

NOVAS LIOMESOFASES COLESTÉRICAS, BASEADAS EM N-LAUROIL-ASPARTATO DE SÓDIO

Maria Regina Alcantara, Maria Verônica M. C. de Melo*, Vera Regina Paoli e José Atílio Vanin

*Instituto de Química, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20.780 – São Paulo, Brasil*

** Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal, 59.000 – Rio Grande do Norte, Brasil*

(Recebido em 10/11/82)

Os termotrópicos colestéricos, também chamados de “nemáticos quirais”, são conhecidos desde a descoberta dos cristais líquidos, por Reinitzer, em 1888¹. Este pioneiro não reconheceu o caráter mesomórfico, em torno do ponto de fusão, dos ésteres de colesterol que então observava. No entanto, na década de 20, as propriedades peculiares destes sistemas já estavam caracterizadas e Friedel² apontava a necessidade de moléculas quirais para formá-los. A designação “colestérico” foi mantida como reminiscência histórica, já que nem todas as substâncias que dão origem a esta classe líquido-cristalina são derivadas do colesterol. A dissimetria ou assimetria das moléculas ocasiona a sua distribuição em um arranjo de planos superpostos, dentro dos quais a distribuição é nemática (i.é, com ordem orientacional e não posicional), sendo que os planos se superpõem com a direção preferencial molecular sofrendo uma ligeira torção. Resulta daí que se pode associar, ao longo de um eixo perpendicular aos sucessivos planos, uma variação helicoidal de orientação.

Os liotrópicos colestéricos são aquisição mais recente. O primeiro sistema, baseado em solventes não aquosos, foi preparado por Robinson, que partiu de poli-peptídeos sintéticos, como o poli- γ -benzil-L-glutamato, em clorofórmio, tetracloreto de carbono, dioxano, etc³. Liomesofases colestéricas originadas em sistemas micelares de anfifílico em água são essencialmente hodiernas. Diehl e col.⁴ induziram a colestericidade pela adição de 2-decil-sulfato de sódio, opticamente ativo, a uma mesofase micelar aquosa de n-decil-sulfato de sódio (DSS). Saupe⁵ também preparou mesofases induzidas pela adição de colesterol, sulfato de brucina ou ácido tartárico a liomesofases de DSS ou de cloreto de decil-amônio. Um grande progresso no campo foi obtido por Acimis & Reeves⁶ que, em 1980, prepararam uma liomesofase colestérica intrínseca, i.é, a partir de um anfifílico quiral, o cloridrato de éster decílico da α -alanina, obtido pela esterificação do correspondente amino-ácido, na forma resolvida, com retenção da atividade óptica.

Sabe-se que⁷, sob a ação de um campo magnético, as micelas de uma liomesofase tendem a se orientar com seus diretores paralelos ao campo (tipo I) ou perpendiculares (tipo II). Tem-se verificado que as colestéricas também obedecem este esquema geral.

No presente trabalho⁸, relatamos as novas mesofases co-

lestéricas intrínsecas, baseadas no ℓ -N-lauroil-aspartato de sódio (ℓ -NLAS), um anfifílico di-aniônico. A caracterização magnética das diferentes mesoformas foi feita pela RMN de deutério e de sódio (²³Na), a 15,3 e 26,5 MHz, respectivamente. Composições típicas, comportamento magnético e valores de desdobramento quadrupolar de deutério são mostrados na *Tabela I*. A microscopia sob luz polarizada foi utilizada para pôr em evidência as propriedades colestéricas das mesofases preparadas.

O anfifílico foi sintetizado por acilação do α -amino-grupo do ácido aspártico, *d* ℓ ou ℓ , com cloreto de lauroila, obtendo-se respectivamente as formas racêmica e opticamente ativa. Quatro eletrólitos foram testados, visando preparar liomesofases baseadas no sistema quaternário anfifílico/decanol/eletrólito/água. Com o uso de Na₂SO₄ ou NaCl foi possível preparar apenas mesoformas do tipo I, enquanto que com (NH₄)₂SO₄ e NH₄Cl se obteve tanto as do tipo I quanto as do tipo II. As fotomicrografias sob luz polarizada foram obtidas com amostras acondicionadas em capilares de paredes paralelas, de 500 μ m de espessura. Para evidenciar as propriedades magnéticas das diferentes amostras, estas foram orientadas pela ação de um campo magnético de 1,4 T, dirigido na direção normal à superfície do capilar chato (orientação perpendicular) ou no plano da referida superfície (orientação paralela). As fotos foram registradas imediatamente após a retirada da amostra do imã. As texturas observadas ao microscópio polarizado são bastante características. Liomesofases do tipo I “nemáticas”, i.é, preparadas a partir do anfifílico racêmico, mostram um campo brilhante, em orientação paralela; as cores de interferência observadas se distribuem tanto mais homogêneas quanto maior for o ordenamento da amostra. Em orientação perpendicular, esta exhibe um padrão periódico, conhecido como “efeito hidrodinâmico”, já observado em outras liomesofases do tipo I⁹. O tipo II “nemático”, em orientação paralela, exhibe a textura pseudo-isotrópica e, em orientação perpendicular, um campo colorido por cores de interferência, com eventuais disclinações.

As texturas mais interessantes se evidenciam com as mesofases preparadas com o anfifílico resolvido. O tipo II colestérico, em orientação paralela, dá o padrão periódico usual, conhecido com o nome de “chevron” constituído por listras claras e escuras alternantes. Os valores típicos de

TABELA I
Composição das mesofases em fração molar (%)

NLAS	eletrólito	H ₂ O ^(a) (pH= 11)	D ₂ O	Deca- nol	tipo ^(b)	$\Delta\nu$ HDO (Hz)
1	dℓ: 3,28 Na ₂ SO ₄ : 2,55	91,12	1,67	1,38	I	754
2	dℓ: 3,33 (NH ₄) ₂ SO ₄ : 3,38	89,79	1,64	1,86	II	294
3	dℓ: 3,53 NH ₄ Cl: 4,05	88,96	1,63	1,83	II	260
4	dℓ: 3,66 NaCl: 3,56	89,90	1,64	1,24	I	829
5	ℓ: 4,09 NH ₄ Cl: 5,91	68,05	20,42	1,53	II col	291
6	ℓ: 4,23 Na ₂ SO ₄ : 2,99	70,38	21,11	1,29	I col	871

(a) A água foi ajustada à pH = 11 com adição de NaOH.

(b) col = colestérica

passos colestéricos variam de 60 a 80 μm , dependendo da composição e temperatura. O tipo I colestérico tem um comportamento peculiar. Em orientação perpendicular, dá origem a uma textura de pares helicoidais, onde são vistas disclinações λ^+ e τ^+ (Fig. 1). Após várias horas de orientação, esta cede lugar a outra, pseudo-isotrópica. Nós interpretamos este resultado como devido a dois fenômenos de orientação: a) primeiro, o da hélice colestérica em relação ao campo; b) segundo, o da unidade micelar em relação ao campo, com destruição da super-estrutura helicoidal^{8,9}.

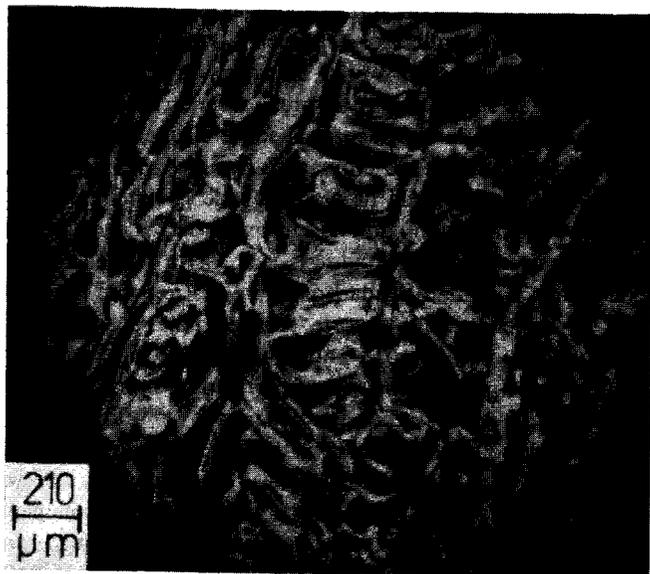


Figura 1. Textura em pares helicoidais da liomesofase tipo I colestérica, em orientação perpendicular.

Efeitos mais complexos são observados quando da retirada da amostra do campo magnético, após exposição em orientação paralela. Imediatamente após a retirada, vê-se um campo iluminado, com cores de interferência (Fig. 2a). Após 4 minutos na platina do microscópio polarizado, aparece um “chevron” distorcido (Fig. 2b), que se torna mais definido após 10 min. (Fig. 2c). A explicação sugerida para esta seqüência de padrões ópticos é que a ação do campo

“desenrola” a supra-estrutura helicoidal (Fig. 2a). Cessada a sua ação, as forças inter-micelares, mais fortes que as eventuais interações parede-micela, tendem a recompor a distribuição helicoidal (Figs. 2bc).

Embora o anfifílico NLAS apresente dois grupos carboxilatos, as composições, em termos de frações molares, das mesofases nemáticas e colestéricas, não diferem daquelas típicas para liomesofases baseadas em outros anfifílicos.

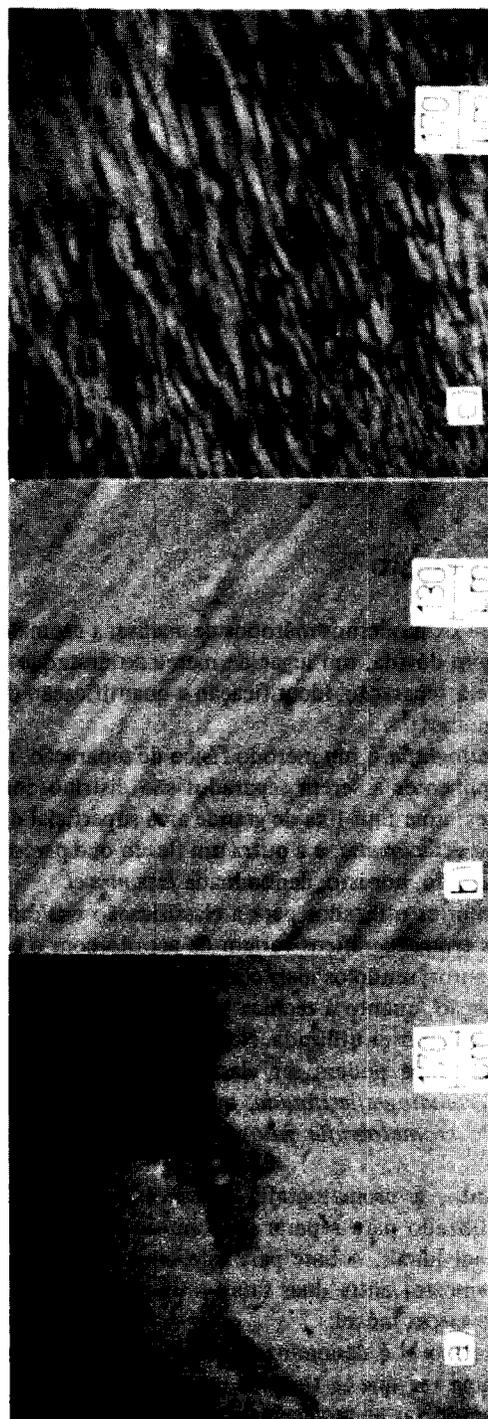


Figura 2. Evolução da textura em liomesofase tipo I colestérica, após a ação do campo magnético, originalmente em orientação paralela:
a) recém tirada do imã
b) após 4 min.
c) após 10 min.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ¹ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 9, 421 (1888).
- ² G. Friedel, *Ann. Physique*, 18, 273 (1922).
- ³ C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 571 (1956).
- ⁴ P. Diehl e A. S. Tracey, *Febs Lett.*, 59, 131 (1975).
- ⁵ K Radley e A. Saupe, *Molec. Phys.*, 35, 1405 (1978).
- ⁶ M. Acimis e L. W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 58, 1533 (1980).

- ⁷ F. Fujiwara, L. W. Reeves, M. Suzuki e J. A. Vannin, in "Solution Chemistry of Surfactants" vol. 1, pág. 63, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, N.Y., 1979.
- ⁸ M. R. Alcantara, M. V. M. C. Melo, V. R. Paoli e J. A. Vanin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, no prelo.
- ⁹ M. V. M. C. Melo, *Dissertação de Mestrado – Inst. Química – USP – 1982.*

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às seguintes entidades pelo apoio financeiro: CAPES, FAPESP e FINEP.

ARTIGO

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA 1. TEORIA ELEMENTAR

Fernando M. Lanças* e Harold M. McNair

*Department of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute
and State University, Blacksburg (VA) USA.*

(Recebido em 18/08/82)

I. INTRODUÇÃO

Dentre os modernos métodos de análise, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas^{1,4}.

Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada *fase estacionária*, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada *fase móvel*.

Os critérios utilizados para a classificação dos diferentes métodos cromatográficos variam de acordo com o enfoque de cada autor, sendo os mais comuns: quanto ao mecanismo da separação, quanto à técnica empregada, e em relação ao tipo de fase móvel utilizada. Neste último caso, os métodos cromatográficos podem ser classificados em dois grandes grupos: *cromatografia líquida*, quando a fase móvel for um líquido e *cromatografia gasosa* quando a mesma for um gás**.

Portanto, a cromatografia gasosa é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra entre duas fases – uma fase estacionária e uma fase gasosa móvel.

A fase móvel é denominada de gás de arraste ou gás portador, uma vez que se trata de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas através da coluna.

De acordo com a natureza da fase estacionária, é possível

dividir-se, para efeitos didáticos, a cromatografia em: cromatografia líquido-gás (C.L.G.) e cromatografia sólido-gás (C.S.G.).

No caso da cromatografia sólido-gás, a fase estacionária é um sólido de grande área superficial – usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica-gel, ou peneira molecular (zeolitas sintéticas). A adsorção diferencial dos componentes da mistura a ser separada sobre a superfície sólida é a base para a separação cromatográfica na C.S.G., a qual é, geralmente, empregada na separação de gases como nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono e outros.

Na cromatografia líquido-gás (C.L.G.) a fase estacionária é uma película delgada líquida, a qual recobre um sólido inerte denominado suporte. A base para a separação cromatográfica, neste caso, é a distribuição da amostra dentro e fora desta película, ou seja, a partição da amostra entre a fase móvel e a fase líquida estacionária.

A Figura 1 ilustra o esquema de uma coluna cromatográfica. A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão distribuir-se ou equilibrar-se entre o gás de arraste e a fase líquida. As espécies mais solúveis na fase líquida permanecerão menos tempo no gás de arraste em movimento e, como conseqüência, irão deslocar-se mais lentamente através da coluna. Caso se encontre uma fase líquida que apresente solubilidade seletiva para dois dados compostos, então eles poderão ser separados por cromatografia líquido-gás, uma vez que sofrerão partição, devido à diferença de solubilidade na fase líquida.

* Endereço permanente: Universidade de São Paulo, IFQSC-Depto. de Química e Física Molecular, 13560 – São Carlos (SP) – Brasil.

** Para maiores detalhes sobre esta classificação, ver referência 5.