maria regina alcantara

a colesericidade em
cristais líquidos liotrópicos:
helicidade, ordenamento e
alojamento de novos indutores.

tese de doutoramento apresentada ao
instituto de química da universidade de são paulo

J. A. Vanin
orientador

são paulo

1988

Aos meus pais,
com todo amor.

AGRADECIMENTOS:

Quero expressar meus agradecimentos:

- Ao Atilio, orientador, mestre, colega e amigo, pela sua paciência, pela sua ajuda nas horas mais difíceis, pelos seus ensinamentos e principalmente pela sua confiança em mim. Após dez anos de convivência, qualquer palavra de agradecimento seria insuficiente, portanto só posso dizer: Muito Obrigado.

- A Vera, pela sua amizade, pela sua presença mesmo estando ausente, pelo ombro amigo nas horas difíceis, pelo seu entusiasmo nos momentos de alegria. Pela contribuição decisiva que você deixou neste grupo. Até hoje muitas de suas idéias ainda pairam sobre nossas discussões.

- Ao Oswaldo, por ter acreditado no trabalho do grupo. Pela sua presença ao meu lado, pela sua amizade, pelo seu carinho, pelo seu apoio, pelo seu entusiasmo. Pelas valiosas discussões, fornecendo idéias decisivas para algumas das conclusões obtidas nesta tese. Você não só reafirmou meu lado de pesquisadora, mas me fez acreditar um pouco mais no meu lado de professora.

- Ao Decio, pela sua presença, pelo seu apoio, pelas discussões, pelo seu incentivo. Por ter tornado este caminho mais alegre. Pela amizade e pelo carinho que tem para comigo.

quando das minhas incursões pela informática, pelo seu incentivo de modo geral.

- À Téca, que embora com pouco tempo de convivência soube demonstrar sua amizade com todo carinho.

- Ao Juvenal, ao Francisco e ao Jailton, por estarem sempre dispostos a me auxiliar. Pelo carinho que eles têm para comigo.

- Aos meus pais, por todo seu amor e paciência, pelos todos os sacrifícios, por todas as privações que passaram para que eu pudesse chegar até onde estou agora. Pelo apoio nas horas tristes, pelo entusiasmo nos momentos de vitória. Muito Obrigado.

- À minha irmã Ignez, pelo incentivo e carinho. Ao meu cunhado pelo carinho.

- Aos meus sobrinhos Carlos Eduardo, Waldemar e Cica. Que esta tese possa servir de incentivo durante o caminho que estão iniciando.

- À FAPESP e ao CNPq, pelo apoio financeiro sem o qual esta tese não existiria.

- À Ana e Terezinha, companheiras de equipe, pelas horas alegres de convivência, pelas discussões e pela amizade de cada uma.

- A Rita, sempre amiga, pelas palavras de incentivo e carinho.

- Ao Mario e ao Homero, por terem ajudado a formar este grupo. Em especial ao Homero por seu entusiasmo pelo grupo.

- Ao Fred, pelas discussões e pela sua amizade.

- Ao Henrique, por toda a sua paciência, pelos seus conselhos, pelas suas discussões e pela sua amizade.

- À Lia e ao Toninho, pelas discussões.

- Aos colegas Márcia, Paulo Sérgio, Yoshio, e Peter, pela amizade que cada um demonstrou. Pelas horas de descontração.

- Ao Prof. Sala, por todos os favores prestados, e principalmente pela sua amizade.

- Aos amigos do B-2T, Bete, Ivone, Tadeu, Morino, Ana Maria, Cecília, Denise e Sandra, pelos anos de alegria. Meus especiais agradecimentos ao Morino, pela sua ajuda

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS E CONTEÚDO DA TESE	3
I - CRISTAIS LÍQUIDOS	5
I.1 - Os Cristais Líquidos Termotrópicos	6
I.1.1 - Nemático	7
I.1.2 - Esmético	7
I.1.3 - Colestérico	8
I.1.4 - Fases azuis	12
I.1.5 - Mesofases discóticas	12
I.2 - Os Cristais Líquidos Liotrópicos	13
I.2.1 - Liomesofases Nemáticas	17
I.2.2 - Liomesofases Colestéricas	22
I.2.2.1 - Colestéricos Induzidos	22
I.2.2.2 - Colestéricos Intrínsecos	23
I.3 - 1988 - Cem Anos de Cristais Líquidos	24
II - TÉCNICAS UTILIZADAS	31
II.1 - A Ressonância Magnética Nuclear	31
II.1.1 - Considerações Gerais	33

II.1.2 - A RMN em Cristais Líquidos	35
II.1.2.1 - A RMN de Deutério - Aspectos Gerais ..	36
II.1.2.2 - O Desdobramento Quadrupolar de Césio-133	43
II.2 - Microscopia Óptica sob Luz Polarizada	44
II.2.1 - Conceitos Fundamentais	44
II.2.2 - Texturas em Cristais Líquidos Liotrópicos .	47
II.2.2.1 - Textura Nemática ou Schlieren	49
II.2.2.2 - Textura Homeotrópica ou Pseudo - Isotrópica	50
II.2.2.3 - Textura Chevron	50
II.2.2.4 - Textura Planar ou Focal - Cônica	51
II.2.3 - Dificuldades na Caracterização de Sistemas Colestéricos	53
III - PARTE EXPERIMENTAL	57
III.1 - Instrumentação	57
III.2 - Compostos Utilizados	59
III.2.1 - Preparação da diacetona - sorbose - d6 (DAS-d6)	61
III.2.2 - Preparação da diacetona - 2 - ceto - - gulonato de potássio - d6 (DGK-d6)	62

III.3 - Preparação e Composição das Liomesofases	63
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
IV.1 - Novos Indutores de Quiralidade	64
IV.2 - Determinação de Helicidade	69
IV.2.1 - Método da Cunha	70
IV.2.2 - Método de De Vries	71
IV.2.3 - Efeitos de Compensação	73
IV.2.4 - Helicidades Originadas por Diferentes Indutores	74
IV.3 - Efeito de Solubilização de Indutores de Quiralidade	81
IV.3.1 - Liomesofases de LK	81
IV.3.2 - Liomesofases de CDA	89
IV.4 - Não Equivalência de Grupos Metila Ligados a Carbono Pré-quiral e sua Distinção por RMN	97
IV.4.1 - RMN de Deutério do Indutor DGK-d6	98
IV.4.2 - RMN de Deutério do Indutor DAS-d6	101
IV.4.2.1 - Desbalanceamento Cs^+/Na^+	104
CONCLUSÕES	112
BIBLIOGRAFIA	115

APÊNDICE	126
RESUMO	152
ABSTRACT	154

INTRODUÇÃO.

O estudo de Cristais Líquidos Liotrópicos Colestéricos iniciou-se no IQUSP por volta do ano de 1980, em coincidência com aqueles executados nos principais centros de pesquisa neste ramo. Da etapa inicial foram produzidas duas teses, com seus respectivos artigos caracterizados por uma análise abrangente e exploratória da linha de pesquisa que se iniciava. Pôde-se notar que o campo era complexo e suas propriedades básicas estavam vinculadas a vários fatores que, naquela época, puderam ser de alguma forma avaliados.

Desde o início dos trabalhos uma indagação básica se apresentava:

- Como a informação de quiralidade é transmitida de uma micela a outra, originando o sistema colestérico ?

É evidente que esta pergunta propunha o esclarecimento das interações básicas que existem entre o indutor e/ou anfifílico quiral e as outras espécies presentes na mesofase e qual a sua real contribuição para a manutenção da superestrutura helicoidal.

Ao longo das investigações realizadas no decorrer do presente trabalho, mais uma vez se confirmou a certeza de estarmos lidando com sistemas complexos e de difícil entendimento.

A necessidade de obter novas informações a respeito dos sistemas colestéricos obrigou-nos a desenvolver novas liomesofases utilizando indutores capazes de se alojar diferentemente nos vários compartimentos da mesofase. Do mesmo modo, as técnicas utilizadas também tiveram de ser ampliadas e usufruídas de modo mais aprofundado. Neste sentido, foi necessário adaptar os métodos para determinação da helicidade, utilizados em termotrópicos, para sistemas liotrópicos. Na RMN, a utilização do contra - íon Cs^+ como probe forneceu informações relevantes para um maior entendimento dos sistemas onde esta espécie estava presente.

Esta tese relata apenas parte do progresso atingido ao longo de sua consecução. Concluída, podemos afirmar que resultados concretos foram obtidos, mas que, antes de responderem às indagações iniciais de qualquer pesquisador que trabalha neste ramo, abrem caminho a várias outras perguntas, que um dia deverão ser devidamente esclarecidas.

OBJETIVOS E CONTEÚDO DA TESE.

Dentro dos objetivos gerais propostos no presente trabalho, optou-se por trilhar as seguintes linhas de investigação:

a. Estudar a utilização de três novos indutores de quiralidade: SORBOSE, Diacetona-sorbose (DAS) e Diacetona - 2 - ceto - gulonato de potássio (DGK);

b. Fazer um levantamento das propriedades ópticas e magnéticas exibidas por mesofases a base de LK, SDS, CDA e em alguns casos CsDS, DeCK e NLSK, contendo estes indutores;

c. Determinar o sentido de enrolamento do arranjo colestérico originado em cada um destes sistemas;

d. Obter os perfis de ordem das cadeias do anfifílico perdeuterado em mesofases de LK e CDA, a partir da RMN de Deutério;

e. Estudar as interações do DAS e do DGK nos diferentes sistemas utilizando técnicas de RMN.

Através deste esquema, procuramos reunir informações sobre:

- a influência da natureza química do indutor sobre as propriedades ópticas e magnéticas da mesofase;
- a existência ou não de correlações entre a helicidade de uma mesofase e a configuração absoluta do indutor;
- o ordenamento intra-micelar;
- o alojamento dos diferentes indutores nos diversos sistemas liomesomórficos;
- a influência de variações na dupla camada elétrica sobre a formação do edifício helicoidal.

A presente tese está dividida em quatro capítulos:

No Capítulo I, procurou-se dar uma visão geral sobre os Cristais Líquidos.

No Capítulo II, apresentamos algumas informações a respeito das técnicas de RMN e Microscopia Óptica sob Luz Polarizada utilizada no desenvolvimento do presente trabalho.

No Capítulo III, mostramos a parte experimental, descrevendo os métodos de preparação empregados.

No Capítulo IV, apresentamos a parte de resultados e discussão de cada tema abordado, mostrando as dificuldades que cercam o esclarecimento de alguns pontos.

CAPÍTULO I.

CRISTAIS LÍQUIDOS.

Os cristais líquidos constituem uma classe de materiais na qual se encontram arranjos ordenados de partículas que, contudo, conservam propriedades características do estado líquido.

Estes arranjos ordenados - de longo alcance - podem se formar na fusão de substâncias orgânicas com geometria conveniente. O calor age no sentido de destruir o retículo cristalino molecular de maneira gradativa, originando sistemas que exibem ordenamentos intermediários até atingir o estado líquido. Neste caso, tem-se os chamados Cristais Líquidos Termotrópicos.

A ação de solvente, geralmente água, sobre um composto

de caráter anfifílico, isto é, que apresenta uma parte hidrofóbica ligada a um grupo polar hidrofílico, também dá origem a arranjos ordenados. Sistemas deste tipo pertencem à classe denominada de Liotrópicos.

I.1- OS CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.

Os Cristais Líquidos Termotrópicos foram observados pela primeira vez em 1888 por Frederick Reinitzer, um botânico austríaco, quando da fusão de benzoato de colesterila (REINITZER - 1888). Na mesma época, Otto Lehmann observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol (LEHMANN - 1889, 1890, 1890a) fundem, passando por um estado intermediário no qual o líquido é birrefringente.

Coube a Lehmann propor a designação CRISTAL LÍQUIDO (flüssige kristalle), que a sugeriu por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Todas as teses do grupo de Cristais Líquidos do IQUSP (SUZUKI - 1974, 1979; VANIN - 1974, 1985; PAOLI MONTEIRO - 1981; MELO - 1982; ALCANTARA - 1982) descrevem os tipos de mesoformas termotrópicas e as condições estruturais das moléculas necessárias para a exibição de suas propriedades líquido-cristalinas. Por isso, aqui faremos apenas um resumo.

Três tipos de Cristais Líquidos Termotrópicos podem ser observados, para os quais se mantêm as denominações propostas por

Friedel (FRIEDEL- 1922).

I.1.1- Nemático.

A mesofase nemática difere do líquido isotrópico por uma restrição orientacional. As moléculas tendem a dispor seu eixo mais alongado paralelamente a uma dada direção, isto é, têm ordem orientacional, porém não apresentam nenhuma ordem posicional (ZOCHER - 1933; ZOCHER & BIRNSTEIN - 1929; DeGENNES- 1974) (Fig. I.1).

I.1.2- Esmético.

Nos Cristais Líquidos Termotrópicos Esméticos, as moléculas estão dispostas em camadas, com seus eixos longos aproximadamente paralelos uns em relação aos outros, e suas extremidades aproximadamente alinhadas. As camadas podem deslizar sem muito impedimento sobre camadas vizinhas, e sua viscosidade é maior do que a constatada para sistemas nemáticos (Fig. I.2). De modo geral, podemos dizer que nos esméticos, as moléculas têm ordem orientacional e posicional. Desde os estudos de Sackmann e cols. (SACKMANN & DEMUS - 1973) e de De Vries (De VRIES & FISHEL- 1972) verificou-se que as moléculas no interior das camadas esméticas podem assumir diferentes arranjos. Atualmente, menciona-se a ocorrência de até doze estruturas esméticas. Elas

se distinguem entre si pela maneira de disposição das moléculas nas camadas.

1.1.3 - Colestérico.

São formados na fusão de determinados compostos quirais, ou pela adição de um soluto quiral à uma mesofase nemática (GIBSON - 1979; SACKMANN ET AL. - 1968; BAK & LABES - 1975). A designação "colestérico" se prende a que, no início dos estudos em cristais líquidos, significativo número de observações foi feito sobre derivados de colesterol. Nestas mesofases, as moléculas se dispõem com seus eixos longos moleculares paralelos entre si e contidos no plano da camada. A direção preferencial de ordem das moléculas sofre um giro quando se passa de uma camada para outra subsequente (FRIEDEL - 1922; De VRIES - 1951; CANO & CHATELAIN - 1960, 1961, 1964) (Fig.1.3).

Na linguagem corrente, é comum mencionar-se uma distribuição helicoidal de direções para descrever a mesoforma colestérica. A esta hélice se associa um passo, ou distância característica na qual se verifica a variação angular de 2π na direção preferencial de ordem.

O passo colestérico depende da temperatura, da ação de campos elétricos e magnéticos e da presença de impurezas (SAUPE-1968; BROWN- 1969; BROWN & CROOKER-1983).

Além dos três tipos mencionados anteriormente, as seguintes formas foram descritas mais recentemente:

FIGURA 1.1 - Nemático termotrópico

FIGURA I.2 - Esmético termotrópico.

FIGURA 1.3 - Colestérico termotrópico.

I.1.4 - Fases Azuis.

Em particular, para o caso de termotrópicos, é possível observar durante a fusão de alguns compostos mesogênicos, na transição entre o cristal líquido colestérico e o líquido isotrópico, uma faixa de temperatura muito estreita, na qual aparecem as chamadas "blue phases". Esta denominação foi estabelecida a partir de dados de microscopia óptica, onde se observa uma textura formada por placas, numa coloração azul (BRINKMAN & CLADIS - 1982; BROWN & CROOKS-1983). Sabe-se hoje que a estrutura destas fases envolve uma cela unitária composta de pequenas hélices arranjadas segundo um arranjo cúbico (SAUPE - 1969; HORNREICH & SHTRIKMANN - 1980; JOHNSON ET AL.- 1980; MEIBOOM & SAMMON - 1980; MARCUS, 1981). O aparecimento destas fases está restrito a regiões muito estreitas do diagrama de fase, sendo em geral mais facilmente observado durante o resfriamento do sistema.

I.1.5 - Mesofases Discóticas.

Até 1979, os sistemas termotrópicos conhecidos se originavam de moléculas de formas alongadas. Nesta época, S. Chandrasekhar e cols. (CHANDRASEKHAR ET AL.- 1979) descobriram a existência de arranjos líquido-cristalinos nos quais a forma das moléculas envolvidas é aproximadamente discoidal, como mostra a Fig. 1.4. Estas moléculas podem se dispor de modo tal que seus

eixos de simetria guardam um arranjo nemático, ou se empilham dando origem a colunas, que se dispõe lado a lado, dando origem a um esmético (TAKENAKA ET AL. - 1984) (Fig. 1.5). As texturas observadas ao microscópio polarizado podem ser vistas em Tinh et al., 1984.

De modo geral, o campo de estudo nestes dois últimos tipos de termotrópicos é relativamente recente, sendo margeado por algumas controvérsias e incertezas.

1.2 - OS CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.

Em 1950, Elliott & Ambrose observaram a formação de uma fase líquida birrefringente, quando da dissolução de poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Estudos mais detalhados destas fases foram desenvolvidos por Robinson (ROBINSON - 1956) o qual apontou as semelhanças entre a superestrutura molecular nas soluções concentradas de polipeptídeos e a estrutura encontrada em cristais líquidos colestéricos termotrópicos (ROBINSON-1966; ROBINSON & WARD-1957; ROBINSON, WARD & BEEVERS - 1958).

O PBLG é um polímero sintético, cujas moléculas apresentam, em solução, a estrutura helicoidal rígida (ELLIOTT & AMBROSE - 1950) mostrada na Fig. 1.6. Robinson propôs (ROBINSON-1956) que na mesoforma colestérica estas α -hélices se dispõem paralelamente entre si, dentro de um plano. Entre planos consecutivos, a direção preferencial de alinhamento sofre uma

FIGURA I.4 - Mesofases discóticas são originadas por moléculas como as de: a) benzenos hexa-substituídos; b) trifenílenos; c) truxenos.

FIGURA 1.5 - Arranjo estrutural em um esmético discótico.

FIGURA I.6 - α -hélice de PBLG.

rotação, dando origem à uma superestrutura helicoidal (Fig. I.7), a qual possui propriedades típicas colestéricas.

Estudos de raio-X de pequenos Ângulos (ROBINSON, WARD & BEEVERS - 1958) nestas fases, mostraram um arranjo hexagonal de polipeptídeos quando observadas numa seção perpendicular aos eixos das α -hélices. Este arranjo é levemente distorcido, devido à variação angular da direção preferencial de ordem entre os planos.

A exposição destas liomesofases de PBLG à campo magnético suficientemente forte leva a um desenrolamento da estrutura colestérica, formando uma estrutura macroscopicamente nemática, na qual o eixo óptico nemático se orienta paralelo ao campo.

I.2.1 - Liomesofases Nemáticas.

Outro tipo de Cristal Líquido Liotrópico é aquele formado por um composto de caráter anfifílico em água (VANIN - 1985; FORREST & REEVES - 1981).

Ao se aumentar a concentração, a partir de soluções diluídas de anfifílicos, as cadeias parafínicas tendem a se associar entre si, em virtude de sua baixa solubilidade em água. A uma determinada concentração, tipicamente 10^{-4} M (TANFORD - 1973; SHAW - 1975), conhecida como concentração micelar crítica (cmc), os agregados iônicos formam entidades esféricas, estáveis na faixa de milissegundos, denominadas micelas, onde as cadeias não polares ocupam o interior desta estrutura, e os grupos

FIGURA 1.7 - Arranjo colestérico proposto para mesofases de PBLG.

iônicos ou polares sua superfície, interagindo diretamente com o solvente (TANFORD-1973; FENDLER & FENDLER - 1975). O aumento da concentração de anfifílico conduz à deformações na micela isotrópica conduzindo ao aparecimento de micelas anisométricas. Em concentrações mais elevadas, esta anisotropia é transferida ao meio, conferindo a este propriedades peculiares, com o surgimento de uma direção singular de ordem orientacional (diretor).

Trabalhos de RMN mostraram a existência de dois tipos de mesofase nemática, que possuíam propriedades magnéticas diversas (FORREST & REEVES - 1981; PAOLI MONTEIRO - 1981; RADLEY, REEVES & TRACEY - 1976). Pôde-se então, propor uma classificação baseada na maneira pela qual estas micelas se orientavam espontaneamente na presença de um campo magnético (RADLEY, REEVES & TRACEY - 1976). Convencionou-se chamar de mesofase nemática do Tipo I as fases cujos diretores micelares, ou eixo de simetria, se alinham paralelamente ao campo magnético; por outro lado, chamou-se nemático do Tipo II aqueles sistemas cujo diretor se orienta perpendicularmente ao campo. Estas características de orientação são reflexo da anisotropia de susceptibilidade magnética, $\Delta\chi = \chi_{par} - \chi_{per}$, onde χ_{par} e χ_{per} são as componentes paralela e perpendicular ao eixo da cadeia hidrocarbônica. No Tipo I, $\Delta\chi > 0$ e no Tipo II, $\Delta\chi < 0$.

As estruturas básicas inicialmente propostas para os sistemas líquido-cristalinos eram micelas em forma de disco (N_D) (TAVARES - 1978; AMARAL ET AL. - 1979; CHARVOLIN, LEVELUT & SAMULSKI - 1979; CHARVOLIN, HENDRIKX - 1980) e micelas em forma de cilindros (N_C) (FUJIWARA ET AL. - 1979; FUJIWARA & REEVES - 1980;

FIGUEIREDO NETO & AMARAL - 1981; FIGUEIREDO NETO - 1981), a semelhança dos arranjos obtidos por Luzzati para sistemas binários (LUZZATI, MUSTACCHI & SKOULIOS - 1957, 1958; LUZZATI, MUSTACCHI, SKOULIOS & HUSSON - 1960, 1960a, 1961).

Enquanto estas observações eram realizadas, Charvolin e cols. (CHARVOLIN, LEVELUT & SAMULSKI - 1979; HENDRIKX & CHARVOLIN - 1981) também investigaram estas liomesofases desenvolvendo uma nomenclatura alternativa: Nemáticos Discóticos (em disco), N_D , e Calamíticos (em cilindros), N_C . Os dados por eles obtido trouxeram uma polêmica acerca do tamanho e geometria da unidade anisotrópica. Eles admitiram que, no estado líquido-cristalino, as micelas teriam a forma de elipsóides oblatos (próximos a discos, Fig. I.8) ou prolatos (próximos a cilindros, Fig. I.9).

Estes elipsóides são propostos com dimensões de algumas dezenas de angstrons, ao contrário dos discos e cilindros, cujas maiores dimensões foram admitidas na faixa de centenas de angstrons.

Experiências mais recentes mostram a possibilidade de existência de micelas biaxiais (YU & SAUPE-1980; BOONBRAHAM & SAUPE-1984). Estas micelas seriam essencialmente as mesmas tanto nas regiões de comportamento magnético tipo I quanto nas regiões de propriedades magnéticas do tipo II. O único fator que deveria mudar é o eixo de degenerescência do sistema, ou em outras palavras, o eixo no qual ocorrem rotações livres das unidades micelares (FIGUEIREDO NETO - 1988). A micela biaxial permite a aplicação das teorias consagradas de transição de fase quando se estuda a passagem $N_C \leftrightarrow N_D$ por ação de temperatura.

FIGURA 1.8 - Conceção das micelas liomesomórficas como elipsóides oblatos.

FIGURA 1.9 - Conceção das micelas liomesomórficas como elipsóides prolatos.

1.2.2 - Liomesofases Colestéricas.

O arranjo estrutural proposto para as liomesofases colestéricas é semelhante àquele já descrito para termotrópicos. Nesta classe, as micelas estariam dispostas com seus diretores micelares em planos, segundo um arranjo nemático. De um plano a outro as direções de ordem são torcionadas dando origem a um arranjo helicoidal (FRIEDEL- 1922). Esta hélice também pode se orientar espontaneamente no campo magnético, porém pode-se notar que dependendo da intensidade do campo e do ângulo de alinhamento deste com o eixo da hélice pode ocorrer o desenrolamento da superestrutura helicoidal.

1.2.2.1 - Colestéricos Induzidos.

A idéia de induzir a formação de um sistema colestérico, por adição de compostos quirais a sistemas nemáticos, já se encontra relatada por FRIEDEL-1922, para termotrópicos. Porém, para liotrópicos, somente em 1975 Diehl & Tracey obtiveram o primeiro colestérico induzido, quando adicionaram 2-decilsulfato de sódio à uma liomesofase de decilsulfato de sódio. Sistemas colestéricos obtidos pela adição de colesterol, ácido tartárico ou sulfato de brucina foram, em seguida, investigados por Saupe e cols. (RADLEY & SAUPE - 1978). Estes autores mostraram que estas mesofases apresentaram, ao microscópio polarizado, texturas semelhantes às observadas para o PBLG, depois que as amostras

estiveram submetidas ao campo magnético.

Verificou-se que, em geral, quando se inclui um soluto quiral a uma mesofase tipo II, ou N_D^- , se obtém uma mesofase colestérica também do tipo II ou N_{Ch}^- , enquanto que uma mesofase tipo I colestérica, ou N_{Ch}^+ , é formada quando o soluto quiral é adicionado a uma fase tipo I, ou N_C^+ (ALCANTARA ET AL.-1983, 1983a, 1983b, 1983c, 1984, 1984a). O sinal positivo ou negativo em super-escrito, indica o sinal da anisotropia de susceptibilidade magnética.

De modo geral, a indução de colesericidade nestes sistemas pode ser feita tanto através da adição de solutos quirais hidrofílicos, isto é, que se alojam fora da micela, quanto pela adição de solutos hidrofóbicos, isto é, aqueles que se alojam predominantemente dentro da estrutura micelar.

1.2.2.2 - Colestéricos Intrínsecos.

A partir de 1980 passou-se a desenvolver o estudo de novos sistemas liomesomórficos colestéricos nos quais o próprio anfifílico constituinte da micela é quiral (ACIMIS & REEVES-1980). O nome de Colestéricos Intrínsecos foi atribuído a estes sistemas uma vez que neles, as micelas eram intrinsecamente quirais.

Vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se estes sistemas (ALCANTARA ET AL. - 1983, 1983a, 1984, 1984a). De

maneira geral, podemos dizer que as propriedades colestéricas obtidas para estas fases são muito semelhantes às aquelas estudadas nos sistemas induzidos. Por outro lado, a variabilidade química, obtida através da síntese de novos anfifílicos quirais, na liomesofase colestérica resultante abre um campo de estudo voltado principalmente ao conhecimento das interações físico-químicas intermicelares.

I.3 - 1988 - CEM ANOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS.

Qualquer revisão no campo de Cristais Líquidos, deverá mencionar a disputa travada por Reinitzer e Lehmann quando da descoberta desta classe de materiais, no sentido de afirmar prioridades. Contudo, as observações na fusão do benzoato de colesterila e a constatação da birrefringência ao microscópio polarizado realizadas ao final do século XIX, parecem não ter impressionado suficientemente a comunidade científica da época.

Friedel, em seu trabalho clássico de 1922, foi o primeiro pesquisador a sistematizar os conhecimentos de Cristais Líquidos, gerando a base de toda a nomenclatura ainda utilizada. Friedel observou atentamente muitos sistemas mesomórficos ao microscópio polarizado, classificando-os através das texturas e relatando suas propriedades.

Em 1933, a Faraday Society promoveu uma discussão que tinha como tema as atividades desenvolvidas durante as três primeiras décadas de estudo em Cristais Líquidos. Pode-se

observar que nomes expressivos como Bernal, Lawrence e Zocher tiveram suas atividades no campo registradas durante esta reunião. Verifica-se ainda que até então os Cristais Líquidos Liotrópicos eram quase que totalmente ignorados.

Após a grande discussão de 1933 o tema Cristal Líquido entrou em uma fase de pouca atividade. O desenvolvimento de novas técnicas experimentais e de novos materiais seriam necessários para promover mais um avanço. Neste período, devem ser ressaltados os trabalhos de McBain (McBAIN ET AL. - 1939, 1940, 1943, 1948), esclarecendo muitos diagramas de fases de sistemas binários e alguns ternários baseados em anifílico e água.

O desenvolvimento da RMN (BLOCH ET AL. - 1946) forneceu uma técnica espectroscópica que viria revigorar o campo. Já em 1953 Spence, Moses e Jain observaram o espectro de RMN de próton do p-azoxi-anisol (PAA) no estado mesomórfico, observando os acoplamentos diretos. Os resultados obtidos nesta linha chamaram atenção de alguns especialistas do ramo mas, de modo geral, pouco repercutiu na comunidade científica da época.

Ao se iniciar a década de 60, o problema central entre os especialistas de RMN era o de orientar moléculas sem restringir sua mobilidade no meio líquido. A utilização de meios líquido-cristalinos como matrizes de orientação se afigurou como uma possibilidade de obter bons resultados. O sucesso da RMN em Cristais Líquidos desencadeou muitos progressos não só no entendimento mas também no preparo e manuseio de mesofases.

Em 1962, Saupe & Englert puderam observar pela primeira vez o espectro de próton do benzeno orientado em Cristal

Líquido. Dos acoplamentos dipolares diretos puderam calcular as distâncias internucleares. A partir deste ponto, muito trabalho foi dedicado à investigação da estrutura de moléculas soluto (DIEHL & KHETRAPAL - 1969). Deve-se enfatizar que isto se tornou possível graças ao trabalho de Saupe, fundamental no desenvolvimento da teoria de matriz de ordem em Cristal Líquido, indispensável para o completo tratamento destes espectros.

Ainda durante esta época podemos destacar os trabalhos de Luzzati e cols. (LUZZATI, MUSTACCHI & SKOULIOS - 1957, 1958; LUZZATI, MUSTACCHI, SKOULIOS & HUSSON-1960, 1960a, 1961) que com exaustivos estudos de raios-X puderam estabelecer a estrutura das fases liotrópicas infinitas, formadas por sistemas binários.

O grande passo na investigação de Liotrópicos foi dado por Flautt & Lawson (LAWSON & FLAUTT - 1967), quando observaram, por RMN de próton, a linha larga constituinte de uma mesofase quaternária de decilsulfato de sódio.

Foi também nesta época que se iniciou a investigação dos Cristais Líquidos no IQUSP, quando o Prof. Simão Mathias, convidou o Prof. Leonard W. Reeves da Universidade de Waterloo, no Canadá, a desenvolver um campo de pesquisas dentro de linhas da físico-química moderna.

Pode-se afirmar que o começo da investigação em Liotrópicos se deu voltado para o estudo de estrutura de moléculas e íons dissolvidos em meios liomesomórficos (KHETRAPAL ET AL. - 1975). A partir de 1970 a micela liotrópica passou a ser um dos principais alvos de estudo dentro deste campo, sendo mais utilizada a técnica de RMN, em especial a de deutério em sua

investigação. Devemos destacar inicialmente os trabalhos de L.W. Reeves (REEVES, FUJIWARA & SUZUKI-1976; FORREST & REEVES - 1981) e Charvolin (CHARVOLIN & MELY - 1976; CHARVOLIN - 1984) nesta área. Grande parte dos conhecimentos sobre as técnicas de análise de Perfil de Ordem de cadeias perdeuteradas foram obtidos durante esta época, sendo muito utilizadas pelos grupos liderados por Seelig (SEELIG - 1977, 1978; SEELIG & SEELIG-1980) e Ian Smith (SMITH - 1983; SMITH & JARREL - 1983), com o objetivo específico de estudar a estrutura de membranas biológicas.

Em 1975, Diehl & Tracey obtiveram pela primeira vez um colestérico liotrópico induzido, porém, a maior ênfase do trabalho não foi para as propriedades colestéricas deste sistema e sim para a distinção dos isômeros ópticos de um soluto racêmico, por RMN.

Foi somente em 1978 que Radley & Saupe publicaram estudos sistemáticos de coestericidade induzida em Cristais Líquidos Liotrópicos. Era praticamente o início das atividades de A. Saupe na investigação de Liotrópicos. Reafirmando sua valiosa contribuição no campo de Cristais Líquidos, já conhecida em termotrópicos, o grupo encabeçado por ele viria a se tornar um dos mais ativos também dentro dos sistemas Liotrópicos.

A partir de 1979, a busca de um maior entendimento sobre as micelas liotrópicas iniciaria uma discussão que se prolonga até hoje. Qual a forma da micela? Basicamente, este assunto passaria a ser objetivo de estudos por dois grupos: o de Charvolin na França e o de Amaral no Brasil. Os resultados obtidos naquela época foram muito importantes para o desenvolvimento posterior.

O ano de 1980 deve ser considerado um ponto de referência dentro do campo de colestéricos. Ele abriu caminho para o desenvolvimento dos chamados Colestéricos Intrínsecos. Sem dúvida, a utilização de anfifílicos quirais como precursores de liomesofases colestéricas traria uma ampliação no número de sistemas até então conhecidos assim como nas anomalias possíveis dentro das propriedades colestéricas esperadas.

Após os primeiros anos, o campo de Colestéricos viria a se revelar simples nas suas propriedades padrões, porém extremamente complexo no tocante a um maior entendimento das interações fundamentais que dirigem o arranjo helicoidal, sendo rapidamente substituído por assuntos de maior impacto dentro do campo. De qualquer modo, pode-se observar ainda que poucos grupos, distribuídos por diversos países, ainda têm como linhas de pesquisa os Cristais Líquidos Colestéricos.

Por outro lado, dentro dos chamados sistemas nemáticos, a busca do maior entendimento sobre as transições de fase nos sistemas mesomórficos e a procura da confirmação da existência de micelas biaxiais nestes sistemas têm dirigido as linhas básicas das pesquisas, florescentes na atualidade.

Olhando-se o desenvolvimento do campo de Cristais Líquidos desde sua descoberta em 1888 até os dias atuais, alguns fatos devem ser ressaltados.

As propriedades eletro - ópticas características dos sistemas termotrópicos, foram fator decisivo para o seu grande desenvolvimento. Atualmente, a sua larga utilização em

mostradores de relógios, calculadoras, jogos eletrônicos, telas de televisão e computadores, denota um grau de importância e aplicabilidade, que ainda não foi atingido pelos liotrópicos.

Por outro lado, é interessante notar que os mesmos grupos que iniciaram o campo de Liotrópicos, ainda são basicamente os únicos que trabalham neste assunto. Pode-se mencionar a existência de alguns recentes grupos, porém, as grandes linhas ainda são mantidas pelos mesmos pesquisadores. Talvez isto mostre o pouco impacto para a comunidade científica destas linhas, à semelhança do que aconteceu no começo de termotrópicos.

Outro ponto interessante é o de que na década de 70, os trabalhos de Liotrópicos eram desenvolvidos em laboratórios químicos (solutos dissolvidos em cristais líquidos) e os resultados publicados em revistas químicas. A partir de 1980, o campo de Cristais Líquidos passou a ser tratado, de modo crescente, em publicações tradicionais de Física, mostrando um maior interesse dos físicos pelo assunto. Mais interessante ainda é notar que conhecimentos físico-químicos a respeito das interações intra e intermicelares, capacidade de solubilização de substâncias, efeitos catalíticos destes sistemas, em especial daqueles colestéricos, ainda são muito incipientes, não justificando, absolutamente, o abandono do campo pelos químicos.

Os Cristais Líquidos podem ser incluídos na classe de Novos Materiais. Através de suas propriedades ópticas inusuais foi possível preparar mostradores que substituíram os pesados e volumosos cinescópios e tubos de raios catódicos. As fronteiras atuais enfatizam o estudo da variedade polimérica, que tem

permitido preparar plásticos (p.ex. poliamidas) de alta resistência, cujo emprego industrial ensejará soluções originais em aplicações cotidianas.

Nascidos das investigações de um botânico, os Cristais Líquidos são tema de atualidade para físicos, matemáticos, biólogos, químicos e tecnólogos. Enfeixam todas as características típicas de uma sociedade "high-tech" e, essencialmente, pós-moderna, como o rompimento de hierarquias pré-estabelecidas e o desenvolvimento das interações multidisciplinares.

CAPÍTULO II.

TÉCNICAS UTILIZADAS.

II.1 - A RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

A um núcleo de spin $I \neq 0$, podemos associar um Momento Angular $|\vec{L}| = \hbar [I(I+1)]^{1/2}$ e um Momento Magnético $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L}$ (γ = razão magnetogírica) (POPLE, SCHNEIDER & BERNSTEIN - 1959).

Quando este núcleo é submetido a ação de um campo magnético estacionário B , a energia de interação será dada pela expressão clássica:

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Escolhendo convenientemente um sistemas de coordenadas cartesianas com B $\equiv$ eixo z, chega-se a:

$$E = - \mu_z \cdot B$$

Uma vez que $\mu_z = \gamma L_z = \gamma \hbar m$, teremos:

$$E = - \gamma \hbar m B$$

Como existem (2I+1) valores de m, a aplicação de um campo B dá origem a (2I+1) níveis de energia, cuja separação (separação Zeeman) será dada por:

$$\Delta E = \gamma \hbar B$$

Se fornecermos energia ao sistema, na forma de radiação eletromagnética de frequência ν , poderemos induzir transições entre estes níveis, as quais, nos experimentos convencionais, obedecerão à regra de seleção $\Delta m = \pm 1$. Esta energia é fornecida sob a forma de uma rádiofrequência $h\nu$.

Desta forma, quando $\Delta E = h\nu$ teremos:

$$h\nu = \gamma \hbar B$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} B$$

Esta é a chamada condição de ressonância, isto é, aquela necessária para que um núcleo dotado de momento magnético

absorva energia de uma radiação eletromagnética. A distribuição populacional entre os níveis em uma amostra em campo B, contendo diversos núcleos de spin I, segue a de Boltzmann.

Esta condição de ressonância é válida apenas para núcleos isolados, isto é, sem eletrosfera. A existência de interações magnéticas da vizinhança química com os núcleos, gera a necessidade de uma correção:

$$\nu = \gamma B_0 (1 - \sigma)$$

onde:

σ = constante de blindagem que varia com as vizinhanças eletrônicas do núcleo.

B_0 = campo magnético aplicado pelo imã.

II.1.1 - Considerações Gerais.

Como técnica, a RMN permite o acesso a cinco parâmetros diferentes, todos de grande potencialidade na investigação de núcleos magneticamente ativos.

- (i) Deslocamento Químico (δ): é a variação da frequência de ressonância do sistema nuclear devido à mudança na constante de blindagem. Pode haver contribuições paramagnéticas e diamagnéticas, além de, em solução, haver

uma dependência do solvente (ABRAHAM & LOFTUS - 1980);

- (ii) Acoplamento Spin-Spin Indireto (J_{ij}): é uma interação internuclear através dos spins eletrônicos da ligação química entre os átomos que acoplam (RAMSEY & PURCELL - 1952; SLICHTER - 1963);
- (iii) Acoplamento Spin-Spin Direto (D_{ij}): é uma interação direta entre momentos dipolares de núcleos vizinhos. Este acoplamento só é observado em sistemas anisotrópicos (sólidos e cristais líquidos), onde os núcleos guardem posições definidas entre si e em relação ao campo magnético (SLICHTER - 1963; BUCKINGHAM & BURNELL - 1967);
- (iv) Desdobramento Quadrupolar ($\Delta\nu_Q$): este parâmetro só é observado para núcleos com $I \geq 1$. Sua origem está ligada a uma distribuição assimétrica de carga nuclear, que determina o surgimento de um momento quadrupolar nuclear, capaz de interagir com os gradientes de campos elétricos das ligações químicas;
- (v) Tempos de Relaxação (T_1 e T_2): são medidas do tempo de vida dos estados de energia mais altos, que se tornam populados após excitação da amostra colocada no campo magnético. Em outras palavras, o tempo de retorno ao estado de equilíbrio, perturbado pela aplicação da rádiofrequência de ressonância (CORIO - 1966).

Qualquer núcleo dotado de spin é passível de experimentos de RMN, desde que se tenha um espectrômetro capaz de gerar radiofrequências em uma faixa ampla e de executar grandes varreduras, no mínimo de uma dezena de kHz. O nuclídeo próton é o de maior sensibilidade à detecção por esta técnica. A sensibilidade do deutério é $9,65 \times 10^{-3}$ a do próton, a do sódio-23 é $9,25 \times 10^{-2}$, a do carbono-13 é $1,59 \times 10^{-2}$ e a do césio-133 é $4,74 \times 10^{-2}$. Uma vez que alguns deles têm baixa abundância natural, tornam-se necessárias acumulações prolongadas de espectros, o que não vem a ser problema com os modernos equipamentos, dotados de campos de alta intensidade e estabilidade. O trabalho com amostras isotopicamente enriquecidas também é uma alternativa que, embora cara, é muitas vezes utilizada.

II.1.2 - A RMN em Cristais Líquidos.

No transcorrer das investigações sobre cristais líquidos no IQUSP, as primeiras basearam-se exclusivamente na RMN de próton (VANIN - 1974; SUZUKI - 1974), embora se tenha feito uso de espécies enriquecidas em nitrogênio-15 ou observado picos satélites originados de núcleos de estanho-117, estanho-119, mercúrio-199 e chumbo-207. As contribuições anisotrópicas aos espectros foram consideradas e analisadas dentro de técnicas e conceituações modernas (REEVES ET AL. - 1973, 1974; REEVES, SUZUKI & VANIN - 1976).

Posteriormente, deutério foi incluído (SUZUKI - 1979; PAOLI MONTEIRO ET AL. - 1983) e as limitações do uso do

carbono-13 em cristais líquidos foram avaliadas (PAOLI MONTEIRO - 1981).

Nos últimos anos, a RMN de deutério tem sido ferramenta indispensável para as investigações em liomesofases colestéricas, sendo algumas vezes, complementada pelas observações dos nuclídeos sódio-23 e cézio-133 (MELO - 1982; ALCANTARA - 1982; trabalhos daí decorrentes).

Convém chamarmos atenção ao fato de que a RMN de deutério não se limita às aplicações em Cristais Líquidos. Ela vem sendo muito utilizada no estudo da dinâmica de lipídeos em membranas naturais. Os primeiros estudos remontam a OLDFIELD ET AL. - 1972, sobre células de Acholeplasma laidlawii, estendidos posteriormente por STOCKTON ET AL. - 1977, para a inclusão de ácido palmítico deuterado seletivamente. Estas aplicações bioquímicas são muito importantes e várias revisões estão disponíveis na literatura (SEELIG & SEELIG - 1980; SMITH & JARREL - 1983; BROWNING - 1981).

II.1.2.1 - A RMN de Deutério - Aspectos Gerais.

A RMN de Deutério em meios orientados, como aqueles proporcionados por cristais líquidos e membranas, difere da RMN de próton e de carbono-13 por vários detalhes (SEELIG - 1977):

- (i) Os sinais observados provém de espécies marcadas, obtidas por alguma síntese conveniente;

- (ii) Os espectros são simples, restringindo-se a algumas linhas, de atribuição inequívoca;
- (iii) Os acoplamentos dipolares diretos são, em geral, pequenos;
- (iv) É possível detectar facilmente movimentações anisotrópicas.

Momentos dipolares magnéticos interagem com campos magnéticos, enquanto momentos quadrupolares elétricos interagem com gradientes de campos elétricos. As variações detectadas experimentalmente nos valores dos gradientes efetivos de campos internos, se constituem em valiosa fonte de informação sobre o meio no qual o núcleo observado se encontra (COHEN & REIFF - 1957).

O Hamiltoniano que descreve a interação de um núcleo de $I \geq 1$ com B_0 , terá duas contribuições (SLICHTER - 1963):

$$\hat{H} = \hat{H}_m + \hat{H}_q$$

onde:

$\hat{H}_m$ = Hamiltoniano magnético, que descreve a interação do momento magnético nuclear com o campo magnético.

$\hat{H}_q$ = Hamiltoniano quadrupolar que está relacionado à interação eletrostática entre o momento quadrupolar do

núcleo e o gradiente de campo elétrico da ligação química.

O Hamiltoniano $\hat{H}$, para um único núcleo é dado por (BUCKINGHAM & McLAUCHLAN - 1967; EMSLEY & LINDON - 1975):

$$\hat{H} = - \gamma \hbar B_0 I_{z_i} + \frac{e^2 Q_i q_i}{4 I_i (2 I_i - 1) \hbar} \left[\frac{3}{2} I_{z_i}^2 - I_i (I_i + 1) \right] \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta' - 1 \rangle$$

onde:

eQ_i = momento quadrupolar nuclear;

eq_i = gradiente de campo elétrico ao longo do eixo principal;

e = carga elementar;

θ' = Ângulo entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico e B_0 ;

I_i = momento angular de spin nuclear;

I_{z_i} = componente do momento angular de spin do núcleo i na direção do campo magnético aplicado.

A partir deste Hamiltoniano é possível calcular, utilizando-se a teoria de perturbação de primeira ordem, os

níveis de energia (E_m) associados à interação do núcleo com o campo magnético B (BUCKINGHAM & McLAUCHLAN - 1967):

$$E_m = - \gamma \hbar B m + \left[\frac{3}{4} \frac{e^2 Q_i q_i}{I_i (2I_i - 1) \hbar} \left(m^2 - \frac{I_i (I_i + 1)}{3} \right) \right] \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta' - 1 \rangle$$

onde:

m = número quântico de spin.

Este tratamento é válido apenas para a chamada aproximação de campo alto, onde a energia de interação quadrupolar é pequena, quando comparada à energia de interação Zeeman (COHEN & REIFF - 1957).

Em sistemas isotrópicos o parâmetro θ' assume, indiferentemente, qualquer valor; conseqüentemente, nestes casos o termo quadrupolar é zerado, fazendo com que as duas transições possíveis sejam coincidentes, observando-se apenas um sinal no espectro resultante.

Em meios anisotrópicos, os níveis de energia Zeeman sofrem perturbações devidas à interação quadrupolar (Fig. II.1).

Em particular para o caso de núcleos de $I=1$, se chamarmos:

$$V_Q = \frac{3}{2} \frac{e^2 Q_i q_i}{\hbar} \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta' - 1 \rangle$$

FIGURA II.1 - Diagrama de níveis de energia de um núcleo de $I=1$.

os níveis de energia serão:

$$E_m = -m \hbar \gamma B_0 + \nu_Q' \left[\frac{1}{2} m^2 - \frac{1}{3} \right]$$

e as transições de spin são dadas (em frequência) por:

$$\Delta E = -\hbar \gamma B_0 + \nu_Q' \left(m - \frac{1}{2} \right)$$

As duas transições são não coincidentes, e darão origem a um dublete de frequências:

$$\nu_1 = -\gamma B_0 - \frac{1}{2} \nu_Q'$$

$$\nu_2 = -\gamma B_0 + \frac{1}{2} \nu_Q'$$

A diferença de frequências entre os sinais do dublete dá diretamente o desdobramento quadrupolar de deutério:

$$\Delta \nu_D = \nu_Q' = -\frac{3}{2} \frac{e Q_i q_i}{h} - \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta' - 1 \rangle$$

Para ligações químicas envolvendo núcleos de Deutério, a direção do gradiente de campo elétrico é coincidente com a ligação química; portanto, θ' será o ângulo entre o eixo internuclear e o campo magnético, medindo assim, diretamente o grau de ordem deste eixo núcleo-deutério em relação à B_0 .

Expressando-se θ' em termos de dois ângulos: θ (ângulo entre a ligação química e o diretor da mesofase, γ) e $\mathcal{N}$ (ângulo entre γ e B_0) (RADLEY, REEVES & TRACEY - 1976; SEELIG - 1977; LUCKHURST - 1975), temos:

$$\Delta \nu_D = -\frac{3}{2} \frac{e Q_i q_i}{h} S_{22} - \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \mathcal{N} - 1 \rangle$$

onde:

$$S_{22} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

S_{22} é o grau de ordem do eixo z de um sistema de referência colocado com este eixo coincidente com a direção da ligação química, supondo-se simetria cilíndrica em torno desta.

Baseados na variação angular do desdobramento quadrupolar foram desenvolvidos métodos de identificação do comportamento magnético de uma mesofase, como descrito no trabalho de PAOLI MONTEIRO - 1981.

II.1.2.2 - O Desdobramento Quadrupolar de Césio-133.

Para o desdobramento quadrupolar de césio-133, valem as mesmas expressões expostas para o caso de deutério, considerando entretanto que agora $I = 7/2$.

Neste caso, os níveis de energia podem ser calculados através de:

$$E_m = - \frac{\hbar}{2} B_m + \frac{\nu_Q''}{2} \left[m^2 - \frac{63}{12} \right]$$

onde:
$$\nu_Q'' = \frac{e^2 Q_1 q_1}{14 h} - \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta' - 1 \rangle$$

Neste caso, a separação entre os níveis será dada como:

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = - \frac{\hbar}{2} B - \nu_Q'' \left[m + \frac{1}{2} \right]$$

Nos cristais líquidos, podem ser observadas sete transições definidas (Fig. II.2), cuja separação será dada por

ν''_a .

O espectro observado é um hepteto de intensidades relativas 7:12:15:16:15:12:7. Estas intensidades relativas, para uma transição $m \rightarrow m-1$, são calculadas através da relação:

$$i = I(I+1) - m(m-1) \quad (\text{COHEN \& REIFF - 1957}).$$

II.2 - MICROSCOPIA ÓPTICA SOB LUZ POLARIZADA.

II.2.1 - Conceitos Fundamentais.

A microscopia óptica sob luz polarizada é muito usada no estudo das características ópticas e na determinação da axialidade em cristais sólidos (BLOSS - 1961; WAHLSTROM - 1969; HARTSHORNE & STUART - 1970, 1971). Em Cristais Líquidos, esta técnica, a primeira usada na sua classificação (FRIEDEL - 1922), também é bastante utilizada, fornecendo informações precisas sobre o tipo estrutural e a axialidade dos mesmos (LEHMANN - 1889; FRIEDEL - 1922).

A luz apresenta campos elétrico e magnético perpendiculares entre si, e ambos perpendiculares à direção de propagação. A variação senoidal destes campos se associam os parâmetros de comprimento de onda, amplitude, frequência e período. Na luz comum, todas as direções do vetor campo elétrico e portanto, todas as do campo magnético associado, são igualmente

FIGURA II.2 - Diagrama de níveis de energia de um núcleo de $I = 7/2$.

prováveis. Na luz polarizada, o vetor campo elétrico passa a variar em uma única direção, perpendicular à direção de propagação, definindo um "plano de polarização".

A propagação da luz em um meio isotrópico pode ser representada, graficamente, de acordo com a construção de Huygens (HARTSHORNE & STUART - 1970). Neste caso, a frente de ondas corresponderá a superfícies esféricas e o índice de refração será invariante com a direção considerada. Existem, contudo, meios homogêneos que são anisotrópicos em relação à velocidade de propagação, i. é, a velocidade de propagação depende da direção considerada. Tais meios são ditos birrefringentes. Para estes, pode-se imaginar duas frentes de ondas de Huygens simultâneas, uma esférica (ordinária, o) e outra elipsoidal (extraordinária, e), que se tangenciam em dois pontos, os quais determinam uma direção chamada de eixo óptico (E.O.). Um feixe incidente numa direção paralela à do E.O. se comportará como se estivesse atravessando um meio isotrópico.

Um feixe incidindo num meio anisótropo, numa direção não coincidente com a do E.O., é dividido em dois componentes, de mesma frequência, porém polarizados com os respectivos planos perpendiculares entre si. Este fenômeno é conhecido como dupla refração.

O raio dito ordinário (o) respeitará a lei de Snellius-Descartes de refração ao atingir a superfície do material. O outro feixe (raio extraordinário, e) ao contrário, terá diferentes valores para a relação entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração, dependendo da direção considerada.

O raio o propaga-se através do meio com uma única velocidade v_o em todos os sentidos, isto é, o material tem um só índice de refração n_o . O raio e propaga-se com uma velocidade variável com a direção, desde v_o até um outro valor v_e , isto é, o índice de refração varia com a direção desde n_o até n_e .

Chama-se birrefringência à diferença numérica $\Delta n = n_e - n_o$, entre os índices de refração máximo e mínimo, podendo ser positiva ou negativa. Meios uniaxiais positivos têm $n_e > n_o$ enquanto que em meios uniaxiais negativos $n_e < n_o$ (Fig.II.3).

Além dos meios birrefringentes uniaxiais existem, adicionalmente, os biaxiais. Neles, a luz proveniente de um ponto luminoso gera duas frentes de onda não esféricas e que se interseccionam em quatro pontos, os quais irão definir a existência de dois eixos ópticos.

II.2.2 - Texturas em Cristais Líquidos Liotrópicos.

A microscopia óptica sob luz polarizada tem sido muito utilizada na caracterização do estado líquido-cristalino. Desde os trabalhos clássicos de Friedel (FRIEDEL - 1922) para termotrópicos e de Rosevear (ROSEVEAR - 1954, 1968) para liotrópicos, a compreensão das texturas, especialmente aquelas associadas a sistemas liomesomórficos, tem usufruído de considerável avanço.

FIGURA II.3 - Comparação das indicatrizes uniaxiais positivas e negativas.

Por "textura" se entende a aparência observada ao microscópio polarizado (MP), estando a amostra acondicionada entre lâmina e laminula ou em capilares de faces paralelas. Estes últimos são especialmente úteis e cómodos no caso de liotrópicos aquosos, onde a perda de água altera a composição, falseando os resultados.

A caracterização das propriedades ópticas nos sistemas líquido-cristalinos é baseada no aparecimento de quatro padrões ópticos principais:

- Textura Nemática ou Schlieren;
- Textura Homeotrópica ou Pseudo-Isotrópica;
- Textura Chevron;
- Textura Planar ou Focal - Cônica.

As duas primeiras estão geralmente associadas a diferentes orientações em sistemas nemáticos enquanto que as duas últimas estão mais ligadas aos sistemas colestéricos.

II.2.2.1 - Textura Nemática ou Schlieren.

Esta textura é caracterizada pelo aparecimento de filamentos escuros, que convergem para um ponto. Este padrão, conhecido desde os primórdios dos estudos ópticos em cristais líquidos, também pode ser encontrado em colestéricos de baixa torção (NEHRING & SAUPE - 1972) (Fig.II.4).

O aparecimento desta textura está relacionado à distribuição dos eixos ópticos ou diretores micelares (FRANK - 1958). Na realidade, a textura nemática surge de "defeitos" de orientação, que passam a definir linhas singulares no material.

II.2.2.2 - Textura Homeotrópica ou Pseudo-Isotrópica.

Característica principalmente de sistemas nemáticos, esta textura está relacionada à observação de uma amostra sob luz que incide paralelamente à direção do seu eixo óptico. Neste caso, a observação ao microscópio polarizado mostra um campo completamente escuro. A designação "pseudo-isotrópica" sugerida por Lehmann (HARTSHORNE - 1974) procura chamar atenção ao fato de que embora o padrão observado corresponda aquele de um meio isotrópico, resulta apenas da posição escolhida para a observação da amostra, com luz incidindo paralelamente ao seu eixo óptico.

II.2.2.3 - Textura Chevron.

Este tipo de textura é considerada típica para a caracterização de mesofases colestéricas (FRIEDEL - 1922; FRIEDEL - 1964; DeGENNES - 1974; CHANDRASEKHAR - 1977).

Este padrão é explicado como derivado do arranjo colestérico em planos superpostos, onde a direção preferencial

das moléculas sofre uma rotação quando se passa de um plano a outro consecutivo (Fig. II.5). Uma observação perpendicular ao eixo de torção mostra uma textura alternante entre claros e escuros, que apresenta o máximo de birrefringência nos pontos onde a direção de orientação das moléculas está perpendicular à de observação, enquanto que o mínimo de birrefringência é associado à posição paralela.

II.2.2.4 - Textura Planar ou Focal - Cônica.

A textura planar ou focal-cônica é característica de arranjos estratificados, sendo observada principalmente para as liomesofases do tipo esmética e colestérica. Um domínio focal-cônico consiste na disposição de duas figuras cônicas, uma elipse e um ramo de hipérbole, mantendo entre si uma relação de focalicidade (HARTSHORNE - 1974; BRINKMAN & CLADIS - 1982; CHANDRASEKHAR - 1977). A elipse e a hipérbole se localizam em planos perpendiculares, sendo que a segunda passa pelo foco da primeira e o ápice da elipse passa pelo foco da hipérbole. Uma característica geométrica adicional é que a hipérbole é o lugar geométrico de uma série de cones de revolução que têm a elipse como uma seção cônica comum (HARTSHORNE - 1974; KLEMAN - 1974; BOULIGAND - 1972).

Amostras líquido-cristalinas nas quais existe um perfeito paralelismo entre as camadas, deverão apresentar, quando observadas segundo o seu eixo óptico, um campo claro

FIGURA II.4 - Fotomicrografia mostrando a textura Schlieren obtida para liomesofases colestéricas de passo grande.

FIGURA II.5 - Fotomicrografia apresentando textura chevron típica de sistemas colestéricos em orientação paralela.

completamente uniforme. No entanto, qualquer defeito de orientação que crie ondulações nas camadas fará com que estas se disponham de tal modo a lembrar um domínio focal-cônico, tornando visíveis as elipses e as hipérboles (HARTSHORNE & STUART - 1970; HARTSHORNE - 1974).

Existem vários tipos de textura focal-cônica, dependendo principalmente do ângulo de observação em relação ao arranjo definido pelas camadas (BOULIGAND - 1972, 1973, 1974; VANIN - 1985). Particularmente, neste trabalho, iremos nos referir ao tipo mais clássico, que é aquele associado à observação perpendicular ao plano das camadas, isto é, paralelo ao eixo helicoidal no caso de colestéricos (Figs.II.6 e II.7).

II.2.3 - Dificuldades na Caracterização de Sistemas Colestéricos.

De modo geral, as texturas chevron e focal-cônica caracterizam perfeitamente o comportamento óptico exibido por liomesofases colestéricas cujo passo helicoidal esteja na faixa de 10 a 100 μm .

Para sistemas nos quais o passo colestérico é menor que 10 μm , é comum o aparecimento de um padrão misto de textura chevron e focal-cônica. Em particular, nestes sistemas, é muito difícil o processo de orientação do eixo colestérico paralelo à superfície do porta-amostra. Dependendo das dimensões do passo colestérico a textura resultante pode se tornar muito complexa e

FIGURA II.6 - Fotomicrografia apresentando textura planar típica de sistemas colestéricos do tipo II ou N_5^- .

FIGURA II.7 - Fotomicrografia mostrando textura focal - cônica (analizador girado de 116° .

de difícil caracterização.

Por outro lado, sistemas colestéricos com baixo poder de torção, isto é com baixa capacidade de induzir um arranjo helicoidal, têm maior facilidade em desenrolar sua estrutura helicoidal por efeitos de parede e/ou campo magnético. Nestes sistemas, poderemos observar o aumento do passo helicoidal, com o aparecimento de regiões pseudo-isotrópicas cada vez maiores. Neste sentido, o surgimento de uma textura composta de grandes regiões escuras com alguns filamentos ou regiões birrefringentes caracterizam a existência de um colestérico de baixa torção (ALCANTARA - 1982; ALCANTARA & VANIN - 1982; ALCANTARA ET AL. - 1984a) (Fig.II.8).

De modo geral, deve-se ressaltar que embora o uso de microscópio polarizado para a identificação do tipo de mesofase seja muito utilizado, ele não é inequívoco, uma vez que a textura final depende, além das próprias características do meio, também de efeitos de parede além do próprio processo de orientação.

FIGURA II.8 - Fotomicrografia apresentando uma textura típica de um colestérico de baixa torção, quando em orientação paralela.

CAPÍTULO III.

PARTE EXPERIMENTAL.

III.1 - INSTRUMENTAÇÃO.

No presente trabalho foi utilizado o espectrômetro de RMN Varian-XL-100-12-FT, com capacidade multinuclear, para a obtenção de espectros de deutério e cézio-133, operando respectivamente, nas frequências de 15,3 e 13,1 MHz. Todos os espectros foram obtidos por técnicas de acumulação de pulsos com a posterior aplicação da Transformada de Fourier (FT) à soma dos decaimentos induzidos livres.

A maioria dos espectros de deutério foi registrada numa largura espectral (SW) de 12,5 kHz, usando um tempo de

aquisição de dados (AT) de 0,1 s e uma largura de pulso (PW) de 60 μ s. Esta largura de pulso corresponde àquele de 90° e o tempo de relaxação é bem menor do que 0,05 s fazendo com que não seja necessária a utilização de um intervalo de pulso maior que 0,1s. A temperatura do probe durante a aquisição de dados da maioria dos espectros foi de 35° C. Nos casos em que foi necessária uma outra temperatura, esta foi obtida por injeção de ar resfriado na base do probe.

Para os espectros de cézio-133 as condições experimentais utilizadas foram: PW = 25 μ s; AT = 0,1s e SW = 12,5 kHz. Novamente, o pulso utilizado foi o de 90° e o tempo de aquisição foi maior do que o necessário para o completo decaimento do sinal de ressonância.

Para a microscopia das fases, foi utilizado um microscópio polarizado Zeiss, modelo Universal, com uma câmera fotográfica Minolta, modelo SR-T-100X acoplada ao conjunto. As amostras para microscopia foram acomodadas em capilares de paredes paralelas de procedência Vitro Dynamics, de 200 e 300 μ m de espessura, selados com parafina. As fases acondicionadas desta forma podem ter sua estabilidade preservada por até vários dias. Para orientação, foram utilizados campos magnéticos de 14,1 ou 23,5 kG. As amostras foram fotografadas imediatamente após serem retiradas do imã, mantendo-se a mesma temperatura. Os filmes empregados foram os coloridos de 35 mm, 100 ASA, disponíveis no mercado de procedência Curt e Kodak. As fotos foram obtidas com tempo de exposição variando de 1/4 a 1/30 s. A imagem fotografada é a chamada intermediária, isto é, aquela observada diretamente da objetiva. Os aumentos nominais

utilizados não ultrapassaram 20X, e o campo de observação das fotos varia de 1,7 a 6,2 mm.

As cores vistas nas fotos não correspondem exatamente àquelas observadas, mas não se afastam muito das reais, de tal forma que constituem um bom testemunho do padrão observado, além do que as peculiaridades texturais estão claramente visíveis.

III.2 - COMPOSTOS UTILIZADOS.

Os anfifílicos e solutos empregados na preparação das fases foram:

- Laurato de Potássio (LK): preparado por neutralização do ácido láurico com KOH e recristalizado de etanol.
- Perdeutero-Laurato de Potássio (LK-d23): cedido gentilmente pelo Prof. L.W. Reeves, já na forma purificada.
- 2,2-Dideutero - Laurato de Potássio (LK-d2): idem.
- Cloreto de Decilamônio (CDA): cedido gentilmente pelo Prof. F.Y. Fujiwara, já na forma purificada.
- Perdeutero - Cloreto de Decilamônio (CDA-d21): idem.
- Decilsulfato de Sódio (SDS): idem.

- Decilsulfato de Césio (CsDS): idem.
- Decanoato de Potássio (DeCK): preparado por neutralização do ácido decanóico com KOH e recristalizado de etanol.
- 1-N- Lauroil Serinato de Potássio (1-NLSK): preparado a partir da acilação do aminoácido serina pelo cloreto de n-dodecila (JUNGERMANN, GERECHT & KREMS - 1956).
- Acido Tartárico (AT): Reagen.
- Colesterol (COL): Merck.
- L- Sorbose: United States Biochemical Corporation.
- 2,3 : 4,6 - di - O -isopropilideno - α - L - sorbofuranose (Diacetona-sorbose, DAS) : cedido gentilmente por H. Cortopassi Jr.
- 2,3:4,6-di-O-isopropilideno - 2 - ceto-gulonato de potássio (diacetona - 2 - Ceto gulonato de potássio, DGK): idem.
- Diacetona-sorbose - d6 (DAS-d6) e Diacetona -2 - Ceto - gulonato de Potássio-d6 (DGK-d6): preparado como segue.

111.2.1 - Preparação da diacetona-sorbose-d6 (DAS-d6).

O DAS foi deuterado na acetona ligada às posições 4,6 do anel furanosídico. Esta acetona é trocada facilmente quando em presença de quantidades catalíticas de ácido (GLASS, KWOH & OLIVETO - 1973; COXON - 1971).

A troca da acetona na posição 4,6 ocorre dentro de 30 minutos a 1 hora, enquanto que a da posição 2,3 consome alguns dias (COXON - 1971). Para efetuar a troca, a solução de DAS/acetona perdeuterada, adicionou-se pequeníssima quantidade de H_2SO_4 concentrado, através de micro-pipeta, e deixou-se reagir por aproximadamente 1 hora. A deuteração do composto foi acompanhada por RMN de próton, observando-se o desaparecimento dos sinais atribuídos aos dois grupos CH_3 e o aumento do pico atribuído à acetona livre, o qual se apresenta desdobrado pelo acoplamento indireto heteronuclear J_{HD} . Após uma hora, a reação foi interrompida pela neutralização com carbonato de sódio sólido. O produto precipitado foi filtrado e recristalizado em éter de petróleo.

Deve-se ressaltar que a síntese não é específica, uma vez que pode ocorrer também a troca da acetona nas posições 2,3,

embora em pequena extensão. Para os nossos propósitos, não é necessário que o composto seja 100% deuterado nos metilas da acetona ligada à posição 4,6, basta-nos saber que este é o produto principal.

III.2.2 - Preparação da diacetona-2-ceto gulonato de potássio-d6 (DGK-d6) .

O DGK-d6 foi obtido por neutralização com KOH do ácido diacetona-2-ceto gulônico (DGH-d6) também deuterado.

O DGK-d6 foi deuterado por processo semelhante ao descrito para o DAS-d6. O produto final foi neutralizado e recristalizado em etanol.

Outros compostos utilizados na preparação das mesofases:

KCl: Merck;

Na₂SO₄ : Merck;

Cs₂SO₄ : Merck;

NH₄Cl : Merck;

n-Decanol (DeOH): J.T. Baker;

KOH : Reagen.

A água deuterada utilizada no preparo das fases tem procedência Merck Sharp & Dohme (99,8%).

III.3 - PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÃO DAS LIOMESOFASES.

A técnica de preparo de cristais líquidos liotrópicos já foi descrita anteriormente (SUZUKI - 1979), e o ponto chave é a perfeita homogeneização da mistura. A pureza das substâncias utilizadas é fator crítico no sucesso do preparo destas fases e na reprodutibilidade dos resultados obtidos.

No presente trabalho foram utilizados vários sistemas liomesomórficos colestéricos baseados em diversos anfifílicos. Todas as mesofases foram caracterizadas segundo o seu comportamento magnético utilizando técnicas de RMN de deutério, sendo confirmado, para todas, o caráter tipo II.

As composições, expressas em porcentagem em massa e em fração molar, para os diversos sistemas utilizados no presente trabalho estão apresentados no Apêndice .

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

IV.1 - NOVOS INDUTORES DE QUIRALIDADE.

No presente trabalho, passamos a desenvolver a utilização de três novos indutores de coestericidade, além do colesterol já usado anteriormente: a L-sorbose, a diacetona - sorbose (DAS) e a diacetona - 2 - ceto.gulonato de potássio (DGK). Os sistemas estudados inicialmente foram: LK/COL, LK/SORBOSE, CDA/SORBOSE e CDA/DAS. As amostras foram caracterizadas como tipo II através da RMN de deutério da H₂O orientada na superfície micelar, segundo procedimentos usuais (PAOLI MONTEIRO - 1981; FORREST & REEVES - 1981).

Algumas particularidades foram observadas, podendo-se notar que nos sistemas baseados em LK/COL e LK/SORBOSE os espectros registrados imediatamente após uma rotação de 90° do tubo de amostra, correspondem a bidimensionais com uma maior concentração de diretores nas posições relativas a 0° (e 180°) em relação ao campo magnético (Figs. IV.1 e IV.2).

Este fato mostra que quando a amostra é orientada estacionariamente no campo magnético, os diretores se concentram nas posições de 90° em relação ao campo e perpendicular à parede do tubo de RMN, evidenciando uma pronunciada afinidade pela parede.

Por outro lado, os experimentos em sistemas a base de CDA, com SORBOSE ou DAS como indutores, não apresentam nenhuma evidência de efeitos de parede semelhantes ao descrito.

As duas observações feitas através de resultados de RMN de deutério vem corroborar observações utilizando microscopia óptica sob luz polarizada, também sobre estes sistemas.

A análise das texturas observadas ao microscópio polarizado, de amostras acondicionadas em capilares planos, mostraram que os sistemas LK/SORBOSE, CDA/SORBOSE e CDA/DAS apresentam o desenrolamento da superestrutura helicoidal. Em particular, os sistemas LK/COL embora geralmente apresentem texturas típicas colestéricas, em alguns casos, podem também apresentar o desenrolamento da hélice colestérica.

A observação conoscópica das amostras apresentando texturas homeotrópicas (decorrentes do desenrolamento da hélice) mostrou para os sistemas CDA/SORBOSE e CDA/DAS uma figura de

FIGURA IV.1 - Espectro de RMN de Deutério típico de sistemas à base de LK/CDL, orientado estacionariamente no campo magnético.

FIGURA IV.2 - Espectro de RMN de Deutério da HDO, obtido para os sistemas LK/CDL, após rotação de 90° do tubo de amostra.

interferência característica de amostras Uniaxiais, ou em outras palavras, o desenrolamento completo do arranjo colestérico conduziu a um perfeito ordenamento dos diretores micelares perpendiculares às paredes do capilar.

Por outro lado, as amostras de LK/SORBOSE e LK/COL, apresentaram figuras de interferências Biaxiais (Fig. IV.3), mostrando a existência de dois eixos ópticos.

Baseado nestes fatos, podemos sugerir que o desenrolamento do arranjo helicoidal deve ser decorrente de uma competição entre o efeito de orientação por parede e o poder de torção característico dos sistemas colestéricos.

Quando o poder de torção da fase, isto é, a capacidade de induzir um arranjo colestérico, é grande em comparação ao efeito de parede, podemos observar a manutenção da hélice evidenciada pela verificação, na RMN de deutério da HDO orientada nestes sistemas, do diagrama de Pó característico e, na microscopia óptica, pelas texturas "chevron".

Quando o poder de torção for comparável ao efeito de parede, começa a ocorrer a deformação do arranjo helicoidal. Nestes casos, observando-se os espectros de RMN de deutério da HDO orientada na superfície micelar, podemos constatar por parte destes sistemas, uma pronunciada afinidade pela parede, tanto no diagrama de Pó Modificado (ALCANTARA - 1982; VANIN - 1985), característico de amostras em "spinning" com direções privilegiadas de ordem, quanto nos espectros de amostra estacionária, registrado após um giro de 90° do tubo de RMN. É exatamente nestas condições que haverá o aparecimento de figuras

FIGURA IV.3 - Sinal óptico biaxial, obtido para os sistemas
LK/SORBOSE e LK/COL.

conoscópicas Biaxiais.

Por fim, quando o poder de torção for menor que o efeito de parede, observaremos o completo desenrolamento do arranjo colestérico. Nestas condições o comportamento ao Microscópio Polarizado e na RMN será característico de sistemas nemáticos. Desta forma, o sinal óptico observado pela conosopia será aquele característico dos sistemas Uniaxiais.

Como parte da caracterização dos diferentes sistemas liomesomórficos segundo suas propriedades ópticas, passamos a desenvolver métodos de determinação do sentido de torção do arranjo colestérico.

IV.2 - DETERMINAÇÃO DA HELICIDADE.

No caso de liomesofases colestéricas de passo longo, já havíamos demonstrado (ALCANTARA-1982) que texturas diferentes da "chevron" são mais comumente encontradas. Esta constatação teve o mérito de estender os limites de capacidade de se detectar a colestericidade. Na procura de métodos viáveis de determinação do sentido de torção em liotrópicos, esses limites foram ainda mais dilatados, uma vez que a presença de um poder rotatório elevado é a principal propriedade óptica do sistema colestérico.

A determinação de helicidade, utilizando a microscopia óptica sob luz polarizada, pode ser feita através de métodos diretos (método da cunha e de De Vries) ou o que nós chamamos de

método indireto, baseado em efeitos de compensação.

Os métodos diretos para determinação de helicidade envolvem dois princípios:

- Método da Cunha - baseado na variação do poder óptico rotatório com a variação de espessura da amostra;
- Método de De Vries - baseado na variação do poder óptico rotatório com a variação do comprimento de onda.

O método indireto se baseia em preparar mesofases utilizando, adicionalmente, um outro indutor de quiralidade com helicidade conhecida, e observar a textura resultante.

IV.2.1 - Método da Cunha.

O método da cunha foi originalmente aplicado a fases termotrópicas colestéricas. Neste método, a mesofase é orientada espontaneamente em arranjo planar, em uma cela de espessura variável. Quando olhada ao microscópio polarizado sob luz monocromática, esta amostra exibirá zonas de extinção bem definidas (BERTHAULD, BILLARD & JACQUES - 1977; CANO - 1967, 1968). Girando-se o analisador no sentido horário, pode-se observar o deslocamento destas zonas de extinção ao longo da cela. Nestas condições, o deslocamento para as regiões de maior espessura mostra que o arranjo¹ helicoidal é destro, caso contrário, o helicóide é levotorcido.

O método foi adaptado para a utilização de lâminas

cavadas, disponíveis em diferentes especificações para estudos biológicos. No presente trabalho, foram usadas aquelas com poço côncavo de 18 mm de diâmetro por 0,5 mm de profundidade. A amostra é colocada na cavidade e coberta com uma laminula. Procede-se então à lutação do conjunto com parafina, e à orientação da liomesofase por ação de campo magnético aplicado numa direção conveniente.

Nestas condições, as zonas de extinção são círculos concêntricos que se deslocam quando o analisador é girado. A atribuição da helicidade nestas amostras é a mesma daquela usada para termotrópicos (BERTHAULD, BILLARD & JACQUES - 1977).

IV.2.2 - Método de De Vries.

O método de De Vries é essencialmente um método de dispersão óptica rotatória. Ele foi elaborado a partir da teoria desenvolvida por De Vries, para explicar o poder óptico rotatório de cristais líquidos termotrópicos colestéricos (De VRIES - 1951; ROBINSON - 1961; CHANDRASEKHAR & SRINIVASA RAO - 1968; CHANDRASEKHAR & PRASAD - 1971). Recentemente, o método foi usado para determinar, a partir de dados de ORD e CD, a helicidade em mesofases liotrópicas (TORIUMI & UEMATSU - 1984; TORIUMI ET AL. - 1983). O poder óptico rotatório é medido no microscópio polarizado para vários comprimentos de onda (λ).

No presente caso, a variação de λ foi obtida utilizando-se um monocromador contínuo de filtro de

interferência, Zeiss, modelo 47 43 10, acoplado ao microscópio. As amostras foram acondicionadas em capilares planos de 300 μm de espessura previamente orientadas, em arranjo planar, por ação de campo magnético.

Para cada colestérico, podemos definir o chamado comprimento de onda de inversão (λ_0), que é dado por $\lambda_0 = p.n$, onde p = passo e n = índice de refração médio (FERGASON - 1966). Para os termotrópicos, os valores de n variam na faixa de 1,2 a 1,5. Neste caso, quando o passo colestérico for da ordem de décimos de micrômetro, os valores de λ_0 estão colocados dentro da região de comprimento de onda da luz visível.

A teoria de De Vries mostra que o poder óptico rotatório (ϕ) é função da birrefringência do sistema (Δn), do passo (p), da espessura da cela (z) e do quociente $\lambda' = \lambda / \lambda_0$, onde λ é o comprimento de onda da luz incidente:

$$\phi = \frac{-45.p.z.(\Delta n)^2}{\lambda'^2(1-\lambda'^2)} \quad \text{onde: } \lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

(ϕ expresso em graus)

Quando λ se aproxima de λ_0 , λ' tende a 1, e ϕ muda bruscamente de um valor grande negativo para um valor grande positivo. Em particular, para o caso de liotrópicos, os valores de passo obtidos estão compreendidos numa faixa acima daquela observada em termotrópicos, deslocando os valores de λ_0 para a

região do infravermelho (IR). Neste caso, a equação de De Vries pode ser simplificada, e o termo $\lambda'^2(1-\lambda'^2)$ pode ser aproximado para λ . Teremos então:

$$\phi = \frac{-45.p.(\Delta n)^2.z}{\lambda^2}$$

(ϕ expresso em graus)

O sinal negativo indica que a rotação óptica tem sentido oposto ao de torção da hélice colestérica. A expressão final implica em que o gráfico de ϕ em função de λ^2 é uma reta cujo coeficiente angular tem, no seu sinal, a informação do sentido de enrolamento do arranjo helicoidal, e no seu valor, a contribuição do passo e da birrefringência do sistema (ALCANTARA & VANIN - 1986).

Uma inclinação positiva é obtida para sistemas levotorcidos enquanto que inclinações negativas são devidas aos sistemas destrotorcidos.

IV.2.3 - Efeitos de Compensação.

Como método indireto, podemos utilizar o Efeito de Compensação para a determinação da helicidade em sistemas liomesomórficos. O método se baseia no fato de que quando misturamos dois indutores que induzem helicidades contrárias, a

tendência será de compensação das hélices (CANDAU, LE ROY & DEBEAUVAIS - 1973; SEURON & SOLLADIE - 1979), conduzindo a um sistema liomesomórfico cujo passo deverá ser maior do que aquele obtido para os sistemas puros. A compensação completa fornecerá uma mesofase nemática. Por outro lado, quando misturamos indutores de helicidades iguais deverá ocorrer um efeito de diminuição do passo colestérico no sistema resultante. Deste modo, podemos determinar a helicidade de indutores através da comparação das texturas observadas quando se mistura estes indutores com aqueles de helicidade conhecida.

IV.2.4 - Helicidades Originadas por Diferentes Indutores.

A Tabela abaixo mostra as helicidades constatadas experimentalmente para diversos indutores quando colocados em mesofases baseadas em diferentes anfifílicos:

	LK	SDS	CDA	CsDS	DeCK
SORBOSE	L	L	L	-	-
DAS	D	D	D	D L	-
DBGK	L	D	D	-	L
COL	L	L	L	-	-

L = levotorcido D = destrotorcido.

A inspeção da tabela permite observar algumas aparentes regularidades. A SORBOSE, um soluto hidrofílico, é um indutor que fornece, nos diferentes sistemas, mesofases de helicidade L. Efeito semelhante é constatado para o COL, que contudo, é um soluto hidrofóbico.

Devemos ressaltar que, no presente trabalho, os termos hidrofílico e hidrofóbico serão utilizados para designar especialmente o alojamento dos indutores na liomesofase. Deste modo, um indutor hidrofílico corresponde àquele que se localiza predominantemente na porção aquosa enquanto que um indutor hidrofóbico estará colocado na porção hidrocarbônica da micela.

Podemos notar que o DAS fornece, em mesofases que tenham apenas um tipo de contra - íon, sistemas D. Para este indutor, se constata ainda dois resultados experimentais interessantes:

- (i) Sistemas baseados em CsDS nos quais o eletrólito utilizado foi Cs_2SO_4 mostram helicidade D semelhante ao restante das mesofases. Entretanto, quando se substitui o Cs_2SO_4 por Na_2SO_4 pode-se observar uma inversão da helicidade, mostrando que deve haver alguma interação específica dos contra - íons com a d.c.e., suficiente para promover uma mudança no tipo de comportamento desta micela com relação ao indutor;
- (ii) O DAS se comporta como soluto hidrofóbico, exceto nas mesofases de CDA, onde dados de perfil de ordem, determinado por RMN de deutério, mostram que ele se aloja predominantemente na porção aquosa.

Quanto ao indutor hidrofóbico DGK, a tabela mostra que ele fornece um poder rotatório aparentemente associado à natureza da cabeça iônica do anfifílico. Quando esta cabeça é carboxilato, a helicidade é L; para outras cabeças, é D. Podemos imaginar que uma vez que estamos utilizando um indutor na sua forma iônica, este deverá sentir mais fortemente as variações na d.c.e, inerentes à mudança do anfifílico utilizado para o preparo das fases.

A SORBOSE subsiste em meio aquoso em duas configurações: a piranosídica (anel de seis membros) e a furanosídica (anel de cinco membros) (ANGYAL & BETHELL - 1976; QUE Jr. & GRAY - 1974). É sabido que, em meio aquoso, o equilíbrio configuracional é deslocado no sentido da forma piranosídica. Não há, na literatura, estudos de SORBOSE em meios micelares ou liotrópicos. Porém, é razoável supor que o meio, especialmente o de liomesofases, poderá alterar, de modo imprevisível este equilíbrio configuracional. De qualquer modo, também é razoável supor que quando levamos em consideração o caráter altamente hidrofílico deste indutor, este equilíbrio deverá ter características muito próximas para qualquer sistema liomesomórfico.

A formação do aduto com a acetona no DAS estabiliza o anel furanosídico, aumentando também o caráter hidrofóbico da espécie.

Nos sistemas termotrópicos, a configuração absoluta do indutor tem um papel fundamental na indução de quiralidade em um sistema nemático. Deste modo, um mesmo indutor conduzirá

sempre à mesma helicidade (SOLLADIE & ZIMMERMANN - 1984). Como exceção podemos citar os casos em que o indutor e/ou a substância mesogênica possuem grupos laterais volumosos que possam dificultar o empacotamento das espécies. Neste caso, a helicidade da fase será determinada pelo arranjo final originado (GOTTARELLI, SAMORI, MARZOCCHI & STREMMENOS - 1975).

A análise da tabela mostra que este mecanismo simples, válido para termotrópicos, não se aplica diretamente aos liotrópicos. Devemos destacar os casos do DAS e do DGK, onde uma alteração no meio, sem grandes mudanças estereoquímicas, provocou a inversão de helicidade do sistema.

Uma comparação entre DAS e DGK mostra que estas duas espécies diferem apenas pela oxidação de um grupo alcoólico a carboxilato. O primeiro é uma espécie não iônica, e o segundo, no pH do meio, estará certamente ionizado. Apesar disso, a helicidade induzida pelos dois em mesofases de SDS é a mesma (D). Deve-se notar porém que a mudança do estado de oxidação deve acarretar uma mudança no ancoramento da espécie na d.c.e. e principalmente que esta diferença não deve ser a responsável pela manutenção do poder rotatório.

Se analisarmos o caso dos três indutores (SORBOSE, DGK, DAS) em CDA, as considerações feitas para as mesofases de SDS devem ser vistas com cautela, já que o DAS se aloja na porção aquosa e o DGK no interior micelar. É interessante constatar que, também nesse caso, a oxidação do grupo alcoólico, aliado à diferença de alojamento, não altera o poder rotatório do colestérico resultante.

O conjunto de todas as informações permite, neste ponto, introduzir algumas considerações sobre a natureza da interação indutor-micela na criação da colestericidade. Um resultado evidente é que, mais do que a natureza química do indutor, a constituição da dupla camada elétrica comanda os efeitos quirilizantes. De maneira geral podemos observar que alterações na densidade superficial de cargas e consequentemente no potencial elétrico característico da micela, decorrentes de mudanças na natureza da cabeça iônica, podem conduzir a sistemas colestéricos com diferentes características de passo e helicidade.

Os resultados experimentais mostram que a situação é muito complexa. Isto pode ser atribuído ao estabelecimento de processos competitivos intrincados, ao nível de interações hidrofóbicas e elétricas, cujo efeito global é transferir, de forma não trivial, a informação estereoquímica do indutor para a quiralização do meio.

Podemos imaginar que para os casos onde o indutor se aloja predominantemente na porção aquosa, a sua configuração deve ter um papel importante na determinação da helicidade do sistema. Pode-se esperar que nestes casos, a quiralidade do indutor deve ser apenas amplificada pela estrutura helicoidal.

Por outro lado, indutores hidrofóbicos embora sujeitos às interações com os anfifílicos constituintes da micela, devem induzir sempre a mesma helicidade em diferentes sistemas liomesomórficos, uma vez que o ambiente hidrofóbico nas diferentes mesofases é essencialmente o mesmo.

Dois casos se apresentam, nos quais o indutor está submetido a grandes interações com a d.c.e.:

- (i) um indutor hidrofílico sujeito a um forte ancoramento na superfície micelar;
- (ii) um indutor hidrofóbico, que possui grupos iônicos capazes de ancorá-lo fortemente.

Nestes casos, a helicidade deverá ser determinada pelo grau de interação do indutor com a micela, e poderá ser alterada por mudanças principalmente na distribuição de cargas da superfície micelar.

Ainda durante o presente trabalho, procuramos estudar a possibilidade de identificação do sentido de torção do ácido tartárico (AT) em mesofases de LK, utilizando-se técnicas de compensação. Escolhemos como sistemas padrões para este estudo aqueles a base de LK/DAS (destrotorcido) e LK/COL e LK/DGK (levotorcidos).

Pudemos observar que a inclusão de AT nos sistemas com COL ou DGK conduziu ao desaparecimento do padrão chevron característico, ao contrário dos sistemas com DAS. Pode-se também, observar que o passo obtido para a mesofase LK/DAS/AT foi menor do que o obtido para o sistema de DAS puro. Estes resultados nos levam a concluir que o AT induz uma helicidade semelhante ao DAS e contrária à do COL ou DGK. Portanto, a mesofase preparada com AT é destrotorcida. Esta atribuição pôde ser confirmada utilizando-se o Método da Cunha para determinação

de helicidade do sistema LK/AT.

Ainda para confirmar as atribuições de helicidade obtidas por métodos convencionais para os indutores DAS, DGK e COL em fases de LK, preparamos também os seguintes sistemas mistos: LK/DAS/COL e LK/DGK/COL.

Tanto o DAS quanto o COL, quando utilizados separadamente em fases de LK exibem a textura "chevron" característica. Como era de se esperar, o sistema LK/DAS/COL passou a exibir, quando em orientação paralela, uma textura homeotrópica com defeitos, evidenciando o desenrolamento da superestrutura helicoidal. Podemos dizer então que estes indutores devem conduzir a helicidade contrárias.

Por outro lado, os sistemas mistos de LK/DGK/COL sempre exibiram uma diminuição do passo colestérico mostrando um fortalecimento da estrutura helicoidal. Deste modo, podemos dizer que estes sistemas devem conduzir à mesma helicidade.

Podemos resumir as helicidade obtidas em mesofases a base de LK, pelo método de compensação, no quadro abaixo:

	DAS	DGK	COL	AT
helicidade	D	L	L	D

De modo geral, deveria existir uma única razão de concentração dos indutores na qual ocorreria a compensação das hélices, porém, dos resultados encontrados, podemos verificar que muitos fatores podem interferir no tipo de textura observado para

os diferentes sistemas, principalmente, aqueles devidos à parede do porta-amostras. Do ponto de vista experimental, este fato alarga grandemente a faixa de proporções nas quais não se observam mudanças muito significativas na textura final. Por outro lado, é muito comum sistemas preparados a partir de diferentes anfifílicos exibirem padrões ópticos muito diferentes. Desta forma, a determinação das razões de concentração de indutores para compensação, utilizando unicamente texturas, só pode levar à determinação de uma faixa muito alargada de valores ou simplesmente, do modo como foi usado no presente trabalho, à caracterização do sentido de torção induzido por determinada substância.

IV.3 EFEITO DE SOLUBILIZAÇÃO DE INDUTORES DE QUIRALIDADE.

IV.3.1 - Liomesofases de LK.

Foram registrados os espectros de RMN de deutério de liomesofases tipo II ou N_D , a base de LK perdeuterado contendo diferentes indutores de quiralidade. Estes espectros mostram um dublete central devido à H₂O, e uma série de dubletes com pequenos deslocamentos químicos entre eles, devidos aos núcleos de deutério dos vários segmentos CD₂ da cadeia e do CD₃ terminal. Os gráficos que representam os valores de desdobramentos medidos para cada segmento C_iD_i, constituem os chamados perfis de ordem da cadeia do anfifílico LK na presença de cada indutor (ALCANTARA -

1982; FORREST & REEVES - 1981). As diferenças nos valores absolutos dos graus de ordem de cada segmento do anfifílico nas diversas mesofases refletem diferentes movimentos de oscilação das micelas, assim como do ordenamento do anfifílico dentro da bicamada (COHEN & REIFF - 1957; SEELIG & SEELIG - 1980). Os diferentes perfis de ordem podem ser observados na Fig. IV.4.

Observa-se que a inclusão do DAS conduz a uma diminuição da ordem do sistema. Isto poderia ser explicado pela formação da superestrutura helicoidal, que contribuiria para a distribuição dos diretores. Ao contrário do esperado, a inclusão de SORBOSE ou COL, induz a um aumento do grau de ordem deste sistema.

Podemos considerar que os graus de ordem devidos às diferentes contribuições aos vários segmentos da cadeia carbônica podem ser agrupados em dois termos:

- a) da ordem associada aos movimentos da micela como um todo, S_M ;
- b) da ordem associada aos diferentes movimentos da cadeia anfifílica dentro da micela, S_{d_i} . Consideraremos os movimentos associados às diferentes conformações assumidas pela cadeia, responsáveis pelos vários arranjos trans-gauche. Neste termo, podemos incluir também o grau de ordem devido à difusão da espécie dentro da bicamada.

FIGURA IV.4 - Perfis de ordem de sistemas colestéricos à base de LK: ▼ SORBOSE (amostra nº 83); ○ COL (amostra nº 179); ● mesofase sem soluto; ■ DAS (amostra nº 56'); ▲ DAS (amostra nº 56).

portanto, o grau de ordem do i -ésimo segmento da espécie deuturada poderá ser expresso por:

$$S_i = S_M \cdot S_{di}$$

Se tomarmos como referência o grau de ordem da HDO orientada na superfície micelar, poderemos normalizar os diversos perfis de ordem de modo a eliminar a contribuição de ordem devida à distribuição de direções micelares, S_M (Fig. IV.5). A divisão do desdobramento de deutério da cadeia pelo da água elimina as contribuições de oscilação micelar, permitindo comparar efeitos associados a movimentações internas as micelas (o chamado perfil de ordem relativo).

Observa-se que a eliminação dos movimentos de distribuição micelar (S_M) conduz a uma inversão no ordenamento aparente de mesofases contendo COL e da SORBOSE. Esta inversão de ordem mostra que a fase de SORBOSE tem maior contribuição do S_M , em outras palavras, tem maior ordem e portanto, menor distribuição dos diretores micelares. Estas observações apontam no sentido de se dizer, de modo geral, que sistemas com SORBOSE têm maior tendência a apresentar direções privilegiadas de ordem.

Este dado concorda com o fato de que liomesofases com SORBOSE não apresentam textura "chevron", mostrando que estes sistemas conduzem a hélices de passo grande ou com maior facilidade de desenrolamento. Corroborando este fato, pudemos verificar também, em observações conoscópicas, que estes sistemas apresentam maior tendência a exibir figuras basais de interferência associadas à biaxialidade. A biaxialidade

FIGURA IV.5 - Perfis de ordem relativos de sistemas colestéricos à base de LK: ▼ SORBOSE (amostra nº 83); ○ COL (amostra nº 179); ● mesofase sem soluto; ■ DAS (amostra nº 56'); ▲ DAS (amostra nº 56).

evidencia uma estrutura helicoidal com direcções privilegiadas de ordem.

Para o caso do COL, o grau de ordem maior do que o esperado pode ser explicado pela tendência do colesterol provocar "stifening" (ROTHMAN & ENGELMAN - 1972), induzindo a uma maior ordem dentro da micela.

A Fig. IV.6 mostra o gráfico de $\Delta v_{C_{3.8}D} \times \Delta v_{C_{10}D}$ construído com os dados referentes a todos os sistemas estudados. Pode-se observar um comportamento linear, mostrando que os movimentos trans-gauche das cadeias anfifílicas permanecem basicamente os mesmos, quaisquer que sejam as concentrações de água ou soluto introduzidas.

Por outro lado, o gráfico de $\Delta v_{C_{3.8}D} \times \Delta v_{C_2D}$ (Fig. IV.7) mostra uma anomalia nas relações entre os graus de ordem para a mesofase com SORBOSE.

Nestas condições poderíamos considerar duas hipóteses (SUZUKI - 1979):

- para um determinado valor de $\Delta v_{C_{3.8}D}$, as fases com SORBOSE apresentariam um Δv_{C_2D} menor, correspondente a um segmento menos ordenado;
- para um determinado valor de Δv_{C_2D} , as fases com SORBOSE exibiram um "plateau" mais ordenado.

O gráfico da Fig. IV.6 nos mostra também que em relação ao segmento $C_{10}D$, o "plateau" não apresenta nenhum aumento anormal do grau de ordem. Portanto, podemos dizer que a primeira hipótese é a mais aceitável, isto é, o segmento C_2D é menos ordenado,

FIGURA IV.6 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos segmentos 3-8 e 10 em liomesofases de LK.

FIGURA IV.7 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos segmentos 3-8 e 2 em liomesofases de LK.

apresentando um valor de $\Delta\nu_{C_2D}$ menor.

Estes resultados mostram que a inclusão da sorbose afeta preferencialmente o ancoramento do anfifílico. Eles também evidenciam o alojamento da SORBOSE na porção hidrofílica, ancorada na superfície micelar, ao contrário dos indutores DAS e COL, que se alojam na porção hidrofóbica.

IV.3.2 - Liomesofases de CDA.

Dando continuidade aos estudos, foram registrados os espectros de RMN de deutério de mesofases tipo II ou N_D^- , a base de CDA perdeuterado contendo diferentes indutores de quiralidade. Através dos desdobramentos quadrupolares obtidos, pudemos traçar o Perfil de Ordem absoluto para os diferentes sistemas (Fig. IV.8).

Em todas as mesofases a inclusão do indutor conduziu a uma diminuição do grau de ordem. Podemos dizer que esta perda de ordem é devida à distribuição das micelas segundo o arranjo helicoidal.

O perfil de ordem relativo ($\Delta\nu_i / \Delta\nu_{H_2O} \times n_i$) traçado para estes sistemas (Fig. IV.9) mostrou que a inclusão do indutor aumenta a ordem dentro da micela. Ao contrário das mesofases de LK, não deve haver grandes variações para a contribuição do S_M nos diferentes sistemas uma vez que a sequência crescente de aparecimento dos perfis de ordem é mantida no perfil de ordem relativo.

FIGURA IV.8 - Perfis de ordem de sistemas colestéricos

à base de CDA: ▼ SORBOSE (amostra nº 60); ○ COL (amostra nº 63); ● mesofase sem soluto; ■ DAS (amostra 57'); ▲ DAS (amostra 57).

FIGURA IV.9 - Perfis de ordem relativos de sistemas colestéricos à base de CDA: ▼ SORBOSE (amostra nº 60); ○ COL (amostra nº 63); ● mesofase sem soluto; ■ DAS (amostra 57'); ▲ DAS (amostra 57).

O fato de não existir anomalias no S_M é compatível com duas situações:

- o arranjo helicoidal é mantido sem distorções; ou
- a hélice é desenrolada completamente, sem direções privilegiadas de ordem.

Estas duas hipóteses podem ser constatadas, em diferentes amostras, por resultados de microscopia nos quais pode-se observar:

- textura "chevron" bem definida para os sistemas de CDA/COL
- textura homeotrópica, característica de um completo desenrolamento da estrutura colestérica, para os sistemas CDA/SORBOSE e CDA/DAS.

Em particular para estes dois últimos casos, podemos também acrescentar que o desenrolamento da hélice colestérica conduziu a sistemas uniaxiais, caracterizados por conosopia, evidenciando a inexistência de direções privilegiadas de ordem.

As Figs. IV.10, 11 e 12 mostram os desdobramentos dos diferentes segmentos da cadeia do anfifílico em relação ao do primeiro segmento.

Na Fig. IV.10 ($\Delta l_{C_1D} \times \Delta l_{C_2D}$), podemos observar o comportamento linear para todos os sistemas estudados, mostrando que para os três primeiros segmentos, os movimentos da cadeia permanecem aproximadamente os mesmos nas diferentes mesofases.

Na Fig. IV.11 ($\Delta v_{C,D} \times \Delta v_{C_{45},D}$), notamos um desvio da linearidade no caso da mesofase com colesterol. Pode-se observar também que se tomarmos a relação de desdobramentos entre os segmentos $\Delta v_{C_8,D}$ e $\Delta v_{C_9,D}$ (Fig IV.12), o comportamento linear é novamente estabelecido mostrando que a movimentação das cadeias nestes segmentos consecutivos volta a ser parecida em todos os sistemas.

Pode-se dizer que a inclusão do colesterol não afeta o empacotamento da cabeça iônica do anfifílico e sim o interior micelar. A diferença de alojamento desta espécie em relação as outras pode ser facilmente observado. Pode-se notar também a localização do DAS fora da micela, pois a movimentação da cadeia anfifílica nestas fases é semelhante àquelas com SORBOSE ou até mesmo sem soluto.

Com base nestes dados pode-se entender mais facilmente a disposição relativa das diferentes mesofases no perfil de ordem normalizado pelo desdobramento da água. Podemos verificar que o sistema com COL apresenta a maior ordem, o que era de se esperar uma vez que é um indutor hidrofóbico, e portanto, que se aloja na bicamada micelar. Na sequência de ordem decrescente aparecem as fases de DAS e SORBOSE, mostrando que embora estejam alojadas fora da micela, estas espécies estão interagindo com as cabeças iônicas dos anfifílicos, provocando o consequente aumento de ordem da bicamada.

FIGURA IV.10 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos segmentos 1 e 2-3 em liomesofases de CDA.

FIGURA IV.11 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos segmentos 1 e 9 em liomesofases de CDA.

FIGURA IV.12 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos segmentos 8 e 9 em liomesofases de CDA.

IV.4- NÃO EQUIVALÊNCIA DE GRUPOS METILA LIGADOS A CARBONO PRÉ-QUIRAL E SUA DISTINÇÃO POR RMN.

Quando se trabalha com sistemas liotrópicos colestéricos, pode-se observar que a habilidade de um indutor em produzir um arranjo helicoidal depende do meio anisotrópico ao qual ele é adicionado.

Os estudos de Perfil de Ordem podem dar idéia de como o ambiente hidrocarbônico está "sentindo" a inclusão de um determinado soluto, ao mesmo tempo, S_M é uma medida da distribuição das micelas, podendo ser associada à colestericidade do meio.

Na tentativa de observar as relações entre o meio anisotrópico e a molécula de indutor começamos a utilizar as espécies, marcadas com deutério, como indutores de quiralidade. Foram escolhidos o DAS e o DGK, pela facilidade de marcação dos grupos CH da acetona ligada aos carbonos 4 e 6 do anel furanosídico. Foram preparados sistemas baseados em: Laurato de potássio (LK), Cloreto de Decilamônio (CDA), Decilsulfato de Sódio (SDS), Decilsulfato de Césio (CsDS), Decanoato de Potássio (DeCK) e 1 - N - Lauroil - Serinato de Potássio (NLSK).

IV.4.1 - RMN de Deutério do Indutor DGK-d6.

Em todos os sistemas estudados, os dois grupos metila marcados apresentaram dubletes distintos, bem definidos, como pode ser visto na Fig. IV.13.

De maneira geral, podemos dizer que não deve haver grandes diferenças no alojamento desta espécie, uma vez que os valores de desdobramento quadrupolar obtidos nos diferentes sistemas são muito parecidos.

A razão dos desdobramentos quadrupolares nos dá idéia de como o grau de ordem, decorrente da movimentação dos grupos metila, é mantido para os diferentes sistemas liomesomórficos. Fazendo um tratamento análogo ao utilizado para o Perfil de Ordem, podemos dizer que:

$$\frac{\Delta \nu_{C_1D_3}}{\Delta \nu_{C_2D_3}} = \frac{S_{C_1D_3}}{S_{C_2D_3}} = \frac{d_{C_1D_3}}{d_{C_2D_3}}$$

Os subscritos C_1D_3 e C_2D_3 identificam os dois metilas da acetona deuterada.

O gráfico de $\Delta \nu_{C_1D_3} \times \Delta \nu_{C_2D_3}$ mostrado na Fig. IV.14 apresenta os resultados obtidos, já descontando a contribuição devida aos movimentos de oscilação da micela hospedeira.

Podemos observar correlações distintas para mesofases positivamente carregadas (cabeças - NH_3^+) e negativamente

FIGURA IV.13 - Espectro típico de RMN de Deutério do indutor DGK-d6 em mesofases orientadas. O dublete de menor desdobramento corresponde aos sinais da H₂O.

AMOSTRA N: $X = \Delta\nu_{C_1D_3}$ (Hz) $Y = \Delta\nu_{C_2D_3}$ (Hz)

86	1175	309
91	1256	349
95	1321	864
88	1395	405
86'	1405	375
96	1410	358
88'	1474	403
100	1854	1325
97	2702	737
99	3766	1252

FIGURA IV.14 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos dois grupos metilas deuterados na molécula de DGK.

carregadas (cabeças - OSO_3^- ; - COO^-). As retas mostram coeficientes angulares de 0,7 para os sistemas de CDA e 0,3 para as demais liomesofases, evidenciando que a maior distinguibilidade ocorre quando as mesofases são baseadas em anfifílicos negativamente carregados. Podemos explicar estes resultados se levarmos em conta que, para o caso do DGK (dotado de cabeça - COO^-) em mesofases de CDA, deve haver uma alta interação entre as cargas opostas. Uma maior interação do indutor com a micela conduz a sistemas mais colestéricos, isto é, com valores de passo menores, e consequentemente a uma menor distinção entre os sinais devidos aos metilas marcados.

O DGK, por ter uma cabeça iônica, deve estar mais fortemente ancorado na superfície micelar, tornando-se menos sensível às variações da d.c.e. inerentes à substituição de uma cabeça - COO^- para - OSO_3^- .

IV.4.2 - RMN de Deutério do indutor DAS-d6.

Como uma extensão do trabalho iniciado nos sistemas de DGK, o DAS também foi utilizado como indutor de quiralidade em sistemas baseados em anfifílicos de cabeça positiva como o CDA ($-\text{NH}_3^+$) e em anfifílicos de cabeça negativa, como o carboxilato no LK, DeCK e NLSK, ou como o sulfato nos sistemas à base de SDS e CsDS.

Observou-se que à exceção dos sistemas de SDS, todos os outros apresentaram dois dubletes bem definidos, atribuídos

aos grupos metila deuterados do indutor. A simples observação dos valores de desdobramento nos mostrou que à exceção das fases de CDA, não deve haver grandes mudanças no alojamento desta espécie na superfície micelar, uma vez que estes valores são muito parecidos.

Fazendo um tratamento análogo ao desenvolvido para o DGK e para o Perfil de Ordem, podemos construir o gráfico de $\Delta \nu_{C,D_3} \times \Delta \nu_{C_2,D_3}$ (Fig. IV.15), procurando eliminar os movimentos de distribuição micelar. Constatamos que existe uma correlação entre os movimentos dos dois grupos metila, dependendo do tipo de cabeça anfifílica utilizada ($-OSO_3^-$; $-COO^-$; $-NH_3^+$). As retas mostram coeficientes angulares de 0,7 para os sistemas compostos de anfifílicos com cabeça carboxilato, 0,02 para aqueles a base de CDA e 1,0 para aqueles de SDS. Esta diferença pode ser associada a uma mudança no ancoramento desta espécie na d.c.e.

O grau de distinguibilidade das espécies é uma consequência dos diferentes graus de coestericidade nas diversas mesofases. Por outro lado, a coestericidade de um sistema deve estar relacionada a diferentes ancoramentos do indutor na micela.

De maneira geral, observa-se que quando se maximiza a interação do indutor com a micela ocorre uma intensificação das propriedades colestéricas nestas mesofases. Estas, acarretariam uma maior distribuição das micelas e consequentemente, uma menor distinguibilidade dos sinais na molécula do indutor.

No presente caso, a máxima distinguibilidade ocorre em sistemas de CDA, evidenciando uma menor interação deste indutor

AMOSTRA N°	$X = \Delta\nu_{C,D_3}$ (Hz)	$Y = \Delta\nu_{C_2,D_3}$ (Hz)
65	829	613
92	834	834
175	1055	29
77	1138	1138
87	1147	1147
65	1262	929
82	1424	14
66	1600	40
98	1656	1656
67	1657	13
174	1710	37
76	1832	1338
94	1889	1735
84	1964	1365
176	2006	41
69	2085	1511
71	2190	1614
73	2308	1664
80	2317	1751
70	2826	2045
79'	5404	3879
79	5883	4098

FIGURA IV.15 - Relação entre os desdobramentos de deutério dos dois grupos metila deuterados na molécula do DAS.

com a micela. Dados de Perfil de Ordem mostram que esta espécie se aloja fora da micela, devendo portanto existir um equilíbrio de distribuição desta espécie entre a porção aquosa e a superfície micelar.

Por outro lado, a mínima distinguibilidade dos metilas do DAS em mesofases de cabeça - OSO_3^- evidencia que, neste caso, a interação DAS $\rightleftharpoons$ MICELA deve ser maior do que aquela existente em mesofases de cabeça - COO^- .

Podemos imaginar, que tendo o DAS apenas uma cabeça polar, seu ancoramento na micela não deve ser muito rígido, podendo ser mais sensível aos impedimentos estéricos originados pelas cabeças dos anfifílicos vizinhos.

IV.4.2.1 - Desbalanceamento $\text{Cs}^+ / \text{Na}^+$.

O espectro de RMN de deutério para os metilas marcados do DAS, em sistemas a base de CsDS, mostraram dois dubletes bem definidos, ao contrário do obtido para os sistemas semelhantes a base de SDS, onde constatou-se um único dublete.

Com base nestes dados, procedemos à substituição gradual do anfifílico SDS por CsDS, no intuito de obter informações adicionais a respeito da influência do contra-íon nestes sistemas.

Todas as mesofases foram estudadas por RMN de deutério medindo-se os desdobramentos devidos aos metilas marcados e à

HDO orientada na superfície micelar. Para as mesofases que continham CsDS foram obtidos espectros de RMN de ^{133}Cs a 13,1 MHz, medindo-se os desdobramentos devidos ao íon orientado na d.c.e. (FIG. IV.16).

Os graus de ordem obtidos para as diferentes espécies podem ser observados na Fig. IV.17.

Como a constante quadrupolar do Cs^+ é muito maior do que as constantes quadrupolares correspondentes ao deutério nas ligações C-D e O-D, qualquer pequena mudança na sua orientação implicará na grande variação dos desdobramentos observados.

Pode-se verificar também que a água é mais ordenada que o Cs^+ uma vez que ela está diretamente ligada à superfície micelar, solvatando os íons sulfato. Além disso, ela também faz parte da camada de solvatação do Cs^+ , que também deverá estar ligado à d.c.e..

A ordem da HDO em todas as fases varia muito pouco, mostrando que a HDO ligada aos contra-íons e aos co-íons em todos os casos é essencialmente comparável.

O aumento de ordem do Cs^+ pode ser devido a dois processos:

- a substituição preferencial do Cs^+ na superfície micelar;
- ou
- o desenrolamento da estrutura helicoidal.

Um gráfico de $\Delta\nu_{\text{C},\text{D}_3} \times \Delta\nu_{\text{Cs}}$ (Fig. IV.18) mostra que

FIGURA IV.16 - Espectro típico de RMN de Césio - 133 em mesofases orientadas à base de CsDS.

$$S = \frac{\Delta \nu}{\left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)}$$

	C-D	O-D	Cs ⁺
$\frac{e^2 q Q}{h}$ (μ He)	170	216	1240

FIGURA IV.17 - Variação dos parâmetros de ordem nos sistemas LK/DAS em função da razão Cs⁺/Na⁺.

AMOSTRA N:	$X = \Delta\nu_{C_1D_3}$ (Hz)	$Y = \Delta\nu_{Cs^+}$ (Hz)
101	000	406
106	1456	724
112	1719	880
107	2010	910
115	2063	967
113	2172	913
114	2398	1011

FIGURA IV.18 - Relação entre o desdobramento de deutério do grupo metila deuterado do DAS e o desdobramento quadrupolar do Cs⁺ do anfifílico base da micela.

existe uma correlação entre estes desdobramentos, evidenciando que o ordenamento destas espécies tem a mesma origem. Este resultado elimina a hipótese de uma substituição preferencial do Cs^+ na superfície micelar. Deste modo, podemos dizer que a substituição de Na^+ por Cs^+ gera um processo de desenrolamento da estrutura helicoidal.

Este processo de desenrolamento também pode ser observado através das medidas do passo colestérico obtidas para alguns dos sistemas estudados. Neste caso, pôde-se verificar que o aumento da razão Cs^+/Na^+ também conduziu a um aumento do passo colestérico medido.

Este resultado é passível de racionalização, se pensarmos na não equivalência de movimentação como função de dois fatores:

- do movimento que a espécie executa dentro da micela;
- da distribuição das micelas no arranjo helicoidal.

Quanto menor o passo colestérico, maior será a distribuição das direções associadas aos eixos internucleares (direções segundo as quais se localiza o gradiente de campo elétrico envolvido nas interações quadrupolares), portanto menor a ordem do sistema.

Resultados obtidos em outro trabalho desenvolvido no nosso grupo (FELIPPE Jr. - 1988) mostra que numa mesofase de LIDS a substituição do contra-íon por Na^+ também conduz a um processo de desenrolamento da estrutura helicoidal.

Em ambos os casos, podemos dizer que nestas condições existe uma relação entre o grau de hidratação dos contra - íons e a coestericidade do meio. Uma vez que as interações eletrostáticas e de solvatação entre os grupos de cabeça adjacentes dentro de uma bicamada são semelhantes àquelas que acontecem entre duas bicamadas, deve-se esperar uma correlação entre as forças intra-bicamadas e aquelas que ocorrem inter-bicamadas, desde que ambas as interações envolvam os mesmos grupos de cabeça (ISRAELACHVILI - 1985). Deste modo, a substituição, na d.c.e., de íons por outros mais hidratados deve alterar, por um lado, as forças de hidratação atuantes entre as micelas e, por outro, as propriedades do meio.

Se tomarmos, p. ex., o modelo de coestericidade proposto para termotrópicos (GOOSSENS - 1971; KIMURA, HOSINO & NAKANO - 1979) onde a interação quiral entre duas moléculas coesterogênicas é transmitida através de forças entre dipolos permanentes, podemos pensar em duas hipóteses para a explicação dos resultados:

- a substituição de contra - íons causaria uma alteração na constante dielétrica do meio. Neste caso, a força de interação atuante entre os dipolos seria afetada, ocasionando a mudança do ângulo de torção característico entre dois planos consecutivos no cristal líquido colestérico;

- a substituição causaria a mudança na densidade numérica de água na superfície micelar e conseqüentemente na distribuição de cargas associada a esta superfície, ocasionando a mudança nos dipolos permanentes das micelas, o que também

conduziria a uma mudança no ângulo final de torção entre as camadas colestéricas.

De qualquer modo, fica clara a existência de fatores relacionados às forças de interações atuantes no meio liomesomórfico, capazes de alterar as propriedades colestéricas exibidas por um determinado indutor.

CONCLUSÕES.

O presente trabalho investigou os cristais líquidos liotrópicos colestéricos induzidos do tipo II ou N_D^- . Foram empregadas técnicas de RMN, em especial as de deutério e cério -133, e Microscopia Optica sob Luz Polarizada para estudar a utilização de três novos indutores de quiralidade: a SORBOSE, o DAS e o DGK.

Podemos resumir nos seguintes itens as principais conclusões:

- alguns sistemas apresentaram maior tendência ao desenrolamento da estrutura helicoidal. Pôde-se notar que este efeito está relacionado com uma competição entre a orientação por parede e o poder de torção característico do sistema liomesomórfico;

- quando a força de interação com a parede começa a ser comparável com o poder de torção da mesofase, a estrutura helicoidal passa a sofrer distorções apresentando, na observação ao microscópio, figuras basais de interferência biaxiais;

- as técnicas de determinação de helicidade, desenvolvidas para sistemas liotrópicos, estendem os limites de detecção, até então estabelecidos, para a caracterização da colesotericidade;

- a SORBOSE conduz a sistemas levotorcidos enquanto que o DAS e o DGK podem apresentar também sistemas destorcidos;

- a d.c.e. tem papel importante na determinação da torção, modificando as interações inter-micelares;

- os resultados obtidos nos permitem sugerir que a configuração absoluta do indutor deve ter um papel importante apenas quando este se aloja predominantemente na porção aquosa. Indutores hidrofóbicos apresentam sempre a mesma helicidade em diferentes sistemas, uma vez que o ambiente intra-micelar é essencialmente o mesmo. Por outro lado, indutores hidrofílicos ou hidrofóbicos sujeitos a fortes interações com a d.c.e., conduzem a mesofases cuja helicidade pode ser alterada por mudanças na distribuição de cargas na superfície micelar;

- a adição de um soluto quiral a mesofases nemáticas conduz a uma diminuição do grau de ordem do anfifílico devido à formação do edifício colestérico;

- dados de perfil de ordem confirmam para os sistemas LK/COL a tendência a exibir direções privilegiadas de ordem;

- os perfis de ordem permitem caracterizar o alojamento dos diferentes indutores. A SORBOSE se aloja predominantemente na porção aquosa e o DGK na porção hidrocarbônica. O DAS se aloja dentro da micela em mesofases de LK, e fora, em mesofases de CDA;

- a distinguibilidade dos sinais devidos aos metilas deuterados nos indutores DAS e DGK dependem do passo colestérico. Quanto menor o passo, menor a separação dos sinais;

- a partir desta distinguibilidade podemos constatar que o ancoramento das espécies DAS e DGK é diferente para os diversos sistemas;

- os coeficientes angulares das retas $\Delta\chi_{C,D_3}$ x $\Delta\chi_{C_2D_3}$, para o DAS e DGK, podem ser entendidos como medidas do poder de torção destes indutores.

BIBLIOGRAFIA.

- ABRAHAM, R.J. & LOFTUS, P. - 1980. "Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy", Heyden & Sons Ltd., London.
- ACIMIS, M. & REEVES, L.W. - 1980. Can. J. Chem., 58, 1533.
- ALCANTARA, M.R. - 1982. Dissertação de Mestrado. IQUSP.
- ALCANTARA, M.R. & VANIN, J.A. - 1984. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 102, 7.
- ALCANTARA, M.R. & VANIN, J.A. - 1986. Química Nova, 9, 185.
- ALCANTARA, M.R.; MELO, M.V.M.C. de; PAOLI, V.R. & VANIN, J.A.- 1983. J. Coll. Int. Sci., 93, 500.
- ALCANTARA, M.R.; MELO, M.V.M.C. de; PAOLI, V.R. & VANIN, J.A.- 1983a. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 90, 335.

ALCANTARA, M.R.; MELO, M.V.M.C. de; PAOLI, V.R. & VANIN, J.A.-
1983b. Química Nova, 6, 4.

ALCANTARA, M.R.; MELO, M.V.M.C. de; PAOLI, V.R. & VANIN, J.A.-
1983c. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 95, 299.

ALCANTARA, M.R.; MELO, M.V.M.C. de; PAOLI, V.R. & VANIN, J.A.-
1984. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 107, 303.

ALCANTARA, M.R.; MELO, M.V.M.C. de; PAOLI, V.R. & VANIN, J.A.-
1984a. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 107, 359.

AMARAL, L.Q.; PIMENTEL, C.A.; TAVARES, M.R.; VANIN, J.A. - 1979.
J. Chem. Phys., 71, 2940.

ANGYAL, S.J. & BETHELL, G.S. - 1976. Aust. J. Chem., 29, 1249.

BAK, C.S. & LABES, M.M. - 1975. J. Chem. Phys., 62, 3066.

BERTHAULD, J.P.; BILLARD, J. & JACQUES, J. - 1977. C. R. Acad. Sc.
Paris, 284C, 155.

BLOSS, F.D. - 1961. "An Introduction to the Methods os Optical
Crystallography", Holt, Rinehart & Winston, N. York.

BOONBRAHAM. P. & SAUPE, A. - 1984. J. Chem. Phys., 81, 2076.

BOULIGAND, Y. - 1972. J. Physique, 33, 525.

BOULIGAND, Y. - 1973. J. Physique, 34, 603.

BOULIGAND, Y. - 1974. J. Physique, 35, 215.

BRINKMAN, W.F. & CLADIS, P.E. - 1982. Physics Today, 35(5), 48.

BROWN, G.H. - 1969. Anal. Chem., 41, 26 A.

BROWN, G.H. & CROOKER, P.P. - 1983. Chem. Eng. News, 61, 24.

BROWNING, J.L. - 1981 in "Liposomes: from Physical Structure to
Therapeutic Applications", C.G. Knight, Ed.,
Elsevier/North-Holland Biomedical Press, N.York.

BUCKINGHAM, A.D. & BURNELL, E.E. - 1967. J. Am. Chem. Soc., 89,
3341

BUCKINGHAM, A.D. & McLAUCHLAN, K.A. - 1967. Progr. NMR Spectr.,
2, 63.

CANDAU, S.; Le ROY, P. & DEBEAUVAIS, F. - 1973. Mol. Cryst. Liq.
Cryst., 23, 283.

CAND, R. - 1967. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 90, 33.

CAND, R. - 1968. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 91, 20.

CAND, R. & CHATELAIN, P. - 1960. C. R. hebd. Séances Acad. Sci.,
251, 1139.

CAND, R. & CHATELAIN, P. - 1961. C. R. hebd. Séances Acad. Sci.,
253, 1815.

CAND, R. & CHATELAIN, P. - 1964. C. R. hebd. Séances Acad. Sci.,
259, 352.

CHANDRASEKHAR, S. - 1977. "Liquid Crystals, Cambridge Monographs
on Physics, Cambridge University Press, Cambridge.

CHANDRASEKHAR, S. & PRASAD, J.S. - 1971. Mol. Cryst. Liq. Cryst.,
14, 115.

CHANDRASEKHAR, S & SRINIVASA RAO, K.N. - 1968. Acta. Cryst., A24, 455.

CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B.K.; SURESH, K.A.; MADHUSUDANA, N.V.; KUMAR, S.; SHASHIDHAR, R. & VENKATESH, G. - 1979. J. Physique, C-3, 120.

CHARVOLIN, J. - 1984. Nuovo Cimento, 3-D, 3.

CHARVOLIN, J. & MELY, B. - 1976. ACS. Symp. Ser., 34, 48.

CHARVOLIN, J. & HENDRIKX, Y. - 1980. J. Physique Lett., 41, L-597.

CHARVOLIN, J.; LEVELUT, A.M. & SAMULSKI, E.T. - 1979. J. Physique Lett., 40, L-587.

COHEN, M.H. & REIFF, F. - 1957. Solid State Phys., 5, 321.

CORIO, P.L. - 1966. "Structure of High-Resolution NMR Spectra, Academic Press, N.York.

COXON, B. - 1971. Carbohyd. Res., 18, 427.

DeGENNES, P.G. - 1974. "The Physics of Liquid Crystals", Claredon Press, Oxford.

De VRIES, H1. - 1951. Acta Cryst., 4, 219.

De VRIES, A. & FISHEL, D.L. - 1972. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 311.

DIEHL, P. & TRACEY, A.S. - 1975. FEBS. Lett., 59, 131.

ELLIOTT, A. & AMBROSE, E.J. - 1950. Disc. Far. Soc., 9, 246.

- EMSLEY, J.W. & LINDON, J.C. - 1975. " NMR Spectroscopy Using Liquid Crystals Solvents", Pergamon Press, Oxford.
- ENGLERT, G. & SAUPE, A. - 1962. Z. Naturforsch., 19a, 172.
- FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. - 1975. "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press.
- FELIPPE Jr., O. - 1988. Comunicação particular.
- FERGASON, J.L. - 1966. Mol. Cryst., 1, 293.
- FIGUEIREDO NETO, A.M. - 1981. Tese de Doutorado. IFUSP.
- FIGUEIREDO NETO, A.M. - 1988. Tese de Livre-Docência. IFUSP.
- FIGUEIREDO NETO, A.M. & AMARAL, L.Q. - 1981. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 74, 109.
- FORREST, B.J. & REEVES, L.W. - 1981. Chem. Rev., 81(1), 1.
- FRANK, F.C. - 1958. Disc. Far. Soc., 25, 19.
- FRIEDEL, G. - 1922. Ann. Phys., 18, 273.
- FRIEDEL, J. - 1964. "Dislocations", Academic Press, N. York.
- FUJIWARA, F.Y. & REEVES, L.W. - 1980. J. Phys. Chem., 84, 653.
- FUJIWARA, F.Y.; REEVES, L.W.; SUZUKI, M.; VANIN, J.A. - 1979 in "Solution Chemistry of Surfactants", vol.1, pg. 63, MITTAL, K.L., Ed., Plenum Press, N. York.
- GIBSON, H.W. - 1979 in "Liquid Crystals - The 4th State of Matter", pg. 99, Saeva, F.D., Ed., M. Dekker Inc., Basel.

GLASS, R.S.; KWOH, S. & OLIVETO, E.P. - 1973. Carbohyd. Res.,
26,181.

GOSSENS, W.J.A. - 1971. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12,237.

GOTTARELLI, G.; SAMORI, B.; MARZOCCHI, S. & STREMMENOS, C. - 1975.
Tetrahedron Letters, 24,1981.

HARTSHORNE, N.H. - 1974. in "Liquid Crystals and Plastic
Crystals", vol.2, pag 24, Gray, G.W. & Winsor, P.A., Eds.,
John Wiley and Sons, Inc., N. York.

HARTSHORNE, N.H. & STUART, A. - 1970. "Crystals and the
Polarizing Crystallography", Edward Arnold (Pub) Ltd. London,
4th Ed.

HENDRIKX, Y. & CHARVOLIN, J. - 1981. J. Physique, 42, 1427.

HORNREICH, H. & SHTRIKMANN, S. - 1980. J. Physique, 41, 335.

ISRAELACHVILI, J.N. - 1985. "Intermolecular and Surface Forces",
Academic Press, London.

JOHNSON, D.L.; FACK, J.H. & CROOKER, P.P. - 1980. Phys. Rev.
Lett., 45, 641.

JUNGERMANN, E.; GERECHT, J.F. & KREMS, I.J. - 1956. J. Am. Chem.
Soc., 78,172.

KHETRAPAL, C.L.; KUNWAR, A.C.; TRACEY, A.C. & DIEHL, P. - 1975.
NMR Basic Principles and Progress, 9,1.

KIMURA, H; HOSINO, M. & NAKANO, H. - 1979. J. Physique, 40, C3.

- KLEMAN , M. - 1974. in "Liquid Crystals and Plastic Crystals",
vol.1, Gray, G.W. & Winsor, P.A., Eds., John Wiley and Sons,
Inc., N. York.
- LUZZATI, V.; MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A.E. - 1957. Nature,
180,600.
- LUZZATI, V.; MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A.E. - 1958. Disc. Far.
Soc., 25,43.
- LUZZATI, V.; MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A.E. & HUSSON, F. - 1960.
Acta. Cryst., 13,600.
- LUZZATI, V.; MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A.E. & HUSSON, F. - 1960a.
Acta. Cryst., 13,668.
- LUZZATI, V.; MUSTACCHI, H. & SKOULIOS, A.E. & HUSSON, F. - 1961.
Acta. Cryst., 14,219.
- McBAIN, J.W. & LEE, W.W. - 1943. Oil & Soap, 20,17.
- McBAIN, J.W. & SIERICHS, W.C. - 1948. J. Am. Chem. Soc., 25,
221.
- McBAIN, J.W.; VOLD, R.D. & FRICK, M. - 1940. J. Phys. Chem.,
44,1013.
- McBAIN, J.W.; VOLD, R.D. & JAMESON, W.J. - 1939. J. Am. Chem.
Soc., 61,30.
- MARCUS, M. - 1981. J. Physique, 42,61.
- MEIBOOM, S. & SAMMON, M. - 1980. Phys. Rev. Lett., 44,882.
- MELO, M.V.M.C. de - 1982. Dissertação de Mestrado, IQUSP.

- NEHRING, J. & SAUPE, A. - 1972. J. Chem. Soc. Faraday II, 68, 1.
- LAWSON, K.D. & FLAUTT, T.J. - 1967. J. Am. Chem. Soc., 89, 5489.
- LEHMANN, O. - 1889. Z. physik Chem., 4, 462.
- LEHMANN, O. - 1890. Z. physik Chem., 5, 427
- LEHMANN, O. - 1890a. Z. Krist., 18, 464.
- PADLI MONTEIRO, V.R. - 1981. Tese de Doutorado. IQUSP.
- PADLI MONTEIRO, V.R.; SUZUKI, M.; VANIN, J.A. & REEVES, L.W. - 1983. Can. J. Chem., 61, 347.
- POPLE, J.A.; SCHNEIDER, W.G. & BERNSTEIN, H.J. - 1959. "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance" - McGraw Hill Book Company. Inc., N.York.
- QUE Jr., L. & GRAY, G.R. - 1974. Biochemistry, 13, 146.
- RADLEY, K. & SAUPE, A. - 1978. Mol. Phys., 35, 1405.
- RADLEY, K. & REEVES, L.W. & TRACEY, A.S. - 1976. J. Phys. Chem., 80, 174.
- RAMSEY, N.F. & PURCELL, E.M. - 1952. Phys. Rev., 85, 143.
- REEVES, L.W.; TRACEY, A.C. & TRACEY, M.M. - 1973. J. Am. Chem. Soc., 95, 3799.
- REEVES, L.W.; SUZUKI, M.; TRACEY, A.S. & VANIN, J.A. - 1974. J. Inorg. Chem., 13, 999.
- REEVES, L.W.; FUJIWARA, F.Y. & SUZUKI, M. - 1976. ACS. Symp. Ser., 34, 55.

REINITZER, R. - 1888. Monatsch. Chem., 9, 421.

ROBINSON, C. - 1961. Tetrahedron, 13, 219.

ROBINSON, C. - 1966. Molec. Cryst., 1, 467.

ROBINSON, C. & WARD, J.C. - 1957. Nature, 180, 1183.

ROBINSON, C. ; WARD, J.C. & BEEVERS, R.B. - 1958. Disc. Far.
Soc., 25, 29.

ROSEVEAR, F.B. - 1954. J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 628.

ROSEVEAR, F.B. - 1968. J. Soc. Cosm. Chemists, 19, 581.

ROTHMAN, J.E. & ENGELMAN, D.M. - 1972. Nature New. Biol., 237, 42.

SACKMANN, H. & DEMUS, D. - 1973. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 239.

SACKMANN, E.; MEIBOOM, S.; SNYDER, L.C.; MEIXNER, A.E. & DIETZ,
R.E. - 1968. J. Am. Chem. Soc., 90, 3567.

SAUPE, A. - 1968. Angew. Chem. (Int. Ed.) 7, 97.

SAUPE, A. & ENGLERT, G. - 1963. Phys. Rev. Letters, 11, 462.

SEELIG, J. - 1977. Quart. Rev. Biophys., 10, 353.

SEELIG, J. & SEELIG, A. - 1980. Quart. Rev. Biophys., 13, 19.

SEURON, P. & SOLLADIE, G. - 1979. Mol. Cryst. Liq. Cryst.,
56, 1.

SHAW, D.J. - 1975. "Introdução à Química dos Colóides e de
Superfícies", Ed. Edgard Blücher LTDA., S. Paulo.

- SLICHTER, C.P. - 1963. "Principles of Magnetic Resonance", Harper & Row, N. York.
- SMITH, I.C.P. - 1983. in "NMR of Newly Accessible Nuclei", vol,2, "Chemically and Biochemically Important Elements", Pierre Lazlo, Ed., Academic Press, N. York.
- SMITH, I.C.P. & JARREL, H.C. - 1983. Acc. Chem. Res., 16,266.
- SOLLADIE, G. & ZIMMERMANN, R.G. - 1984. Angew. Chem. Int., Ed. Engl., 23,348.
- STOCKTON, G.W.; JOHNSON, K.G.; BUTTLER, K.; TULLOCH, A.P.; BOLUANGER, Y.; SMITH, I.C.P.; DAVIS, J.H. & BLOOM, M. - 1977. Nature, 269, 268.
- SUZUKI, M. - 1974. Dissertação de Mestrado. IQUSP.
- SUZUKI, M. - 1979. Tese de Doutorado. IQUSP.
- TAKENAKA, S. ; NISHIMURA, K. & KUSABAYASHI, S. - 1984. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 111, 227.
- TANFORD, C. - 1973. "The Hydrophobic Effect", John Wiley and Sons, Inc., N. York.
- TAVARES, M.R. - 1978. Dissertação de Mestrado. IFUSP.
- TINH, N.H.; FOUCHER, P.; DESTRADE, C.; LEVELUT, A.M. & NALTTETE, J. - 1984. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 111,227.
- TORIUMI, H. & UEMATSU, I. - 1984. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 116,21.

TORIUMI, H.; YAHAGI, K.; UEMATSU, I.; UEMATSU, Y. - 1983. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 94, 267.

VANIN, J.A. - 1974. Tese de Doutorado. IQUSP.

VANIN, J.A. - 1985. Tese de Livre-Docência. IQUSP.

WAHLSTROM, E.E. - 1969. "Optical Crystallography", John Wiley and Sons, Inc., N. York.

YU, L.J. & SAUPE, A. - 1980. Phys. Rev. Lett., 45, 1000.

ZOCHER, H. - 1933. Trans. Faraday Soc., 29, 945.

ZOCHER, H. & BIRNSTEIN, V. - 1929. Z. f. Physik. Chem., 142A, 113.

APÊNDICE.

COMPOSIÇÃO DAS MESOFASES.

Neste apêndice estão tabeladas as composições das liomesofases estudadas no presente trabalho. A primeira coluna indica a composição em porcentagem em massa e a segunda, a porcentagem molar.

AMOSTRA nº 7

LK	31,35	3,69
KCl	2,58	0,97
H ₂ O	41,34	64,36
D ₂ O	21,96	30,77
COL	2,77	0,21

AMOSTRA nº 38

LK	25,67	3,07
DeOH	5,70	1,03
D ₂ O	67,31	95,80
COL	1,32	0,10

AMOSTRA Nº 39

LK	25,65	3,07
DeOH	6,17	1,11
D ₂ O	67,20	95,74
COL	0,98	0,08

AMOSTRA Nº 43

LK	25,29	3,02
DeOH	6,43	1,15
D ₂ O	67,47	95,77
COL	0,81	0,06

AMOSTRA Nº 48

LK	25,70	3,09
DeOH	6,14	1,11
D ₂ O	66,92	95,60
L-SORBOSE	1,24	0,20

AMOSTRA Nº 49

LK	25,48	3,12
DeOH	7,10	1,31
D ₂ O	65,35	95,23
L-SORBOSE	2,07	0,34

AMOSTRA Nº 50

LK	25,42	3,08
KCl	3,84	1,49
DeOH	4,26	0,78
D ₂ O	65,34	94,47
L-SORBOSE	1,14	0,18

AMOSTRA Nº 51

LK	25,48	3,24
KCl	3,48	1,41
DeOH	4,25	0,82
D ₂ O	62,02	93,78
L-SORBOSE	4,77	0,75

AMOSTRA Nº 53

LK	26,02	3,19
KCl	3,81	1,49
DeOH	4,26	0,79
D ₂ O	64,80	94,41
DAS	1,11	0,12

AMOSTRA Nº 56

LK	18,96	2,19
LK-d2	4,36	0,50
LK-d23	4,84	0,51
KCl	4,36	1,61
DeOH	4,51	0,78
H ₂ O	61,80	94,29
DAS	1,17	0,12

AMOSTRA Nº 56'

LK	18,90	2,18
LK-d2	4,35	0,50
LK-d23	4,82	0,51
KCl	4,35	1,61
DeOH	4,50	0,79
H ₂ O	61,61	94,25
DAS	1,47	0,16

AMOSTRA Nº 59

LK	25,27	2,91
LK-d23	2,98	0,31
KCl	4,11	1,51
DeOH	4,52	0,78
H ₂ O	61,93	94,36
DAS	1,19	0,13

AMOSTRA Nº 61

LK	22,04	2,61
LK-d23	4,58	0,50
KCl	4,02	1,52
DeOH	4,52	0,81
H ₂ O	59,73	93,76
L-SORBOSE	5,11	0,80

AMOSTRA Nº 65

LK	27,86	3,25
KCl	4,01	1,50
DeOH	4,54	0,80
H ₂ O	61,02	94,18
DAS	2,57	0,27

AMOSTRA Nº 69

LK	27,35	3,18
KCl	4,00	1,49
DeOH	4,66	0,82
H ₂ O	61,20	94,26
DAS-d6	1,53	0,16
COL	1,26	0,09

AMOSTRA Nº 70

LK	26,17	3,05
KCl	3,86	1,44
DeOH	4,54	0,80
H ₂ O	60,51	93,37
DAS-d6	1,22	0,13
AT	2,01	0,37
KOH	1,69	0,84

AMOSTRA Nº 71

LK	26,20	3,08
KCl	3,95	1,48
DeOH	4,31	0,76
H ₂ O	59,91	93,04
KOH	2,22	1,11
DAS	1,32	0,14
AT	2,09	0,39

AMOSTRA Nº 72

LK	25,72	3,05
KCl	4,06	1,54
DeOH	4,25	0,76
H ₂ O	58,61	91,80
KOH	2,42	1,22
ACETONA-d ₆	2,80	1,23
AT	2,14	0,40

AMOSTRA Nº 73

LK	27,12	3,17
KCl	4,00	1,49
DeOH	4,55	0,80
H ₂ O	61,00	94,25
DAS-d ₆	1,48	0,15
COL	1,85	0,14

AMOSTRA Nº 74

LK	27,71	3,19
KCl	4,03	1,49
DeOH	4,49	0,78
H ₂ O	61,90	94,41
COL	1,87	0,13

AMOSTRA Nº 75

LK	27,45	3,15
KCl	4,31	1,58
DeOH	4,35	0,75
H ₂ O	61,90	93,80
KOH	1,16	0,57
AT	0,83	0,15

AMOSTRA Nº 76

LK	26,75	3,08
KCl	4,00	1,47
DeOH	4,56	0,79
H ₂ O	61,54	93,81
KOH	1,15	0,57
DAS-d ₆	1,15	0,12
AT	0,85	0,16

AMOSTRA Nº 83

LK	22,81	2,74
LK-d23	5,30	0,58
KCl	3,80	1,46
DeOH	4,52	0,82
H ₂ O	58,87	93,65
L-SORBOSE	4,70	0,75

AMOSTRA Nº 86

LK	27,92	3,25
KCl	4,66	1,73
DeOH	4,57	0,80
D ₂ O	61,09	94,07
DGK	1,76	0,15

AMOSTRA Nº 89

LK	25,43	3,13
KCl	3,99	1,57
DeOH	4,03	0,75
D ₂ O	63,97	93,70
KOH	1,04	0,55
AT	1,54	0,30

AMOSTRA Nº 90

LK	19,47	2,23
LK-d2	3,78	0,43
LK-d23	4,05	0,42
KCl	4,44	1,62
DeOH	4,94	0,85
H ₂ O	62,30	94,36
DGK	1,02	0,09

AMOSTRA Nº 91

LK	28,08	3,29
KCl	4,64	1,73
DeOH	4,56	0,80
H ₂ O	60,68	94,00
DGK-d6	2,04	0,18

AMOSTRA Nº 103

LK	28,32	3,36
KCl	4,63	1,76
DeOH	4,70	0,84
H ₂ O	59,69	93,80
DGK	2,66	0,24

AMOSTRA Nº 126

LK	25,16	2,98
KCl	3,92	1,48
DeOH	3,97	0,71
H ₂ O	58,67	91,96
KOH	4,13	2,09
AT	4,15	0,78

AMOSTRA Nº 127

LK	23,86	2,84
KCl	3,57	1,36
DeOH	4,11	0,74
H ₂ O	58,29	91,82
KOH	4,66	2,36
DGK	1,58	0,14
AT	3,93	0,74

AMOSTRA Nº 128

LK	26,42	3,10
KCl	4,47	1,67
DeOH	4,38	0,77
H ₂ O	60,55	93,90
KOH	0,54	0,27
DGK-d6	1,67	0,15
COL	1,97	0,14

AMOSTRA Nº 131

LK	26,99	3,19
KCl	4,46	1,69
DeOH	4,59	0,82
H ₂ O	60,00	93,98
DGK-d6	1,85	0,16
COL	2,11	0,16

AMOSTRA Nº 134

LK	27,11	3,17
KCl	4,08	1,52
DeOH	4,55	0,80
H ₂ O	60,68	93,80
KOH	0,82	0,41
COL	1,85	0,13
AT	0,91	0,17

AMOSTRA Nº 138

LK	28,60	3,86
KCl	4,03	1,74
DeOH	4,12	0,84
D ₂ O	57,65	92,56
L- SORBOSE	5,60	1,00

AMOSTRA Nº 142

LK	25,91	3,18
KCl	3,90	1,53
DeOH	4,28	0,79
D ₂ O	64,57	94,35
DAS	1,34	0,15

AMOSTRA Nº 143

LK	27,52	3,18
KCl	4,21	1,55
DeOH	4,66	0,81
H ₂ O	61,71	94,32
COL	1,90	0,14

AMOSTRA Nº 145

LK	28,04	3,35
KCl	4,62	1,76
DeOH	4,84	0,87
H ₂ O	59,29	93,73
DGK-d6	3,21	0,29

AMOSTRA Nº 150

LK	27,65	3,19
KCl	4,28	1,58
DeOH	4,66	0,81
H ₂ O	61,67	94,24
DAS	1,74	0,18

AMOSTRA Nº 156

LK	28,25	3,38
KCl	4,65	1,78
DeOH	4,78	0,86
H ₂ O	59,21	93,70
DGK-d6	3,11	0,28

AMOSTRA Nº 164

LK	29,47	3,89
KCl	4,24	1,79
DeOH	4,30	0,86
D ₂ O	59,08	92,95
L-SORBOSE	2,91	0,51

AMOSTRA Nº 165

LK	27,74	3,84
KCl	4,29	1,90
DeOH	3,94	0,82
D ₂ O	55,87	91,95
L-SORBOSE	8,16	1,49

AMOSTRA Nº 166

LK	28,55	3,87
KCl	4,09	1,78
DeOH	4,39	0,90
D ₂ O	57,20	92,41
L-SORBOSE	5,77	1,04

AMOSTRA Nº 168

LK	30,11	3,84
KCl	4,65	1,90
DeOH	4,26	0,82
D ₂ O	54,72	92,38
L-SORBOSE	6,26	1,06

AMOSTRA Nº 169

LK	28,99	3,53
KCl	4,46	1,74
DeOH	4,53	0,83
H ₂ O	57,81	93,22
L-SORBOSE	4,21	0,68

AMOSTRA Nº 170a

LK	26,62	3,09
KCl	4,10	1,52
DeOH	4,51	0,79
H ₂ O	61,42	94,31
DAS	1,50	0,16
COL	1,85	0,13

AMOSTRA Nº 171

LK	26,42	3,10
KCl	4,30	1,61
DeOH	4,39	0,78
H ₂ O	60,57	94,17
DAS	0,72	0,08
COL	3,60	0,26

AMOSTRA Nº 178

LK	22,98	2,73
KCl	3,65	1,39
DeOH	4,21	0,75
H ₂ O	57,85	90,88
KOH	6,69	3,38
AT	4,62	0,87

AMOSTRA Nº 179

LK	18,83	2,18
LK-D2	4,32	0,50
LK-D23	4,81	0,51
KCl	4,32	1,60
DeOH	4,49	0,78
H ₂ O	61,51	94,31
COL	1,72	0,12

AMOSTRA Nº 197

LK	22,75	2,66
KCl	3,62	1,36
DeOH	4,24	0,75
H ₂ O	58,82	91,17
KOH	6,73	3,35
AT	3,84	0,71

AMOSTRA Nº 205

LK	25,73	3,10
DeOH	6,05	1,09
D ₂ O	66,90	95,71
COL	1,32	0,10

AMOSTRA Nº 40

CsDS	54,02	5,97
Na ₂ SO ₄	2,16	0,62
H ₂ O	40,69	92,41
AT	2,31	0,63
ALANINA- α DEUT	0,82	0,37

AMOSTRA Nº 44

CsDS	32,87	2,91
Na ₂ SO ₄	2,80	0,64
DeOH	4,67	0,97
D ₂ O	58,26	95,17
AT	1,40	0,31

AMOSTRA Nº 46

CsDS	33,38	2,60
DeOH	7,78	1,47
H ₂ O	57,72	95,71
AT	1,12	0,22

AMOSTRA Nº 47

CsDS	32,00	2,82
DeOH	7,12	1,47
D ₂ O	58,62	95,22
AT	2,26	0,49

AMOSTRA Nº 94

CsDS	49,97	5,30
Na ₂ SO ₄	3,75	1,04
DeOH	2,17	0,54
H ₂ O	42,59	92,90
DAS-d6	1,52	0,22

AMOSTRA Nº 99

CsDS	49,90	5,37
Na ₂ SO ₄	4,17	1,17
DeOH	3,04	0,77
H ₂ O	41,83	92,56
DGK-d6	1,06	0,13

AMOSTRA Nº 111

CsDS	41,73	4,35
Cs ₂ SO ₄	9,33	1,00
DeOH	4,47	1,09
H ₂ O	43,57	93,43
DAS-d6	0,90	0,13

AMOSTRA Nº 113

CsDS	44,39	4,38
Na ₂ SO ₄	3,90	1,00
DeOH	4,73	1,10
H ₂ O	46,02	93,39
DAS-d6	0,96	0,13

AMOSTRA Nº 121

CsDS	49,40	5,30
Na ₂ SO ₄	4,24	1,18
DeOH	2,84	0,71
H ₂ O	42,01	92,58
DAS-d6	1,51	0,23

AMOSTRA Nº 123

CsDS	45,80	5,17
Cs ₂ SO ₄	10,05	1,16
DeOH	2,83	0,75
H ₂ O	39,93	92,70
DAS-d6	1,39	0,22

AMOSTRA Nº 124

CsDS	49,72	5,38
Na ₂ SO ₄	4,39	1,24
DeOH	2,87	0,73
H ₂ O	41,50	92,42
DAS-d6	1,52	0,23

AMOSTRA Nº 125

CsDS	46,45	5,37
Cs ₂ SO ₄	10,43	1,23
DeOH	2,85	0,77
H ₂ O	38,85	92,40
DAS-d6	1,42	0,23

AMOSTRA Nº 132

CsDS	49,27	5,25
Na ₂ SO ₄	4,33	1,20
DeOH	3,07	0,77
H ₂ O	42,27	92,65
DGK-d6	1,06	0,13

AMOSTRA Nº 77

SDS	35,78	4,26
Na ₂ SO ₄	3,90	0,85
DeOH	4,58	0,60
H ₂ O	54,70	94,17
DAS-d6	1,04	0,12

AMOSTRA Nº 87

SDS	36,00	4,38
Na ₂ SO ₄	4,47	1,00
DeOH	5,40	1,08
H ₂ O	53,17	93,43
DAS-d6	0,96	0,11

AMOSTRA Nº 88

SDS	35,69	4,27
Na ₂ SO ₄	3,13	0,68
DeOH	5,94	1,17
H ₂ O	54,34	93,79
DGK-d6	0,90	0,09

AMOSTRA Nº 88'

SDS	35,62	4,26
Na ₂ SO ₄	3,30	0,72
DeOH	5,92	1,17
H ₂ O	54,24	93,76
DGK-d6	0,92	0,09

AMOSTRA Nº 92

SDS	36,01	4,38
Na ₂ SO ₄	4,49	1,00
DeOH	5,41	1,08
H ₂ O	53,13	93,43
DAS-d6	0,96	0,11

AMOSTRA Nº 98

SDS	36,86	4,39
DeOH	7,49	1,47
H ₂ O	54,65	94,02
DAS-d6	1,00	0,12

AMOSTRA Nº 104

SDS	35,96	4,38
Na ₂ SO ₄	4,65	1,04
DeOH	5,37	1,08
H ₂ O	53,05	93,38
DAS	0,97	0,12

AMOSTRA Nº 105

SDS	34,23	4,09
Na ₂ SO ₄	3,75	0,82
DeOH	5,85	1,15
H ₂ O	54,32	93,76
DGK-d6	1,85	0,18

AMOSTRA Nº 133

SDS	35,90	4,37
Na ₂ SO ₄	4,46	0,99
DeOH	5,50	1,10
H ₂ O	53,17	93,42
DAS-d6	0,97	0,12

AMOSTRA Nº 133a

SDS	35,43	4,36
Na ₂ SO ₄	4,40	0,99
DeOH	5,43	1,10
H ₂ O	52,45	93,32
DAS-d6	0,96	0,12
COL	1,33	0,11

AMOSTRA Nº 135

SDS	35,88	4,36
Na ₂ SO ₄	4,46	0,99
DeOH	5,38	1,08
H ₂ O	52,98	93,46
COL	1,30	0,11

AMOSTRA Nº 141

SDS	35,90	4,37
Na ₂ SO ₄	4,69	1,05
DeOH	5,37	1,08
H ₂ O	53,08	93,39
DAS-d6	0,96	0,11

AMOSTRA Nº 144

SDS	33,11	3,91
Na ₂ SO ₄	3,76	0,82
DeOH	6,61	1,28
H ₂ O	54,99	93,84
DGK-d6	1,53	0,15

AMOSTRA Nº 148

SDS	33,53	4,02
Na ₂ SO ₄	4,89	1,07
DeOH	5,78	1,14
H ₂ O	54,01	93,59
DGK-d6	1,79	0,18

AMOSTRA Nº 151

SDS	32,51	4,38
Na ₂ SO ₄	4,42	1,09
DeOH	5,09	1,13
D ₂ O	52,72	92,38
L-SORBOSE	5,26	1,02

AMOSTRA Nº 152

SDS	32,70	4,42
Na ₂ SO ₄	4,44	1,10
DeOH	5,28	1,17
D ₂ O	52,51	92,32
L-SORBOSE	5,07	0,99

AMOSTRA Nº 154

SDS	33,43	4,55
Na ₂ SO ₄	4,57	1,14
DeOH	4,57	1,02
D ₂ O	52,18	92,26
L-SORBOSE	5,25	1,03

AMOSTRA Nº 155

SDS	32,43	3,80
Na ₂ SO ₄	3,89	0,84
DeOH	6,67	1,28
D ₂ O	55,53	93,94
DGK-d6	1,48	0,14

AMOSTRA Nº 159

SDS	33,66	4,05
Na ₂ SO ₄	4,87	1,07
DeOH	5,88	1,16
H ₂ SO ₄ 0,1N	53,79	93,54
DGK-d6	1,80	0,18

AMOSTRA Nº 160

SDS	33,58	4,04
Na ₂ SO ₄	5,06	1,12
DeOH	5,79	1,14
H ₂ O/NaOH pH 10	53,77	93,52
DGK-d6	1,80	0,18

AMOSTRA Nº 101

SDS	31,79	3,93
CsDS	5,15	0,45
Na ₂ SO ₄	4,36	0,99
DeOH	5,32	1,08
H ₂ O	52,32	93,42
DAS-d6	1,06	0,13

AMOSTRA Nº 106

SDS	25,70	3,22
CsDS	12,20	1,08
Na ₂ SO ₄	4,23	0,97
DeOH	5,22	1,08
H ₂ O	51,62	93,52
DAS-d6	1,03	0,13

AMOSTRA Nº 107

SDS	8,16	1,10
CsDS	33,86	3,20
Na ₂ SO ₄	3,91	0,96
DeOH	5,01	1,11
H ₂ O	48,08	93,50
DAS-d6	0,98	0,13

AMOSTRA Nº 108

SDS	16,56	2,16
CsDS	23,42	2,14
Na ₂ SO ₄	4,19	1,00
DeOH	4,98	1,07
H ₂ O	49,68	93,48
DAS-d6	1,17	0,15

AMOSTRA Nº 109

SDS	34,79	4,39
Cs NO ₃	8,07	1,36
DeOH	4,83	1,00
H ₂ O	51,09	93,10
DAS-d6	1,22	0,15

AMOSTRA Nº 110

SDS	33,34	4,36
Cs ₂ SO ₄	11,14	1,05
DeOH	4,97	1,07
H ₂ O	49,42	93,37
DAS-d6	1,13	0,15

AMOSTRA Nº 111

CsDS	41,73	4,35
Cs ₂ SO ₄	9,33	1,00
DeOH	4,47	1,09
H ₂ O	43,57	93,43
DAS-d6	0,90	0,13

AMOSTRA Nº 112

SDS	16,29	2,11
CsDS	23,54	2,14
Na ₂ SO ₄	4,12	0,98
DeOH	4,99	1,06
H ₂ O	50,02	93,58
DAS-d6	1,04	0,13

AMOSTRA Nº 115

SDS	8,00	1,07
CsDS	33,83	3,19
Na ₂ SO ₄	3,90	0,96
DeOH	4,96	1,09
H ₂ O	48,33	93,56
DAS-d6	0,98	0,13

AMOSTRA Nº 117

SDS	18,76	2,66
CsDS	26,74	2,66
Na ₂ SO ₄	4,61	1,20
DeOH	3,09	0,72
H ₂ O	45,16	92,53
DAS-d6	1,64	0,23

AMOSTRA Nº 120

SDS	9,02	1,33
CsDS	38,58	4,00
Na ₂ SO ₄	4,41	1,19
DeOH	3,00	0,73
H ₂ O	43,41	92,52
DAS-d6	1,58	0,23

AMOSTRA Nº 189

SDS	35,85	4,37
Na ₂ SO ₄	4,77	1,07
DeOH	5,45	1,09
H ₂ O	52,97	93,36
DAS-d6	0,96	0,11

AMOSTRA Nº 195

SDS	35,90	4,38
Na ₂ SO ₄	4,46	1,00
DeOH	5,35	1,08
H ₂ O	52,95	93,43
COL	1,34	0,11

AMOSTRA Nº 198

SDS	31,78	3,95
CsDS	5,14	0,45
Na ₂ SO ₄	4,40	1,00
DeOH	5,30	1,08
H ₂ O	52,04	93,38
DGK-d6	1,34	0,14

AMOSTRA Nº 208

CsDS	49,63	5,42
Na ₂ SO ₄	4,33	1,23
DeOH	3,03	0,77
H ₂ O	41,16	92,29
DAS	1,85	0,29

AMOSTRA Nº 209

SDS	35,59	4,35
Na ₂ SO ₄	4,94	1,11
DeOH	5,42	1,09
H ₂ O	52,78	93,30
DAS	1,27	0,15

AMOSTRA Nº 210

CsDS	43,50	4,47
Cs ₂ SO ₄	4,81	0,51
Na ₂ SO ₄	1,84	0,49
DeOH	4,80	1,16
H ₂ O	44,12	93,23
DAS	0,93	0,14

AMOSTRA Nº 52

CDA	36,56	6,51
NH ₄ Cl	2,80	1,80
D ₂ O	52,43	90,12
L-SORBOSE	8,21	1,57

AMOSTRA Nº 54

CDA	40,66	6,88
NH ₄ Cl	2,97	1,82
D ₂ O	55,80	91,23
DAS	0,57	0,07

AMOSTRA Nº 55

CDA	39,93	6,69
NH ₄ Cl	3,01	1,83
D ₂ O	56,48	91,41
DAS	0,58	0,07

AMOSTRA Nº 57

CDA	40,16	6,39
CDA-d21	2,50	0,36
NH ₄ Cl	3,38	1,95
H ₂ O	53,35	91,23
DAS	0,61	0,07

AMOSTRA Nº 57'

CDA	40,01	6,39
CDA-d21	2,47	0,36
NH ₄ Cl	3,35	1,94
H ₂ O	53,12	91,19
DAS	1,05	0,12

AMOSTRA Nº 60

CDA	36,23	6,15
CDA-d21	3,10	0,47
NH ₄ Cl	2,88	1,77
H ₂ O	49,37	90,07
L-SORBOSE	8,42	1,54

AMOSTRA Nº 62

CDA	40,82	6,45
CDA-d21	2,51	0,30
NH ₄ Cl	3,38	1,95
H ₂ O	53,65	91,30

AMOSTRA Nº 63

CDA	34,01	4,99
CDA-d21	0,92	0,12
NH ₄ Cl	3,52	1,87
H ₂ O	58,80	92,81
COL	2,75	0,21

AMOSTRA Nº 66

CDA	42,12	6,77
NH ₄ Cl	3,50	2,04
H ₂ O	52,66	90,99
DAS-d6	1,72	0,20

AMOSTRA Nº 66'

CDA	41,78	6,76
NH ₄ Cl	3,49	2,05
H ₂ O	52,18	90,72
H ₂ SO ₄ 0,1N	0,85	0,27
DAS-d6	1,70	0,20

AMOSTRA Nº 67

CDA	42,67	6,82
NH ₄ Cl	3,35	1,94
H ₂ O	53,01	91,13
DAS-d6	0,97	0,11

AMOSTRA Nº 82

CDA	41,46	6,66
NH ₄ Cl	3,13	1,82
H ₂ O	52,81	91,26
DAS-d6	1,35	0,16
COL	1,25	0,10

AMOSTRA Nº 95

CDA	42,15	6,71
NH ₄ Cl	3,20	1,84
H ₂ O	53,42	91,33
DGK-d6	1,23	0,12

AMOSTRA Nº 100

CDA	42,87	6,94
NH ₄ Cl	3,05	1,79
H ₂ O	52,29	91,09
DGK-d6	1,79	0,18

AMOSTRA Nº 102

CDA	41,79	6,64
NH ₄ Cl	3,40	1,96
H ₂ O	53,41	91,26
DGK	1,40	0,14

AMOSTRA Nº 137

CDA	34,58	5,07
NH ₄ Cl	3,64	1,93
D ₂ O	3,07	4,35
H ₂ O	56,17	88,46
COL	2,54	0,19

AMOSTRA Nº 139

CDA	36,52	6,48
NH ₄ Cl	2,89	1,86
D ₂ O	52,65	90,15
L-SORBOSE	7,94	1,51

AMOSTRA Nº 140

CDA	39,68	6,62
NH ₄ Cl	3,06	1,85
D ₂ O	56,63	91,45
DAS	0,63	0,08

AMOSTRA Nº 176

CDA	39,58	6,27
NH ₄ Cl	3,69	2,12
H ₂ O	53,64	91,34
COL	2,46	0,20
DAS-d6	0,63	0,07

AMOSTRA Nº 177

CDA	39,29	6,27
NH ₄ Cl	4,13	2,38
H ₂ O	53,12	91,05
COL	2,82	0,23
DAS-d6	0,64	0,07

AMOSTRA Nº 180

CDA	39,88	6,41
CDA-d21	2,47	0,36
NH ₄ Cl	3,34	1,94
H ₂ O	52,78	91,17
COL	1,53	0,12

AMOSTRA Nº 181

CDA	38,03	6,10
CDA-d21	4,51	0,65
NH ₄ Cl	3,34	1,94
H ₂ O	52,87	91,19
DGK	1,25	0,12

AMOSTRA Nº 185

CDA	42,27	6,75
NH ₄ Cl	3,34	1,94
H ₂ O	53,08	91,18
DGK-d6	1,31	0,13

AMOSTRA Nº 186

CDA	42,28	6,75
NH ₄ Cl	3,36	1,94
H ₂ O	53,10	91,19
DGK-d6	1,26	0,12

AMOSTRA Nº 190

CDA	42,01	6,87
NH ₄ Cl	4,15	2,46
H ₂ O	51,40	90,37
DAS	2,44	0,30

AMOSTRA Nº 191

CDA	38,55	6,49
NH ₄ Cl	3,12	1,90
H ₂ O	49,76	90,06
L-SORBOSE	8,57	1,55

AMOSTRA Nº 79

DeCK	35,77	5,19
KCl	3,99	1,63
DeOH	4,81	0,93
H ₂ O pH 11	54,35	92,13
DAS-d6	1,08	0,12

AMOSTRA Nº 84

DeCK	35,01	5,31
KCl	4,12	1,76
DeOH	7,47	1,51
H ₂ O pH 11	51,58	91,20
DAS-d6	1,82	0,22

AMOSTRA Nº 96

DeCK	34,79	5,28
KCl	4,63	1,98
DeOH	7,59	1,53
H ₂ O pH 11	51,45	91,06
DGK-d6	1,54	0,15

AMOSTRA Nº 161

DeCK	33,11	5,06
KCl	5,82	2,51
DeOH	6,96	1,41
H ₂ O pH 11	50,57	90,18
DGK-d6	1,68	0,17
ALANINA-α DEUT	1,86	0,67

AMOSTRA Nº 80

1-NLSK	25,66	2,20
KCl	4,41	1,65
DeOH	3,30	0,58
H ₂ O	59,69	92,52
KOH	5,91	2,94
DAS-d6	1,03	0,11

AMOSTRA Nº 97

I-NLSK	25,09	2,17
KCl	5,02	1,89
DeOH	3,47	0,62
H ₂ O	59,11	92,13
KOH	6,17	3,09
DGK-d6	1,14	0,10

AMOSTRA Nº 116

I-NLSK	27,44	2,61
Na ₂ SO ₄	3,38	0,73
DeOH	5,07	0,99
D ₂ O	55,91	86,46
H ₂ O	4,01	6,90
KOH	4,19	2,31

AMOSTRA Nº 162

I-NLSK	29,30	2,62
KCl	5,04	1,98
DeOH	3,82	0,70
H ₂ O	57,13	92,25
KOH	4,71	2,45

AMOSTRA Nº 163

I-NLSK	28,50	2,62
KCl	4,89	1,96
DeOH	4,02	0,76
H ₂ O	55,36	91,91
KOH	4,56	2,44
DAS	2,67	0,31

AMOSTRA Nº 206

I-NLSK	26,87	2,30
KCl	4,62	1,73
DeOH	3,64	0,64
H ₂ O	59,98	92,90
KOH	4,89	2,43

AMOSTRA Nº 207

1-NLSK	26,73	2,29
KCl	4,87	1,82
DeOH	3,64	0,64
H ₂ O	59,86	92,81
KOH	4,90	2,44

RESUMO.

Na presente tese, são apresentados estudos de microscopia óptica e RMN em mesofases liotrópicas colestéricas, obtidas a partir da inclusão de novos indutores (L - SORBOSE, diacetona - L - sorbose, DAS, e diacetona - 2 - ceto - L - gulonato de potássio, DGK) em sistemas nemáticos do tipo II ou N_D^- , baseados em diversos anfifílicos.

Utilizando técnicas de microscopia óptica sob luz polarizada, constatou-se a distorção do arranjo helicoidal devido à competição entre a orientação por parede e o poder de torção dos indutores. Para determinar o sentido de torção (helicidade) da mesofase foram adaptados métodos aplicados a termotrópicos. Verificou-se que a configuração absoluta do indutor deve ter um papel importante apenas quando este se aloja predominantemente na porção aquosa. Indutores hidrofóbicos apresentam sempre a mesma helicidade (sentido de torção) em diferentes sistemas, uma vez que o ambiente parafínico intra-micelar é essencialmente o mesmo. Por outro lado, indutores hidrofílicos ou hidrofóbicos capazes de fortes interações com a d.c.e. originam mesofases cuja helicidade pode ser alterada por mudanças na distribuição de cargas na superfície micelar.

Através da inclusão de laurato de potássio e cloreto de decilamônio perdeuterados em suas respectivas mesofases, obteve-se, por meio da RMN de deutério a 15,3 MHz, os perfis de ordem para os sistemas colestéricos baseados nos três indutores citados. Os resultados permitem apontar que a sorbose se aloja predominantemente na porção aquosa e o DGK na porção

hidrocarbônica. O DAS se aloja dentro da micela em mesofases de laurato de potássio e fora em mesofases de cloreto de decilamônio.

Ainda com o emprego da RMN, foi possível seguir o comportamento dos indutores DAS e DGK em diferentes mesofases através da substituição da acetona ligada às posições 4,6 por acetona perdeuterada. No caso do DGK, observaram-se dubletes distintos para os dois metilas em todas as mesofases. O DAS teve comportamento análogo, exceto em mesofases baseadas em decilsulfato de sódio, onde os metilas apresentaram equivalência. Neste caso, verificou-se a alteração da coestericidade do sistema quando o íon sódio é substituído por cério. O ordenamento desta espécie pôde ser acompanhado pelo desdobramento quadrupolar através da RMN de cério - 133 a 13,1 MHz. Analisando as relações entre os desdobramentos quadrupolares dos dois grupos metilas deuterados, no DAS e no DGK, pode-se constatar que o ancoramento destas espécies é diferente nos diversos sistemas investigados. Estas relações correspondem, também, a uma avaliação do poder de torção destes indutores.

ABSTRACT.

In the present thesis, studies on optical microscopy and NMR in cholesteric lyotropic mesophases are reported. These phases were obtained through the addition of new cholesteric inducers (L - SORBOSE, diacetone - L - sorbose, DAS, and potassium diacetone - 2 - keto - L - gulonate, DGK) to nematic type II or N_D^- systems.

By using polarizing microscopy it was observed a distortion of the helical array due to a competition involving orientational wall effects and the inducers twisting power. Methods used for thermotropic cholesteric twisting sense (helicity) determination were adapted for lyotropic systems. The inducer absolute configuration plays an important role only when it remains predominantly in the aqueous portion. Hydrophobic inducers added to different systems, lead to the same helicity, since the paraffinic intra-micellar environment is essentially the same. By the other hand, hydrophylic or hydrophobic inducers subjected to strong interactions with the e.d.l., will originate cholesteric mesophases whose helicity can be modified by changes on the charge distribution of the micellar surface.

By including perdeuterated potassium laurate and decylammonium chloride in their respective mesophases, it was possible to obtain, by deuterium NMR technics, at 15.3 MHz, order profiles of cholesteric systems including these new inducers. The results point out that SORBOSE remains predominantly at the aqueous portion and DGK on the hydrocarbonic compartment. The DAS

molecule remains inside the micelle, in potassium laurate mesophases, and outside the micelle, in decylammonium chloride systems.

Using deuterium NMR, it was possible to follow the behaviour of DAS and DGK inducers, by substitution of the acetone bonded to 4,6 position for perdeuterated acetone. In the case of DGK, distinct doublets were assigned for each methyl group in all mesophases. For DAS case, the same behaviour was observed, except for sodium decylsulphate mesophases, where both methyl groups were equivalent. For this inducer a change of cholesteric properties were observed when the sodium ion was exchanged for cesium ion. The order in these systems was additionally followed by $^{133}\text{-cesium}$ NMR at 13.1 MHz. By analysing the relationship between the quadrupolar splittings of the deuterated methyl groups, in DAS and DGK, it was verified that there are changes in the inducer anchoring for different mesophases. These relationships correspond, also, to an evaluation of the inducer twisting power.