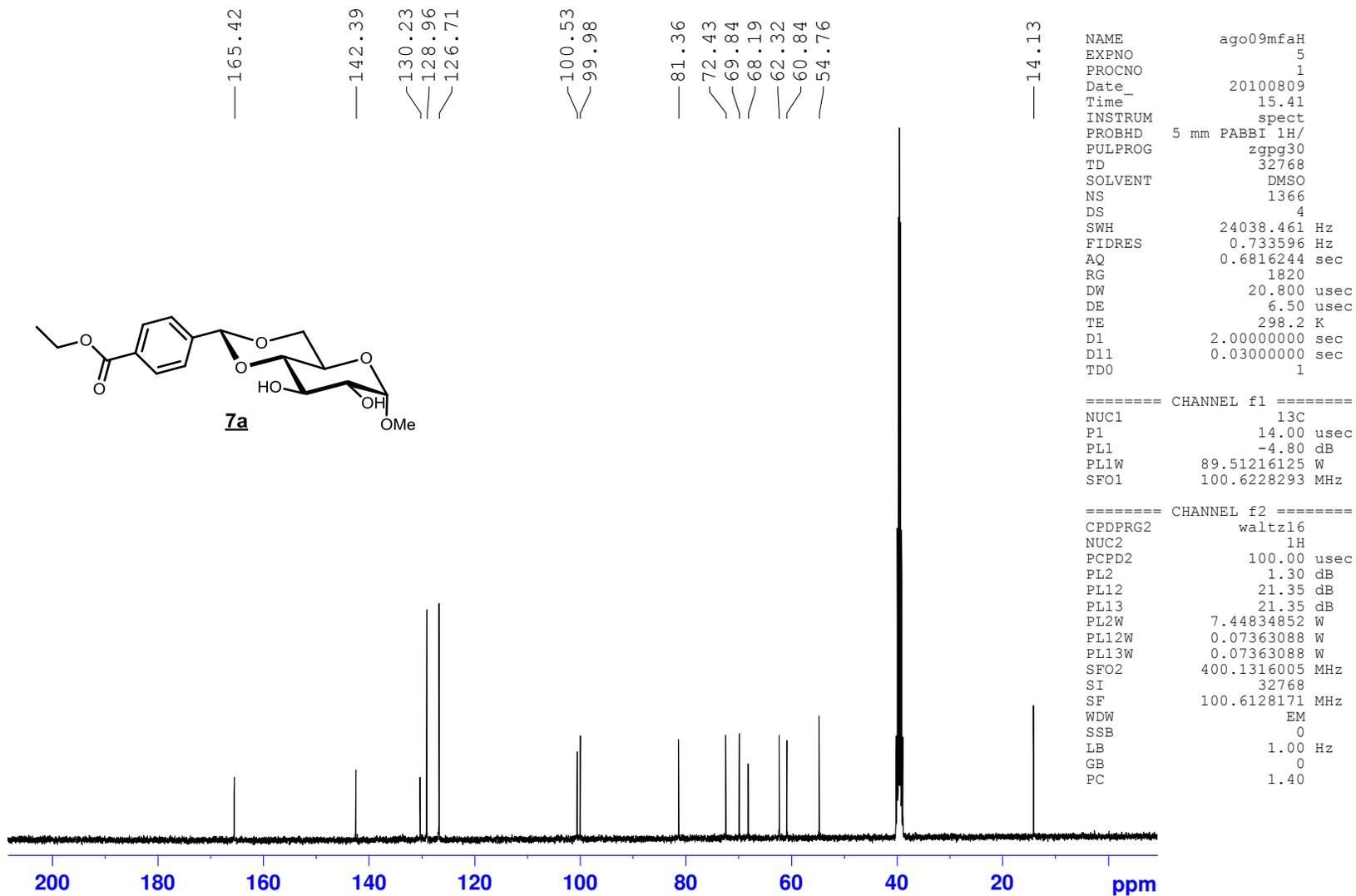


Figura 196. IV-TF (KBr) do composto **7a**.

Figura 197. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **7a**.

Marlon G2R dms0 ago06mfaC

Figura 198. RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **7a**.



Marlon G2R dms0 ago06mfaCOSY

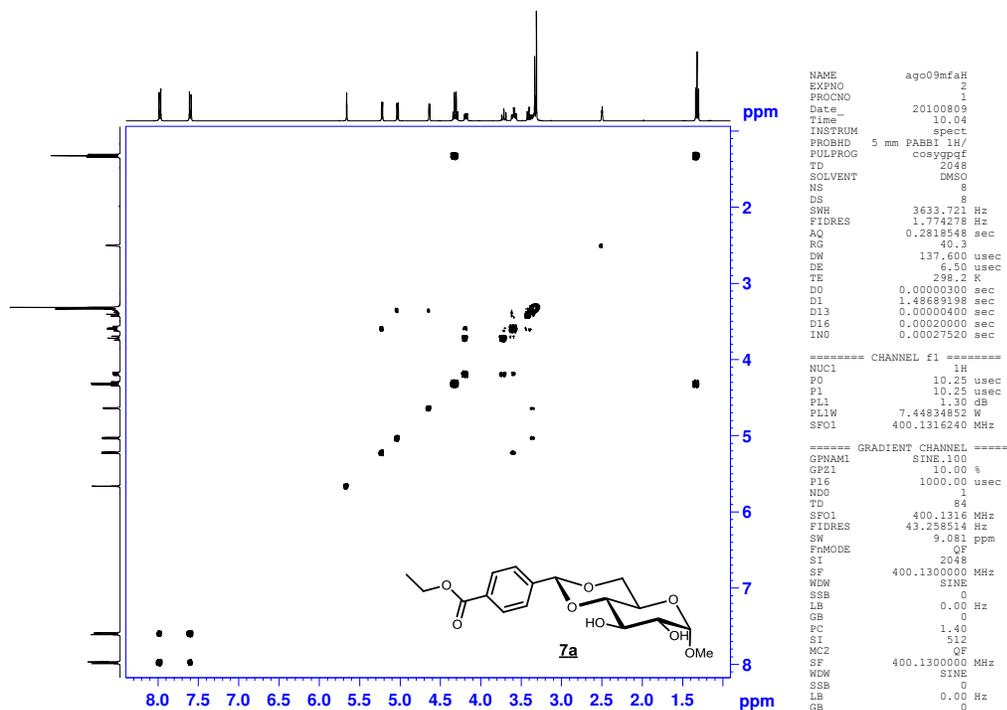


Figura 199. COSY (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **7a**.

Marlon G2R dms0 ago06mfaHSQC

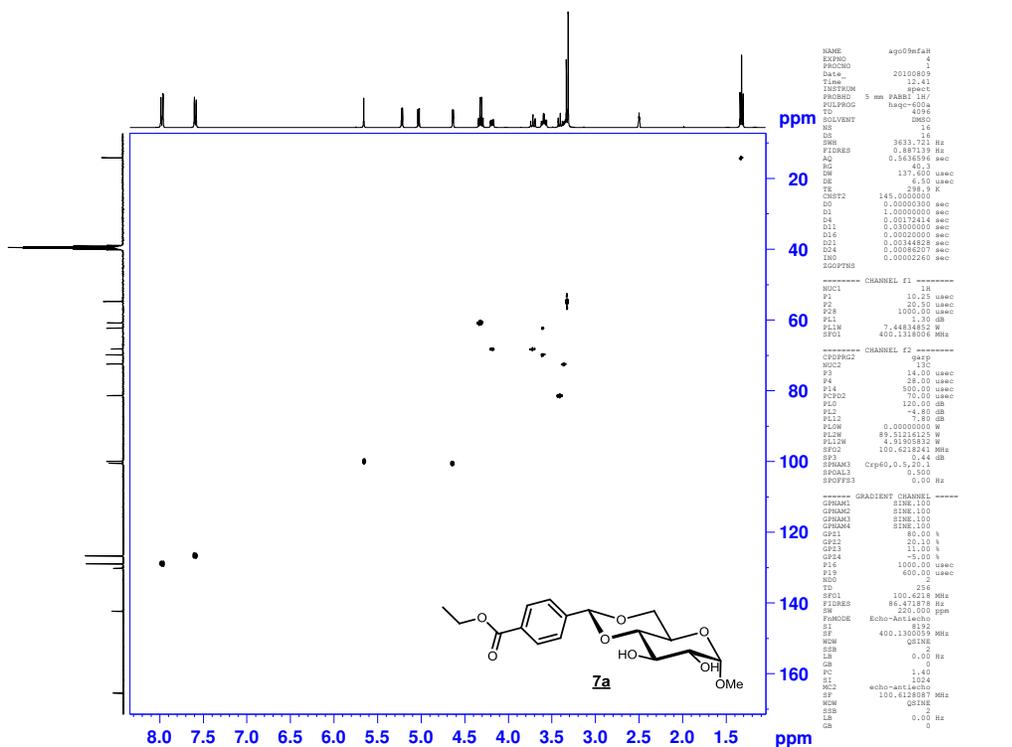
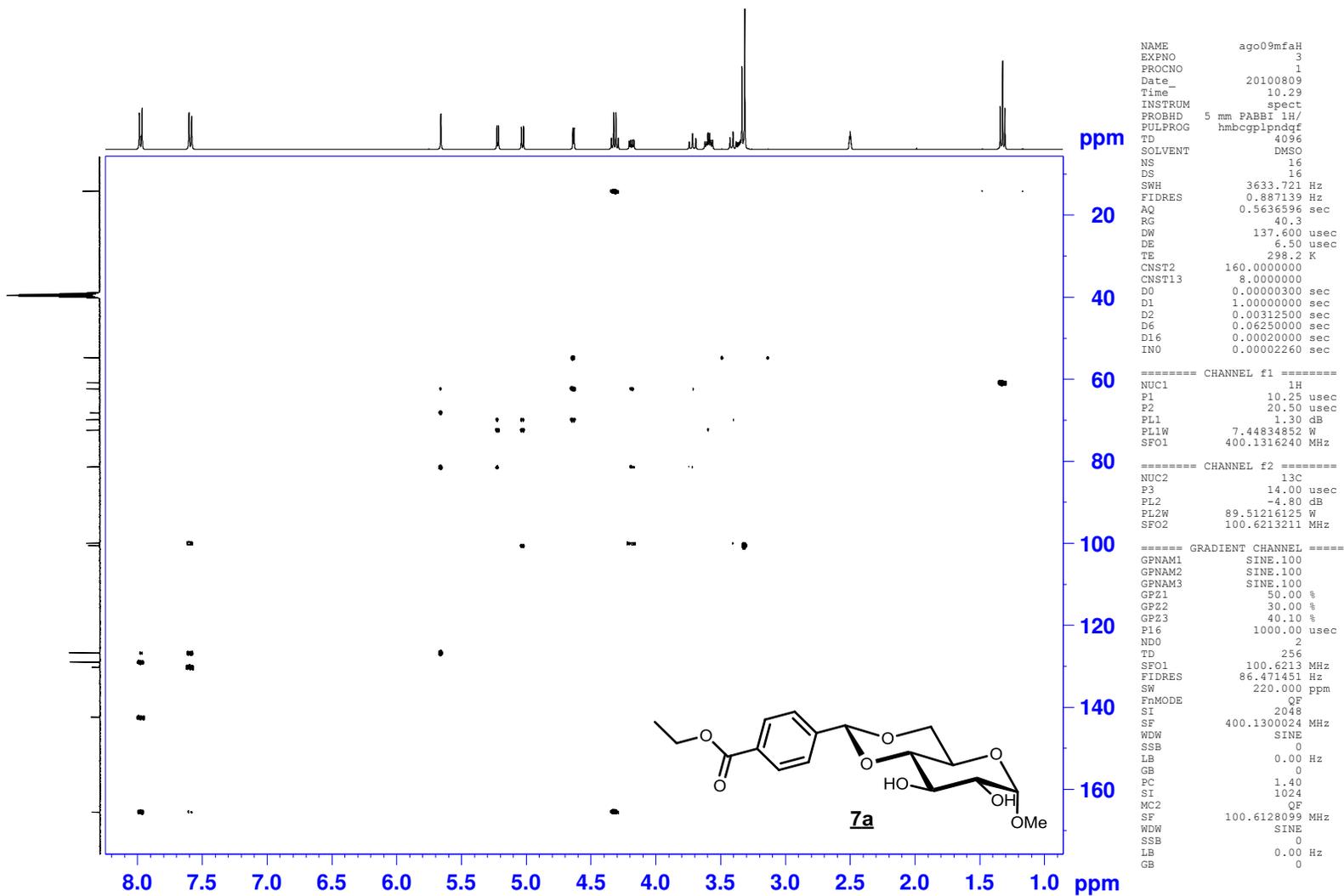


Figura 200. HSQC (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **7a**.

Marlon G2R dms0 ago06mfaHMBC

Figura 201. HMBC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,3 K, Bruker) do composto **7a**.

209



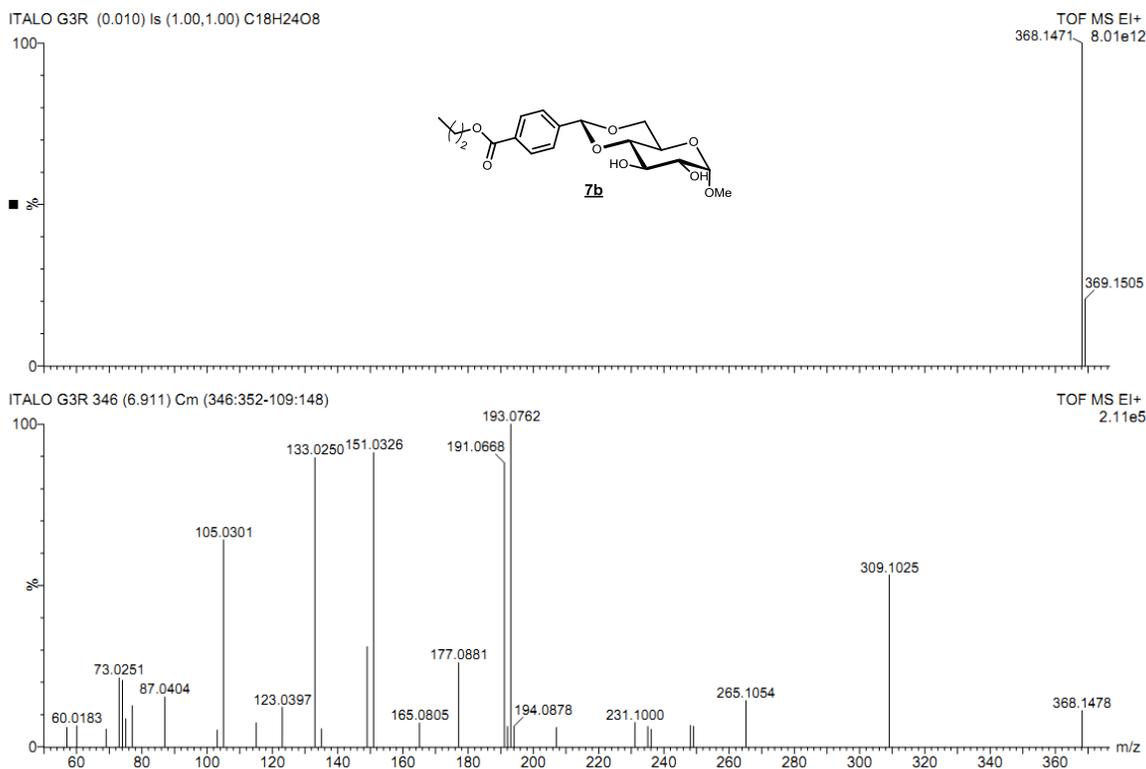


Figura 202. TOF-MS do composto **7b**.

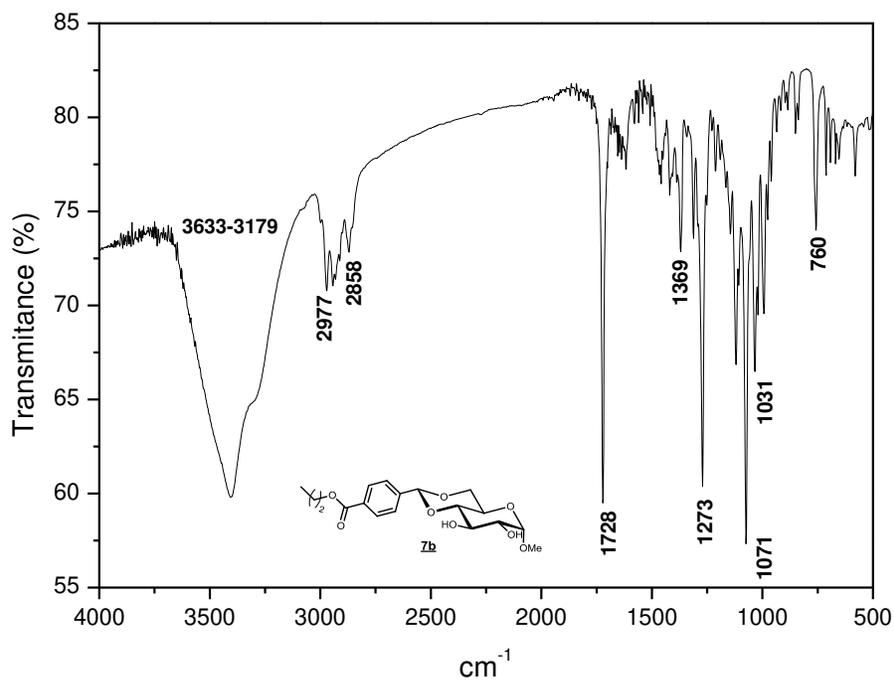
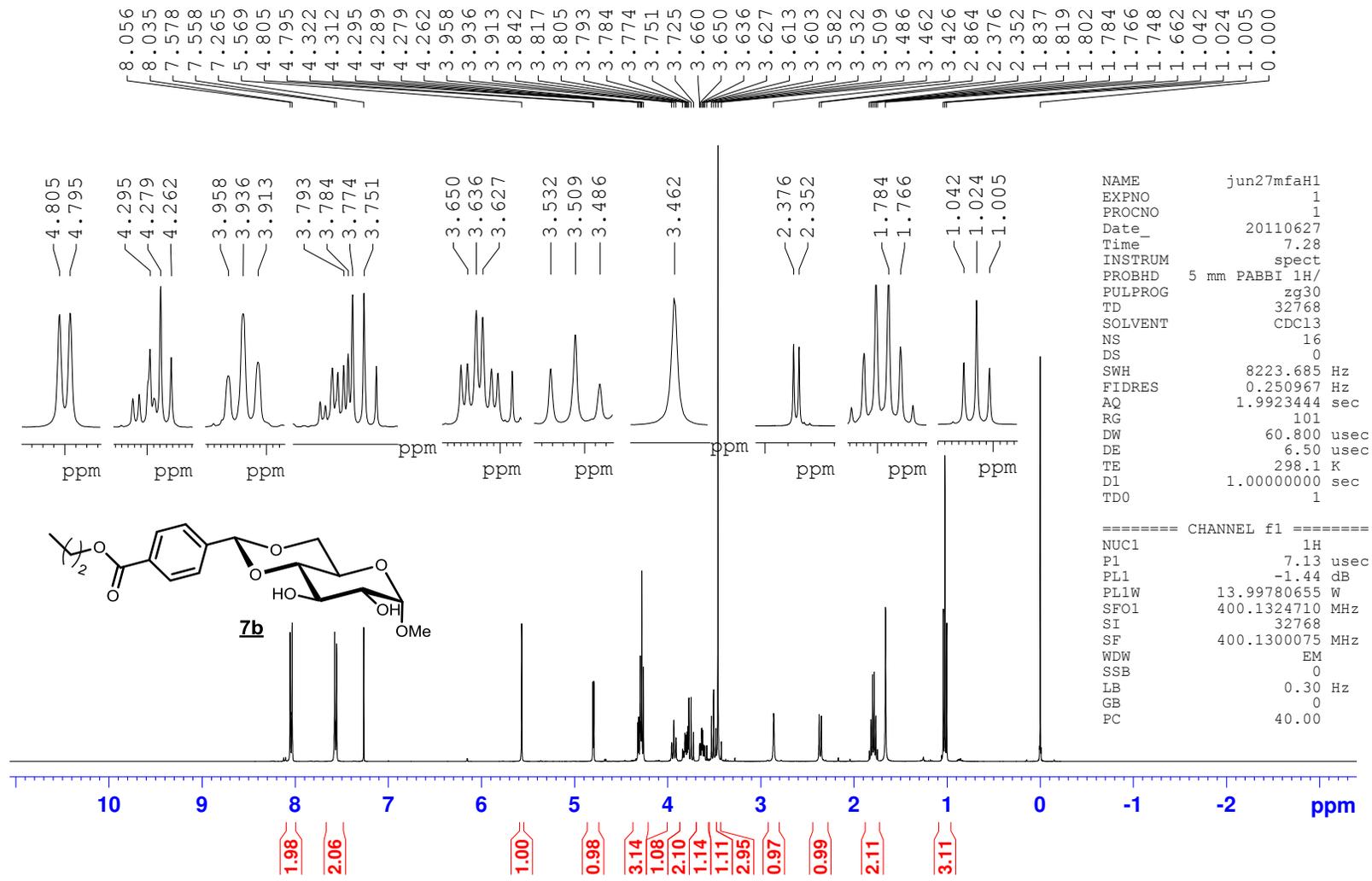


Figura 203. IV-TF (KBr) do composto **7b**.

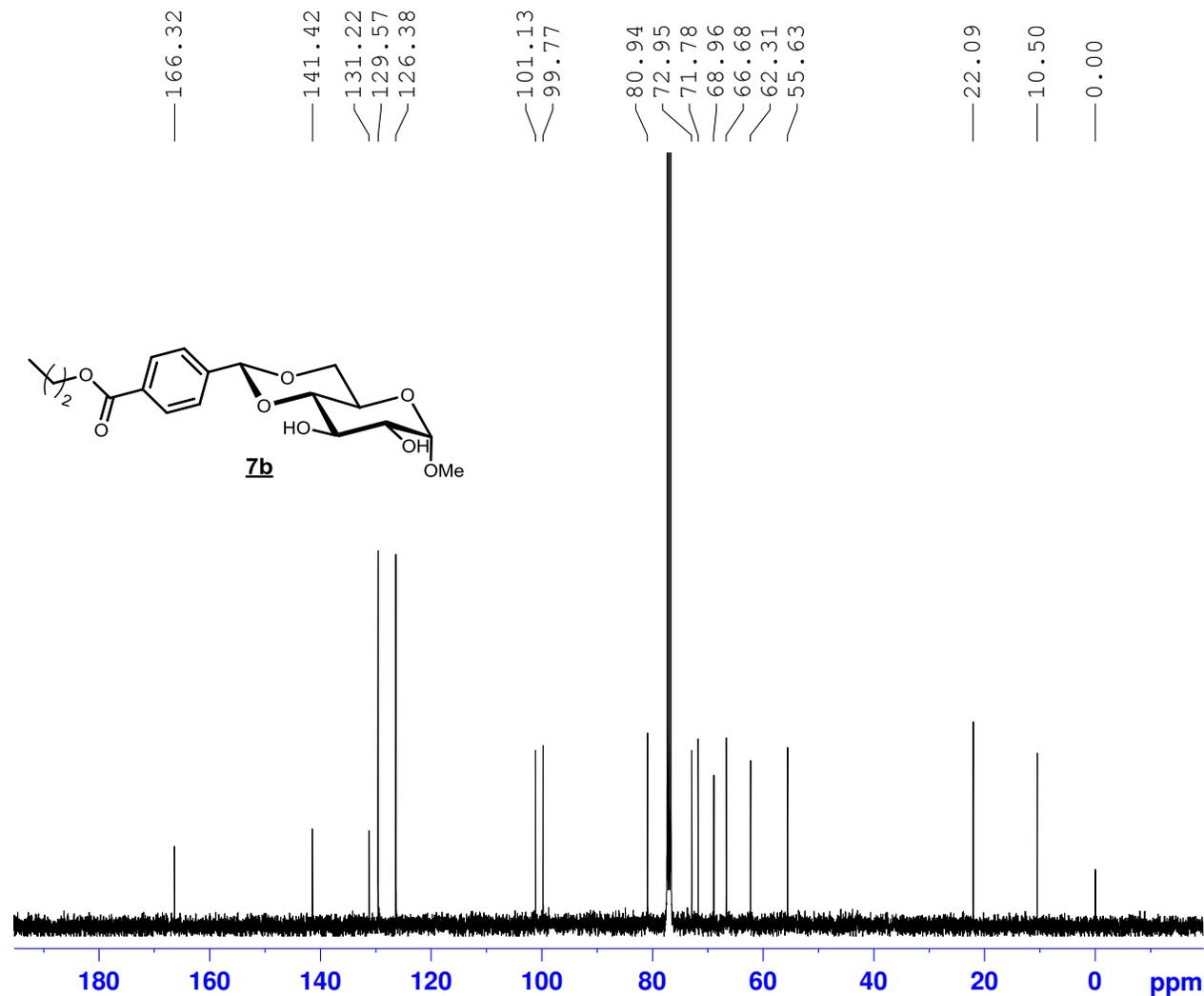
Marlon - G3R - CDCl3/ Avance 400MHz - jun27mfaH1 - 1H

Figura 204. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **7b**.



Marlon - G3R - CDCl3/ Avance 400MHz - jun27mfaH1 - 13C

Figura 205. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **7b**.



```
NAME jun27mfaH1
EXPNO 2
PROCNO 1
Date_ 20110627
Time 7.42
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBI 1H/
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 1092
DS 4
SWH 24038.461 Hz
FIDRES 0.733596 Hz
AQ 0.6816244 sec
RG 203
DW 20.800 usec
DE 6.50 usec
TE 298.4 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 14.75 usec
PL1 -4.80 dB
PL1W 89.51216125 W
SFO1 100.6228293 MHz
```

```
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 75.00 usec
PL2 -1.44 dB
PL12 19.00 dB
PL13 23.00 dB
PL2W 13.99780655 W
PL12W 0.12649110 W
PL13W 0.05035702 W
SFO2 400.1316005 MHz
SI 32768
SF 100.6127681 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 0.50
```

Marlon - G3R - CDCl3/ Avance 400MHz - jun27mfaH1 - COSY

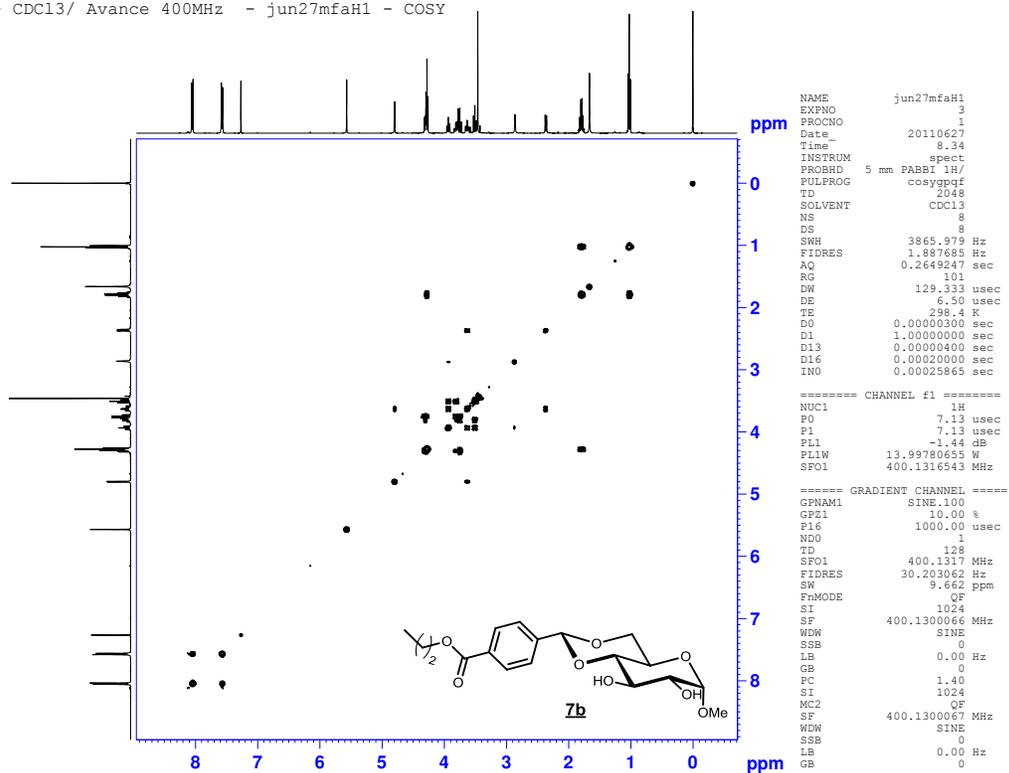


Figura 206. COSY (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **7b**.

Marlon - G3R - CDCl3/ Avance 400MHz - jun27mfaH1 - HSQC

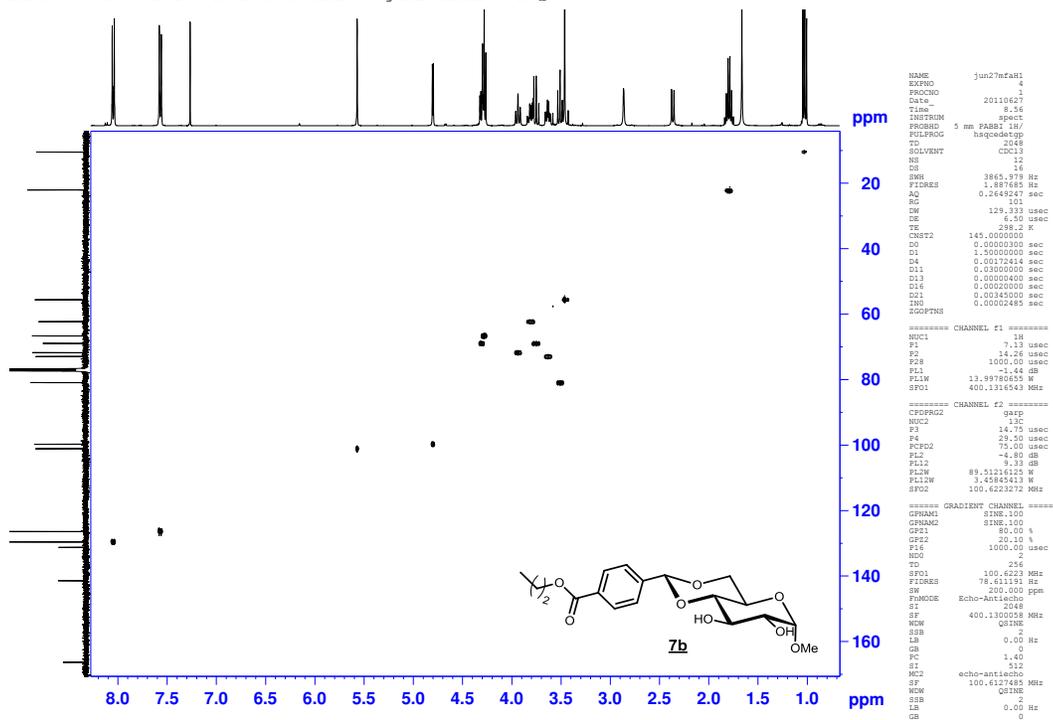
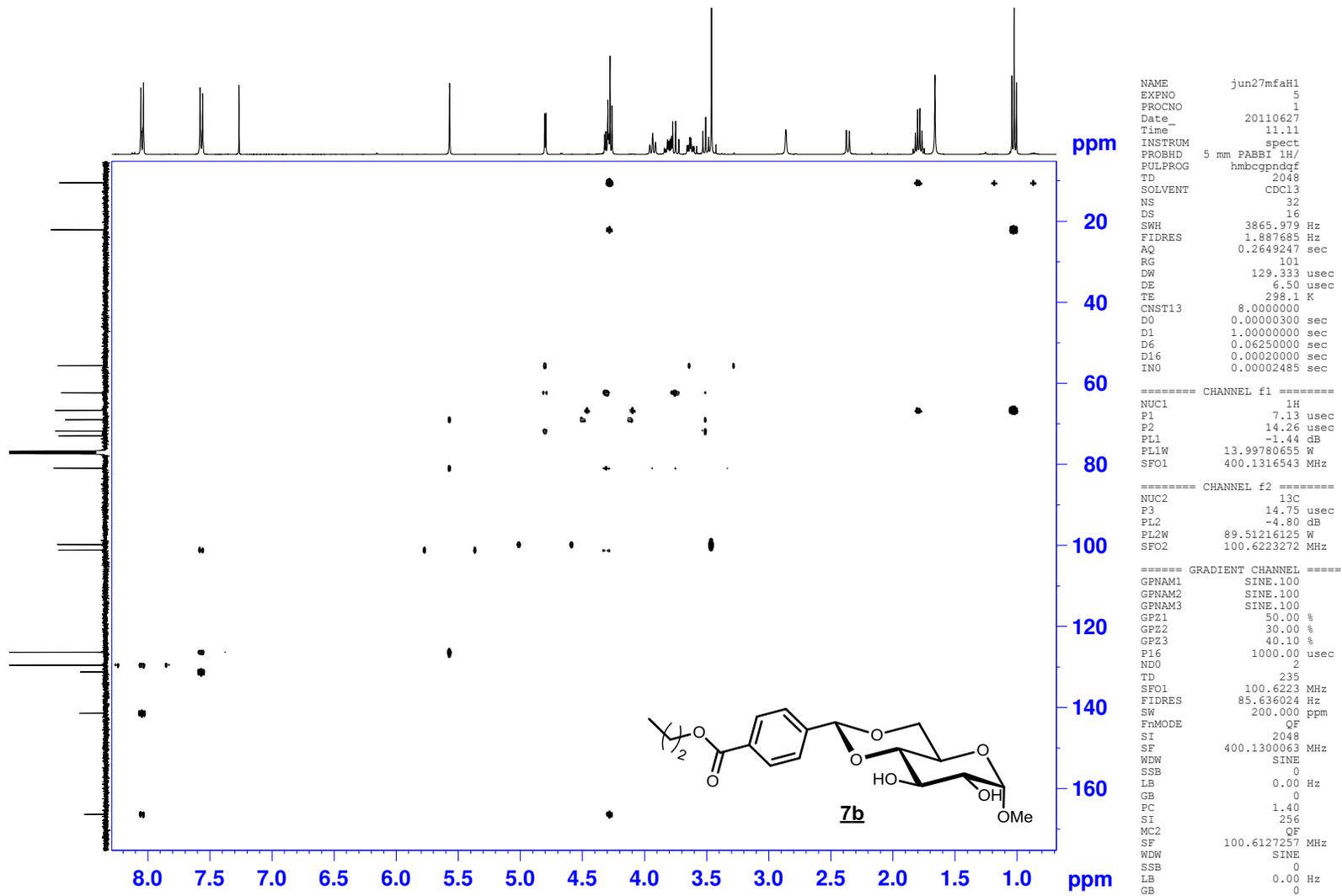


Figura 207. HSQC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **7b**.

Marlon - G3R - CDCl₃/ Avance 400MHz - jun27mfaH1 - HMBC

Figura 208. HMBC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298, 1 K, Bruker) do composto **7b**.



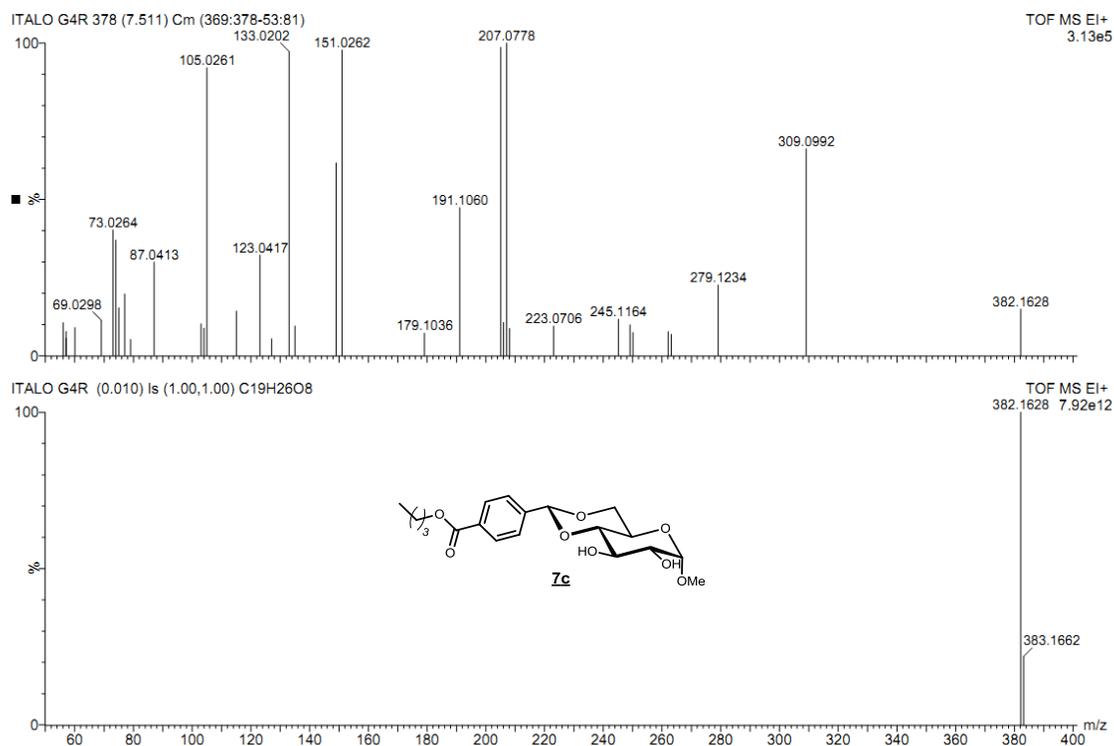


Figura 209. TOF-MS do composto **7c**.

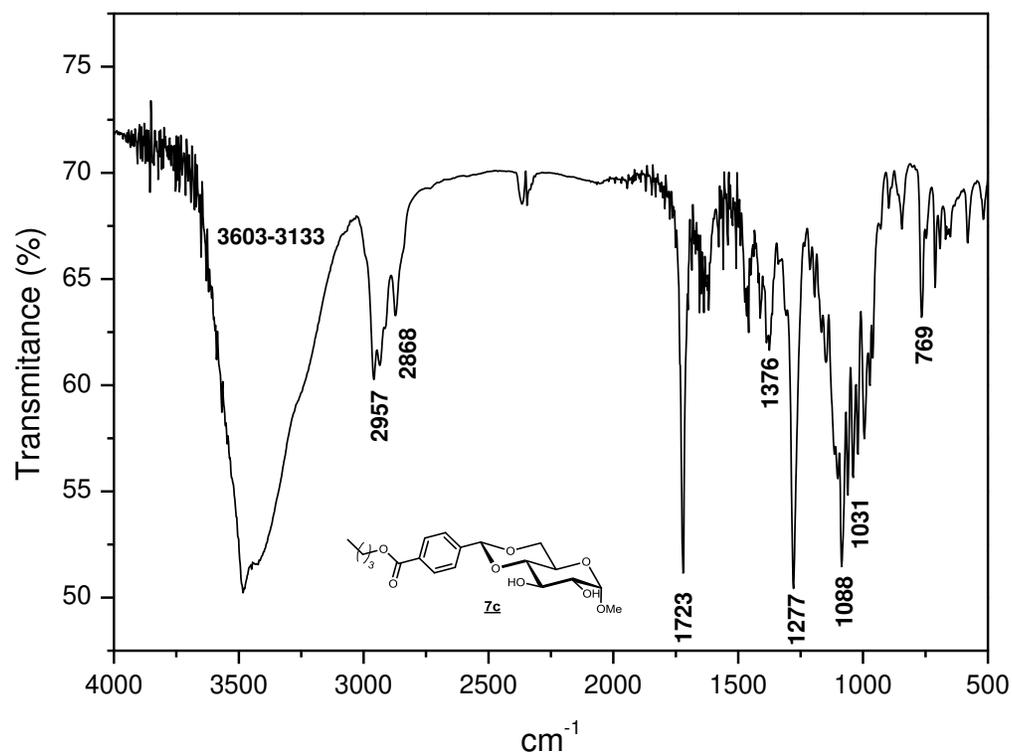
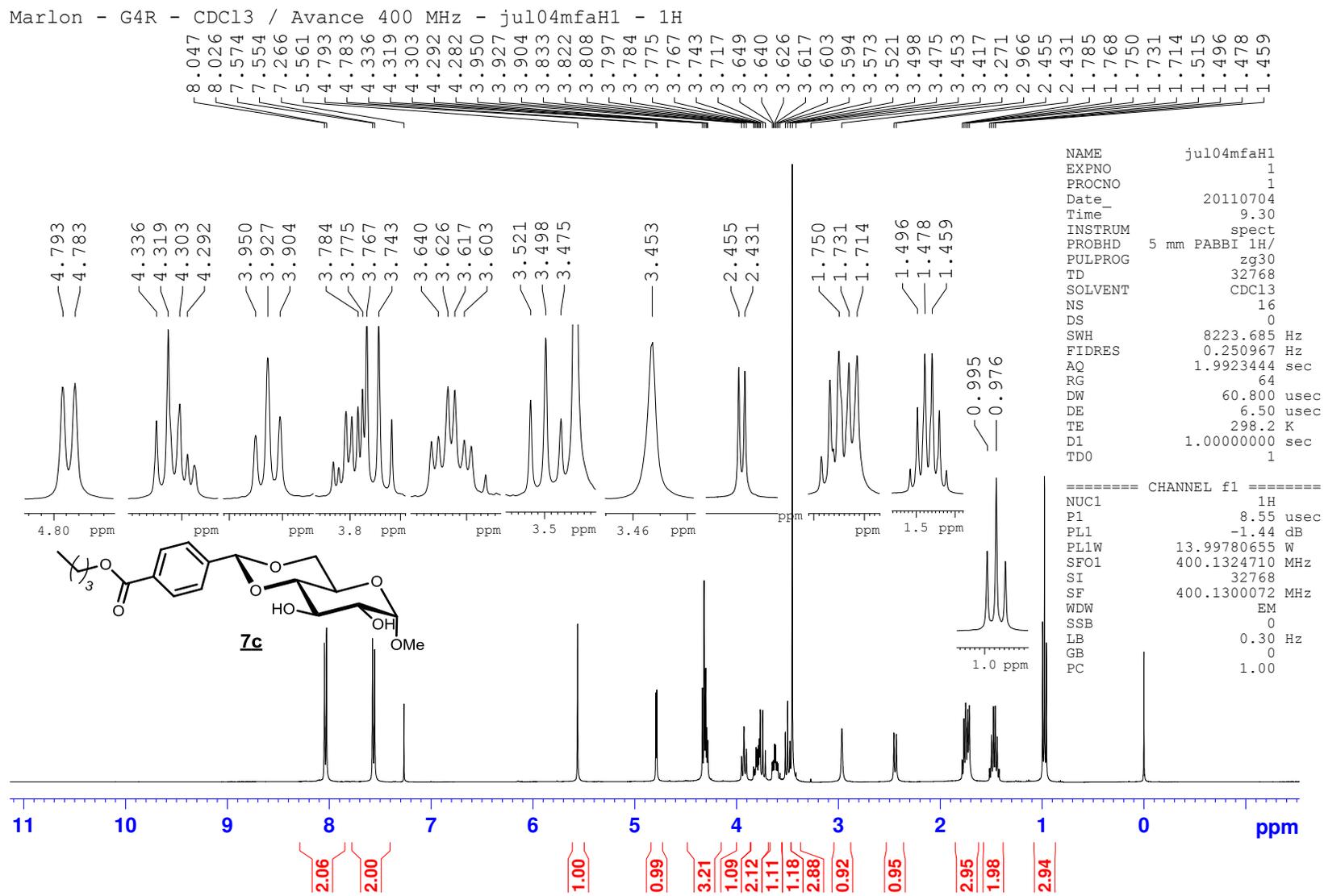


Figura 210. IV-TF (KBr) do composto **7c**.

Figura 211. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7c**.

Marlon - G4R - CDCl3 / Avance 400 MHz - jul04mfaH1 - 13C

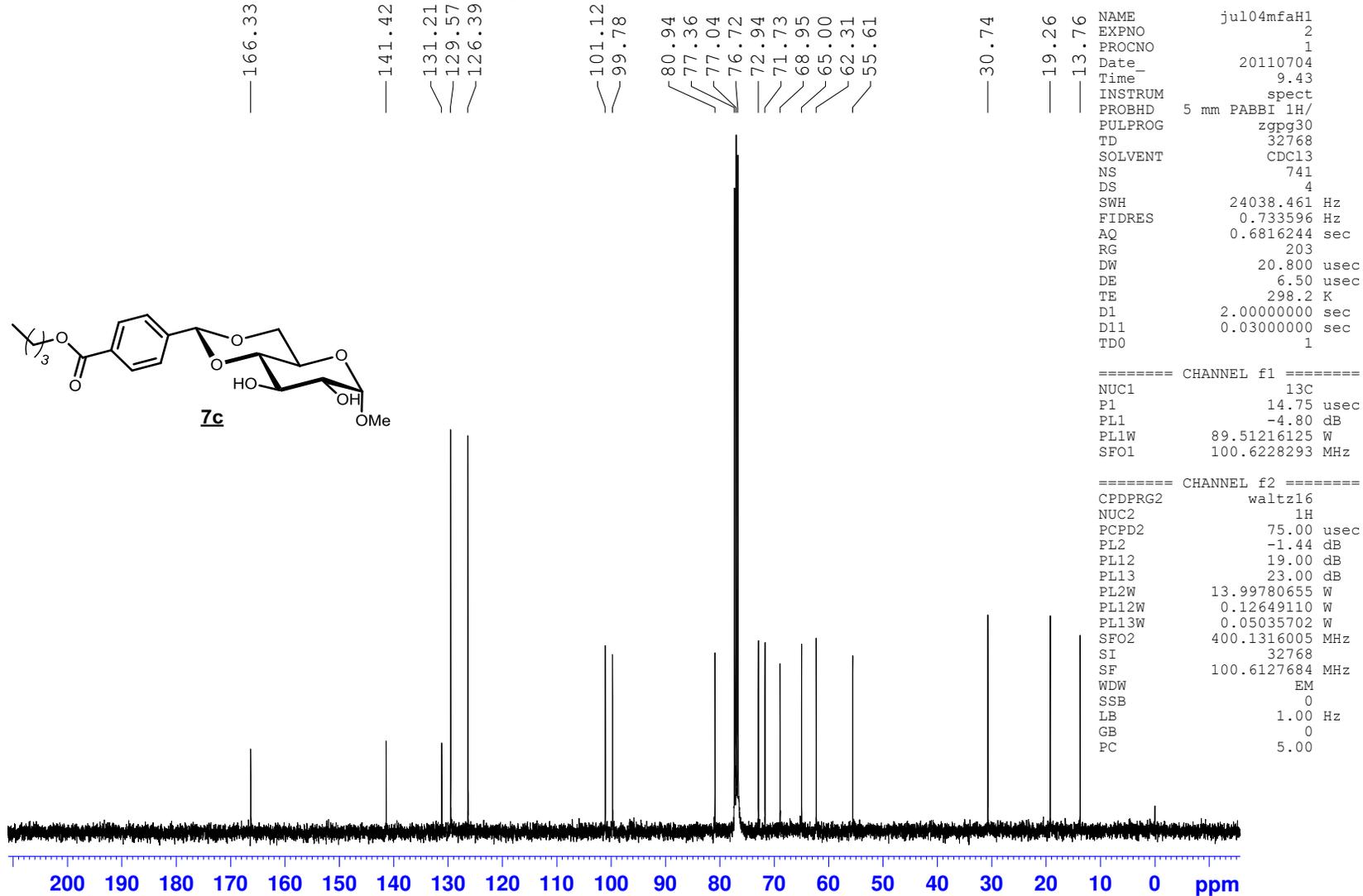


Figura 212. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7c**.

Marlon - G4R - CDCl3 / Avance 400 MHz - jul04mfaH1 - COSY

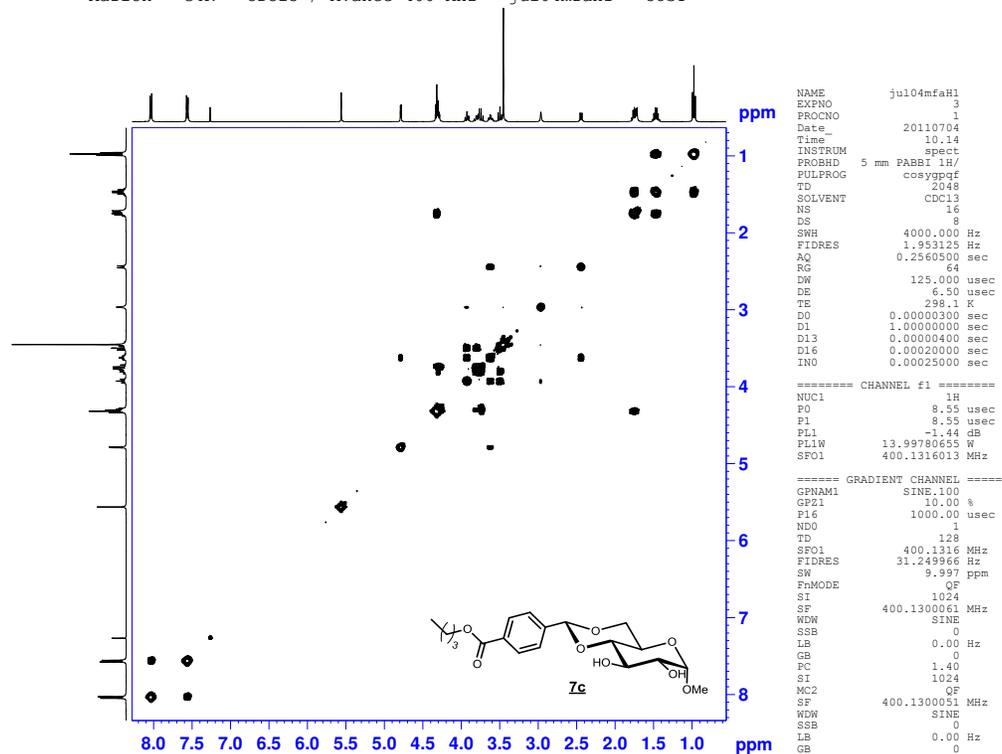


Figura 213. COSY (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7c**.

Marlon - G4R - CDCl3 / Avance 400 MHz - jul04mfaH1 - HSQC

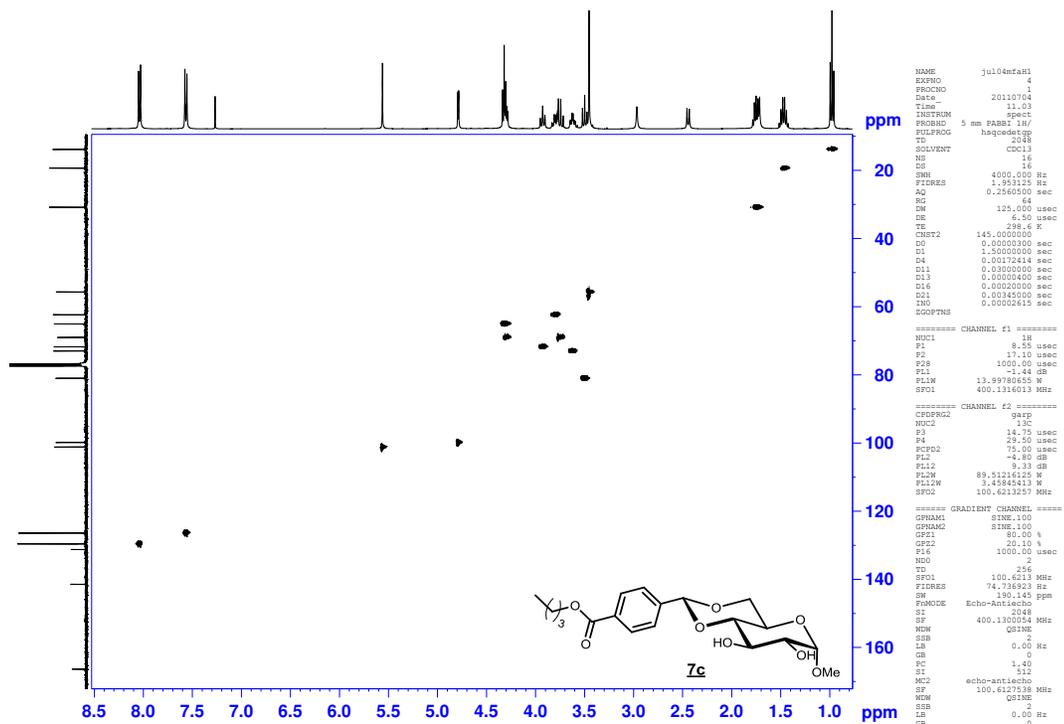
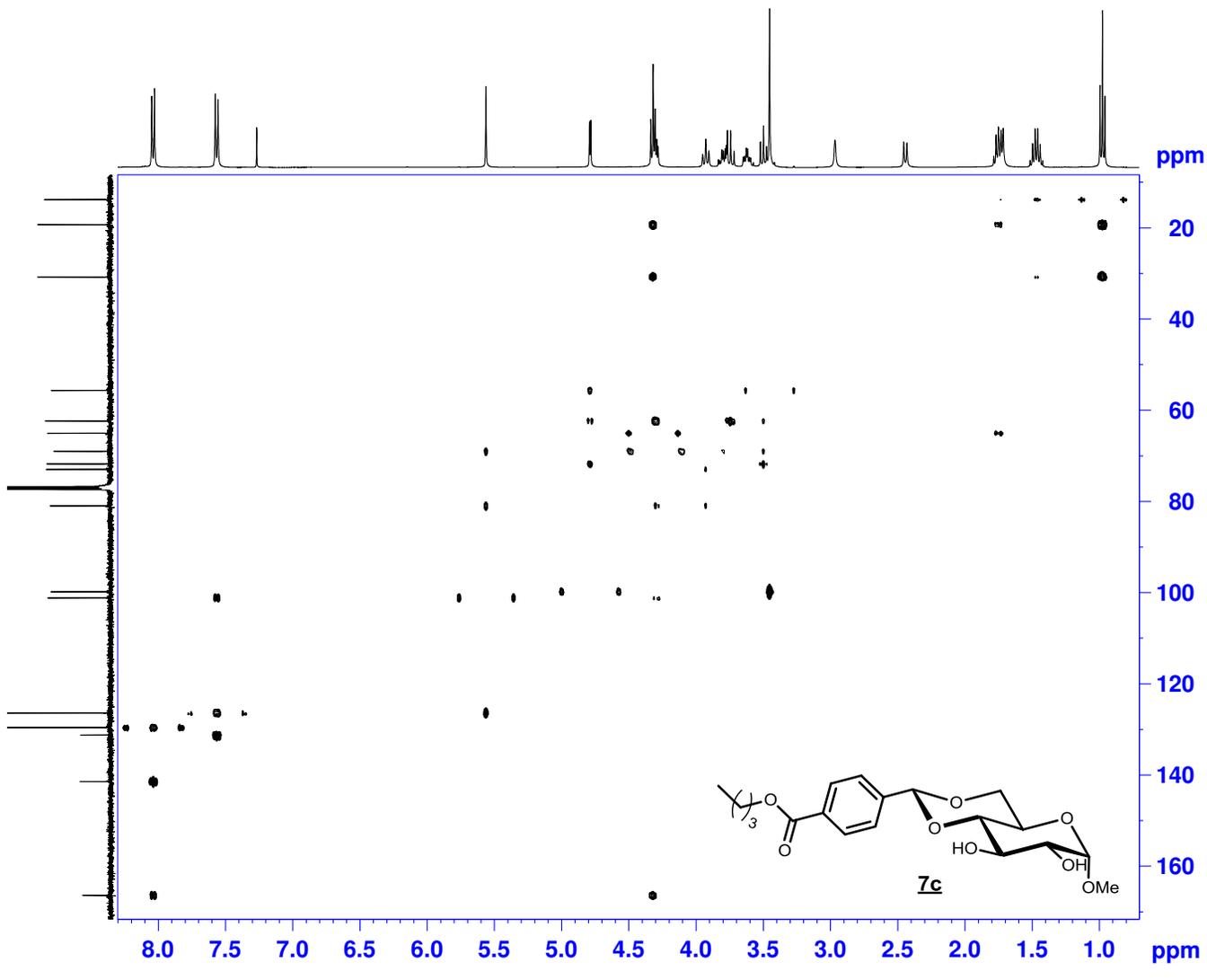


Figura 214. HSQC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7c**.

Marlon - G4R - CDCl3 / Avance 400 MHz - jul04mfaH1 - HMBC

Figura 215. HMBC (400 MHz, CDCl₃, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **Zc**.



```
NAME          jul04mfaH1
EXPNO         5
PROCNO        1
Date_         20110704
Time_         13.05
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm FABBI 1H/
PULPROG       hmbcgpndqf
TD            2048
SOLVENT       CDCl3
NS            32
DS            16
SWH           4000.000 Hz
FIDRES        1.953125 Hz
AQ            0.2560500 sec
RG            64
DW            125.000 usec
DE            6.50 usec
TE            299.3 K
CNST13        8.0000000
D0            0.00000300 sec
D1            1.00000000 sec
D6            0.06250000 sec
D16           0.00020000 sec
IN0           0.00002615 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            8.55 usec
P2            17.10 usec
PL1           -1.44 dB
PL1W          13.99780655 W
SFO1          400.1316013 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2          13C
P3            14.75 usec
P2            -4.80 dB
PL2W          89.51216125 W
SFO2          100.6213257 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM1        SINE.100
GPNAM2        SINE.100
GPNAM3        SINE.100
GPZ1          50.00 %
GPZ2          30.00 %
GPZ3          40.10 %
P16           1000.00 usec
ND0           2
TD            191
SFO1          100.6213 MHz
FIDRES        100.170952 Hz
SW            190.145 ppm
FrMODE        QF
SI            2048
SF            400.1300062 MHz
WDW           SINE
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
PC            1.40
SI            256
MC2           QF
SF            100.6127290 MHz
WDW           SINE
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
```

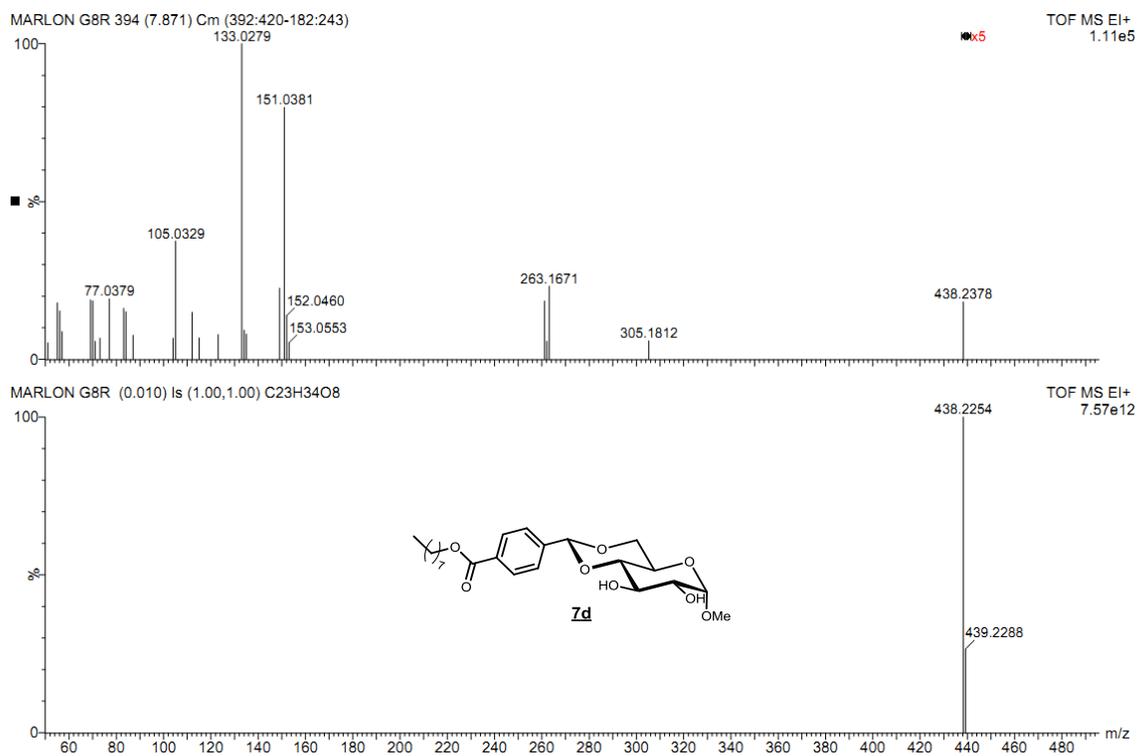


Figura 216. TOF-MS do composto **7d**.

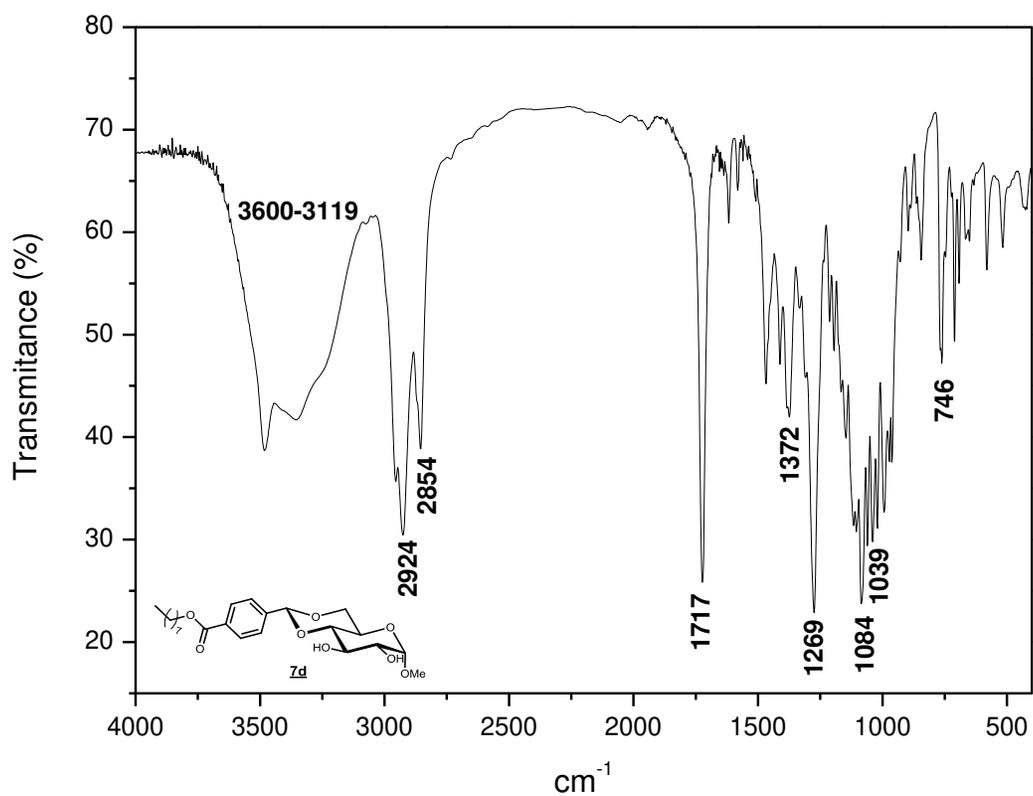
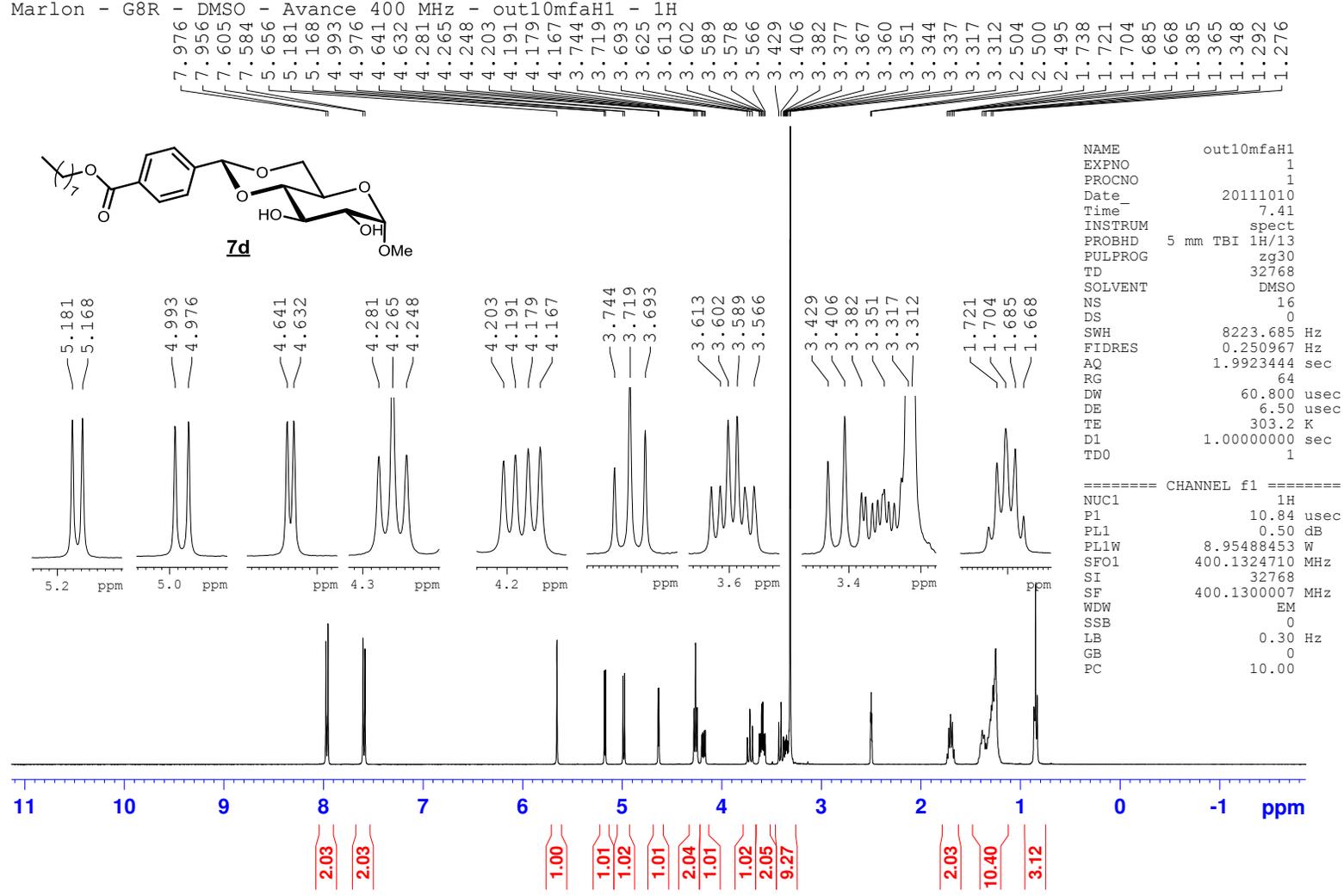


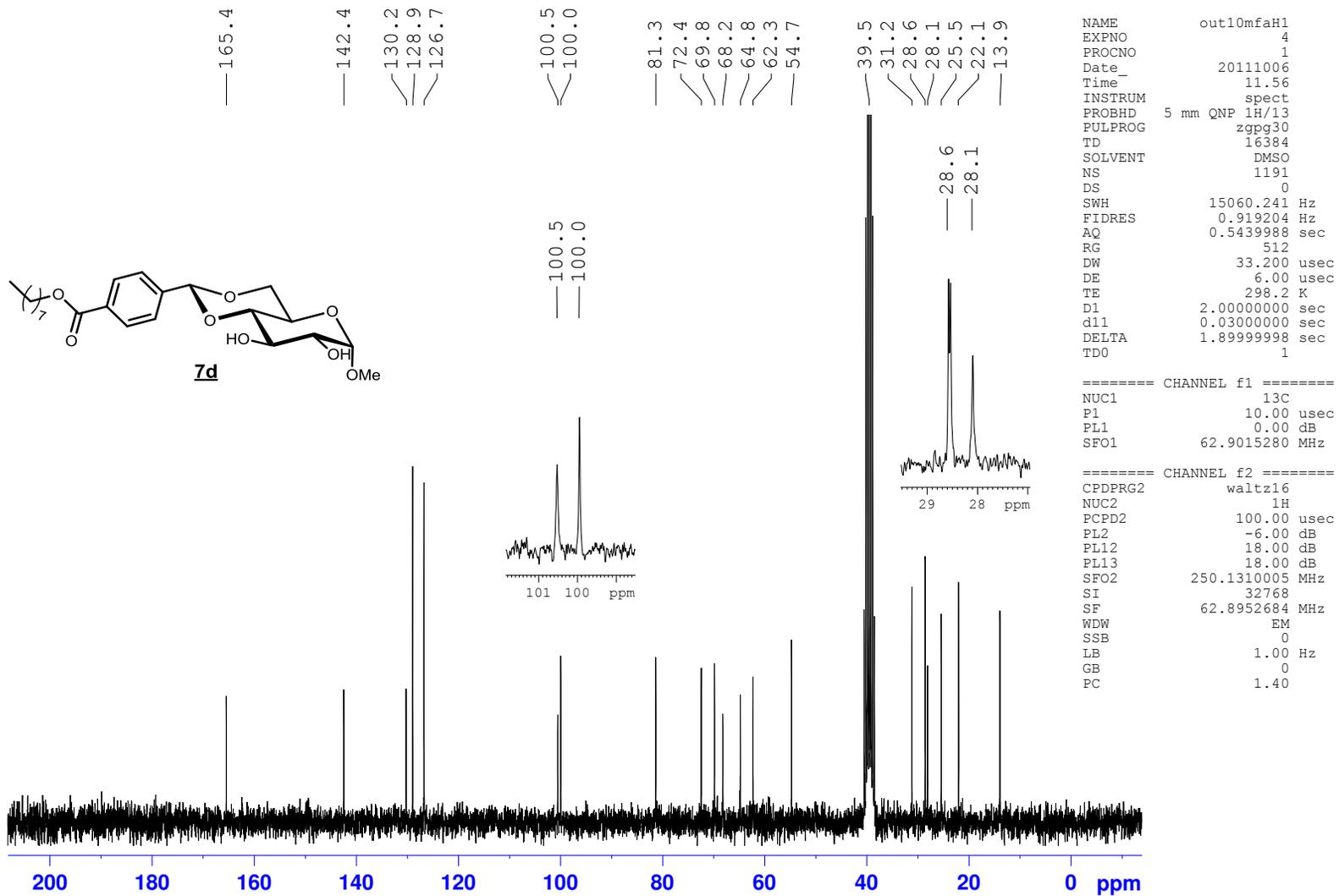
Figura 217. IV-TF (KBr) do composto **7d**.

Figura 218. RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **Zd**.



G8R out06mfaC1 DMSO 250 2011 bruker250

Figura 219. RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7d**.



Marlon - G8R - DMSO - Avance 400 MHz - out10mfaH1 - COSY

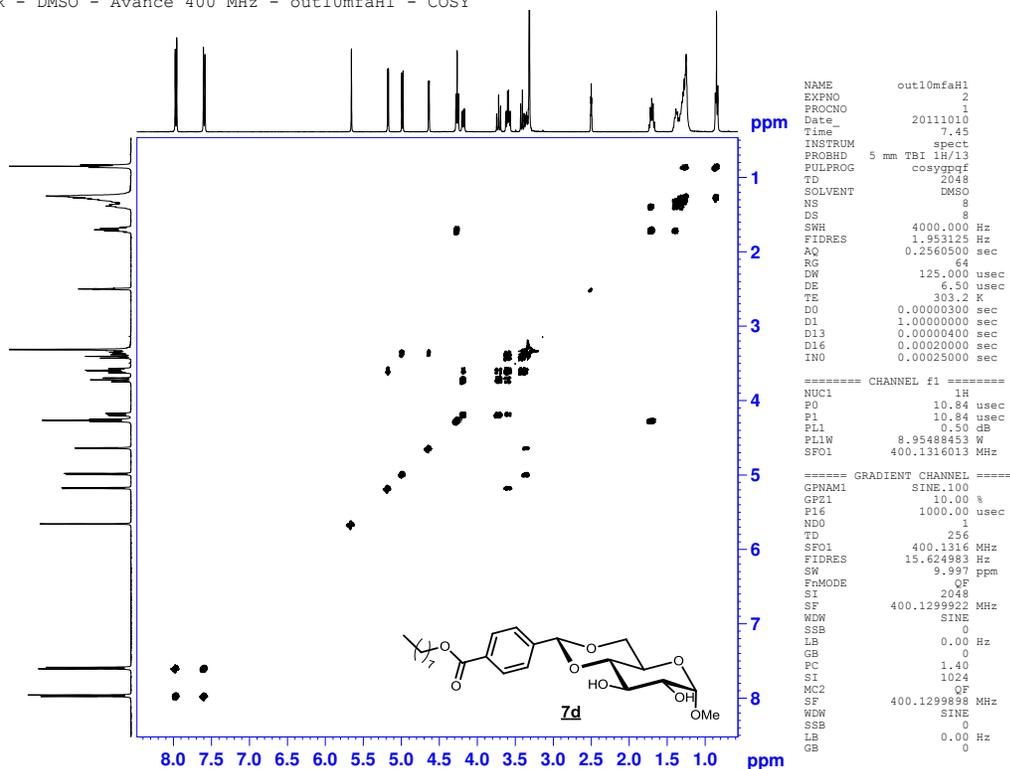


Figura 220. COSY (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7d**.

Marlon - G8R - DMSO - Avance 400 MHz - out10mfaH1 - HSQC

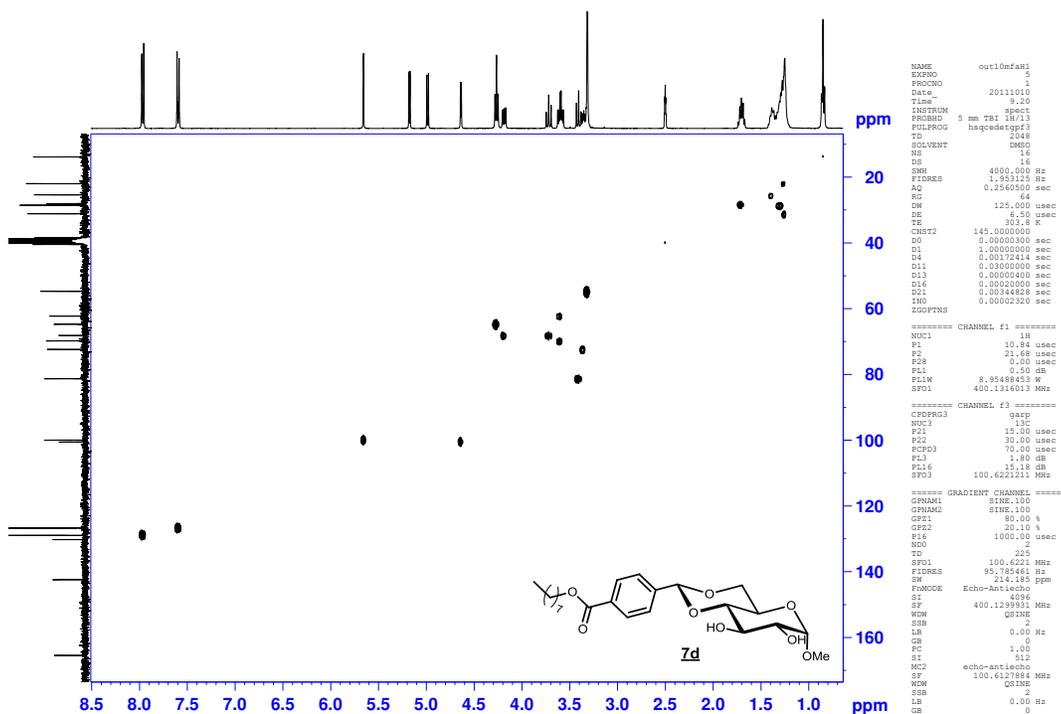
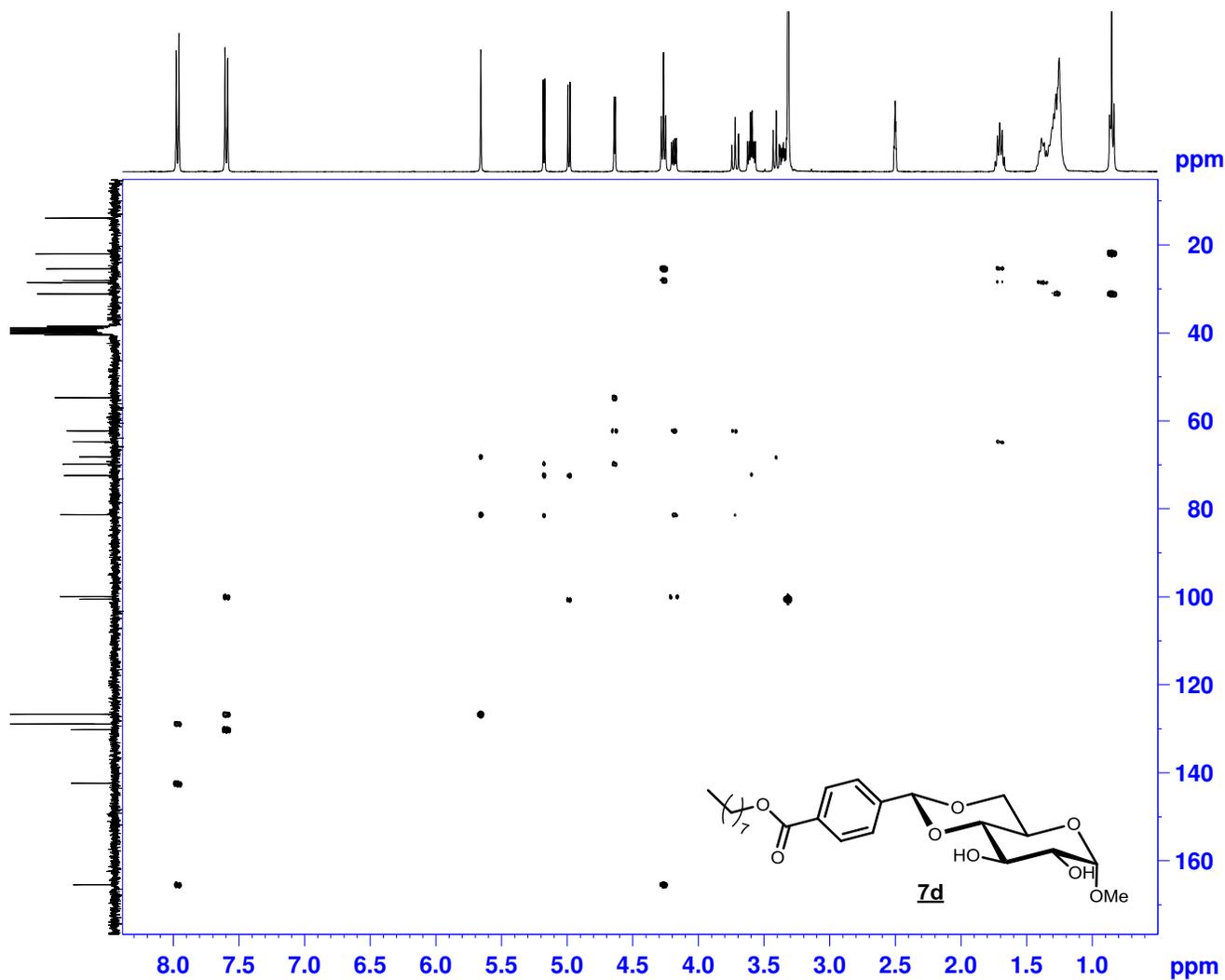


Figura 221. HSQC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **7d**.

Marlon - G8R - DMSO - Avance 400 MHz - out10mfaH1 - HMBC

Figura 222. HMBC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto 7d.



```
NAME out10mfaH1
EXPNO 3
PROCNO 1
Date_ 20111010
Time 10.39
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG hmbcf3gplprndf
TD 2048
SOLVENT DMSO
NS 28
DS 16
SWH 4000.000 Hz
FIDRES 1.953125 Hz
AQ 0.2560500 sec
RG 64
DW 125.000 usec
DE 6.50 usec
TE 302.4 K
CNST2 145.0000000
CNST13 8.0000000
D0 0.00000300 sec
D1 1.00000000 sec
D2 0.00344828 sec
D6 0.06250000 sec
D16 0.00020000 sec
INO 0.00001990 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.84 usec
P2 21.68 usec
PL1 0.50 dB
PL1W 8.95488453 W
SFO1 400.1316013 MHz

===== CHANNEL f3 =====
NUC3 13C
P21 15.00 usec
PL3 1.80 dB
SFO3 100.6238364 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM1 SINE.100
GPNAM2 SINE.100
GPNAM3 SINE.100
GPZ1 50.00 %
GPZ2 30.00 %
GPZ3 40.10 %
P16 1000.00 usec
ND0 2
TD 215
SFO1 100.6238 MHz
FIDRES 117.004463 Hz
SW 250.000 ppm
FnMODE QF
SI 2048
SF 400.1299913 MHz
WDW SINE
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.40
SI 1024
MC2 QF
SF 100.6128020 MHz
WDW SINE
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
```

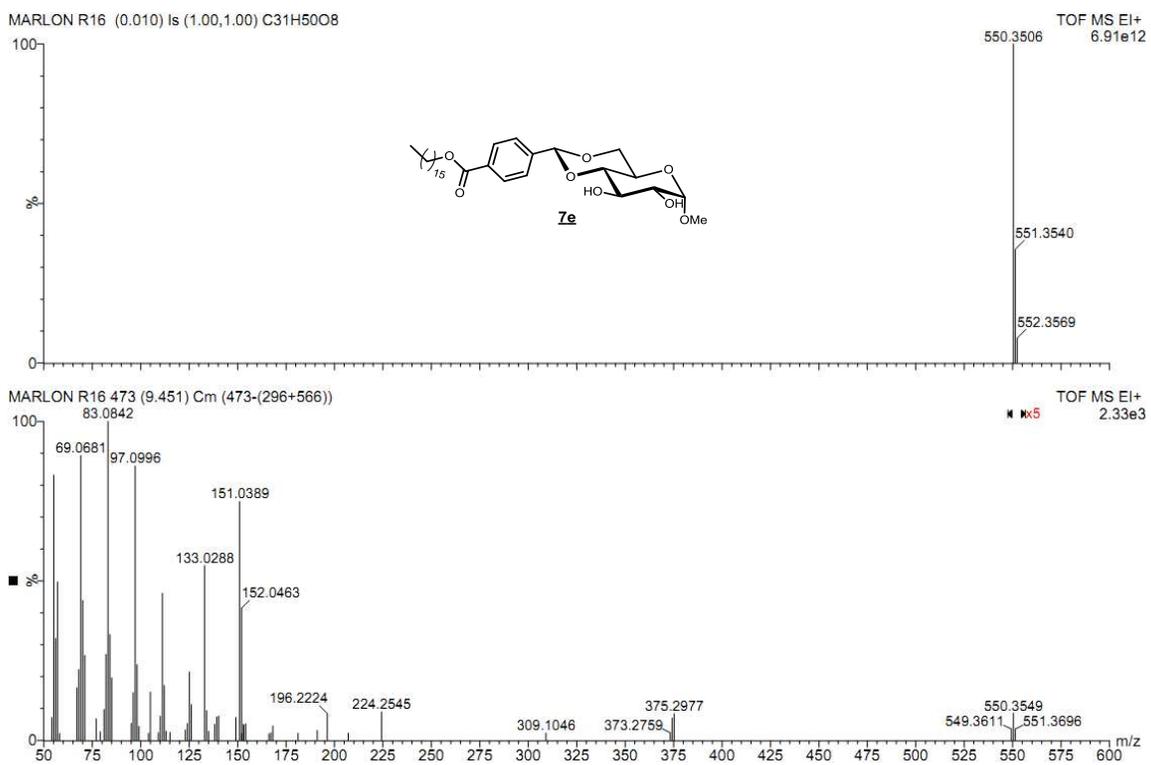


Figura 223. TOF-MS do composto **7e**.

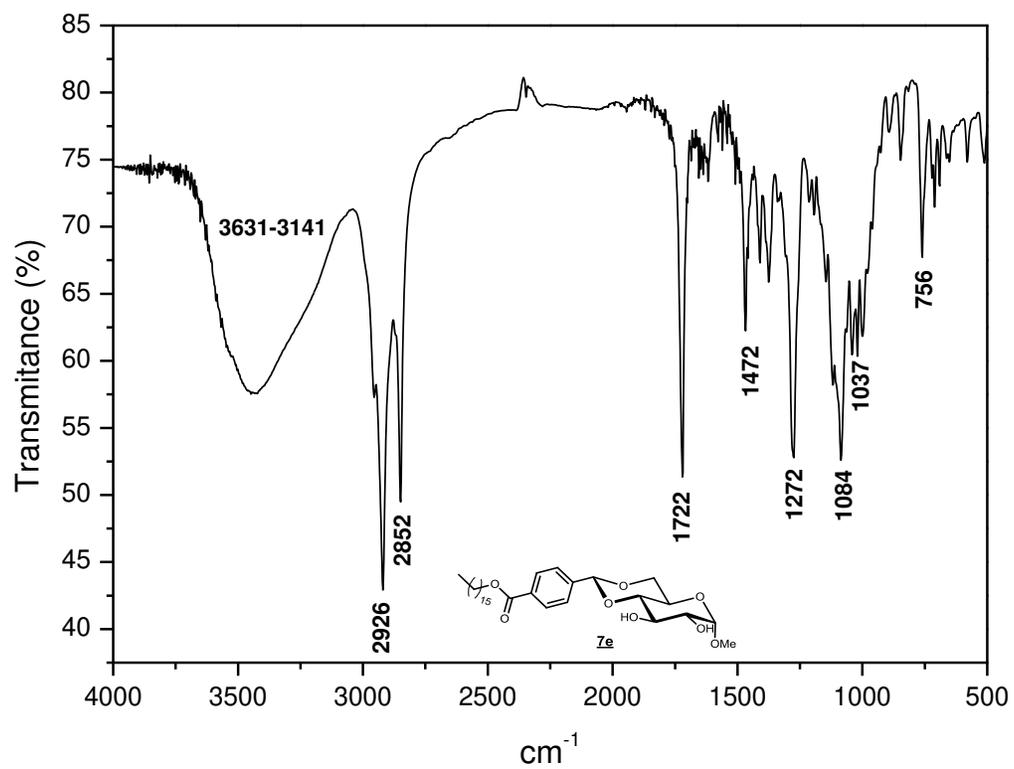
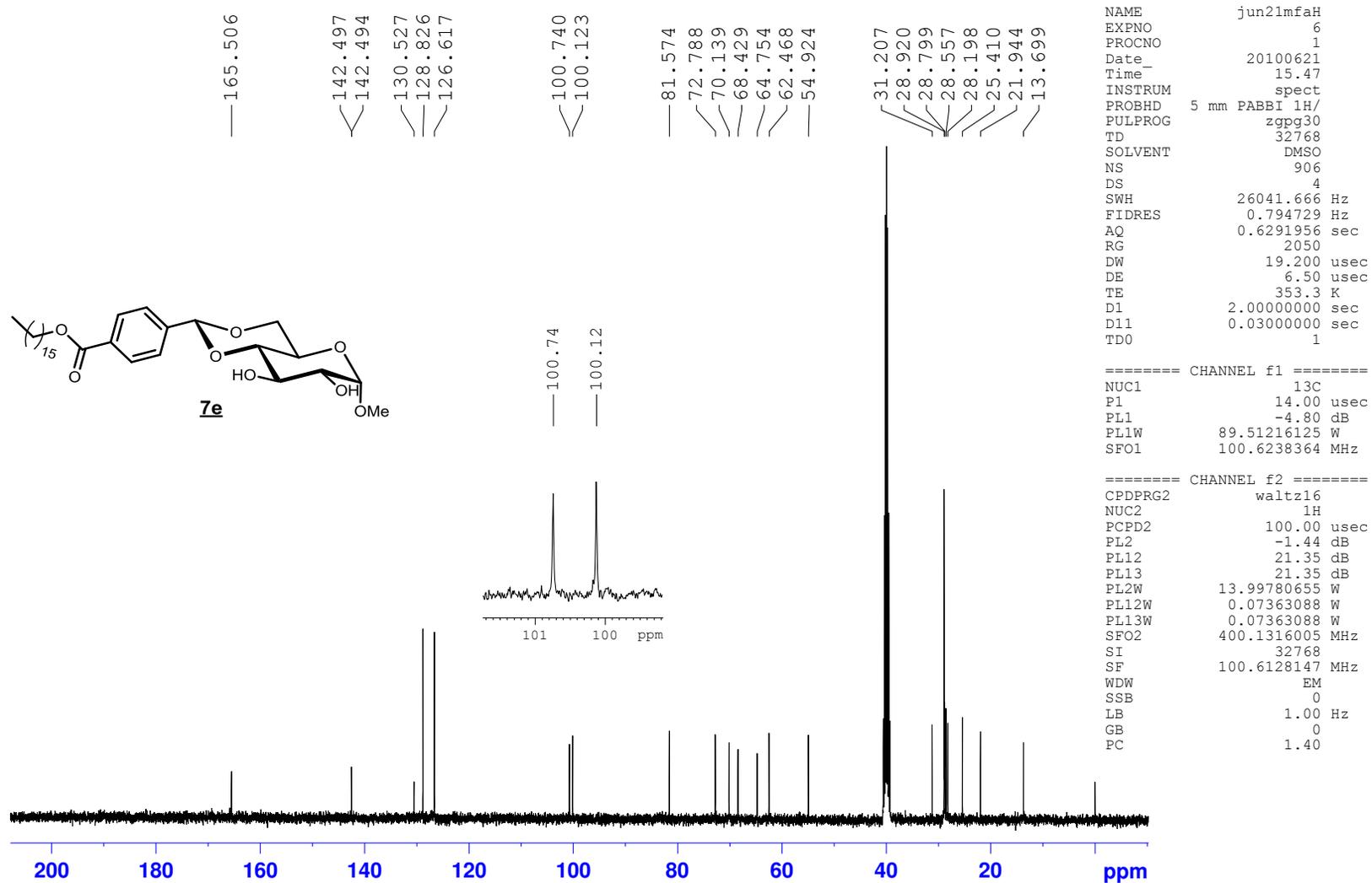


Figura 224. IV-TF (KBr) do composto **7e**.

Marlon - G16R - DMSO/Avance 400 - jun21mfaH - 13C

Figura 226. RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆, TMS, 353,0 K, Bruker) do composto **7e**.



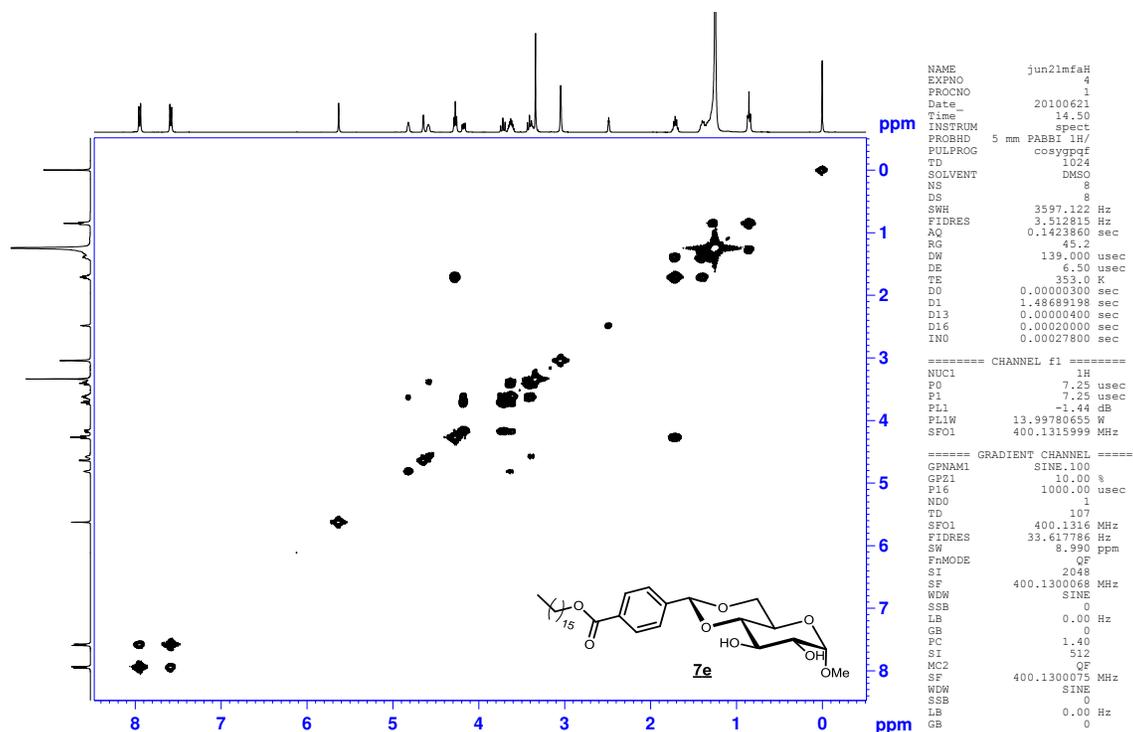


Figura 227. COSY (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 353,0 K, Bruker) do composto **7e**.

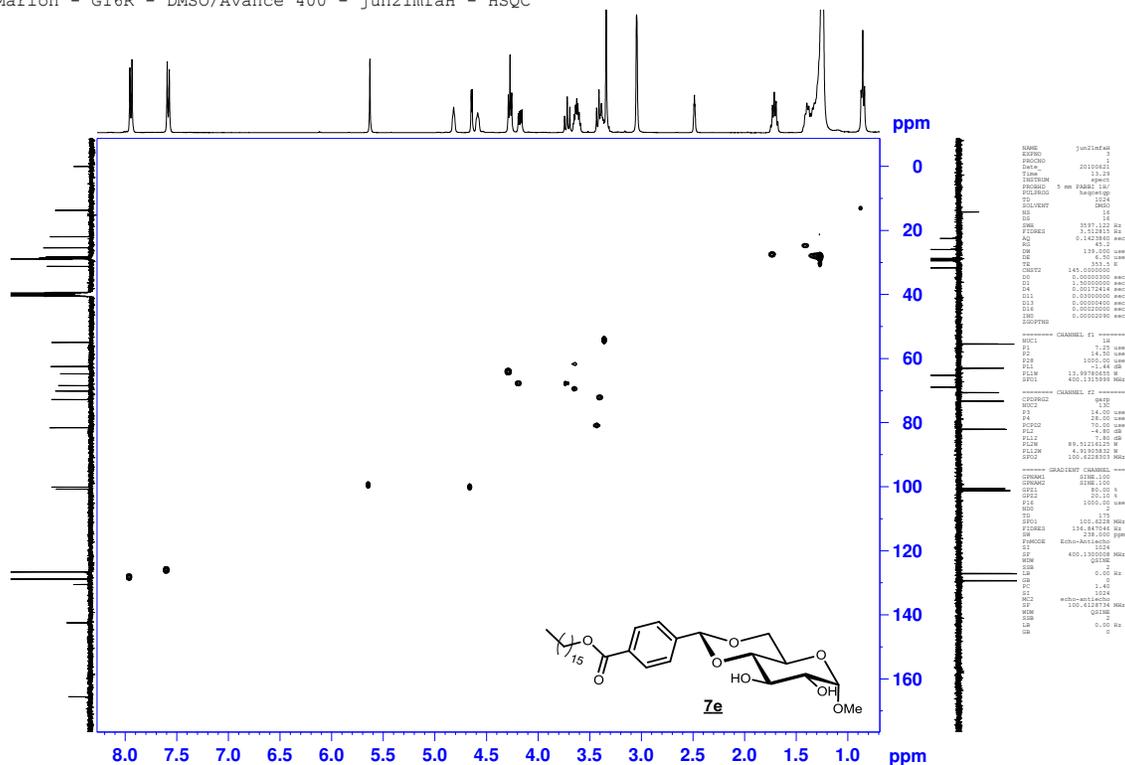
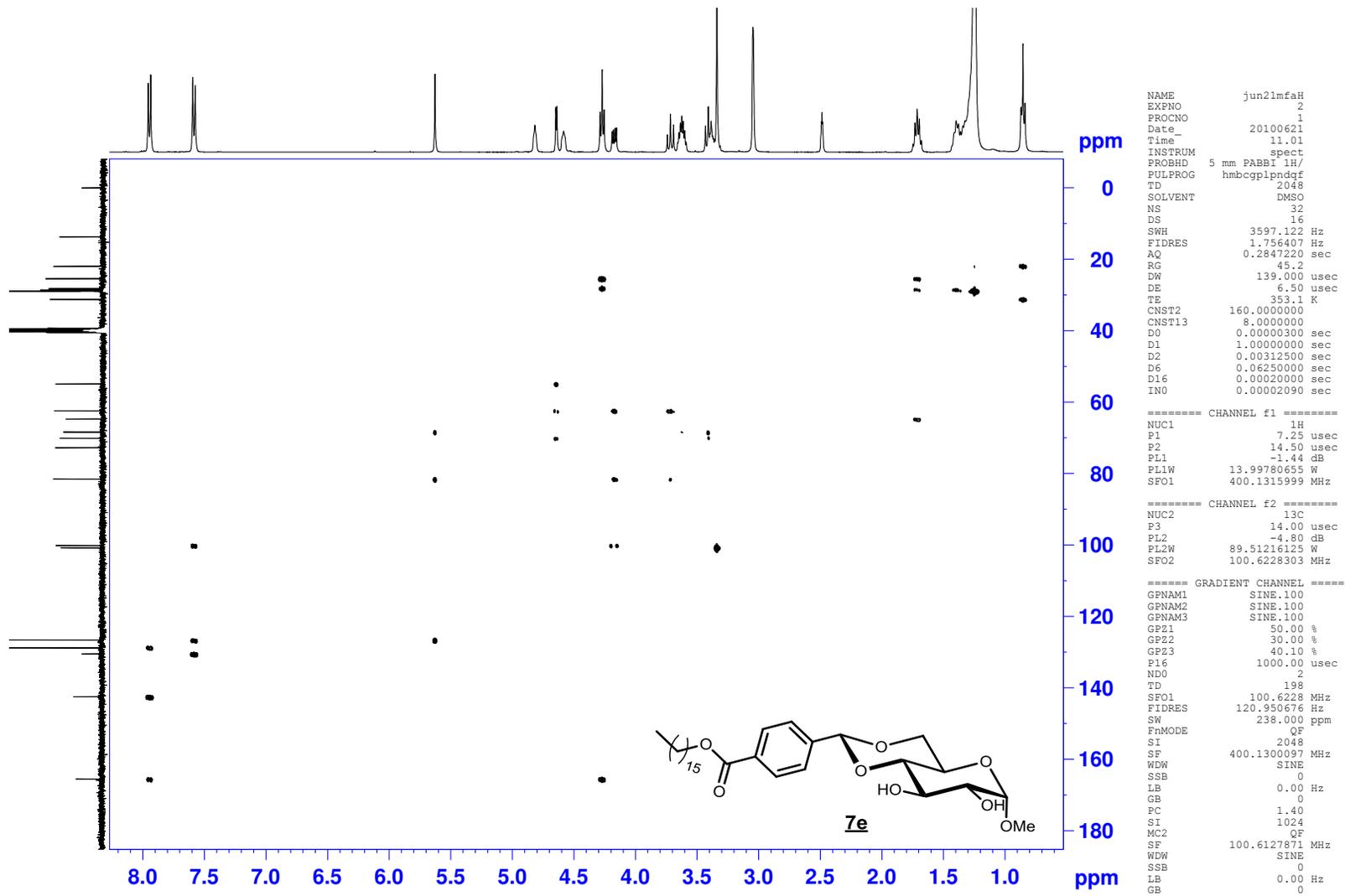


Figura 228. HSQC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 353,0 K, Bruker) do composto **7e**.

Marlon - G16R - DMSO/Avance 400 - jun21mfaH - HMBC

Figura 229. HMBC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 353,0 K, Bruker) do composto **7e**.



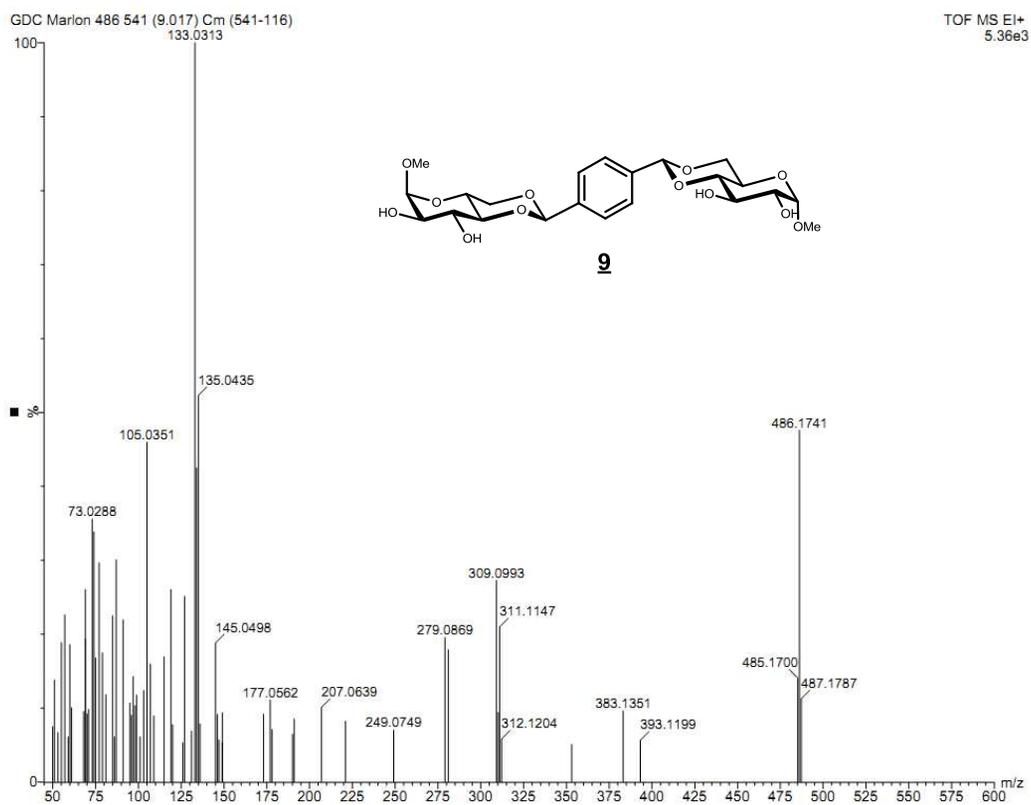


Figura 230. TOF-MS do composto **9**.

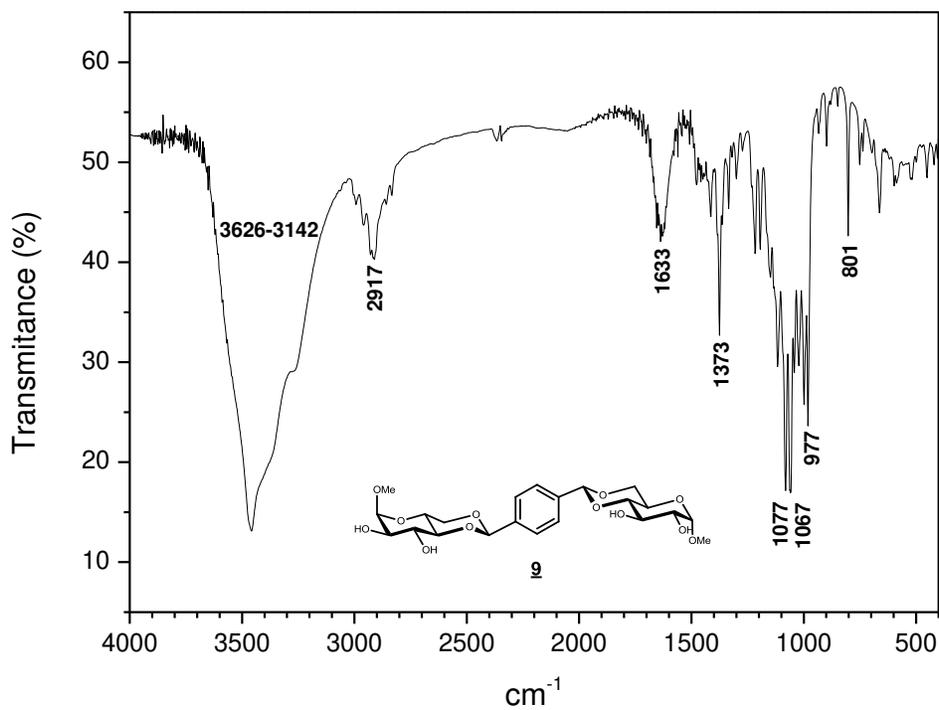
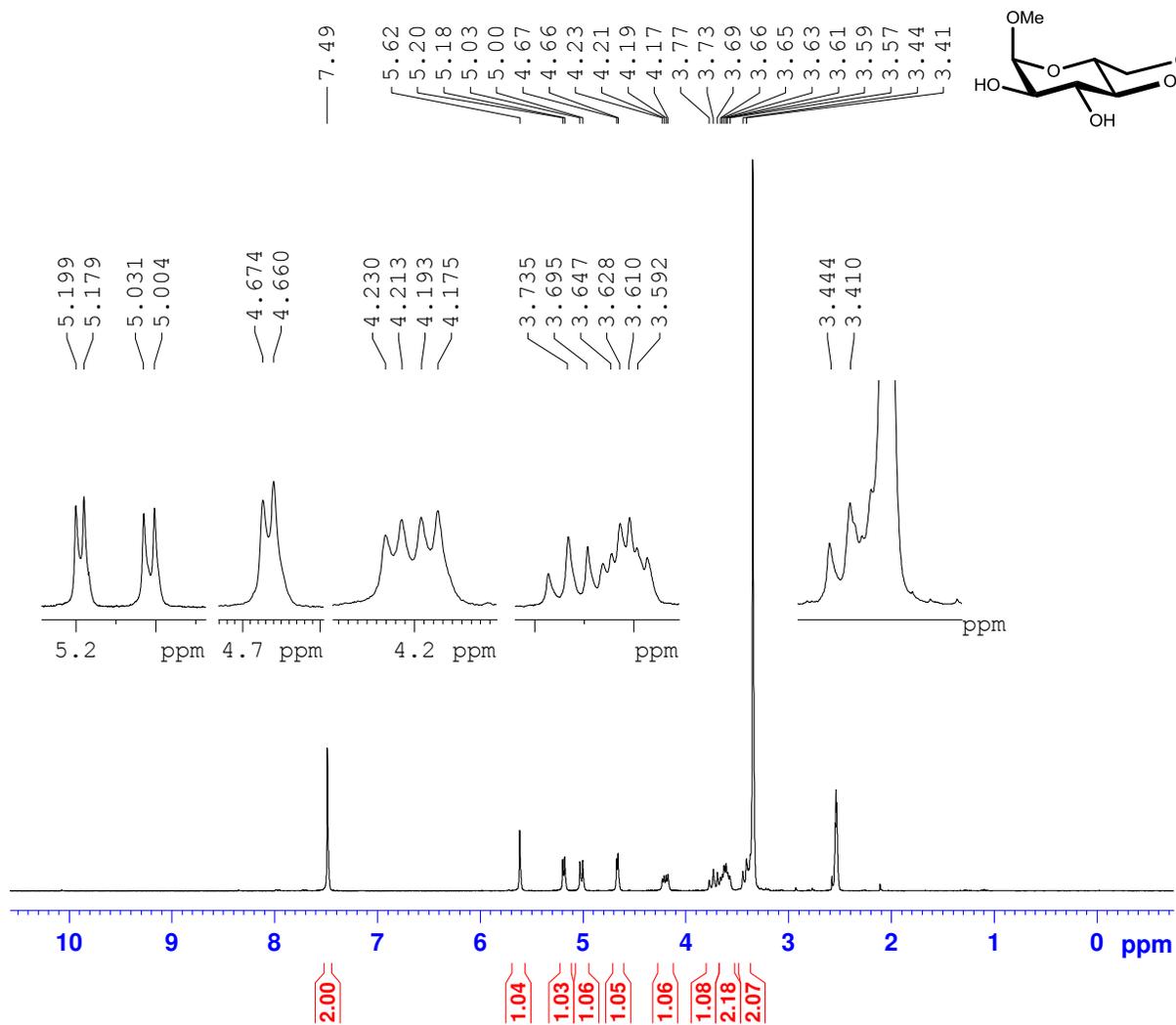


Figura 231. TOF-MS do composto **9**.

Marlon G2G ago19mfaH2

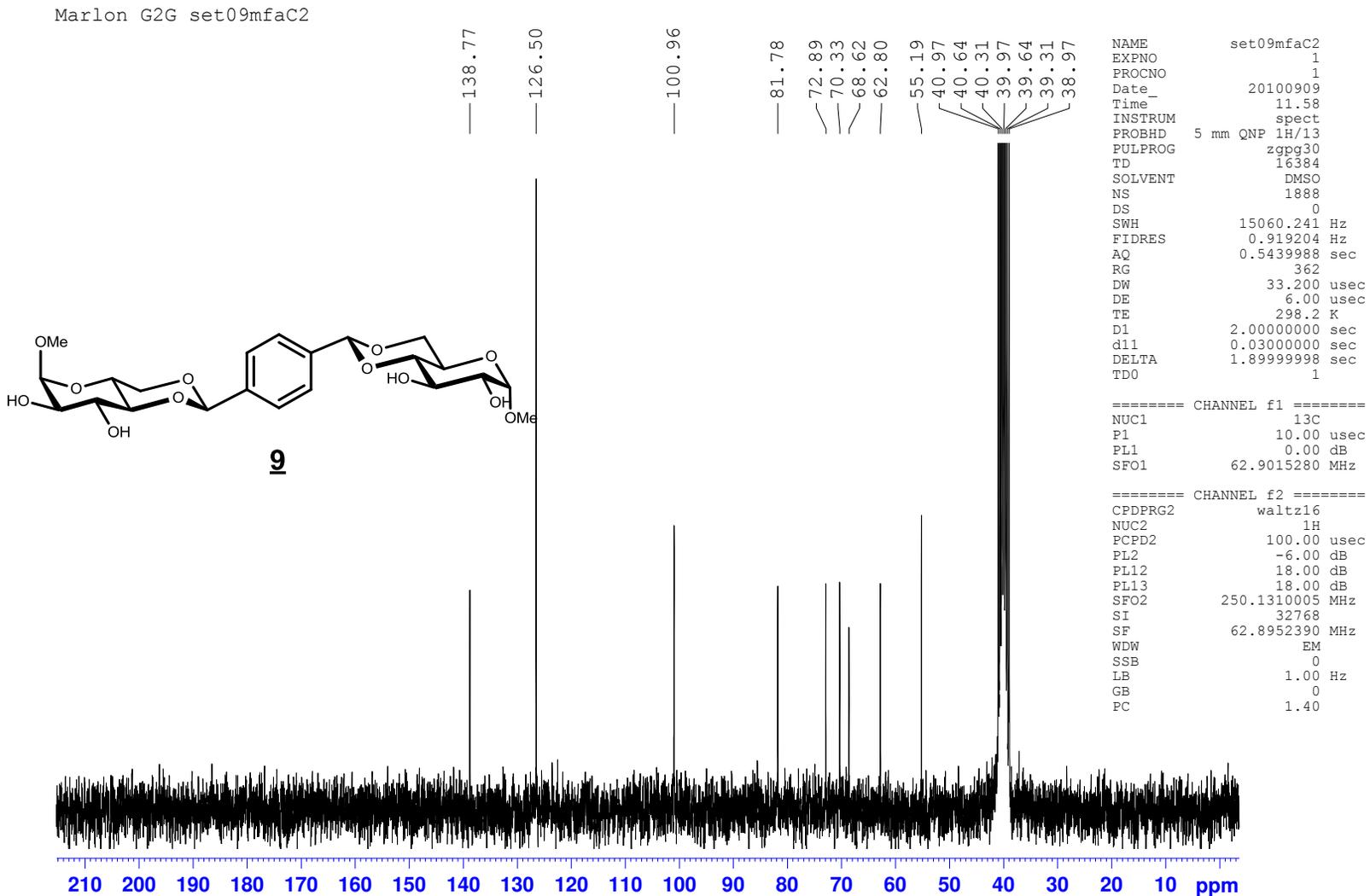
Figura 232. RMN ¹H (250 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **9**.



NAME ago19mfaH2
EXPNO 2
PROCNO 1
Date_ 20100819
Time_ 10.45
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 0
SWH 5175.983 Hz
FIDRES 0.157958 Hz
AQ 3.1654389 sec
RG 2298.8
DW 96.600 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 250.1315447 MHz
SI 32768
SF 250.1311740 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

Figura 233. RMN ¹³C (62,5 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2,0 K, Bruker) do composto **9**.



Marlon - G2G - DMSO/300 BBI - set14mfaH1 - COSY

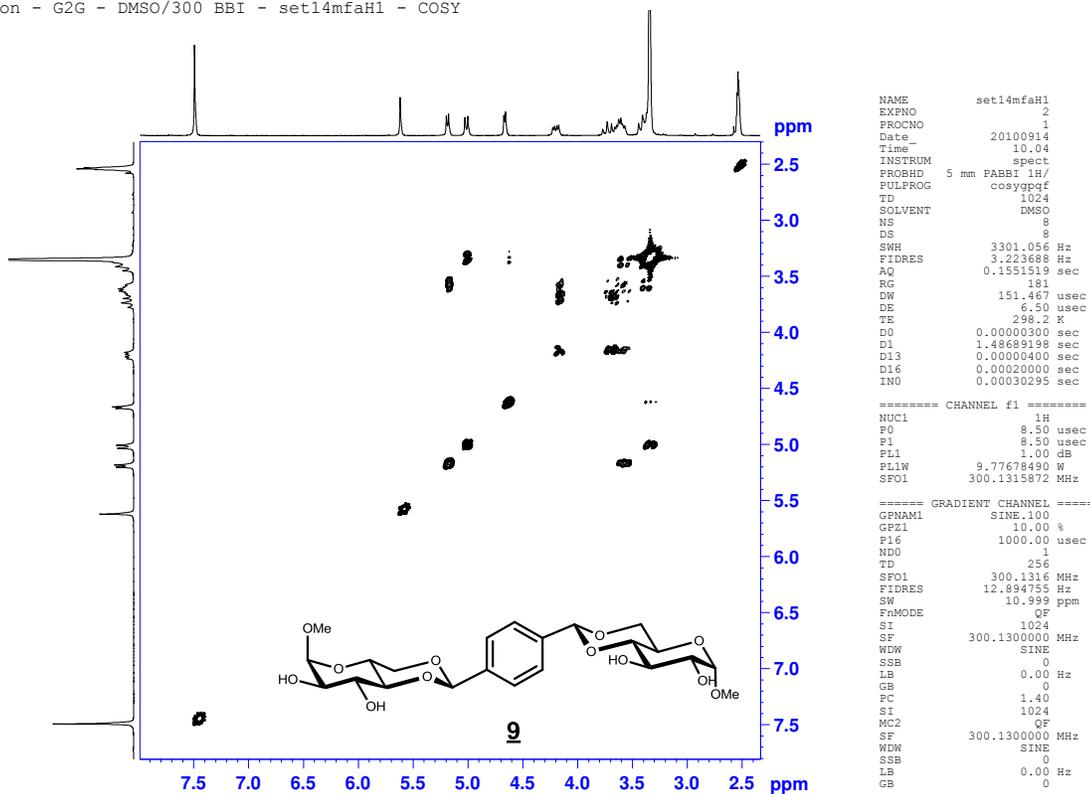


Figura 234. COSY (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **9**.

Marlon - G2G - DMSO/300 BBI - set14mfaH1 - HSQC

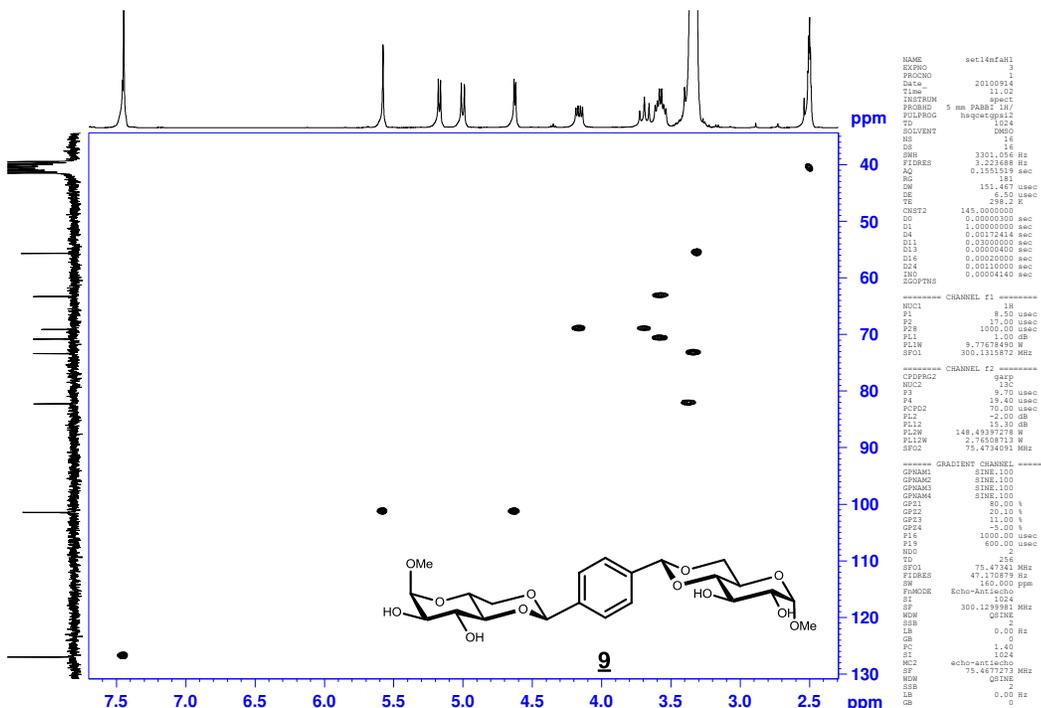
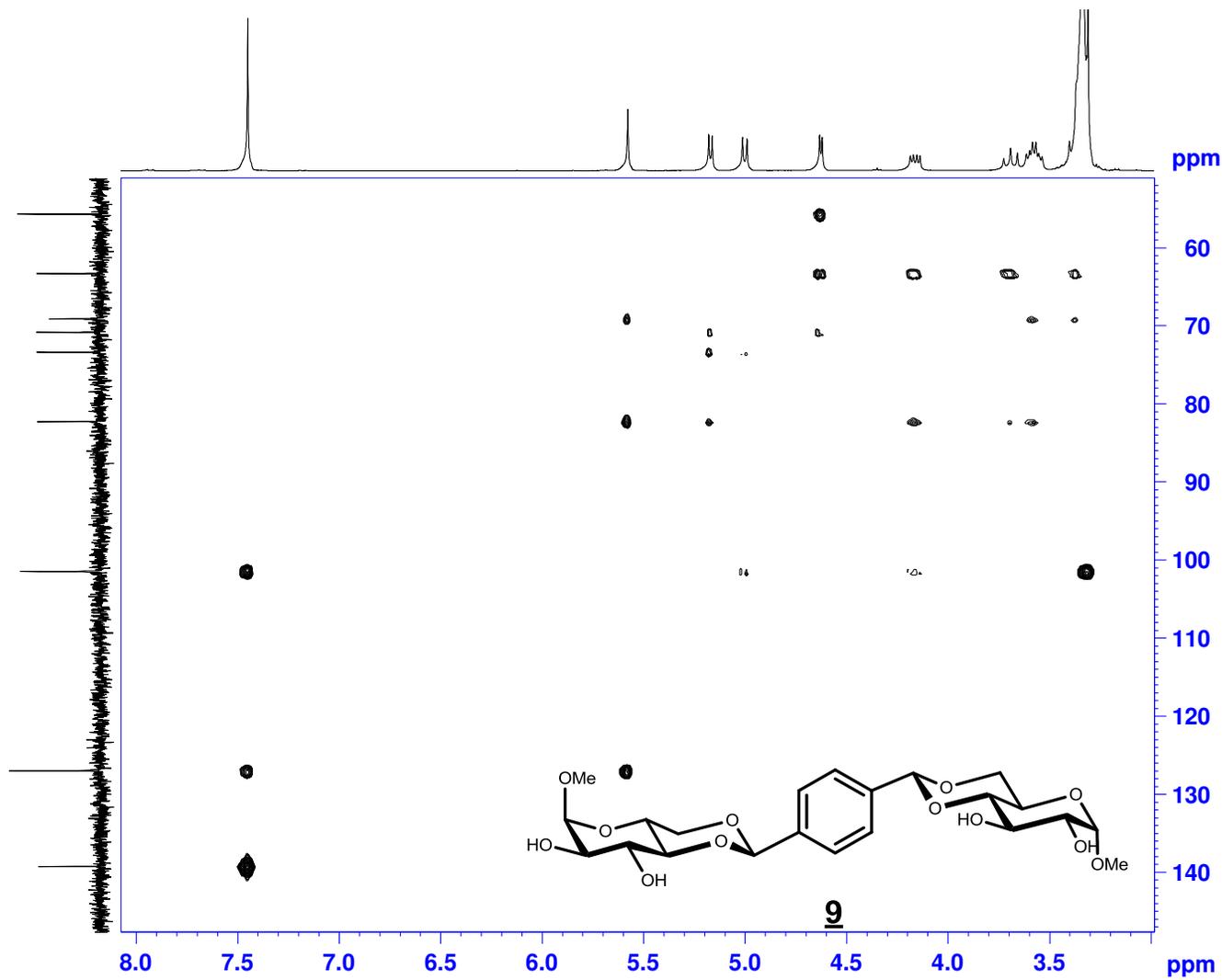


Figura 235. HSQC (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **9**.

Marlon - G2G - DMSO/300 BBI - set14mfaH1 - HMBC

Figura 236. HMBC (300 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto **9**.



```
NAME          set14mfaH1
EXPNO         4
PROCNO       1
Date_        20100914
Time_        12.24
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBI 1H/
PULPROG      hmcgplpndqf
TD           2048
SOLVENT      DMSO
DS           32
SWH          3301.056 Hz
FIDRES       1.611844 Hz
AQ           0.3102537 sec
RG           181
DW           151.467 usec
DE           6.50 usec
TE           298.2 K
CNST2       160.000000
CNST13      6.000000
D0           0.00000300 sec
D1           1.00000000 sec
D2           0.00312500 sec
D6           0.08333334 sec
D16          0.00020000 sec
INO          0.00004140 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            8.50 usec
P2           17.00 usec
PL1           1.00 dB
PL1W          9.77678490 W
SFO1          300.1315872 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2          13C
P3            9.70 usec
PL2           -2.00 dB
PL2W         148.49397278 W
SFO2          75.4734091 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM1       SINE.100
GPNAM2       SINE.100
GPNAM3       SINE.100
GPZ1         50.00 %
GPZ2         30.00 %
GPZ3         40.10 %
P16          1000.00 usec
ND0           2
TD           256
SFO1         75.47341 MHz
FIDRES       47.170879 Hz
SW           160.000 ppm
FhMODE       QF
SI           2048
SF           300.1299969 MHz
WDW          SINE
SSB           0
LB           0.00 Hz
GB           0
PC           1.40
SI           256
MC2          QF
SF           75.4676872 MHz
WDW          SINE
SSB           0
LB           0.00 Hz
GB           0
```

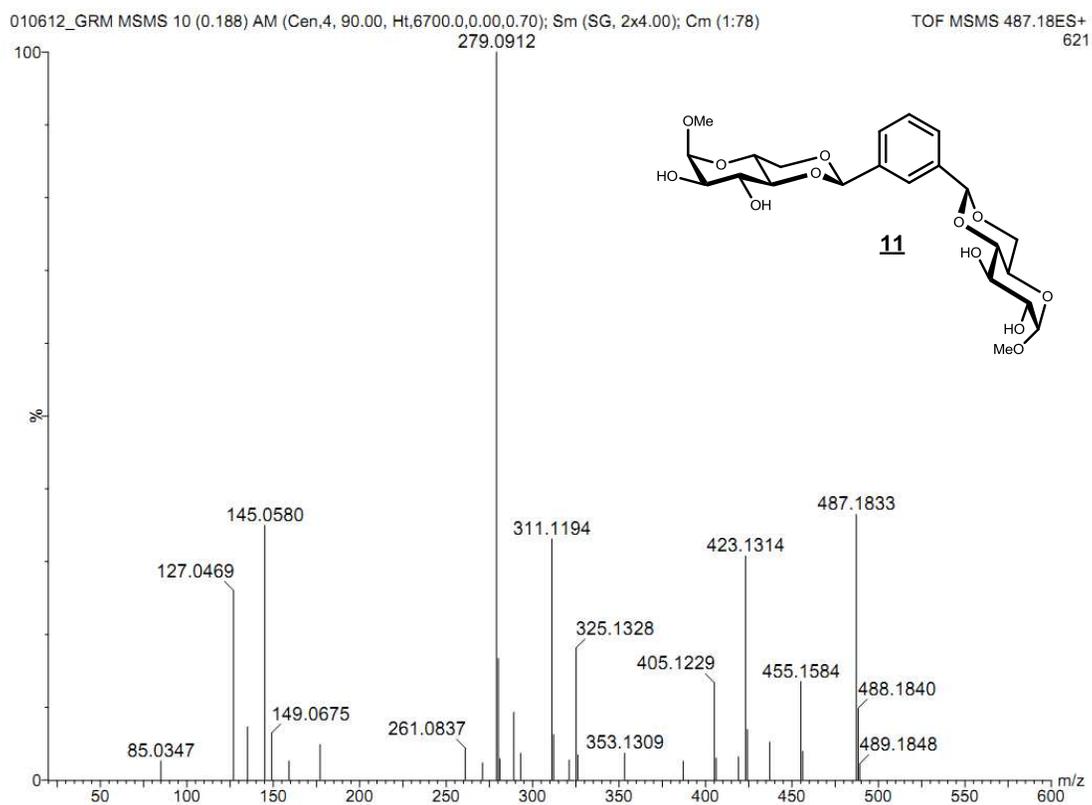


Figura 237. TOF-MSMS do composto **11**.

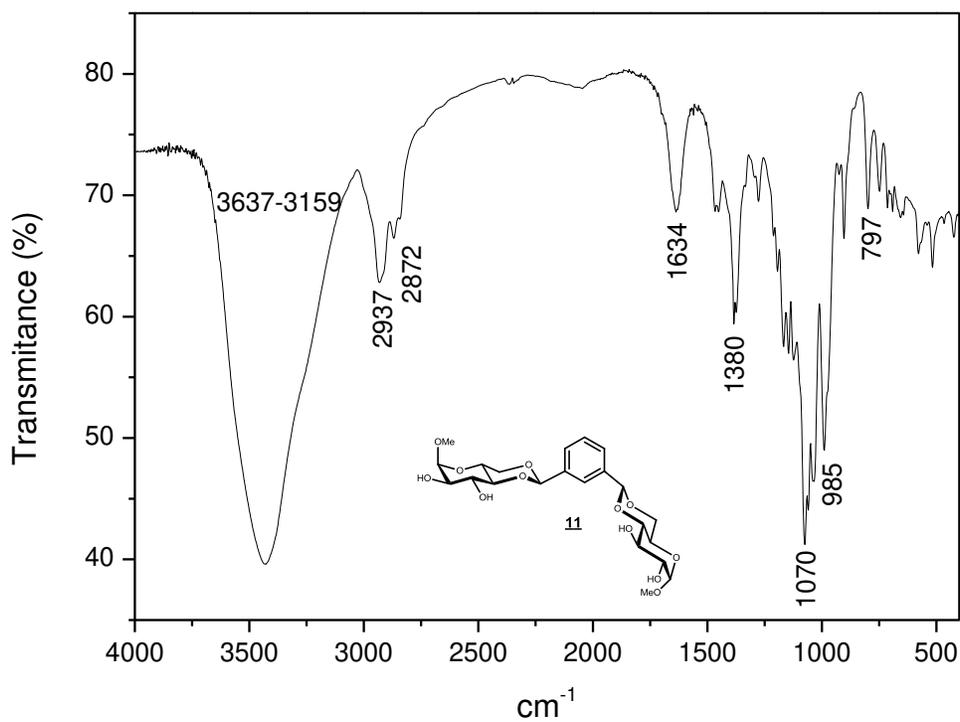


Figura 238. TOF-MSMS do composto **11**.

Marlon - GRm - DMSO / Avance 400 MHz - abr19mfaH1

NAME abr19mfaH1
EXPNO 1
PROCNO 1
Date_ 20120419
Time_ 17.09
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 0
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.250967 Hz
AQ 1.9923444 sec
RG 90.5
DW 60.800 usec
DE 6.50 usec
TE 298.1 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.80 usec
PL1 0.50 dB
PL1W 8.95488453 W
SFO1 400.1324710 MHz
SI 32768
SF 400.1300027 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

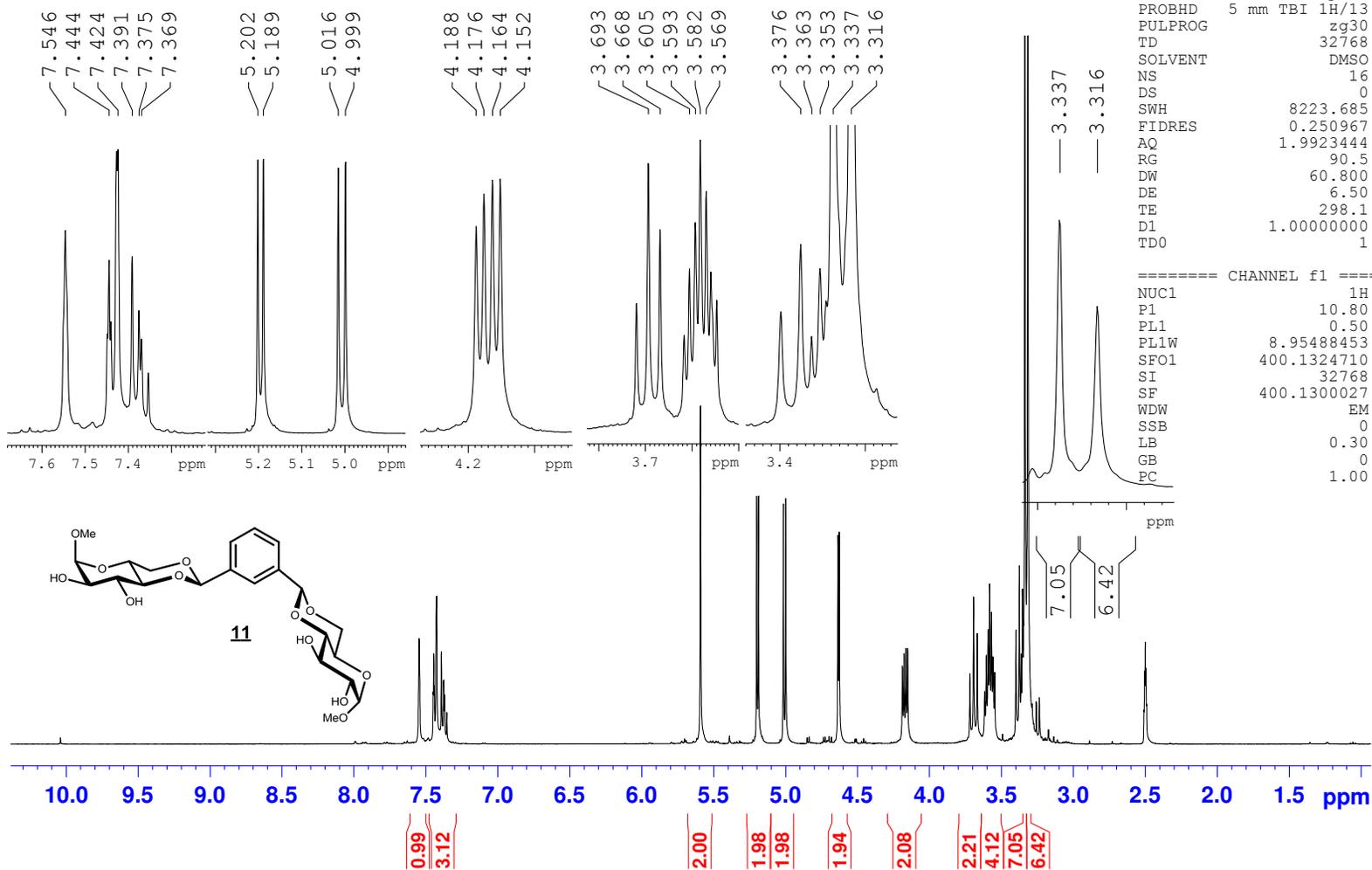


Figura 239. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298, 1 K, Bruker) do composto 11.

Marlon GRm abrl9mfaC1 2012 250 DMSO C13

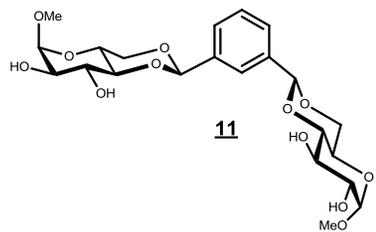
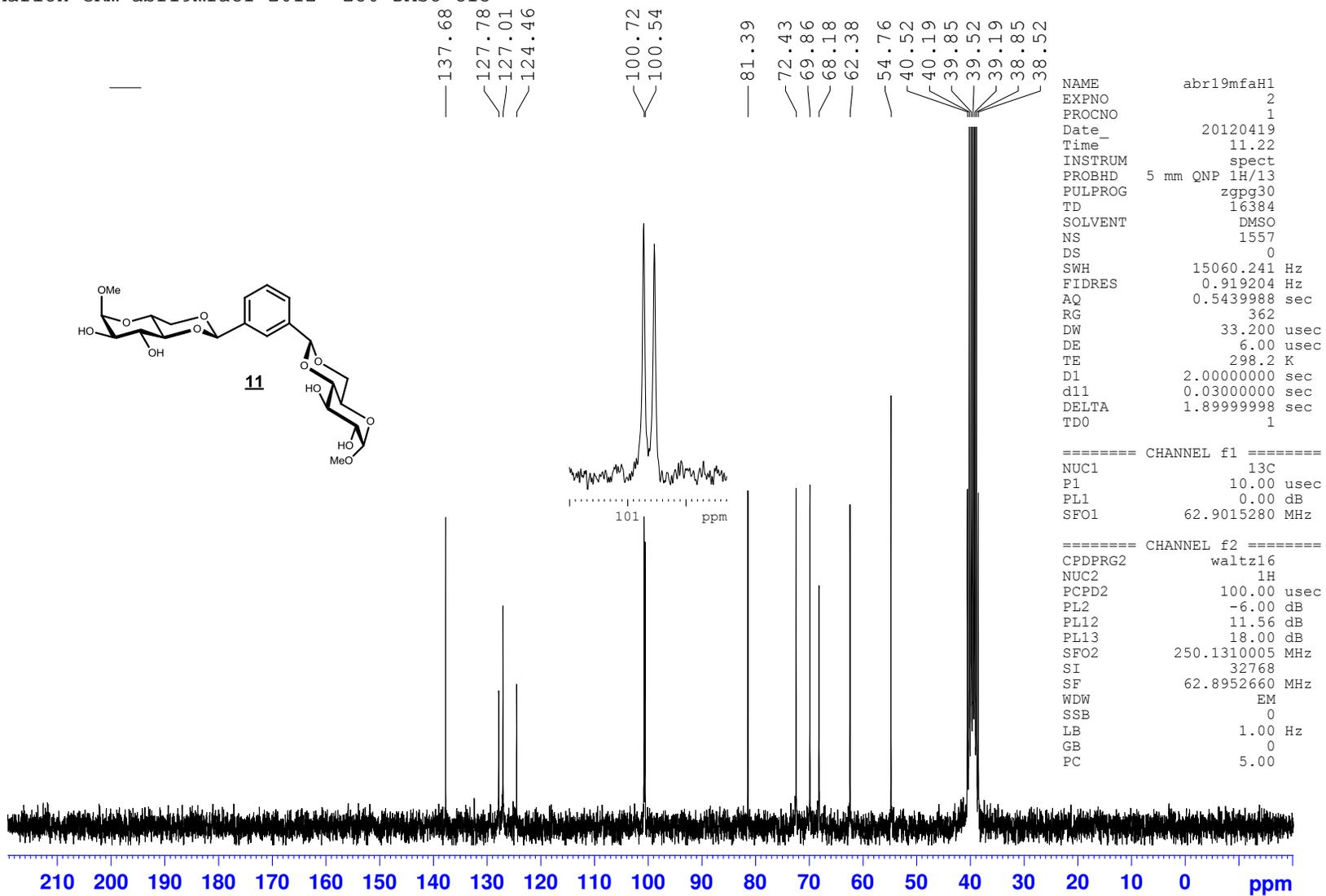


Figura 240. RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,2 K, Bruker) do composto 11.

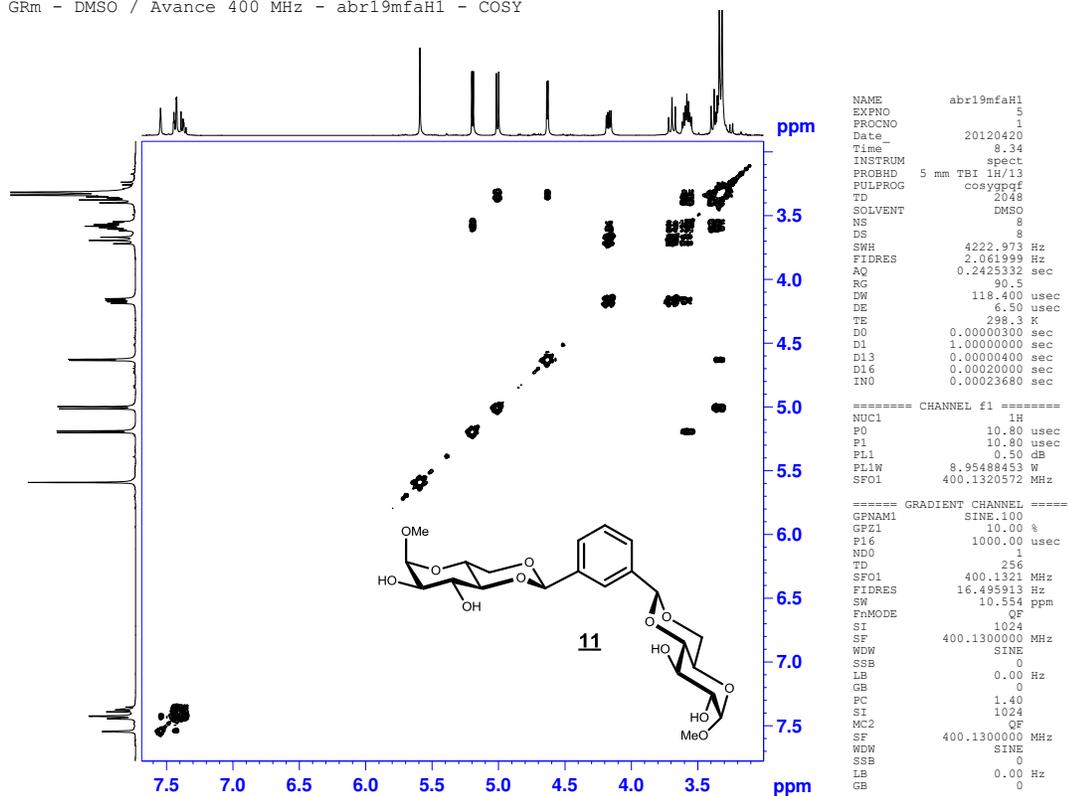


Figura 241. COSY (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **11**.

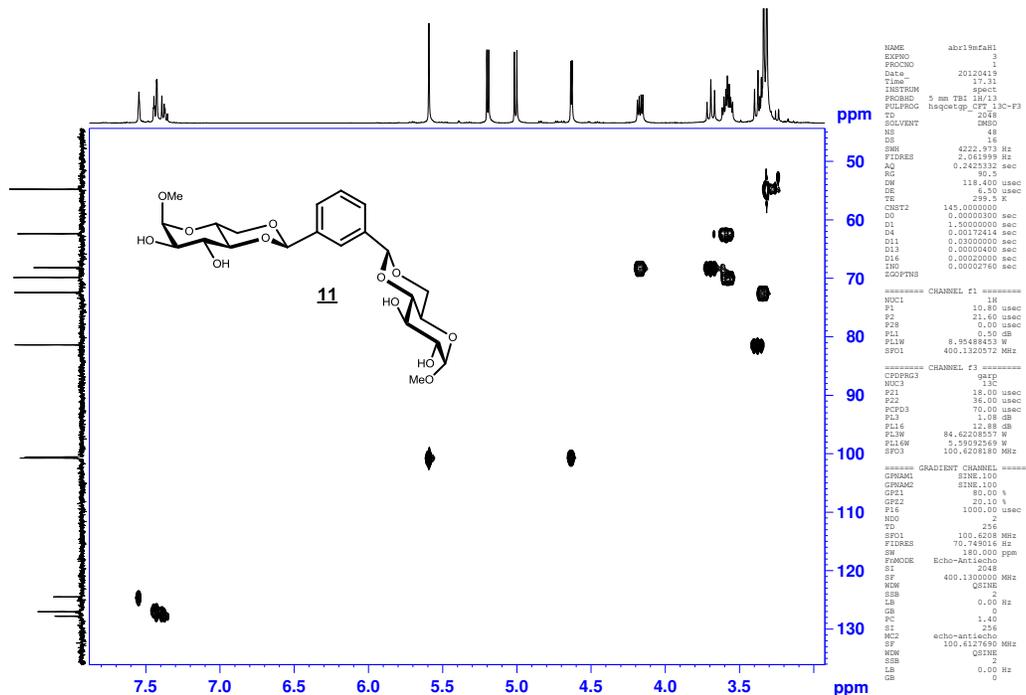
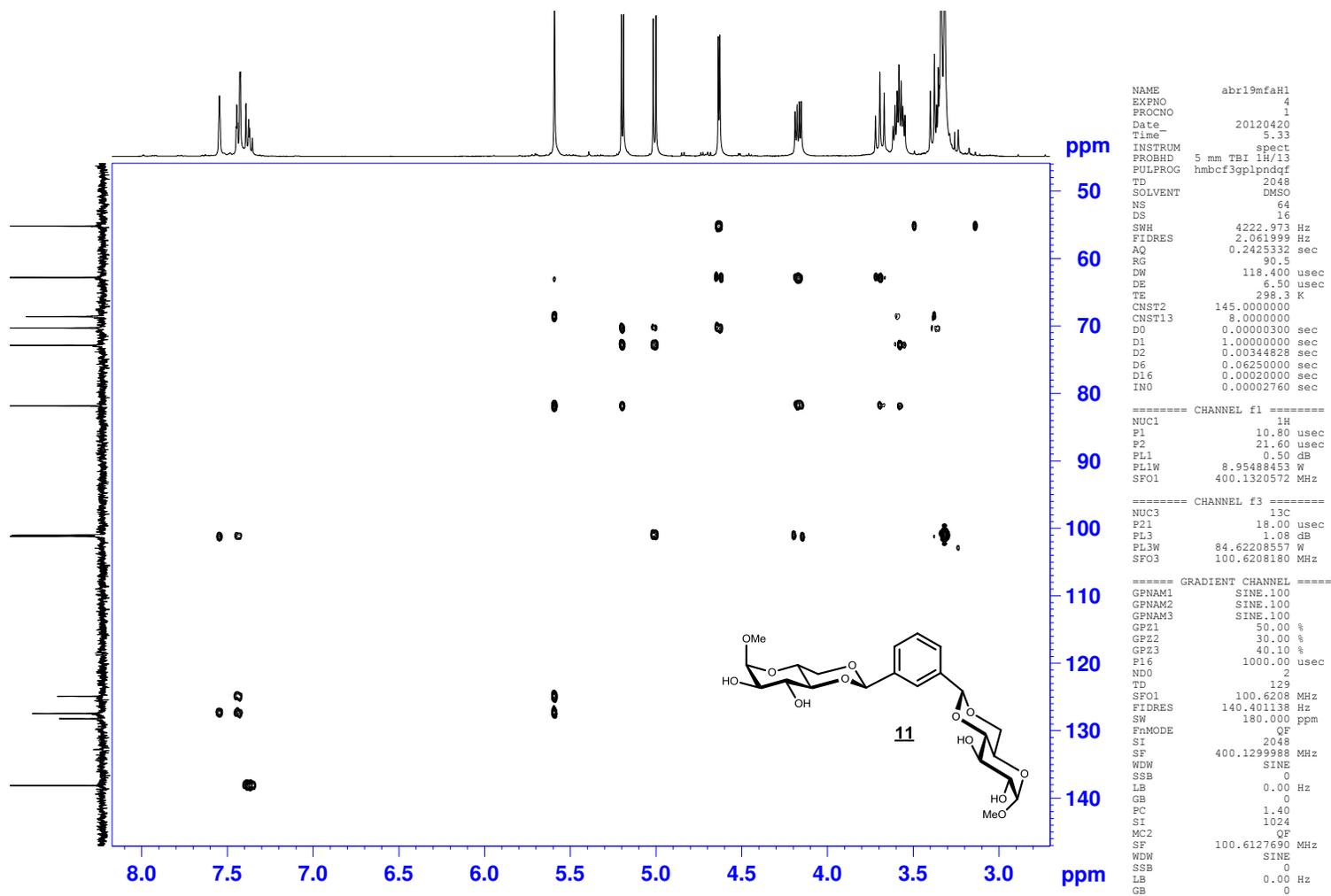
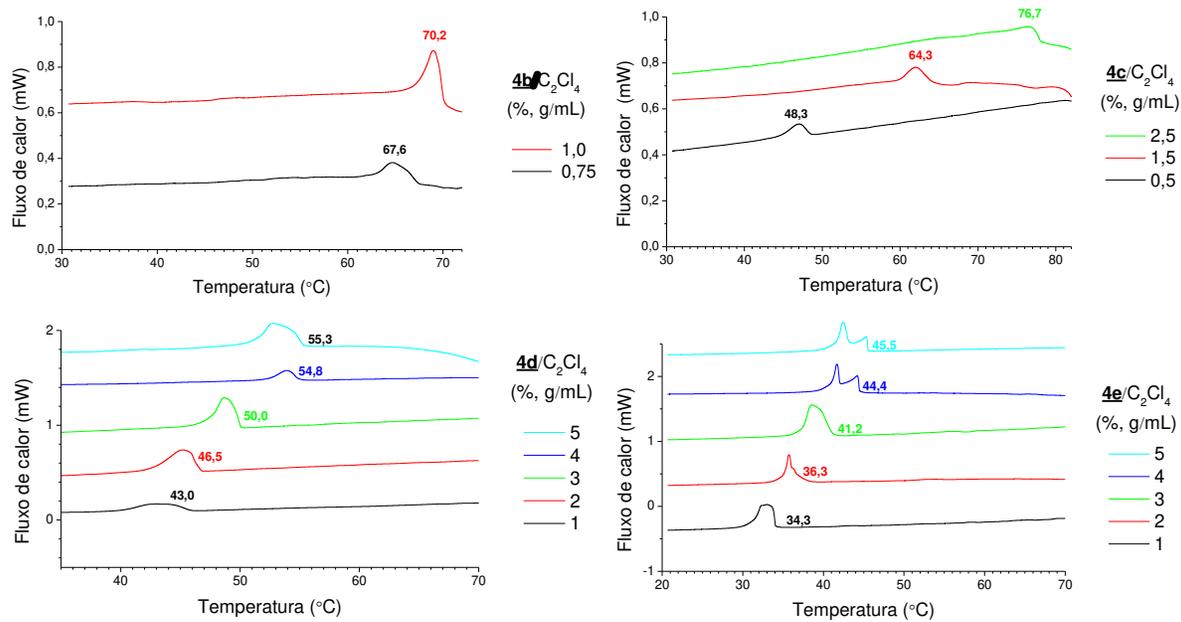


Figura 242. HSQC (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **11**.

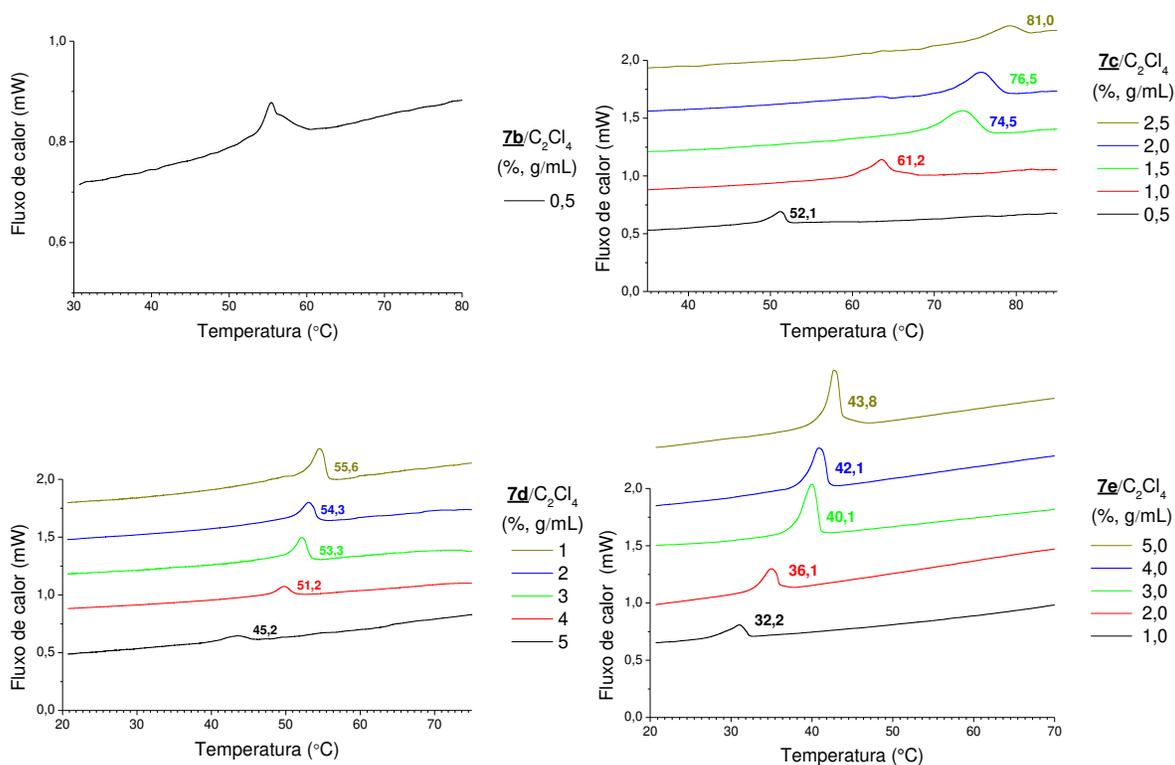
Marlon - GRm - DMSO / Avance 400 MHz - abri19mfaH1 - HMBC

Figura 243. HMBC (400 MHz, DMSO-d₆, TMS, 298,1 K, Bruker) do composto **11**.





LMOGs 4b-e



LMOGs 7b-e

Figura 244. Termogramas de DSC dos LMOGs **4b-e** e **7b-e** em tetracloreto de etileno em diferentes concentrações.

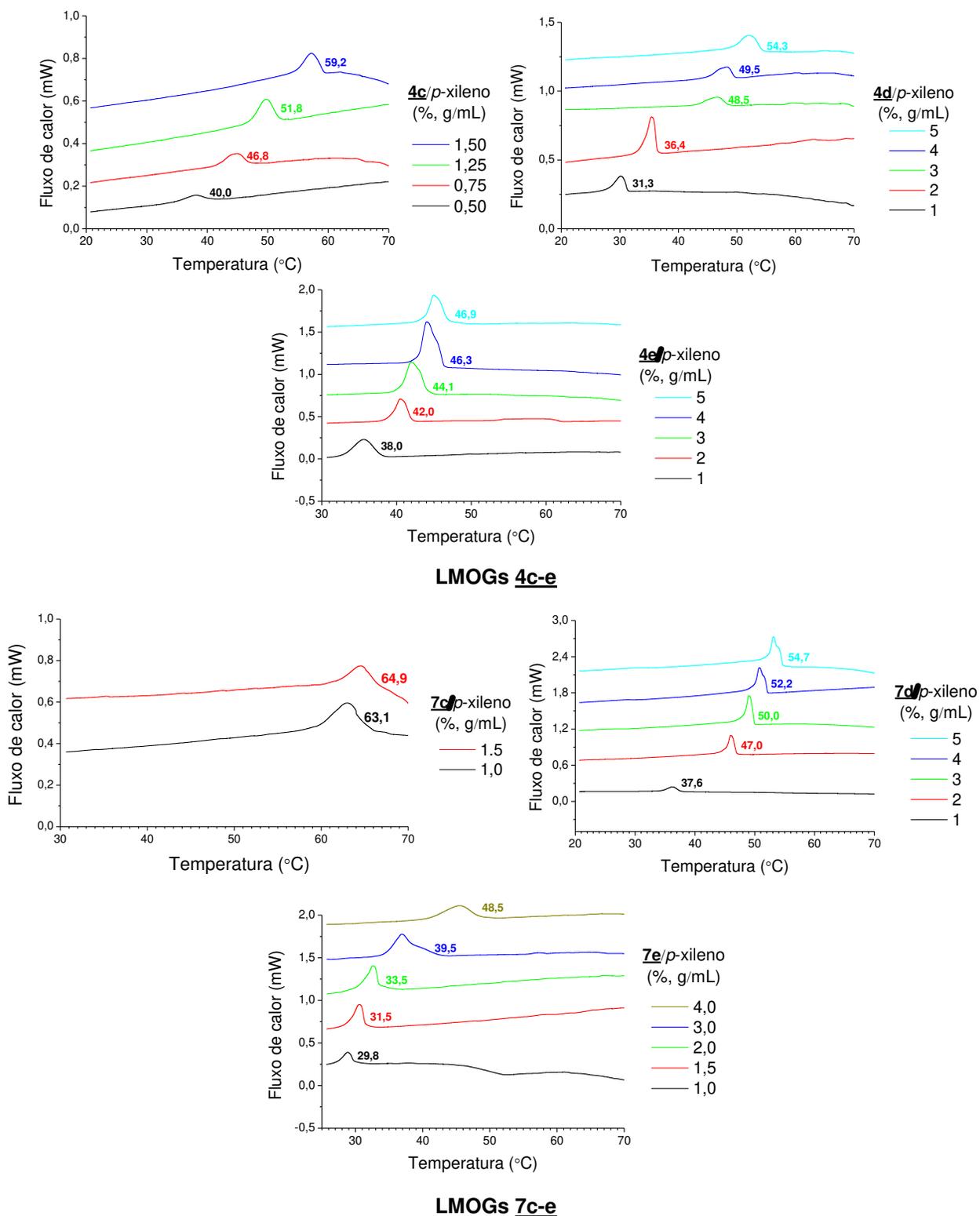
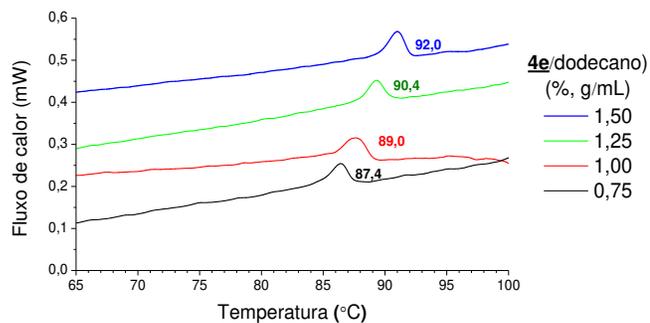
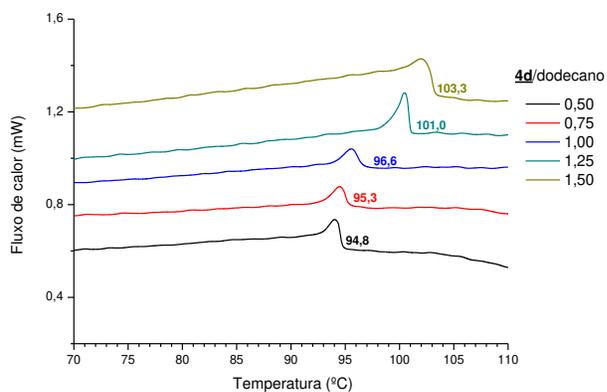
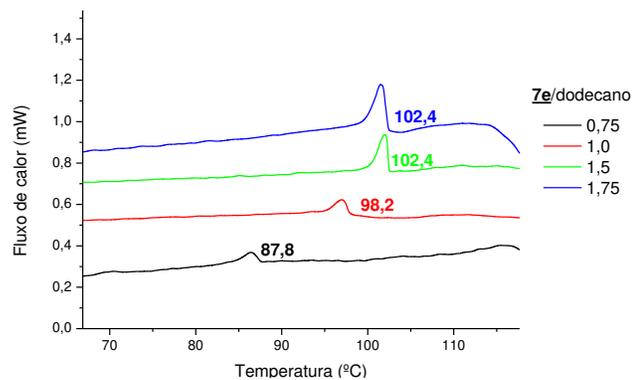
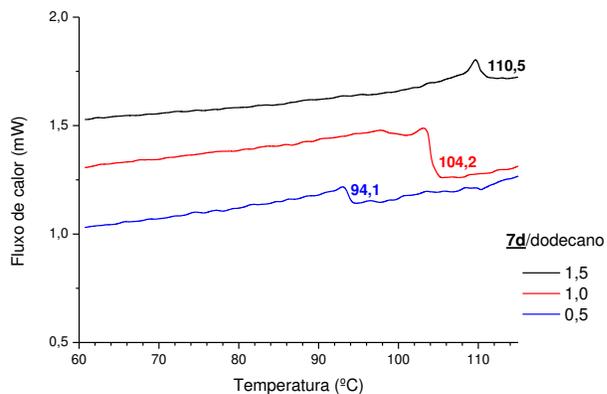


Figura 245. Termogramas de DSC dos LMOGs **4b-e** e **7b-e** em *p*-xileno em diferentes concentrações.

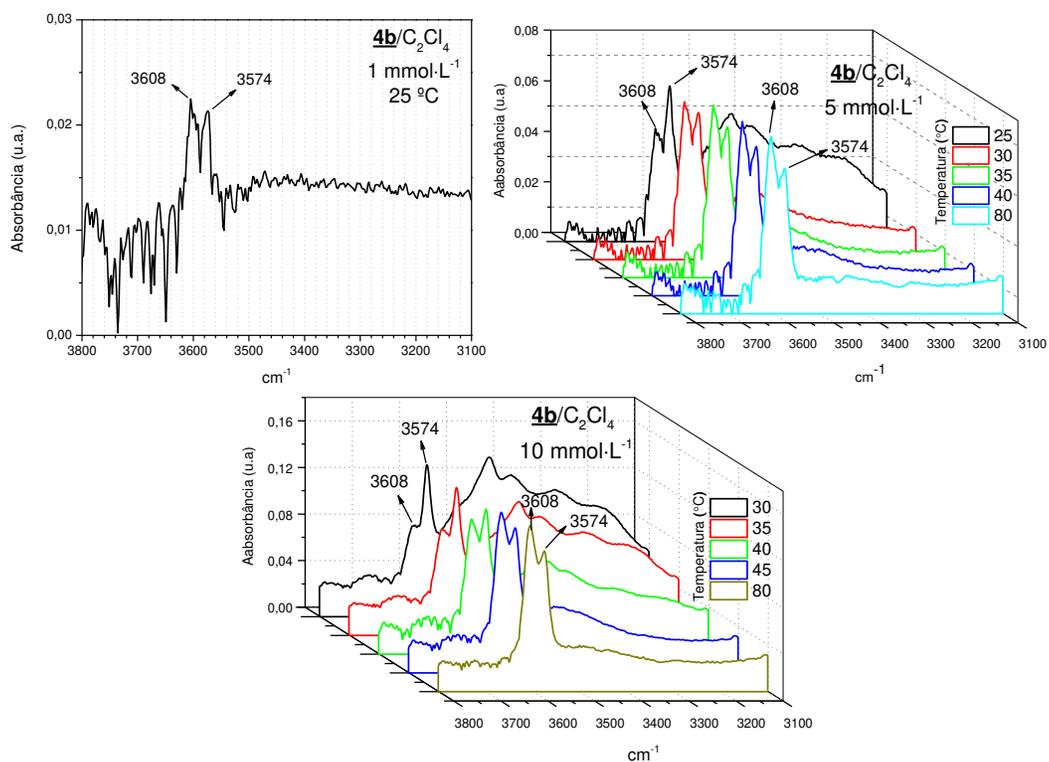


LMOGs 4d-e

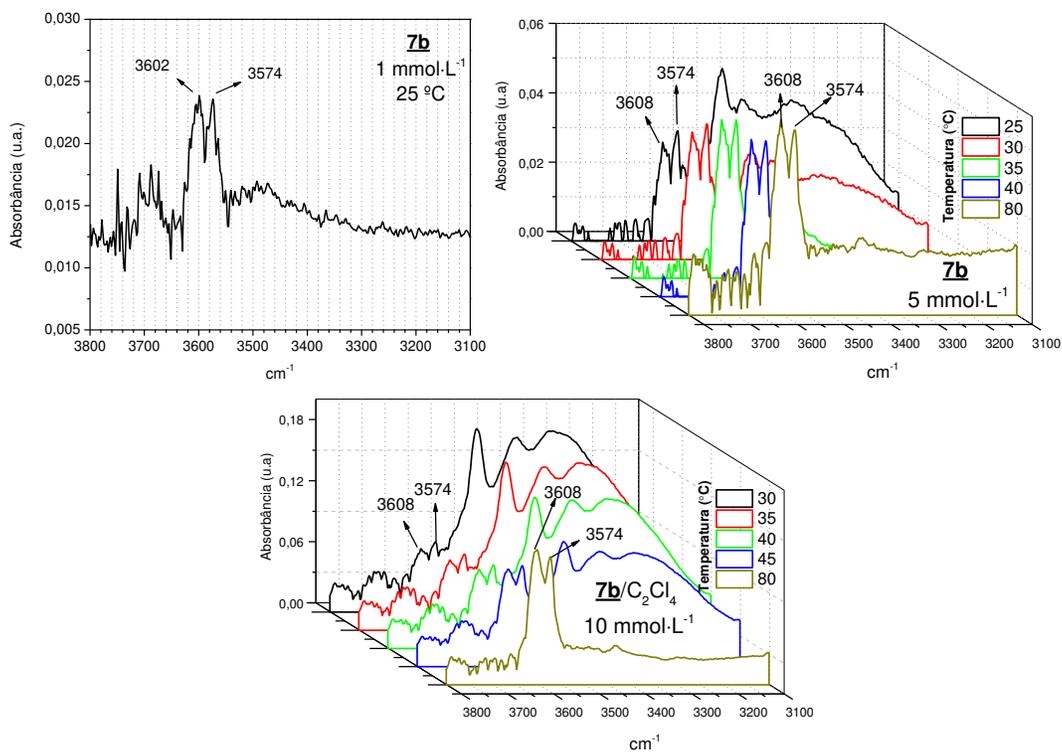


LMOGs 7d-e

Figura 246. Termogramas de DSC dos LMOGs **4b-e** e **7b-e** em dodecano em diferentes concentrações.



LMOG **4b** em tetracloretileno



LMOG **7b** em tetracloretileno

Figura 247. Espectros de absorvância no IV para diferentes concentrações dos géis formados pelos LMOGs **4b** e **7b** em tetracloretileno: a 1 , 5 e $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **4b**/C₂Cl₄.

Temp. (°C)	cm ⁻¹							
	3602	3574	3503	3441	3395	3297	3196	3076
	1	2	3	4	5	6	7	8
100	9,8	3,4	7,6	-	-	-	-	-
60	7,4	3,1	8,9	11,0	15,7	-	-	-
50	2,7	3,4	23,5	4,6	23,7	21,6	16,3	10,2
40	1,2	3,8	26,9	4,6	34,1	23,4	25,5	9,7
30	0,7	4,4	28,4	5,4	39,2	26,0	30,2	9,7

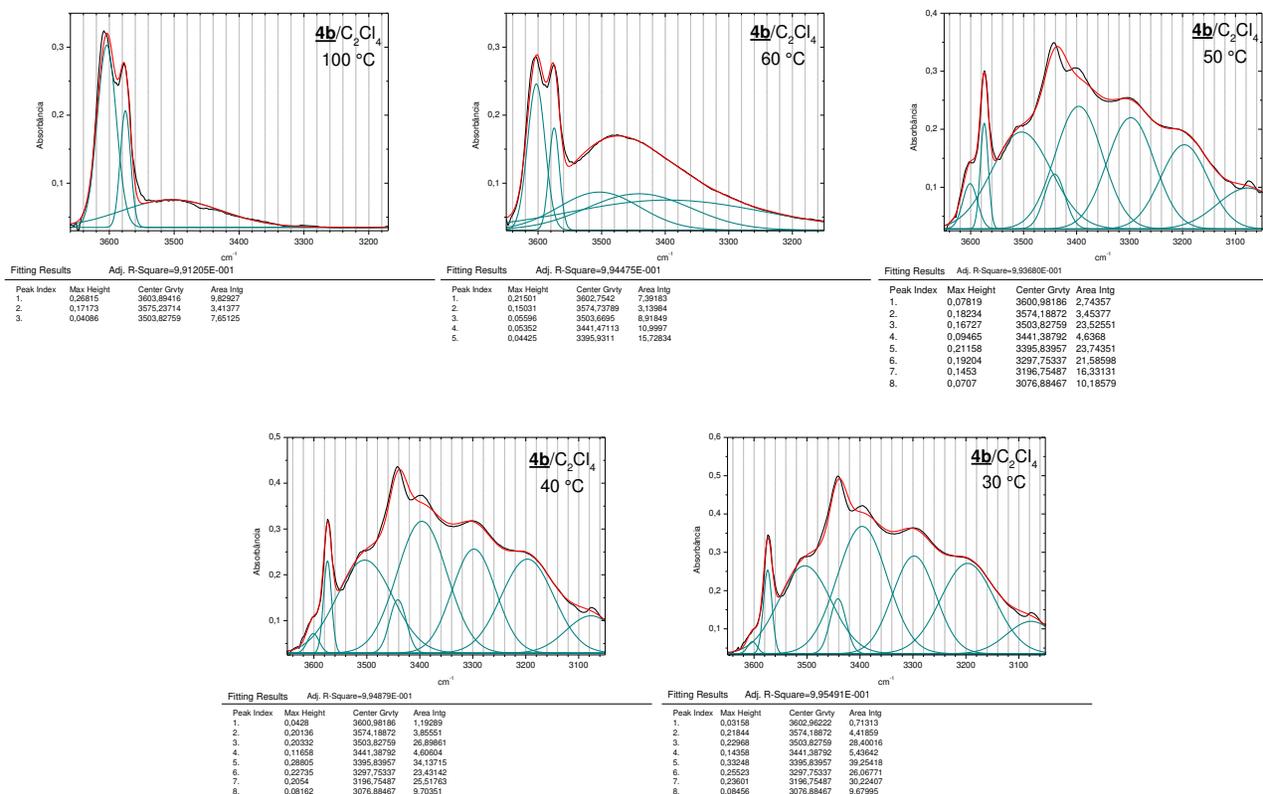


Figura 248. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **4b** em C₂Cl₄.

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **4c**/ C_2Cl_4 .

Temp. (°C)	cm^{-1}							
	3602	3574	3503	3441	3395	3297	3196	3076
	1	2	3	4	5	6	7	8
100	10,0	2,6	6,4	-	-	-	-	-
60	7,5	3,2	12,0	1,2	6,7	2,1	-	-
50	3,7	3,2	29,2	2,5	12,6	16,6	10,9	14,0
40	1,3	3,3	28,3	5,2	18,8	25,1	14,2	18,2
30	-	3,2	31,6	4,7	25,9	27,9	23,9	15,9

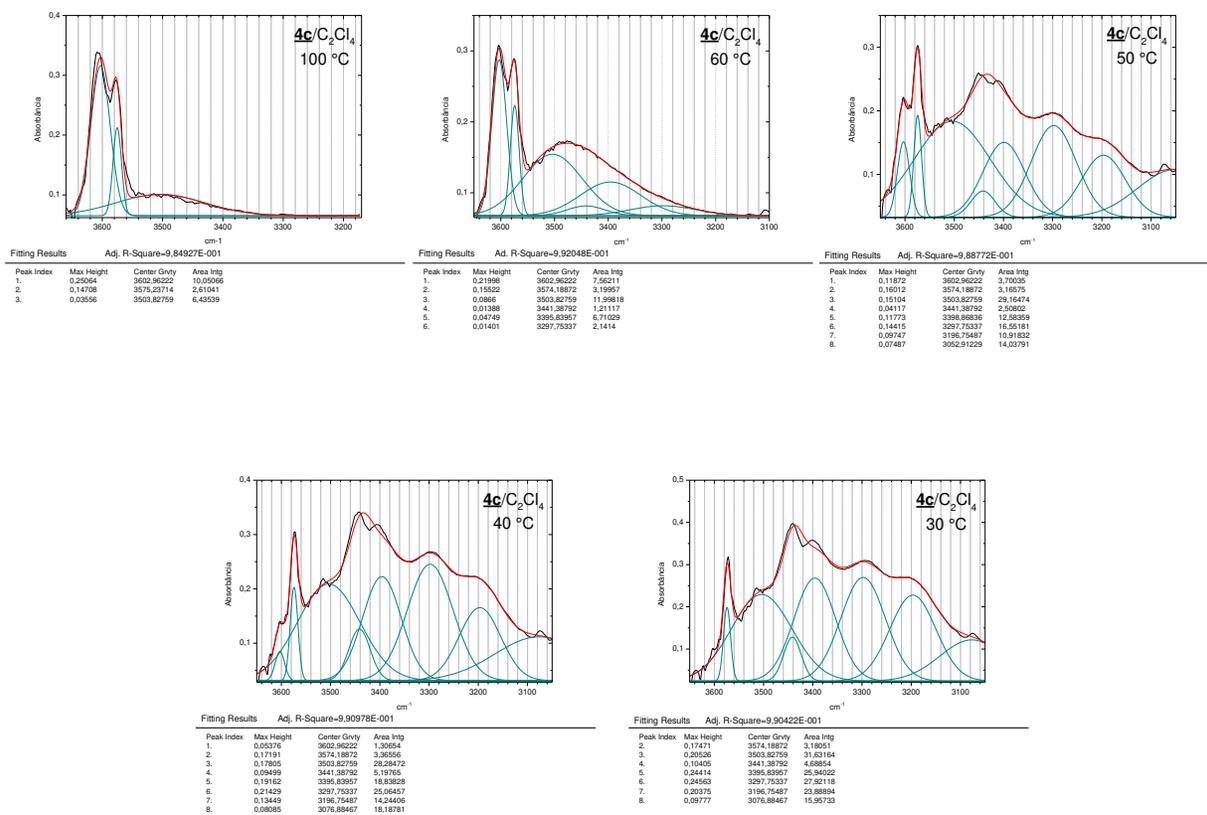


Figura 249. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **4c** em C_2Cl_4 .

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **4d**/C₂Cl₄.

Temp. (°C)	cm ⁻¹							
	3602	3574	3503	3441	3395	3297	3196	3076
100	1	2	3	4	5	6	7	8
100	9,7	2,8	7,9	-	-	-	-	-
60	6,7	3,2	11,2	0,5	6,6	-	-	-
50	5,0	3,1	8,3	5,5	18,0	-	-	-
40	3,0	2,7	5,3	7,6	39,9	-	-	-
30	0,6	2,8	37,4	7,9	20,6	33,9	18,2	27,7

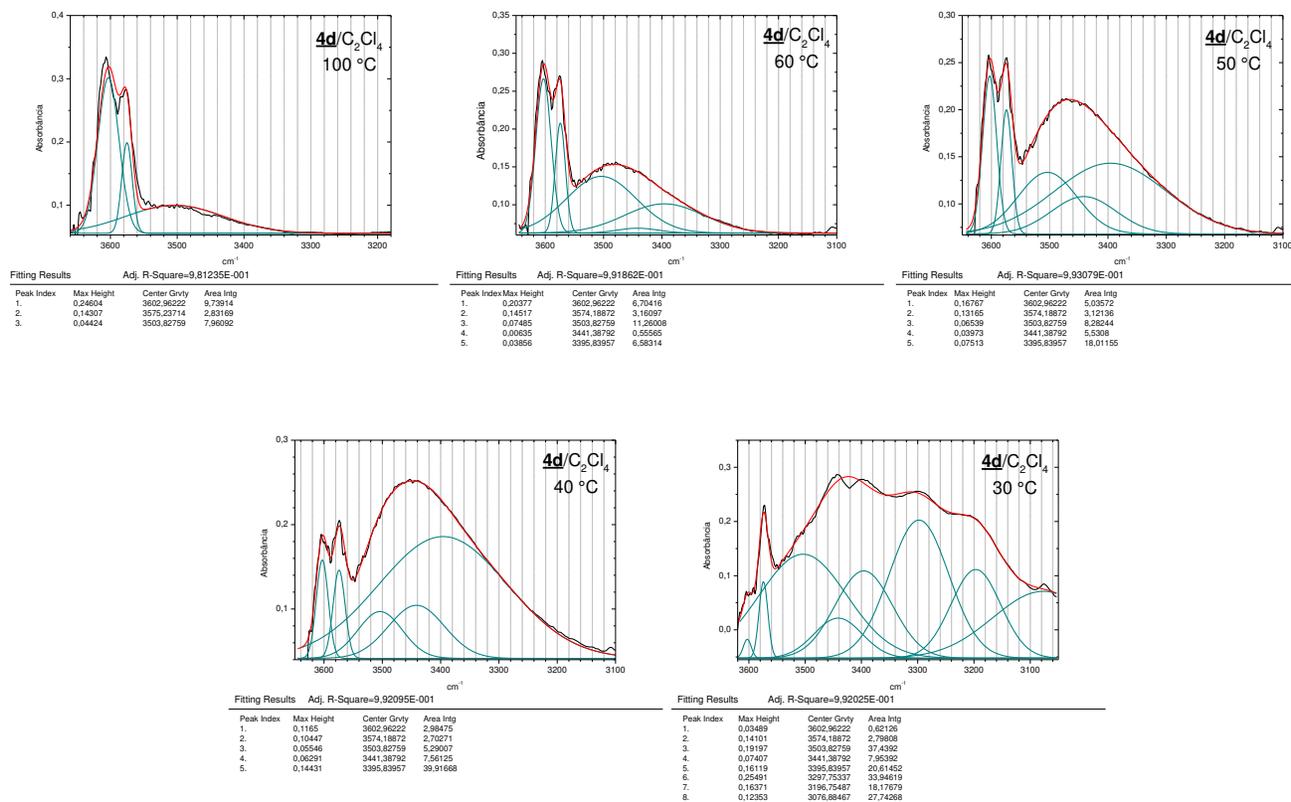


Figura 250. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **4d** em C₂Cl₄.

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **4e**/ C_2Cl_4 .

Temp. (°C)	cm^{-1}							
	3602	3574	3503	3441	3395	3297	3196	3076
100	1	2	3	4	5	6	7	8
100	9,0	3,0	6,4	-	-	-	-	-
60	7,0	2,5	8,5	7,0	-	-	-	-
50	6,1	2,4	7,3	7,2	12,5	-	-	-
40	4,2	2,2	4,7	8,1	32,7	-	-	-
30	2,6	2,4	22,1	0,6685	10,2	5,5	22,9	1,8

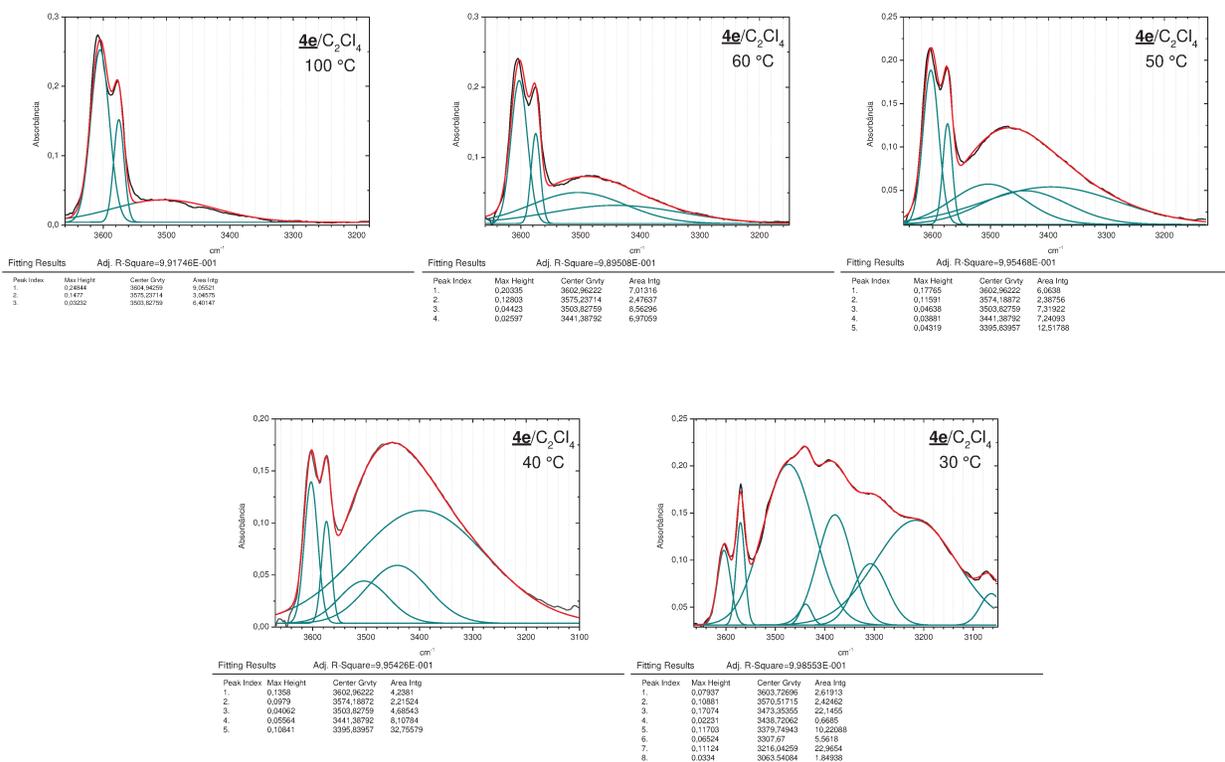


Figura 251. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **4e** em C_2Cl_4 .

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **7b**/C₂Cl₄.

Temp. (°C)	cm ⁻¹				
	3608	3575	3480	3408*	3301*
	1	2	3	4	5
100	4,6	2,3	2,2	-	-
60	5,8	2,6	11,8	-	-
50	1,5	0,9	2,6	6,8	37,2
40	-	-	2,6	13,7	35,1
30	-	-	4,3	12,8	45,9

* A 30 °C estes sinais saíram um pouco mais deslocado, 3483, 3394 e 3284 cm⁻¹.

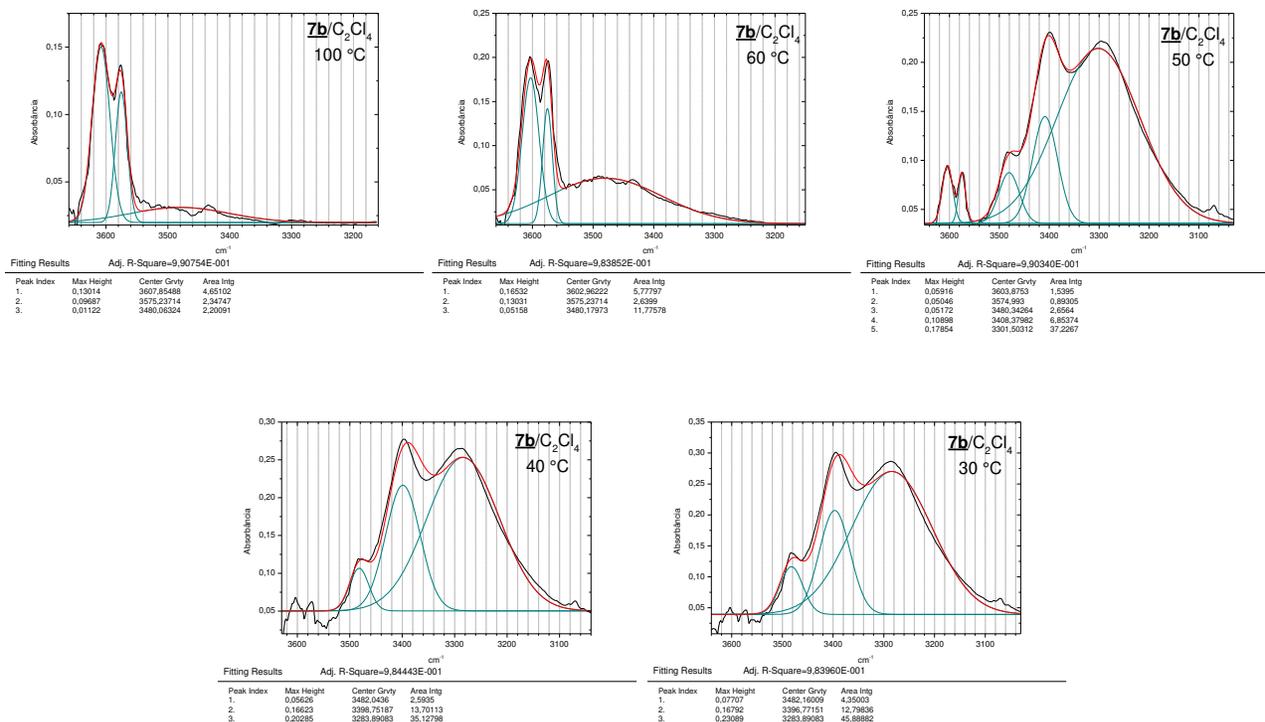


Figura 252. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **7b** em C₂Cl₄.

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **Zc**/ C_2Cl_4 .

Temp. (°C)	cm ⁻¹					
	3602	3573	3487	3408	3332	3235
100	1	2	3	4	5	6
100	9,6	3,2	6,3	-	-	-
60	7,7	2,8	18,6	0,4	3,9	-
50	2,1	1,0	7,9	40,5	3,4	32,4
40	-	-	11,2	42,9	6,5	43,8
30	-	-	14,0	51,4	4,9	66,7

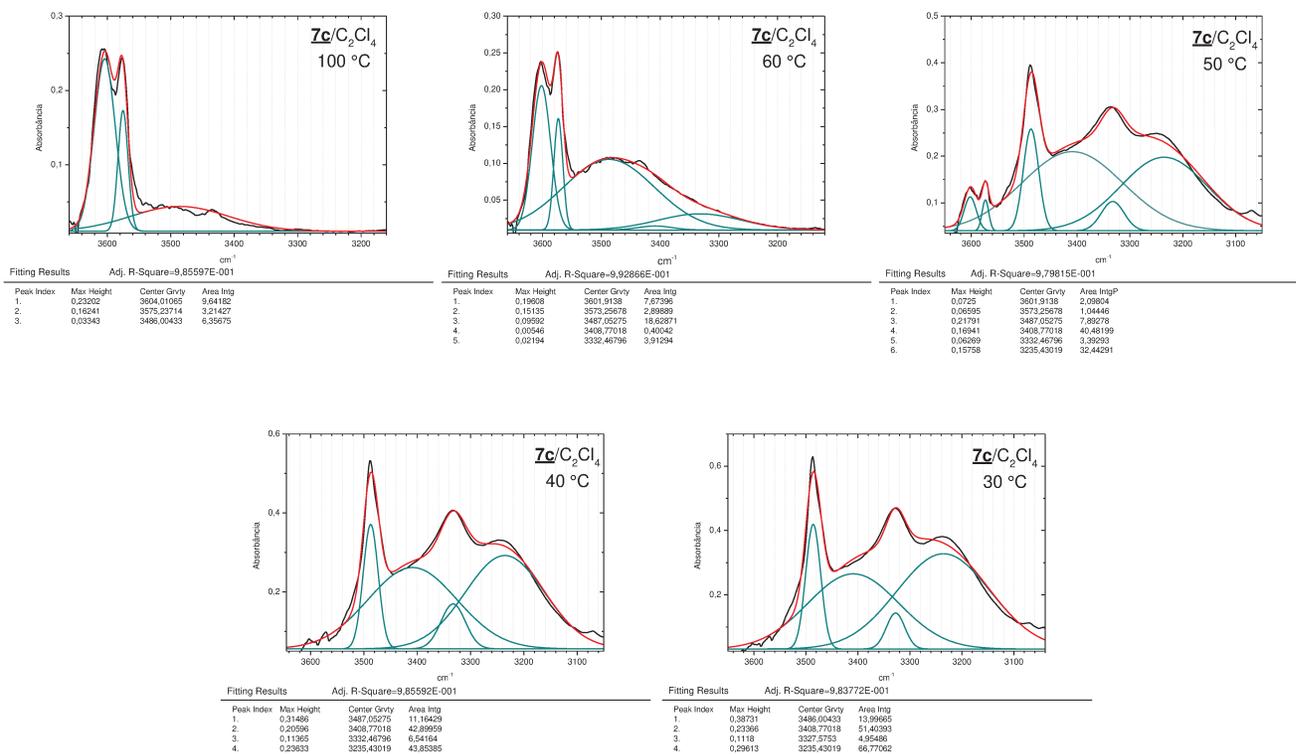


Figura 253. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **Zc** em C_2Cl_4 .

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **7d**/ C_2Cl_4 .

Temp. (°C)	cm^{-1}					
	3602	3572	3480	3426	3340	3244
100	9,0	4,0	7,2	-	-	-
60	7,4	2,6	12,7	-	-	-
50	6,5	2,6	6,6	15,5	-	-
40	4,8	2,7	18,4	0,2	25,0	8,1
30	1,6	1,2	3,0	48,3	0,6	42,9

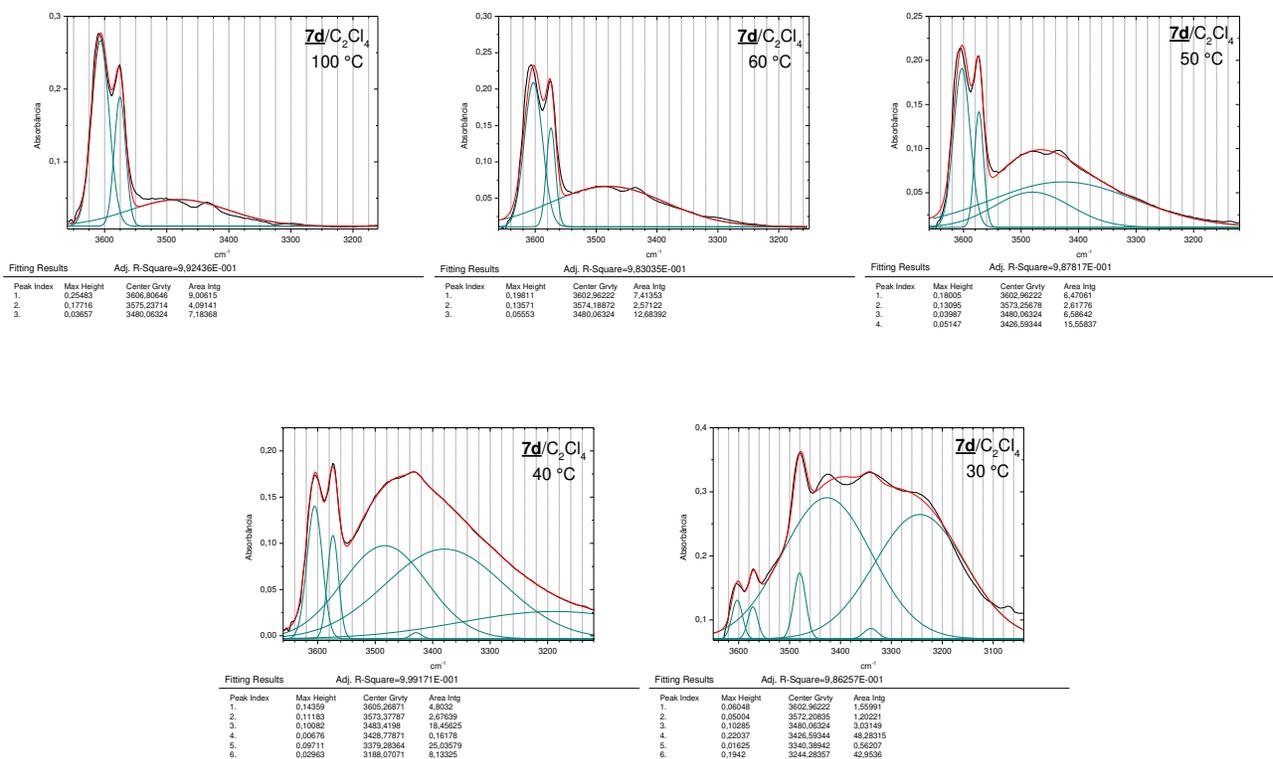


Figura 254. Deconvolução do espectro de absorvância no IV-TF do gel **7d** em C_2Cl_4 .

Integração dos sinais de hidroxilas deconvoluídos do gel **7e**/ C_2Cl_4 .

Temp. (°C)	cm^{-1}					
		3573	3475	3426	3313	3243
		1	2	3	4	5
100	6,8	3,1	3,6	-	-	-
60	6,4	2,5	8,9	-	-	-
50	4,9	2,5	8,4	8,8	-	-
40	3,4	2,2	3,3	22,8	-	-
30	-	-	2,4	32,9	3,1	28,7

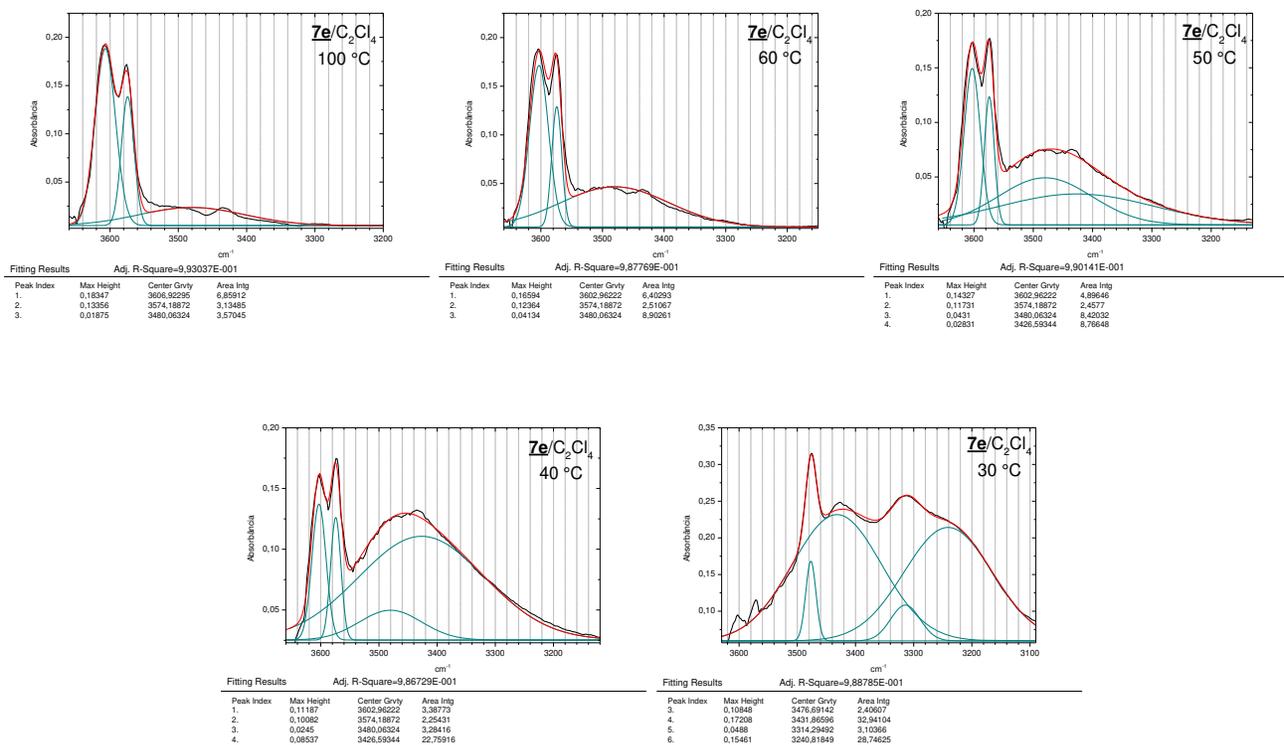


Figura 255. Deconvolução do espectro de absorvância no IV do gel **7e** em C_2Cl_4 .

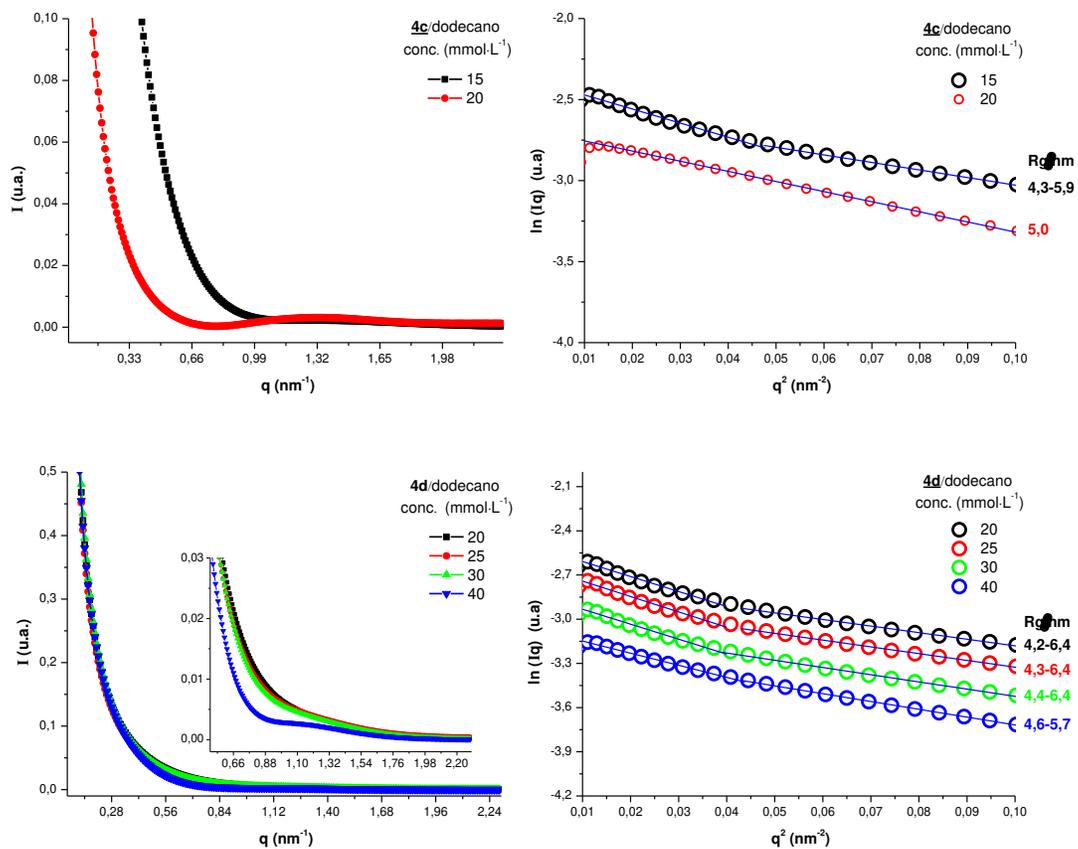


Figura 256. Curvas de SAXS dos géis **4c-e** em dodecano em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

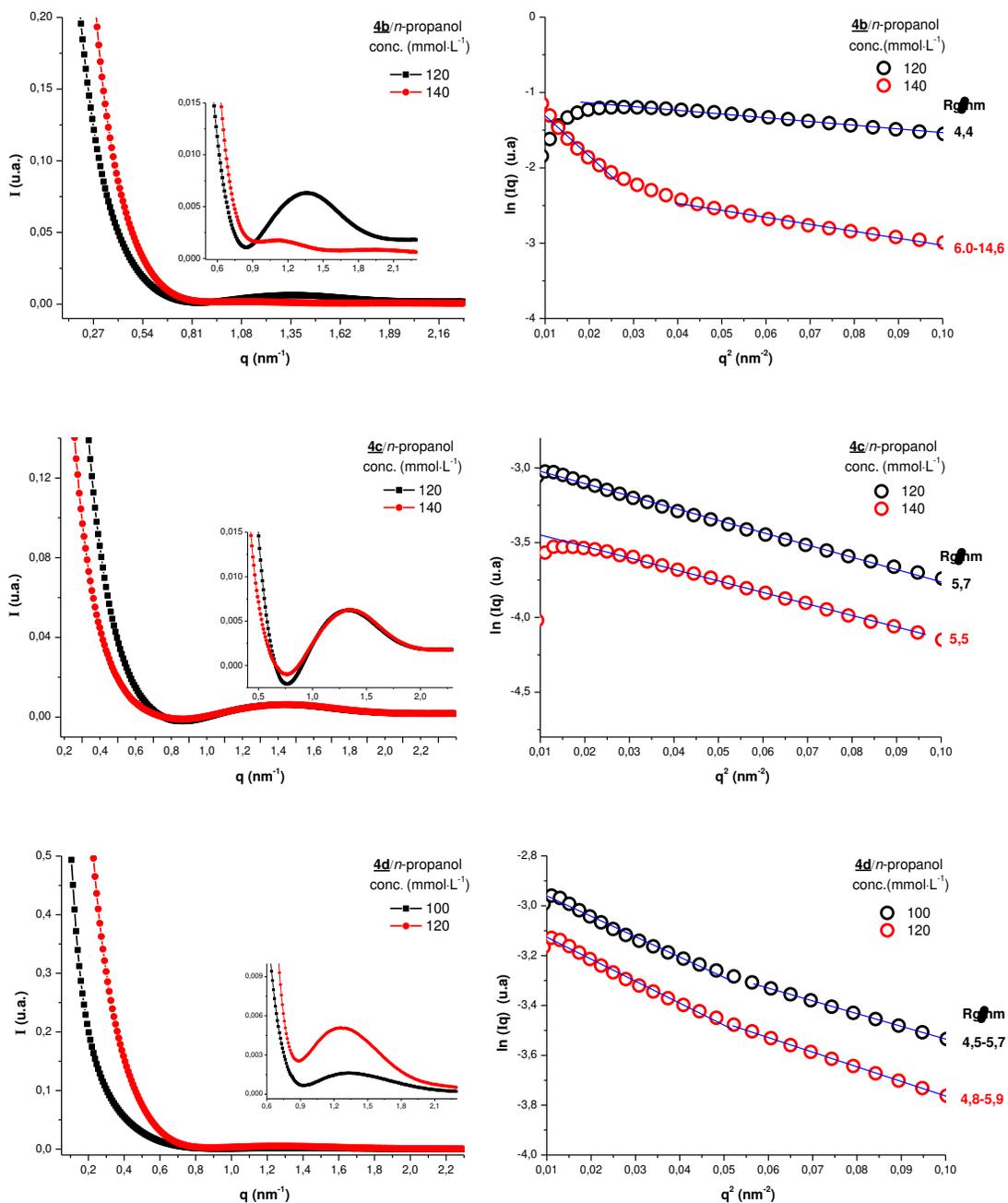


Figura 257. Curvas de SAXS dos géis **4b-e** em *n*-propanol em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

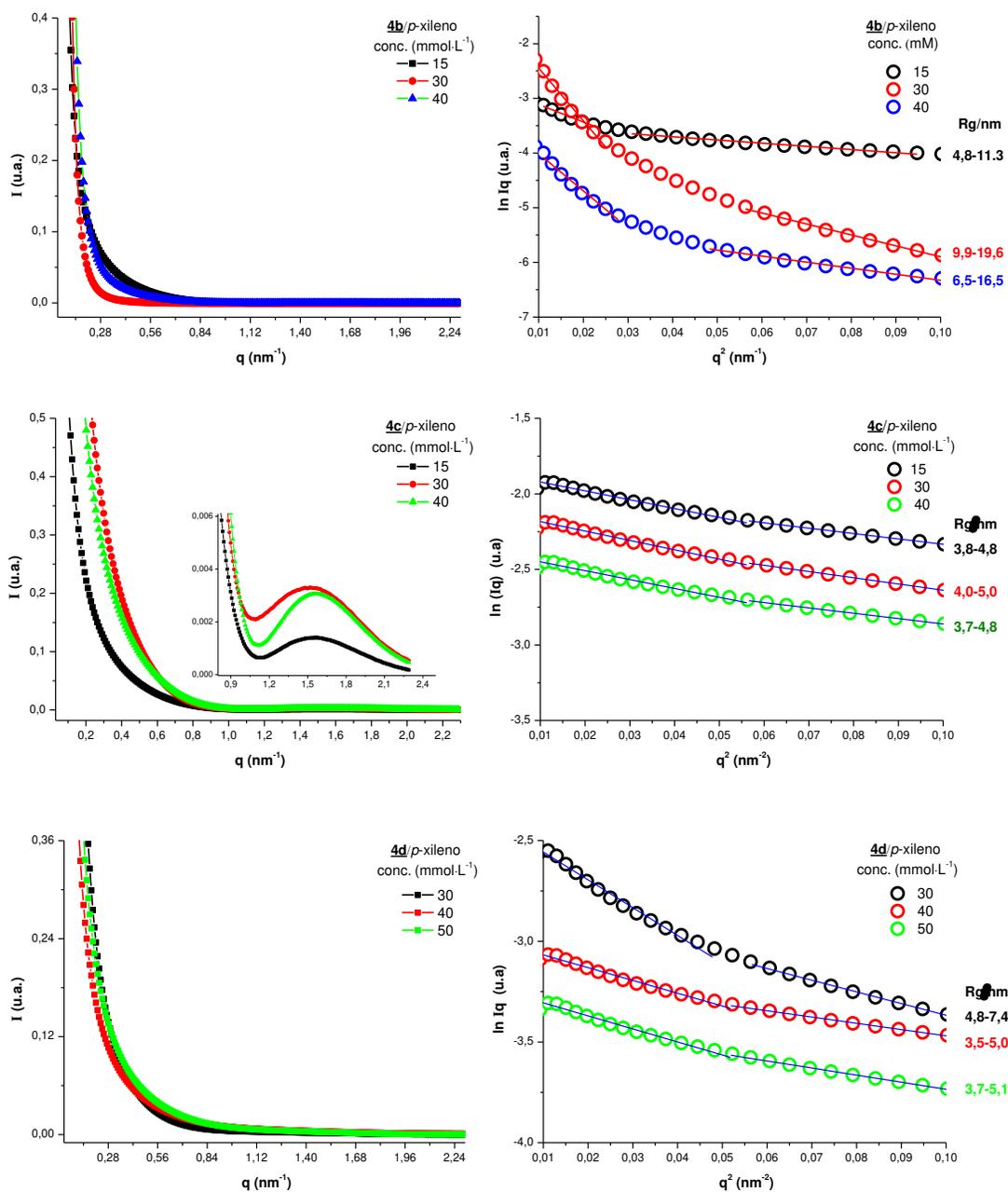


Figura 258. Curvas de SAXS dos géis **4b-e** em *p*-xileno em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

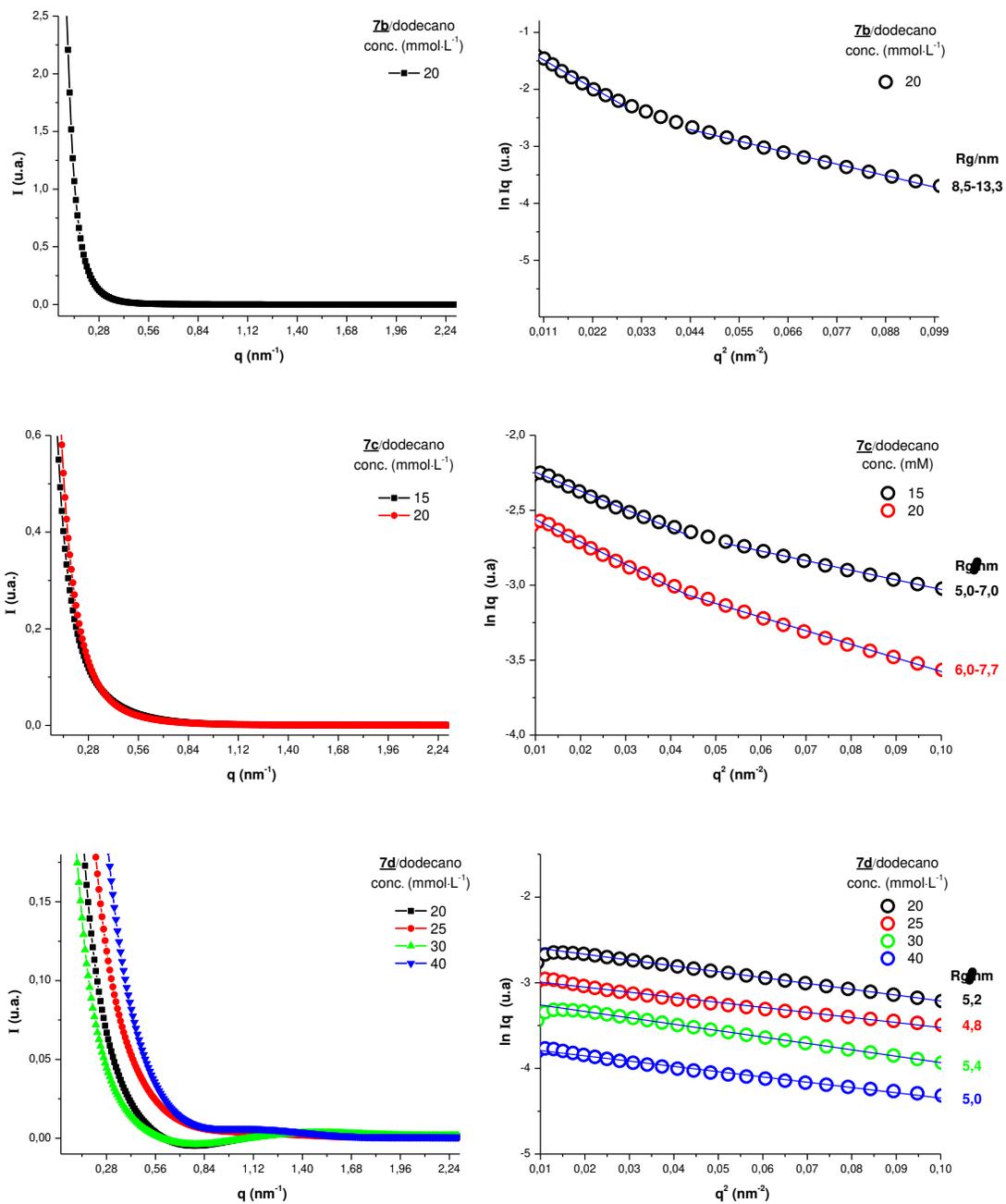


Figura 259. Curvas de SAXS dos géis **7b-e** em dodecano em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

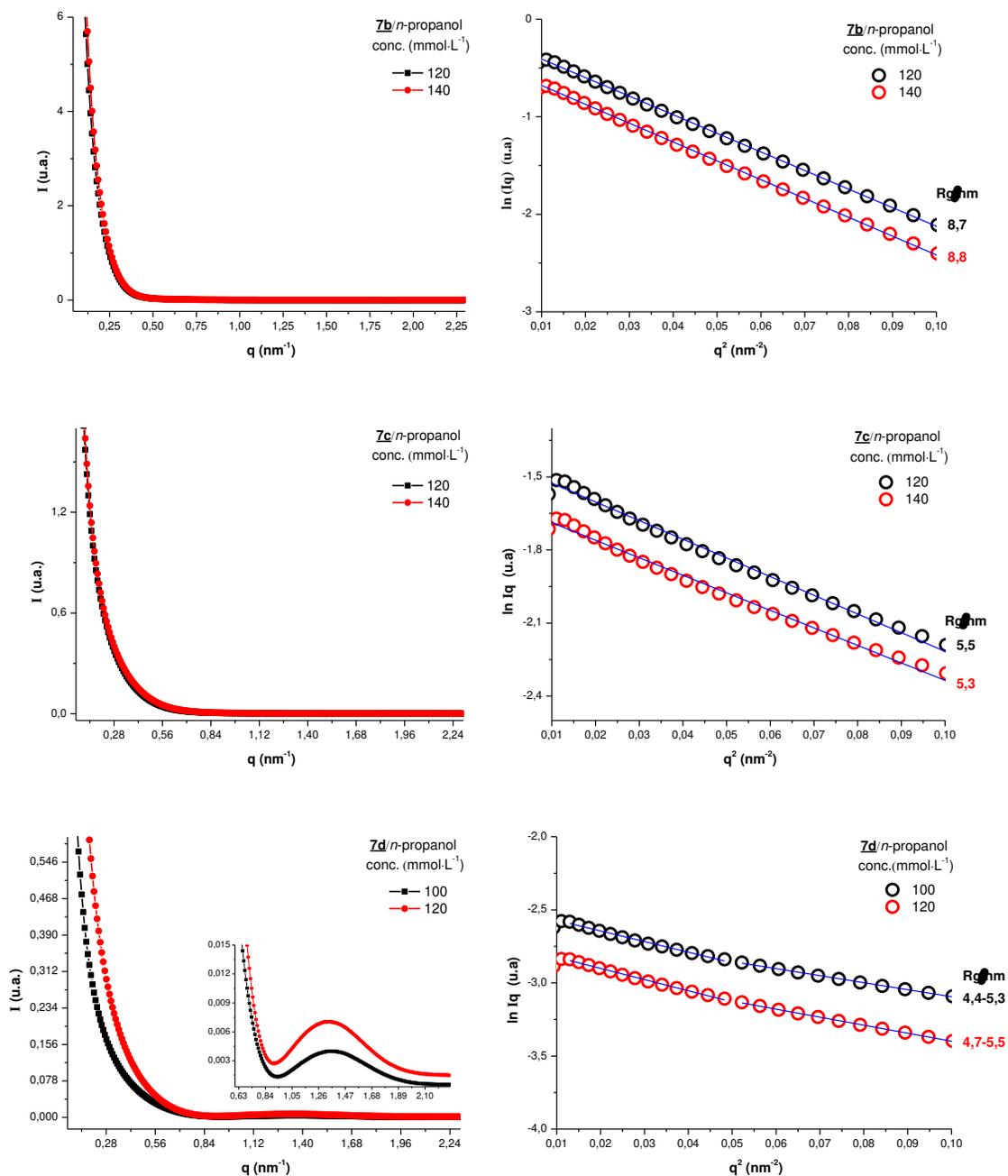


Figura 260. Curvas de SAXS dos géis **7b-e** em *n*-propanol em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).

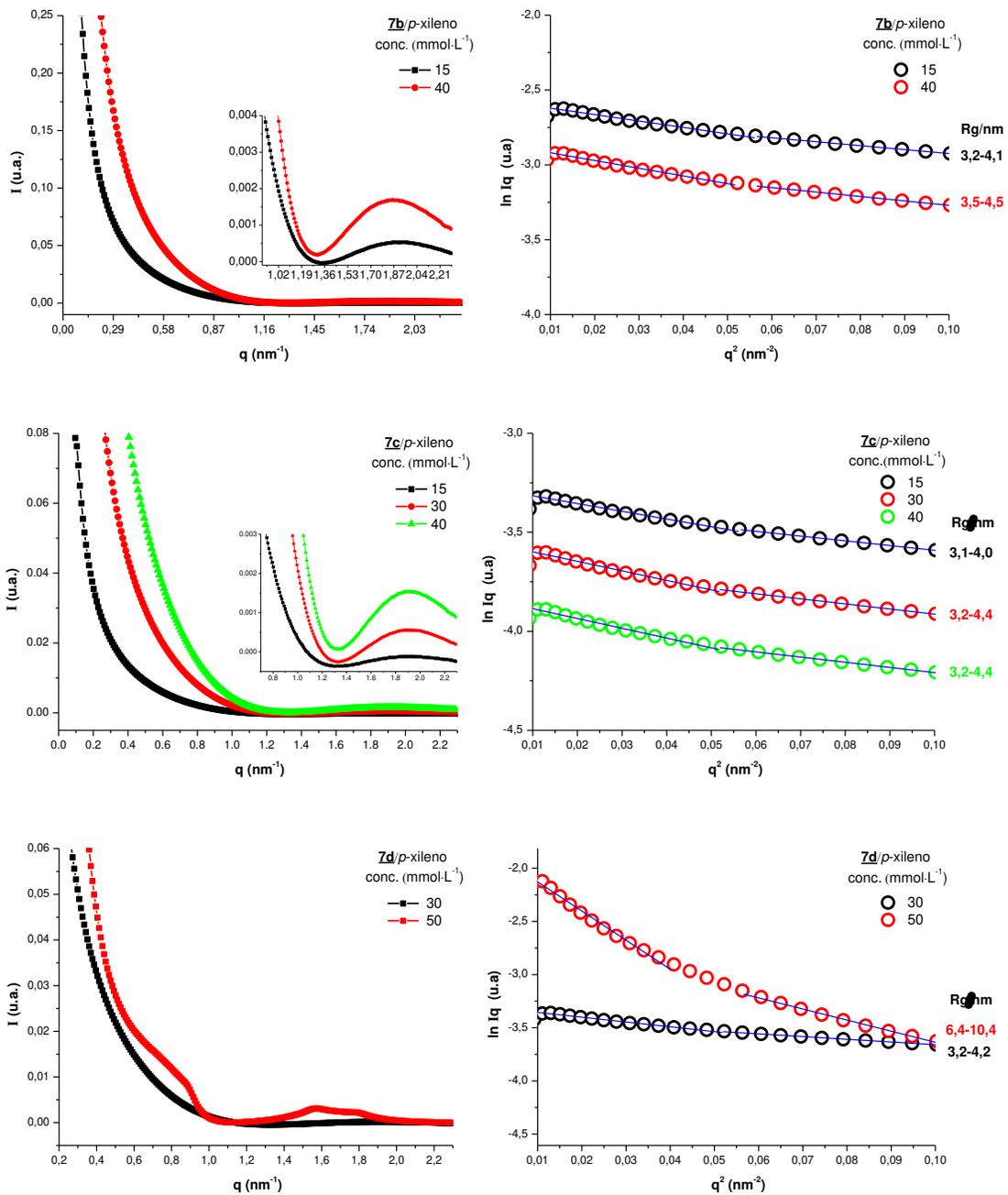


Figura 261. Curvas de SAXS dos géis **7b-e** em *p*-xileno em diferentes concentrações molares (à esquerda) e o gráfico de Guinier utilizado para determinar o raio de giro das fibras (à direita).