Géis supramoleculares: Aspectos físicos e químicos de redes nanofibrilares constituídas por LMOGs derivados da glicose.

Marlon de Freitas Abreu (PG), Thiago Augusto Simões (PG), Edvaldo Sabadini (PQ), Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda* (PQ). *miranda@iqm.unicamp.br

(1) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, CEP: 13084-917, Campinas, SP.

Palavras Chave: *organogelificante, gel físico, organogel, gel supramolecular.*

Introdução

Os gelificantes orgânicos de baixo peso molecular (LMOGs) têm sido alvos de grande interesse devido as aplicações em farmacologia[1] e catálise,[2] entre outras. Estas substâncias são capazes de enrijecer meios orgânicos em baixas concentrações, aprisionando o solvente por efeito de capilaridade em suas redes. A despeito do grande interesse, o conhecimento detalhado da formação dos géis ainda permanece incompleto.[3] Neste trabalho, foram sintetizados diferentes LMOGs derivados da glicose, figura 1, e estudos relacionados a automontagem dos LMOGs na formação da nanofibras foram efetuados empregando-se as técnicas IV, MEV, DSC e reologia.

Resultados e Discussão

Foram sintetizados dois grupos de quatro LMOGs, com substituintes (R) doador e aceptor de densidade eletrônica na região do aromático.

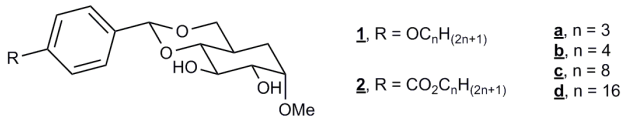

Figura 1. LMOGs sintetizados com substituintes (R) doadores e aceptores de elétrons.

Através do IV-TF com variação de temperatura inferiu-se que os monômeros agregam-se por ligação hidrogênio. Um dos grupos OH interage mais do que o outro para os gelificantes com substituinte doador em C_2Cl_4 (série **a**), deslocando-se para menores números de onda, figura 2.

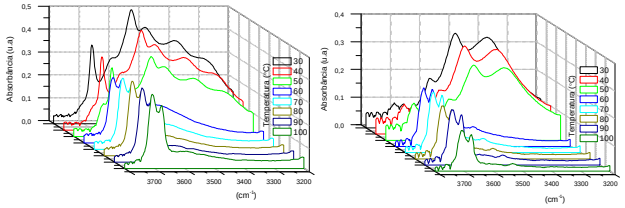

Figura 2. IV-TF com variação de temperatura dos géis de **1a** e **2a** em C_2Cl_4.

A análise da MEV mostrou que a morfologia adotada é do tipo cilíndrica e que o diâmetro médio das fibras não varia consideravelmente com a mudança de solvente, ≅ 1 μm em *p*-xileno e C_2Cl_4. No entanto, o diâmetro da fibra tende a ser menor com a diminuição da cadeia carbônica para ambas as séries. A faixa do diâmetro para o xerogel **1a**/*p*-xileno foi 200 nm-1μm, figura 3.

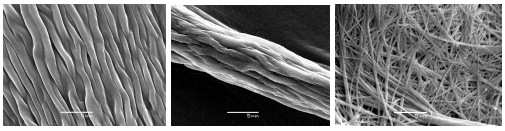

Figura 3. MEV do xerogel **2d**/C_2Cl_4; **2d**/*p*-xileno e **1a**/*p*-xileno.

A T_{gel} foi investigada por DSC e a entalpia de fusão molar foi determinada a partir da equação de Schroeder-van Laar. Verificou-se que a estabilidade térmica é mais pronunciada em LMOGs de cadeia carbônica maior, tendo os gelificantes com grupos aceptores os valores de ΔH mais elevados, tabela 1.

Tabela 1. Dados de ΔH_f das séries LMOGs/C_2Cl_4.

Doador	ΔH (KJ/mol)	Aceptor	ΔH (KJ/mol)
1b	53,6	2b	49,8
1c	99,2	2c	132,9
1d	101,8	2d	108,0

A figura 4 mostra que o gel se encontra na região de viscoelasticidade linear em toda a faixa de tensão utilizada.

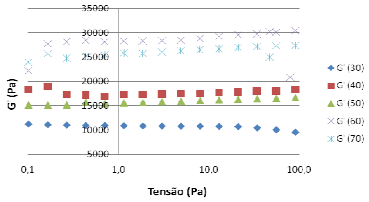

Figura 4. Variação de G' em função da tensão, a 25℃, na frequência de 10Hz, **1d**/*p*-xileno.

Conclusões

A agregação primária da nanofibra se dá por ligação hidrogênio. O diâmetro da fibra independe do solvente, mas aumenta com o tamanho de R. Tanto os organogéis doadores como os aceptores comportam-se como géis verdadeiros. O aumento da cadeia carbônica e a presença dos grupos aceptores permitiram formar géis mais estáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e ao IQ-Unicamp .

[1] Vintiloiu, A.; Leroux. J. C. J. *Control. Release*. **2008**, 125, 179.
[2] Jung, J. H.; Amaike, M.; Shinkai, S. *J. Chem. Commun*. **2000**, 2343.
[3] Sureshan, K. M.; Watanable, Y. *Eur. J. Org. Chem*. **2004**, 4703.