

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE
BAIXO PESO MOLECULAR COM PROPRIEDADES DE GELIFICAÇÃO**

LETÍCIA VITORAZI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO - 2008

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE BAIXO PESO MOLECULAR COM PROPRIEDADES DE GELIFICAÇÃO

LETÍCIA VITORIZI

“Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para obtenção do título de
Mestre em Ciências Naturais”.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosana Aparecida Giacomini

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO - 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

55/2008

Vitorazi, Leticia

Síntese e caracterização de moléculas orgânicas de baixo peso molecular com propriedades de gelificação / Leticia Vitorazi. – Campos dos Goytacazes, 2008.

xv, 166f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientadora: Rosana Aparecida Giacomini.

Área de concentração: Síntese orgânica.

Bibliografia: f. 92-94

1. Agentes gelificantes orgânicos 2. Reconhecimento supramolecular
3. Géis supramoleculares 4. Nanofibras de géis 5. SAXS,
Espalhamento de raios-X a baixos ângulos I. Universidade Estadual
do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia.
Laboratório de Ciências Químicas II. Título

CDD 541.39

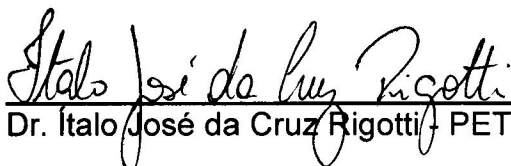
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE
BAIXO PESO MOLECULAR COM PROPRIEDADES DE GELIFICAÇÃO

LETÍCIA VITORIZI

“Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para obtenção do título de
Mestre em Ciências Naturais”.

Aprovada em 15 de agosto de 2008

Comissão Examinadora:



Dr. Italo José da Cruz Rigotti - PETROBRAS



Prof.^a Dr.^a Denise Ribeiro dos Santos - UENF



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman - UENF



Prof. Dr. Paulo César Muniz de Lacerda Miranda - UNICAMP



Prof.^a Dr.^a Rosana Aparecida Giacomini – UENF
Orientadora

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil. E, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos".

(Albert Einstein)

Dedico este trabalho aos meus pais José Antônio e Maria da Penha, aos meus irmãos Paulo Izidoro e José Antônio Filho e a minha tia Luiza Inês pelo carinho e incentivo demonstrados.

AGRADECIMENTO

A Deus por tudo.

Aos meus familiares, amigos próximos e distantes pelo apoio incondicional.

Aos professores Paulo Miranda e Rosana Giacomini pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, além da amizade e do incentivo constante.

Aos professores Denise Ribeiro dos Santos e Eduardo Carlos Gatts pela disponibilidade, amizade e pela imensa contribuição na parte de SAXS.

Ao professor Dr. Flávio Miguens do LBTC/CBB/UENF pelo uso do aparelho MEV e a Martha pela realização das análises.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela disponibilização de suas instalações para realização das medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos.

Aos professores do programa de pós-graduação em Ciências Naturais.

À FAPERJ pela bolsa concedida.

Aos grandes amigos do LCQUI: Almir, Ana Cristina, Karlinha, Carol, Giselle, Juliana, Juliana A. Carvalho, Lanamar, Léo, Lindomar, Luiz Carlos, Neide, Marlon, Max, Paty, Paulinha, Rodrigo, Sarah e Thiago.

Aos amigos de república Cássio, Danielle, Lyzia e José Antônio pelo carinho e paciência.

SUMÁRIO

LISTA DE ESQUEMAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xv
1 - INTRODUÇÃO	16
1.1 - Agentes gelificantes orgânicos de baixo peso molecular	17
1.2 - Processo de gelificação	20
1.3 - Fatores que influenciam o processo de gelificação	22
1.4 - Estudos com agentes gelificantes.....	23
1.5 - Aplicação dos agentes gelificantes	30
1.6 - Técnicas empregadas na caracterização dos géis e/ou xerogéis.....	32
1.6.1 - Microscopia eletrônica de varredura	32
1.6.2 - Espalhamento de raios-X a baixos ângulos	32
1.6.3 - Espectroscopia no infravermelho	33
2 – OBJETIVOS.....	35
3 - MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 - Visão geral.....	36
3.2 - Parte experimental.....	37
3.2.1 - Informações gerais.....	37
3.2.2 - Parte sintética	39
3.2.3 - Teste de gelificação e preparação dos xerogéis	42
3.2.4 - Caracterização dos géis e xerogéis.....	43
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 - Parte sintética	48
4.1.1 - Preparação dos compostos 3 _{a-f}	48
4.1.2 - Síntese dos dimetilacetais 5 _{a-f}	52
4.1.3 - Síntese do α -D-glicopiranosídeo de metila (7)	56
4.1.4 - Síntese dos agentes gelificantes (8 _{a-f}).....	59
4.2 - Teste de gelificação e caracterização dos géis ou xerogéis.....	71
4.2.1 - Testes de gelificação	71
4.2.2 - Estudo da morfologia das fibras	72
4.2.3 - Estudos dos agregados fibrilares	73
4.2.4 - Espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura	85
5 - CONCLUSÃO.....	91
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
7- APÊNDICES.....	95

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Rota sintética para obtenção dos possíveis agentes gelificantes (8 _{a-f}).....	36
Esquema 2: Mecanismo proposto para a formação do 4-formilbenzoato de metila (3 _a).....	48
Esquema 3: Mecanismo proposto para a formação dos 4-formilbenzoatos de alquila (3 _{b-f}).....	49
Esquema 4: Reação de cetalização dos benzaldeídos 3 _{a-f}	53
Esquema 5: Mecanismo proposto para a formação dos compostos (5 _{a-f}).....	53
Esquema 6: Síntese do α -D-glicopiranosídeo de metila (7).....	56
Esquema 7: Preparação do ácido clorídrico <i>in situ</i>	57
Esquema 8: Mecanismo proposto para a formação do α -D-glicopiranosídeo de metila (7).....	57
Esquema 9: Síntese dos possíveis agentes gelificantes (8 _{a-f}).....	59
Esquema 10: Mecanismo proposto para a formação dos agentes gelificantes (8 _{a-f}).....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química representativa de algumas classes de LMOG para solventes orgânicos (Terech e Weiss, 1997).	18
Figura 2: Esquerda - esquema representativo da formação de uma estrutura ordenada pelo reconhecimento supramolecular das moléculas VII e VIII. Direita – a subunidade interagindo com outras duas por meio de interações não covalentes (Terech e Weiss, 1997).	19
Figura 3: Estrutura química representativa de algumas classes de LMOG para solução aquosa (Estroff e Hamilton, 2004).	20
Figura 4: Esquema representativo da formação de uma rede fibrilar tridimensional (Zweep, 2006).	20
Figura 5: Esquema representativo de um teste de gelificação.	21
Figura 6: Estruturas primária (XVII), secundária (XVIII) e terciária (XIX) de automontagem de géis físicos (Estroff e Hamilton, 2004).	21
Figura 7: Relação entre forma anfifílica (XX), estrutura anfifílica (XXI) e (XXII) estrutura do agregado (Gin <i>et al.</i> , 2001).	22
Figura 8: Derivados de monossacarídeos investigados por Luboradzki e colaboradores (2000a).	23
Figura 9: Estrutura obtida por difração de raios-X do composto XXIII (Luboradzki <i>et al.</i> , 2000a).	24
Figura 10: Esquerda - representação esquemática. Direita - estrutura obtida por difração de raios-X do composto XXIV (Luboradzki <i>et al.</i> , 2000a).	25
Figura 11: Representação esquemática (esquerda) e estrutura obtida por difração de raios-X (direita) dos compostos XXV (parte superior) e XXVI (parte inferior) descritos por Luboradzki <i>et al.</i> , 2000a.	26
Figura 12: Isômeros descritos por Sureshan e colaboradores em 2004 (XXVII, XXVIII e XXIX) e modo de automontagem sugerido para o composto XXVII (XXX).	27
Figura 13: Estrutura do 4,6-O- <i>p</i> -nitrobenzilideno- α -D-galactopiranosídeo de metila (XXXI) e do 4,6-O-benzilideno- α -D-manopiranosídeo de metila (XXXII) (Luboradzki <i>et al.</i> , 2000b). ..	28
Figura 14: Estrutura do 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXIII) e do 4,6-O- <i>p</i> -nitrobenzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXXIII) (Gronwald e Shinkai, 2001).	28
Figura 15: Estrutura dos compostos estudados por Jung <i>et al.</i> , 2006.	29
Figura 16: Proposta de automontagem do composto XXXV em meio aquoso (Jung <i>et al.</i> , 2006).	30
Figura 17: Representação esquemática de obtenção de estruturas inorgânicas na escala nanométrica e forma de dupla-hélice (XXXVI), fita (XXXVII), fibra simples (XXXVIII) ou aglomerados de fibras formando feixe (XXXIX) (Jung <i>et al.</i> , 2004).	31
Figura 18: Imagem bidimensional obtida para um gel do composto 6 _f em <i>p</i> -xileno na concentração 0,02 g mL ⁻¹	44
Figura 19: Visão lateral da montagem experimental.	45
Figura 20: Definição da área de integração da imagem bidimensional obtida para um gel do composto 6 _f em <i>p</i> -xileno na concentração 0,02 g mL ⁻¹	46
Figura 21: Estruturas dos compostos 3 _{a-f}	52

Figura 22: Estruturas dos compostos 5 _{a-f}	56
Figura 23: Estrutura do composto 7 com identificação numérica para alguns átomos e representação na projeção de Newman.....	59
Figura 24: Imagem de MEV para o xerogel dos compostos 8 _c (XL), 8 _d (XLI) e 8 _e (XLII) em <i>p</i> -xileno, nas concentrações 0,02; 0,02 e 0,01 g mL ⁻¹ , respectivamente.	73
Figura 25: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função do vetor de onda para o gel do composto 8 _c em 1-butanol e concentração de 0,05 g mL ⁻¹ na temperatura ambiente.....	74
Figura 26: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função da temperatura para o gel do composto 8 _c em 1-butanol na concentração de 0,05 g mL ⁻¹ . No destaque a ampliação da região de baixas intensidades, até q _{máx} = 2,6 nm ⁻¹	75
Figura 27: Curvas de Guinier para o gel do composto 8 _c em 1-butanol na concentração de 0,05 g mL ⁻¹ , em função da temperatura.	76
Figura 28: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos a temperatura ambiente (24 °C) em função do vetor de onda (q) para o gel do composto 8 _f na concentração de 0,02 g mL ⁻¹ em vários solventes. Em destaque estão as ampliações da região de baixa intensidade.	78
Figura 29: Gráficos de Guinier para os géis do composto 8 _f na concentração de 0,02 g mL ⁻¹ , em vários solventes.	80
Figura 30: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função do vetor de onda (q) para os géis dos compostos 8 _{c-f} na concentração de 0,05 g mL ⁻¹ em 1-butanol. Em destaque, ampliação da região de baixa intensidade.....	81
Figura 31: Curvas de Guinier para os géis dos compostos 8 _{c-f} na concentração de 0,05 g mL ⁻¹ em 1-butanol.	82
Figura 32: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função do vetor de onda (q) para os géis dos compostos 8 _{c-f} na concentração de 0,02 g mL ⁻¹ em <i>p</i> -xileno.	83
Figura 33: Curvas de Guinier para os géis dos compostos 8 _{c-f} na concentração de 0,02 g mL ⁻¹ em <i>p</i> -xileno.....	84
Figura 34: Espectros de transmitância no infravermelho com variação de temperatura para os géis dos compostos 8 _c , 8 _d , 8 _e e 8 _f em tetracloroetileno e na concentração de 0,01 g mL ⁻¹	86
Figura 35: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto 8 _c em tetracloroetileno e concentração de 0,01 g mL ⁻¹	87
Figura 36: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto 8 _d em tetracloroetileno e concentração de 0,01 g mL ⁻¹	88
Figura 37: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto 8 _e em tetracloroetileno e concentração de 0,01 g mL ⁻¹	89
Figura 38: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto 8 _f em tetracloroetileno e concentração de 0,01 g mL ⁻¹	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais sinais do EM para os compostos 3 _{a-f}	50
Tabela 2: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) do espectro de RMN de ¹ H para os compostos 3 _{a-f} em CDCl ₃	51
Tabela 3: Principais sinais do EM para os compostos 5 _{a-f}	54
Tabela 4: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) do espectro de RMN de ¹ H para os compostos 5 _{a-f} em CDCl ₃	55
Tabela 5: Principais sinais do EM para o composto 7.....	58
Tabela 6: Dados dos principais deslocamentos químicos (δ , ppm) do espectro de RMN de ¹ H e ¹³ C-PENDANT para o composto 7 em D ₂ O.....	58
Tabela 7: Dados de rendimento e ponto de fusão dos compostos 8 _{a-f}	60
Tabela 8: Principais sinais do EM para os compostos 8 _{a-f}	61
Tabela 9: Principais absorções no IV para o composto 8 _{a-f}	62
Tabela 10: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) e ¹³ C-PENDANT (100 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, HMQC e HMBC, para o composto 8 _f em CDCl ₃	63
Tabela 11: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY para o composto 8 _e em CDCl ₃	65
Tabela 12: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) e ¹³ C-PENDANT (100 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, HMQC e HMBC, para o composto 8 _d em CDCl ₃	66
Tabela 13: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) e ¹³ C-DEPT (100 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY para o composto 8 _c em CDCl ₃	67
Tabela 14: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, para o composto 8 _b em CDCl ₃	68
Tabela 15: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, para o composto 8 _a em DMSO-d ₆	69
Tabela 16: Teste de gelificação para os compostos 6 _{a-f} em diferentes concentrações e solventes. I: insolúvel a quente; P: precipitado; P _{PS} : precipitado parcialmente suportado; P _S : precipitado suportado; G: gel e S: solúvel.....	71
Tabela 17: Raios predominantes ou faixa de raios das fibras no gel do composto 8 _c em 1-propanol na concentração de 0,05 g mL ⁻¹ , em função da temperatura.....	77
Tabela 18: Posições dos halos de interferência (nm ⁻¹) para os géis 8 _f na concentração 0,02 g mL ⁻¹ em 1-propanol e acetona.....	79
Tabela 19: Razão entre as posições dos halos de interferência (nm ⁻¹) para os géis 8 _f na concentração 0,02 g mL ⁻¹ em 1-propanol e acetona.....	79
Tabela 20: Raios predominantes das fibras nos géis do composto 8 _f na concentração de 0,02 g mL ⁻¹ , em vários solventes.....	80
Tabela 21: Raios das fibras nos géis dos compostos 8 _{c-f} na concentração de 0,05 g mL ⁻¹ em 1-butanol.....	83
Tabela 22: Raios das fibras nos géis dos compostos 8 _{c-f} na concentração de 0,02 g mL ⁻¹ em <i>p</i> -xileno.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

APTS	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
AR	Abundância Relativa
CCD	Charge Coupled Device
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
COSY	Correlated Spectroscopy
δ	Deslocamento Químico
d	Dupleto
dd	Duplo dupleto
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
G	Gel
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence
I	Insolúvel a quente
<i>J</i>	Constante de acoplamento
LMOG	Agentes Gelificantes Orgânicos de Baixo Peso Molecular
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m	Multiplete
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa molecular
m/z	Massa/carga
NMP	<i>N</i> -metilpirrolidona
PENDANT	Polarization Enhancement During Attached Nucleus Testing
P _{PS}	Precipitado parcialmente suportado
P _S	Precipitado suportado
q	Quadruplete
q'	Quintuplete
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Simpleto
s'	Sextuplete
SAXS	Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos
TEOS	Tetraetoxsilano
T _{gel}	Temperatura de transição sol-gel
TIC	Total ion current
TR	Tempo de Retenção

RESUMO

Neste trabalho apresentamos a síntese de algumas moléculas derivadas de 4,6-*O*-benzilideno- α -*D*-glicopiranosídeos de metila pela adição de diferentes grupos retiradores de elétrons na posição *para* do anel aromático. As moléculas sintetizadas foram avaliadas quanto à habilidade de formação de gel em determinados solventes por meio de uma triagem qualitativa, e desta forma foram escolhidos os géis que seriam analisados mais especificamente. No intervalo de concentrações e solventes estudados, alguns compostos sintetizados não se comportaram como agentes gelificantes, no entanto, outros se destacaram quanto à diversidade de solventes enrijecidos, sendo estes, tanto solventes apolares como polares próticos e apróticos.

Alguns xerogéis foram estudados por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com intuito de caracterizar a morfologia das fibras, sendo que as fibras observadas apresentaram a forma de cilindros ou cilindros compactados. Com a técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos e utilização da aproximação de Guinier foi possível determinar o raio das fibras formadas nos géis. A partir da técnica de espectroscopia no infravermelho em função da temperatura foi possível evidenciar a ligação hidrogênio intermolecular como força de agregação entre as unidades dos compostos gelificantes, durante a gelificação em tetracloroetileno.

ABSTRACT

In this work we present the synthesis of some molecules derived from methyl 4,6-*O*-benzylidene- α -D-glycopyranosides by the addition of different electron withdrawing groups at *para* position of the aromatic ring. Qualitative studies of the gelation ability of these molecules for several organic solvents were performed, and selected gels were more thoroughly evaluated. Within studied solvents and concentrations range, some synthesized compounds did not behave as gelators, while, some compounds were able to rigidify a diversity of solvents: apolar, aprotic polar and protic polar.

Some xerogels were studied by scanning electronic microscopy, in order to characterize fiber morphology. It were only observed cylindrical fibers, in diluted or compacted interlaced structures. Small angle X-ray scattering was employed to evaluate fibers diameters in gels using the Guinier's approximation. Infra-red spectroscopy absorption as function of temperature evidenced that the self assembling of compounds during gelation in tetrachloroethylene is driven by hydrogen bonding.

1 - INTRODUÇÃO

O primeiro relato científico oficial sobre a investigação de géis ocorreu em 1841 no trabalho de A. Von Lipowitz utilizando urato de lítio em soluções aquosas. Entretanto, existem descrições da aplicação dos géis desde o século quatorze (Carretti *et al.*, 2005).

O termo gel é usado de forma indiscriminada, muitas vezes de maneira imprópria, para designar os sistemas que não contêm líquido ou que o contêm em pequena quantidade. Um exemplo é o uso em materiais dessecados, como é o caso da sílica gel. Muitas dificuldades são encontradas para a sua definição e segundo Doroty Jordan Lloyd é mais fácil reconhecê-lo do que defini-lo. Existem definições baseadas em características estruturais, como a proposta por P. J. Flory em 1974, que consideram um gel como uma rede polimérica unida por ligações covalentes e inchada pela presença de um solvente. Outra definição proposta por J. D. Ferry em 1980 é mais abrangente e considera-o como um sistema diluído que não apresenta fluxo quando em repouso (Almdal *et al.*, 1993).

Uma proposta mais recente, descrita por Almdal e colaboradores, está relacionada com a definição de gel em termos das características fenomenológicas e do comportamento similar aos materiais sólidos. Sendo este um sistema constituído de dois ou mais componentes, no qual o líquido está presente em quantidade substancial tratando-se de um material com aspecto sólido ou quase sólido. Para material com aparência de sólido deve ser avaliada a sua propriedade mecânico-dinâmica, no qual o módulo de estocagem G' deve apresentar um platô mantido durante um tempo que seja da ordem de segundos e ainda mostrar um valor consideravelmente maior do que o módulo de perda G'' (Almdal *et al.*, 1993).

Os géis podem ser classificados por distintas formas e basicamente são divididos em duas categorias: gel químico e gel físico (Inoue *et al.*, 1999). O gel químico é caracterizado pela irreversibilidade, onde a estrutura da rede se mantém unida por ligações covalentes. Já o gel físico é caracterizado por ser termicamente reversível, onde a estrutura da rede fibrosa é construída por interações não-covalentes, observando-se a agregação intermolecular dos compostos (Fuschs *et al.*, 1997; Inoue *et al.*, 1999).

1.1 - Agentes gelificantes orgânicos de baixo peso molecular

As moléculas orgânicas de baixo peso molecular, com $MM \leq 3.000$ g/mol, aptas à automontagem e reconhecimento supramolecular, e capazes de imobilizar grandes quantidades de solventes em baixas concentrações são conhecidas como agentes gelificantes orgânicos de baixo peso molecular - LMOG (Abdallah e Weiss, 2000; Duncan e Whitten, 2000; John *et al.*, 2004). O primeiro estudo descrito na literatura com as moléculas que hoje são conhecidas como LMOG ocorreu em 1891 quando M. J. Neumier descreveu os géis obtidos a partir do composto 1,2-3,4-di-O-benzilideno-D-sorbitol. Já a reversibilidade térmica dos géis constituídos por essas moléculas, foi descrita pela primeira vez em 1912 por W. B. Ward (Carretti *et al.*, 2005).

Os géis obtidos através de moléculas orgânicas podem ter mais vantagens tecnológicas que os géis químicos, devido a natural reversibilidade das interações não-covalentes que mantêm as pequenas moléculas unidas. As propriedades dos materiais supramoleculares dependem tanto da natureza dos constituintes quanto da interação envolvida entre eles (Bhattacharya e Acharya, 1999; Lehn, 2002).

O reconhecimento molecular envolve a compatibilidade entre as interações não-covalentes e a geometria das moléculas. Já a automontagem, é definida como a organização espontânea das moléculas dirigidas por interações não covalentes, sendo um conceito usado em diversas áreas, com ênfases próprias em cada uma delas. Este fenômeno é bem conhecido para os sistemas biológicos, os quais oferecem estratégias práticas para a obtenção de nanoestruturas (Lehn, 2002; Suzuki *et al.*, 2001; Desijaru, 2001; Whitesides e Grzybowski, 2002).

Se o processo de automontagem e reconhecimento das moléculas de LMOG ocorrer em solvente orgânico o gel formado é conhecido como organogel. No caso de solução aquosa o gel formado é denominado hidrogel (Duncan e Whitten, 2000). Adicionalmente, de acordo com o tipo de interação utilizada para a agregação molecular o agente gelificante pode ser classificado em gelificantes baseados ou não em ligação de hidrogênio (Yoza *et al.*, 1998).

A partir da secagem dos organogéis ou hidrogéis são formados os xerogéis nos quais os poros sofrem um estreitamento pela força aplicada para a remoção do solvente. A retirada do solvente em condições supercríticas não promove o estreitamento dos poros, pela inexistência de força de capilaridade, obtendo-se então um aerogel (Brambilla, 2007).

Algumas classes de LMOG para solventes orgânicos estão mostradas na figura 1. Nesta figura observa-se a estrutura química do ácido carboxílico de cadeia longa substituído (I) e seu sal com metal monovalente, como exemplo o composto II que está sendo usado há décadas na indústria de lubrificantes. Compostos organometálicos (III), derivados de antracenos, sendo que o composto IV é muito interessante pelas suas propriedades fotocromicas, derivados de quinonas (V), derivados de esteróides (VI), assim como os sistemas a dois componentes como é o caso da mistura dos compostos VII e VIII (Terech e Weiss, 1997).

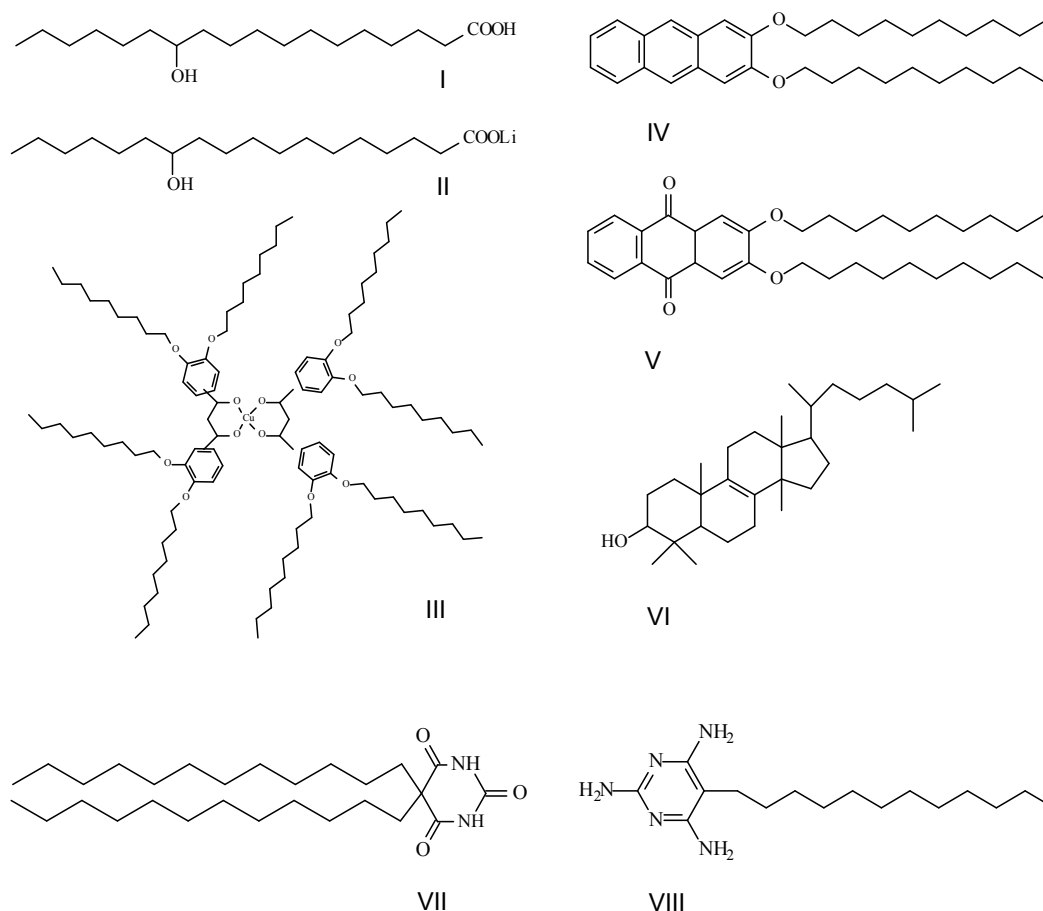


Figura 1: Estrutura química representativa de algumas classes de LMOG para solventes orgânicos (Terech e Weiss, 1997).

Na figura 2 pode ser observado o esquema representativo da formação de uma estrutura supramolecular ordenada entre as moléculas VII e VIII que foram apresentadas inicialmente na figura 1. Cada subunidade interage com mais duas por meio de seis sítios de interações não-covalentes.

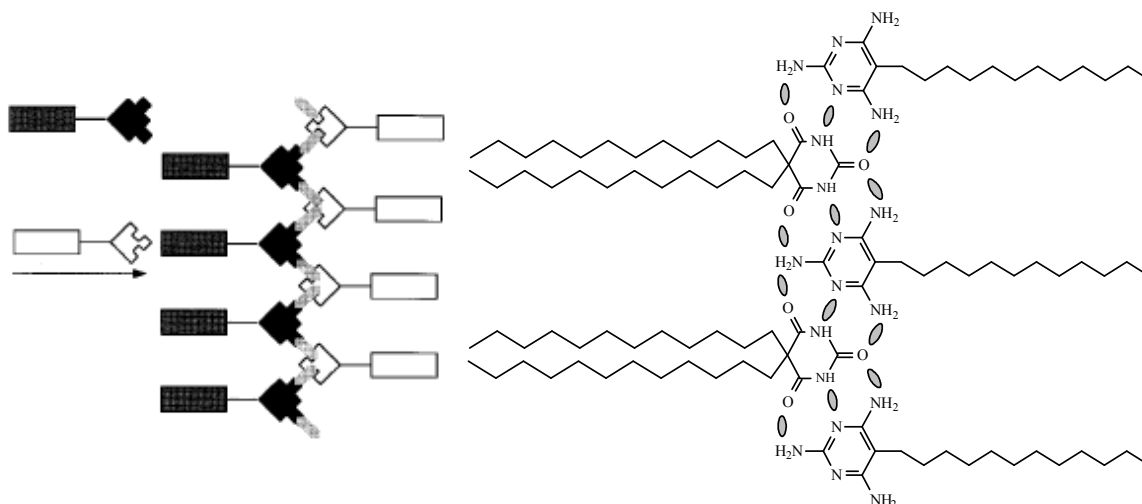


Figura 2: Esquerda - esquema representativo da formação de uma estrutura ordenada pelo reconhecimento supramolecular das moléculas VII e VIII. Direita – a subunidade interagindo com outras duas por meio de interações não covalentes (Terech e Weiss, 1997).

Na água, as moléculas que são anfifílicas podem ser competentes gelificantes, com os grupos hidrofóbicos para a agregação e grupos hidrofílicos para promover a solubilização. Desta forma, os LMOG para solventes aquosos podem ser basicamente resumidos em poucas categorias como as apresentadas na figura 3, sendo estas as moléculas anfifílicas (IX), as “bolas anfifílicas” (X), surfactantes do tipo dimérico ou gêmeos (XI) e sistemas baseados em açúcares (XII). As moléculas anfifílicas possuem um grupo polar e uma ou duas cadeias hidrofóbicas, sendo que de acordo com o tamanho e a flexibilidade da cadeia podem ser formados agregados com estruturas diferentes. Nas “bolas anfifílicas” estão presentes dois grupos de cabeça polares ligados por uma cadeia intermediária. Já os surfactantes gêmeos possuem uma estrutura composta por uma cadeia flexível + íon + espaço rígido + íon + cadeia flexível (Estroff e Hamilton, 2004). Na figura 3 pode ser observado um exemplo de LMOG para cada categoria citada anteriormente, sendo importante ressaltar que muitos dos derivados dos açúcares possuem a versatilidade de gelificar ambos os solventes, orgânicos e soluções aquosas. E neste caso, são conhecidos como agentes gelificantes bifuncionais (Gronwald e Shinkai, 2001).

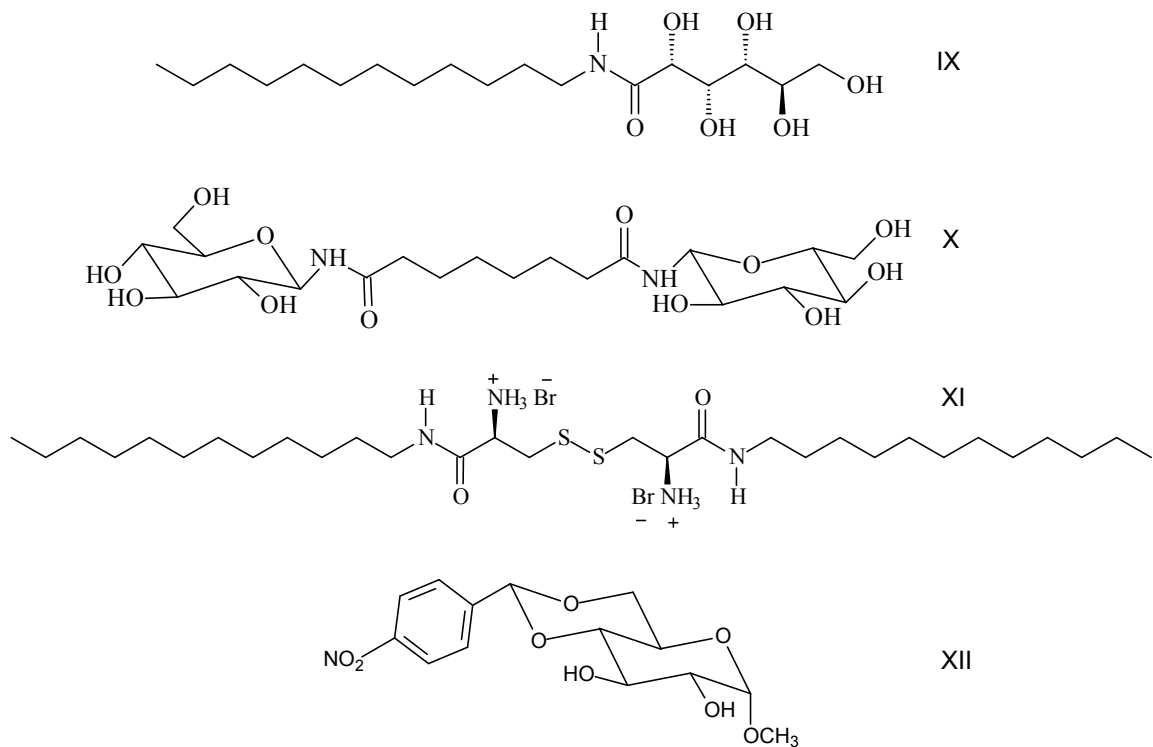


Figura 3: Estrutura química representativa de algumas classes de LMOG para solução aquosa (Estroff e Hamilton, 2004).

1.2 - Processo de gelificação

Um mecanismo de gelificação é mostrado na figura 4. O mais aceito refere-se à automontagem espontânea das moléculas individuais (XIII) formando as fibras individuais (XIV). Novas fibras podem crescer ao longo das fibras individuais, formando os feixes de fibras (XV) que minimizam a superfície livre de contato de uma fibra isolada. Um posterior embaraço dos feixes com a inclusão do solvente em seus interstícios, resulta na estrutura XVI que é reconhecida a nível macroscópico com a formação do gel (Sureshan *et al.*, 2004; Zweep, 2006).

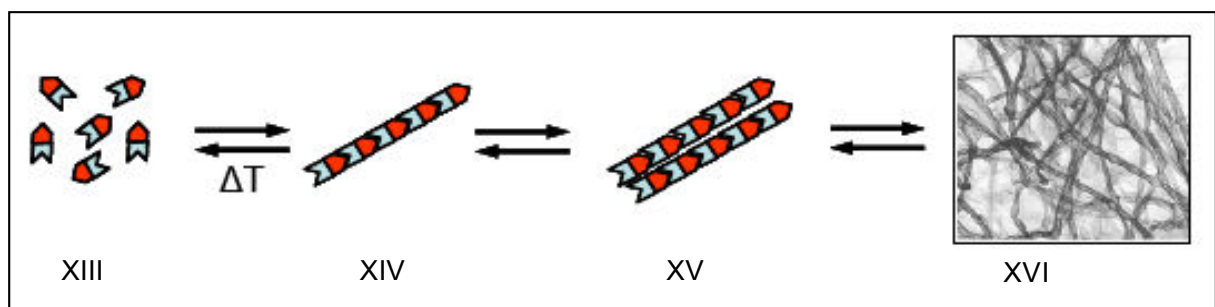


Figura 4: Esquema representativo da formação de uma rede fibrilar tridimensional (Zweep, 2006).

O esquema representativo de um teste de gelificação pode ser observado na figura 5. Para a preparação do gel é necessária a solubilização a quente de uma pequena quantidade de agente gelificante em um solvente. Com o resfriamento da solução ocorre a automontagem das moléculas, impulsionada pelas interações intermoleculares, enrijecendo a solução. É importante ressaltar que as etapas de quebra e formação das estruturas são termicamente reversíveis e isso pode ser observado na figura 5 (Zweep, 2006).

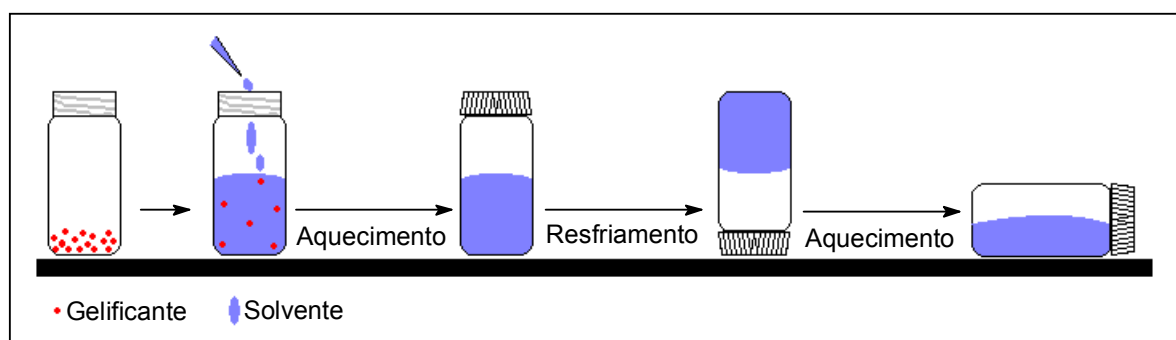


Figura 5: Esquema representativo de um teste de gelificação.

Acredita-se que o fenômeno de gelificação surge através de transformações que ocorrem nas fibras resultando no aprisionamento de alguns solventes, via tensão superficial. Para melhor compreender o mecanismo de formação do gel, este pode ser dividido em estruturas primária, secundária e terciária, de acordo com a figura 6 (Estroff e Hamilton, 2004).

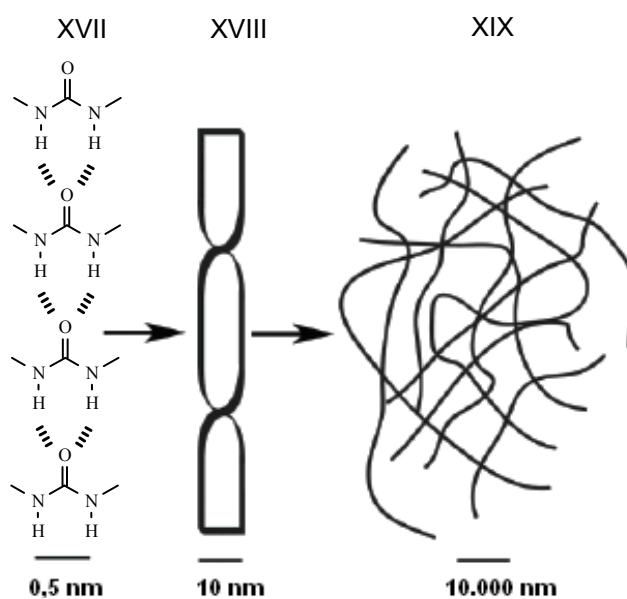


Figura 6: Estruturas primária (XVII), secundária (XVIII) e terciária (XIX) de automontagem de géis físicos (Estroff e Hamilton, 2004).

A estrutura primária é determinada pelo reconhecimento no nível molecular. A força de agregação no exemplo mostrado na figura 6 é a ligação de hidrogênio, mas interações de outra natureza também podem ocorrer (Estroff e Hamilton, 2004). A natureza das interações que unem as repetidas unidades que são conectadas não-covalentemente pode ser tanto ligação de hidrogênio, empilhamento $\pi - \pi$, interação eletrostática ou força de van der Waals. Como dito anteriormente, o reconhecimento supramolecular que resulta na formação de uma estrutura em rede em vários solventes e ocasiona a gelificação ou aumento da viscosidade do sistema está relacionado com a compatibilidade dessas interações não-covalentes e também com a geometria das moléculas (Suzuki *et al.*, 2001; Desijaru, 2001).

A estrutura secundária é definida como a morfologia dos agregados, representado pelas micelas, vesículas, fibras, fitas ou folhas que são diretamente influenciadas pela estrutura molecular (Estroff e Hamilton, 2004). A natureza da estrutura secundária de alguns agregados pode ser visualizada na figura 7.

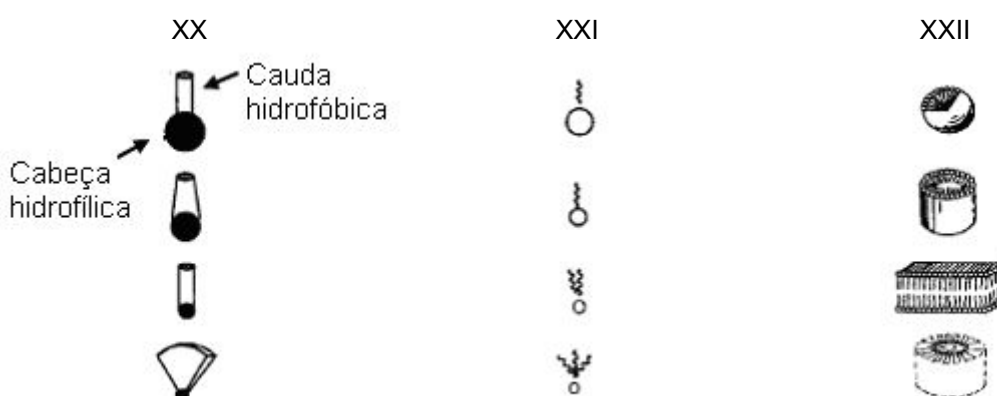


Figura 7: Relação entre forma anfifílica (XX), estrutura anfifílica (XXI) e (XXII) estrutura do agregado (Gin *et al.*, 2001).

A estrutura terciária do gel propriamente dita envolve as interações dos agregados individuais entre si, determinando a formação do gel (Estroff e Hamilton, 2004).

1.3 - Fatores que influenciam o processo de gelificação

A interação solvente e agente gelificante determina fundamentalmente as propriedades dos géis formados e o entendimento desse tipo de interação é crucial na obtenção de géis com estrutura e propriedade físico-química desejadas. Para uma mesma família de gelificantes, comportamentos distintos de gelificação são

observados para diferentes solventes. Geralmente uma boa gelificação pode ser alcançada com a utilização de um solvente que apresenta limitadas interações com as moléculas do agente gelificante (Zhu e Dordick, 2006).

A mudança na estrutura química de uma molécula gelificante pode alterar a morfologia do agregado formado no gel, assim como, inibir ou aprimorar a atuação da mesma como agente gelificante. Já a taxa de resfriamento durante o processo de automontagem pode interferir tanto na morfologia quanto no tamanho das fibras formadas pelo processo de gelificação (Gronwald *et al.* 2001; Brizard *et al.* 2005).

1.4 - Estudos com agentes gelificantes

Luboradzki e colaboradores (2000a) correlacionaram a habilidade de gelificação com a estrutura cristalina. As estruturas dos derivados de monossacarídeos estudados encontram-se na figura 8. As moléculas avaliadas apresentavam duas hidroxilas livres nos carbonos 2 e 3, uma hidroxila protegida com o grupo metil no carbono 1. As hidroxilas ligadas dos carbonos 4 e 6 estavam protegidas por um grupo benzilideno.

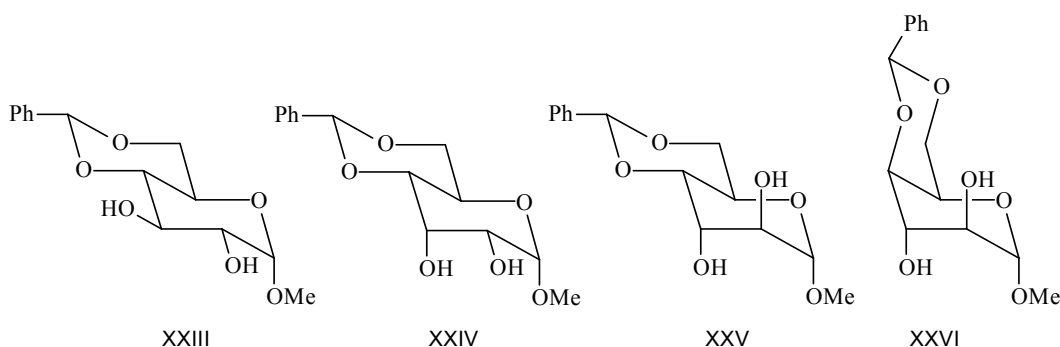


Figura 8: Derivados de monossacarídeos investigados por Luboradzki e colaboradores (2000a).

As moléculas representadas na figura acima referem-se aos 4,6-O-benzilideno- α -piranosídeos de metila da glicose (XXIII), da alose (XXIV), da altrose (XXV) e da idose (XXVI). Dentre as quatro estruturas acima somente o 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXIII) foi classificado como um agente gelificante para alguns solventes testados. Esta molécula gelificou os solventes benzeno, tolueno, *p*-xileno, tetracloreto de carbono, difenil éter e tetraetoxisilano.

A estrutura formada durante o processo de automontagem pode assumir arranjo unidimensional, bidimensional ou tridimensional, sendo que a forma

unidimensional é que apresenta maior poder de imobilização do solvente. Os bons agentes gelificantes normalmente formam estruturas unidimensionais e se agregam por meio de ligação de hidrogênio. No entanto, a possibilidade de formação de uma estrutura unidimensional por ligação hidrogênio é um pré-requisito, mas ela sozinha não garante a propriedade de agente gelificante ao composto. Por exemplo, o composto XXIII, que atuou como agente gelificante apresentou uma estrutura unidimensional e cada molécula foi conectada a outra subsequente por meio de duas ligações de hidrogênio. Esta informação pode ser vista na estrutura obtida por difração de raios-X do composto no seu estado sólido na figura 9 (Terech e Weiss, 1997; Luboradzki *et al.*, 2000a).

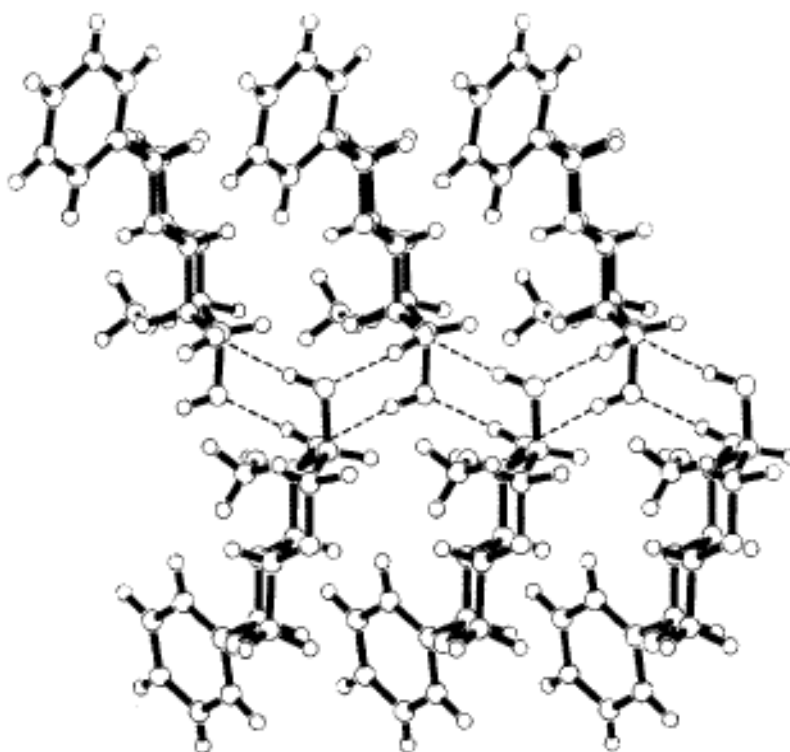


Figura 9: Estrutura obtida por difração de raios-X do composto XXIII (Luboradzki *et al.*, 2000a).

O composto XXVI também exibiu uma estrutura unidimensional, mas não atuou como um agente gelificante para os vários solventes testados. Este é um exemplo de que existem outros fatores além da estrutura unidimensional e da possibilidade de fazer ligação hidrogênio que afetam a propriedade de gelificação. A estrutura unidimensional mostrada na figura 9 foi suportada por duas ligações de hidrogênio intermoleculares entre uma molécula e outra subsequente. Já para o

composto XXIV, que se encontra na figura 10, o arranjo molecular foi suportado por apenas uma ligação intermolecular sendo a outra intramolecular. Considerando que na fase gel a solvatação compete com ligação hidrogênio, a estrutura fibrosa da molécula XXIV não pode ser estabilizada como ocorreu na molécula XXIII.

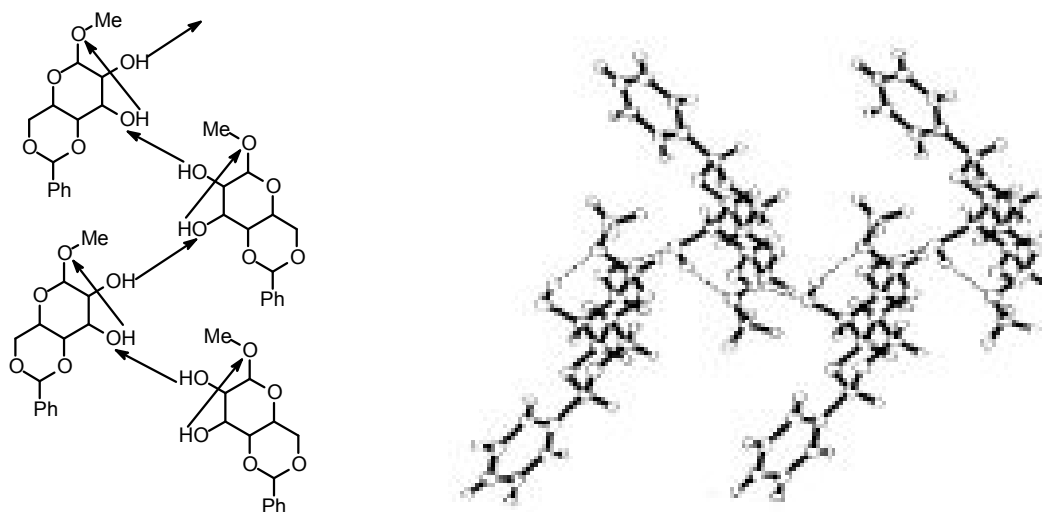


Figura 10: Esquerda - representação esquemática. Direita - estrutura obtida por difração de raios-X do composto XXIV (Luboradzki *et al.*, 2000a).

Os compostos XXV e XXVI também não atuaram como agentes gelificantes. O arranjo da estrutura cristalina e a representação esquemática das interações inter e intramoleculares estão apresentados na figura 11. Na parte superior dessa figura pode ser visto o arranjo bidimensional adquirido pela automontagem das moléculas XXV e na parte inferior, as duas hidroxilas do composto XXVI são observadas participando apenas de interações intramoleculares. A partir deste experimento pode-se concluir que a orientação das hidroxilas influencia fortemente na propriedade de gelificação dos monossacarídeos (Luboradzki *et al.*, 2000a).

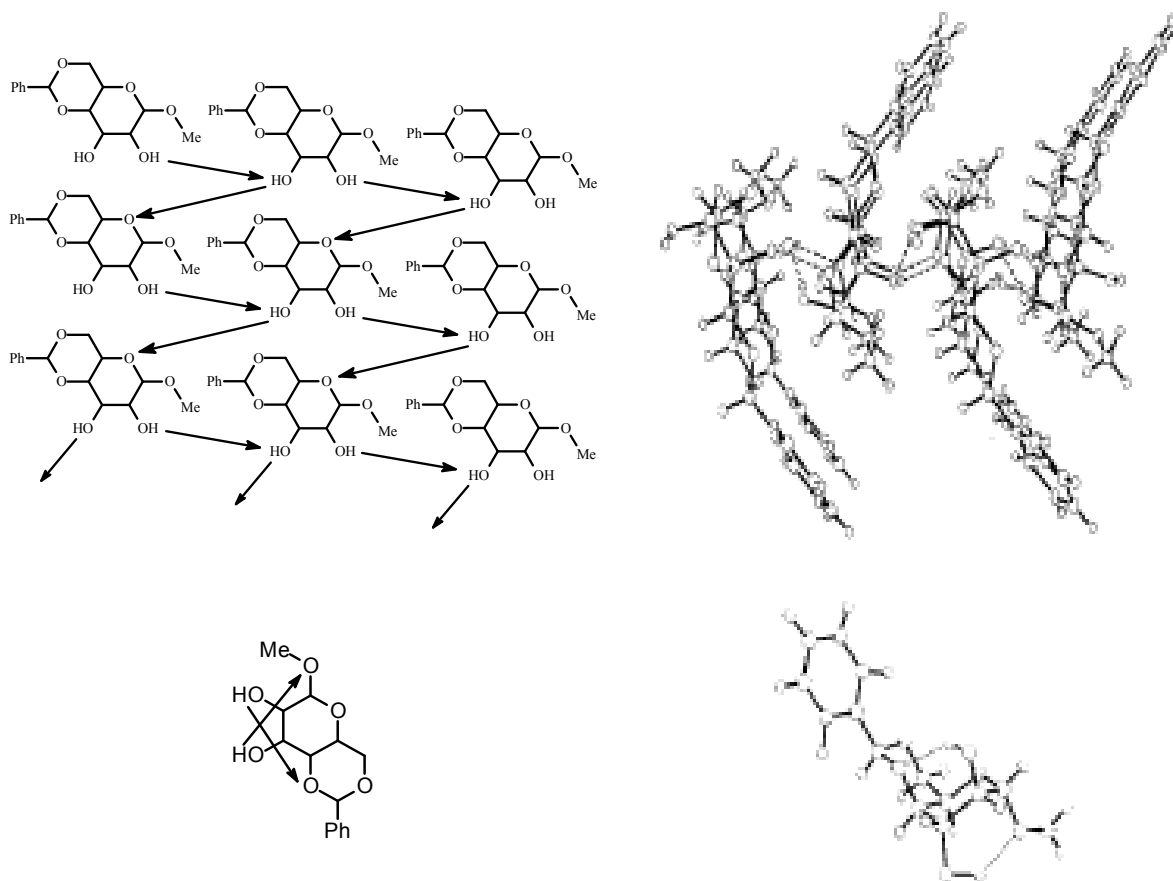


Figura 11: Representação esquemática (esquerda) e estrutura obtida por difração de raios-X (direita) dos compostos XXV (parte superior) e XXVI (parte inferior) descritos por Luboradzki *et al.*, 2000a.

Sureshan e colaboradores em 2004 realizaram um estudo com as moléculas XXVII, XXVIII e XXIX, descritas na figura 12. O trabalho explorou efeitos de quiralidade e orientação específica de grupos hidroxilas na gelificação. Dentre as moléculas avaliadas todas apresentavam duas hidroxilas livres, estas variando apenas suas orientações nas posições equatoriais e axiais. O composto XXVII foi solúvel em solventes como o clorofórmio, metanol, propanol, DMSO, acetona e água. No entanto, formou gel em solventes de baixa polaridade como o benzeno, tolueno e os xilenos substituídos nas posições *orto* e *meta*. O mecanismo de automontagem proposto pelos autores para a organização das moléculas XXVII pode ser observado na figura 12, enumerado como XXX. Trata-se de um crescimento unidimensional da estrutura e foi sugerido através de medidas de espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear.

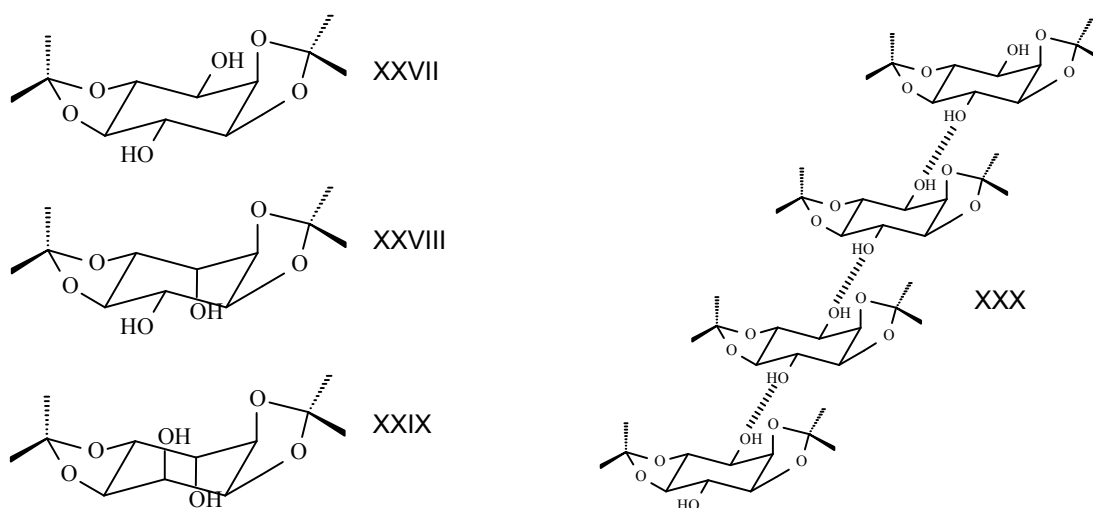


Figura 12: Isômeros descritos por Sureshan e colaboradores em 2004 (XXVII, XXVIII e XXIX) e modo de automontagem sugerido para o composto XXVII (XXX).

O estudo do efeito da quiralidade na gelificação foi feito a partir da análise da mistura racêmica do composto XXVII. Para a mistura analisada observou-se uma supressão na gelificação em todos os solventes testados. No entanto, é importante ressaltar que existem casos onde a mistura racêmica aprimora a propriedade de gelificação do composto (Sureshan *et al.*, 2004).

Para o estudo do efeito da orientação das hidroxilas na gelificação, além do composto XXVII, também foram analisados os seus isômeros XXVIII e XXIX. Em relação à estrutura XXVII as outras duas diferem por uma e duas hidroxilas invertidas, respectivamente. Para os isômeros XXVIII e XXIX observaram-se a supressão da gelificação para os solventes testados. Este resultado está de acordo com a observação feita por Luboradzki e colaboradores em 2000a, em relação à influência da orientação dos grupos hidroxila na gelificação de monossacarídeos (Sureshan *et al.*, 2004).

A avaliação de um agente gelificante pode ser feita utilizando-se três critérios, sendo estes, versatilidade de solventes que podem ser gelificados, estabilidade do gel formado, incluindo temperatura de gelificação e propriedades físico-químicas e concentração mínima necessária para ocorrer o enrijecimento do solvente (Luboradzki *et al.*, 2000b).

Dentre os derivados de açúcares existem vários que são pouco solúveis em solventes orgânicos ou resultam em precipitados. Luboradzki e colaboradores (2000b) investigaram as moléculas 4,6-*O*-*p*-nitrobenzilideno- α -D-galactopiranosídeo de metila (XXXI) e 4,6-*O*-benzilideno- α -D-manopiranosídeo de metila (XXXII), que

estão mostradas na figura 13. Essas moléculas são pouco solúveis em solventes apolares, no entanto, atuaram como supergelificantes quando solubilizadas através de aquecimento do solvente acima do ponto de ebulição, levando a formação de gel em concentrações entre 0,03 e 0,05%. Estes ensaios acima do ponto de ebulição foram realizados com os solventes *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano e *n*-decano, utilizando tubos selados e o resultado foi a obtenção de géis estáveis (Luboradzki *et al.*, 2000b).

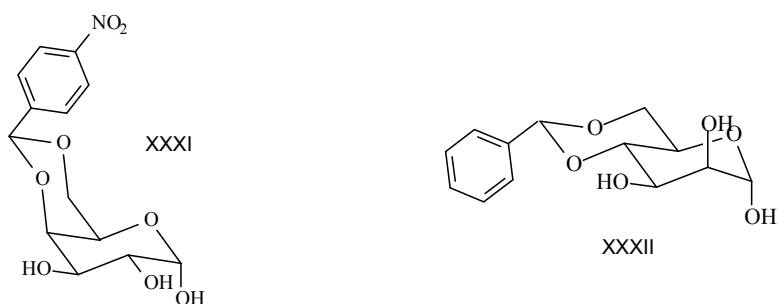


Figura 13: Estrutura do 4,6-O-*p*-nitrobenzilideno- α -D-galactopiranosídeo de metila (XXXI) e do 4,6-O-benzilideno- α -D-manopiranosídeo de metila (XXXII) (Luboradzki *et al.*, 2000b).

Na figura 14 pode ser observada a estrutura do 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXIII) e do 4,6-O-*p*-nitrobenzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXXIII). A partir da introdução de grupo nitro na posição *para* do anel aromático do composto XXIII foi possível obter um novo agente gelificante (XXXIII) com habilidade de gelificação aprimorada, atuando até como gelificante bifuncional. Como dito anteriormente, os gelificantes bifuncionais possuem a versatilidade de gelificar tanto os solventes orgânicos como as soluções aquosas (Gronwald e Shinkai, 2001).

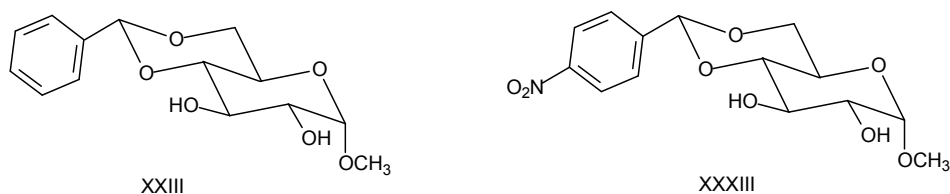


Figura 14: Estrutura do 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXIII) e do 4,6-O-*p*-nitrobenzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila (XXXIII) (Gronwald e Shinkai, 2001).

O composto XXIII é considerado um agente gelificante de potencial moderado, gelificando solventes de baixa polaridade como o benzeno, tolueno, *p*-xileno e tetracloreto de carbono. Por outro lado o composto XXXIII apresentou

capacidade de gelificar tanto os solventes de baixa polaridade citados anteriormente quanto os solventes mais polares. Dentre os polares foi observada a gelificação tanto de solventes próticos como apróticos, inclusive água. A introdução do grupo nitro na posição *orto* do anel aromático resulta em agente gelificante com habilidade de gelificação inferior ao composto XXIII. Já a substituição na posição *meta* do anel aromático aprimora a habilidade de gelificação em relação ao composto XXIII, mas não é tão efetivo quanto o XXXIII (Gronwald e Shinkai, 2001).

A habilidade de gelificação das moléculas mostradas na figura 15 foi testada tanto em solventes orgânicos quanto em água por Jung *et al.*, 2006. Como visto nos trabalhos citados anteriormente, alguma alteração na estrutura da molécula já é suficiente para inibir ou melhorar a atuação de uma molécula como agente gelificante. Portanto, essas moléculas serão tomadas como mais um exemplo de alteração na propriedade de gelificação em função da estrutura. Neste caso, é importante ressaltar que a combinação de diferentes forças de interação pode influenciar no processo de gelificação (Jung *et al.*, 2006; Sureshan *et al.*, 2004).

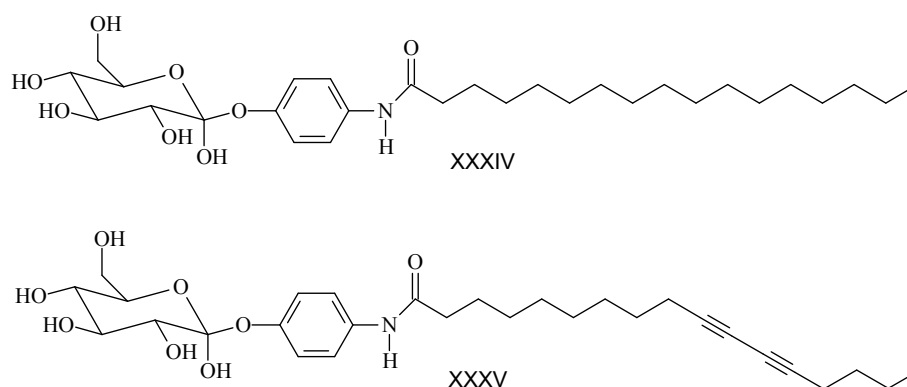


Figura 15: Estrutura dos compostos estudados por Jung *et al.*, 2006.

O composto XXXIV promoveu a gelificação de solventes orgânicos como *n*-butanol, *t*-butanol, tetraidrofurano, clorofórmio, diclorometano, DMSO e DMF, no entanto foi insolúvel em água. Já a presença de insaturações na cadeia hidrofóbica foi suficiente para tornar o composto XXXV um gelificante bifuncional formando géis em água e solventes orgânicos como clorofórmio e diclorometano. O fato do composto XXXV formar hidrogéis torna-o interessante para aplicação nas áreas de encapsulamento de medicamentos e implantes médicos (Jung *et al.*, 2006).

O modo de empacotamento proposto para as moléculas no hidrogel do composto XXXV está mostrado na figura 16.

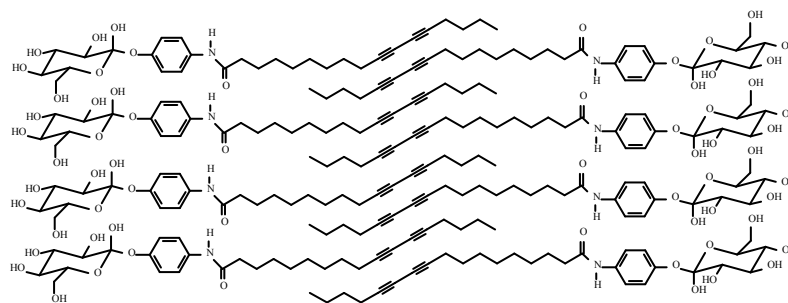


Figura 16: Proposta de automontagem do composto XXXV em meio aquoso (Jung *et al.*, 2006).

A automontagem das moléculas XXXV, em água, ocorre através de interações de ligação de hidrogênio intermolecular, empilhamento π - π e interações hidrofóbicas (Jung *et al.*, 2006).

1.5 - Aplicação dos agentes gelificantes

O aumento no interesse em relação a compostos gelificantes de baixo peso molecular é devido à sua natural reversibilidade e possibilidades de aplicações em diversos campos. São encontrados nas áreas de processamento de alimentos desempenhando funções como o fornecimento de consistência, prevenção de separação de fases em emulsões congeladas e retenção de umidade. As propriedades de formação de filme, aderência e termorreversibilidade são particularmente importantes para a indústria farmacêutica na obtenção de cápsulas para remédios, especialmente as de liberação controlada de drogas. O fato dos açúcares serem biocompatíveis reforça o interesse em agentes gelificantes derivados dessas moléculas para utilização com fins biológicos. Também são empregados em cosméticos, lubrificantes e conservação de obras de arte (Estroff e Hamilton, 2004; Terech e Weiss, 1997; Sureshan *et al.*, 2004).

A criação de nano e microestrutura é de grande interesse na tecnologia química para o desenvolvimento de materiais porosos com fins relacionados à separação de macromoléculas e utilização como moldes para obtenção de materiais inorgânicos. Um exemplo de criação dessas nanoestruturas pode ser observado na representação esquemática indicada na figura 17, através do método de polimerização sol-gel (crescimento e agregação de partículas coloidais para formar um gel) utilizando tetraetoxisilano (TEOS). Após a adsorção das moléculas inorgânicas nos agregados orgânicos que se encontram na forma de dupla-hélice (XXXVI), fita (XXXVII), fibra simples (XXXVIII) ou aglomerados de fibras formando

feixe (XXXIX) e posterior calcinação são formadas as estruturas inorgânicas que adquirem os formatos das fibras dos gelificantes utilizados (Jung *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2005).

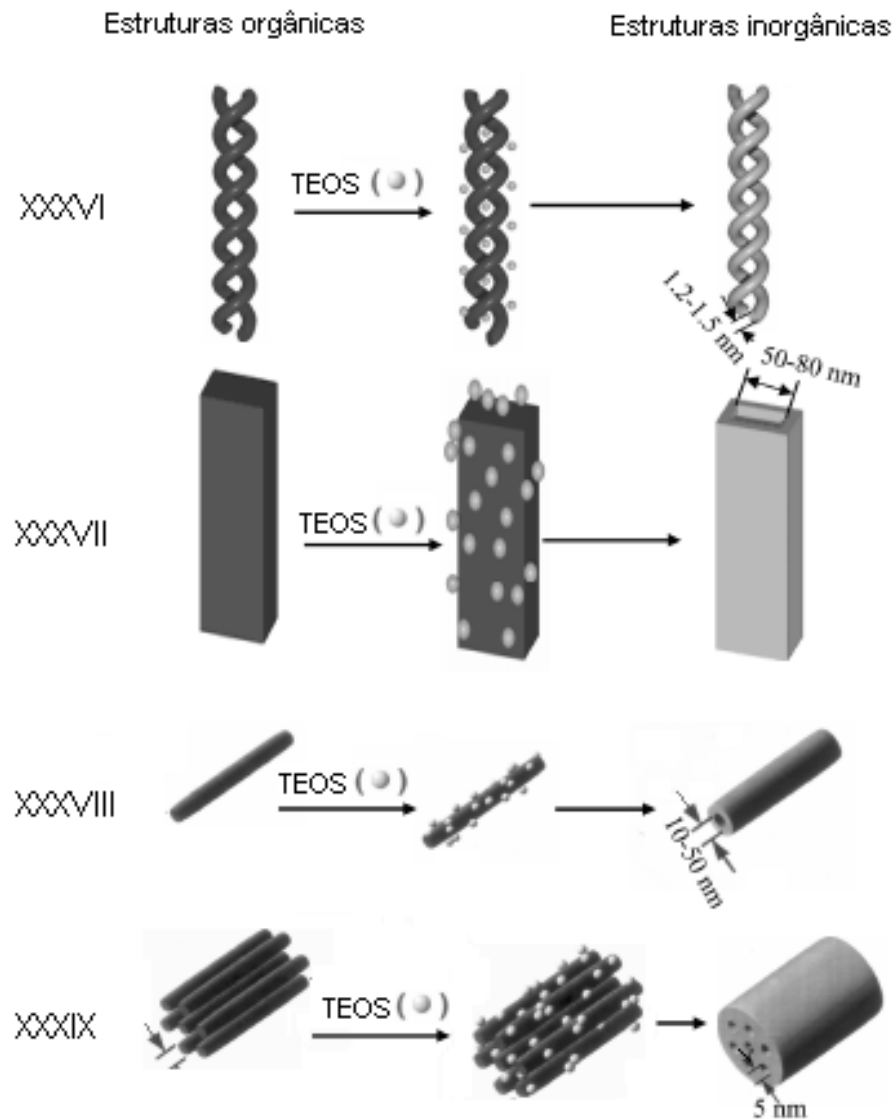


Figura 17: Representação esquemática de obtenção de estruturas inorgânicas na escala nanométrica e forma de dupla-hélice (XXXVI), fita (XXXVII), fibra simples (XXXVIII) ou aglomerados de fibras formando feixe (XXXIX) (Jung *et al.*, 2004).

1.6 - Técnicas empregadas na caracterização dos géis e/ou xerogéis

Várias técnicas podem ser empregadas na caracterização de géis e/ou xerogéis como as de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho que serão descritas brevemente nesta seção.

1.6.1 - Microscopia eletrônica de varredura

A técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV) é útil para se obter informação morfológica do agregado resultante da gelificação. Devido às condições operacionais, as amostras devem ser completamente secas e isso restringe as medidas a xerogéis e aerogéis. Desta forma a MEV não proporciona informação sobre o gel no seu estado nativo (Gronwald *et al.*, 2001; Estroff e Hamilton, 2004).

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de 2 a 3 nm de elétrons varre a superfície metalizada da amostra. Os elétrons incidentes interagem com os átomos da amostra e geram elétrons secundários de baixa energia que são detectados por um sensor. Os elétrons secundários oriundos da amostra são ejetados exatamente do local de impacto do elétron incidente e fornecem informações topográficas, permitindo a visualização das fibras (Durán *et al.*, 2006).

1.6.2 - Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é um poderoso método para explorar as estruturas supramoleculares. A radiação produzida em um anel síncrotron é da ordem de 10^6 vezes mais intensa do que a produzida de forma convencional. Isso oferece grandes vantagens para trabalhar com sistemas absorvedores diluídos, fornecendo dados de alta qualidade em pequenos intervalos de tempo que podem chegar a dezenas de segundos (Gronwald *et al.*, 2001; Zweep, 2006).

O fenômeno de espalhamento de raios-X a baixos ângulos é típico de sistemas que possuem certo grau de separação em regiões com contrastes de densidade eletrônica, sendo amplamente utilizada para caracterização de materiais porosos, zeólitas, polímeros semicristalinos, copolímeros, macromoléculas ou material biológico em solução, micro-emulsões, assim como, géis. Em relação aos

géis é importante ressaltar a possibilidade de obtenção de informações em seu estado nativo, sendo poucas as dificuldades encontradas para a realização de medidas com esse tipo de amostra. Entretanto, um pequeno contratempo que deve ser considerado é a impossibilidade de utilização de solventes com átomos ricos em elétrons como é o caso do DMSO devido ao seu alto poder de absorção de raios-X de $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ (Estroff e Hamilton, 2004; Zweep, 2006).

Na linha de luz síncrotron um feixe monocromático de intensidade I_0 atinge a amostra posicionada a uma distância D de aproximadamente 1m de um detector bidimensional. A imagem bidimensional resultante pode ser integrada e convertida de pixel para vetor de onda (q) com auxílio de *softwares*, sendo um exemplo o Fit2D disponível na página do European Synchrotron Radiation Facility - ESRF. Após a conversão das imagens bidimensionais em curvas de intensidade $I(q)$ são feitas as correções referentes à intensidade do feixe incidente que decresce em função do tempo, atenuação do feixe pela amostra e espalhamento da câmara vazia.

Em regiões de q próximos a zero, informações sobre os raios de fibras podem ser providenciadas pela aproximação de Guinier. A aproximação válida para sistemas que possuem agregados na forma cilíndrica é dada por:

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

onde, φ é a concentração do gelificante (ou a fração do volume das fibras), r é o raio da fibra e $\Delta\rho$ é o contraste de densidade eletrônica dos agregados em relação ao meio circundante (Terech *et al.*, 1997; Zweep, 2006)..

Por manipulação matemática da equação acima (Aproximação de Guinier) podem ser obtidos os gráficos $\ln(I \cdot q)$ versus q^2 , onde são identificadas regiões lineares em q tendendo a zero cujos coeficientes angulares correspondem a $-r^2/4$, sendo r o valor do raio da fibra (Terech *et al.*, 1997; Zweep, 2006).

1.6.3 - Espectroscopia no infravermelho

As ligações de hidrogênio intermoleculares formadas durante o processo de automontagem dos glicopiranosídeos podem ser bem investigadas por espectroscopia no infravermelho. As hidroxilas livres normalmente absorvem em 3600 cm^{-1} e podem ser diferenciadas das envolvidas em ligações de hidrogênio

intermoleculares que aparecem como uma banda larga na faixa de 3047-3483 cm^{-1} no agregado existente no gel (Gronwald *et al.*, 2001).

Ao se refrigerar uma solução de agente gelificante em solvente não prótico, pode-se monitorar o deslocamento de absorção da ligação O-H em função da temperatura. Com esta técnica tem-se uma forma alternativa de se avaliar a transição sol-gel de organogéis.

2 – OBJETIVOS

Realizar a síntese de novas moléculas orgânicas de baixo peso molecular derivadas do 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila pela adição de grupos retiradores de elétrons na posição quatro do anel aromático. Caracterizar o produto obtido por meio das técnicas de espectrometria de massas, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H .

Promover uma triagem qualitativa da capacidade de gelificação dessas moléculas em diversos solventes orgânicos.

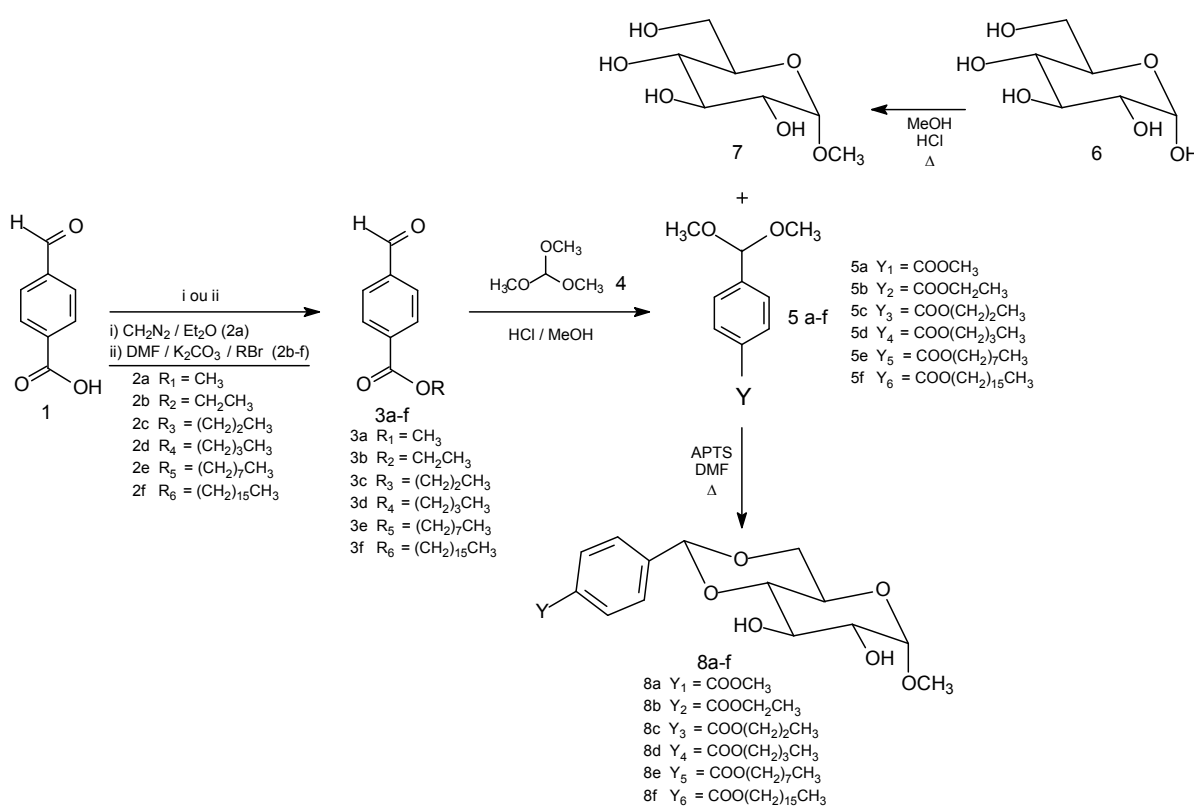
Estudar os géis formados em alguns solventes orgânicos por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura e espalhamento de raios-X a baixos ângulos e os xerogéis através da microscopia eletrônica de varredura.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Visão geral

As moléculas 8_{a-f}, prováveis agentes gelificantes de baixo peso molecular, foram obtidas com base na benzilidenação do α -glicopiranosídeo de metila (7), utilizando dimetilacetais aromáticos (5_{a-f}) de acordo com Evans, 1972. O composto 7 foi produzido através da metilação da D-glicose (6) como descrito em Helferich e Schäfer, 1941. Os dimetilacetais (5_{a-f}) foram sintetizados de forma similar a Davis em 1975, a partir de benzaldeídos substituídos na posição 4 (3_{a-f}). Já os compostos 3_{a-f}, com diferentes números de átomos de carbono no grupo alcocarboxil, derivados do ácido 4-formilbenzóico (1) foram obtidos através de reações de alquilação de carboxilatos de potássio com brometos de alquila primários (Shao *et al.*, 2003) ou esterificação com diazometano.

A rota sintética de preparação dos prováveis agentes gelificantes pode ser observada no esquema 1.



Esquema 1: Rota sintética para obtenção dos possíveis agentes gelificantes (8_{a-f}).

As moléculas 3_{a-f} e 5_{a-f} foram caracterizadas pelas técnicas de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa, espectroscopia no infravermelho com

transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de ^1H . Os compostos δ_{a-f} e 7 foram analisados por espectrometria de massas, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Para as moléculas δ_{a-f} ainda foram realizados os experimentos bidimensionais COSY, HMQC e HMBC.

As moléculas δ_{a-f} foram avaliadas quanto à habilidade de formação de gel em alguns solventes orgânicos por meio de uma triagem qualitativa e desta forma foram escolhidos os géis que seriam estudados mais especificamente.

Os géis foram submetidos a caracterizações pelas técnicas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e variação de temperatura. Os xerogéis foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura.

As análises de espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura para as amostras de géis foram utilizadas para averiguar a ocorrência de interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio durante a agregação das moléculas e avaliar a temperatura de transição sol-gel.

As análises de microscopia eletrônica de varredura para amostras na forma de xerogéis foram usadas para obtenção de informações quanto à forma adquirida pelos agregados durante a automontagem das moléculas gelificantes. As análises de raios-X a baixos ângulos para amostras na forma de gel foram empregadas para estimar os raios mínimos e máximos das fibras formadas, assim como, estudar a transição de fase sol-gel.

3.2 - Parte experimental

3.2.1 - Informações gerais

Os reagentes e os solventes, quando necessário, foram purificados de acordo com a indicação na literatura (Perrin e Amarego, 1988).

As reações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada, utilizando-se cromatofolhas de alumínio MERCK com sílica gel 60 GF₂₅₄ como fase estacionária.

As separações cromatográficas em coluna utilizaram sílica gel 70-230 mesh VETEC como fase estacionária.

Os solventes foram evaporados em evaporador rotatório FISATOM, operando à pressão reduzida.

Os cromatogramas e os espectros de massas dos compostos 3_{a-f} e 5_{a-f} foram obtidos em um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo gasoso SHIMADZU, modelo QP5050A (LCQUI-UENF). Os parâmetros empregados foram os seguintes:

- Coluna: DB-5
- Tamanho da coluna: 30 m
- Diâmetro interno da coluna: 0,25 mm
- Gás de arraste: hélio
- Temperatura do injetor: 280 °C
- Temperatura inicial da coluna: 50 °C
- Gradiente de temperatura: 10 °C/ min
- Temperatura final da coluna: 280 °C (durante 7 min)
- Tempo de análise: 30 min
- Temperatura do detector: 280 °C
- Pressão inicial: 111 kPa
- Pressão final: 194 kPa (durante 7 min)
- Gradiente de pressão: 3,6 kPa/min
- Voltagem do detector: 1 kV

As curvas de dessorção e os espectros de massas dos compostos 7 e 8_{a-f} foram obtidos utilizando o espectrômetro de massas citado anteriormente, empregando o método de inserção direta.

No método de inserção direta foram utilizados os seguintes parâmetros para o detector:

- Taxa de aquecimento: 20 °C/min (temperatura ambiente até 100°C)
- Isoterma: 100 °C (durante 2 min)
- Taxa de aquecimento: 10 °C/min (100°C até atingir 280°C)
- Isoterma: 280 °C (durante 15 min)

Os espectros no infravermelho dos compostos foram obtidos por um espectrofotômetro SHIMADZU modelo FTIR 8300 (LCQUI-UENF). As medidas de espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura foram obtidas no mesmo equipamento. Neste caso houve a necessidade do acoplamento do sistema de aquecimento com controlador de temperatura microprocessado.

As medidas de ponto de fusão dos compostos foram realizadas em um aparelho GEHAKA modelo PF1000 (LCQUI-UENF).

Os espectros de RMN de ^1H (na frequência de 400 MHz) e ^{13}C (na frequência de 100 MHz) foram obtidos em espectrômetro JEOL Eclipse+ de 9,4 T (LCQUI-UENF). Os espectros de RMN foram gerados utilizando o software Delta NMR versão 4.3.5, fornecido gratuitamente pela Jeol.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um aparelho ZEISS DSM 962 operando 10-20 KV, no Laboratório de Biologia Celular e Tecidual (LBTC-CBB-UENF).

As medidas de raios-X a baixos ângulos foram realizadas na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS-ABTLuS/CNPq, em Campinas, SP. As imagens bidimensionais foram analisadas com o software Fit2D, versão 12.077, acessível gratuitamente no *site* do European Synchrotron Research Facility (ESRF, França).

Todos os gráficos foram construídos no programa Origin 7.0.

3.2.2 - Parte sintética

3.2.2.1 - Preparação dos compostos 3_{a-f}

Preparação do composto 3_a

Em um erlenmeyer foram adicionados 1,00 g de ácido 4-formilbenzóico e 200 mL de éter. Uma solução etérea de diazometano foi gotejada lentamente sobre a solução enquanto a evolução da reação era acompanhada por meio de cromatografia em camada delgada.

O solvente foi evaporado sob vácuo em evaporador rotatório e o material sólido resultante foi completamente seco em bomba de alto vácuo. O rendimento da reação foi de 96% (1,05 g) de 3_a .

Preparação dos compostos 3_{b-f}

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com agitador magnético, adicionaram-se 0,01 mol de ácido 4-formilbenzóico, 0,01 mol de brometo de alquila, 30 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) e 2,76 g de carbonato de potássio.

A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento de 70 °C durante 12 horas e o solvente *N,N*-dimetilformamida foi removido sob pressão reduzida, utilizando bomba de alto-vácuo.

O material resultante foi triturado com 50 mL de diclorometano e lavado com 13 mL de água (3 vezes). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e o diclorometano foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório.

As reações foram realizadas com os brometos de alquila contendo 2, 3, 4, 8 e 16 átomos de carbono. Os rendimentos obtidos foram 80% (2,39 g) para o composto 3_b; 82% (2,44 g) para o composto 3_c; 77% (2,33 g) para o composto 3_d; 84% (2,94 g) para o composto 3_e e 59% (2,20 g) para o composto 3_f.

3.2.2.2 - Síntese dos dimetilacetais (5_{a-f})

Em um balão de fundo redondo de 15 mL, contendo uma barra magnética foram adicionados 0,01 mol do aldeído aromático (3_{a-f}), 0,015 mol de ortoformiato de trimetila, 1,5 mL de metanol e duas gotas de ácido clorídrico concentrado.

As reações envolvendo os compostos 3_b e 3_(a, c-f) permaneceram por meia hora e três horas sob agitação magnética em temperatura ambiente, respectivamente.

O pH das soluções foi elevado até atingir valor básico pela adição de hidróxido de potássio em metanol e monitorado utilizando papel indicador de pH. Os compostos de baixo ponto de ebulição foram removidos sob vácuo utilizando um evaporador rotatório.

O material resultante foi triturado com 60 mL de éter etílico e lavado com 2 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.

Os rendimentos obtidos foram 84% (1,76 g) para o composto 5_a; 81% (1,02 g) para o 5_b; 84% (1,04 g) para o 5_c; 54% (1,05 g) para o 5_d; 68% (1,85 g) para o 5_e e 67% (0,75 g) para o 5_f.

3.2.2.3 - Síntese do α -D-glicopiranosídeo de metila (7)

Em um balão de fundo redondo de 125 mL, contendo uma barra magnética foram adicionados 10 g de D-glicose (6) anidra e 25 mL de metanol seco, sendo mantidos sob agitação.

Uma solução de ácido clorídrico em metanol foi preparada em outro balão de 50 mL, contendo uma barra magnética, pela adição de 25 mL de metanol seco e 0,1 mL de cloreto de tionila. Após agitação por 20 minutos, a solução de ácido clorídrico foi transferida para o balão contendo metanol e D-glicose (6).

A mistura contendo D-glicose, metanol e ácido clorídrico a 0,25% foi mantida durante 72 horas sob refluxo a 85 °C e agitação magnética. Posteriormente, resfriada em banho de gelo à temperatura de 0 °C.

O início da precipitação do α -D-glicopiranosídeo de metila (7) foi induzido através de fricções feitas no fundo do balão com um bastão de vidro e adição de um cristal do próprio composto. A solução foi colocada em congelador a 0 °C por 12 horas. Os cristais formados foram filtrados a vácuo e lavados com 60 mL de metanol gelado.

O rendimento nesta etapa foi de 24%, referentes a 2,6 g de material obtido. O líquido resultante da filtração foi novamente colocado sob refluxo gerando mais 2,4 g. Portanto, o rendimento global foi de 46%, referente a obtenção de 5,0 g de α -D-glicopiranosídeo de metila (7).

3.2.2.4 - Síntese dos agentes gelificantes (8_{a-f})

Em um balão de fundo redondo, contendo uma barra magnética, foram adicionados 5,0 mmol α -D-glicopiranosídeo de metila (7), 4,2 mmol dos dimetilacetais (5_{a-f}), 4 mL de *N,N*-dimetilformamida previamente tratada e 2,5 mg de ácido *p*-toluenossulfônico (APTS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 60 ±5 °C durante 6 horas.

O solvente, *N,N*-dimetilformamida, foi retirado sob pressão reduzida utilizando alto-vácuo, e ao resíduo foram adicionados 25 mL de solução de bicarbonato de sódio 20%. A mistura foi aquecida a 100 °C e posteriormente resfriada em banho de gelo a 0 °C. O sólido resultante foi filtrado e lavado com 25 mL da solução de bicarbonato de sódio 20% e seco sob alto-vácuo.

O produto foi purificado por cromatografia de sílica gel e os rendimentos obtidos para os compostos foram de 62% (1,5 g) para o 8_a; 49% (0,85 g) para o 8_b; 64% (0,70 g) para o 8_c; 59% (0,80 g) para o 8_d; 47% (0,87 g) para o 8_e e 39% (0,62 g) para o 8_f.

3.2.3 - Teste de gelificação e preparação dos xerogéis

3.2.3.1 - Teste de gelificação

Em um frasco de vidro com tampa adicionaram-se 10 mg do agente gelificante e 200 μ L de solvente resultando na concentração de 0,05 g mL⁻¹. Também foram preparadas amostras de concentração 0,04, 0,03, 0,02 e 0,01 g mL⁻¹.

O frasco foi aquecido em banho de óleo, de acordo com a temperatura de ebulição de cada solvente, e as amostras permaneceram no mesmo banho para garantir um resfriamento lento.

O sistema solvente e agente gelificante, após o resfriamento, foi classificado como gel (G), precipitado suportado (P_S), precipitado parcialmente suportado (P_{PS}), precipitado (P) e insolúvel a quente (I), de forma visual.

Os sistemas homogêneos que se mantiveram íntegros após receber agitação mecânica foram denominados gel (G). Os que se mantiveram intactos perante uma rotação de 180° do frasco mas tiveram sua estrutura homogênea comprometida ao sofrer agitação mecânica foram chamados de precipitado suportado (P_S). E os que se desestruturaram com simples rotação de 180° foram nomeados como precipitado parcialmente suportado (P_{PS}).

3.2.3.2 - Preparação dos xerogéis

Os xerogéis foram obtidos a partir dos géis, pela remoção lenta do solvente com fluxo de gás inerte (nitrogênio).

O gel foi preparado em um frasco pequeno devidamente tampado. Posteriormente, fez-se a troca da tampa do frasco por outra que possuía dois orifícios pequenos. Em um dos orifícios foi introduzida uma bexiga de látex contendo o gás inerte, e dessa forma, o fluxo de gás foi mantido por um tempo suficiente para

remoção do solvente, na seqüência o xerogel foi mantido por 30 minutos sob alto vácuo para uma secagem completa.

3.2.4 - Caracterização dos géis e xerogéis

3.2.4.1 - Medidas de temperatura de transição sol-gel

Para a determinação da temperatura de transição sol-gel foi utilizado o método da queda de esfera, descrito por Wu e colaboradores em 2007. Uma esfera de vidro é adicionada sobre o gel formado em um frasco e após o aquecimento desse sistema em banho de água, a temperatura de transição sol-gel (T_{gel}) é definida quando a esfera atinge o fundo do frasco.

A esfera de vidro de 500 mg e 3 mm de diâmetro foi introduzida sobre o gel 24 horas após a sua preparação e foi monitorada até atingir o fundo do frasco. A temperatura foi acompanhada pela imersão de um termômetro no banho nas proximidades da amostra.

3.2.4.2 - Espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura

Os géis obtidos a partir dos compostos 8_c , 8_d , 8_e e 8_f na concentração de $0,01 \text{ g mL}^{-1}$ e utilizando o solvente tetracloretileno foram analisados por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura.

Em um frasco foram adicionados o agente gelificante e o solvente, sendo aquecidos até todo o material se solubilizar, como normalmente se prepara o gel. A solução resultante ainda quente foi transferida para um suporte de amostra constituído de cela de seleneto de zinco (ZnSe).

O suporte contendo a amostra foi introduzido em um forno previamente adaptado ao espectrofotômetro. A temperatura do forno foi ajustada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e realizou-se a primeira medida. Posteriormente, a temperatura foi ajustada para $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e a segunda medida foi feita. Medidas também foram adquiridas à temperatura de 60 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O forno foi mantido na temperatura pré-estabelecida durante 30 minutos antes de promover as leituras.

Os espectros são apresentados na seção 4.2.4 tanto em transmitância como em absorbância. Nos gráficos em absorbância procedeu-se a deconvolução dos

sinais superpostos com a utilização da ferramenta *Fit Gaussian* presente no programa *Origin 7,0*.

3.2.4.3 – Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

As análises de raios-X a baixos ângulos à temperatura ambiente e com variação de temperatura foram aplicadas às amostras na forma de gel.

O aquecimento do porta-amostra foi promovido por um banho térmico de temperatura ajustável acoplado ao aparato experimental, sendo que a temperatura da água foi ajustada e mantida fixa em 70 °C. Após a inserção do porta-amostra e estabilização do vácuo, as curvas de espalhamento foram medidas durante o aquecimento monitorado da amostra em intervalos de 60 s.

As amostras posicionadas a distância de 1308 mm do detector foram atravessadas por um feixe de radiação de comprimento de onda 1,488 Å, selecionado a partir da borda de absorção de um filtro de níquel.

O detector bidimensional a gás do tipo CCD, com 165 mm de diâmetro e resolução de 2048x2048 pixels (cada pixel com área de 79x79 µm) foi operado sob refrigeração à temperatura de -70 °C.

Um exemplo da imagem bidimensional gerada a partir do espalhamento das amostras pode ser observado na figura 1.

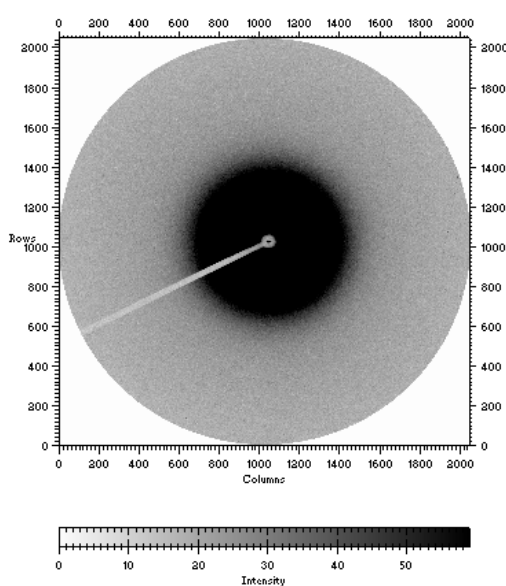


Figura 18: Imagem bidimensional obtida para um gel do composto 6_f em *p*-xileno na concentração 0,02 g mL⁻¹.

As medidas foram realizadas em geometria de transmissão e neste caso, o vetor de onda (q) é calculado pela seguinte expressão:

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda \approx (2\theta) 2\pi / \lambda \approx (n - n_0 / R) 2\pi / \lambda \text{ (equação 1),}$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento, λ é o comprimento de onda, R é a distância amostra-detector, n_0 é o pixel da direção de incidência e n é o pixel de direção de espalhamento (Terech *et al.*, 1997; Zweep, 2006).

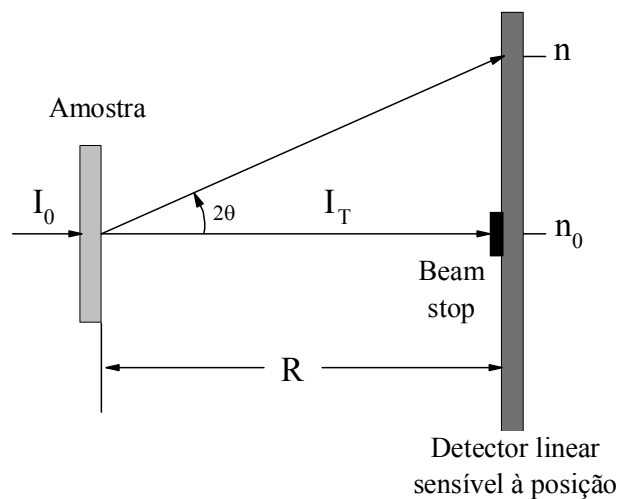


Figura 19: Visão lateral da montagem experimental.

A imagem bidimensional foi coletada com tempo de aquisição de 300 segundos para medidas à temperatura ambiente e 60 s para medidas com variação de temperatura e para obter um corte unidimensional, foi feita a integração de um setor angular, centrado no feixe direto como mostrado na figura 20. A integração e a conversão de pixel para vetor de onda foi realizada com o auxílio do software Fit2D (ESRF).

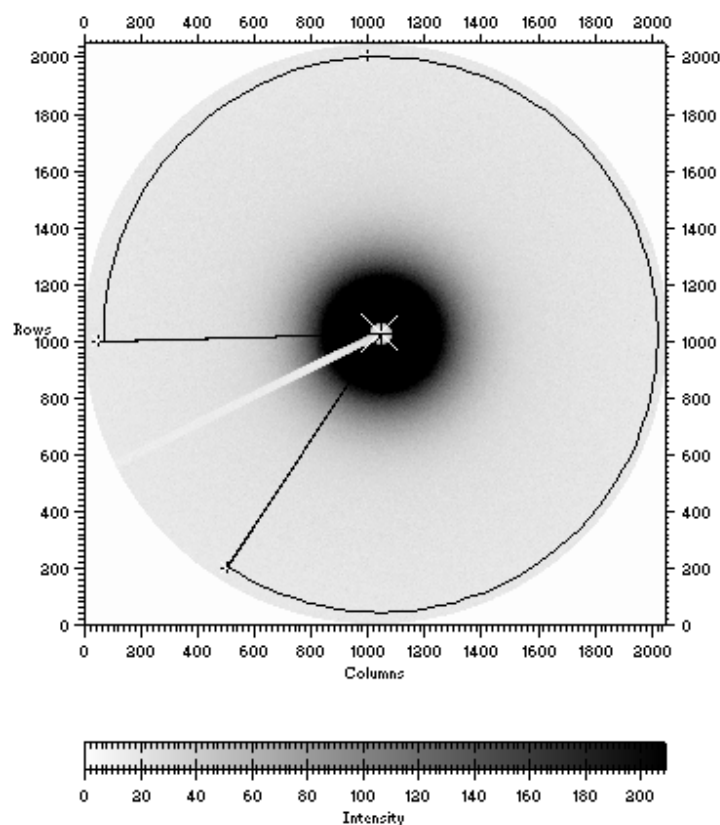


Figura 20: Definição da área de integração da imagem bidimensional obtida para um gel do composto δ_f em *p*-xileno na concentração $0,02 \text{ g mL}^{-1}$.

Após a conversão das imagens bidimensionais em curvas de intensidade $I(q)$ foram feitas as correções descritas na expressão abaixo para a intensidade de espalhamento.

$$I = (I_{\text{amostra}} \times A_{\text{amostra}}) / I_0 \text{ amostra} - (I_{\text{parasita}} / I_0 \text{ parasita}) \quad (\text{equação 2})$$

Os termos subscritos, amostra e parasita, referem-se às medidas realizadas com a amostra e com a câmara vazia, respectivamente. Sendo (I) a intensidade de espalhamento, (A) a atenuação provocada no feixe pela amostra e (I_0) a intensidade primária do feixe incidente.

A corrente eletrônica do anel síncrotron varia em função do tempo, logo, a intensidade de radiação I_0 também varia, e deve ser corrigida. A normalização pelo termo I_0 além de corrigir os dados pela intensidade do feixe incidente, também permite fazer correções referentes ao tempo de aquisição dos dados. Neste caso a correção é automática, pois a intensidade incidente I_0 é integrada durante todo tempo de aquisição da curva de espalhamento.

As medidas são realizadas sob vácuo de aproximadamente 10^{-1} mBar, mas mesmo assim ocorre um espalhamento adicional ocasionado pelos elementos ópticos posicionados no caminho do feixe. Esse espalhamento extra é abstraído da curva real da amostra quando se faz o desconto do espalhamento parasita, que é o espalhamento referente à câmara vazia.

A atenuação do feixe é definida pela razão I_0/I_T (intensidade incidente sobre a intensidade transmitida, integradas durante todo o tempo de aquisição da curva de espalhamento). Para a câmara vazia a atenuação é aproximadamente igual a 1 e, portanto pode ser desconsiderada. No caso das amostras, este valor é maior que 1 e não pode ser desprezado, devido a atenuação da intensidade do feixe incidente pela absorção da amostra.

As correções referentes a desfocalização de feixe não são necessárias para análise de raios-X a baixos ângulos utilizando fonte de radiação síncrotron. Neste caso, o feixe focalizado sobre a amostra é considerado um foco pontual, já que possui dimensões muito pequenas em relação à distância amostra-detector.

As curvas de intensidade versus vetor de onda $I(q)$ permitem determinar os raios mínimos e máximos das fibras através da aproximação de Guinier para cilindros ou fitas que é a seguinte:

$$I = \{ \varphi (\pi \cdot r \cdot \Delta\rho)^2 \} / q \cdot \exp (-q^2 \cdot r^2 / 4) \text{ (equação 3),}$$

onde, φ é a concentração do gelificante (ou a fração do volume das fibras), r é o raio da fibra e $\Delta\rho$ é o contraste de densidade eletrônica dos agregados em relação ao meio circundante. Utilizando o gráfico $\ln(I \cdot q)$ versus q^2 , foram identificadas regiões lineares na região de q tendendo a zero cujos coeficientes angulares foram utilizados para determinar os raios das fibras (Terech *et al.*, 1997; Zweep, 2006).

3.2.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura

Devido às condições operacionais do equipamento somente as amostras na forma de xerogéis foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Os xerogéis foram depositados sobre um disco metálico previamente limpo em solução de ácido nítrico a 3% e posteriormente promoveu-se à deposição de uma camada fina de ouro sobre os mesmos.

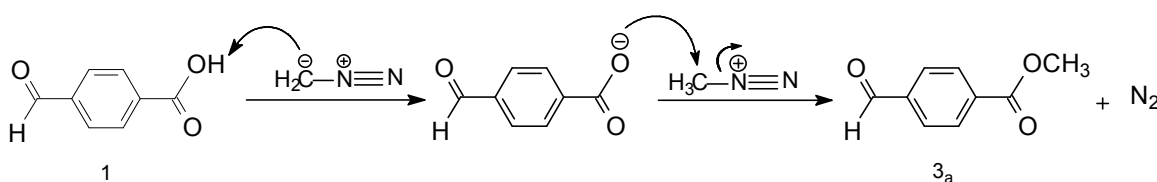
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Parte sintética

4.1.1 - Preparação dos compostos 3_{a-f}

Preparação do composto 3_a

O composto 4-formilbenzoato de metila, denominado 3_a, foi obtido através da metilação do ácido 4-formilbenzóico (1) pela adição de uma solução etérea de diazometano. O diazometano que é uma espécie altamente reativa abstrai o próton do ácido carboxílico e a reação prossegue por meio de uma substituição nucleofílica bimolecular, gerando N₂ e o composto 3_a. O mecanismo proposto está indicado no esquema 2.

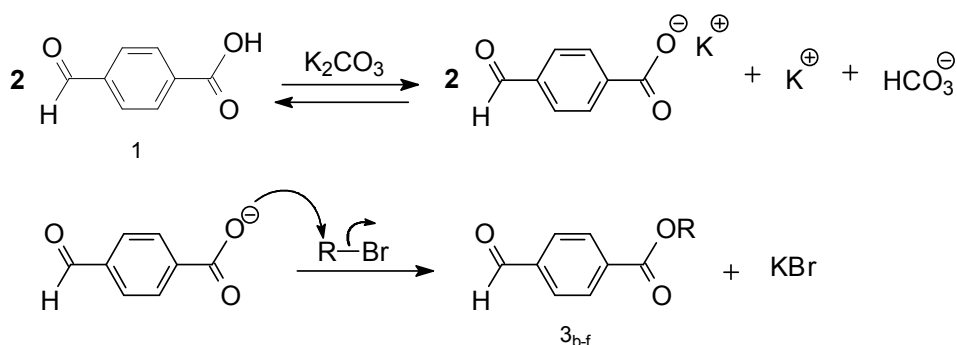


Esquema 2: Mecanismo proposto para a formação do 4-formilbenzoato de metila (3_a).

Preparação dos compostos 3_{b-f}

Os compostos 4-formilbenzoatos de alquila, denominados 3_{b-f}, foram obtidos através da alquilação dos sais de potássio do ácido 4-formilbenzóico (1), utilizando brometos de alquila primários R-Br, com R variando de 2, 3, 4, 8 e 16 átomos de carbono, na presença de carbonato de potássio e como solvente DMF.

Os sais de ácidos carboxílicos formados na presença de carbonato de potássio reagem com os brometos de alquila primários formando ésteres. O mecanismo proposto envolve uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem e está descrito no esquema 3.



Esquema 3: Mecanismo proposto para a formação dos 4-formilbenzoatos de alquila (3_{b-f}).

Caracterização dos compostos 3_{a-f}

Os rendimentos obtidos nas reações foram de 96, 80, 82, 77, 84 e 59 % para os compostos 3_a, 3_b, 3_c, 3_d, 3_e e 3_f. O rendimento de 84% para o composto 3_e foi equivalente ao obtido por Shao *et al.*, 2003. Os 3_{b-e} apresentaram aspecto oleoso e coloração amarela. Já os 3_a e 3_f foram obtidos na forma de sólido, com o ponto de fusão de 55-56 °C e 49-50 °C, respectivamente. A caracterização do material foi realizada por meio das técnicas de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H.

Nos cromatogramas apresentados nos apêndices 1, 4, 7, 10, 13 e 16, referentes aos compostos 3_a, 3_b, 3_c, 3_d, 3_e e 3_f, verificam-se a presença dos sinais com o tempo de retenção de 9,63; 11,15; 12,42; 13,64; 17,99 e 25,10 minutos, respectivamente, sendo portanto, um indício de pureza do material. Nos mesmos apêndices encontram-se os espectros de massas, sendo que os seus principais sinais e possíveis fragmentos iônicos estão na tabela 1.

Tabela 1: Principais sinais do EM para os compostos 3_{a-f}.

Íon (<i>m/z</i>)	% do pico base	Fragmento iônico
133	100 (3 _a , 3 _b , 3 _c , 3 _d e 3 _e) 60 (3 _f)	
151	72 (3 _c e 3 _d) 84 (3 _e) 100 (3 _f)	
105	36 (3 _a) 22 (3 _b) 34 (3 _c) 35 (3 _d) 36 (3 _e) 20 (3 _f)	
164	55 (3 _a)	
178	32 (3 _b)	
192	1 (3 _c)	
262	1 (3 _e)	
374	7 (3 _f)	
205 (3 _d)	1	
135 (3 _a)	9	
149 (3 _b)	24	
163 (3 _c)	1	

R= grupamento alquila com 1, 2, 3, 4, 8 e 16 átomos de carbono referentes aos compostos 3_a, 3_b, 3_c, 3_d, 3_e e 3_f, respectivamente.

A decomposição do íon molecular com perda dos radicais O-R com unidades de massa 31 (3_a); 45 (3_b); 59 (3_c); 73 (3_d); 129 (3_e) e 241 (3_f), resultou na formação do fragmento iônico de *m/z* 133 que foi identificado como pico base para a maioria dos compostos que estão apresentados na tabela 4. Esta fragmentação é característica de ésteres, com seus respectivos grupamentos alquila de 1, 2, 3, 4, 8 e 16 átomos de carbono (Silverstein e Webster, 1998).

Os ésteres, principalmente de cadeia longa, mostram um pico que é útil para identificação devido à eliminação do grupo alquila com transferência de dois átomos de hidrogênio para o fragmento contendo os átomos de oxigênio. Este íon de *m/z* 151 se torna mais importante à medida que a cadeia do grupo alquila aumenta,

tornando-se o pico base no espectro de massas do composto 3_f (Silverstein e Webster, 1998).

O pico do íon molecular para ésteres metílicos de aromáticos é intenso mas com o aumento da porção alquila sua intensidade decresce rapidamente, tornando-se praticamente nulo ou nulo. O pico do íon molecular apresentou 55% do pico base para a molécula 3_a, 32% para a molécula 3_b, 7% para a molécula 3_f, 1% para as moléculas 3_c e 3_e e foi nulo para a molécula 3_d. O fragmento de *m/z* 105 foi observado para as moléculas 3_{a-f}, resultante da perda do radical COOR. Outros fragmentos iônicos também foram encontrados, como o de *m/z* 205 para a molécula 3_d e os de *m/z* 135, 149, e 163 para as moléculas 3_a, 3_b e 3_c pela perda do radical COH, respectivamente.

A comparação dos espectros de infravermelho dos 4-formilbenzoatos de alquila (Apêndices 2, 5, 8, 11, 14 e 17) com o espectro do ácido *p*-formilbenzóico (Apêndice 37) confirma a alquilação do grupo funcional ácido carboxílico, observando-se o desaparecimento da banda larga característica de deformação axial de hidroxila entre 2500 e 3300 cm⁻¹. Também verifica-se nos espectros dos 4-formilbenzoatos de alquila a presença dos sinais característicos de C-H de alcanos na região próxima a 3000 cm⁻¹, sendo portanto, indícios de obtenção do produto desejado.

Os sinais de RMN de ¹H para os compostos 3_{a-f} estão indicados na tabela 2 e os respectivos espectros encontram-se nos apêndices 3, 6, 9, 12, 15 e 18.

Tabela 2: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) do espectro de RMN de ¹H para os compostos 3_{a-f} em CDCl₃.

	δ (ppm)					
	3 _a	3 _b	3 _c	3 _d	3 _e	3 _f
H ₁	10,10 (s)	10,08 (s)	10,08 (s)	10,08 (s)	10,09 (s)	10,09 (s)
H ₃	7,95 (d)	7,93 (d)	7,93 (d)	7,93 (d)	7,94 (d)	7,94 (d)
H ₄	8,19 (d)	8,18 (d)	8,18 (d)	8,17 (d)	8,18 (d)	8,19 (d)
H ₇	3,96 (s)	4,40 (q)	4,30 (t)	4,34 (t)	4,34 (t)	4,34 (t)
H ₈		1,40 (t)	1,78 (s')	1,75 (q')	1,77 (q')	1,77 (q')
H ₉		-	1,02 (t)	1,47 (s')	-	-
H ₁₀		-	-	0,97 (t)	-	-
H ₉₋₁₃		-	-	-	1,20 - 1,50 (m)	-
H ₁₄		-	-	-	0,87 (t)	-
H ₉₋₂₁		-	-	-	-	1,14 - 1,48 (m)
H ₂₂		-	-	-	-	0,86 (t)

s (simpleto), d (dupleto), t (tripleto), q (quadrupleto), q' (quintupleto), s' (sextupleto) e m (multiplete).

A identificação para os hidrogênios que estão descritos na tabela 6 pode ser visualizada na figura 21.

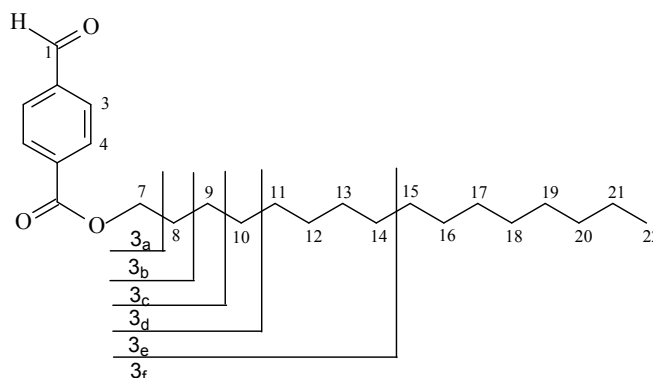


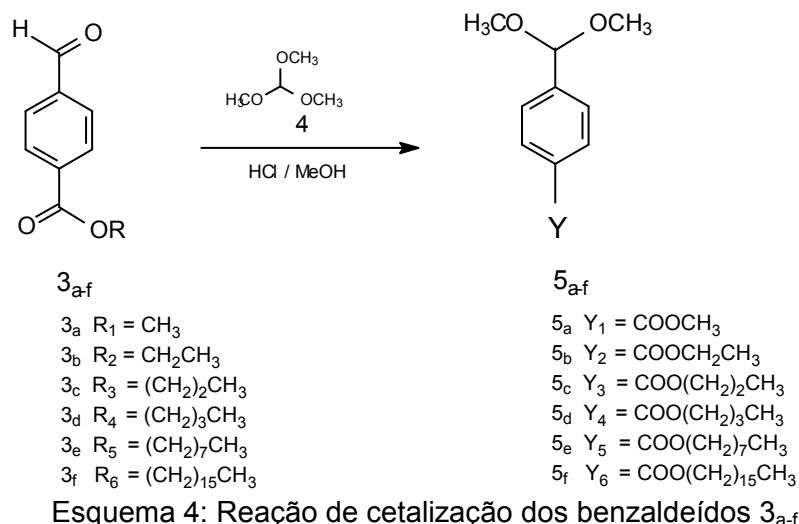
Figura 21: Estruturas dos compostos 3_{a-f}.

Como observados na tabela 2, os simpletos em aproximadamente 10,1 ppm foram atribuídos aos hidrogênios de aldeído (H₁). Os sinais na forma de dupletos na faixa de 7,93-7,95 e 8,17-8,19 ppm foram associados aos hidrogênios aromáticos (H₃ e H₄), sendo os mais desblindados os que estão mais próximos ao grupo funcional éster. Os deslocamentos químicos na faixa de 3,96-4,40 ppm foram correlacionados aos hidrogênios H₇ e apresentaram-se na forma de simpleto para o composto 3_a, quadrupletos para o composto 3_b e triplete para os compostos 3_{c-f}.

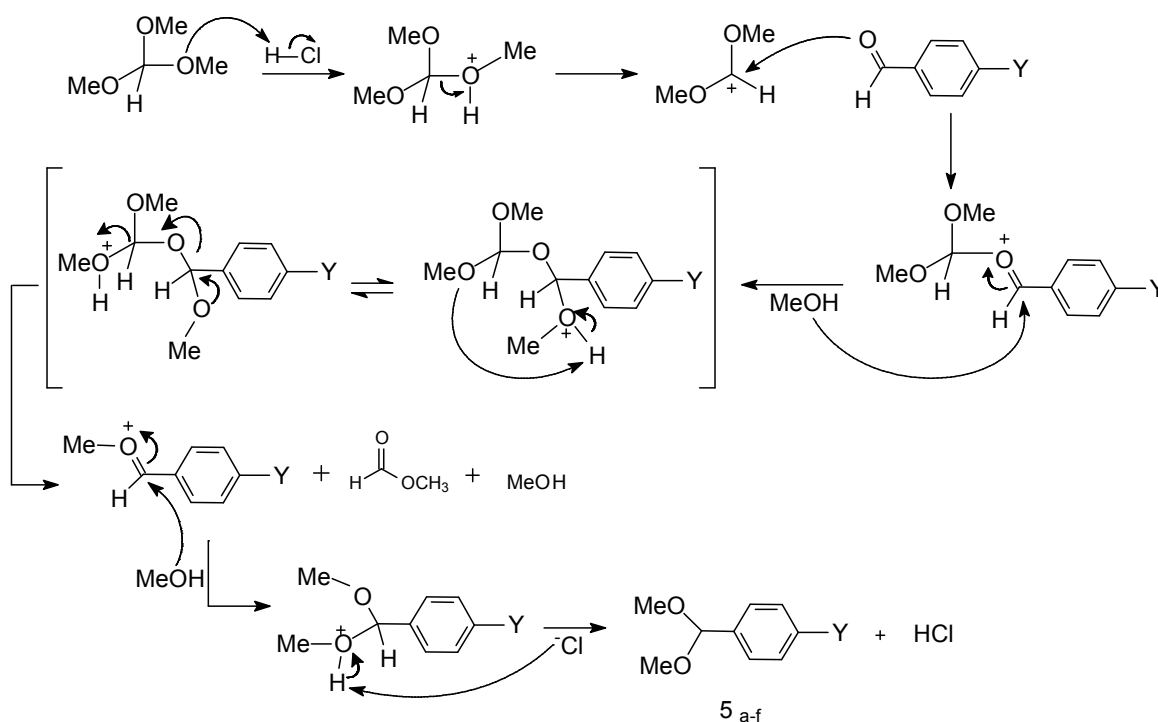
Também pode ser visto na tabela 2 que o grupo metila terminal para as moléculas 3_{b-f}, com hidrogênios representados por H₈ para o 3_b, H₉ para 3_c, H₁₀ para 3_d, H₁₄ para 3_e e H₂₂ para 3_f, teve menor valor de deslocamento químico com o aumento da cadeia alquila. Nas moléculas de maior cadeia alquila 3_e e 3_f, os hidrogênios de metilenos intermediários H₉₋₁₃ e H₉₋₂₁, foram atribuídos aos multipletos na faixa de 1,20-1,50 ppm e 1,14-1,48 ppm, respectivamente.

4.1.2 - Síntese dos dimetilacetais 5_{a-f}

Os dimetilacetais foram obtidos a partir da cetalização dos benzaldeídos 3_{a-f}, na presença de ortoformiato de trimetila (4) em meio ácido e solvente metanol, como pode ser observado no esquema 4.



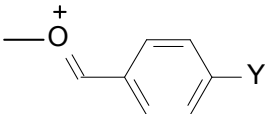
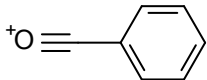
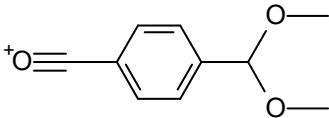
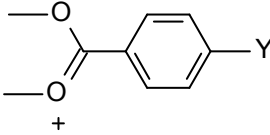
O mecanismo proposto da reação catalisada em meio ácido está descrito no esquema 5.



Os rendimentos obtidos nas reações foram de 84, 81, 84, 54 e 67% para os composto 5_a , 5_b , 5_c , 5_d , 5_e e 5_f , respectivamente e, dentre os compostos obtidos, apenas o 5_f se apresentou na forma de sólido. A caracterização dessas moléculas foi realizada por meio das técnicas de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H .

Nos cromatogramas apresentados nos apêndices 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37 e 40, referentes aos compostos 5_a, 5_b, 5_c, 5_d, 5_e e 5_f, verifica-se a presença dos sinais com o tempo de retenção de 12,55; 13,44; 14,59; 15,73; 19,66 e 27,22 minutos, respectivamente, sendo portanto, um indício de pureza do material. Nos mesmos apêndices encontram-se os espectros de massas, sendo que os seus principais sinais e possíveis fragmentos iônicos estão na tabela 3.

Tabela 3: Principais sinais do EM para os compostos 5_{a-f}.

Íon (<i>m/z</i>)	% do pico base	Fragmento iônico
179 (5 _a) 193 (5 _b) 207 (5 _c) 221 (5 _d) 277 (5 _e) 389 (5 _f)	100	
105	12 (5 _a) 10 (5 _b) 18 (5 _c) 14 (5 _d) 14 (5 _e) 13 (5 _f)	
179	100 (5 _a) 8 (5 _b) 10 (5 _c) 7 (5 _d) 5 (5 _e) 6 (5 _f)	
209 (5 _a) 223 (5 _b) 237 (5 _c) 251 (5 _d) 307 (5 _e) 419 (5 _f)	< 2	

Y = COOCH₃, COOCH₂CH₃, COO(CH₂)₂CH₃, COO(CH₂)₃CH₃, COO(CH₂)₇CH₃ e COO(CH₂)₁₅CH₃, referentes aos compostos 5_a, 5_b, 5_c, 5_d, 5_e e 5_f, respectivamente.

A perda de radical (OCH₃) de 31 unidades de massa é comum em derivados de dimetilacetais aromáticos, assim como, é comum a perda de radical OR para

ésteres (Silverstein e Webster, 1998) e neste caso, resultou na formação dos íons de m/z 179, 193, 207, 221, 277 e 389 para os compostos 5_a, 5_b, 5_c, 5_d, 5_e e 5_f, respectivamente. Nos espectros não foi identificado o pico de íon molecular, contudo verificou-se a existência de um íon de baixa intensidade resultante da perda de radical H, para todos os espectros dos dimetilacetais analisados. Notou-se ainda a existência do íon de m/z 105.

A comparação dos espectros no infravermelho dos dimetilacetais 5_{a-f} (Apêndices 20, 23, 26, 29, 32 e 35) com os espectros dos respectivos aldeídos precursores (Apêndices 2, 5, 8, 11, 14 e 17) confirma a acetalização do grupo funcional aldeído, pois se observa o desaparecimento dos sinais ou ombros na região próxima a 1700 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C=O de aldeído.

Os sinais de RMN de ^1H para os compostos 5_{a-f} estão indicados na tabela 8 e os respectivos espectros encontram-se nos apêndices 21, 24, 27, 30, 33 e 36.

Tabela 4: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) do espectro de RMN de ^1H para os compostos 5_{a-f} em CDCl_3 .

	δ (ppm)					
	5 _a	5 _b	5 _c	5 _d	5 _e	5 _f
H ₁	3,31 (s)	3,29 (s)	3,31 (s)	3,31 (s)	3,32 (s)	3,32 (s)
H ₂	5,42 (s)	5,43 (s)	5,43 (s)	5,43 (s)	5,43 (s)	5,43 (s)
H ₄	7,52 (d)	7,51 (d)	7,52 (d)	7,51 (d)	7,52 (d)	7,52 (d)
H ₅	8,03 (d)	8,04 (d)	8,04 (d)	8,03 (d)	8,03 (d)	8,04 (d)
H ₈	3,90 (s)	4,37 (q)	4,27 (t)	4,31 (t)	4,30 (t)	4,31 (t)
H ₉	-	1,39 (t)	1,78 (s')	1,74 (q')	1,76 (q')	1,76 (q')
H ₁₀	-	-	1,02 (t)	1,47 (s')	-	-
H ₁₁	-	-	-	0,97 (t)	-	-
H ₁₀₋₁₄	-	-	-	-	1,20 - 1,48 (m)	-
H ₁₅	-	-	-	-	0,87 (t)	-
H ₁₀₋₂₂	-	-	-	-	-	1,18 - 1,47 (m)
H ₂₃	-	-	-	-	-	0,87 (t)

s (simpleto), d (duplete), t (triplete), q (quadruplete), q' (quintuplete), s' (sextuplete) e m (multiplete).

A identificação para os hidrogênios que estão descritos na tabela 4 pode ser visualizada na figura 22.

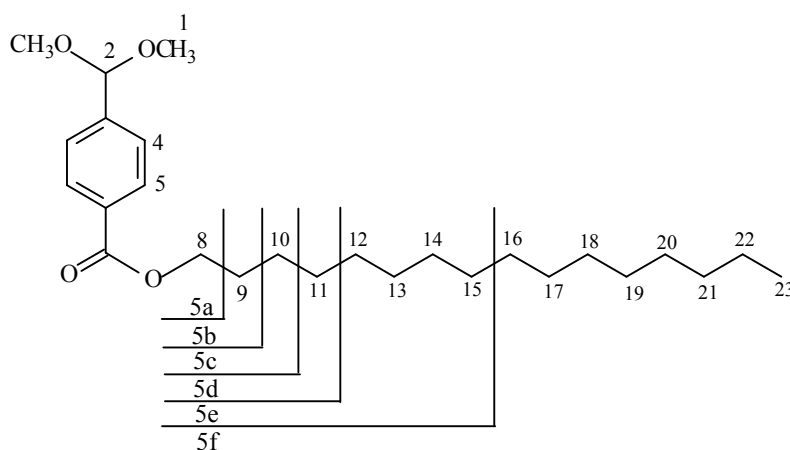
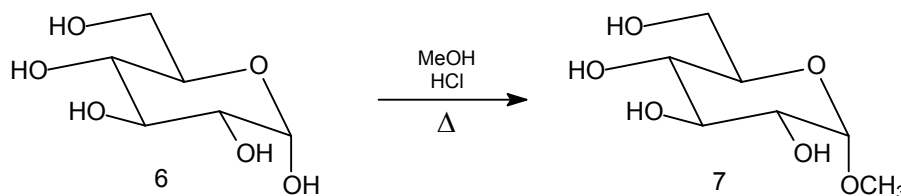


Figura 22: Estruturas dos compostos 5_{a-f}.

Como observados na tabela 4, os simpletos na faixa de 3,29-3,32 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do grupo metila (H₁) e os simpletos na faixa de 5,42-5,43 ppm correspondem ao hidrogênio ligado ao carbono terciário (H₂). Os dupletos observados na faixa de 7,51-7,52 e 8,03-8,04 ppm correspondem respectivamente aos hidrogênios ligados ao anel aromático (H₄ e H₅). Os sinais observados para a cadeia alcoxílica apresentaram um padrão semelhante ao verificado nos aldeídos precursores (3_{a-f}).

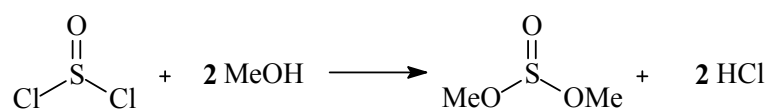
4.1.3 - Síntese do α -D-glicopiranosídeo de metila (7)

O composto α -D-glicopiranosídeo de metila (7), foi obtido através da reação da D-glicose (6) com metanol anidro em meio ácido a 0,25%, como pode ser observado no esquema abaixo.



Esquema 6: Síntese do α -D-glicopiranosídeo de metila (7).

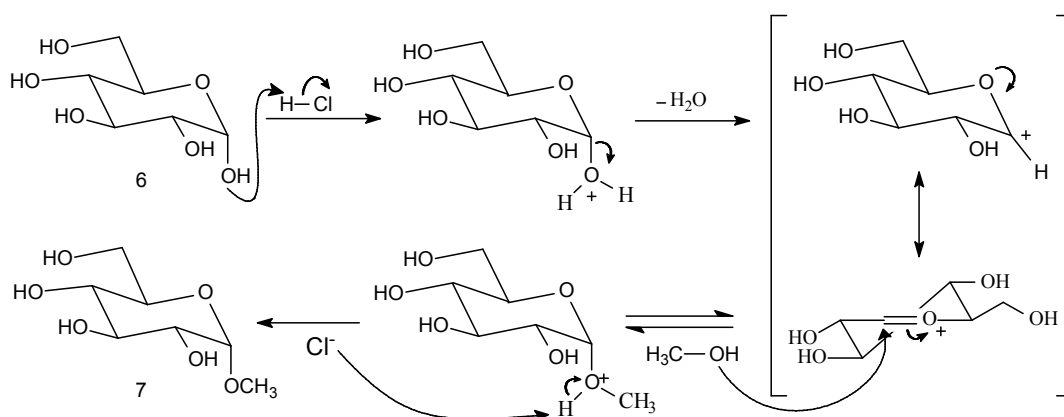
O ácido clorídrico foi utilizado como catalisador e sua preparação a partir do cloreto de tionila, *in situ*, está descrita no esquema abaixo.



Esquema 7: Preparação do ácido clorídrico *in situ*.

Como observado no esquema 8, a forma cíclica da glicose, que é um hemiacetal, é convertida para metil acetal anomérico. A estrutura do acetal formado depende das condições reacionais, e, portanto, foram utilizadas condições que favorecessem a formação do α -D-glicopiranosídeo em relação ao β -D-glicopiranosídeo de metila, sendo essas o tempo de reação longo e temperatura elevada.

O mecanismo proposto para a reação está indicado no esquema 8.



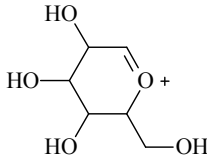
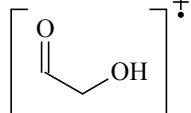
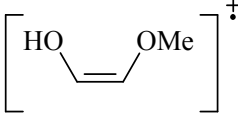
Esquema 8: Mecanismo proposto para a formação do α -D-glicopiranosídeo de metila (7).

O rendimento global obtido na reação foi de 46 % e este valor está próximo ao citado na literatura que varia na faixa de 48,5 a 49,5 %. O produto na forma de sólido apresentou ponto de fusão entre 165 e 166 °C, sendo que a faixa de fusão citada na literatura é de 164 a 165 °C (Helferich e Schäfer, 1941). A caracterização também foi realizada por meio das técnicas de espectrometria de massas, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

A curva de dessorção, obtida através da inserção direta da amostra no espectrômetro de massas, assim como, o espectro de massas do composto 7 podem ser visualizados no apêndice 38. Ao longo da curva de dessorção, foi identificado um único conjunto de sinais de fragmentos iônicos, evidenciando a pureza do composto. No espectro de massas não foi identificada a presença do pico do íon molecular com m/z 194. No entanto, foram observados os sinais com m/z 163, pela perda do radical metoxila com 31 unidades de massa; com m/z 74, pela

perda de 120 unidades de massa; e como o pico base, o íon com m/z 60, pela perda de 134 unidades de massa. Os principais sinais e possíveis fragmentos iônicos estão na tabela 5.

Tabela 5: Principais sinais do EM para o composto 7.

Íon (m/z)	% do pico base	Fragmento iônico
163	2	
60	100	
74	84	

O espectro de absorção no infravermelho para o composto α -D-glicopiranosídeo de metila (7) está no apêndice 39. O sinal observado em 1031 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento C-O-C do anel glicopiranosídeo, em 2912 cm^{-1} ao estiramento C-H de carbono sp^3 e a banda larga na faixa de $3600\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ está associada ao estiramento da ligação O-H.

Os deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C -PENDANT para o composto 8 estão indicados na tabela 6 e os respectivos espectros encontram-se nos apêndices 40 e 41.

Tabela 6: Dados dos principais deslocamentos químicos (δ , ppm) do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C -PENDANT para o composto 7 em D_2O .

^1H	δ (ppm)	J (Hz)	^{13}C	δ (ppm)
H_1	4,75 (d)	$^3J_{1,2} = 3,5$	C_1	99,7
$\text{H}_{1'}$	3,34 (s)	-	$\text{C}_{1'}$	55,1

s (simpleto), d (duplete) e J (constante de acoplamento).

A identificação para os hidrogênios e carbonos que estão descritos na tabela 6, assim como, a projeção de Newman para o composto α -D-glicopiranosídeo de metila, podem ser visualizados na figura 23.

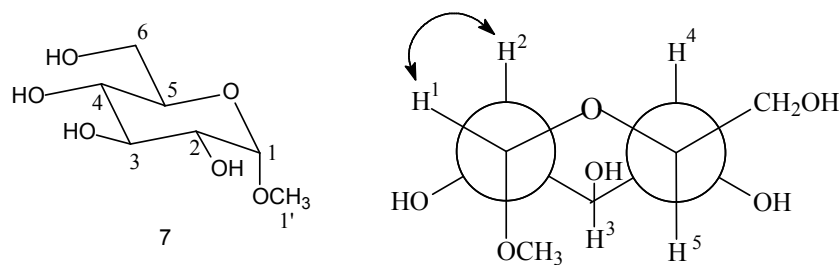
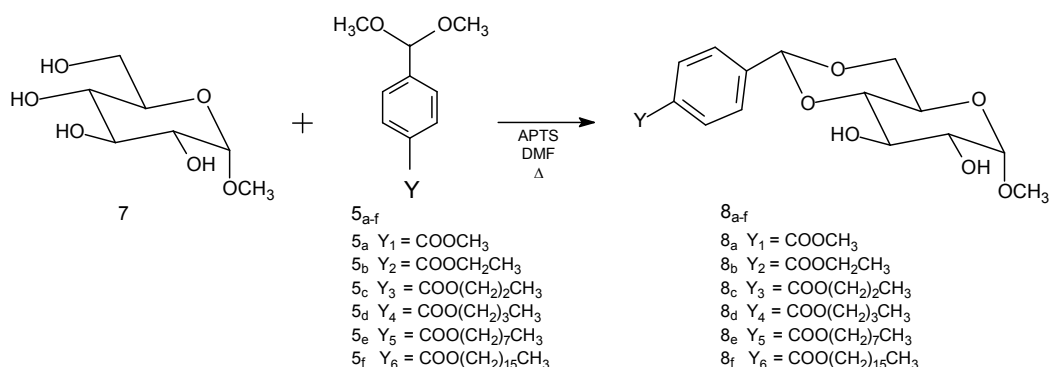


Figura 23: Estrutura do composto 7 com identificação numérica para alguns átomos e representação na projeção de Newman.

O indício da metilação do carbono anomérico no composto α -D-glicose pode ser avaliado em relação aos deslocamentos químicos em 3,34 ppm (δ^1_{H}) e 55,1 ppm (δ^{13}_{C}), referentes aos hidrogênios $\text{H}_{1'}$ e carbono $\text{C}_{1'}$ (Figura 23). Já a disposição α do grupo metóxi (OCH_3) no D-glicopiranosídeo de metila pode ser discutida em relação à constante de acoplamento obtida a partir do espectro de hidrogênio, $^3J_{1-2} = 3,5$ Hz. Essa constante de acoplamento indica a existência de um ângulo de diedro de aproximadamente 60° entre os hidrogênios H_1 e H_2 , conforme pode ser visto na projeção de Newman descrita na figura 23, onde H_1 e H_2 encontram-se nas posições equatorial e axial. Se fosse o derivado β a constante de acoplamento $^3J_{1-2}$ deveria estar na faixa de 8 a 17 ppm, devido ao acoplamento axial-axial entre os hidrogênios H_1 e H_2 (Silverstein e Webster, 1998).

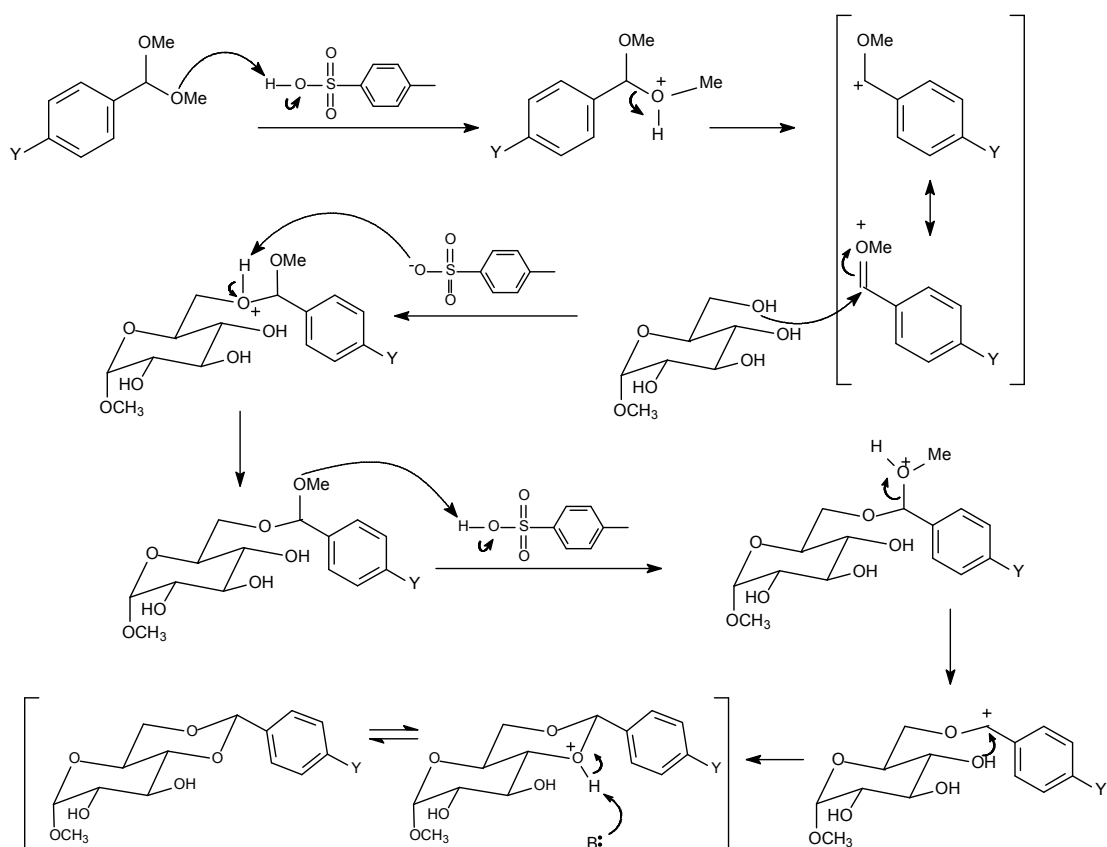
4.1.4 - Síntese dos agentes gelificantes (8_{a-f})

Os possíveis agentes gelificantes (8_{a-f}) foram obtidos a partir da reação entre α -D-glicopiranosídeo de metila (7) e os dimetilacetais (5_{a-f}), utilizando como catalisador o ácido *p*-toluenossulfônico (APTS), como pode ser observado no esquema 9.



Esquema 9: Síntese dos possíveis agentes gelificantes (8_{a-f}).

O mecanismo proposto para a formação dos compostos δ_{a-f} pode ser observado no esquema 10.



Esquema 10: Mecanismo proposto para a formação dos agentes gelificantes (δ_{a-f}).

O rendimento e o ponto de fusão dos compostos obtidos estão indicados na tabela 7.

Tabela 7: Dados de rendimento e ponto de fusão dos compostos δ_{a-f} .

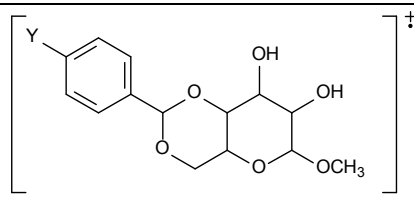
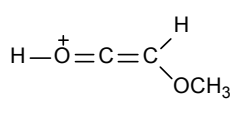
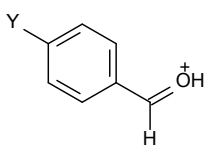
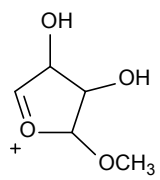
Composto	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)
δ_a	62	255 – 256
δ_b	49	190 – 191
δ_c	64	159 – 160
δ_d	59	134 – 135
δ_e	47	128 – 129
δ_f	39	130 – 131

A caracterização dos compostos foi realizada por meio das técnicas de espectrometria de massas, espectroscopia no infravermelho e ressonância

magnética nuclear de ^1H e ^{13}C -PENDANT. Também foram obtidos os experimentos bidimensionais COSY, HMQC e HMBC.

As curvas de dessorção obtidas através da inserção direta da amostra no espectrômetro de massas e os respectivos espectros de massas dos compostos δ_{a-f} podem ser visualizados nos apêndices 42, 46, 50, 55, 62 e 66. Ao longo da curva de dessorção, foi identificado sempre o mesmo conjunto de sinais para os fragmentos iônicos, evidenciando a pureza de cada composto. Os principais sinais encontrados nos fragmentogramas com os possíveis fragmentos iônicos estão descritos na tabela 8.

Tabela 8: Principais sinais do EM para os compostos δ_{a-f} .

Íon (m/z)	% do pico base	Fragmento iônico
340 (δ_a) 354 (δ_b) 368 (δ_c) 382 (δ_d) 438 (δ_e) 550 (δ_f)	14 22 23 19 17 21	 <p>íon molecular</p>
73	57 (δ_a) 61 (δ_b) 45 (δ_c) 45 (δ_d) 72 (δ_e)	
165 (δ_a) 179 (δ_b) 193 (δ_c) 207 (δ_d) 263 (δ_e) 375 (δ_f)	100 100 100 100 100 37	
133 (δ_f)	91	

Y= COOCH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ e $\text{COO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, referentes aos compostos δ_a , δ_b , δ_c , δ_d , δ_e e δ_f , respectivamente.

Nos espectros de massas foi identificada a presença do pico do íon molecular com m/z 340, 354, 368, 382, 438 e 550 para os compostos δ_{a-f} , respectivamente. Em todos os fragmentogramas foi identificado um sinal referente a perda do radical com 175 unidades de massa ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5$), resultando nos fragmentos iônicos com m/z 165, 179, 193, 207, 263, 375, 141 e 152 para os compostos δ_{a-f} , respectivamente. O

fragmento iônico com m/z 133 para o composto 8_f é resultante da perda do radical com 417 unidades de massa ($C_{26}H_{41}O_4$).

Os espectros no infravermelho para os prováveis agentes gelificantes (8_{a-f}) podem ser observados nos apêndices 43, 47, 51, 56, 63 e 67, respectivamente. As principais absorções estão indicadas na tabela 9, onde são observados os sinais característicos de glicosídeos, O-H, C-H de alifático e C-O, assim como os sinais típicos de C-H aromáticos e C=O de éster ligado ao anel benzênico.

Tabela 9: Principais absorções no IV para o composto 8_{a-f} .

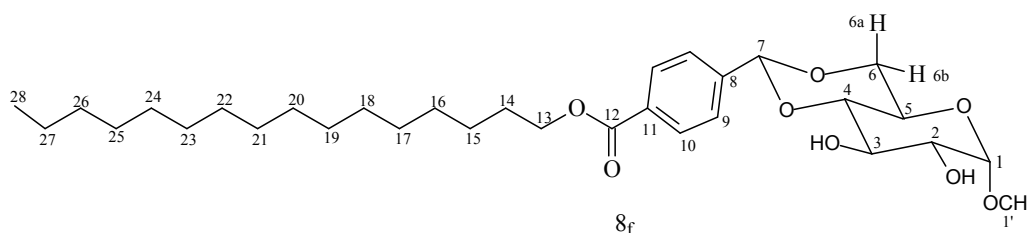
Composto	ν (cm ⁻¹)				
	O-H	C-H (C _{sp3})	C=O	C-O	C-H (aromático)
8_a	3664-3105	2947-2851	1718	1078	762
8_b	3666-3105	2999-2866	1720	1076	762
8_c	3468-3163	2970-2870	1722	1070	758
8_d	3672-3103	2961-2868	1722	1084	762
8_e	3637-3140	2924-2854	1720	1080	764
8_f	3680-3119	2920-2851	1724	1086	762

A tabela 10 apresenta os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN 1H e ^{13}C -PENDANT e as principais correlações de COSY, HMQC e HMBC, para o composto 8_f . Os espectros estão indicados nos apêndices 68, 69, 70 e 71, respectivamente.

Tabela 10: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ^1H (400 MHz) e ^{13}C -PENDANT (100 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, HMQC e HMBC, para o composto 8_f em CDCl_3 .

C/H	δ_C	$\delta_H, ^3J_{H-H}$ em Hz	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$, COSY - $^3J_{H-H}$	$^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$ HMQC, $^1J_{C-H}$	$^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$ HMBC, $^nJ_{C-H}$
1	99,9	4,77 (d, 1H, J_{1-2} 4,0)	H ₁ , H ₂	C ₁ , H ₁	C ₁ , H _{1'}
1'	55,7	3,46 (s, 3H)	-	C _{1'} , H _{1'}	C _{1'} , H ₂
2	73,0	3,61 (dd, 1H, J_{2-3} 9,0; J_{2-1} 4,0)	H ₂ , H ₃ e H ₂ , H ₁	C ₂ , H ₂	-
3	71,7	3,92 (t, 1H, J_{3-4} 9,0)	H ₃ , H ₄ e H ₃ , H ₂	C ₃ , H ₃	-
4	81,0	3,48 (t, 1H, J_{4-5} 9,0)	H ₄ , H ₅	C ₄ , H ₄	-
5	62,4	3,80 (m, 1H)	-	C ₅ , H ₅	-
6a	69,0	3,73 (m, 1H)	H _{6a} , H _{6b}	C ₆ , H _{6a}	-
6b		4,29 (m, 1H)	H _{6b} , H ₅	C ₆ , H _{6b}	-
7	101,2	5,55 (s, 1H)	-	C ₇ , H ₇	C ₇ , H ₉
8	131,3	-	-	-	C ₈ , H ₉
9	126,5	7,55 (d, 2H J_{9-10} 8,2)	H ₉ , H ₁₀	C ₉ , H ₉	C ₉ , H ₇
10	129,6	8,02 (d, 2H)	-	-	-
11	141,5	-	-	-	C ₁₁ , H ₁₀
12	166,4	-	-	-	C ₁₂ , H ₁₃
13	65,4	4,29 (m, 2H)	-	C ₁₃ , H ₁₃	C ₁₃ , H ₁₄
14	-	1,75 (q', 2H)	H ₁₄ , H ₁₃	-	-
15-27	-	1,25-1,43 (m)	-	-	-
14-27	22,8-32,0	-	-	-	-
28	14,2	0,88 (t, 3H)	-	C ₂₈ , H ₂₈	-

s (simpleto); d (dupleto); dd (duplo dupleto); t (tripleto); q' (quintupleto) e m (multipleto).



Os sinais descritos na tabela 10 foram designados com base nas correlações entre hidrogênios obtidas pelo experimento bidimensional COSY e as correlações carbono-hidrogênio a diferentes distâncias obtidas pelos experimentos HMQC e HMBC.

Os sinais negativos observados no espectro de ^{13}C -PENDANT foram atribuídos aos grupos CH_2 e CH_0 . Dentre os mais desblindados, o da carbonila (C = 12) com δ de 166,4 ppm, seguido pelos carbonos CH_0 do anel aromático em 141,5 (C/H = 11) e 131,3 ppm (C/H = 8). O carbono 6 (C/H = 6) foi atribuído ao δ em

69,0 ppm e os seus hidrogênios 6a e 6b na forma de multipletos em 3,73 e 4,29 ppm.

Os sinais positivos no espectro de ^{13}C -PENDANT foram atribuídos aos grupos CH e CH_3 . Os grupamentos C-H do anel aromático em 129,6 ppm (C/H = 10) e 126,5 ppm (C/H = 9) no espectro de carbono e os seus hidrogênios apresentados sob a forma de duplete em 8,02 (C/H = 10) e 7,55 ppm (C/H = 9), sendo os mais desblindados os mais próximos do grupo carbonila. O grupo metila, cuja numeração é C/H = 1' foi relacionado ao deslocamento de 55,7 ppm (δ_{C}) e 3,46 ppm no espectro de hidrogênio, sob a forma de simpleto.

O grupamento C-H (C/H = 7) foi atribuído ao sinal com deslocamento de 101,2 ppm (δ_{C}) e ao simpleto em 5,55 ppm (δ_{H}). O carbono anomérico (C/H = 1) foi observado em 99,9 ppm e o seu respectivo hidrogênio em 4,77 ppm na forma de duplete. A constante de acoplamento de J_{1-2} é de 4,0 Hz, característica de prótons vicinais localizados na posição equatorial-axial, evidenciando a posição da metoxila como sendo axial. Pela equação de Karplus (Silverstein e Webster, 1998), o valor típico do acoplamento entre hidrogênios vicinais, em sistemas rígidos, nas posições equatorial-axial compreende a faixa de 1-7 ppm e axial-axial a faixa de 8-17.

O sinal em 81,0 ppm (δ_{C}) e 3,48 ppm (δ_{H}) foi atribuído ao C/H = 4; os deslocamentos em 73,0 ppm (δ_{C}) e 3,61 ppm (δ_{H}) ao C/H = 2 e os deslocamentos em 71,7 ppm (δ_{C}) e 3,92 ppm (δ_{H}) ao C/H = 3. Já o sinal em 62,4 ppm (δ_{C}) e 3,8 ppm (δ_{H}) foi atribuído ao C/H = 5. A constante de acoplamento J_{4-5} e J_{3-4} é de 9,0 Hz. Já as constantes de acoplamento para o duplo duplete em 3,61 ppm são de 4,0 Hz para o acoplamento J_{2-1} e 9,0 Hz para o acoplamento J_{2-3} . Os valores encontrados para as constantes de acoplamento evidenciam a posição equatorial para o hidrogênio 1 e axial para os hidrogênios 3, 4 e 5.

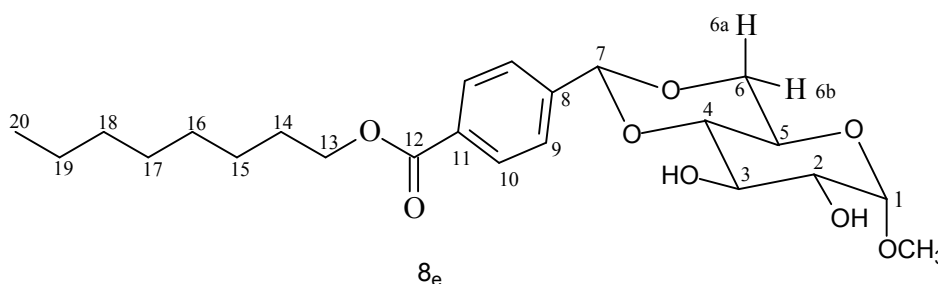
Em relação à cadeia alifática: o deslocamento químico em 1,75 ppm na forma de quintuplete foi atribuído aos hidrogênios C/H = 14, e os da faixa de 1,25-1,43 ppm aos hidrogênios C/H = 15-17. Já os carbonos da faixa de 14-28 foram atribuídos aos sinais entre 22,8 e 32,0 ppm, e o grupo metila terminal foi observado em 14,2 ppm (δ_{C}) e 0,88 ppm (δ_{H}) na forma de tripleto.

A tabela 11 apresenta os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN ^1H e as principais correlações de COSY para o composto 8_e. Os espectros estão indicados nos apêndices 64 e 65, respectivamente.

Tabela 11: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ^1H (400 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY para o composto 8_e em CDCl_3 .

H	$\delta_{\text{H}} \text{ } ^3J_{\text{H-H}}$ em Hz	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$, COSY - $^3J_{\text{H-H}}$
1	4,76 (d, 1H, J_{1-2} 3,5)	H ₁ , H ₂
1'	3,43 (s, 3H)	-
2	3,61 (dd, 1H J_{2-3} 9,0; J_{2-1} 3,5)	-
3	3,91 (t, 1H, J_{3-2} 9,0)	H ₃ , H ₂
4	3,48 (t, 1H J_{4-3} 9,0)	H ₄ , H ₃
5	3,78 (m, 1H)	H ₅ , H _{6b}
6a	3,72 (m, 1H)	-
6b	4,28 (m, 1H)	-
7	5,54 (s, 1H)	-
9	7,55 (d, 2H J_{9-10} 8,2)	H ₉ , H ₁₀
10	8,02 (d, 2H)	-
13	4,28 (m, 2H)	-
14	1,74 (q', 2H)	H ₁₄ -H ₁₃
15-19	1,20-1,48 (m)	-
20	0,74 (t, 3H)	-

s (simpleto); d (dupleto); dd (duplo dupleto); t (tripleto); q' (quintupleto) e m (multipleto).



A diferença entre os composto 8_f e 8_e está relacionada com o tamanho da cadeia alifática no grupo alcóxicarbonil, apresentando 16 ou 8 átomos de carbono respectivamente. Os valores para os deslocamentos (δ_{H}) foram semelhantes aos encontrados para a molécula 8_f .

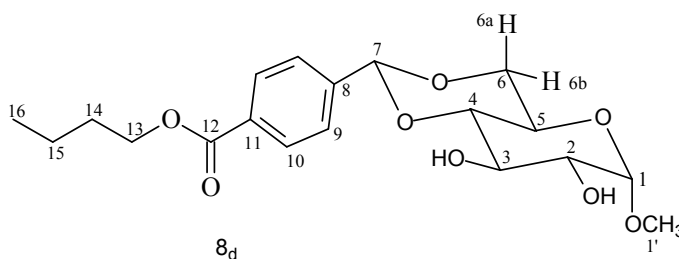
Com relação à cadeia alifática, a diferença está no multiplete na faixa de 1,20-1,48 (m) que engloba os hidrogênios nomeados de 15 a 17. O grupo metila terminal foi atribuído ao tripleto em 0,74 ppm.

A tabela 12 apresenta os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN ^1H e ^{13}C -PENDANT e as principais correlações de COSY, HMQC e HMBC, para o composto 8_d . Os espectros estão indicados nos apêndices 57, 58, 59 e 60, respectivamente.

Tabela 12: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ^1H (400 MHz) e ^{13}C -PENDANT (100 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, HMQC e HMBC, para o composto 8_d em CDCl_3 .

C/H	δ_C	δ_H , $^3J_{\text{H-H}}$ em Hz	$^1\text{H}\times^1\text{H}$, COSY - $^3J_{\text{H-H}}$	$^{13}\text{C}\times^1\text{H}$ HMQC, $^1J_{\text{C-H}}$	$^{13}\text{C}\times^1\text{H}$ HMBC, $^nJ_{\text{C-H}}$
1	99,9	4,79 (d, 1H, J_{1-2} 3,5)	H ₁ , H ₂	C ₁ , H ₁	C ₁ , H _{1'}
1'	55,7	3,45 (s, 3H)	-	C _{1'} , H _{1'}	C _{1'} , H ₂
2	73,0	3,62 (dd, 1H J_{2-3} 9,0; J_{2-1} 3,5)	H ₂ , H ₃	C ₂ , H ₂	-
3	71,8	3,93 (m, 1H)	-	C ₃ , H ₃	-
4	81,0	3,50 (t, 1H J_{4-3} 9,0)	H ₄ , H ₃	C ₄ , H ₄	C ₄ , H ₃
5	62,4	3,79 (m, 1H)	-	C ₅ , H ₅	C ₅ , H _{6a}
6a	69,0	3,44 (m, 1H)	-	C ₆ , H _{6a}	C ₆ , H ₇
6b		4,30 (m, 1H)	H _{6b} , H ₅	C ₆ , H _{6b}	-
7	101,2	5,56 (s, 1H)	-	C ₇ , H ₇	C ₇ , H ₉
8	131,3	-	-	-	C ₈ , H ₉
9	126,5	7,55 (d, 2H)	-	C ₉ , H ₉	C ₉ , H ₇
10	129,7	8,03 (d, 2H J_{10-9} 8,2)	H ₁₀ , H ₉	-	-
11	141,5	-	-	-	C ₁₁ , H ₁₀
12	166,4	-	-	-	C ₁₂ , H ₁₃
13	65,1	4,30 (m, 2H)	-	C ₁₃ , H ₁₃	C ₁₃ , H ₁₄
14	30,8	1,73 (q', 2H)	H ₁₄ , H ₁₃	C ₁₄ , H ₁₄	C ₁₄ , H ₁₅
15	19,8	1,45 (s')	H ₁₅ , H ₁₄	C ₁₅ , H ₁₅	C ₁₅ , H ₁₆
16	13,8	0,97 (t, 3H)	H ₁₆ , H ₁₅	C ₁₆ , H ₁₆	C ₁₆ , H ₁₅

s (simpleto); d (dupleto); dd (duplo dupleto); t (tripleto); q' (quintupleto), s' (sextupleto) e m (multipleto).



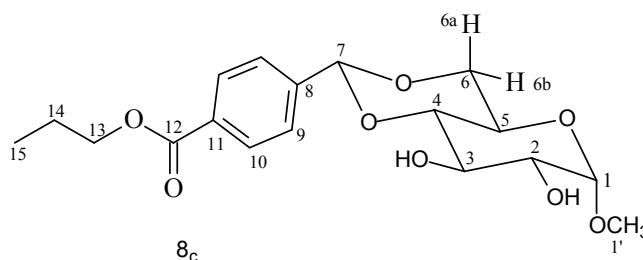
A diferença entre os composto 8_f e 8_d está relacionada com o tamanho da cadeia alifática no grupo alcóxicarbonil, apresentando 16 ou 4 átomos de carbono, respectivamente. Os valores para os deslocamentos (δ_H) foram semelhantes aos encontrados para a molécula 8_e os deslocamentos (δ_C) foram semelhantes aos encontrados para a molécula 8_f . Em relação à cadeia alifática, a alteração no espectro de hidrogênio, deve-se ao sinal do hidrogênio 15 na forma de sextupleto, sendo que para a molécula 8_f este sinal apareceu como um multipleto. As atribuições foram feitas a partir das correlações obtidas com o COSY, HMQC e HMBC.

A tabela 13 apresenta os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN ^1H e ^{13}C -DEPT e as principais correlações de COSY para o composto 8_c . Os espectros estão indicados nos apêndices 52, 53 e 54 respectivamente.

Tabela 13: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ^1H (400 MHz) e ^{13}C -DEPT (100 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY para o composto 8_c em CDCl_3 .

C/H	δ_c	δ_H , $^3J_{H-H}$ em Hz	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$, COSY - $^3J_{H-H}$
1	99,9	4,75 (d, 1H, J_{1-2} 3,5)	H ₁ , H ₂
1'	55,7	3,42 (s, 3H)	-
2	73,0	3,59 (m, 1H)	-
3	71,6	3,90 (t, 1H, J_{3-2} 9,0)	H ₃ , H ₂
4	81,0	3,47 (t, 1H J_{4-3} 9,0)	H ₄ , H ₃
5	62,4	3,78 (m, 1H)	H ₅ , H ₄
6a	69,0	3,72 (m, 1H)	-
6b		4,27 (m, 1H)	H _{6b} , H ₅
7	101,2	5,54 (s, 1H)	-
8	-	-	-
9	126,5	7,55 (d, 2H)	-
10	129,6	8,03 (d, 2H J_{10-9} 8,2)	H ₁₀ , H ₉
11	-	-	-
12	-	-	-
13	66,8	4,27 (m, 2H)	H ₁₃ , H ₁₄
14	22,2	1,78 (s', 2H)	H ₁₄ , H ₁₅
15	10,6	1,01 (t, 3H)	-

s (simpleto), d (dupleto), t (tripleto), s' (sextupleto) e m (multipleto).



A diferença entre os composto 8_d e 8_c está relacionada com o tamanho da cadeia alifática no grupo alcóxicarbonil, apresentando 4 ou 3 átomos de carbono, respectivamente. Os valores para os deslocamentos (δ_H e δ_C) foram semelhantes aos encontrados para a molécula 8_d . A diferença no espectro da molécula 6_c em relação à 8_d é a ausência do quintupeto em 1,73 ppm para o espectro de hidrogênio e o sinal de CH_2 em 30,8 ppm para o espectro de carbono. É importante ressaltar

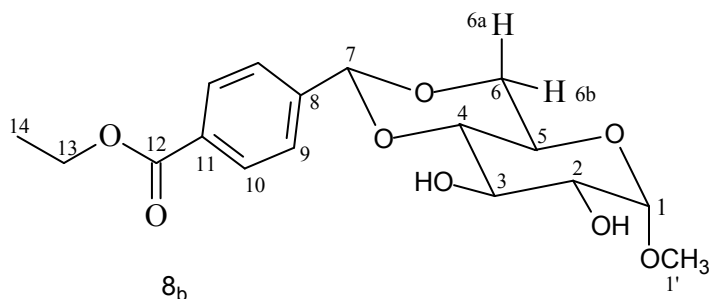
que a ausência de sinal de C_0 é típica do experimento usado. Em um DEPT-135 são observados apenas os sinais de CH_3 e CH acima da linha base e os CH_2 como picos invertidos.

A tabela 14 apresenta os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN 1H e as principais correlações de COSY para o composto 8_b . Os espectros estão indicados nos apêndices 48 e 49, respectivamente.

Tabela 14: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de 1H (400 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, para o composto 8_b em $CDCl_3$.

H	δ_H $^3J_{H-H}$ em Hz	$^1H \times ^1H$, COSY - $^3J_{H-H}$
1	4,66 (d, 1H, J_{1-2} 4,0)	H ₁ , H ₂
1'	3,34 (s, 3H)	-
2	3,47 (dd, 1H J_{2-3} 9,0; J_{2-1} 4,0)	H ₂ , H ₃
3	3,81 (m, 1H)	-
4	3,38 (t, 1H J_{4-3} 9,0)	H ₄ , H ₃
5	3,71 (m, 1H)	H ₅ , H ₄
6a	3,65 (m, 1H)	-
6b	4,18 (dd, 1H)	H _{6b} , H ₅
7	5,47 (s, 1H)	-
8	-	-
9	7,49 (d, 2H J_{9-10} 8,2)	H ₉ , H ₁₀
10	7,93 (d, 2H)	-
11	-	-
12	-	-
13	4,27 (q, 2H)	H ₁₃ , H ₁₄
14	1,29 (t, 3H)	-

s (simpleto), d (dupleto), dd (duplo dupleto); t (tripleto), q (quadrupeto) e m (multipeto).



A diferença entre os compostos 8_b e 8_c está relacionada com o tamanho da cadeia alifática no grupo alcóxicarbonil, possuindo 3 ou 2 átomos de carbono respectivamente. Portanto, a variação observada no espectro de hidrogênio da molécula 8_b em relação à 6_c é a ausência do sextupeto em 1,78 ppm. O sinal em

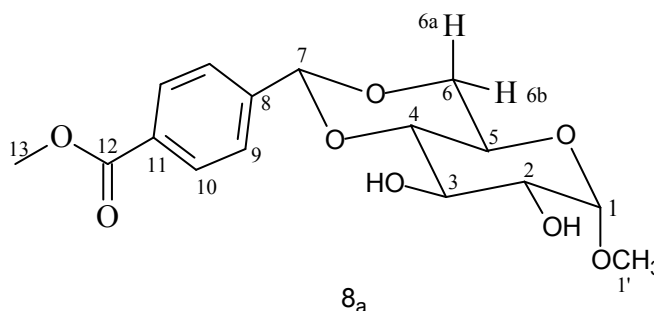
4,27 ppm na forma de um quartupletto foi atribuído aos hidrogênios 13. Este sinal para as moléculas 8_c, 8_d, 8_e e 8_f foi identificado na forma de multipletto, juntamente com o sinal do hidrogênio 8_b.

A tabela 15 apresenta os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN ¹H e as principais correlações de COSY para o composto 8_a. Os espectros estão indicados nos apêndices 44 e 45, respectivamente.

Tabela 15: Dados de deslocamento químico (δ , ppm) dos espectros de RMN de ¹H (400 MHz) e as principais correlações dos espectros de COSY, para o composto 8_a em DMSO-d₆.

H	δ_H ³ J _{H-H} em Hz	¹ Hx ¹ H, COSY - ³ J _{H-H}
1	4,65 (d, 1H, J ₁₋₂ 3,5)	H ₁ , H ₂
1'	3,36 (s, 3H)	-
2	3,38 (m, 1H)	H ₂ , H ₃
3	3,61 (m, 1H)	-
4	3,54 (t, 1H J ₄₋₃ 9,4)	H ₄ , H ₃
5	3,73 (m, 1H)	H ₅ , H _{6a}
6a	3,61 (m, 1H)	-
6b	4,20 (dd, 1H)	H _{6b} , H ₅
7	5,68 (s, 1H)	-
8	-	-
9	7,61 (d, 2H J ₉₋₁₀ 8,2)	H ₉ , H ₁₀
10	8,00 (d, 2H)	-
11	-	-
12	-	-
13	3,87 (s, 3H)	-

s (simpleto), d (dupletto), t (tripletto), dd (duplo dupletto) e m (multipletto).



A diferença entre os compostos 8_a e 8_b está relacionada com o tamanho da cadeia alifática no grupo alcóxicarbonil, apresentando 2 ou 1 átomos de carbono respectivamente. Os grupos metila, cuja numeração é respectivamente 1' e 13 foram associados aos simpletos em 3,36 e 3,87 ppm. Os hidrogênios do anel aromático foram atribuídos aos dupletos em 7,61 (H=9) e 8,00 (H=10) ppm e o simpleto em

5,60 ppm correlacionado ao hidrogênio numerado como 7. Já os multipletos em 3,38; 3,61; 3,73 e 3,61 estão relacionados aos hidrogênios 2; 3; 5 e 6a. A constante de acoplamento $J_{4-3} = 9,4$ Hz obtida para o tripleto em 3,54 ppm (H=4) evidencia a relação axial-axial entre os hidrogênios 4 e 3. Já, a constante $J_{1-2} = 3,5$ Hz encontrada para o duplete em 4,65 ppm (H=1) evidencia a relação axial-equatorial para os hidrogênios 1 e 2.

No apêndice 44 podem ser observados alguns sinais que não estão incluídos na tabela 15, como o simpleto em 3,33 ppm e os dupletos em 5,23 e 5,04 ppm. O simpleto pode ser atribuído à presença do solvente metanol na amostra. Já os dupletos em 5,23 e 5,04 ppm podem ser justificados pela velocidade lenta de troca do hidrogênio das hidroxilas da molécula pelo deutério do solvente DMSO- d_6 . Nos espectros dos gelificantes δ_{b-f} não foram observados os sinais referentes aos hidrogênios das hidroxilas. Isto pode ser associado à utilização do solvente $CDCl_3$ no qual a velocidade de troca é maior do que no DMSO- d_6 .

4.2 - Teste de gelificação e caracterização dos géis ou xerogéis

4.2.1 - Testes de gelificação

O resultado para o teste de gelificação com as moléculas 8_{a-f} pode ser observado na tabela 16.

Tabela 16: Teste de gelificação para os compostos 8_{a-f} em diferentes concentrações e solventes. I: insolúvel a quente; P: precipitado; P_{ps}: precipitado parcialmente suportado; P_s: precipitado suportado; G: gel e S: solúvel.

Solvente	Compostos 8_{a-f}																													
	8_a (1C)					8_b (2C)					8_c (3C)					8_d (4C)					8_e (8C)					8_f (16C)				
Conc: (g mL^{-1}) $\times 10^{-2}$	5	4	3	2	1	5	4	3	2	1	5	4	3	2	1	5	4	3	2	1	5	4	3	2	1	5	4	3	2	1
Dodecano	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
Tolueno	I	I	I	I	P	I	I	I	P _s	P _s	G	P _s	P _s	P _s	P _s	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
<i>p</i> -Xileno	I	I	I	I	P	I	P _s	P _s	P _s	P _s	P	P	P	P _{ps}	P _{ps}	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
C_2Cl_4	I	I	I	I	I	I	I	I	I	P _s	I	I	I	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
Metanol	I	I	I	I	P	P	P	P	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	G	G	G	G	G
1-Propanol	I	I	I	I	I	P _s	P _s	P _s	P _s	S	G	G	P _{ps}	P _{ps}	S	G	G	G	G	S	G	G	G	G	S	G	G	G	G	P _s
1-Butanol	I	I	I	P _s	P	P _s	P _s	P	P	P	G	G	S	S	S	G	G	G	G	S	G	G	G	G	S	G	G	G	G	P _s
Diclorometano	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Acetona	I	I	I	I	I	I	I	I	P	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	G	G	G	G	S
DMF	P	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
NMP	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
DMSO	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	P _s	S	S	S	S

Os compostos δ_a e δ_b não promoveram a gelificação em nenhum dos solventes testados. Já a incorporação de três átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil, composto δ_c , resultou na gelificação de alguns solventes apolares como tolueno, *p*-xileno e tetracloroetileno e polares como 1-propanol e 1-butanol. O aumento da cadeia alifática para quatro ou oito átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil expandiu o potencial de gelificação das moléculas δ_d e δ_e para solventes apolares como o tolueno e o dodecano. Contudo, um grande aumento no número de átomos de carbonos no grupo alcóxicarbonil, como observado para a molécula δ_f , resultou em um gelificante capaz de enrijecer o maior número de solventes testados como pode ser observado na tabela 16.

Para as moléculas estudadas, pode-se observar que o aumento da cadeia apolar no grupo alquila, substituinte na posição 4 do anel aromático, proporcionou a solubilidade dos compostos, assim como a propriedade de gelificação, em solventes apolares como dodecano, tolueno, *p*-xileno e C_2Cl_4 , nas concentrações 1, 2, 3, 4 e $5 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ (Tabela 16).

Para estudar o efeito de polaridade do solvente foi feito o estudo de uma série homóloga, utilizando metanol, 1-propanol e 1-butanol. Apenas os compostos com 3 ou mais átomos de carbono na cadeia alquila e nas maiores concentrações analisadas gelificaram os solventes 1-propanol e 1-butanol. Já em metanol, as moléculas com até 8 átomos de carbono na cadeia alquila não proporcionaram a gelificação. Contudo, com o incremento de 16 carbonos no grupo alquila foi possível observar o enrijecimento de metanol (Tabela 16).

Nas concentrações que foram estudadas, a maior parte dos compostos foi solúvel, em solventes polares como DMF, NMP e DMSO, exceto as moléculas δ_a e δ_f , na concentração $5 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$, que após o resfriamento da solução formaram precipitados em DMF e DMSO. Já os solventes polares, como acetona e metanol, não foram enrijecidos por moléculas com 8 ou menor número de átomos de carbono na cadeia alquila (Tabela 16).

4.2.2 - Estudo da morfologia das fibras

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a morfologia das fibras formadas no processo de gelificação para os xerogéis dos compostos δ_c , δ_d e δ_e em *p*-xileno nas concentrações 0,02; 0,02 e 0,01 g mL^{-1} , respectivamente.

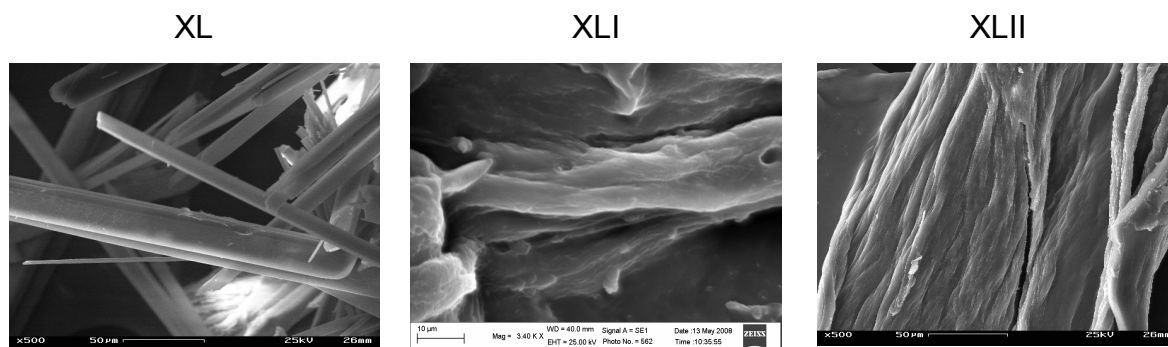


Figura 24: Imagem de MEV para o xerogel dos compostos δ_c (XL), δ_d (XLI) e δ_e (XLII) em *p*-xileno, nas concentrações 0,02; 0,02 e 0,01 g mL⁻¹, respectivamente.

Na figura 24 são mostradas as imagens das fibras obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. Pode ser observada a forma cilíndrica das fibras obtidas a partir do xerogel do composto δ_c em *p*-xileno (XL). No entanto, para os xerogéis dos compostos δ_d (XLI) e δ_e (XLII) no mesmo solvente pode-se perceber apenas uma tendência da organização das fibras na forma de cilindros compactados. A compactação dessas estruturas pode ser atribuída aos procedimentos adotados na obtenção do xerogel, pela remoção do solvente através de fluxo de nitrogênio, pelo vácuo aplicado durante a medida de MEV ou mesmo pela maior compactabilidade em função do aumento da cadeia lateral. As microscopias foram obtidas com intuito da confirmação da morfologia dos agregados a fim de empregar posteriormente um modelo matemático específico no espalhamento de raios-X a baixos ângulos para determinação dos raios das fibras.

4.2.3 - Estudos dos agregados fibrilares

O fenômeno de espalhamento de raios-X a baixos ângulos é típico de sistemas que possuem certo grau de ordenamento em regiões com contraste de densidade eletrônica e dimensões da ordem de 1 a 100 nm. Portanto, a técnica de SAXS é amplamente utilizada para caracterização de materiais porosos, zeólitas, polímeros semicristalinos, copolímeros, macromoléculas ou material biológico em solução, micro-emulsões, assim como géis formados a partir de agentes gelificantes de baixo peso molecular.

Em todos os experimentos de SAXS utilizaram-se os seguintes valores constantes: $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ e $R = 1308 \text{ mm}$, acessando as intensidades na faixa de $q_{\min} =$

$0,108 \text{ nm}^{-1}$ e $q_{\text{máx}} = 2,49 \text{ nm}^{-1}$. Desta maneira, os diâmetros correspondentes $D_{\text{max}} = 60 \text{ nm}$ e $D_{\text{min}} = 2,6 \text{ nm}$ podem ser obtidos através da aproximação $q \cong 2\pi/D$.

O espalhamento a baixos ângulos para o gel formado a partir do agente gelificante δ_c em 1-butanol, e na concentração $0,05 \text{ g mL}^{-1}$, pode ser observado na figura abaixo, sendo este um espalhamento pronunciado que caracteriza a existência de um contraste de densidade eletrônica de aglomerados em relação a uma matriz que é o solvente.

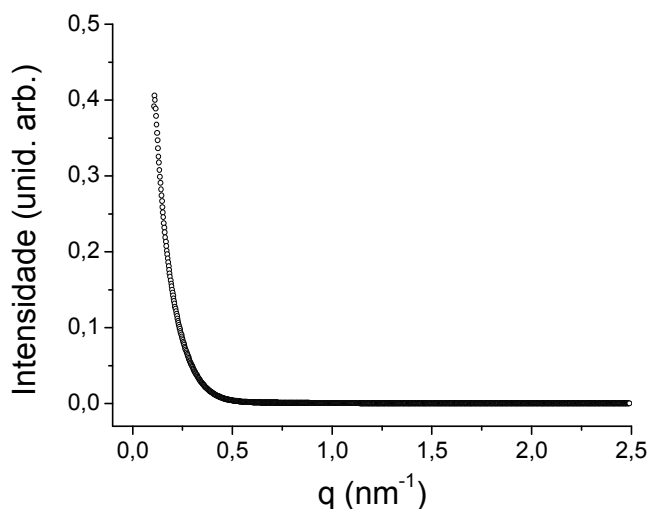


Figura 25: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função do vetor de onda para o gel do composto δ_c em 1-butanol e concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ na temperatura ambiente.

A curva de espalhamento apresentada na figura 25, apresentou um intenso espalhamento a baixos ângulos e, portanto essa amostra foi selecionada para realização do experimento envolvendo variação de temperatura. Os resultados desse experimento podem ser visualizados na figura 26.

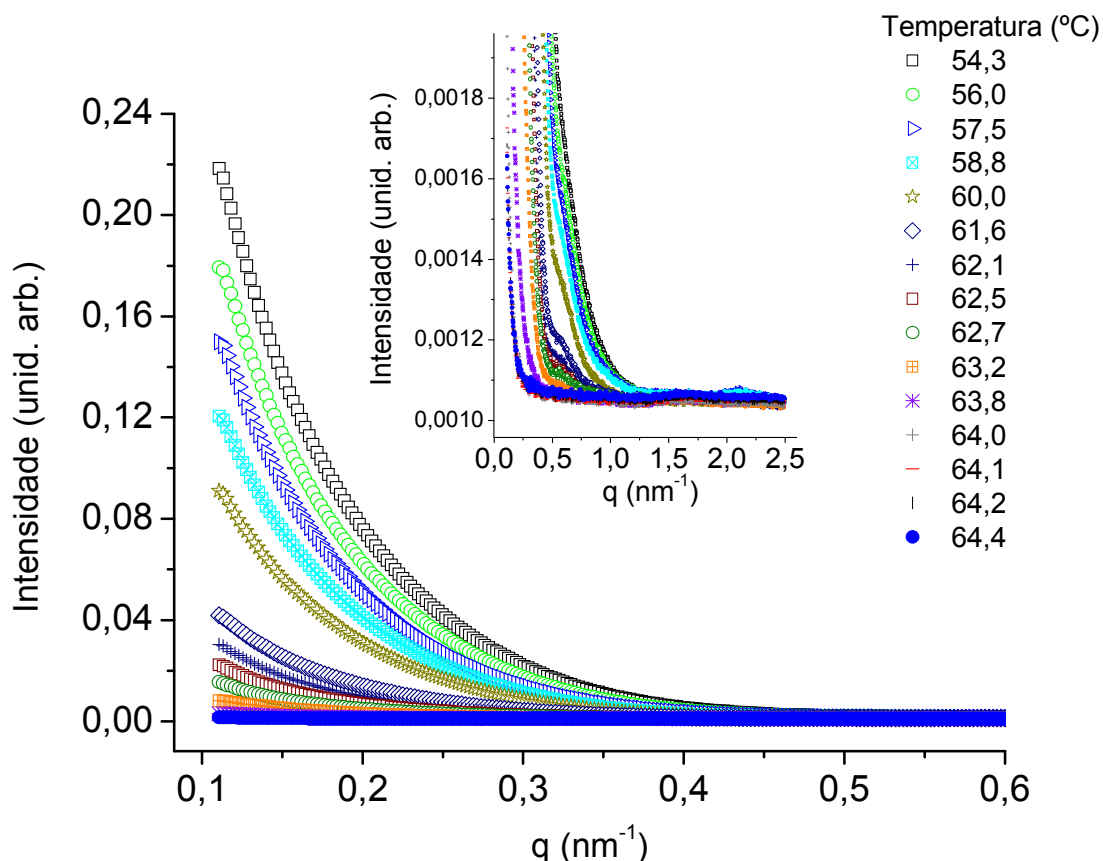


Figura 26: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função da temperatura para o gel do composto 8_c em 1-butanol na concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$. No destaque a ampliação da região de baixas intensidades, até $q_{\text{máx}} = 2,6 \text{ nm}^{-1}$.

De acordo com a figura acima, à medida que a temperatura aumenta a intensidade de espalhamento a baixos ângulos diminui. A reversibilidade térmica dos géis formados a partir das moléculas orgânicas de baixo peso molecular justifica a queda de intensidade observada. Desde que seja fornecida energia suficiente para romper as interações não-covalentes que mantêm as moléculas unidas no gel, os aglomerados são fragmentados resultando numa solução diluída onde não há mais contraste eletrônico e, portanto não é mais verificado o espalhamento de raios-X. Na figura acima pode ser observado que a intensidade diminui com a temperatura, até atingir intensidade aproximadamente zero em $T = 63,2 \text{ °C}$.

Na aproximação de Guinier para regiões de q tendendo a zero, utilizando o gráfico $\ln(I \cdot q)$ versus q^2 , é possível calcular os raios das fibras, visto que a forma cilíndrica ou de fita já foi pré-estabelecida pelo estudo de microscopia eletrônica de varredura. A intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para agregados que apresentem estruturas cilíndricas ou na forma de fitas é proporcional

ao contraste de densidade eletrônica, ao tamanho e número de cilindros ou fitas formados, sendo expresso pela seguinte expressão:

$$I = \{\varphi (\pi \cdot r \cdot \Delta\rho)^2\} / q \cdot \exp (-q^2 \cdot r^2 / 4) \text{ (equação 3)},$$

onde, φ é a concentração do gelificante (ou a fração do volume das fibras), r é o raio da fibra e $\Delta\rho$ é o contraste de densidade eletrônica dos agregados em relação ao meio circundante (Terech *et al.*, 1997; Zweep, 2006). E neste caso, é razoável que a intensidade de espalhamento diminua à medida que o sistema se desordena, atingindo menores contrastes de densidade eletrônica em relação à matriz.

A aplicação da função \ln na equação 3 resulta na seguinte expressão:

$$\ln (I^*q) = \ln \{ \varphi (\pi \cdot r \cdot \Delta\rho)^2 \} - (q^2 \cdot r^2 / 4) = A - B q^2 \text{ (equação 4)}.$$

Na função $\ln (I^*q)$ o termo $\{\varphi (\pi \cdot r \cdot \Delta\rho)^2\}$ é constante e para cada amostra apenas deslocará a curva de intensidade para maiores ou menores valores. Portanto, construindo os gráficos de $\ln (I^*q)$ *versus* q^2 o valor do coeficiente de inclinação da reta é igual a $-r^2/4$ (Zweep, 2006).

Para algumas curvas de intensidade da figura 26 foram feitos os gráficos de Guinier que podem ser observados na figura 27.

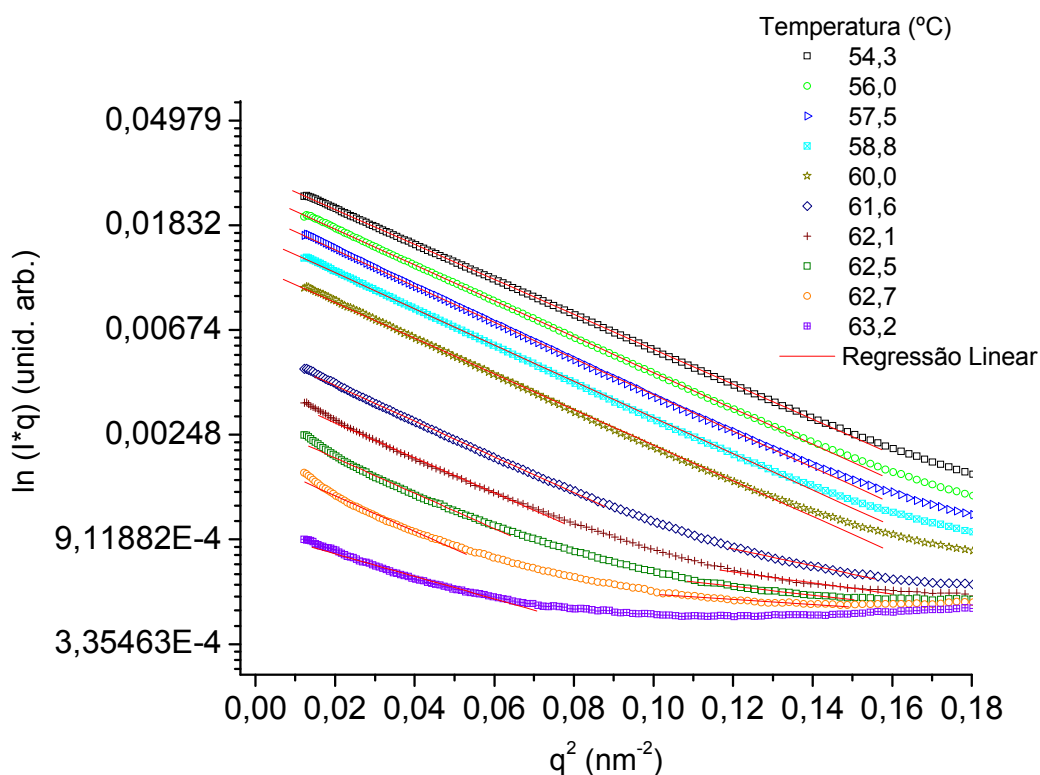


Figura 27: Curvas de Guinier para o gel do composto 8_c em 1-butanol na concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$, em função da temperatura.

A análise qualitativa da figura acima mostra que os gráficos obtidos até 60 °C apresentam uma ampla região de linearidade e este fato é característico de amostras que predominantemente possuem um único raio (sistemas monodispersos). Os gráficos obtidos nas temperaturas acima de 60 °C apresentam um desvio da linearidade em toda a faixa de vetores de onda q e nesta situação, a curvatura indica polidispersão, isto é, uma distribuição de raios entre os valores máximos e mínimos.

Os raios das fibras obtidos para os gráficos de Guinier indicados na figura 27 estão na tabela 17.

Tabela 17: Raios predominantes ou faixa de raios das fibras no gel do composto 8_c em 1-propanol na concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$, em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Raios das fibras (nm)
54,3	8,2
56,0	8,3
57,6	8,3
58,8	8,3
60,0	8,2
61,6	8,2 – 6,7
62,1	8,2 – 4,6
62,5	8,2 – 4,1
62,7	8,2 – 3,2
63,2	6,6 – N.D.

Como pode ser visto na tabela 17, até a temperatura de 60,0 °C, o sistema apresentou raio de 8,3 nm. No intervalo de 61,6 e 62,7 °C o sistema polidisperso mostrou uma distribuição de raios, sendo os raios máximos fixos no valor de 8,2 nm e os raios mínimos variando em função da temperatura, atingindo menores valores para maiores temperaturas. Quando a temperatura atinge 63,2 °C o raio máximo decresce para 6,6 nm, sendo que o ajuste de retas em maiores valores de q^2 não foi possível e desta forma o raio mínimo não foi determinado.

A temperatura medida para a transição de fase sol-gel pelo método da queda de esfera para o gel 8_c na concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ foi de 62 °C, que se encontra aproximadamente no intervalo de temperatura onde foram observadas variações nos tamanhos de raios das fibras, evidenciando a habilidade da técnica

para caracterização de transição de fase sol-gel nesses géis termicamente reversíveis.

A curva de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para géis formados a partir do composto 8_f em vários solventes pode ser visualizada na figura 28. Neste caso pode-se avaliar o efeito da diferença de polaridade do solvente na formação das fibras.

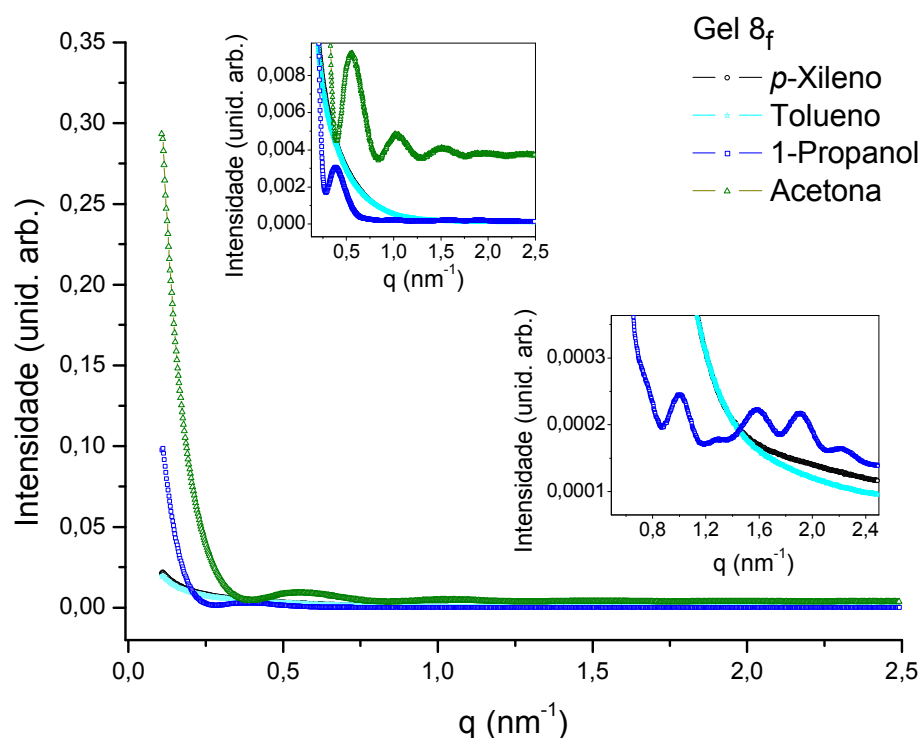


Figura 28: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos a temperatura ambiente (24 °C) em função do vetor de onda (q) para o gel do composto 8_f na concentração de $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ em vários solventes. Em destaque estão as ampliações da região de baixa intensidade.

O gel 8_f proveniente do solvente mais polar, neste caso a acetona, apresentou maior intensidade de espalhamento a baixos ângulos, seguido do gel formado a partir de 1-propanol. Os géis derivados dos solventes apolares *p*-xileno e tolueno proporcionaram curvas de espalhamento de menor intensidade, e semelhantes em todo intervalo de vetor de onda (q) avaliado.

Nas curvas de espalhamento dos géis 8_f feitos a partir de solventes mais polares, que é o caso do 1-propanol e acetona, verifica-se a existência de halos de interferência que são típicos de sistemas densos de estrutura compacta. A posição

dos halos (nm^{-1}), que também podem ser visualizados nos gráficos ampliados da figura 28, está na tabela 18.

Tabela 18: Posições dos halos de interferência (nm^{-1}) para os géis 8_f na concentração $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ em 1-propanol e acetona.

Posição (nm^{-1}) Solvente	q_1	q_2	q_3	q_4	q_6
1-Propanol	0,3881	0,9983	1,6812	1,8999	2,1969
Acetona	0,6627	1,0416	1,6266	1,9603	-

A razão entre as posições dos halos q_2 , q_3 , q_4 e q_6 em relação ao primeiro halo (q_1) estão indicados na tabela 19.

Tabela 19: Razão entre as posições dos halos de interferência (nm^{-1}) para os géis 8_f na concentração $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ em 1-propanol e acetona.

Razão Solvente	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1	q_6/q_1
1-Propanol	2,67	4,07	4,90	6,66
Acetona	1,86	2,71	3,48	-
q/q_1 teórico (hexag.)	1,71	2,01	2,64	2,98

As razões entre as posições dos halos podem fornecer informações sobre o tipo de empacotamento formado pelas fibras. Com base em dados teóricos descritos por Sakurai e colaboradores em 2003, pode-se averiguar que as fibras não se empacotaram sob a forma cilíndrica hexagonal, já que os valores das razões observadas não se aproximam dos valores teóricos calculados para este tipo de estrutura, apresentados na tabela 19.

Os gráficos obtidos através da aproximação de Guinier para os géis 8_f em vários solventes encontram-se na figura 29.

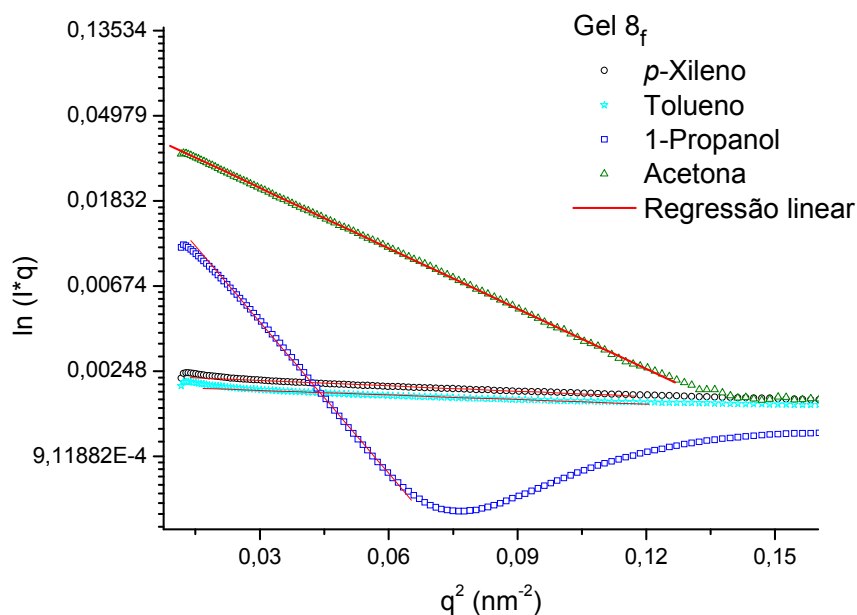


Figura 29: Gráficos de Guinier para os géis do composto δ_f na concentração de $0,02 \text{ g mL}^{-1}$, em vários solventes.

Os gráficos de Guinier indicados na figura 29 mostram amplas regiões de linearidade, caracterizando um sistema monodisperso com fibras apresentando valores médios de raios, que estão indicados na tabela 20.

Tabela 20: Raios predominantes das fibras nos géis do composto δ_f na concentração de $0,02 \text{ g mL}^{-1}$, em vários solventes.

Solvente	<i>p</i> -Xileno	Tolueno	1-Propanol	Acetona
Raio das fibras (nm)	3,0	2,7	16,4	9,7

Nas figuras 28 e 29 observa-se que as intensidades de espalhamento para o gel δ_f *p*-xileno e tolueno são inferiores às intensidades observadas para 1-propanol e acetona. Sendo que os raios médios das fibras obtidas para os géis em *p*-xileno e tolueno apresentaram valores próximos, o que é coerente já que se trata de géis constituídos de solventes com polaridades próximas. As fibras formadas em solvente polar-prótico (1-propanol) tiveram tamanhos superiores às fibras formadas em solvente polar-aprótico (acetona). Além disso, os solventes de maior polaridade produziram fibras com maiores raios (9,7 e 16,4 nm) quando comparado com os solventes de menor polaridade (3,0 e 2,7 nm).

Os halos de interferência foram observados somente para os solventes mais polares. Da posição do 1º halo (q_1 , na tabela 18) podemos determinar a distância de correlação entre as fibras de δ_f no sistema compacto D_1 . Usando a aproximação $D_1 = 2\pi/q_1$, obtemos $D_1 = 9,5$ nm (acetona) e $D_1 = 16,2$ nm (1-propanol). Em ambos os casos, a distância de correlação é aproximada ao raio das fibras (tabela 20) (Sakurai *et al.*, 2003).

A figura 30 mostra a intensidade de espalhamento de géis constituídos pelo solvente 1-butanol, na concentração $0,05$ g.mL⁻¹, em função da variação dos agentes gelificantes δ_{c-f} .

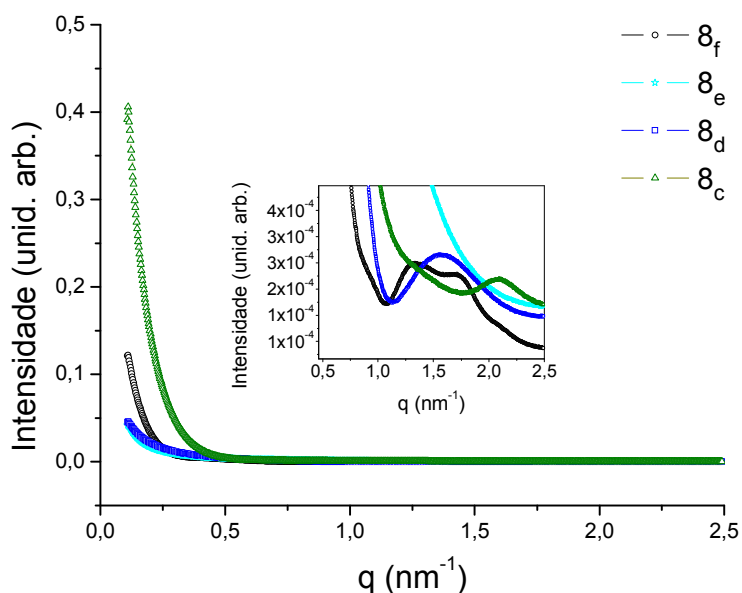


Figura 30: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função do vetor de onda (q) para os géis dos compostos δ_{c-f} na concentração de $0,05$ g mL⁻¹ em 1-butanol. Em destaque, ampliação da região de baixa intensidade.

De acordo com a figura 30, as curvas de intensidade de espalhamento para os géis formados pelos compostos δ_{c-f} não apresentam uma correlação direta entre intensidade de espalhamento e variação no número de carbonos na cadeia do agente gelificante. Nos valores de q próximos de zero a maior intensidade de espalhamento foi encontrada para o gel do composto δ_c , seguido pelo composto δ_f , sendo que os géis dos compostos δ_e e δ_d , apresentaram valores de espalhamento próximos. Já na ampliação mostrada nesta mesma figura, pode-se notar que os géis do composto δ_f , δ_d e δ_c apresentaram halos de interferência característicos de

sistemas compactos com tendência de ordenamento fibrilar, sendo que o gel formado pelo composto δ_e não mostrou o mesmo comportamento (Sakurai *et al.*, 2003).

As aproximações de Guinier para os géis descritos na figura 30 encontram-se na figura 31.

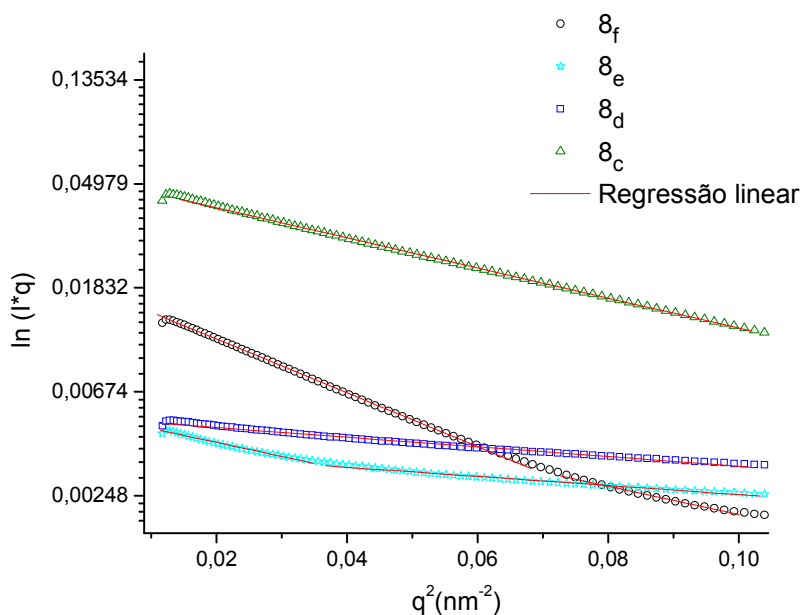


Figura 31: Curvas de Guinier para os géis dos compostos δ_{c-f} na concentração de 0,05 g mL⁻¹ em 1-butanol.

Inicialmente, pode-se observar que os géis formados a partir dos compostos δ_c e δ_d , apresentaram uma única região linear, caracterizando sistemas monodispersos. Contudo, para os géis dos compostos δ_e e δ_f é evidente a existência de retas com diferentes inclinações no intervalo analisado, típico de sistemas polidispersos com raios máximos e mínimos. Os raios estimados para as aproximações de Guinier da figura 31 estão indicados na tabela 21. O tamanho da cadeia de carbonos existente no grupo alcóxicarbonil diferem entre os agentes gelificantes, afetando assim a distribuição de tamanhos das fibras resultantes, embora não se observe uma correlação direta entre o número de carbonos na cadeia e o raio das fibras.

Tabela 21: Raios das fibras nos géis dos compostos δ_{c-f} na concentração de $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ em 1-butanol.

Gel	δ_f	δ_e	δ_d	δ_c
Raio das fibras (nm)	10,2 – 7,4	7,3 – 4,2	4,3	7,6

Os géis preparados a partir do composto δ_f e δ_e , que possuem o maior número de átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil, apresentaram raios máximos e mínimos de 10,2 - 7,4 e 7,3 - 4,2 nm e os preparados a partir dos compostos δ_d e δ_c , que possuem menores números de átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil, apresentaram raios médios de 4,3 e 7,6 nm, respectivamente. Contudo, o gel formado com o composto de maior grupo alcóxicarbonil, δ_f , apresentou fibras com o maior raio máximo, e os géis δ_c , δ_d e δ_e não apresentaram uma correlação direta entre tamanho da cadeia no gelificante e os raios das fibras formados durante a automontagem das moléculas gelificantes neste solvente.

Na figura 32 encontram-se as intensidades de espalhamento de géis constituídos pelo solvente *p*-xileno, na concentração $0,02 \text{ g mL}^{-1}$, em função da variação dos agentes gelificantes δ_{c-f} .

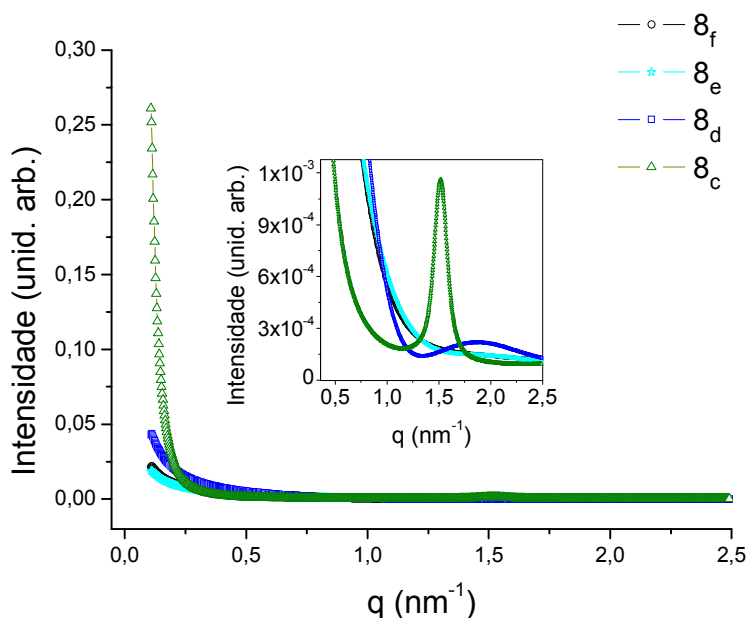


Figura 32: Intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função do vetor de onda (q) para os géis dos compostos δ_{c-f} na concentração de $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ em *p*-xileno.

Ao contrário do observado em 1-butanol, as curvas de intensidade de espalhamento para os géis formados pelos compostos δ_{c-f} em *p*-xileno apresentaram uma correlação direta entre intensidade de espalhamento e variação no número de carbonos do agente gelificante: a maior intensidade de espalhamento foi encontrada para o gel do composto δ_c , seguido pelo composto δ_d , sendo que os géis dos compostos δ_e e δ_f , tiveram valores de espalhamento próximos. De acordo com a ampliação mostrada nesta mesma figura, pode-se notar que os géis preparados a partir dos compostos δ_c e δ_d , que possuem menores números de átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil, apresentaram halos de interferência característicos de sistemas com tendência de compactamento ou ordenamento fibrilar, sendo que este comportamento não foi encontrado para os géis formados pelos compostos δ_e e δ_f de maiores números de átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil do gelificante.

Os solventes (1-propanol e acetona) propiciaram a formação de estruturas compactas para o gelificante de maior cadeia carbônica (δ_f , figura 28), o que não ocorreu com os solventes apolares *p*-xileno e tolueno. Por outro lado o solvente *p*-xileno propiciou a formação de estruturas compactas para os gelificantes de menor cadeia (δ_c e δ_d , figura 32).

Os raios das fibras estimados a partir da aproximação de Guinier para os géis descritos na figura 32 e figura 33 estão apresentados na tabela 22.

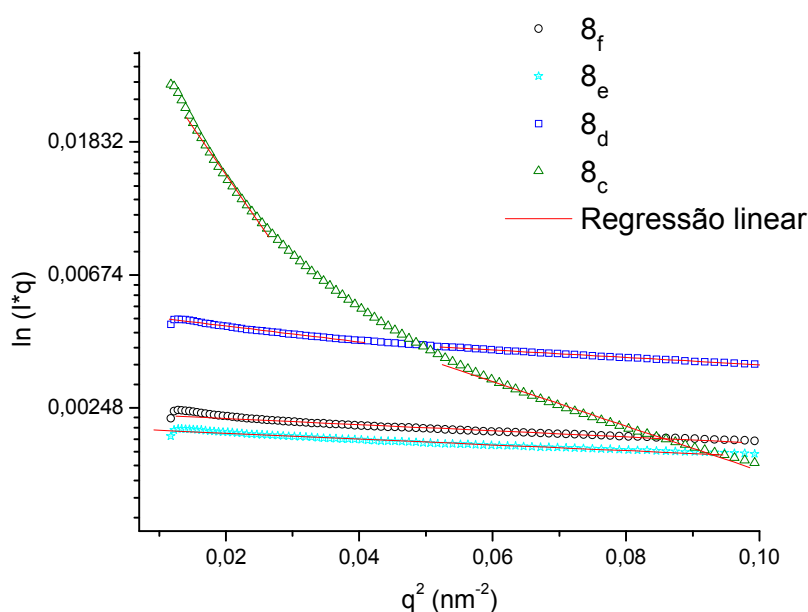


Figura 33: Curvas de Guinier para os géis dos compostos δ_{c-f} na concentração de $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ em *p*-xileno.

Tabela 22: Raios das fibras nos géis dos compostos δ_{c-f} na concentração de 0,02 g mL⁻¹ em *p*-xileno.

Gel	δ_f	δ_e	δ_d	δ_c
Raio das fibras (nm)	3,0	3,0	4,9 - 3,4	17,1 - 8,2

O gel preparado a partir do composto δ_c , que possui o menor número de átomos de carbono no grupo alcóxicarbonil, apresentou fibras com maiores raios, variando na faixa de 8,2 - 17,1 nm. O gel do composto δ_d , com cadeia carbônica intermediária, apresentou uma distribuição de raios deslocada para valores menores, variando entre 3,4 e 4,9 nm. Os géis dos compostos δ_e e δ_f apresentaram sistemas monodispersos, com os menores raios observados (3,0 nm).

4.2.4 - Espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura

Os espectros de absorção no infravermelho com variação de temperatura foram utilizados para comprovar a ocorrência de interação intermolecular do tipo ligação hidrogênio durante o processo de automontagem das moléculas gelificantes.

O processo de automontagem de monossacarídeos 4,6-*O*-benzilideno no solvente tetracloreto de carbono, por exemplo, foi caracterizado por Gronwald e colaboradores em 2001, através do monitoramento das interações ligação hidrogênio. Neste caso as absorções ao redor de 3600 cm⁻¹ foram atribuídas aos grupamentos OH livres e as absorções na faixa de 3047-3483 cm⁻¹ aos grupamentos OH envolvidos em interações de ligação hidrogênio que são responsáveis pela agregação das moléculas.

A evolução da automontagem das moléculas δ_c , δ_d , δ_e e δ_f em tetracloroetileno na concentração de 0,01 g mL⁻¹ pode ser observada na figura abaixo, à medida que a temperatura varia de 100 a 40 °C.

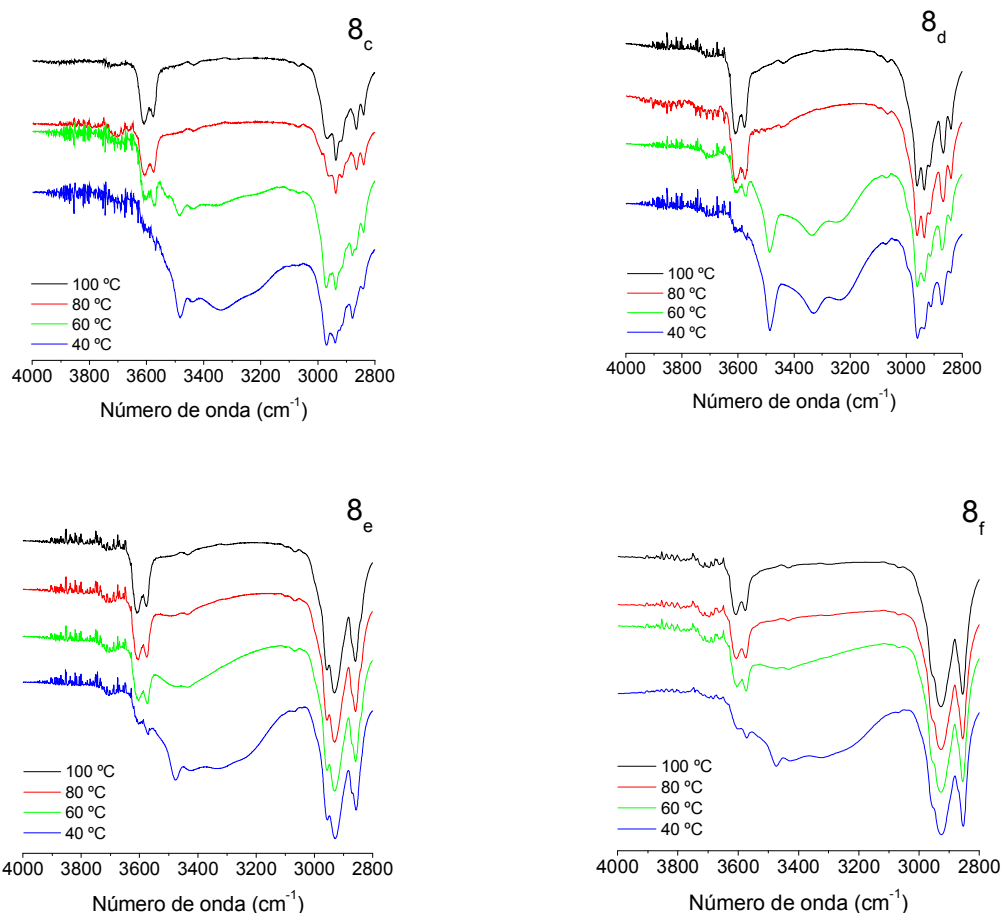


Figura 34: Espectros de transmitância no infravermelho com variação de temperatura para os géis dos compostos 8_c , 8_d , 8_e e 8_f em tetracloretoileno e na concentração de $0,01 \text{ g mL}^{-1}$.

Os sinais em aproximadamente 3600 e 3670 cm^{-1} se destacam nas temperaturas mais altas e estão associados às hidroxilas livres. Contudo, o resfriamento provoca suas minimizações e em alguns casos um pequeno deslocamento destes sinais para valores menores. Além do considerável alargamento na faixa de $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$, referente à formação de ligação hidrogênio intermolecular.

Os sinais referentes às hidroxilas livres e o alargamento provocado pela formação de interações intermoleculares de ligação hidrogênio podem ser analisados de forma mais precisa nas figuras 35, 36, 37 e 38, através da deconvolução de sinais superpostos no espectro de absorvância.

Nessas figuras se percebe a minimização das duas absorções próximas a 3600 cm^{-1} e 3670 cm^{-1} , simultânea ao aparecimento da faixa de absorção entre $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$. As hidroxilas livres reduzem seus sinais em 3600 cm^{-1} e 3670 cm^{-1}

peelo fato de iniciarem um tipo de interação que desloca sua absorção para números de onda menores.

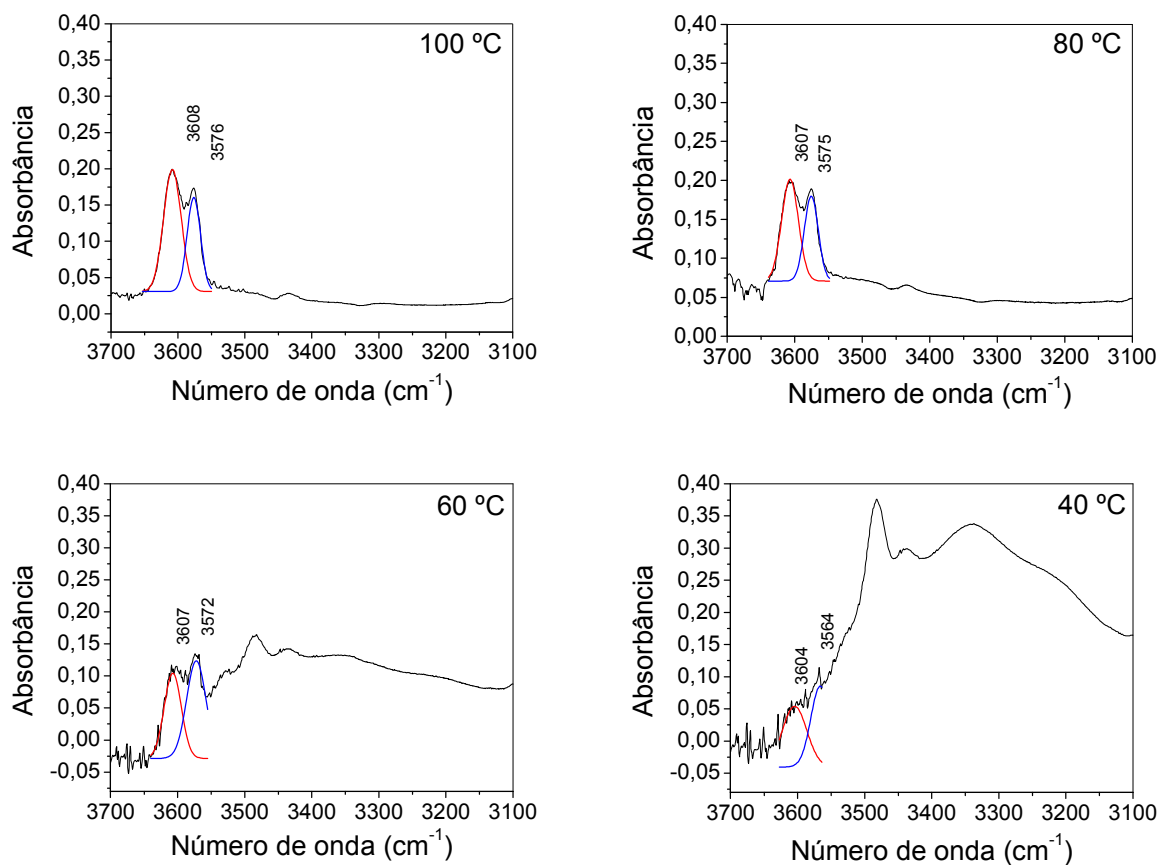


Figura 35: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto δ_c em tetracloretileno e concentração de 0,01 g mL⁻¹.

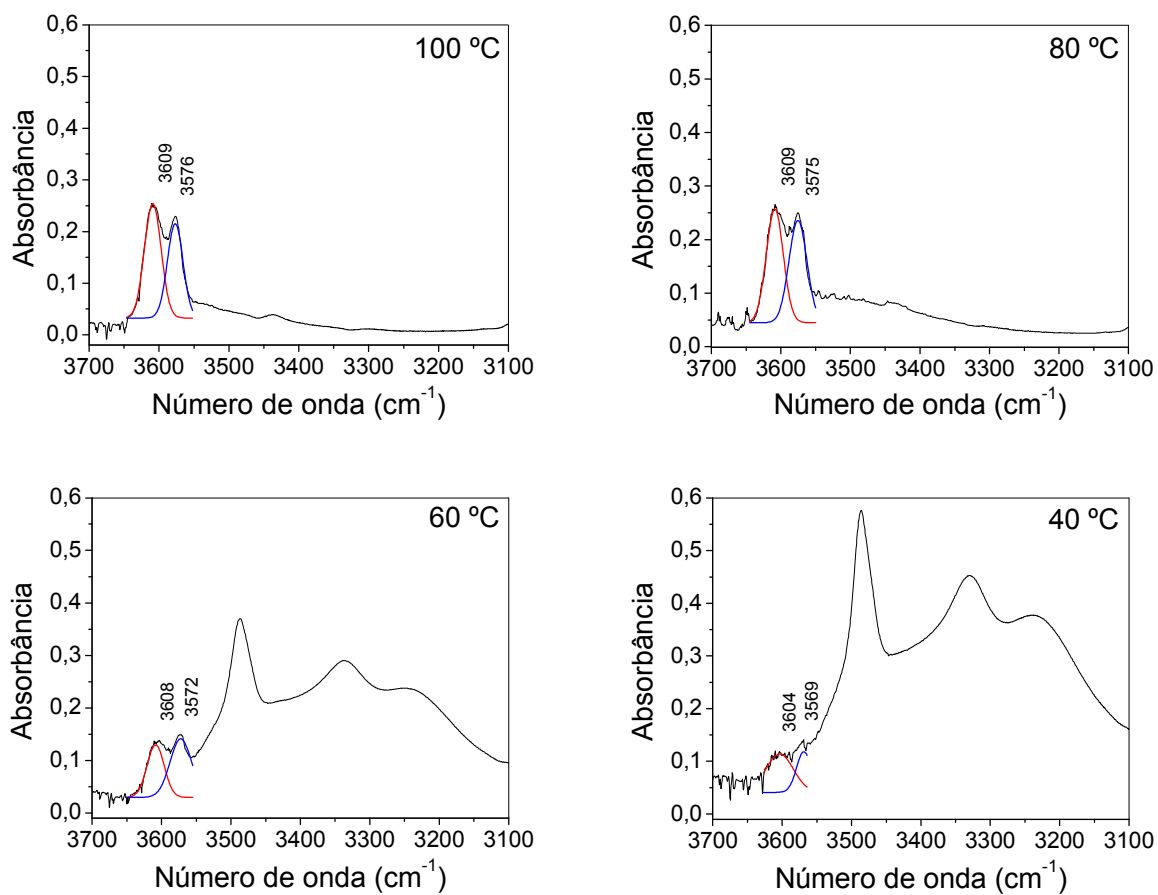


Figura 36: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto 8_d em tetracloretileno e concentração de $0,01 \text{ g mL}^{-1}$.

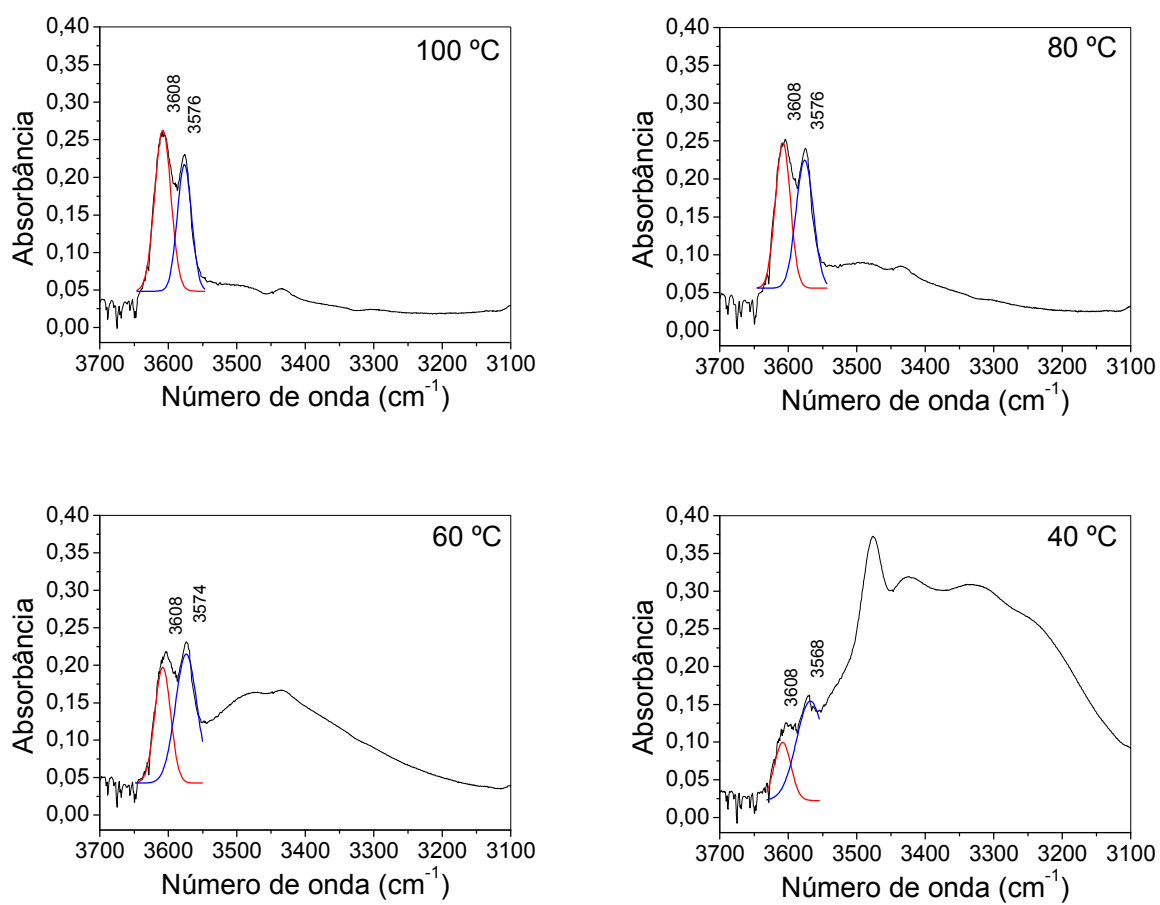


Figura 37: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto δ_e em tetracloretileno e concentração de $0,01 \text{ g mL}^{-1}$.

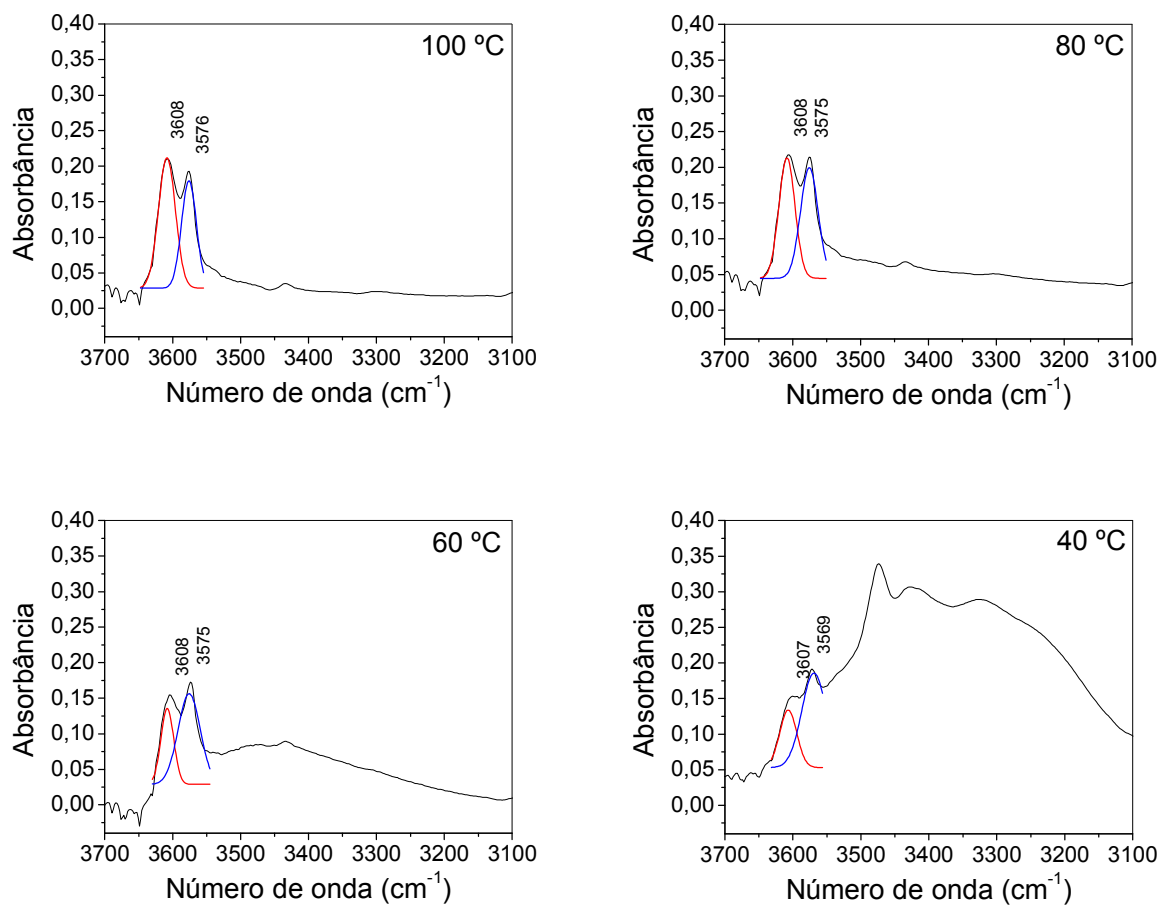


Figura 38: Separação de sinais superpostos do espectro de absorção no infravermelho, em diferentes temperaturas, para o gel do composto δ_f em tetracloretileno e concentração de $0,01 \text{ g mL}^{-1}$.

5 - CONCLUSÃO

Seis novas moléculas baseadas no esqueleto 4,6-O-benzilideno- α -D-glicopiranosídeo de metila com substituintes retiradores de elétrons na posição *para* do anel aromático foram preparadas. Estas foram caracterizadas através das técnicas de espectrometria de massas, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Os resultados obtidos são correspondentes com as estruturas propostas.

Os testes de gelificação mostraram que nem todas as moléculas se comportam como agentes gelificantes nos solventes empregados. Dentre as moléculas avaliadas, δ_a e δ_b não apresentaram propriedades gelificantes em nenhum dos solventes testados. Já as moléculas δ_{c-f} demonstraram habilidade quanto à formação de géis para vários solventes testados. O composto δ_f se destacou pela gelificação da maior variedade de solventes, sendo solventes de polaridades distintas: apolares, polares apróticos e polares próticos.

A partir da microscopia eletrônica de varredura de alguns xerogéis foi possível verificar diferentes morfologias das fibras formadas durante o processo de gelificação. Com a utilização da técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos foi possível estimar os raios das fibras no seu estado nativo.

Através de espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura foi observado que o processo de gelificação é conduzido por meio das interações intermoleculares de ligação hidrogênio entre as unidades.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

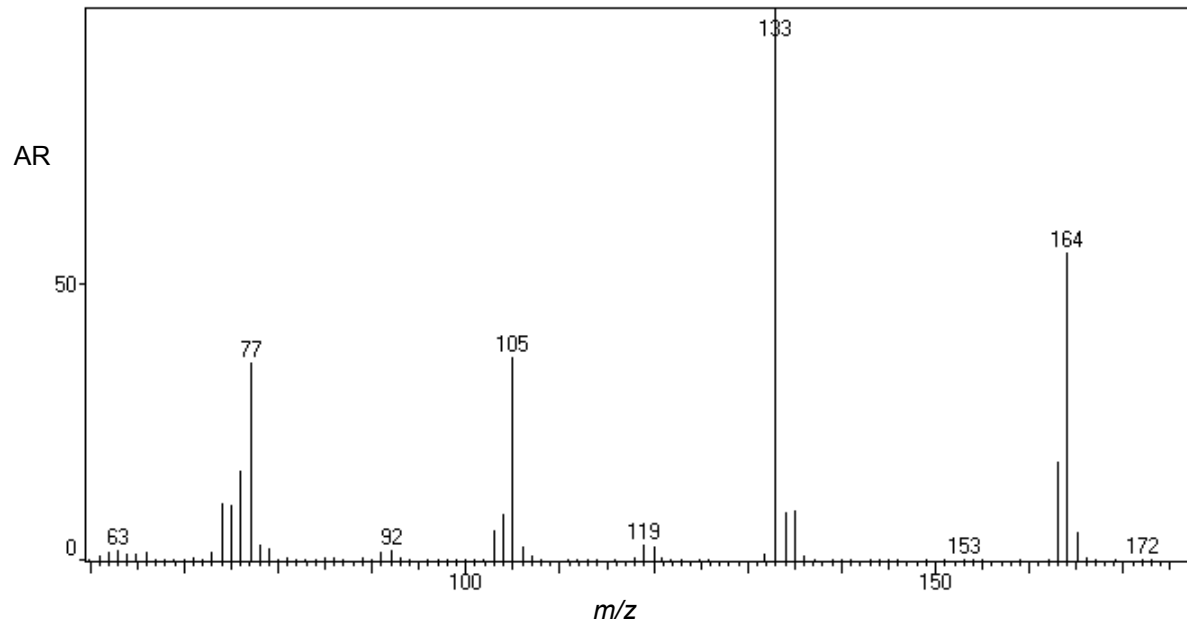
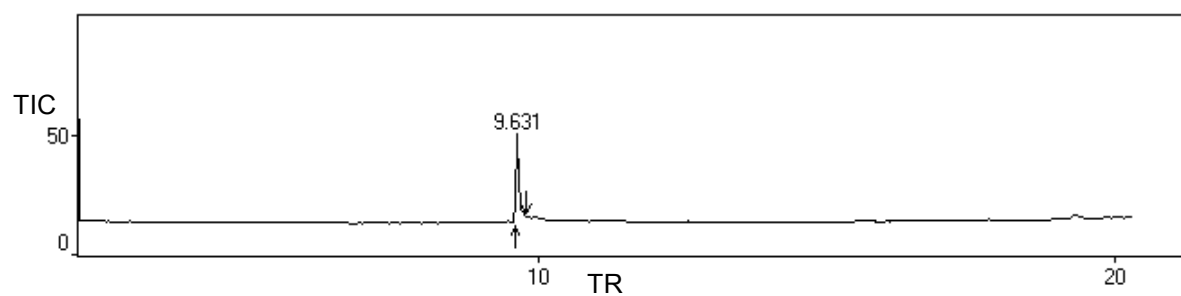
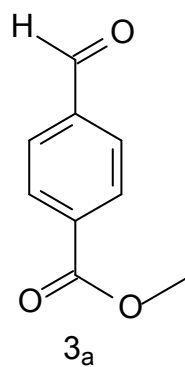
- Abdallah, D.J., Weiss, R.G. (2000) The quest for the simplest possible organogelators and some properties of their organogels. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11(3):209-218.
- Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., Kramer, O. (1993) Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. *Polymer Gels and Networks*, 1:5-17.
- Bhattacharya, S., Acharya, S.N.G. (1999) Impressive gelation in organic solvents by synthetic, low molecular mass, self-organizing urethane amides of L-phenylalanine. *Chemistry of Materials*, 11:3121-3132.
- Brambilla, R. (2007) *Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting*. Tese (Mestrado em Química) – Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 162p.
- Brizard, A., Oda, R., Huc, I. (2005) *Chirality effects in self-assembled fibrillar networks*. Berlin: Springer-Verlag, p. 169.
- Carretti, E., Dei, L., Weiss, R.G. (2005) Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond. *Soft Matter*, 1:17-22.
- Davis, T.S., Feil, P.D., Kubler, D.G., Wells Jr, D.J. (1975) Substituent effects on rates and equilibria for benzaldehyde-benzaldehyde dimethyl acetal interconversion. *Journal of Organic Chemistry*, 40(10):1478-1482.
- Desiraju, G.R. (2001) Chemistry beyond the molecule. *Nature*, 412:397-400.
- Duncan, D.C., Whitten, D.G. (2000) ^1H NMR investigation of the composition, structure, and dynamics of cholesterol-stilbene tethered dyad organogels. *Langmuir*, 16:6445-6452.
- Durán, N., Mattoso, L.H.C., Morais, P.C. (2006) *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber, p. 103.
- Evans, M.E. (1972) Methyl 4,6-O-benzylidene- α - and - α -D-glucosides, *Carbohydrate Research*, 21:473-475.
- Estroff, L.A., Hamilton, A.D. (2004) Water gelation by small organic molecules. *Chemical Reviews*, 104(3):1201-1217.
- Fuchs, T., Richtering, W., Burchard, W., Kajiwara, K., Kitamura, S. (1997) Gel point in physical gels: rheology and light scattering from thermoreversibly gelling schizophyllan. *Polimers Gels and Networks*, 5:541-559.
- Gin, D.L., Gu, W., Pindzola, B.A., Zhou, W.J. (2001) Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications. *Accounts of Chemical Research*, 34(12):973-980.
- Gronwald, O., Sakurai, K., Luboradzki, R., Kimura, T., Shinkai, S. (2001) Further evidence for the gelation ability–structure correlation in sugar-based gelators. *Carbohydrate Research*, 331:307-318.
- Gronwald, O., Shinkai, S. (2001) 'Bifunctional' sugar-integrated gelators for organic solvents and water – on the role of nitro-substituents in 1-O-methyl-4,6-

- O-(nitrobenzylidene)-monosaccharides for the improvement of gelation ability. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1933-1937.
- Helferich, B., Schäfer, W. (1941) α -Methyl *D*-glucoside. *Organic Syntheses*, 1:364.
- Inoue, K., Ono, Y., Kanekiyo, Y., Ishi-i, T., Yoshihara, K., Shinkai, S. (1999) Design of new organic gelators stabilized by a host-guest interaction. *Journal of Organic Chemistry*, 64:2933-2937.
- John, G., Jung, J.H., Masuda, M., Shimizu, T. (2004) Unsaturation effect on gelation behavior of aryl glycolipids. *Langmuir*, 20:2060-2065.
- Jung, J.H., Lee, S.S., Shinkai, S., Iwaura, R., Shimizu, T. (2004) Novel silica nanotubes using a library of carbohydrate gel assemblies as templates for sol-gel transcription in binary systems. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25(1):63-68.
- Jung, J.H., Rim, J.A., Han, W.S., Lee, S.J., Lee, Y.J., Cho, E.J., Kim, J.S., Ji, Q., Shimizu, T. (2006) Hydrogel behavior of a sugar-based gelator by introduction of an unsaturated moiety as a hydrophobic group. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 4:2033-2038
- Lehn, J.M. (2002) Toward self-organization and complex matter. *Science*, 295:2400-2403.
- Li, J.L., Liu, X.Y., Wang, R.Y., Xiong, J.Y. (2005) Architecture of a biocompatible supramolecular material by supersaturation-driven. *Journal of Physical Chemistry*, 109:24231-24235.
- Luboradzki, R., Gronwald, O., Ikeda, M., Shinkai, S., Reinhoudt, D.N. (2000a) An attempt to predict the gelation ability of hydrogen-bond-based gelators utilizing a glycoside library. *Tetrahedron*, 56:9595-9599.
- Luboradzki, R., Gronwald, O., Ikeda, A., Shinkai, S. (2000b) Sugar-integrated "supergelators" which can form organogels with 0.03-0.05% [g mL⁻¹]. *Chemistry Letters*, 1148-1149.
- Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. (1988) Purification of laboratory chemicals, 3. ed. Oxford: Pergamon.
- Shao, X.B., Jiang, X.K., Wang, X.Z., Li, Z.T., Zhu, S.Z (2003) A novel strapped porphyrin receptor for molecular recognition. *Tetrahedron*, 59:4881-4889.
- Sakurai, K., Jeong, Y., Koumoto, K., Friggeri, A., Gronwald, O., Sakurai, S., Okamoto, S., Inoue, K., Shinkai, S. (2003) Supramolecular structure of a sugar-appended organogelator explored with synchrotron X-ray small-angle scattering. *Langmuir*, 19:8211-8217.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X. (1998) *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 173.
- Sureshan, K.M., Yamaguchi, K., Sei, Y., Watanabe, Y. (2004) Probing gelation at the molecular level: head-to-tail hydrogen-bonded self-assembly of an inositol-based organogelator. *European Journal of Organic Chemistry*, 4703-4709.
- Suzuki, M., Waraksa, C.C., Nakayama, H., Hanabusa, K., Kimura, M., Shirai, H. (2001) Supramolecular assemblies formed by new L-lysine derivatives of viologens. *Chemical Communication*, 2012-2013.

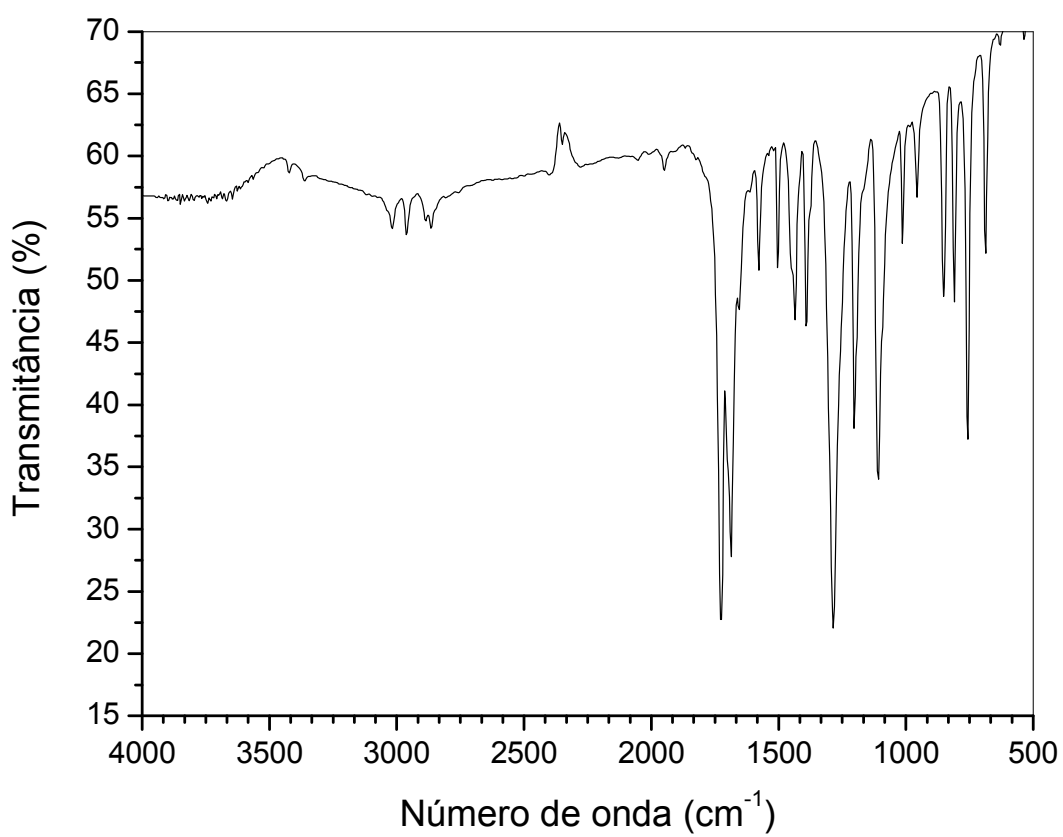
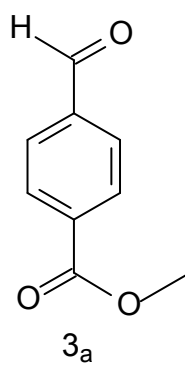
- Terech, P., Coutin, A., Giroud-Godquin, A.M. (1997) Scattering of a crystalline gel network: a new organogel based upon a benzohydroxamic acid derivative. *Journal of Physical Chemistry*, 101:6810-6818.
- Terech, P., Weiss, R.G. (1997) Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chemical Reviews*, 97:3133-3159.
- Yoza, K., Ono, Y., Yoshihara, K., Akao, T., Shinmori, H., Takeuchi, M., Shinkai, S., Reinhoudt, D.N. (1998) Sugar-integrated gelators of organic fluids: on their versatility as building-blocks and diversity in superstructures. *Chemical Communications*, 907-908.
- Whitesides, G.M., Grzybowski, B. (2002) Self-assembly at all scales. *Science*, 295:2418-2421.
- Wu, J., Tang, L., Chen, K., Yan, L., Li, F., Wang, Y. (2007) Formation of supramolecular hydrogels with controlled microstructures and stability via molecular assembling in a two-component system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307:280-287.
- Zhu, G., Dordick, J.S. (2006) Solvent effect on organogel formation by low molecular weight molecules. *Chemistry of Materials*, 18:5988-5995.
- Zweep, N. (2006) *Control of structure and function of organogels through self-assembly*. Thesis of doctorate in de Wiskunde en Natuurwetenschappen aan de Rijksuniversiteit Groningen. Disponível em <http://irs.ub.rug.nl/ppn/29726155X>. Acessado em 20/01/2008, p. 17,18, 97 e 98.

7- APÊNDICES

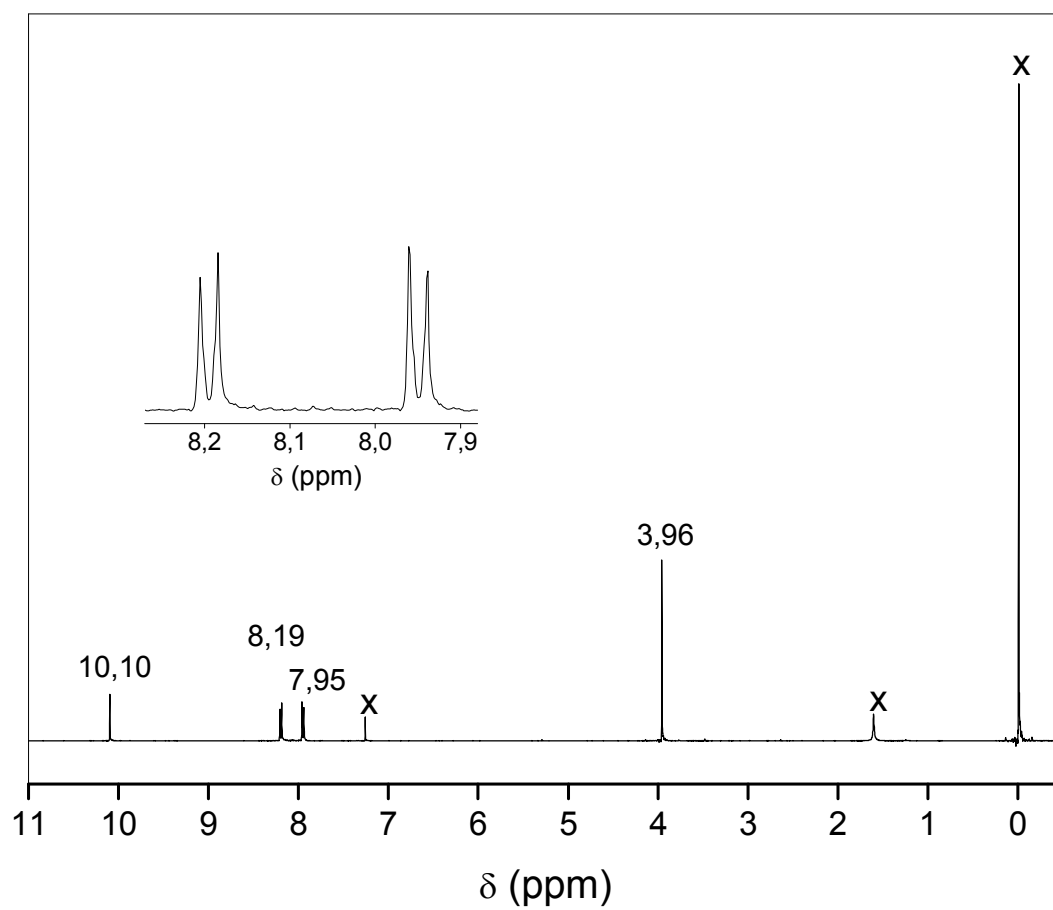
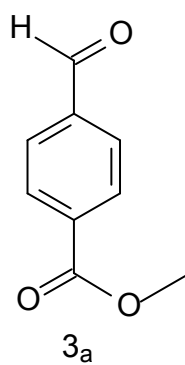
Apêndice 1: Cromatograma e espectro de massas do composto 3_a.



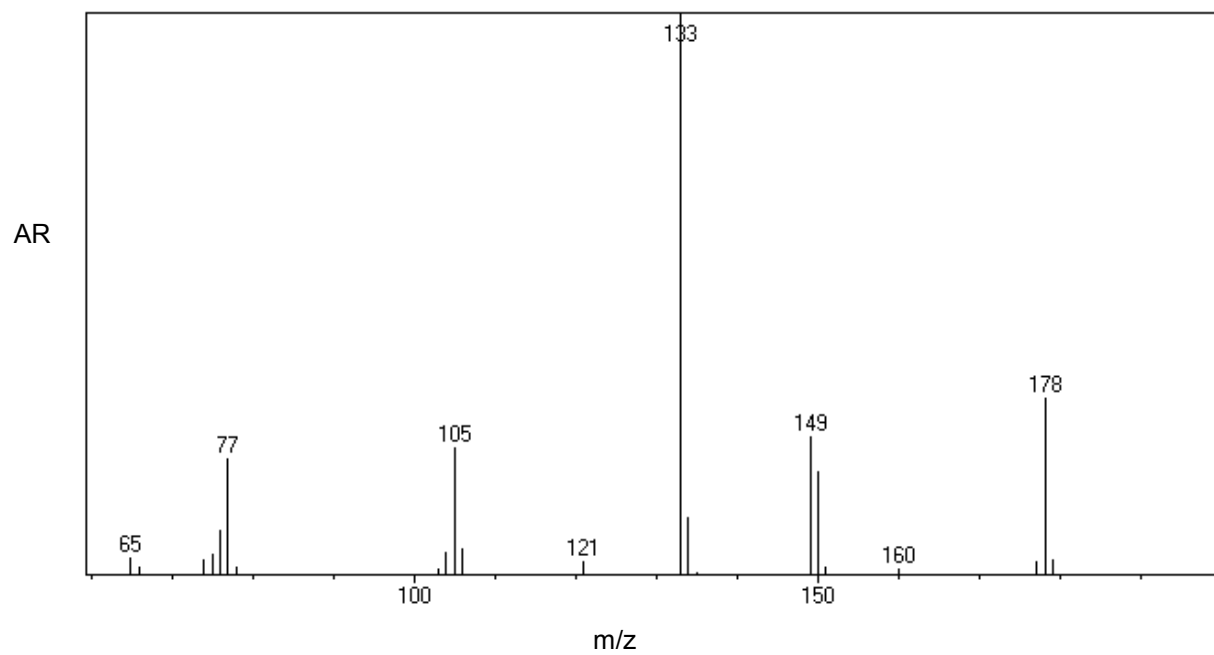
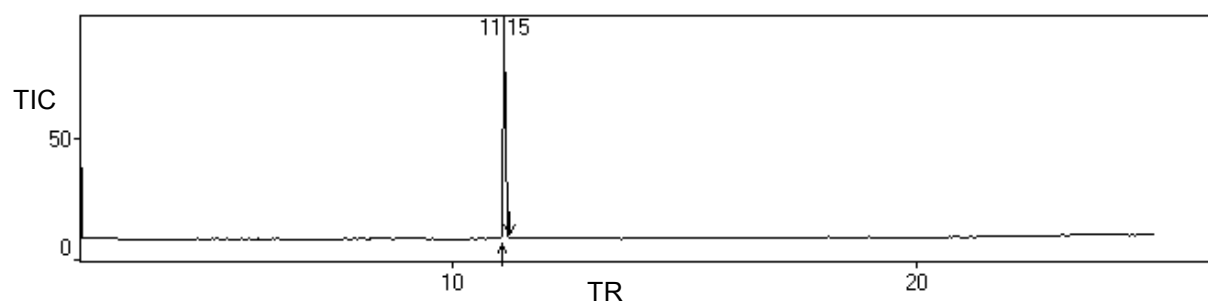
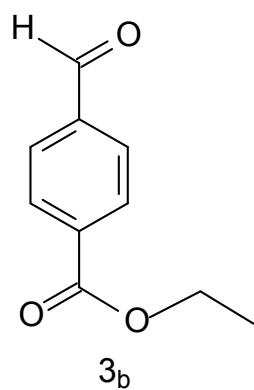
Apêndice 2: Espectro de infravermelho do composto 3_a (pastilha de KBr).



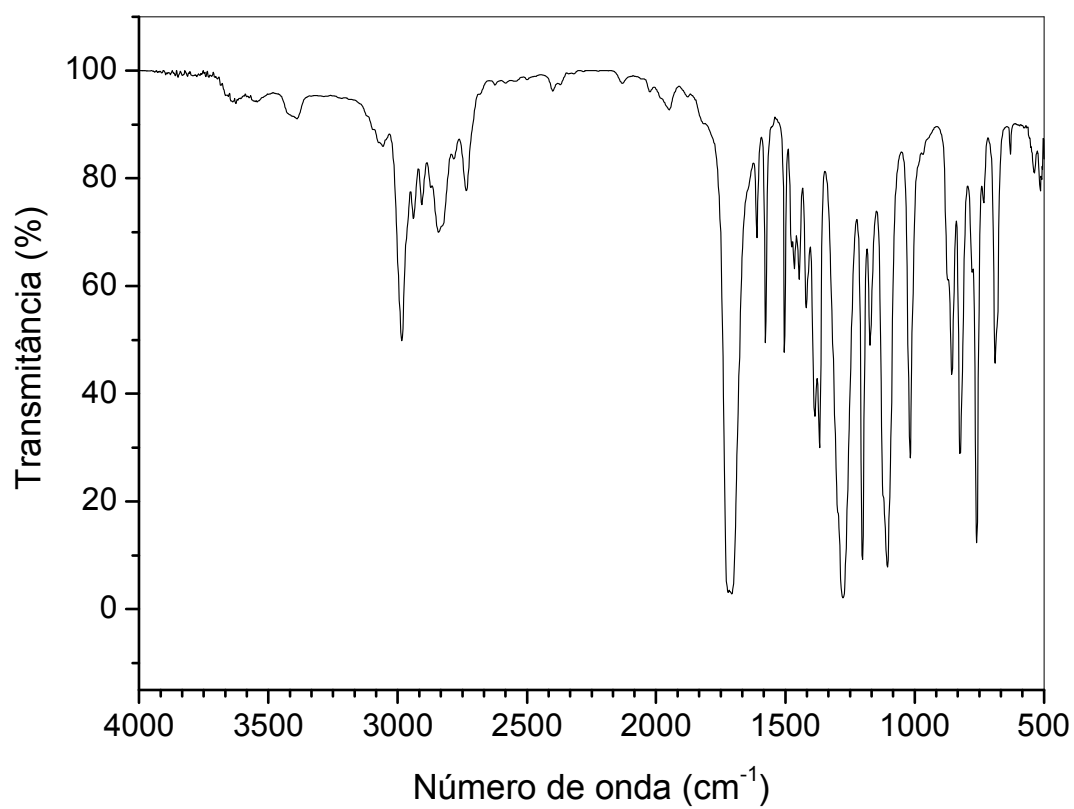
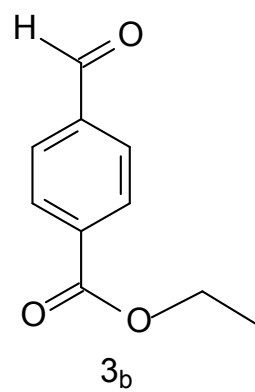
Apêndice 3: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 3_a .



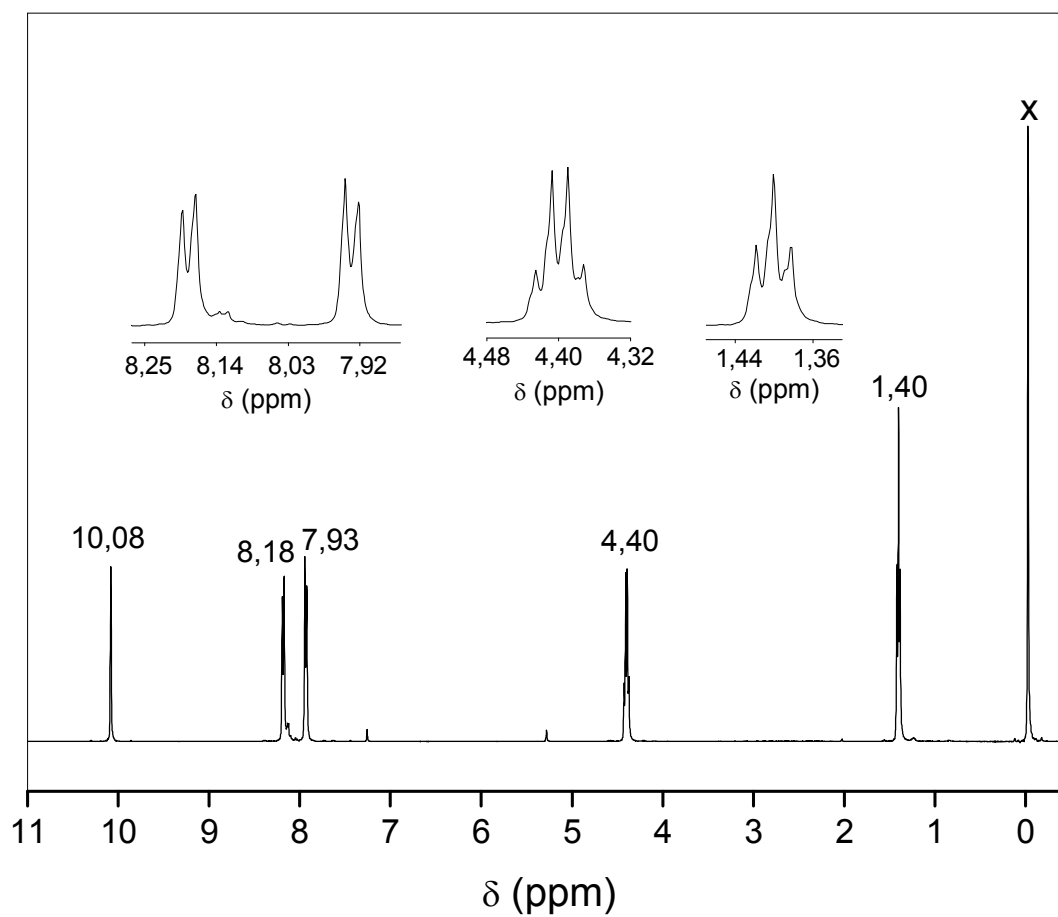
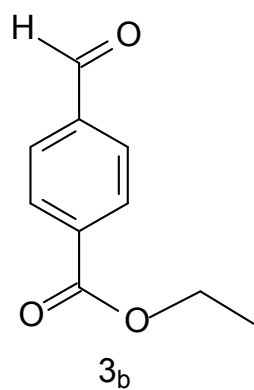
Apêndice 4: Cromatograma e espectro de massas do composto 3_b.



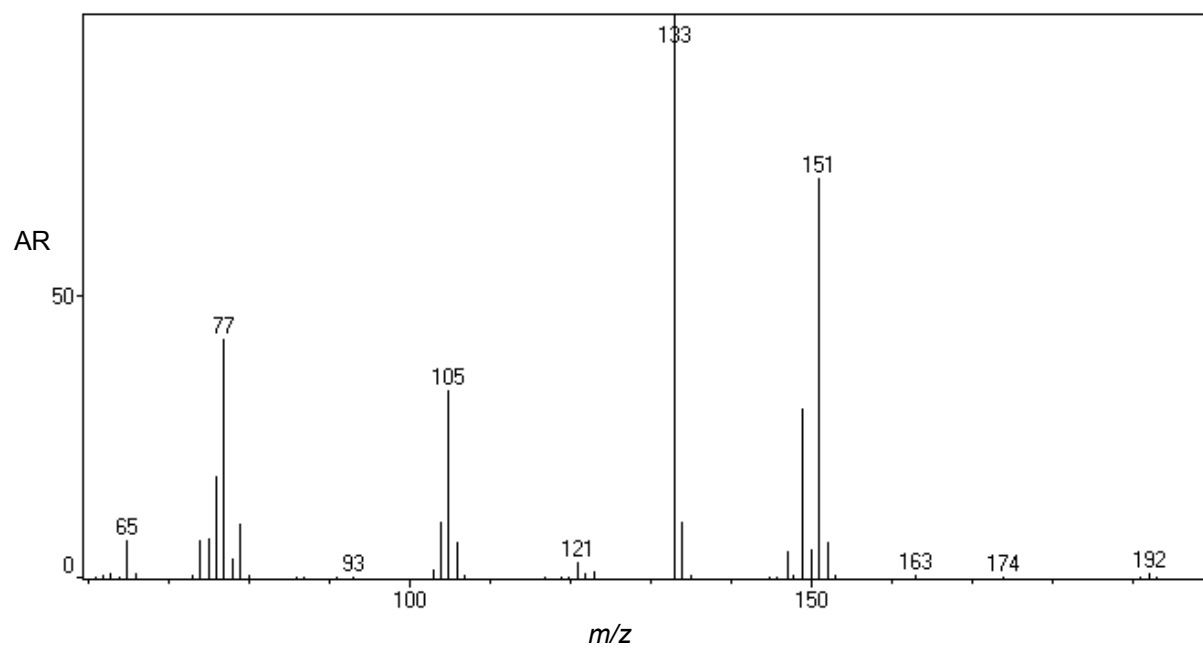
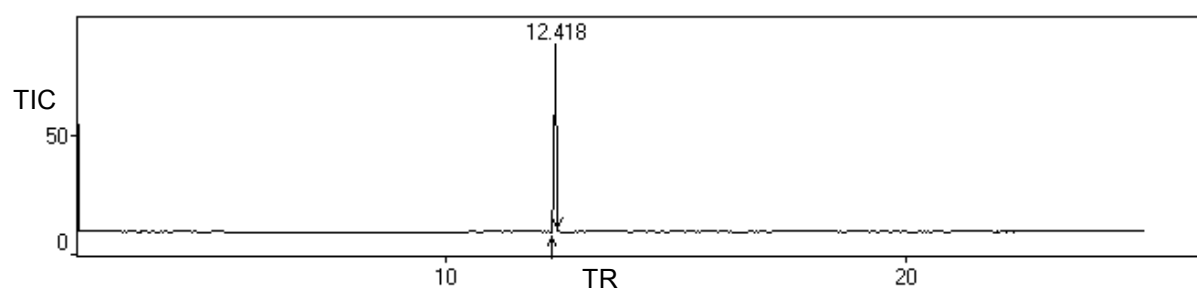
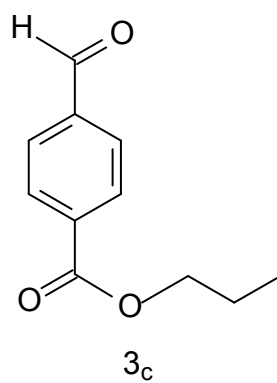
Apêndice 5: Espectro de infravermelho do composto 3_b (filme líquido).



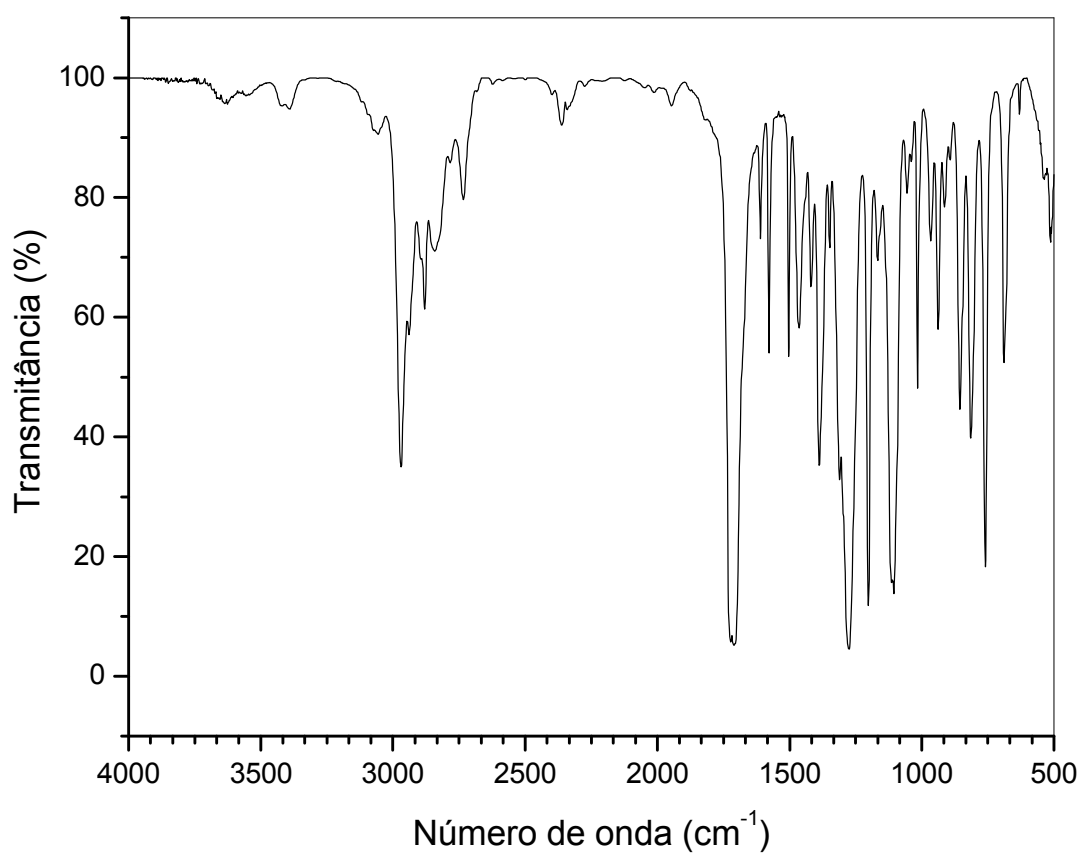
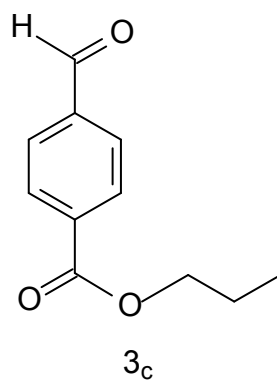
Apêndice 6: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 3_b .



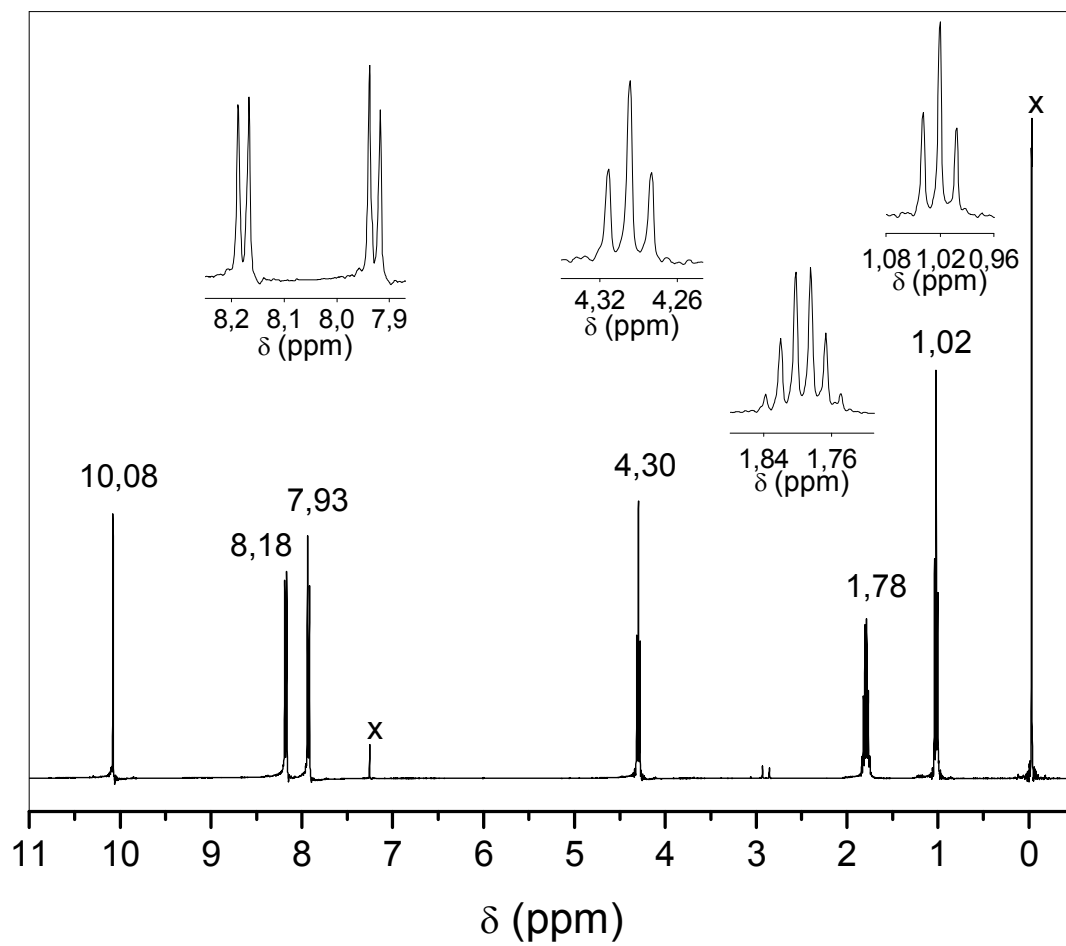
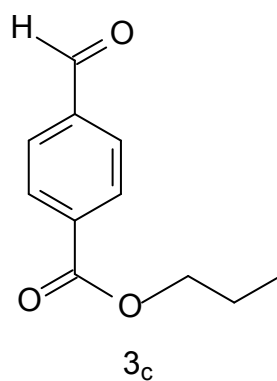
Apêndice 7: Cromatograma e espectro de massas do composto 3_c.



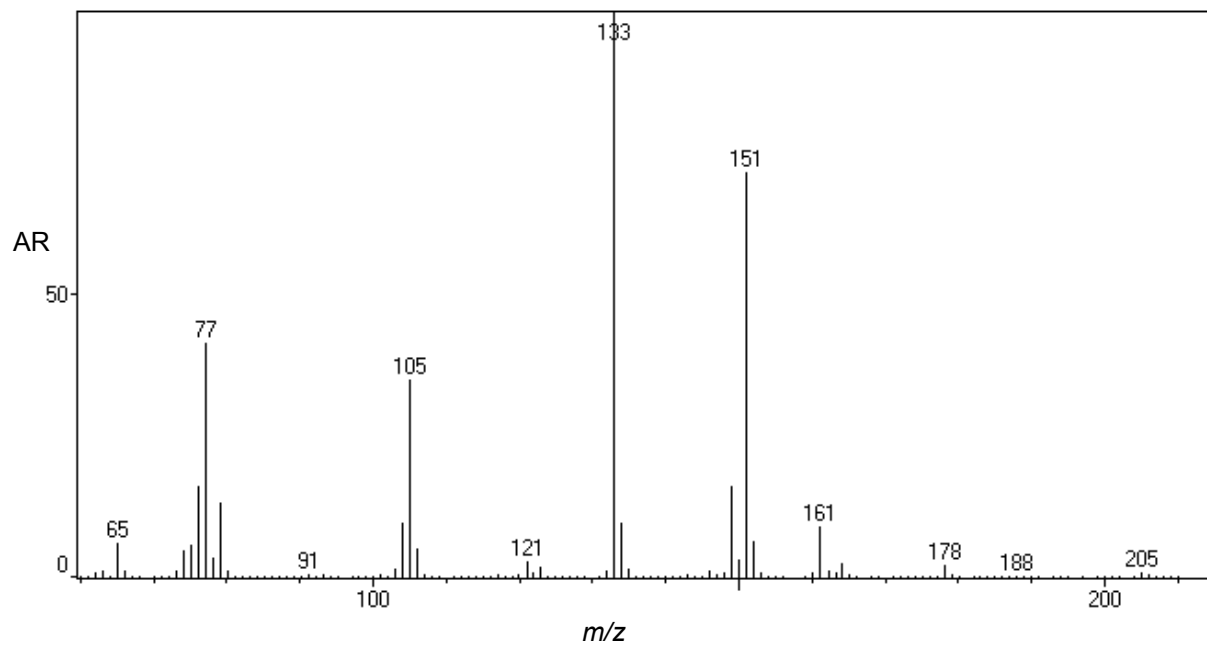
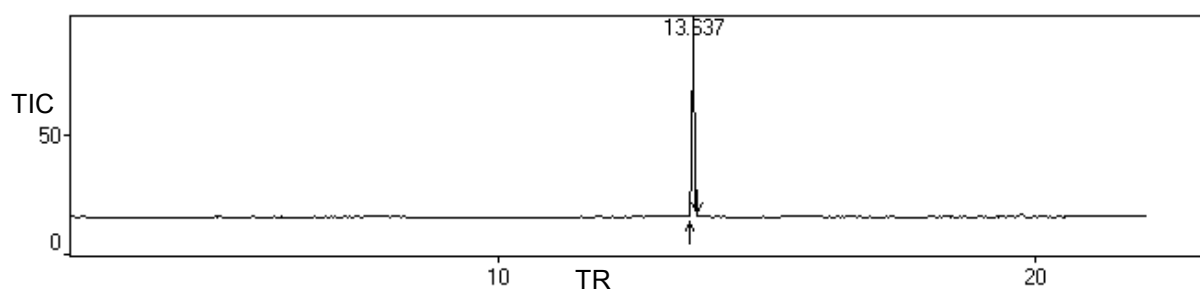
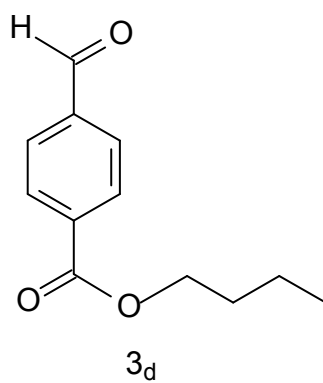
Apêndice 8: Espectro de infravermelho do composto 3_c (filme líquido).



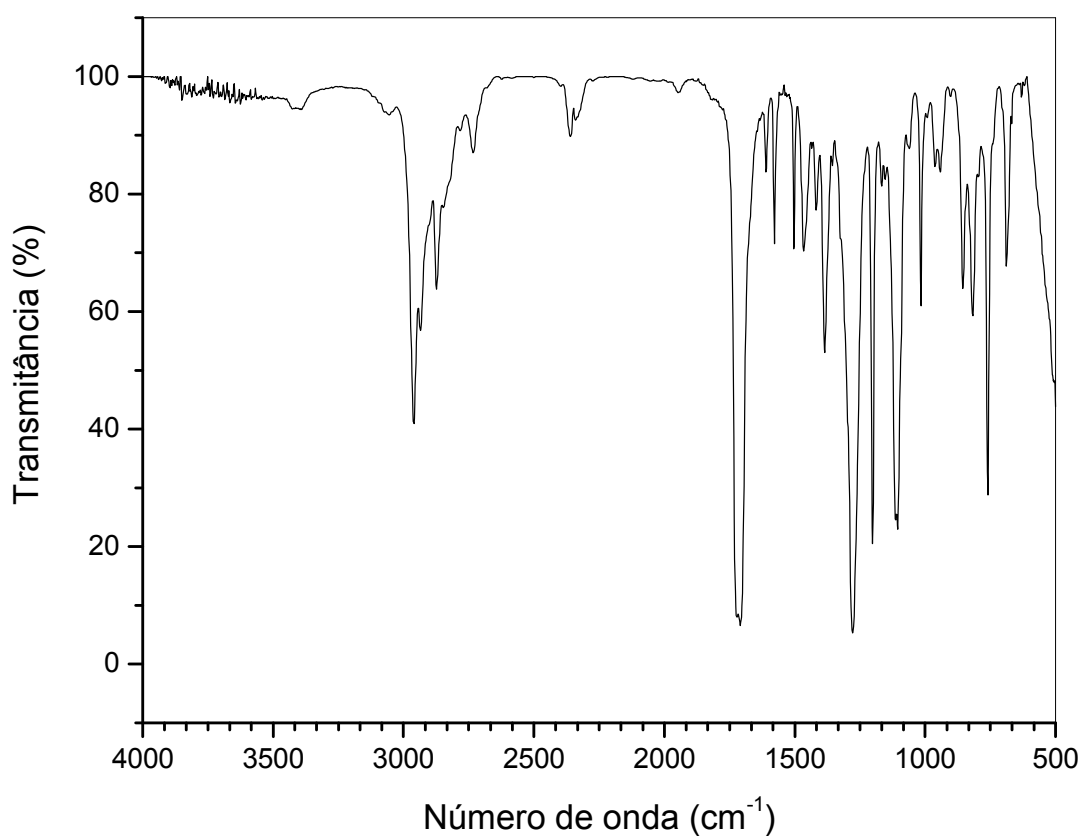
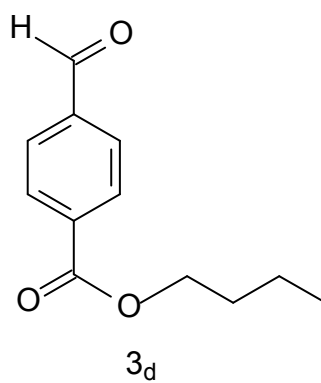
Apêndice 9: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 3_c .



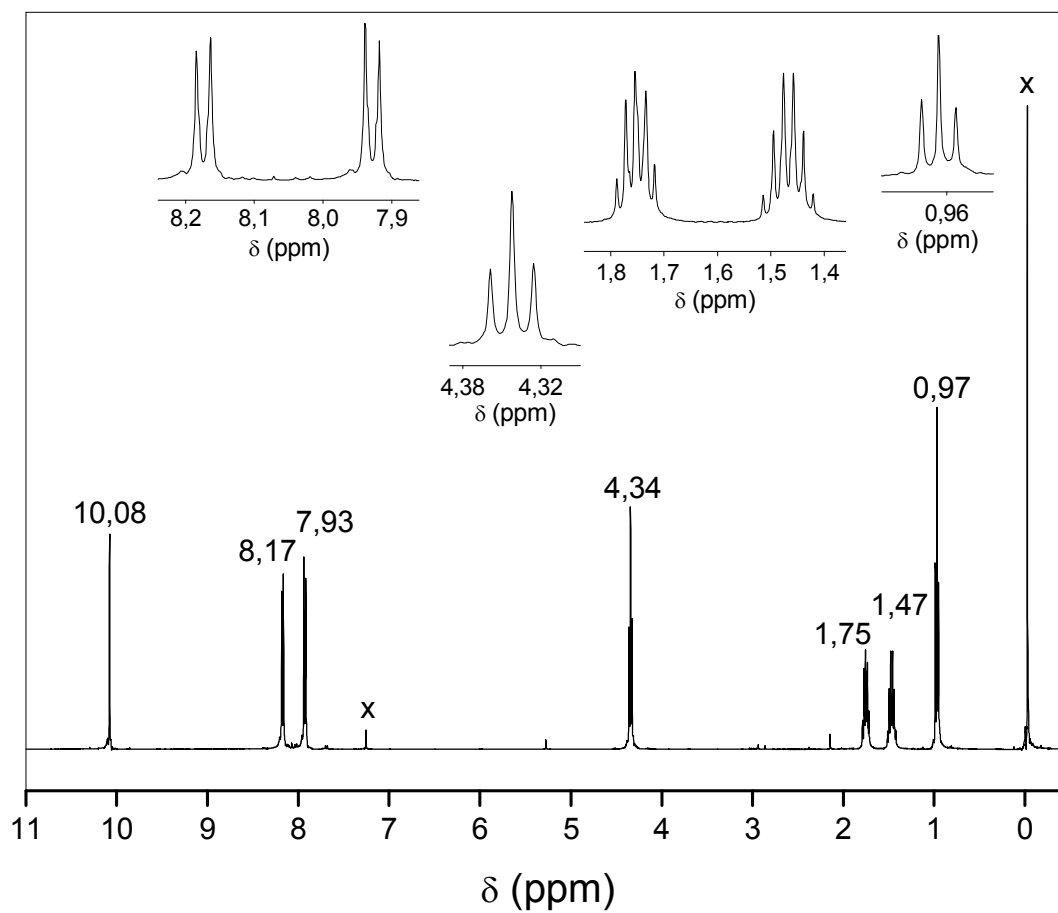
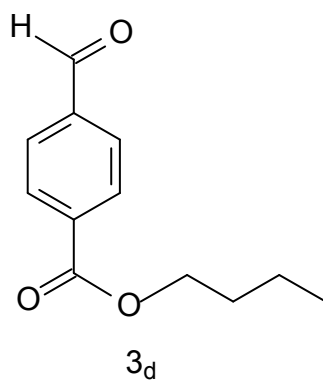
Apêndice 10: Cromatograma e espectro de massas do composto 3_d.



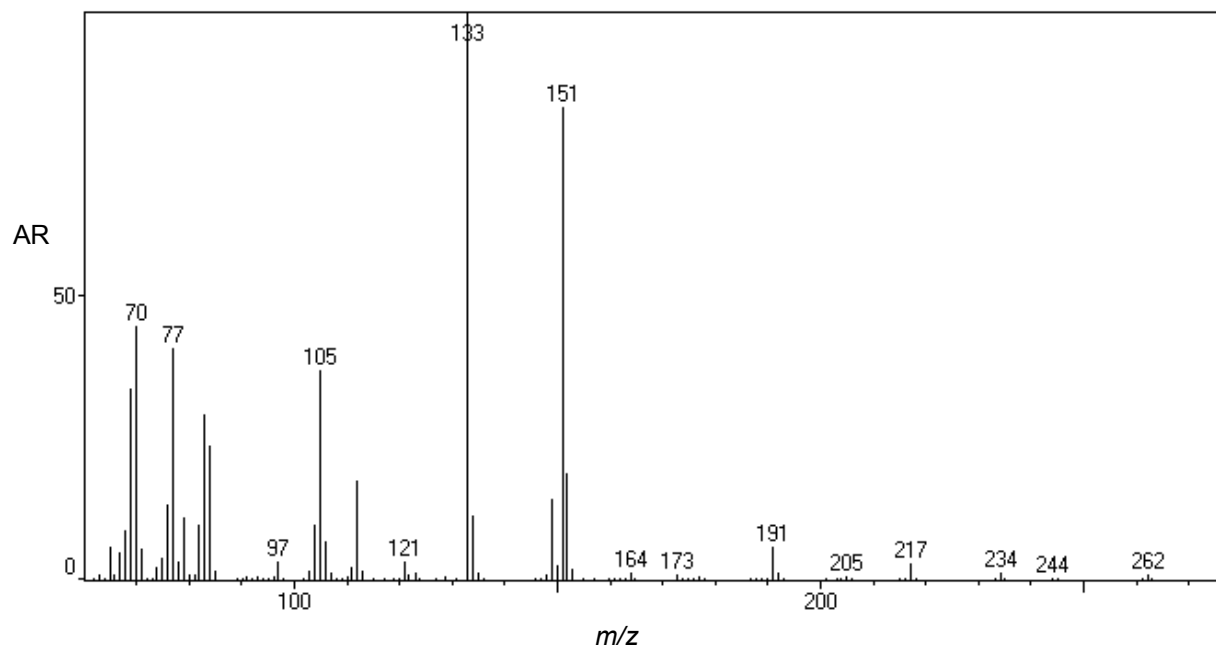
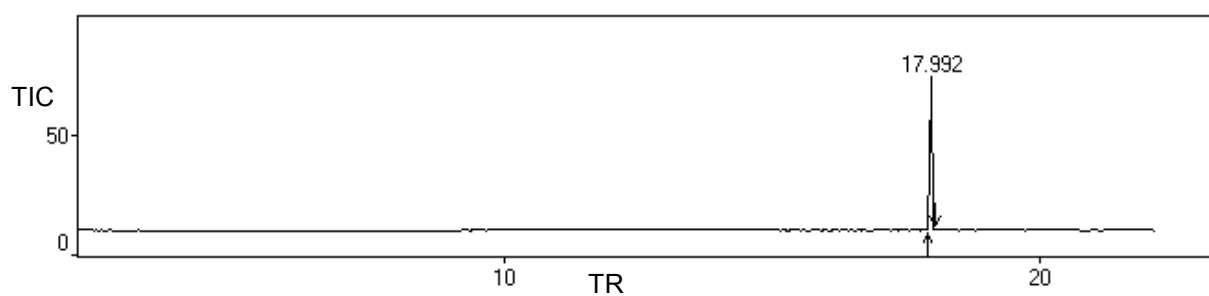
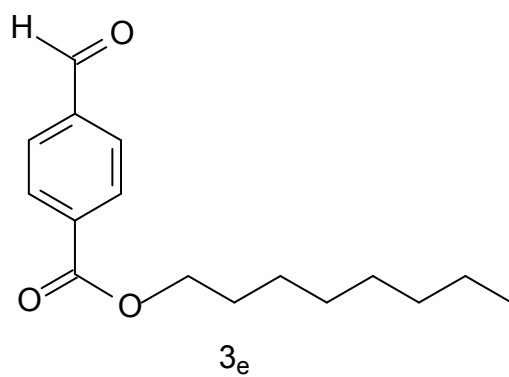
Apêndice 11: Espectro de infravermelho do composto 3_d (filme líquido).



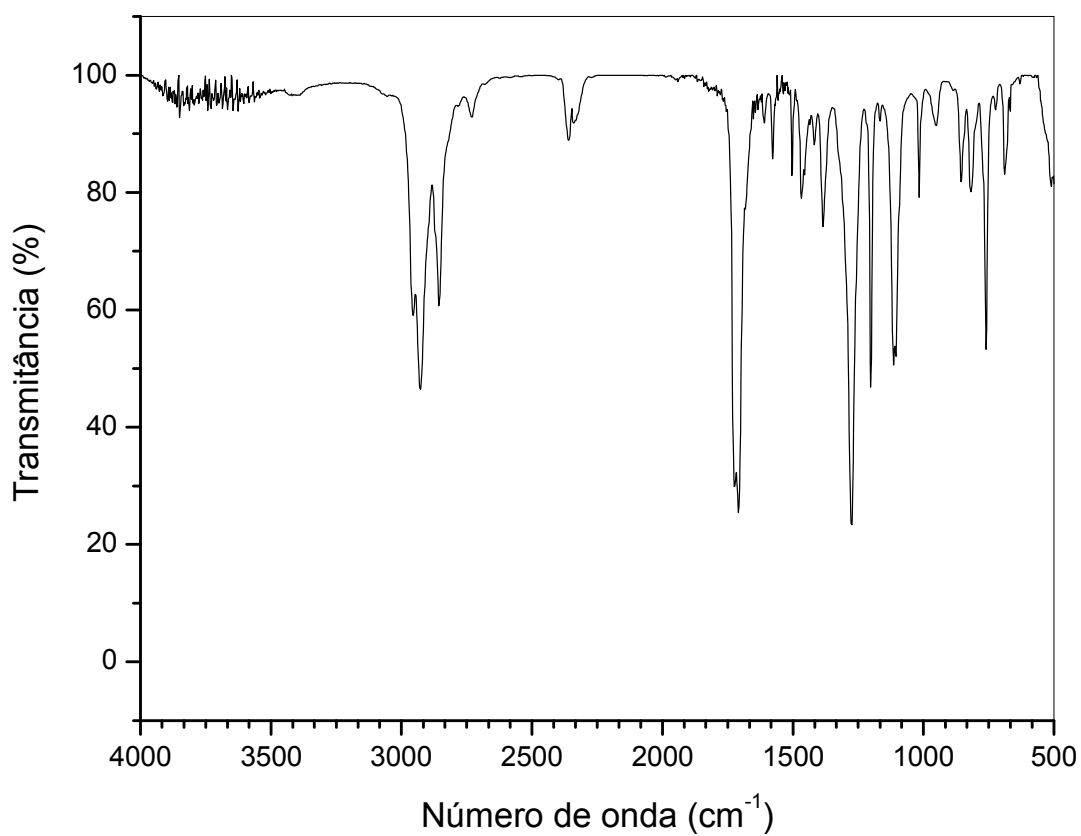
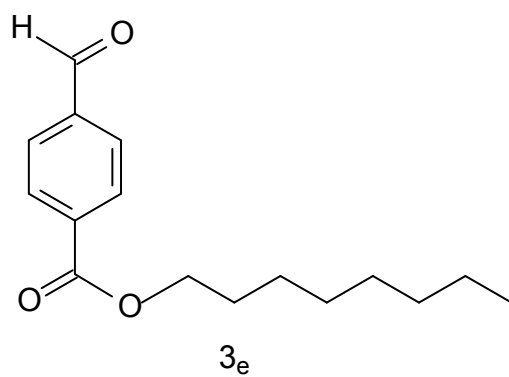
Apêndice 12: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 3_d .



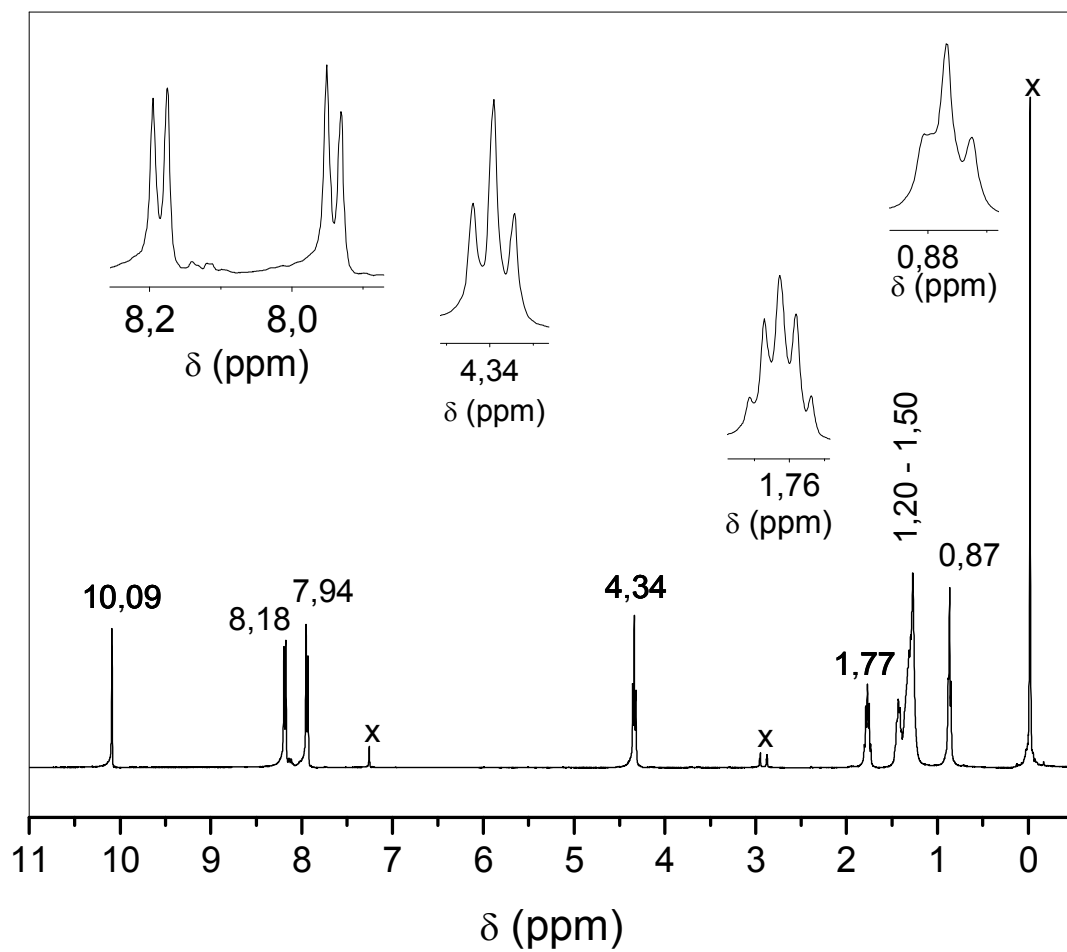
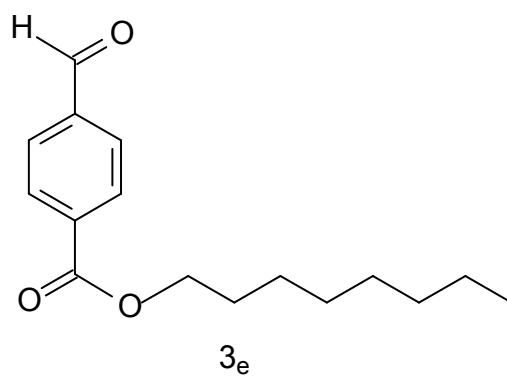
Apêndice 13: Cromatograma e espectro de massas do composto 3_e.



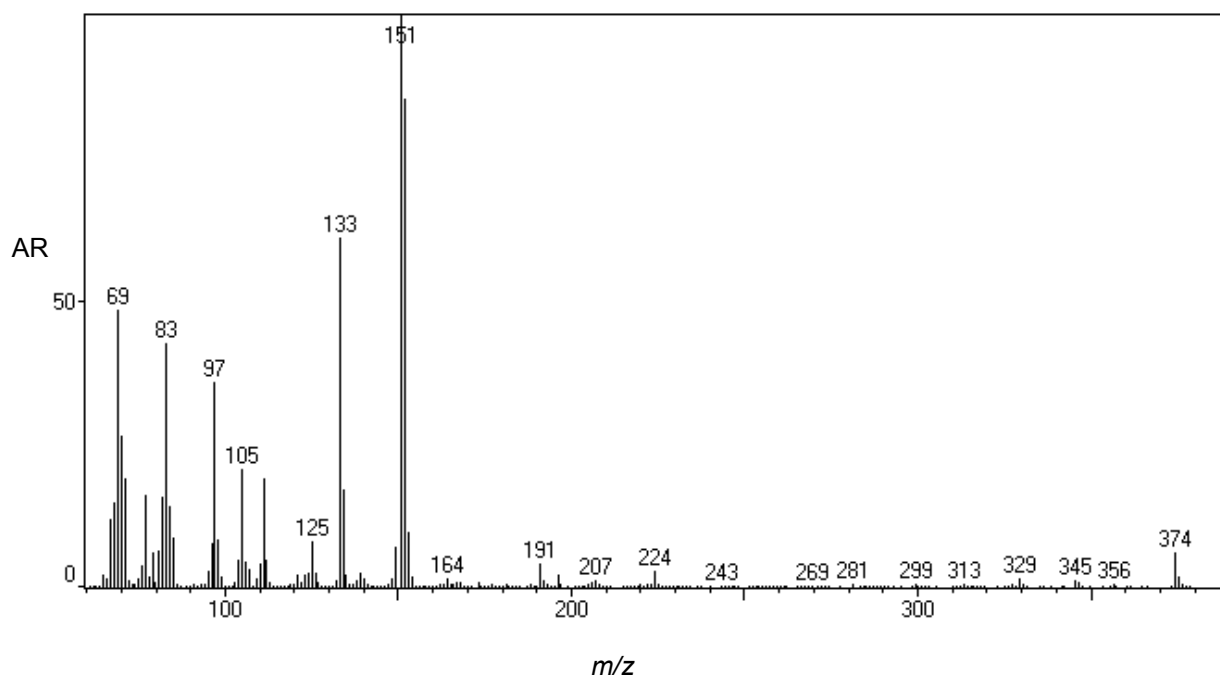
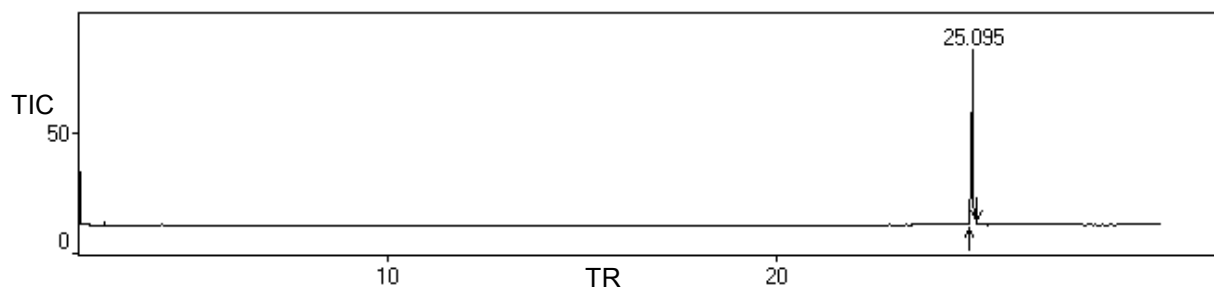
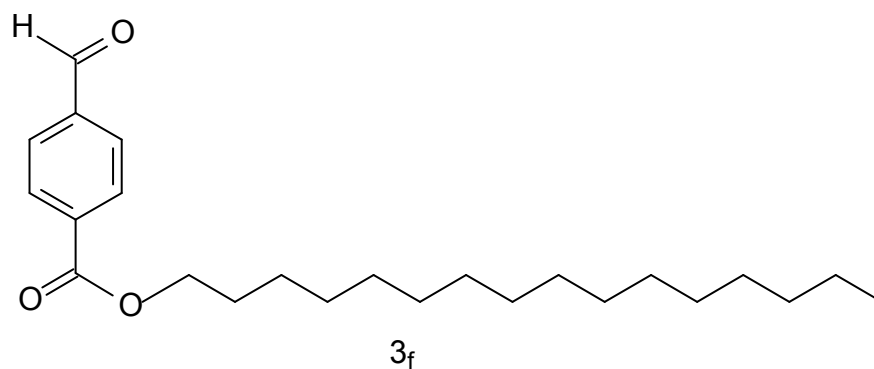
Apêndice 14: Espectro de infravermelho do composto 3_e (filme líquido).



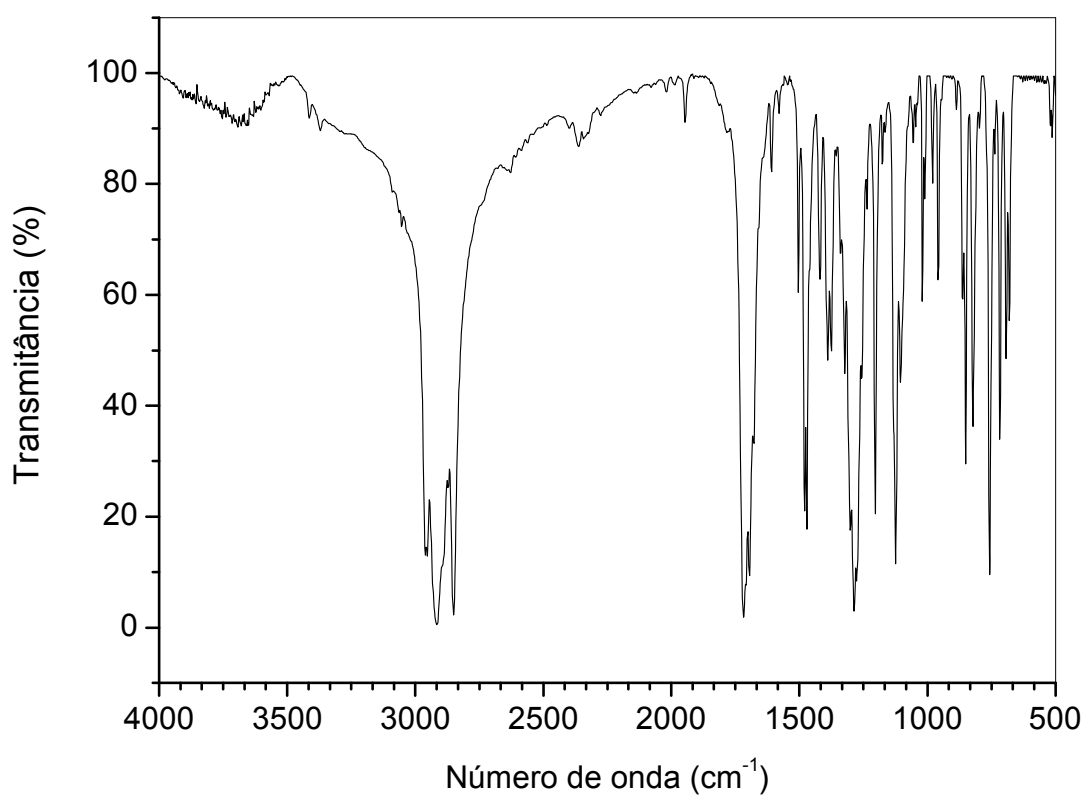
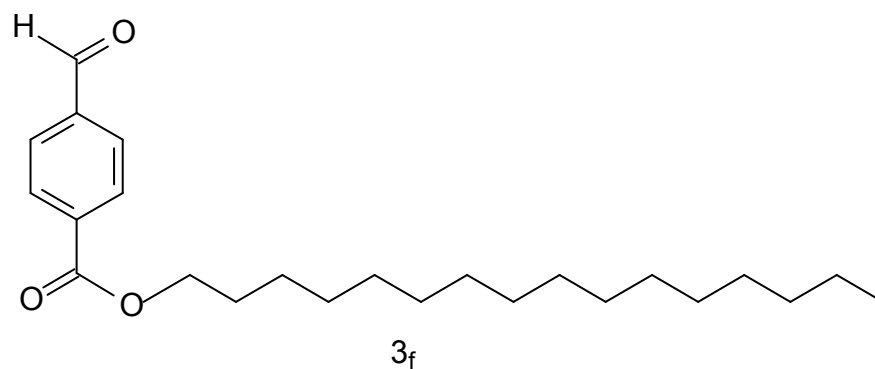
Apêndice 15: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 3_e .



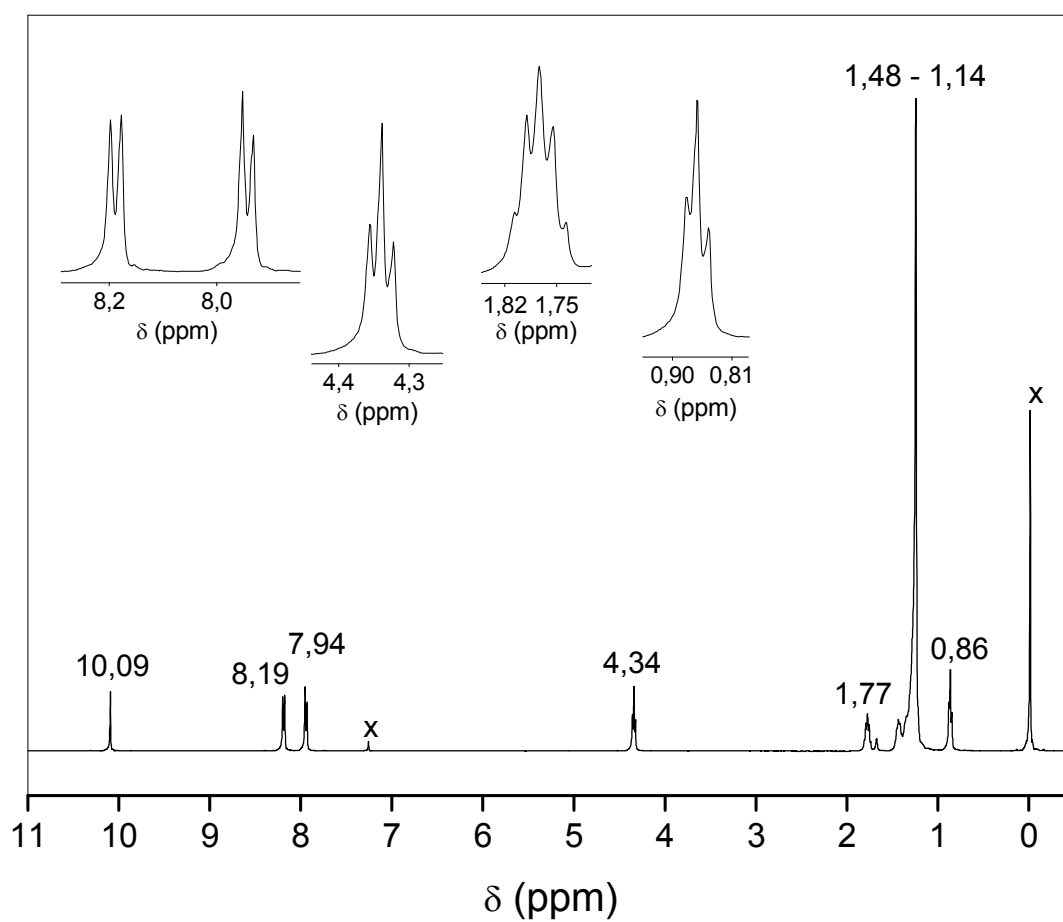
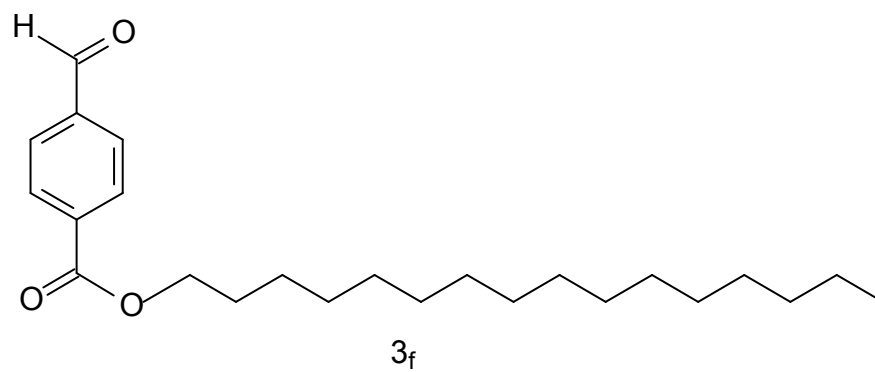
Apêndice 16: Cromatograma e espectro de massas do composto 3_f.



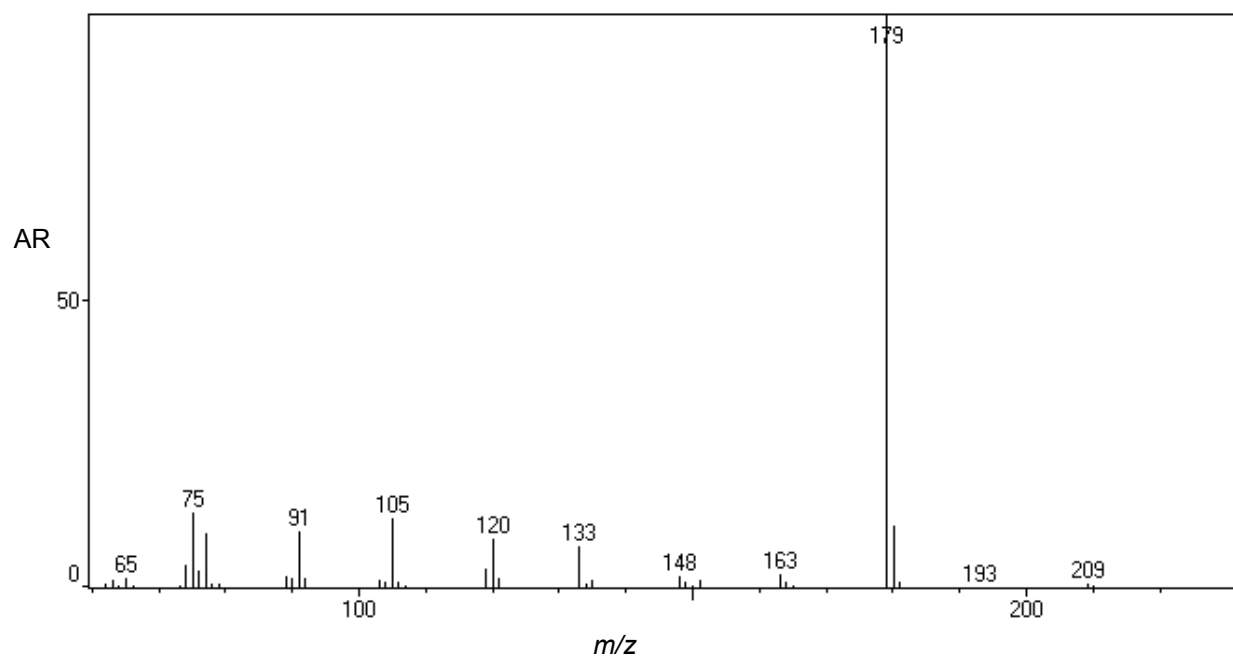
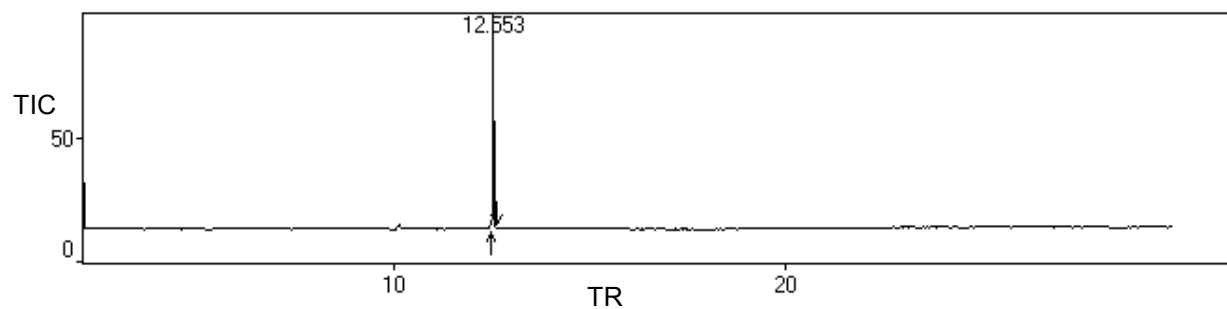
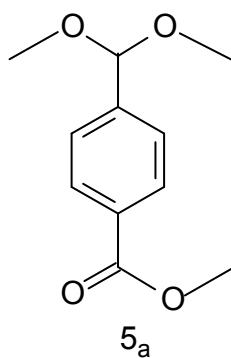
Apêndice 17: Espectro de infravermelho do composto 3_f (pastilha de KBr).



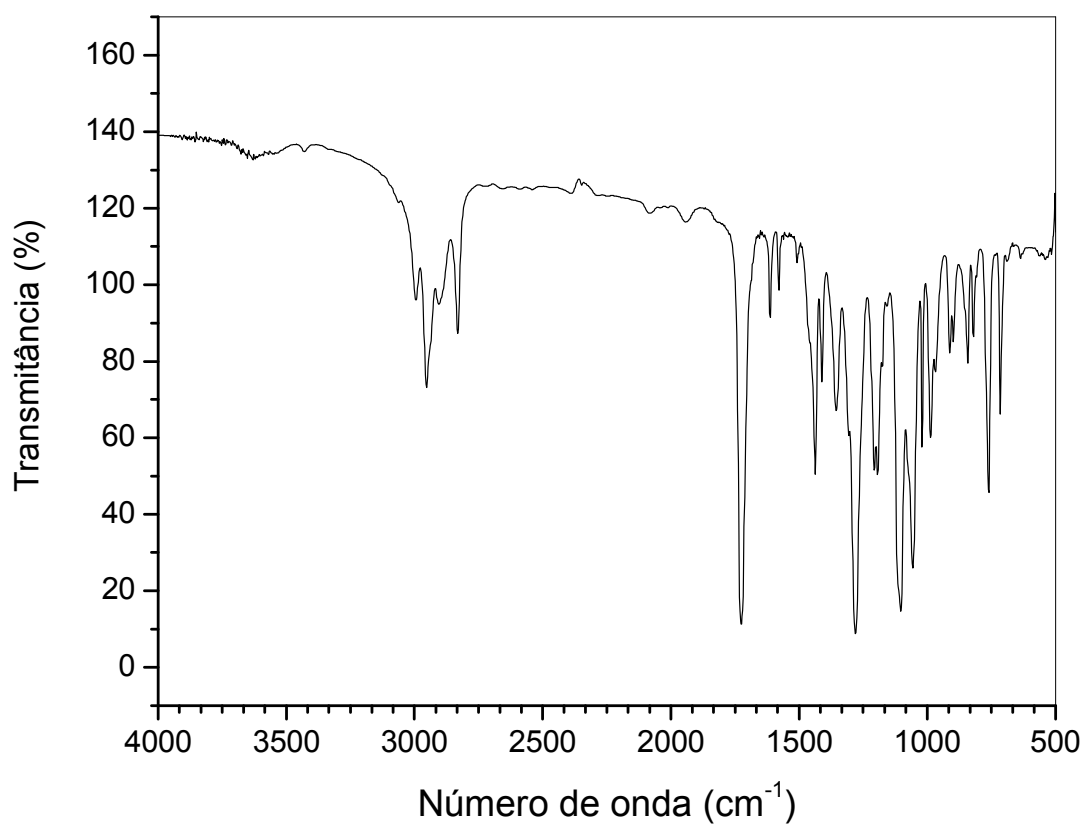
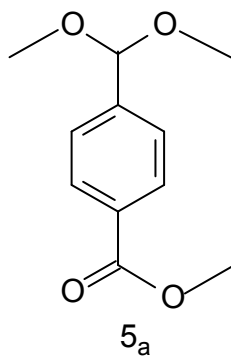
Apêndice 18: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 3_f .



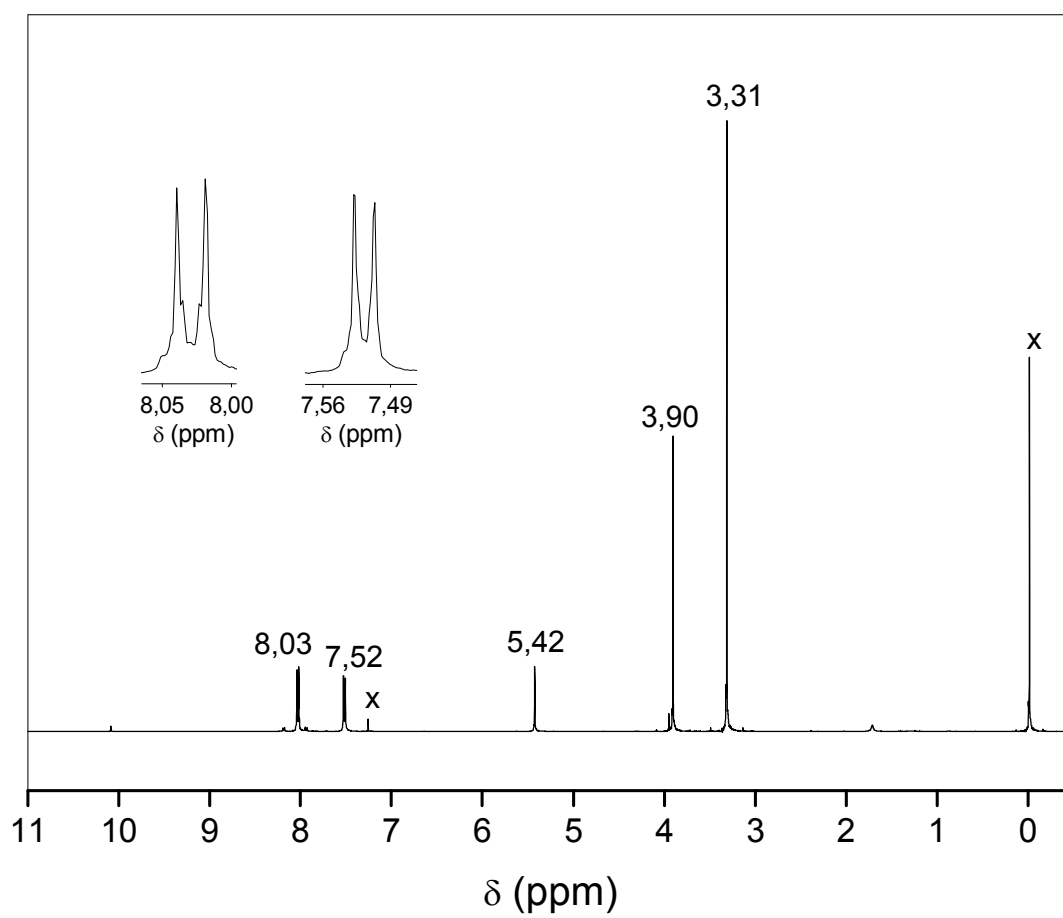
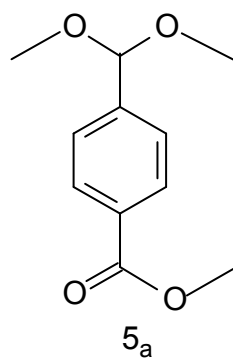
Apêndice 19: Cromatograma e espectro de massas do composto 5_a.



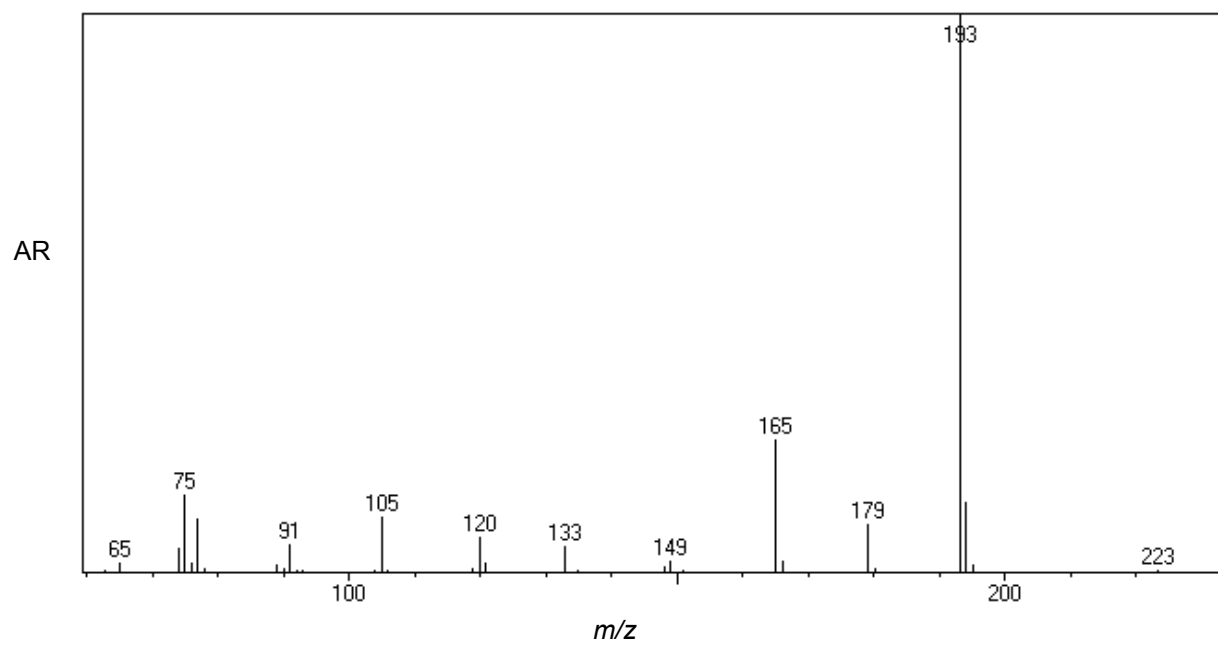
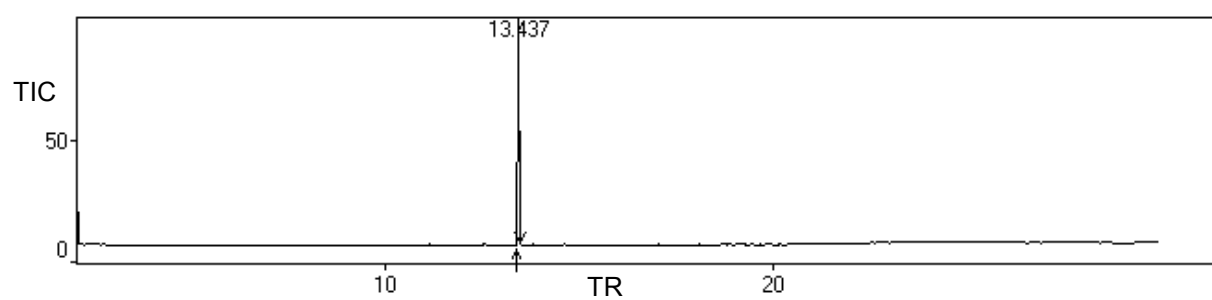
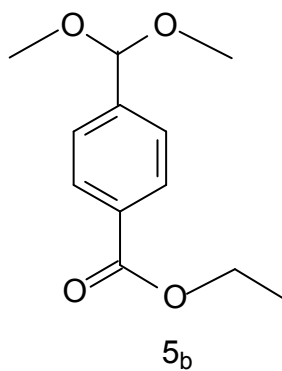
Apêndice 20: Espectro de infravermelho do composto 5_a (filme líquido).



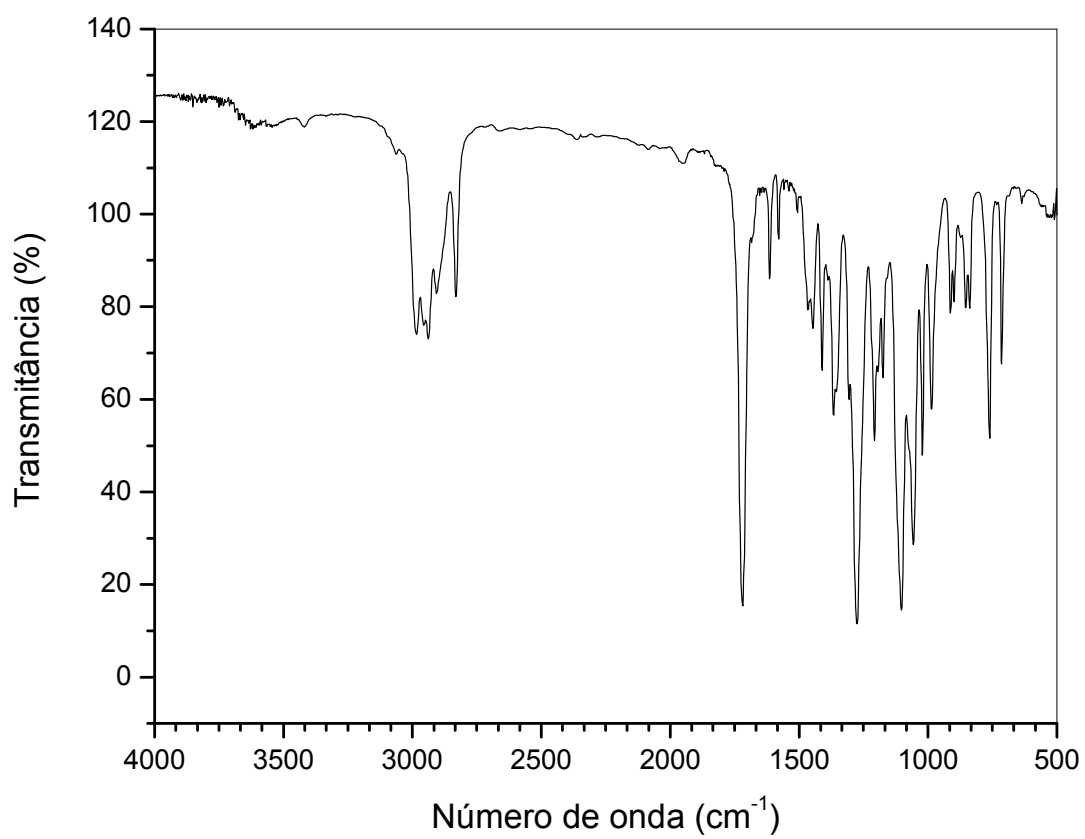
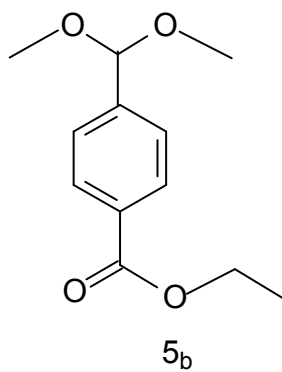
Apêndice 21: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5_a .



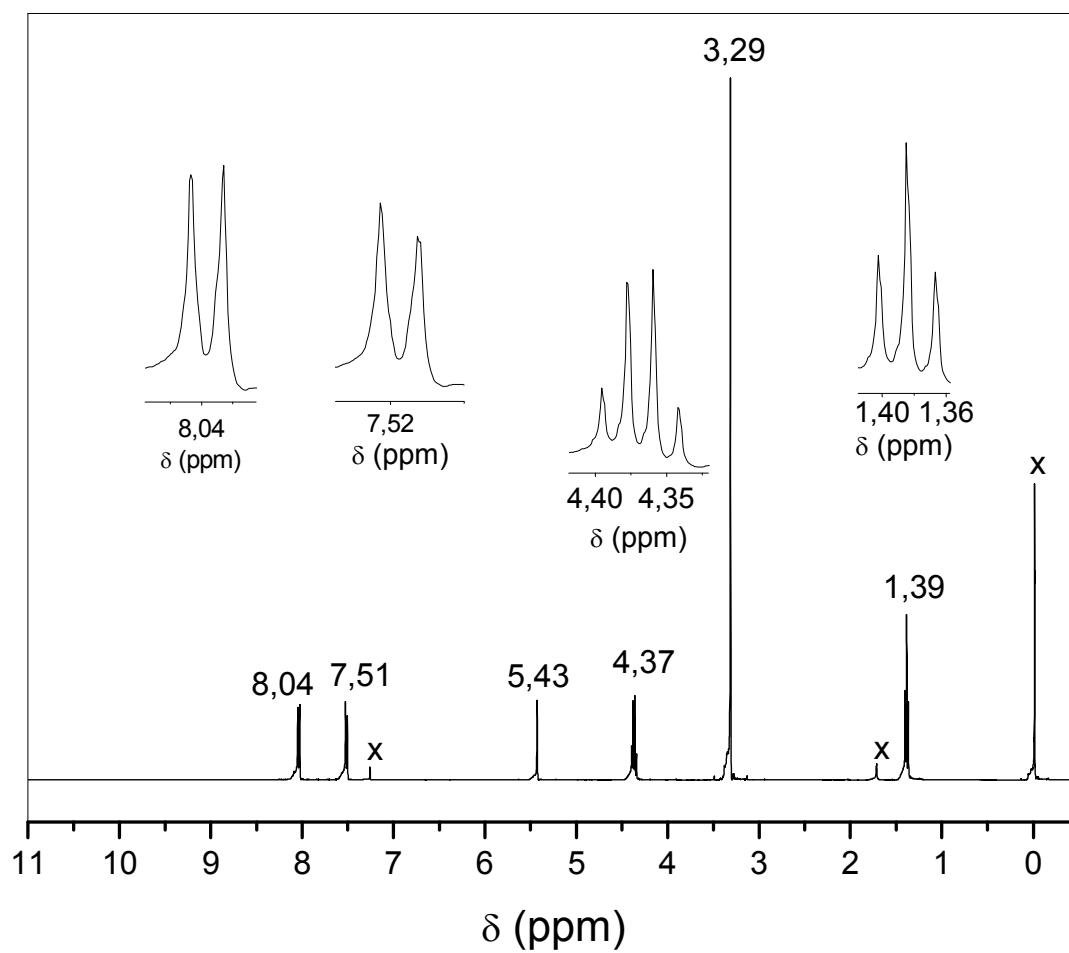
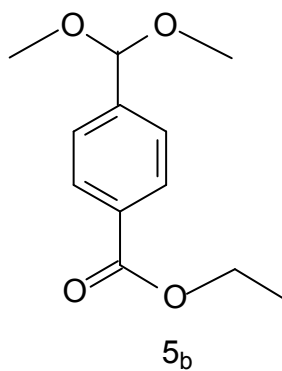
Apêndice 22: Cromatograma e espectro de massas do composto 5_b.



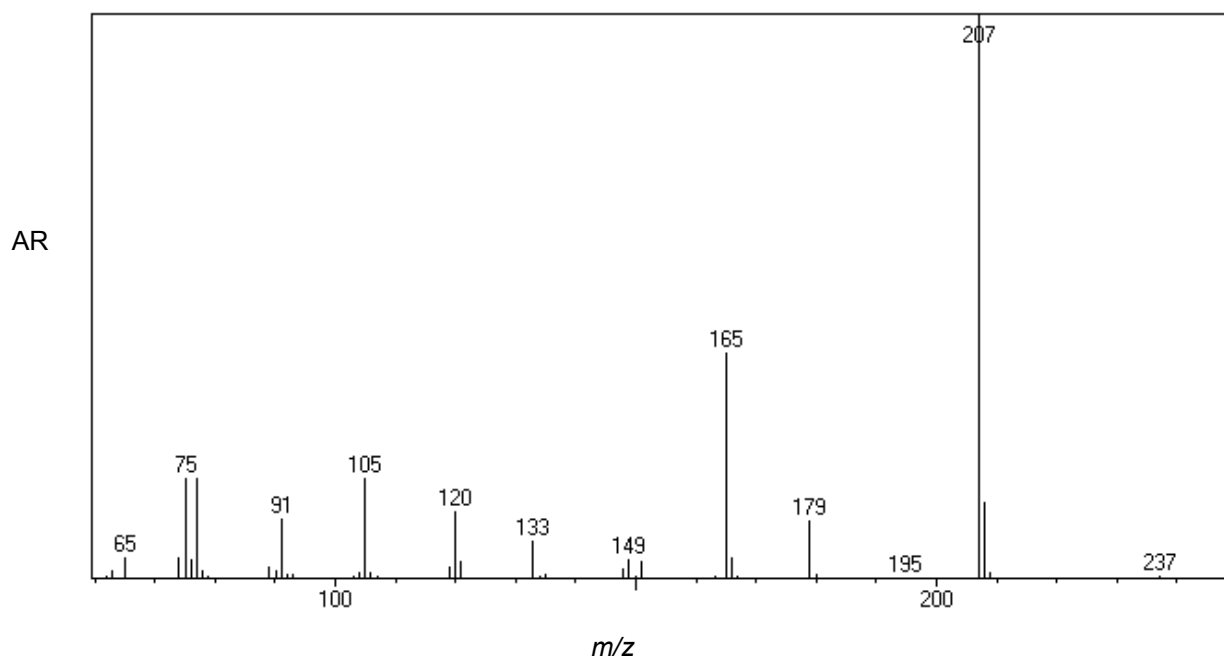
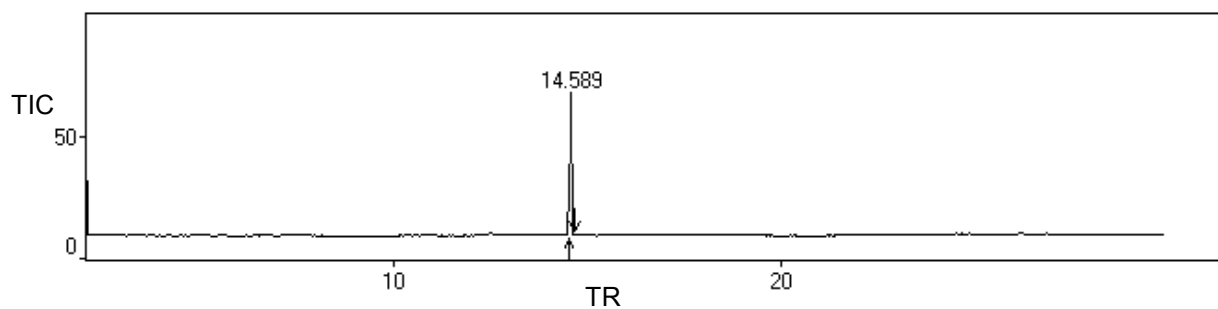
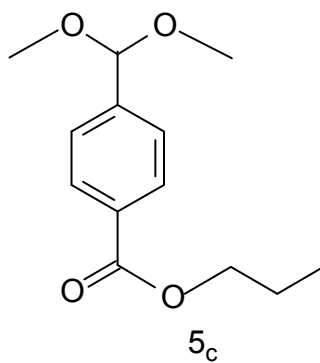
Apêndice 23: Espectro de infravermelho do composto 5_b (filme líquido).



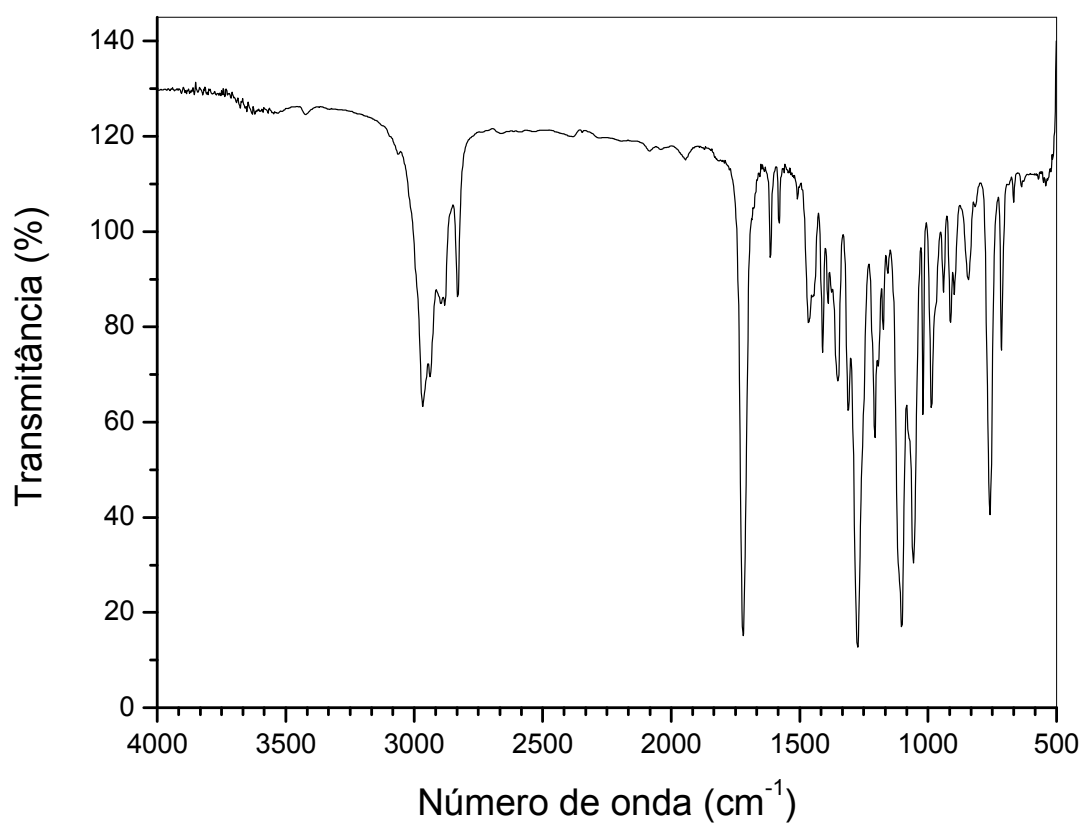
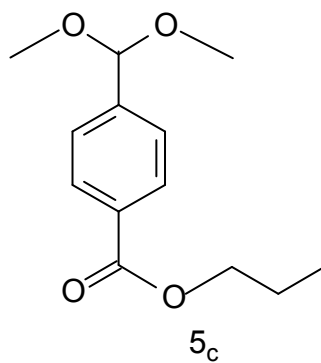
Apêndice 24: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5_b .



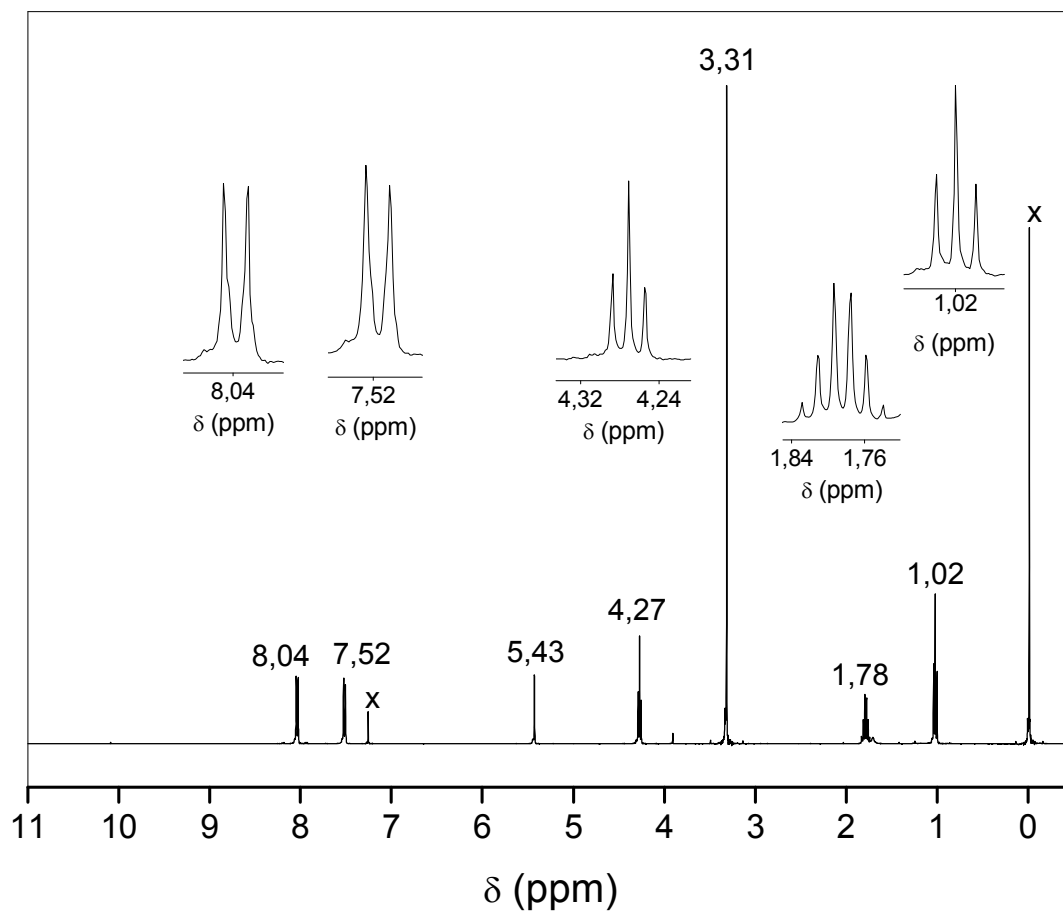
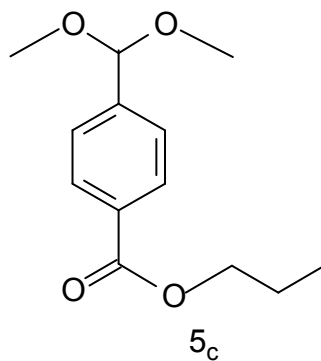
Apêndice 25: Cromatograma e espectro de massas do composto 5_c.



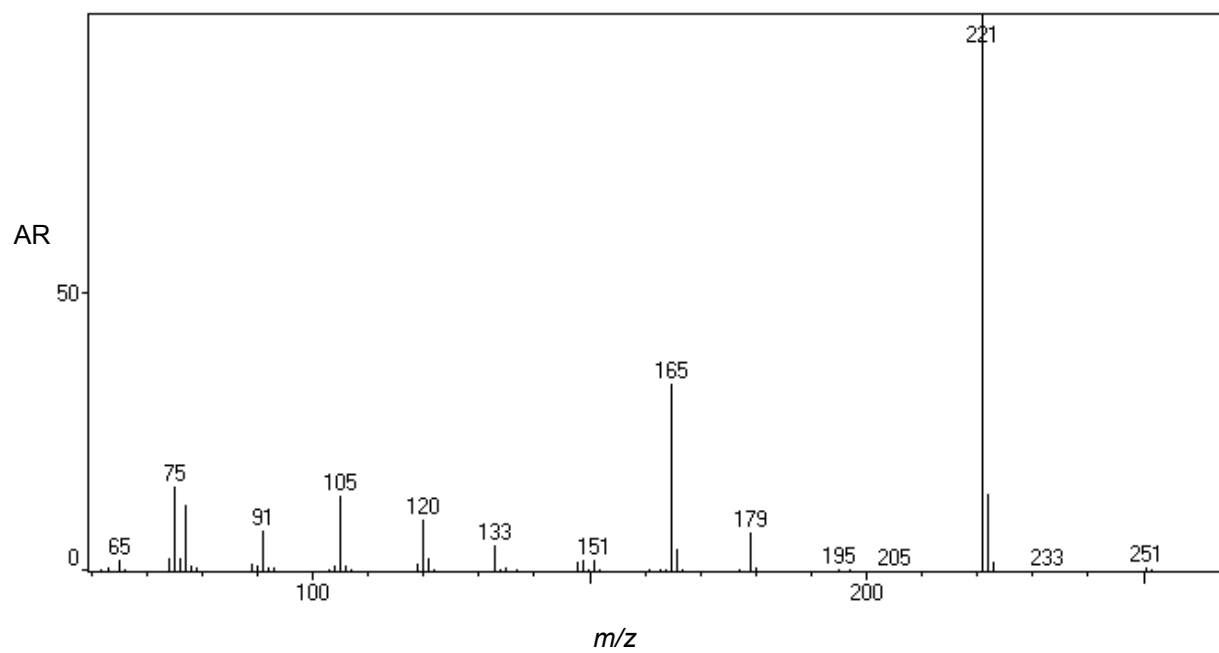
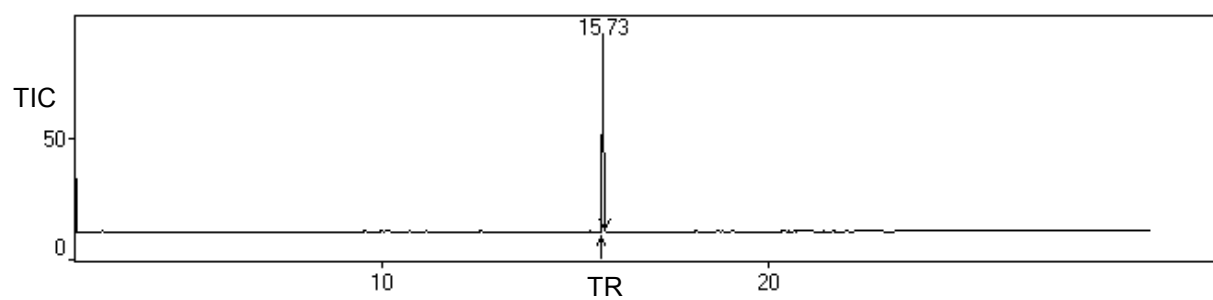
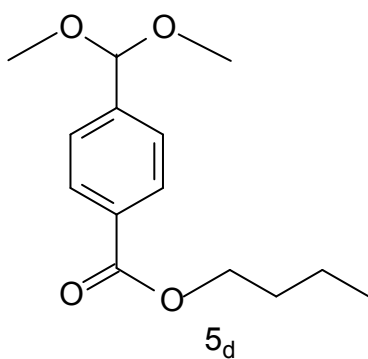
Apêndice 26: Espectro de infravermelho do composto 5_c (filme líquido).



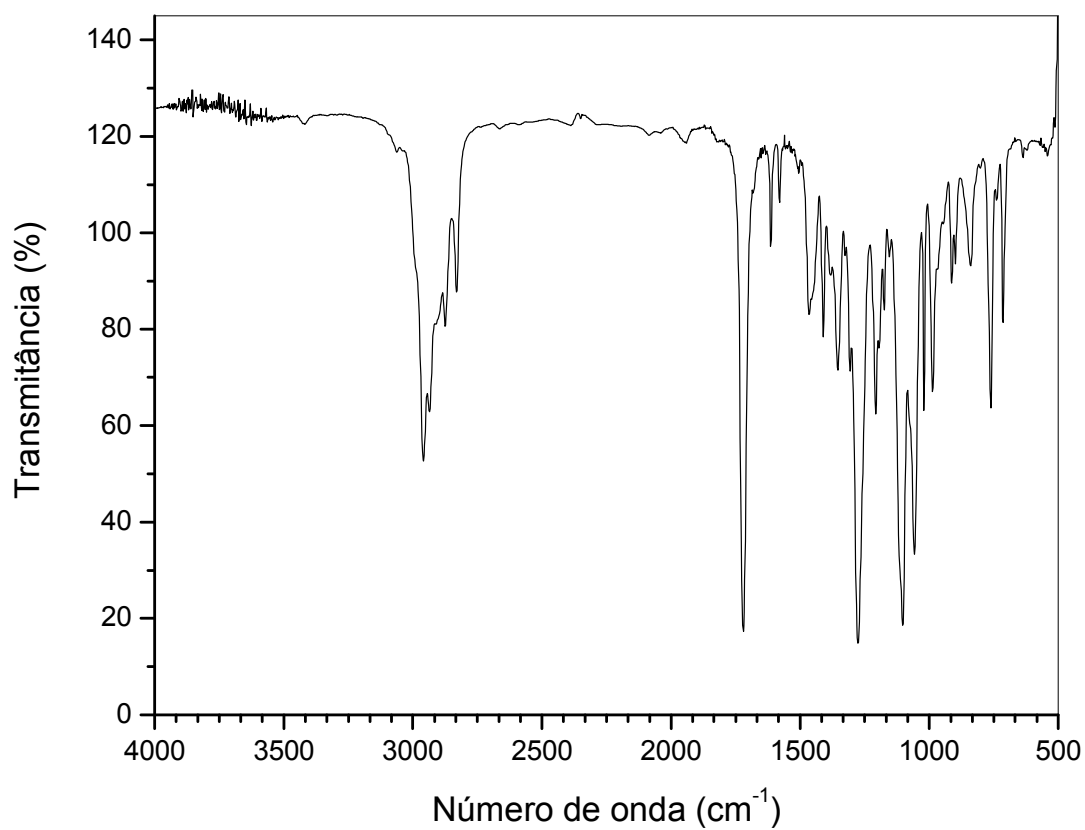
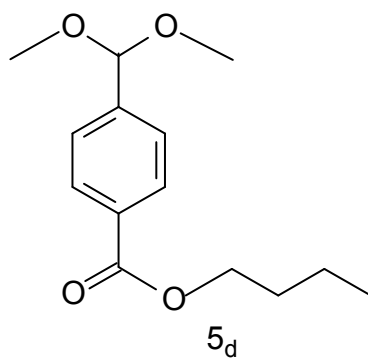
Apêndice 27: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5_c .



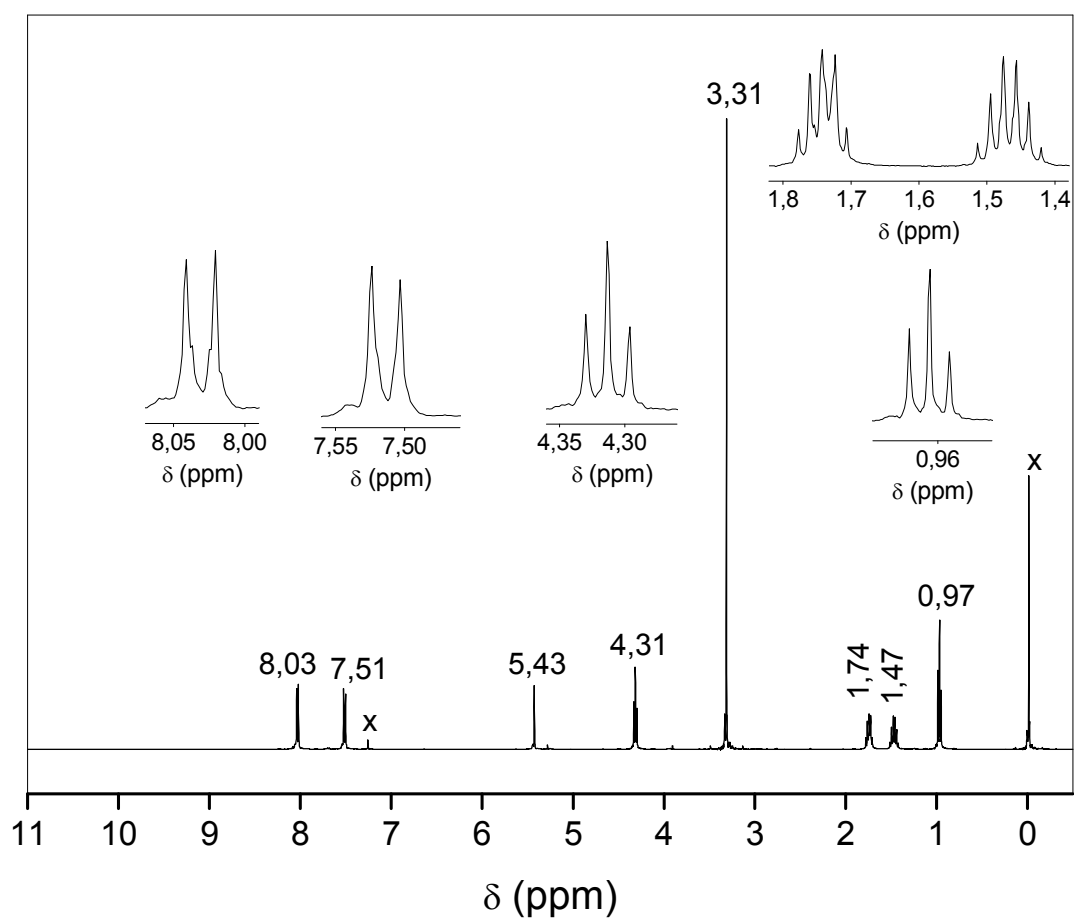
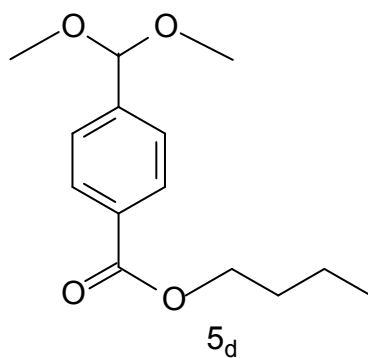
Apêndice 28: Cromatograma e espectro de massas do composto 5_d.



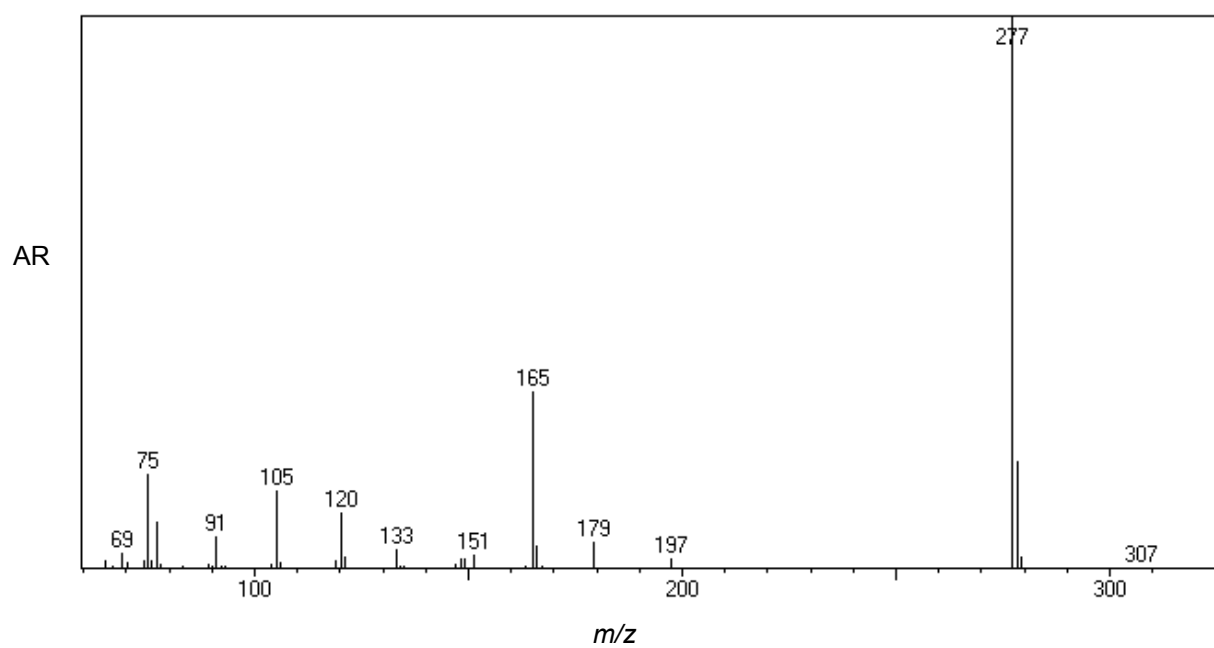
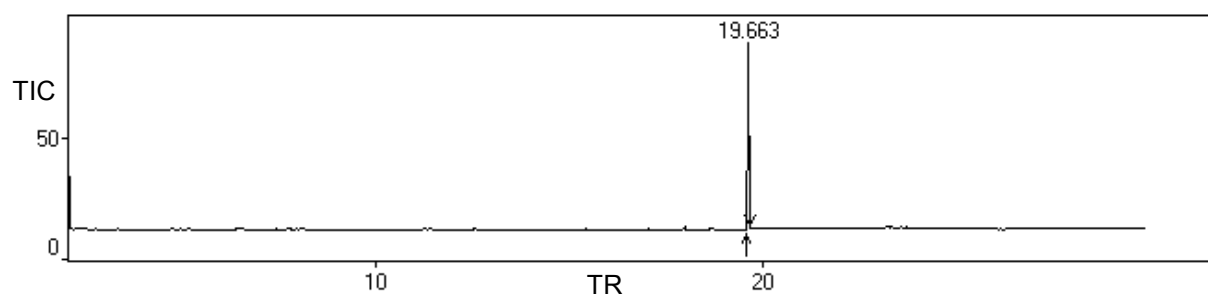
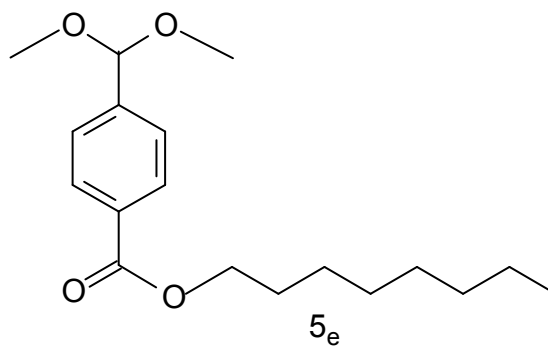
Apêndice 29: Espectro de infravermelho do composto 5_d (filme líquido).



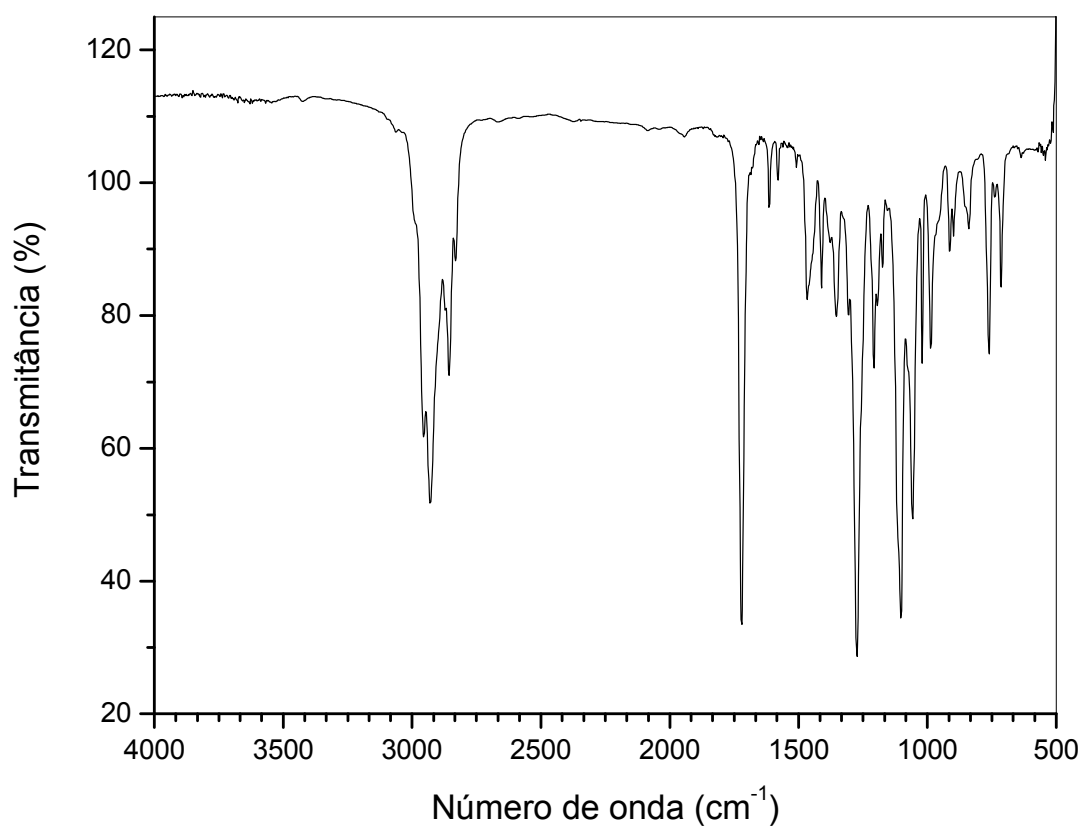
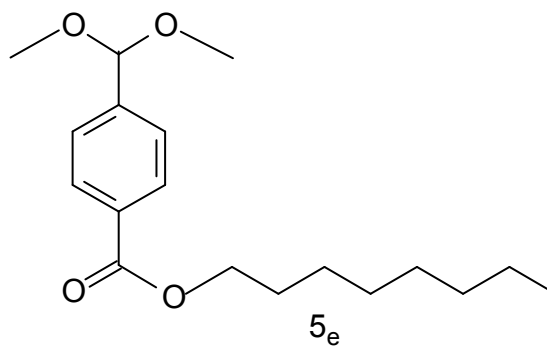
Apêndice 30: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5_d .



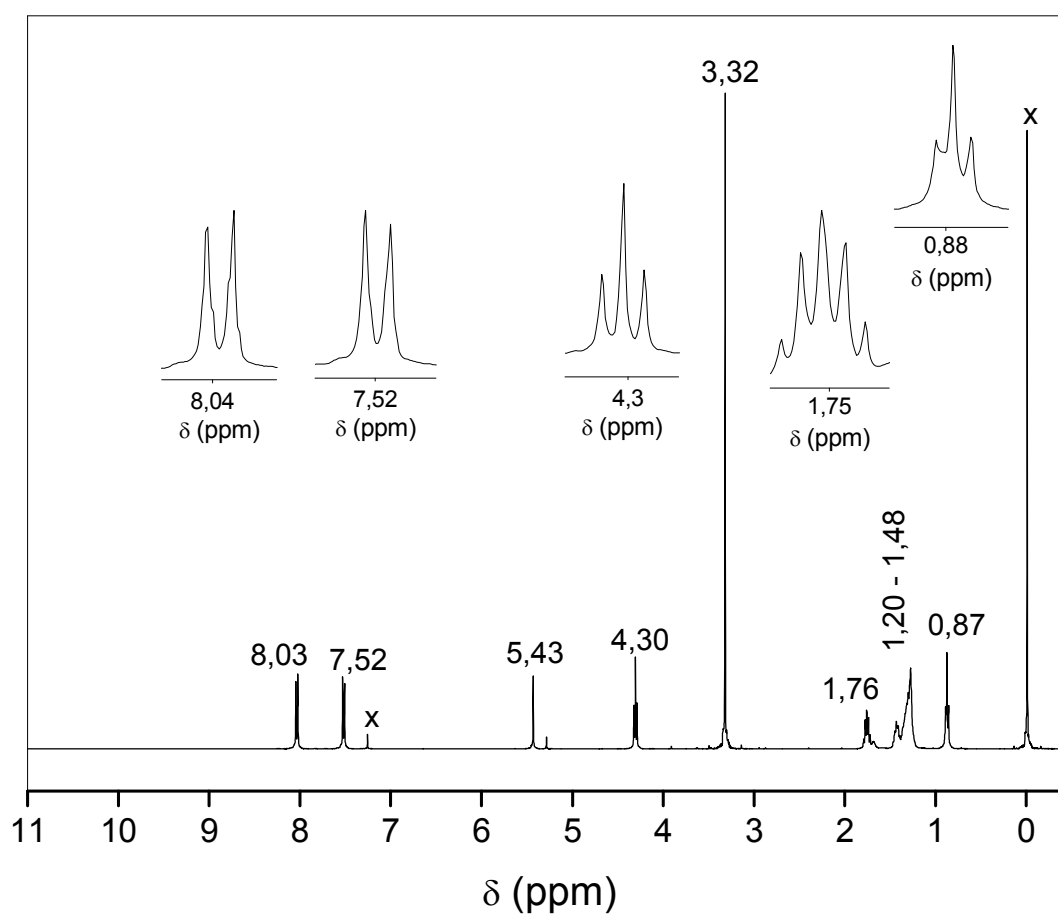
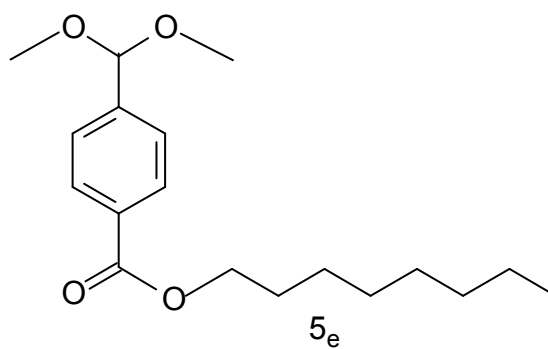
Apêndice 31: Cromatograma e espectro de massas do composto 5_e.



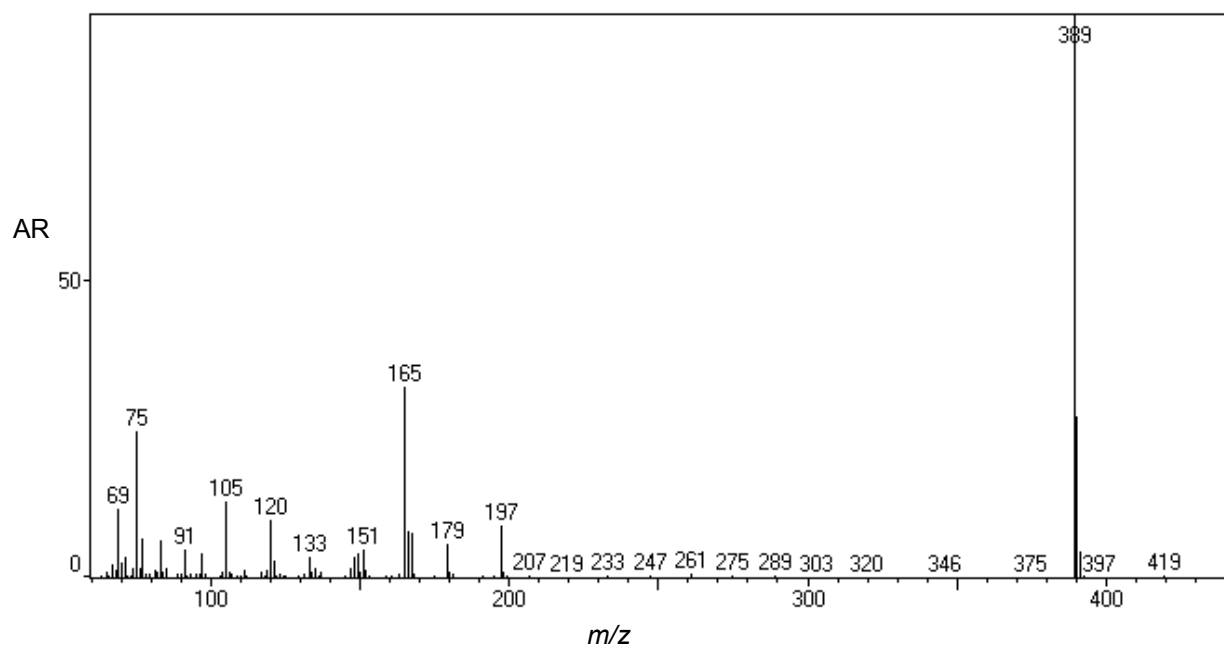
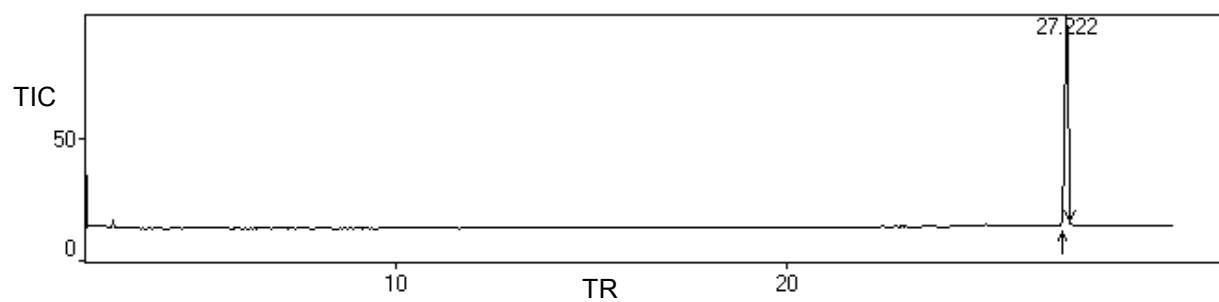
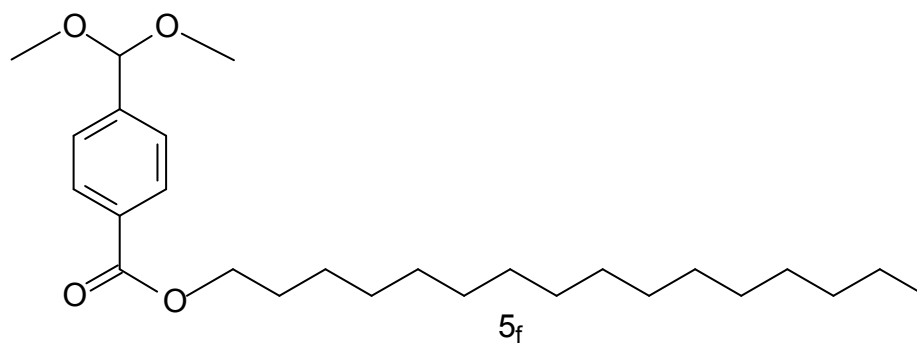
Apêndice 32: Espectro de infravermelho do composto 5_e (filme líquido).



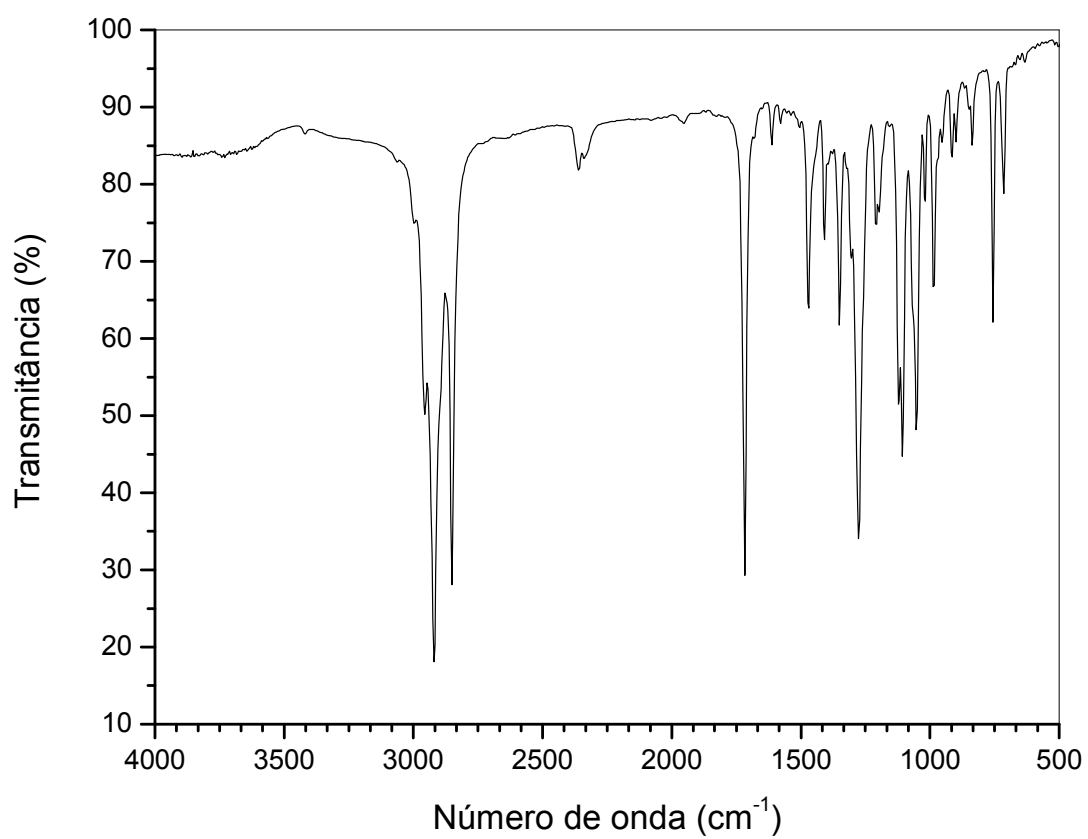
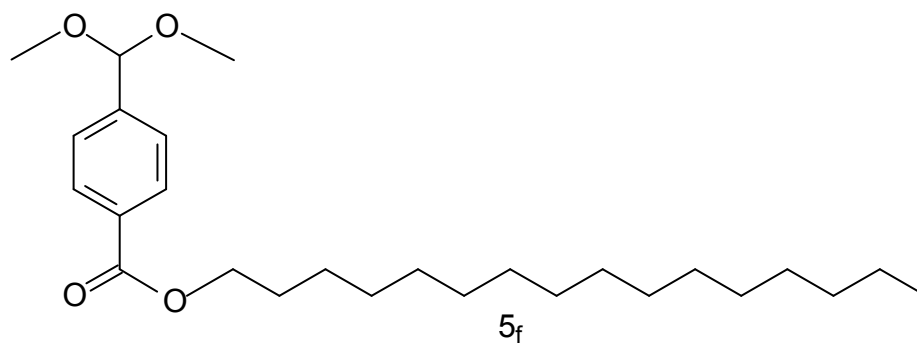
Apêndice 33: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5_e .



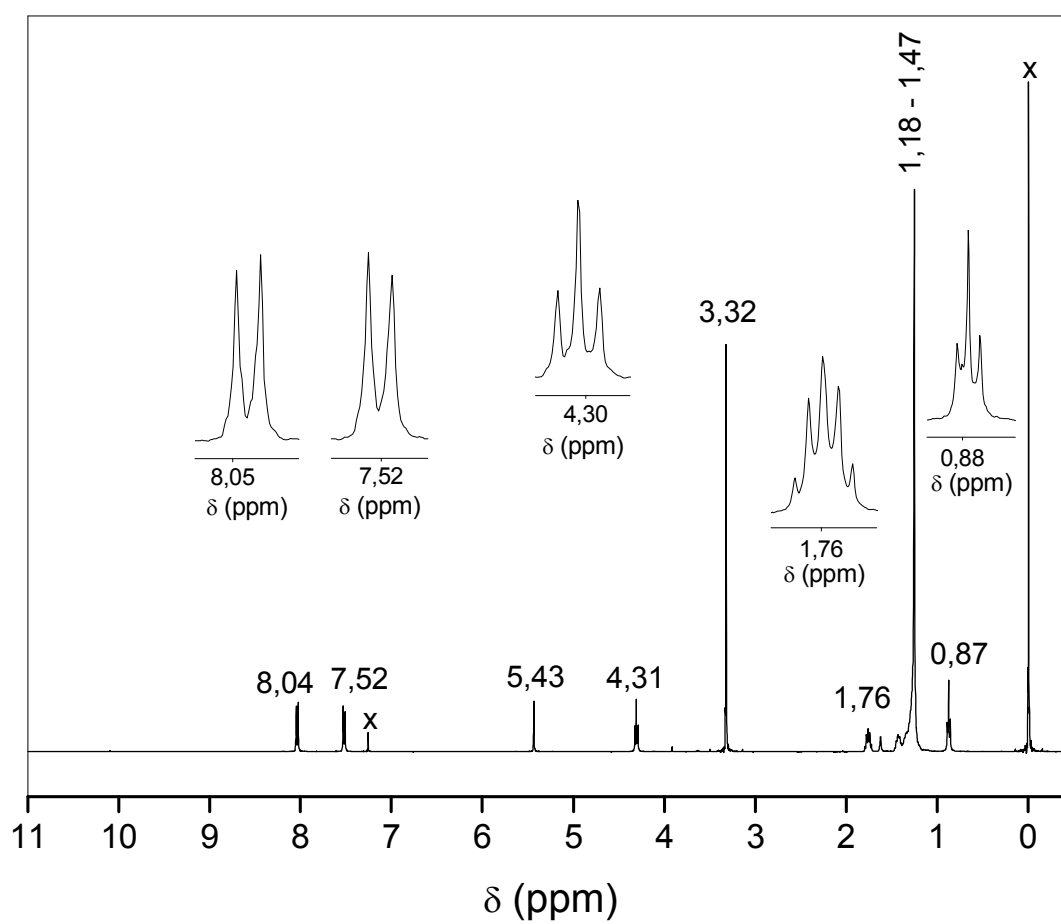
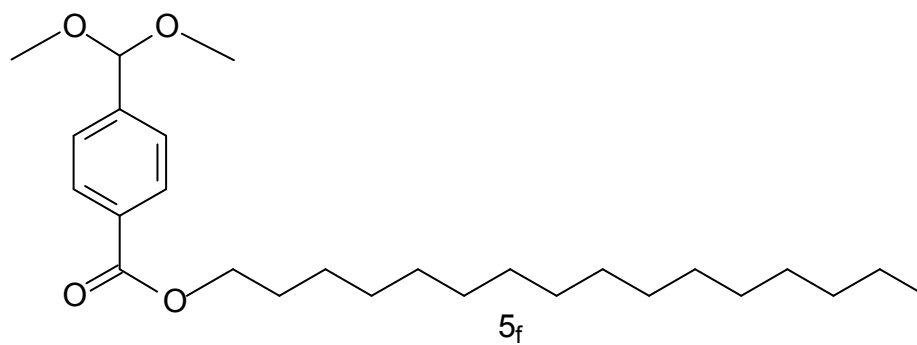
Apêndice 34: Cromatograma e espectro de massas do composto 5_f.



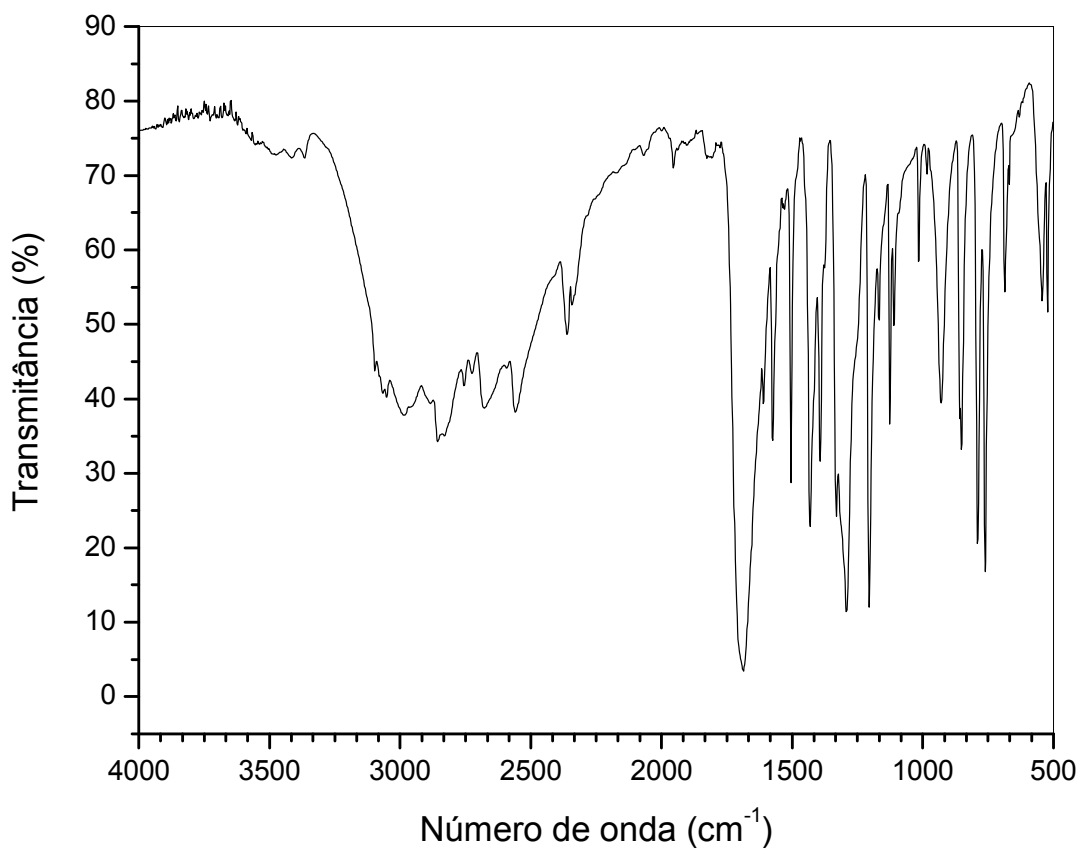
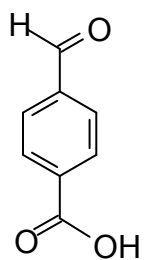
Apêndice 35: Espectro de infravermelho do composto 5_f (pastilha de KBr).



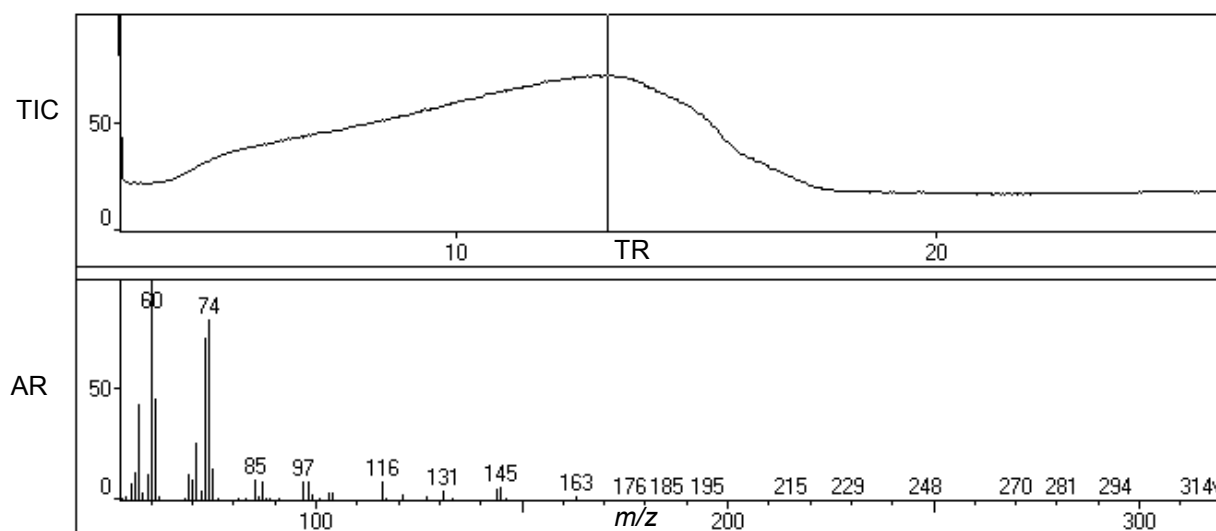
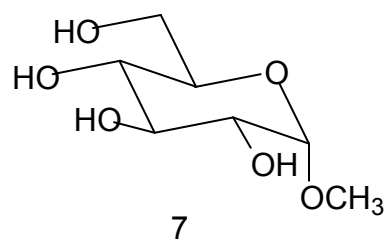
Apêndice 36: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5_f.



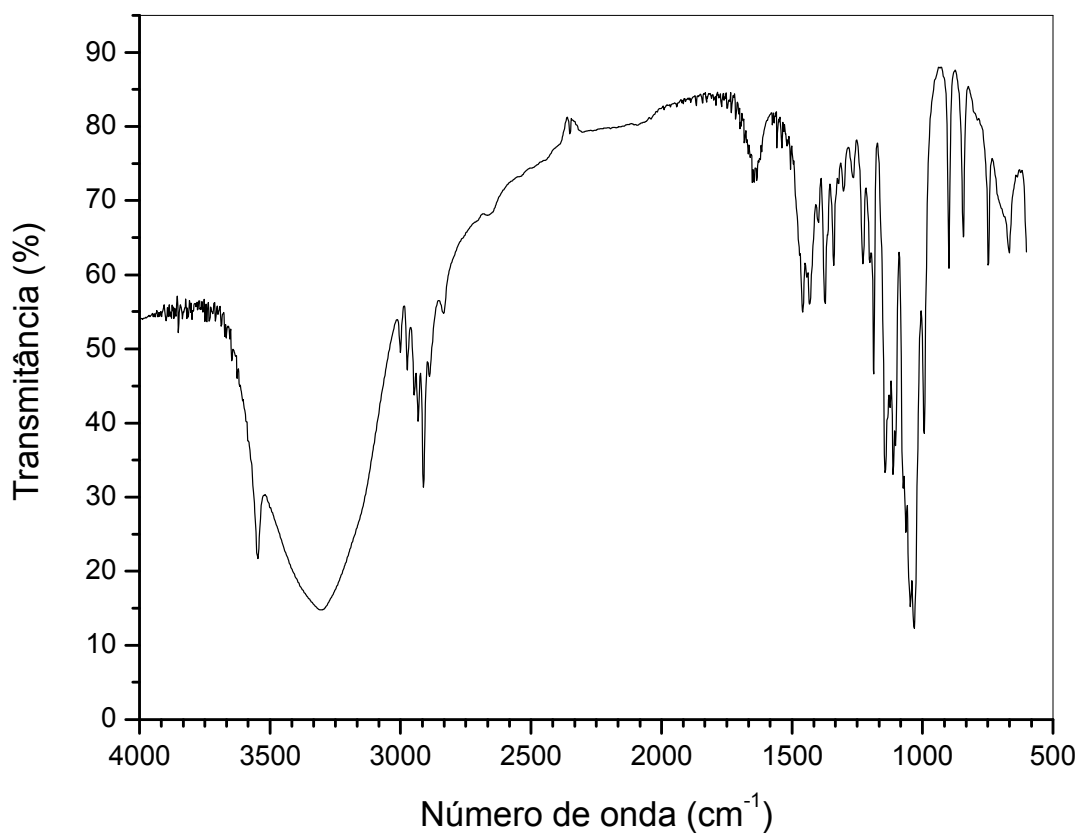
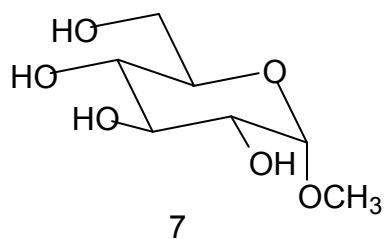
Apêndice 37: Espectro de infravermelho do ácido 4-formilbenzóico (pastilha de KBr).



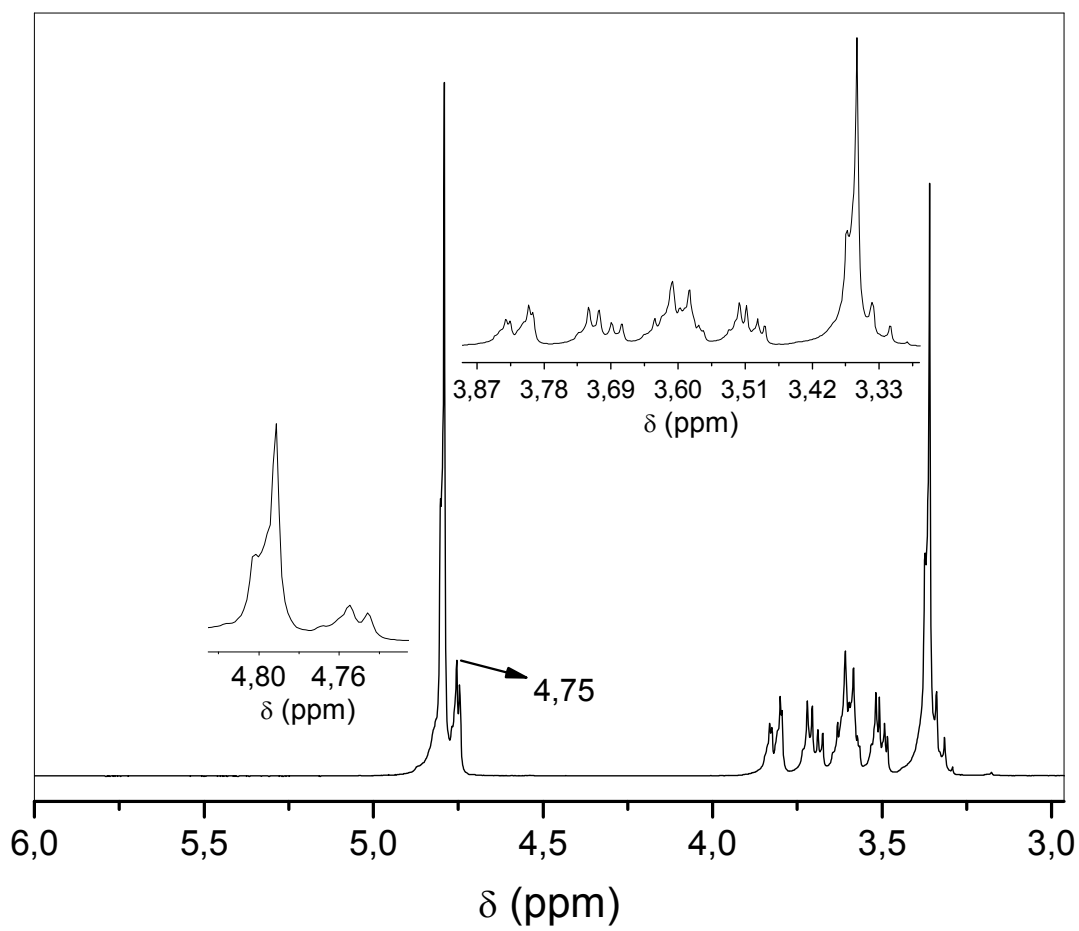
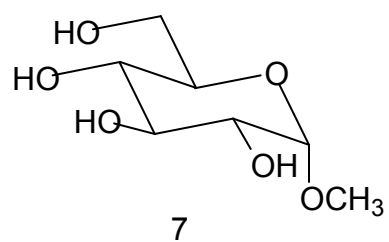
Apêndice 38: Curva de desorção e espectro de massas do composto 7.



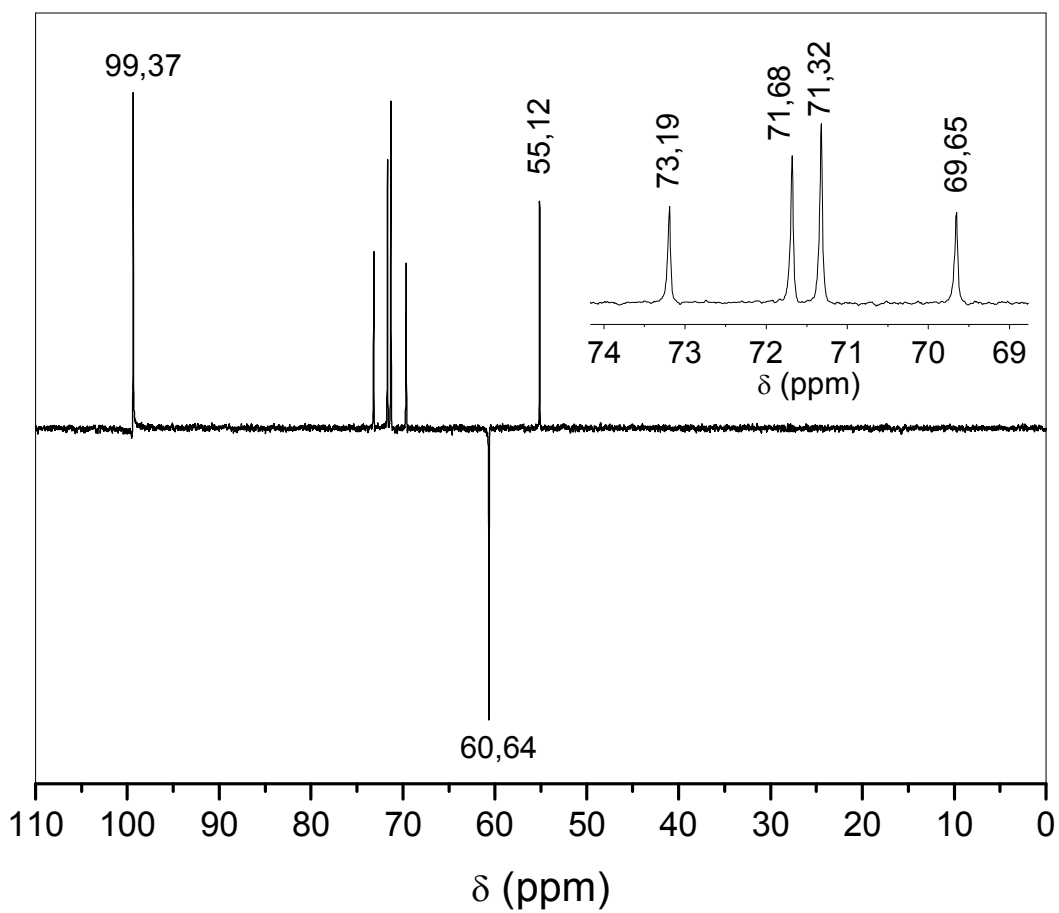
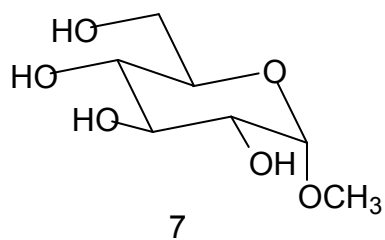
Apêndice 39: Espectro de infravermelho do composto 7 (pastilha de KBr).



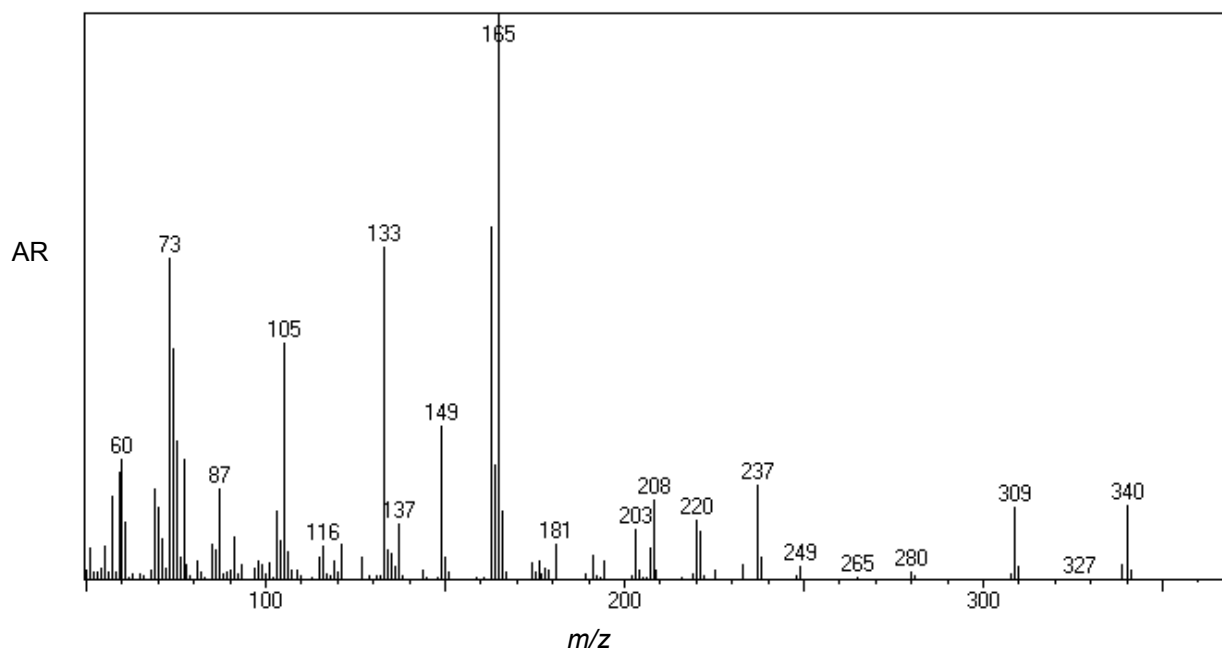
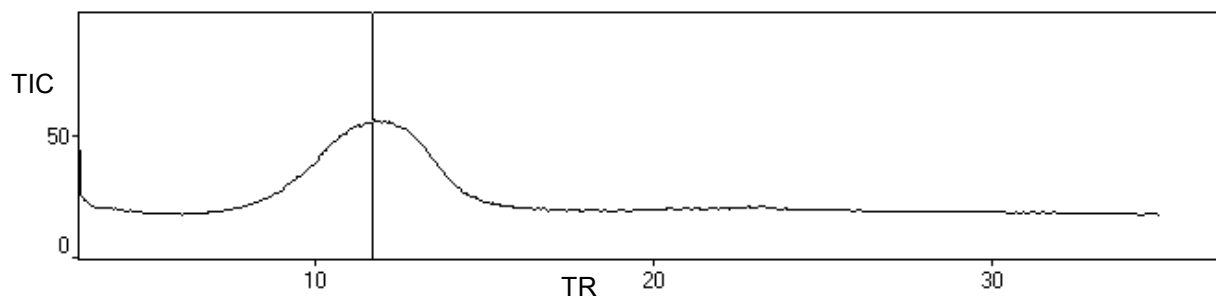
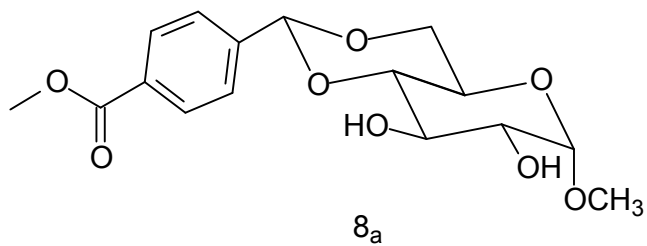
Apêndice 40: Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) do composto 7.



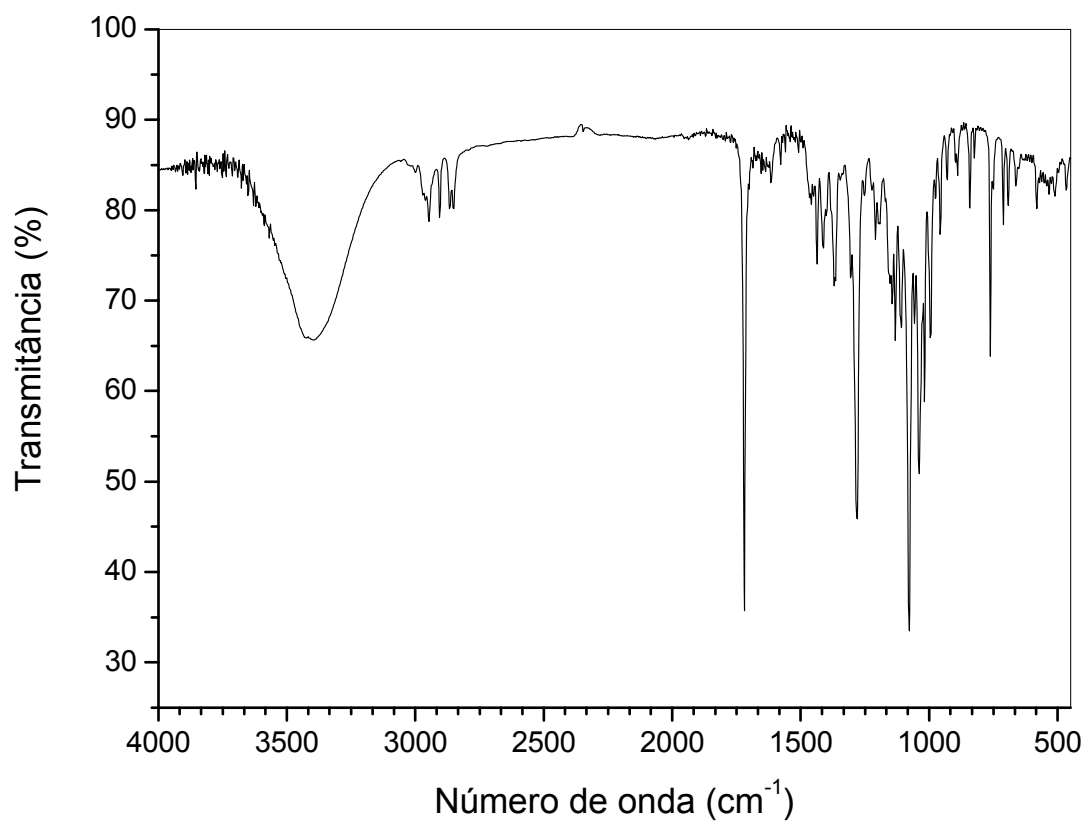
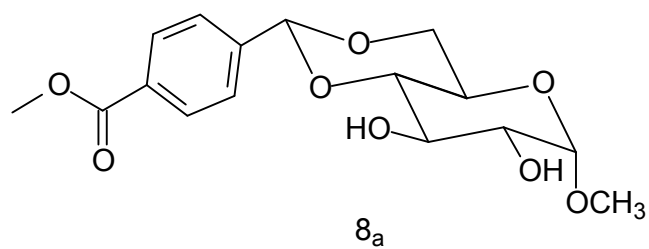
Apêndice 41: Espectro de RMN de ^{13}C -PENDANT (D_2O , 100 MHz) do composto 7.



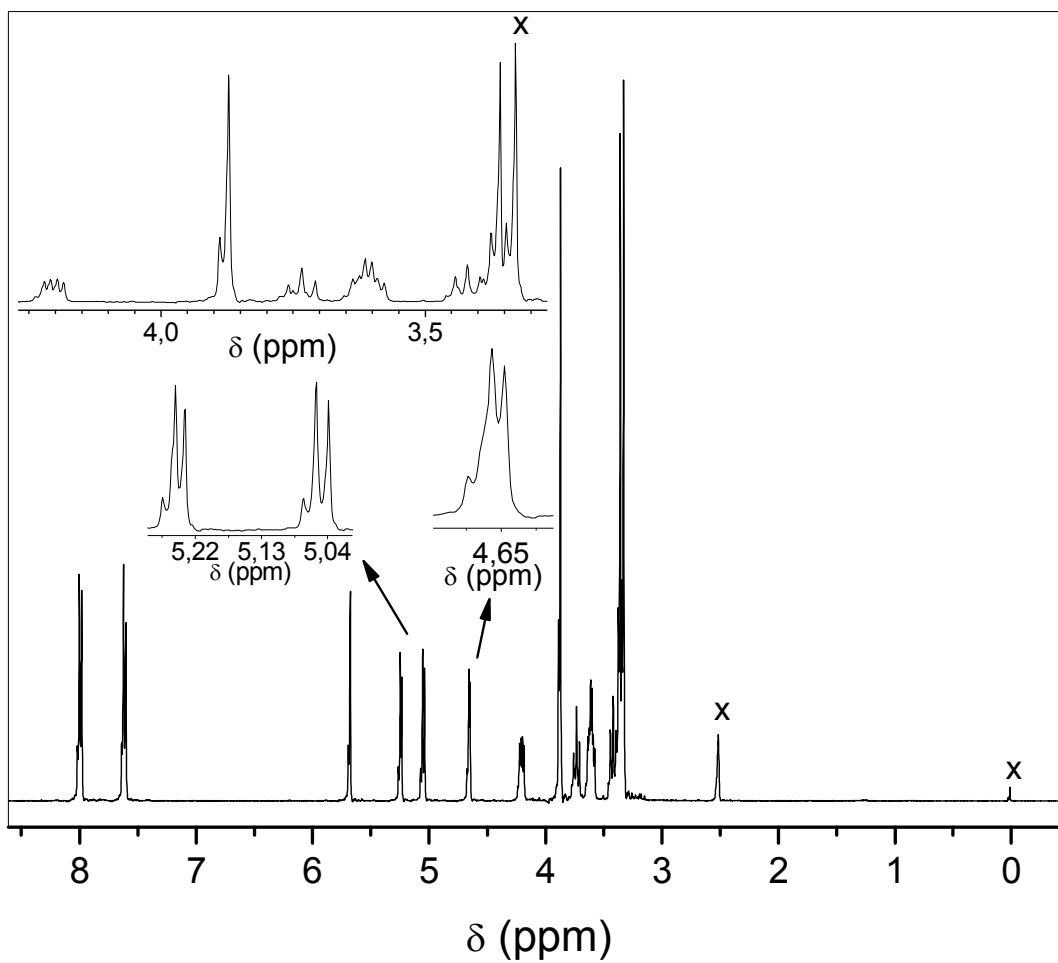
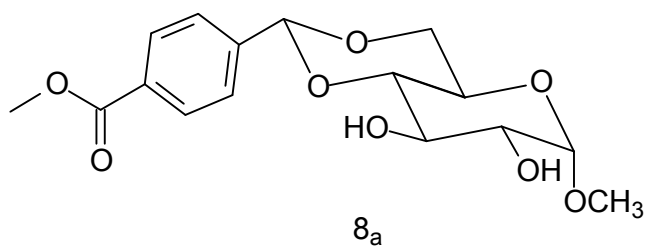
Apêndice 42: Curva de dessorção e espectro de massas do composto 8_a.



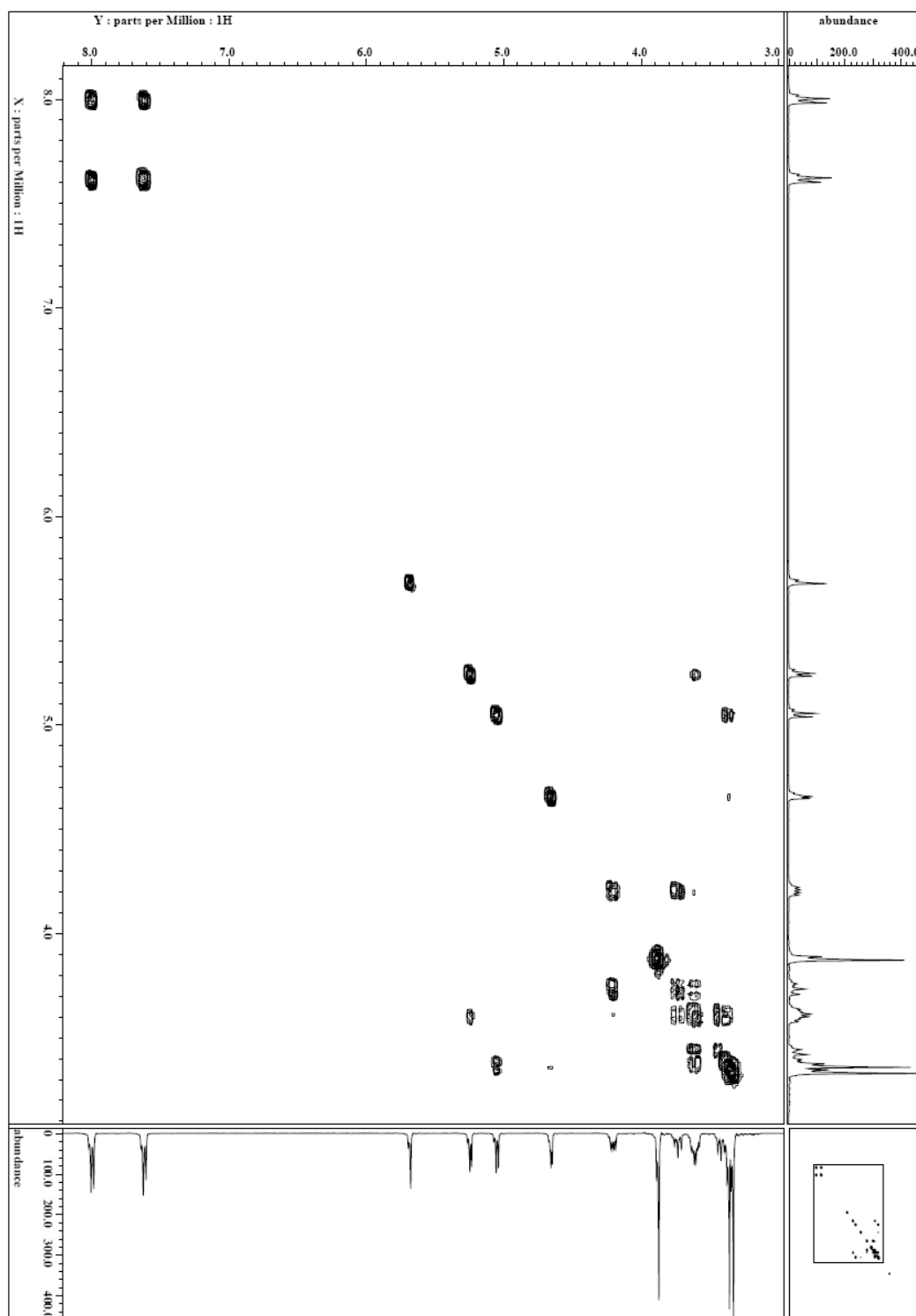
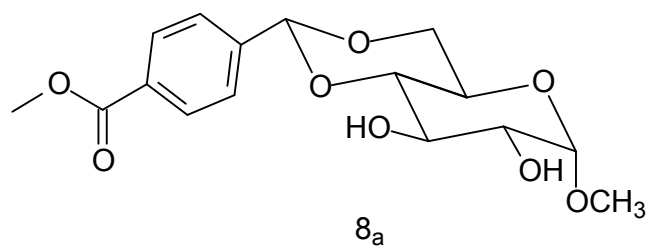
Apêndice 43: Espectro de infravermelho do composto 8_a (pastilha de KBr).



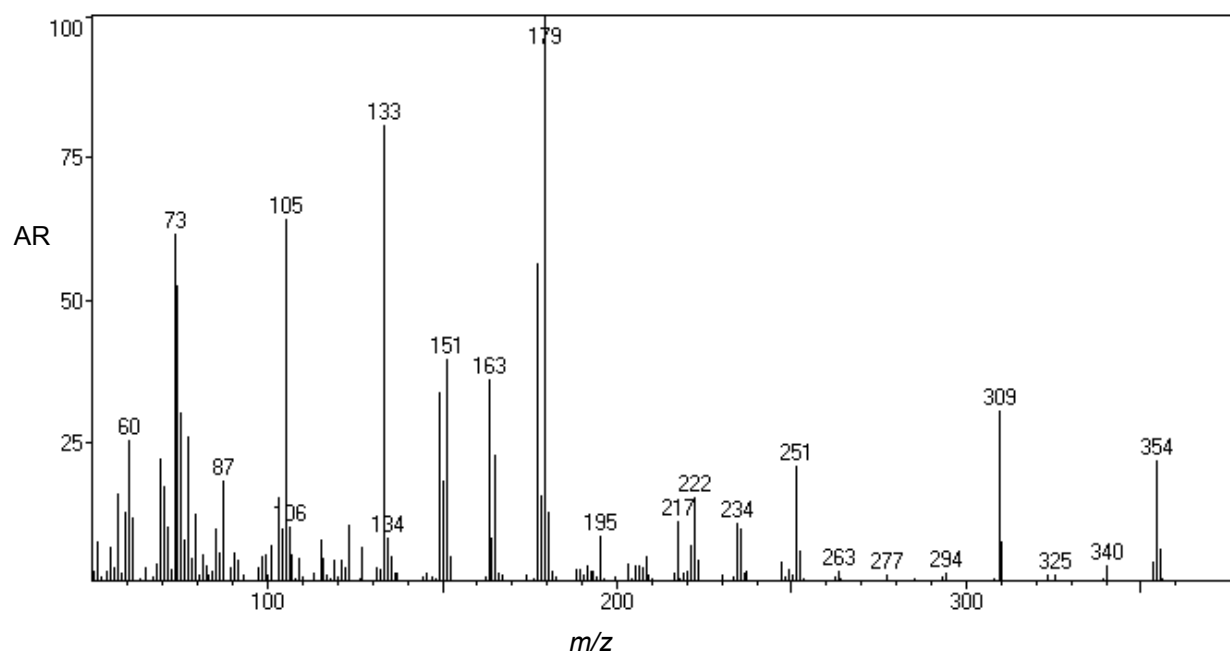
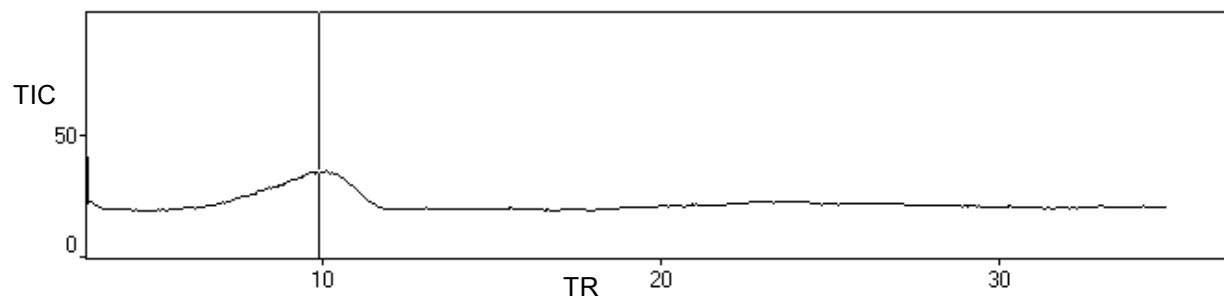
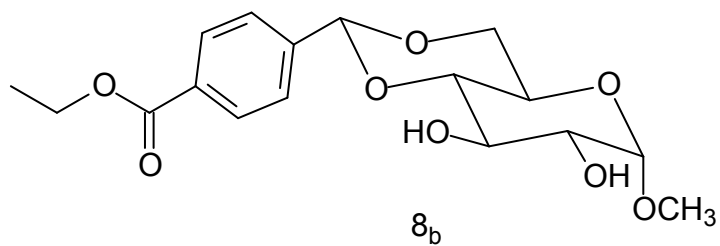
Apêndice 44: Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) do composto 8_a .



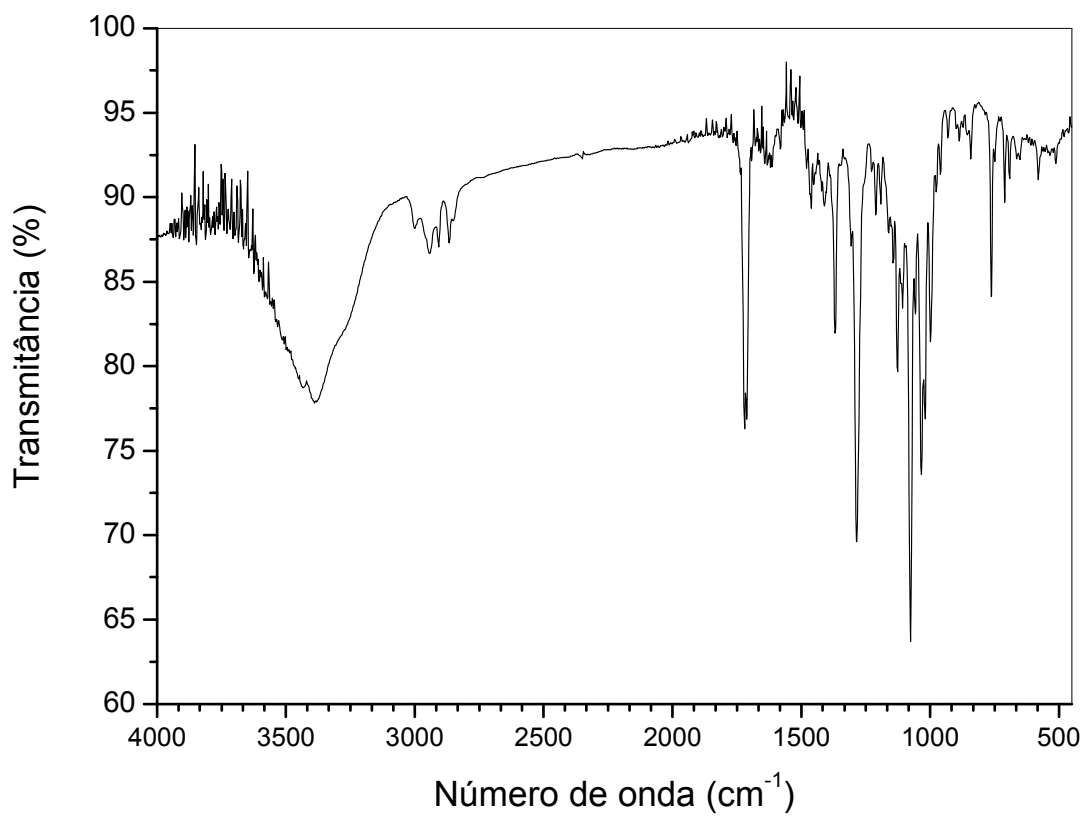
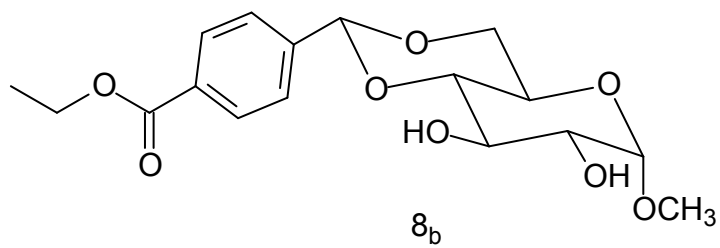
Apêndice 45: Espectro de COSY (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto 8_a.



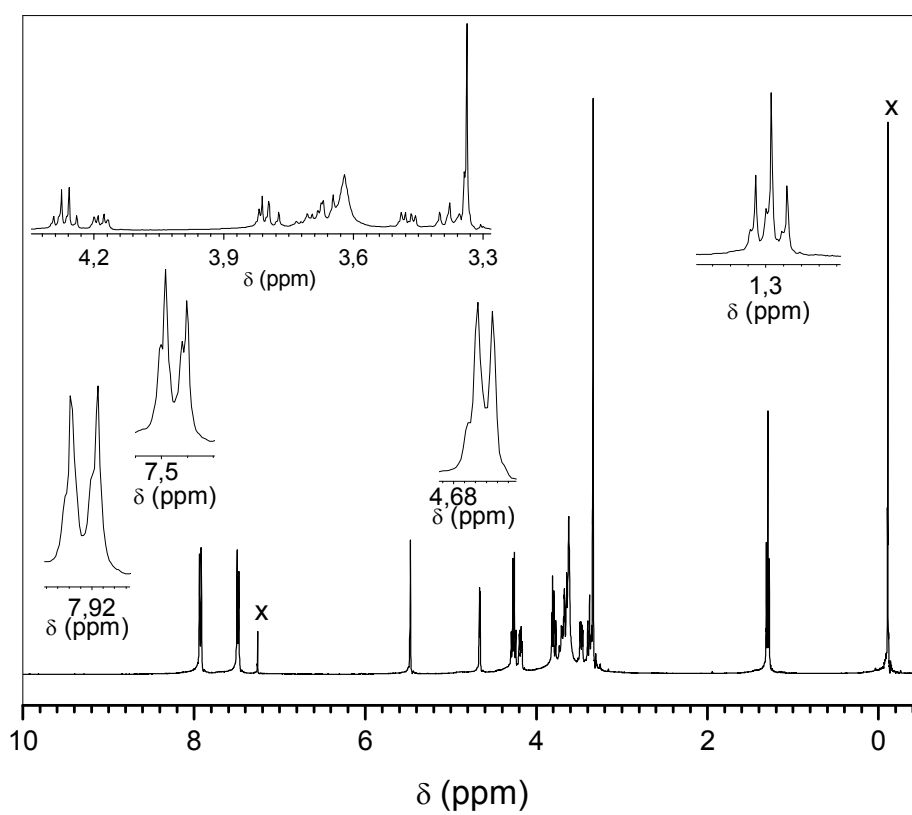
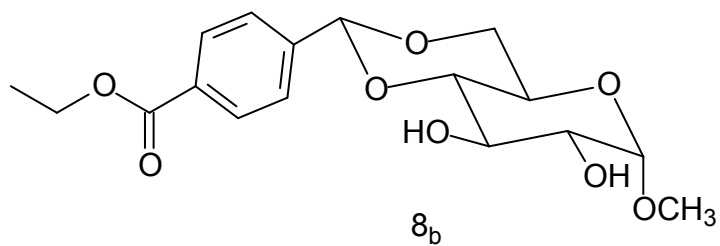
Apêndice 46: Curva de dessorção e espectro de massas do composto 8_b.



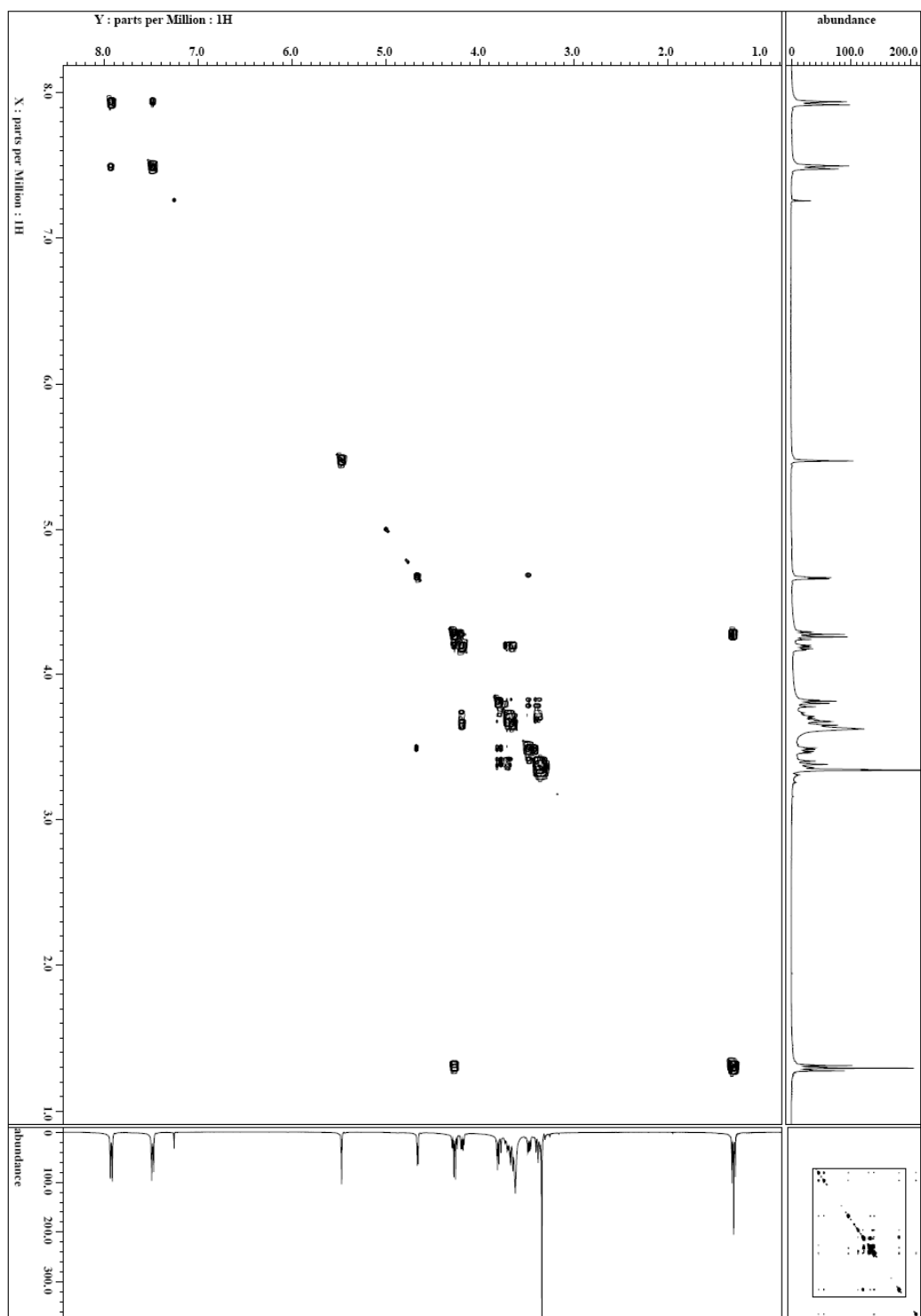
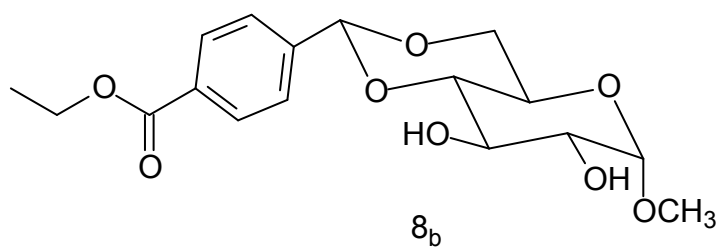
Apêndice 47: Espectro de infravermelho do composto 8_b (pastilha de KBr).



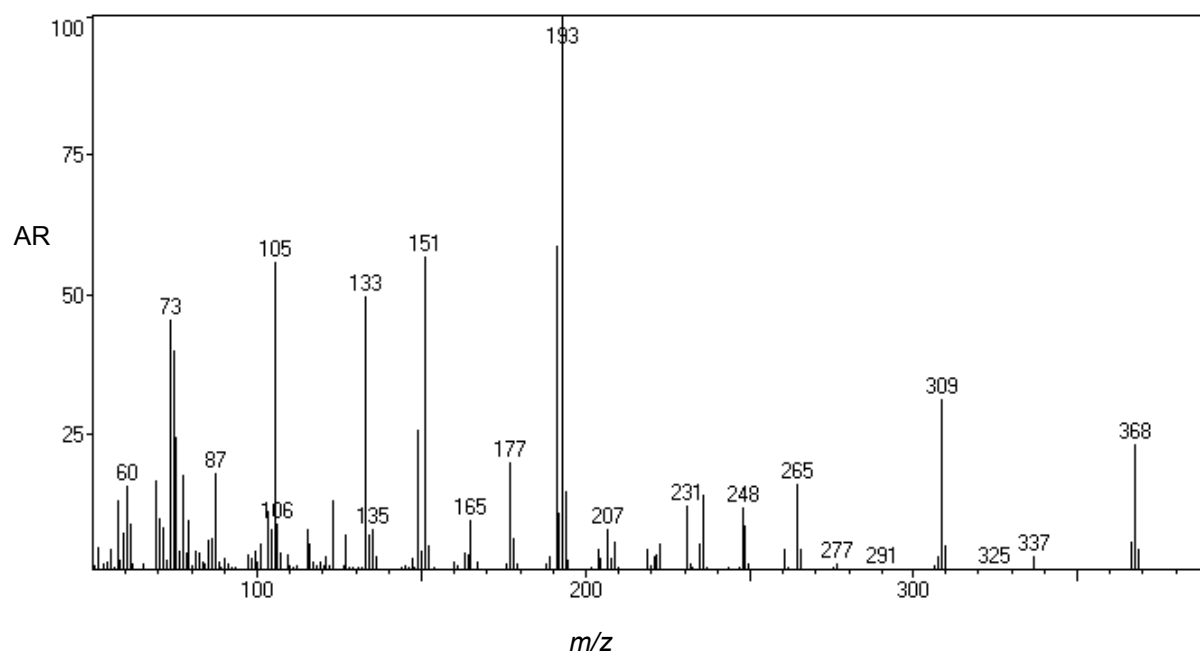
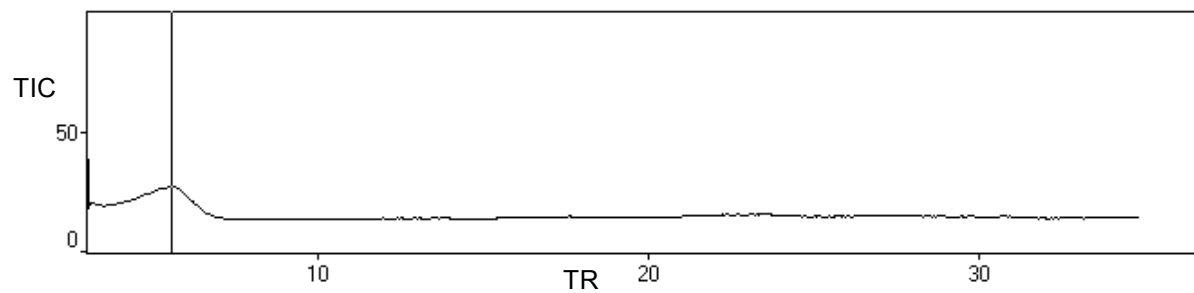
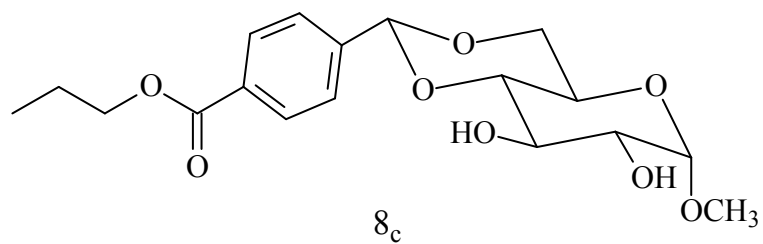
Apêndice 48: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto δ_b .



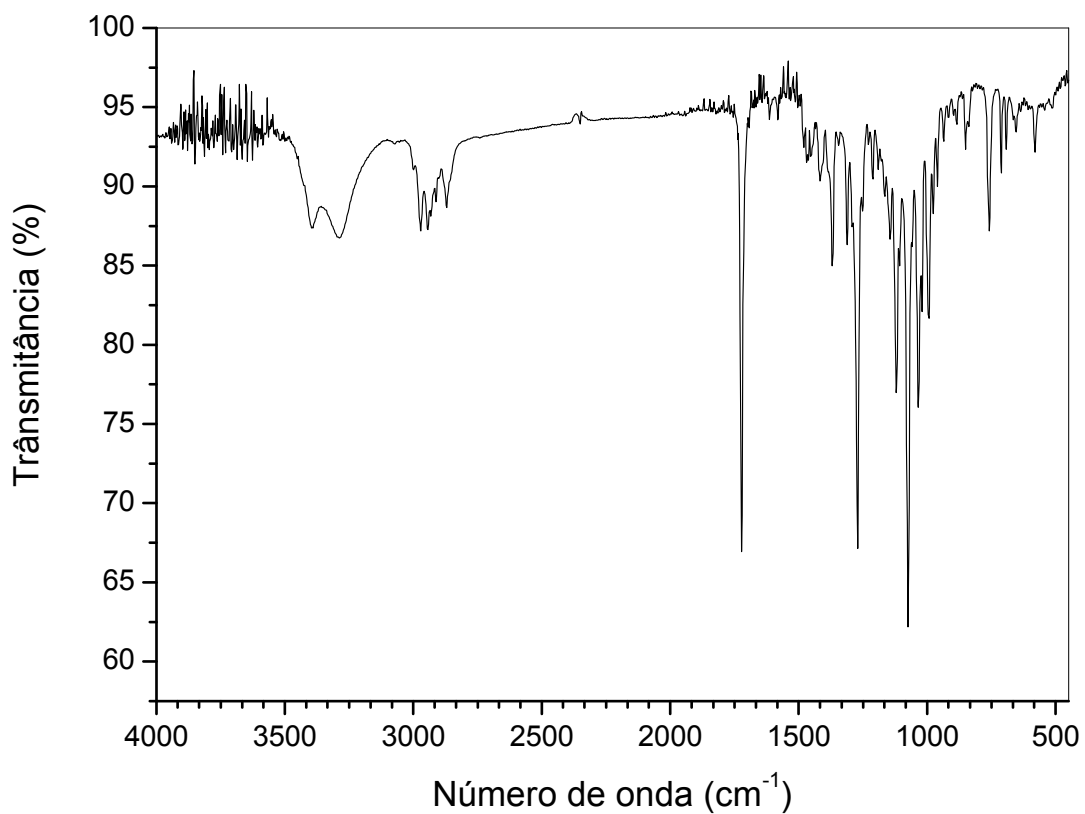
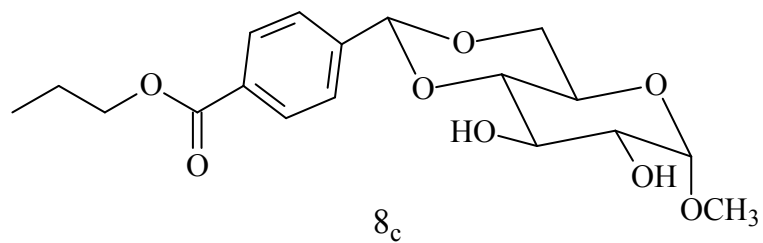
Apêndice 49: Espectro de COSY (CDCl₃, 400 MHz) do composto 8_b.



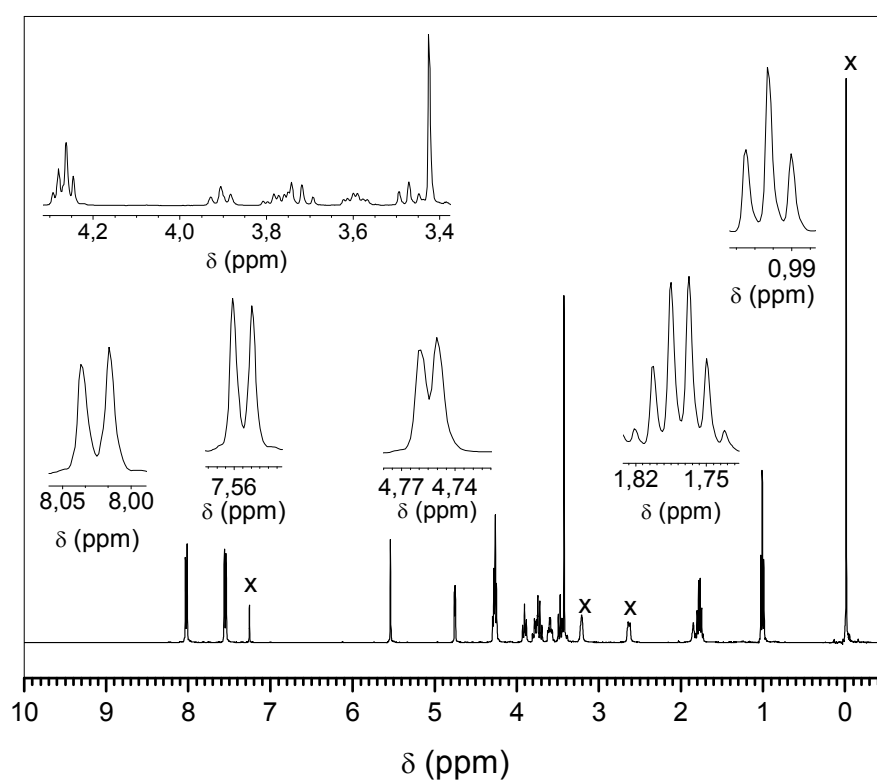
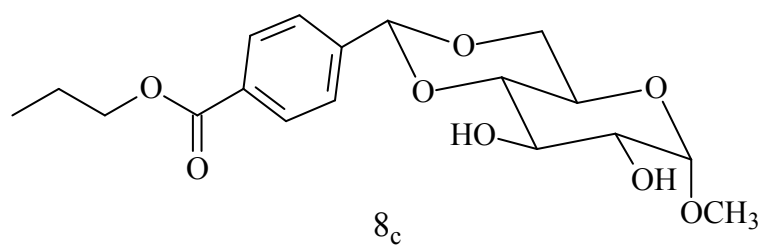
Apêndice 50: Curva de dessorção e espectro de massas do composto 8_c.



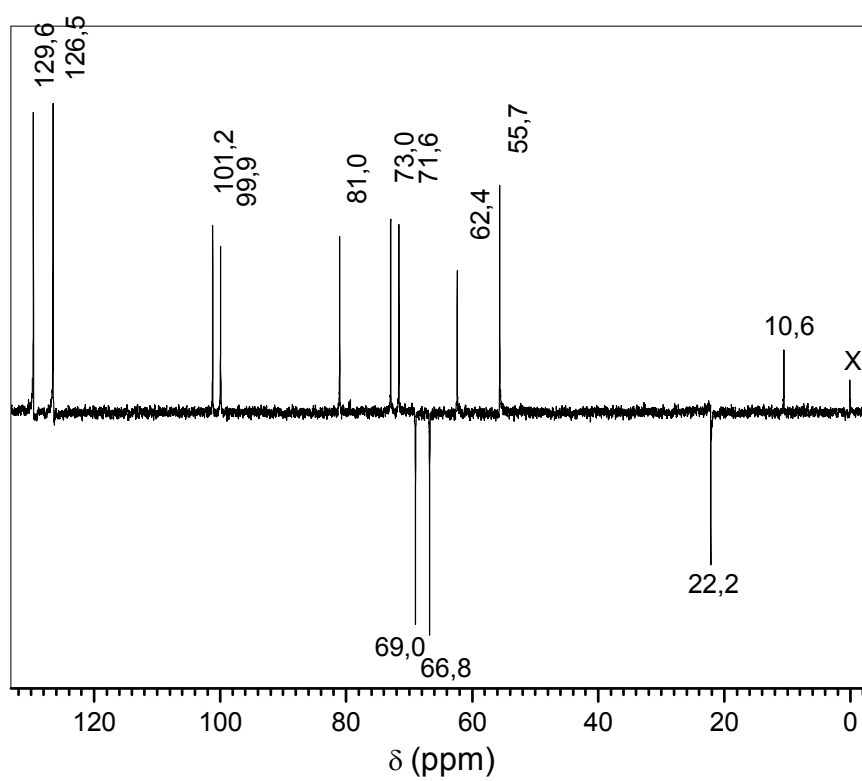
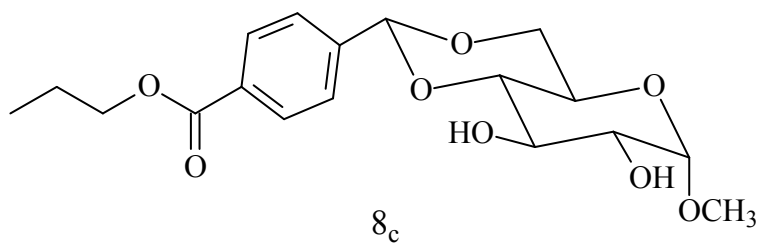
Apêndice 51: Espectro de infravermelho do composto 8_c (pastilha de KBr).



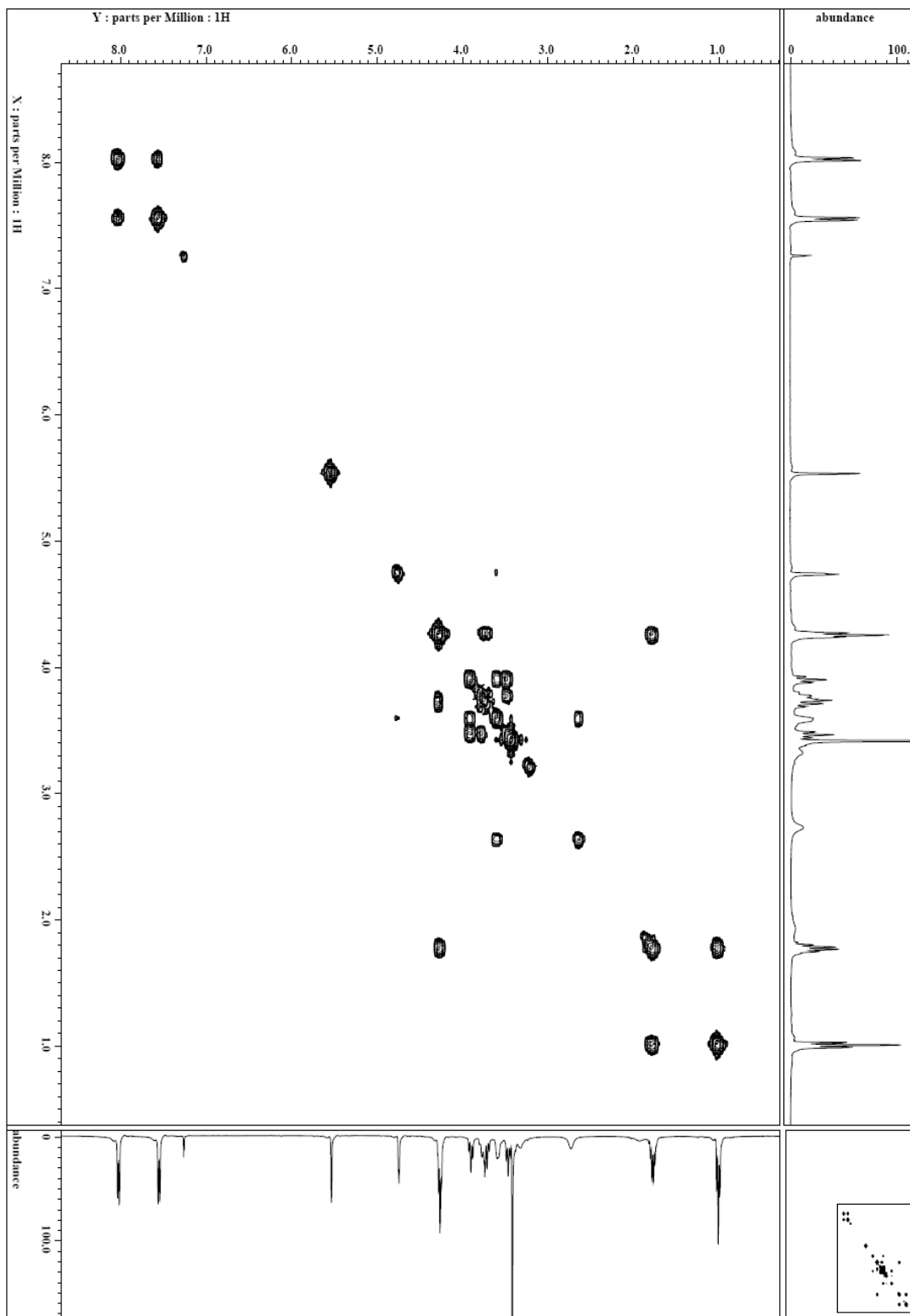
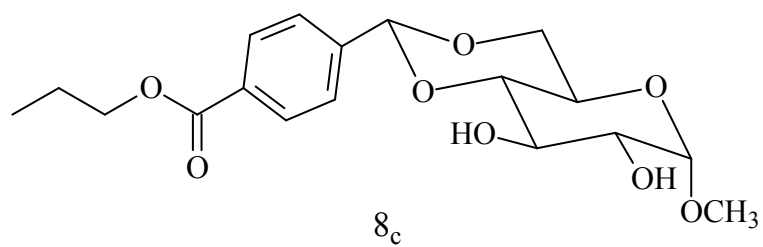
Apêndice 52: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8_c .



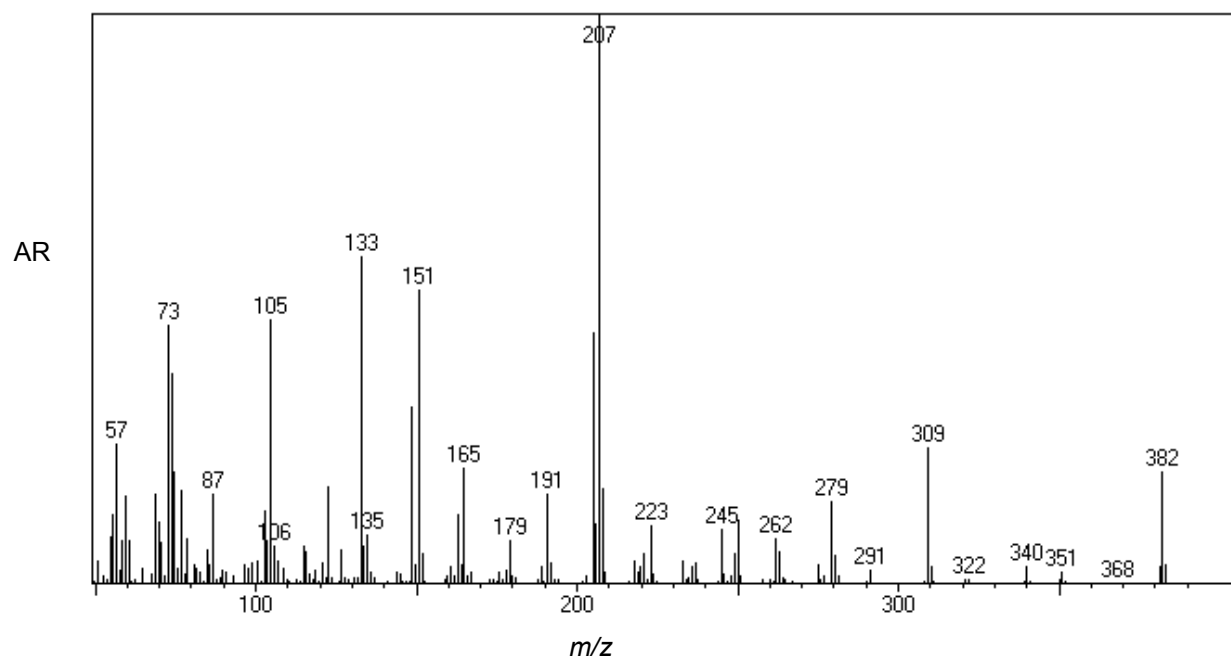
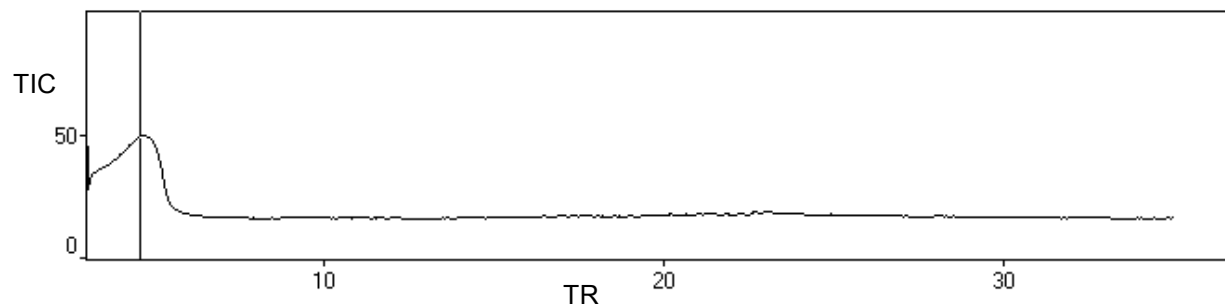
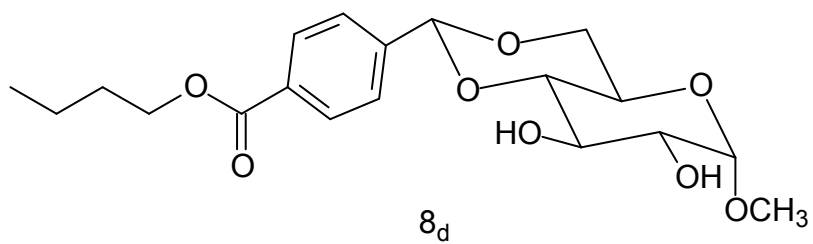
Apêndice 53: Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , DEPT, 100 MHz) do composto 8_c .



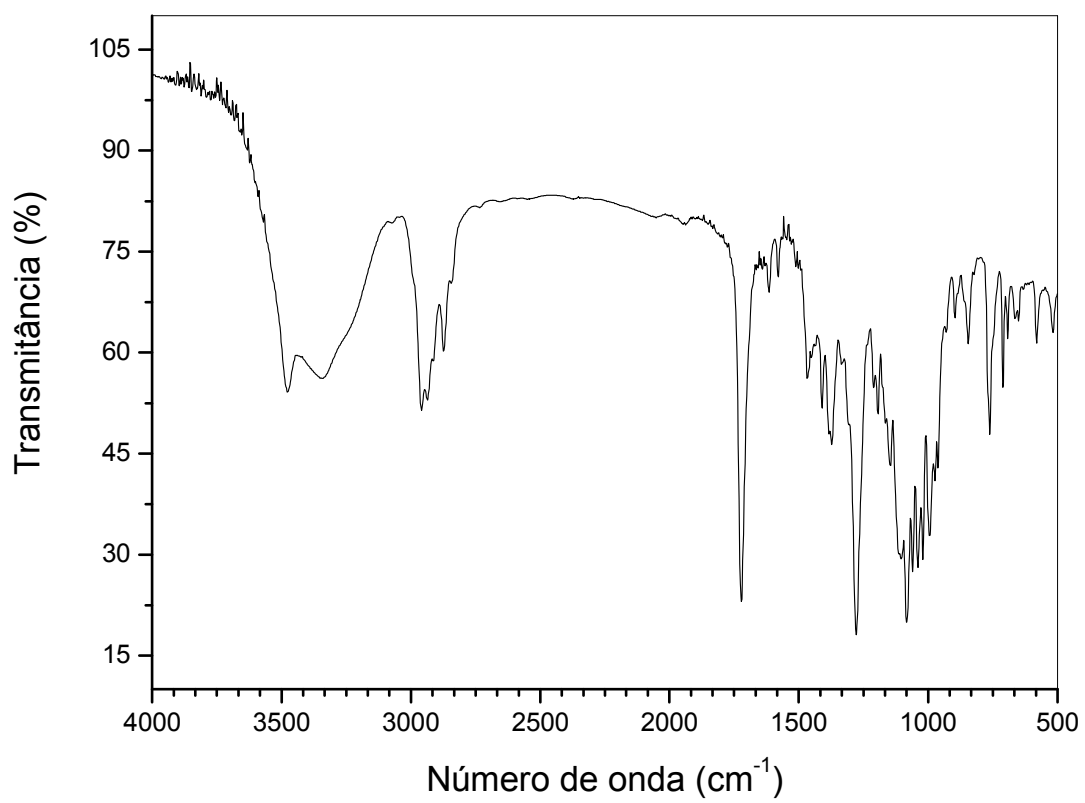
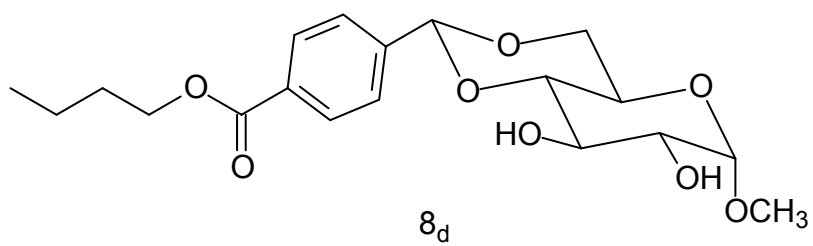
Apêndice 54: Espectro de COSY (CDCl₃, 400 MHz) do composto 8_C.



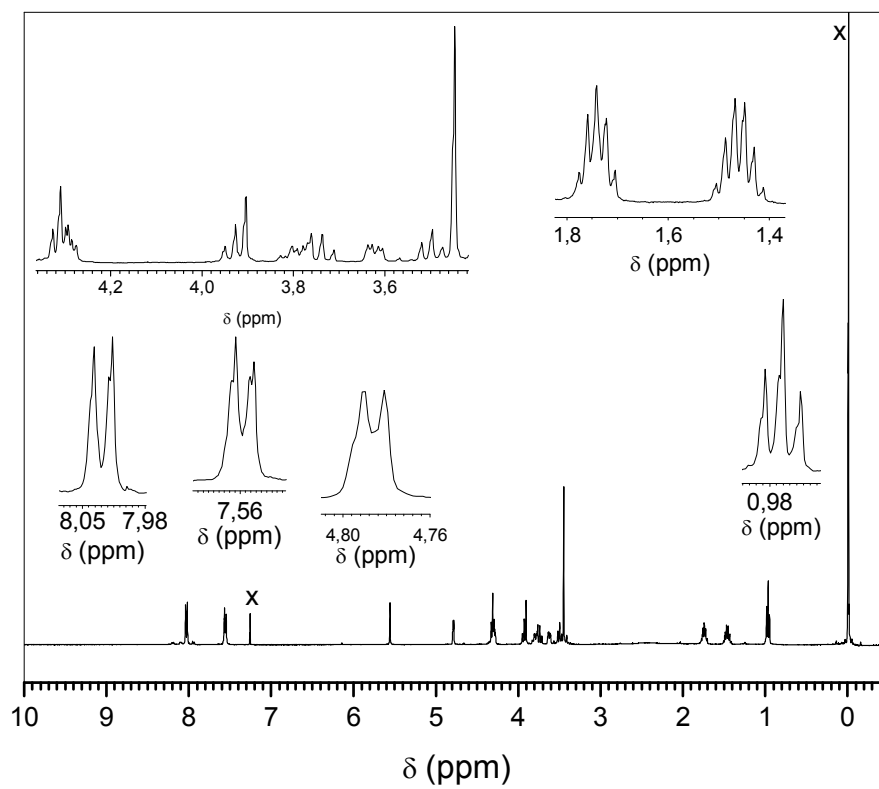
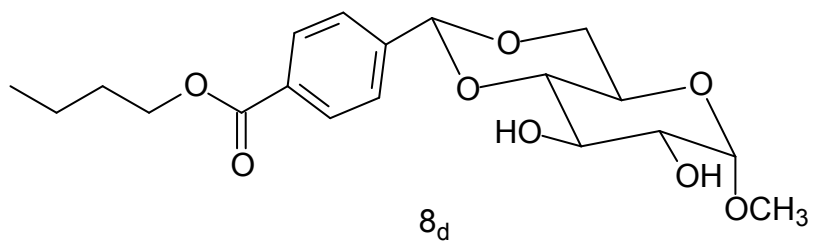
Apêndice 55: Curva de desorção e espectro de massas do composto 8_d.



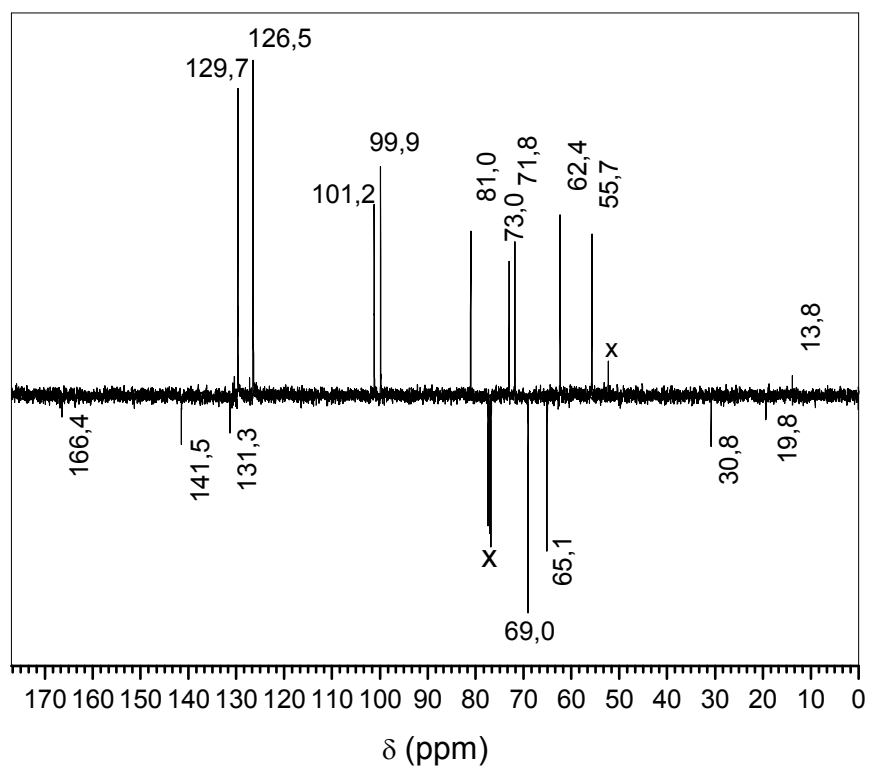
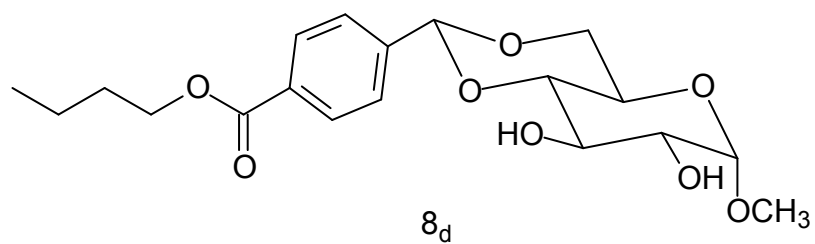
Apêndice 56: Espectro de infravermelho do composto 8_d (pastilha de KBr).



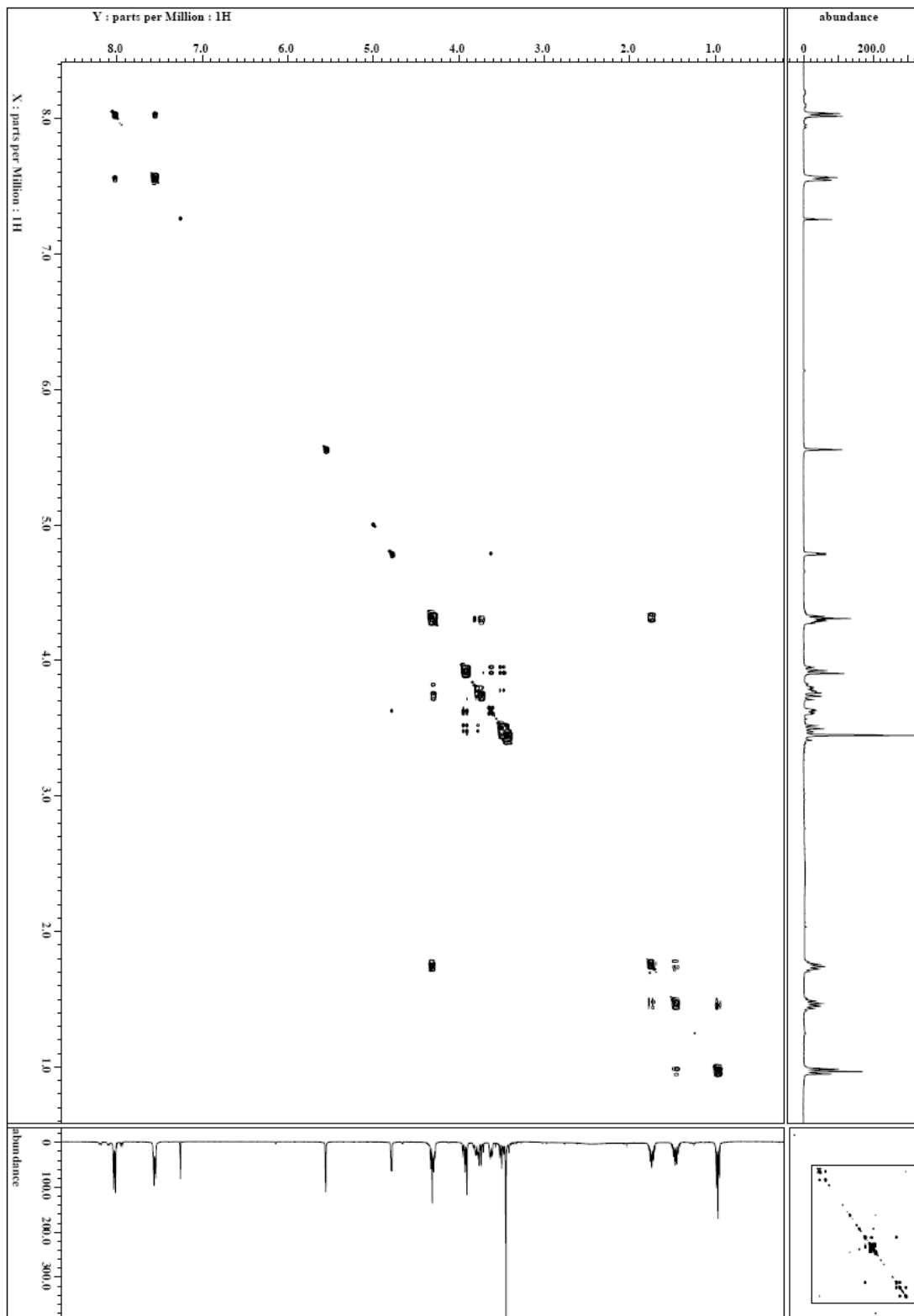
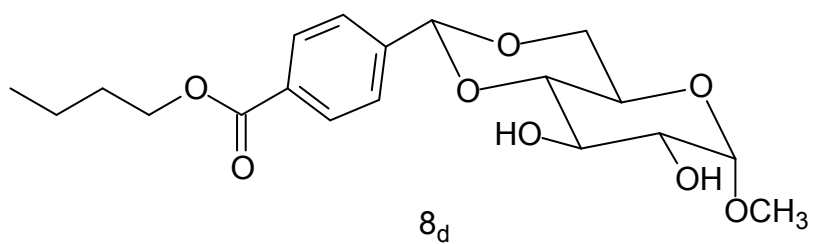
Apêndice 57: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8_d .



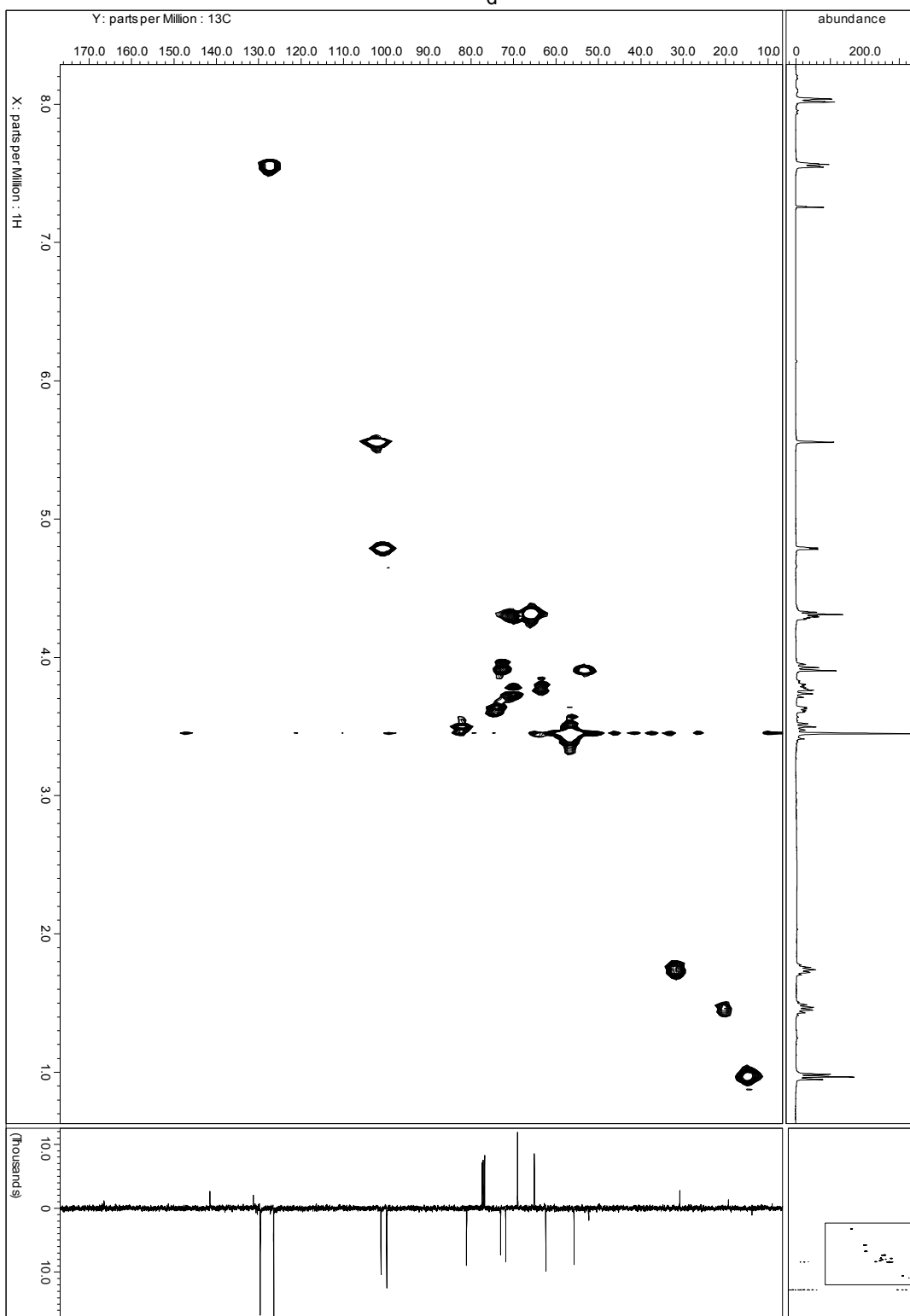
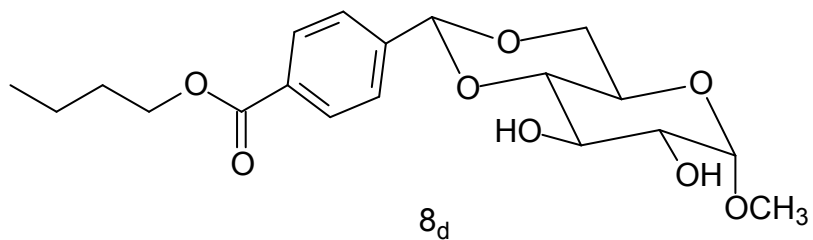
Apêndice 58: Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , PENDANT, 100 MHz) do composto 8_d .



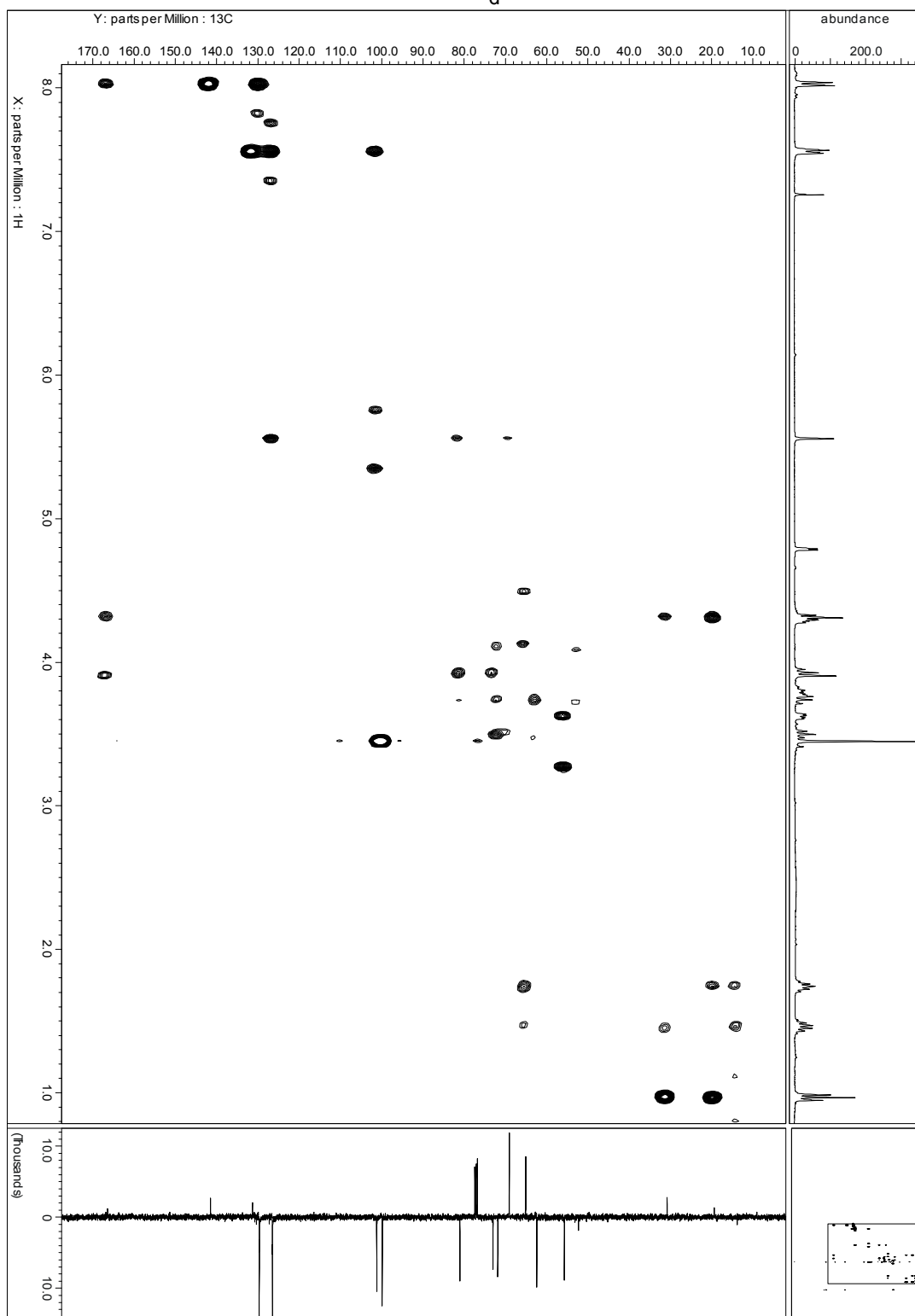
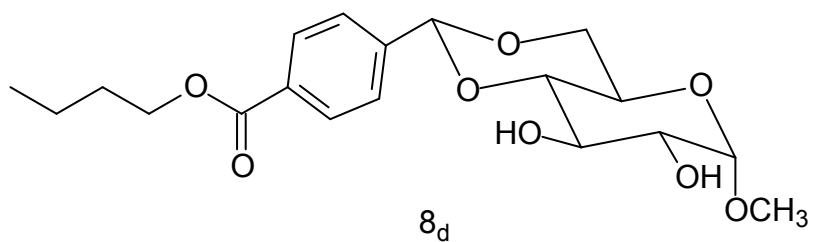
Apêndice 59: Espectro de COSY (CDCl₃, 400 MHz) do composto 8_d.



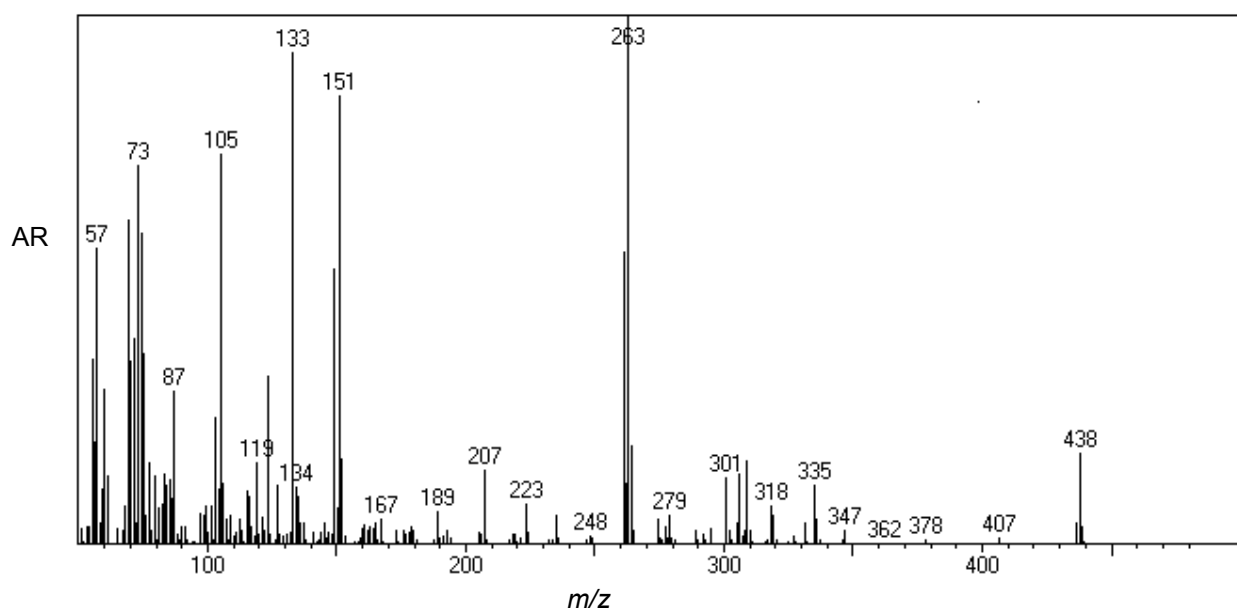
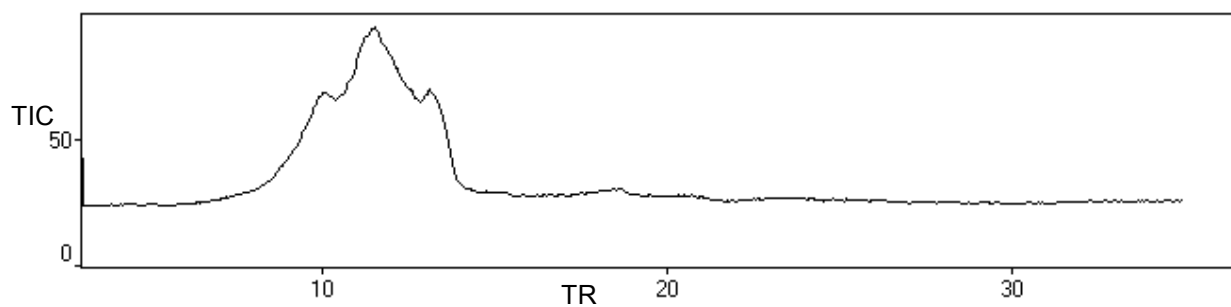
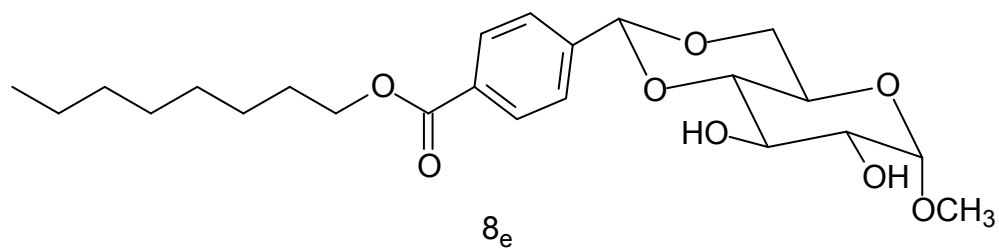
Apêndice 60: Espectro de HMQC (CDCl_3 , ^1H -400 MHz, ^{13}C -100 MHz) do composto δ_d .



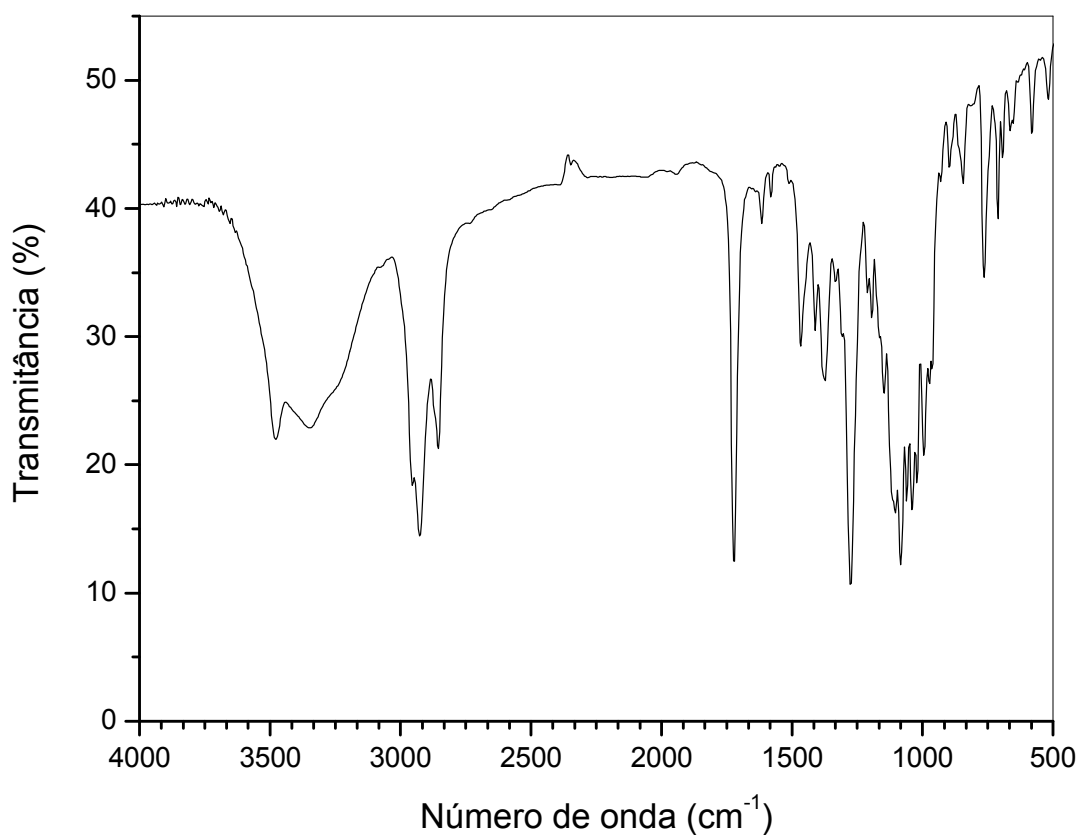
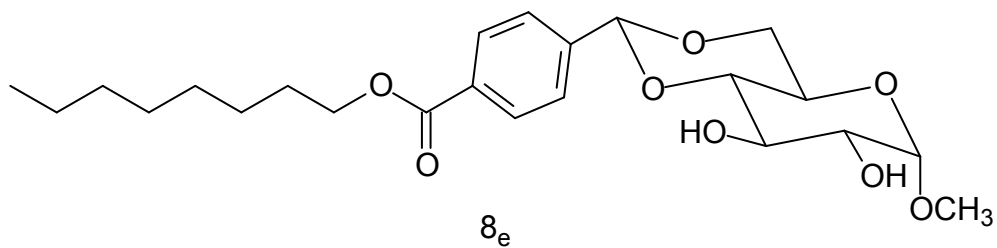
Apêndice 61: Espectro de HMBC (CDCl_3 , ^1H -400 MHz, ^{13}C -100 MHz) do composto δ_d .



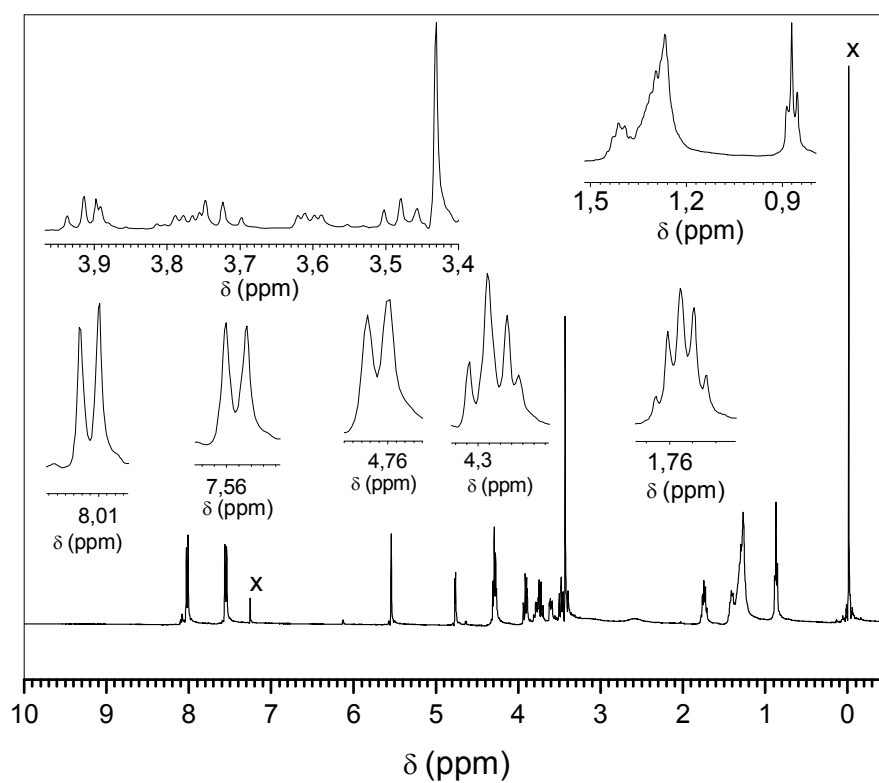
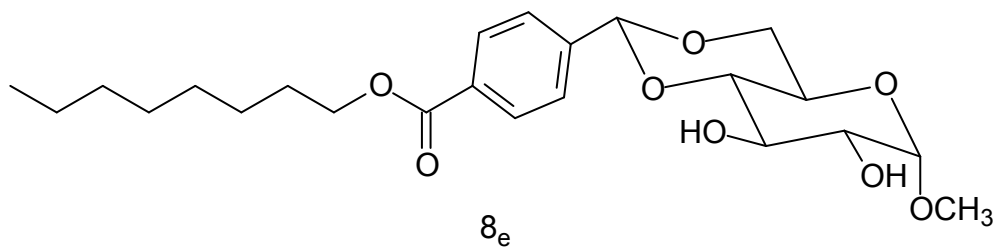
Apêndice 62: Curva de desorção e espectro de massas do composto 8_e.



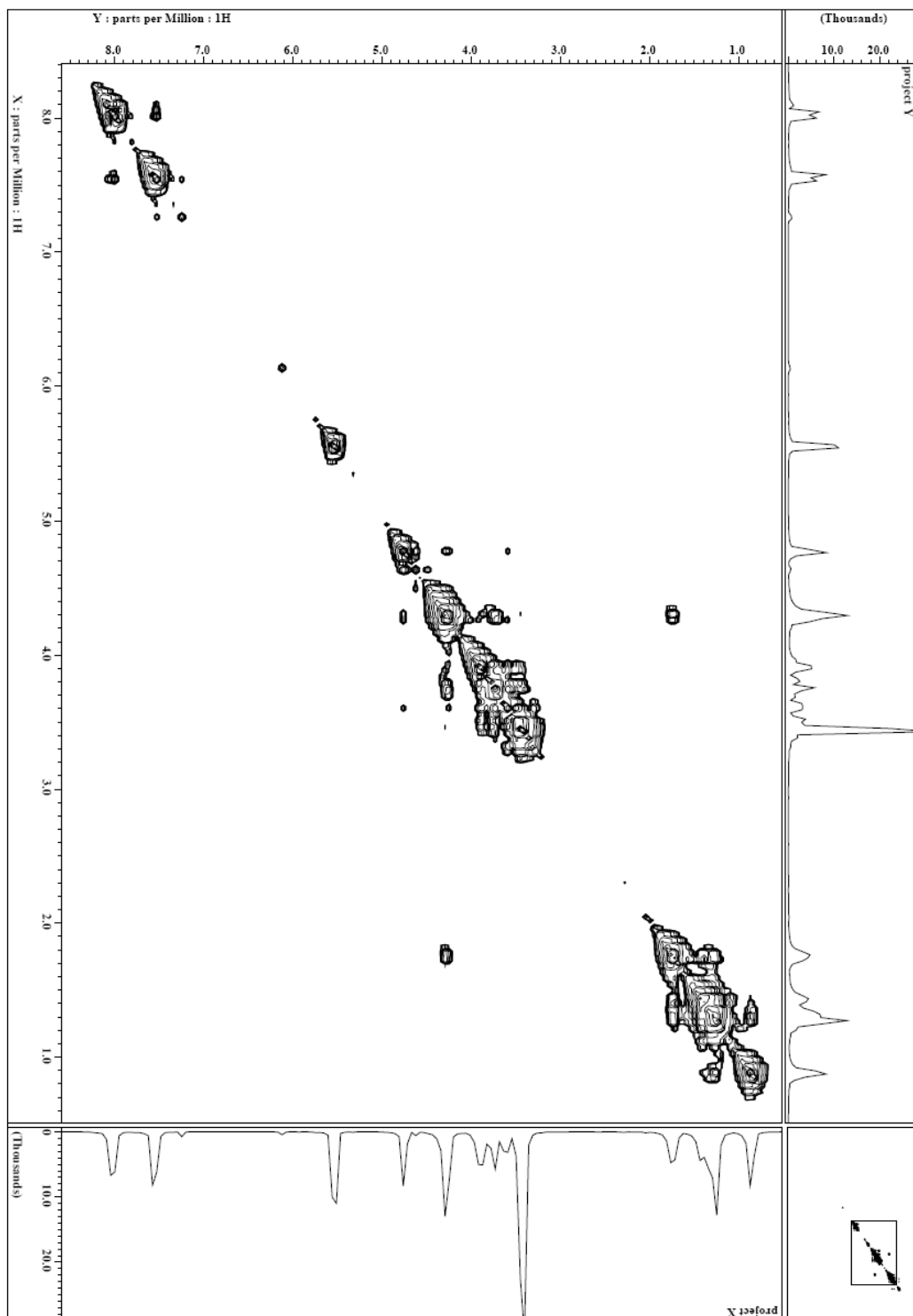
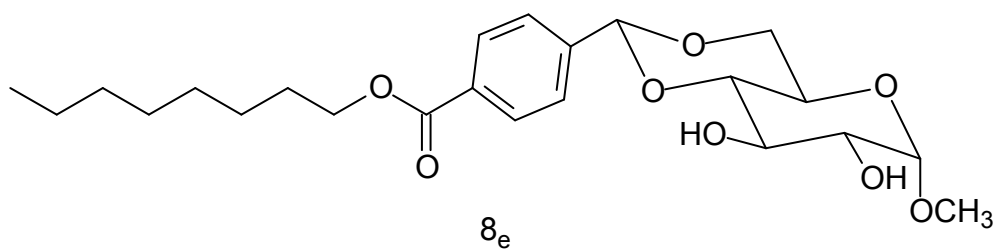
Apêndice 63: Espectro de infravermelho do composto 8_e (pastilha de KBr).



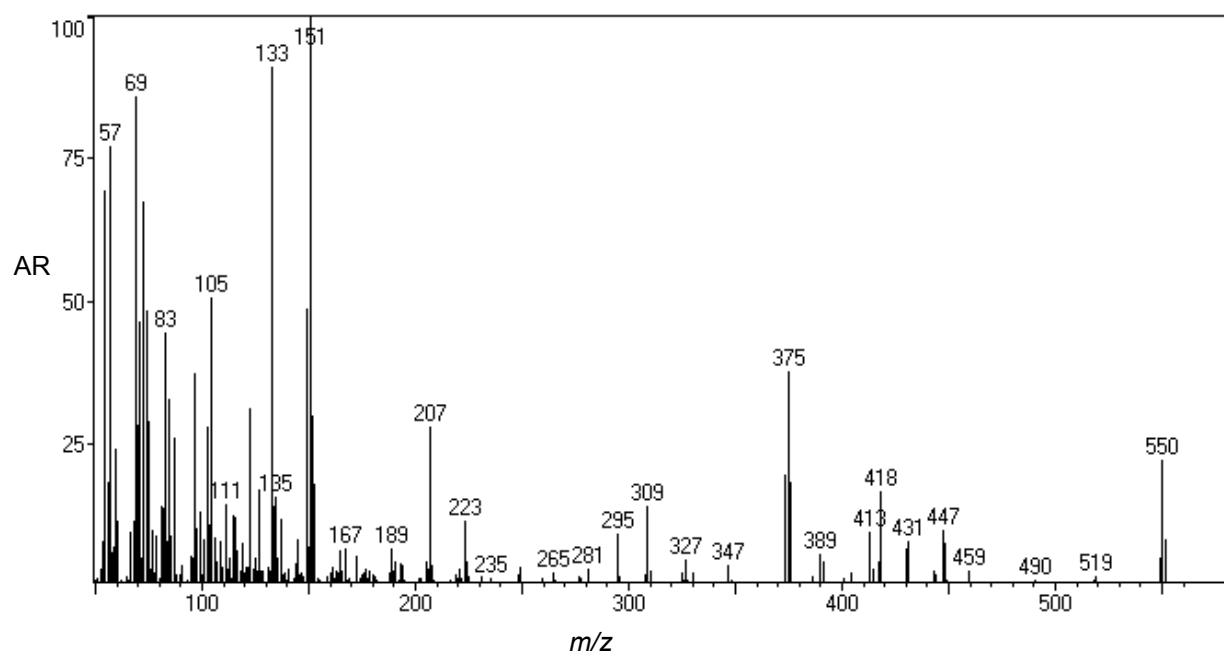
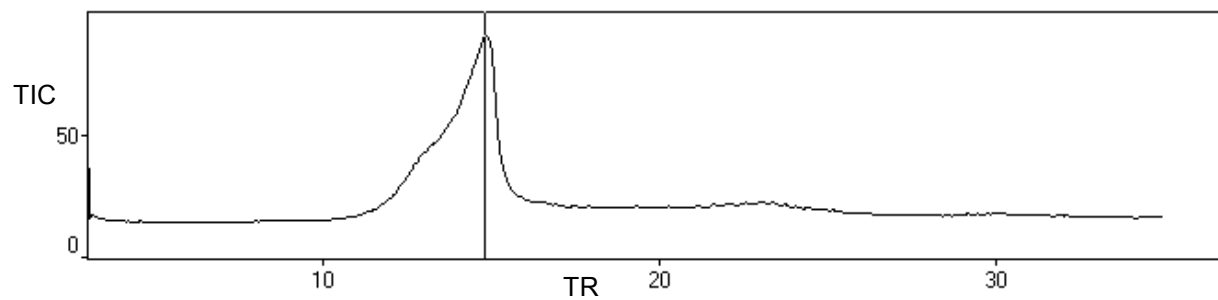
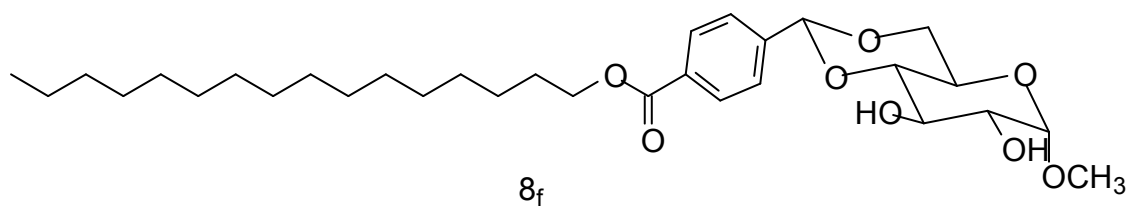
Apêndice 64: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8_e .



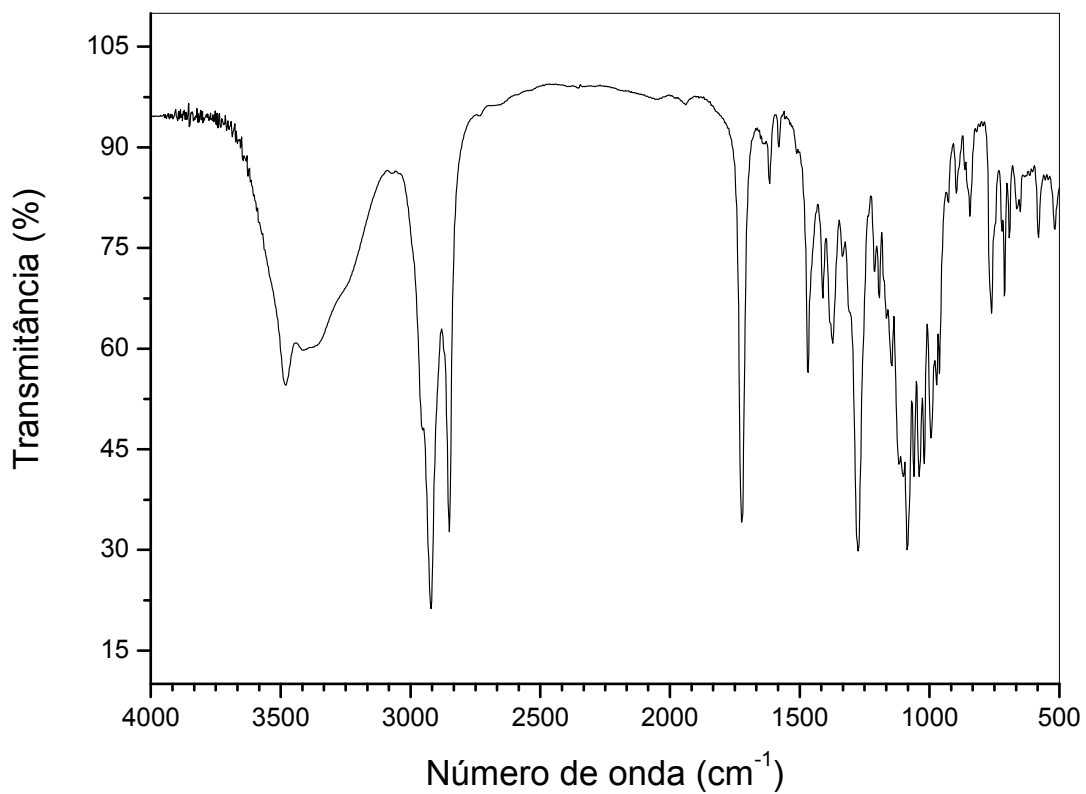
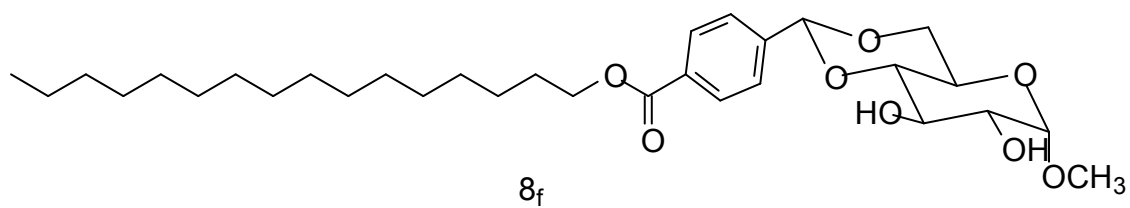
Apêndice 65: Espectro de COSY (CDCl₃, 400 MHz) do composto 8_e.



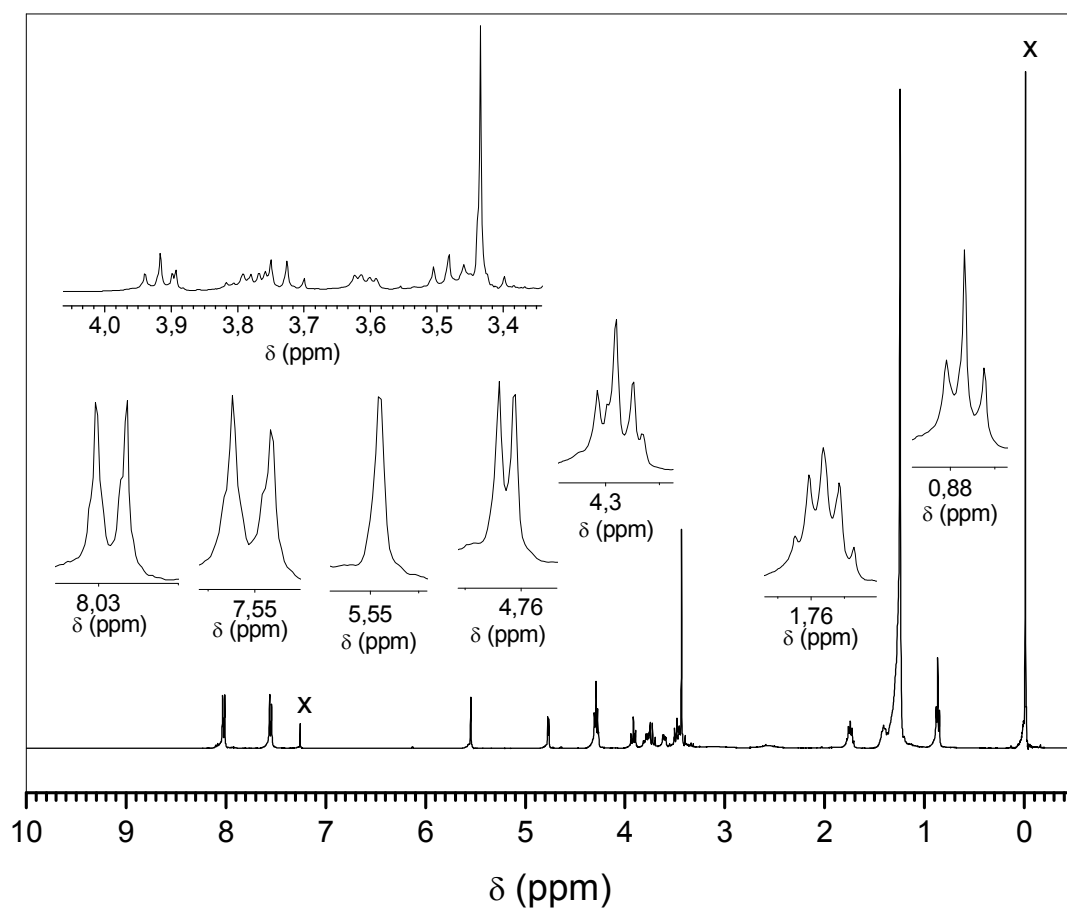
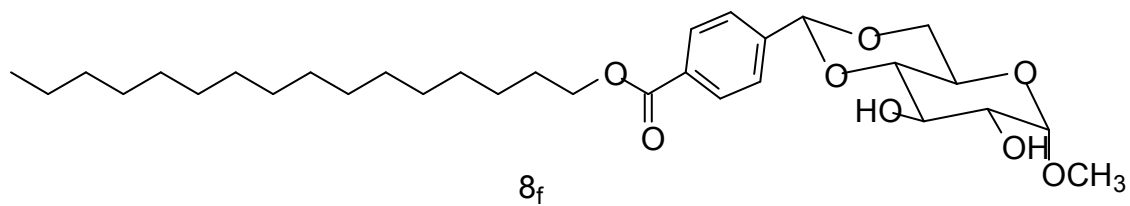
Apêndice 66: Curva de dessorção e espectro de massas do composto 8_f.



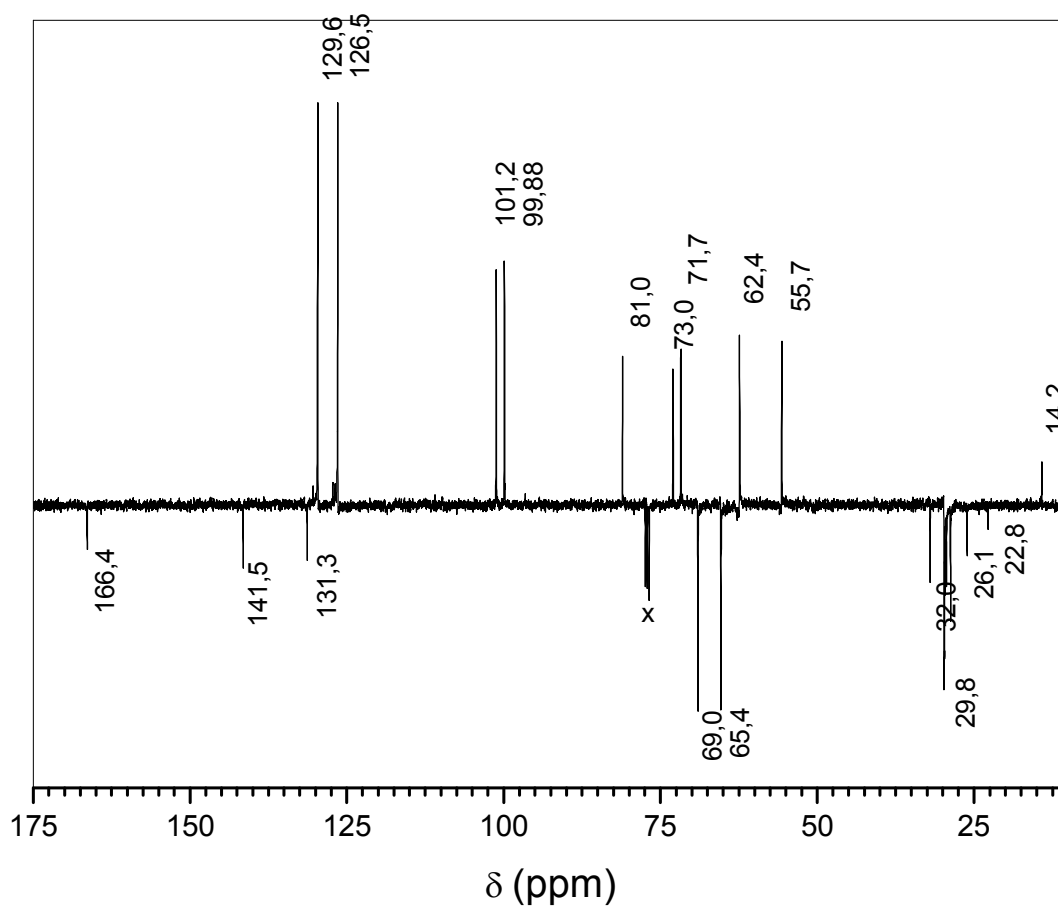
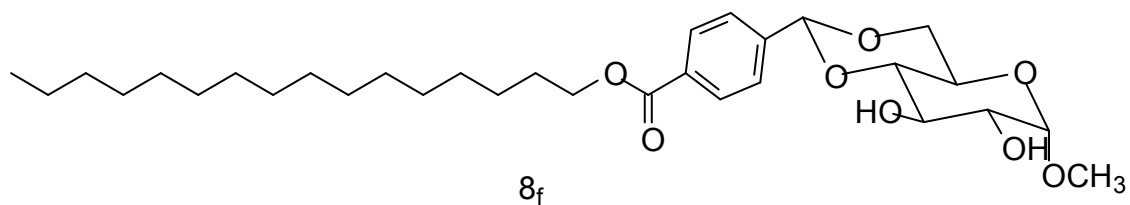
Apêndice 67: Espectro de infravermelho do composto 8_f (pastilha de KBr).



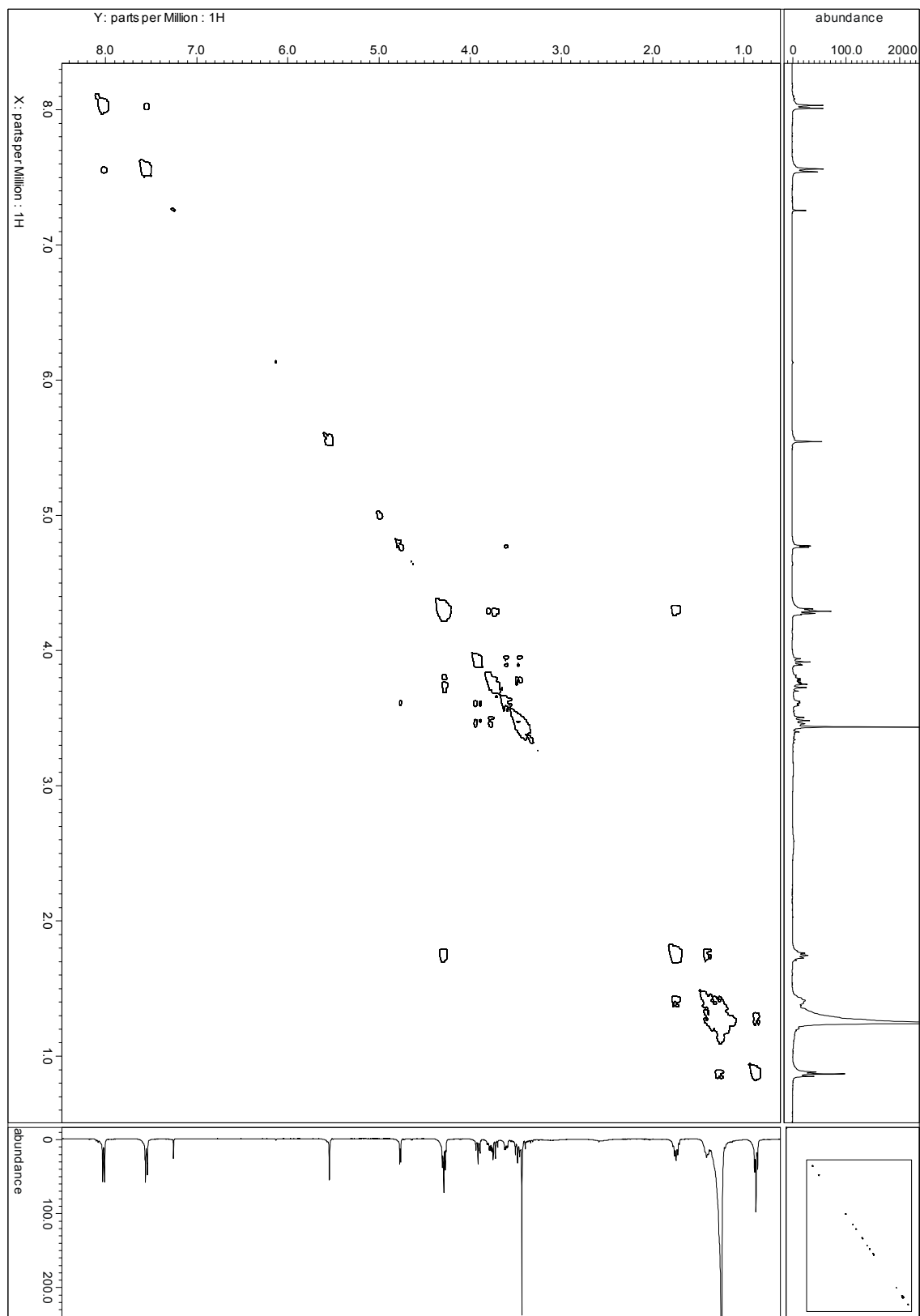
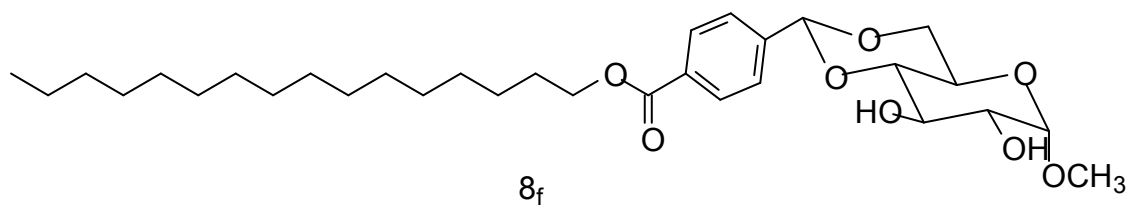
Apêndice 68: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8_f .



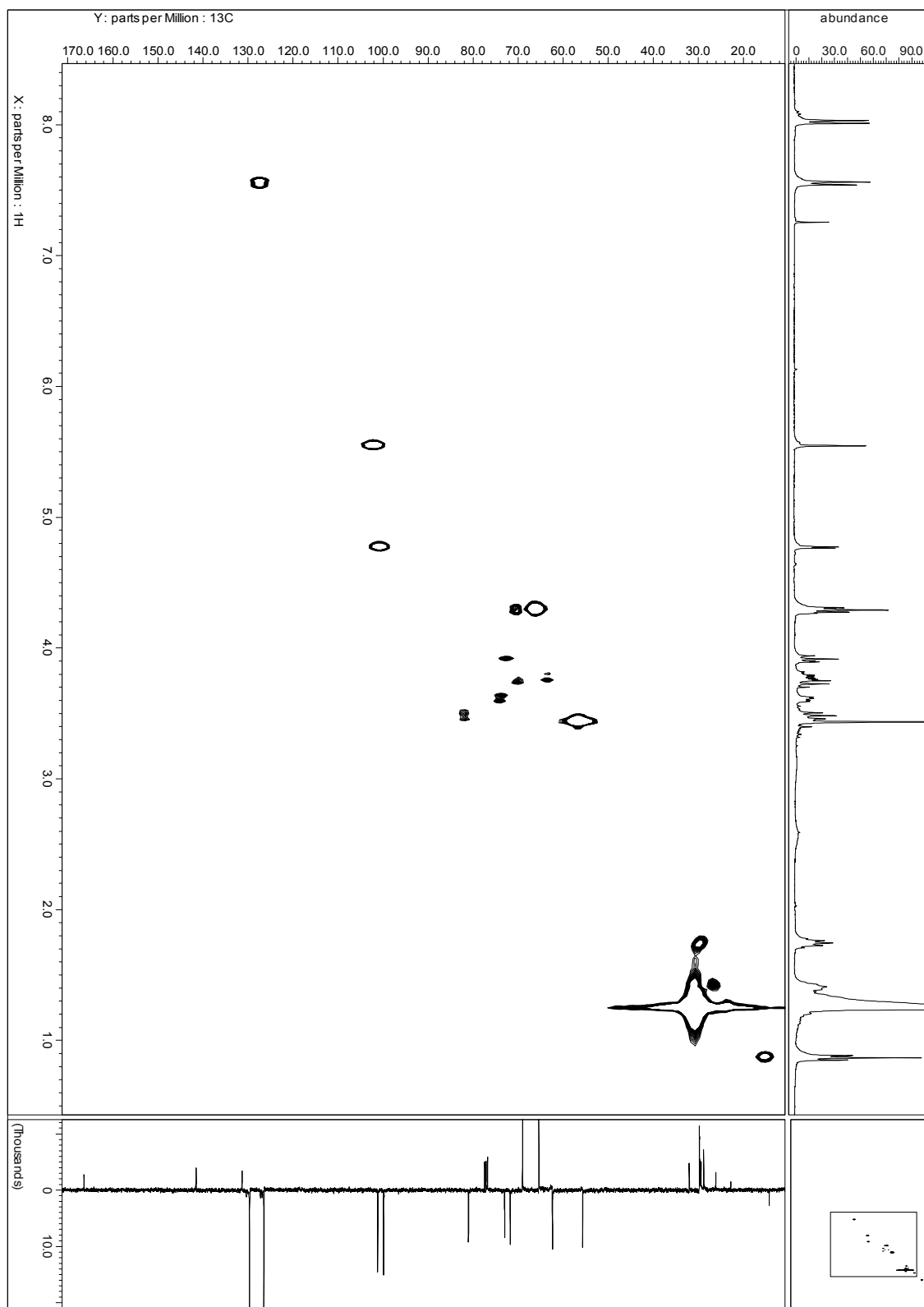
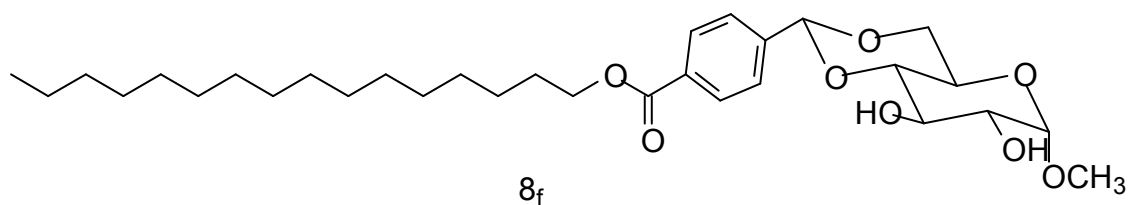
Apêndice 69: Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , PENDANT, 100 MHz) do composto δ_f .



Apêndice 70: Espectro de COSY (CDCl₃, 400 MHz) do composto 8_f.



Apêndice 71: Espectro de HMQC (CDCl_3 , ^1H -400 MHz, ^{13}C -100 MHz) do composto δ_f .



Apêndice 72: Espectro de HMBC (CDCl_3 , ^1H -400 MHz, ^{13}C -100 MHz) do composto 8_f .

