

QUINTANA LAZOPULOS,
En la búsqueda y ser

2012

71206

71206

MFN:

Clasif:

T-768

71206




UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales
Departamento de Química



DIRECTOR:



Dr. N. Mariano Cozrea

Co-DIRECTOR:



Dr. R. Darío Falcone

MIEMBROS DE LA COMISIÓN DE TESIS



Dra. Mariana Fernández



Dr. Leonides Sereno



Dr. Cesar Barbero

AUTORA: Quintana Lazópulos Silvina S.

AÑO: 2012

“La ciencia no nos ha enseñado aún si la locura es o no lo más sublime de la inteligencia”.

Edgar Allan Poe

Agradecimientos

Antes que a todos quiero agradecer a Dios por darme las fuerzas necesarias en los momentos en que más las necesité y bendecirme con la posibilidad de caminar a su lado durante toda mi vida.

Durante estos años he recibido el apoyo y el cariño de muchas personas, quienes directa e indirectamente participaron e hicieron posible, la realización de mi trabajo de Tesis y a las que quiero mostrar mi más sincero agradecimiento.

El agradecimiento más grande de todos va dirigido a toda mi *FAMILIA*, sobre todo a mi *PAPÁ* y mi *MAMÁ*, *Marito* y *Anita*, por darme la vida y estar a mi lado siempre, entregándome mucho cariño y amor. Gracias por brindarme la posibilidad de venir a estudiar lejos de casa, por apoyarme incondicionalmente en todo momento, por sus consejos, por su ayuda, y por todo lo que hicieron y hacen por mí. También quiero agradecerles a, las dos personitas maravillosas que me regalo la vida y mis padres, mis *HERMANOS*, *Nacho* y *Ceci*, sobre todo por ser mis amigos y confidentes y por todos los momentos compartidos juntos, por todo el cariño y el aguante, por sus consejos y por apoyarme en todo. Gracias a mis *ABUELOS*, a mi *Nono Pedro*, a quien tengo la suerte de tenerlo conmigo, y a mis dos *ABUELAS*, mis dos angelitas que me cuidan desde el cielo, mi querida *Nona Inés* y mi amada *Giagia*, "*La Tasu*", a quienes extraño muchísimo y me hacen mucha falta y a quienes les agradezco por todo lo que hicieron por mi y por cuidarme, guiarme y protegerme siempre desde arriba.

La presente Tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron muchas personas a quienes debo mi más profundo agradecimiento y mención.

En primer lugar quiero mencionar, a mi *DIRECTOR*, el *Dr. Mariano Correa* y mi *CO-DIRECTOR*, el *Dr. Darío Falcone*, quienes gracias a su continua ayuda, colaboración, y paciencia, esta tesis no podrían haberse llevado a cabo. Además quiero agradecerles a ambos, por contribuir de manera decisiva en mi formación como científica y profesional, por sus conocimientos invaluable y consejos durante estos años.

A la *Dra. Juana Silber*, a quien admiro profundamente y a quien le agradezco por la oportunidad de iniciarme en mi carrera científica, por su colaboración desinteresada y por sus sabios consejos.

Al *JURADO* de mi tesis, la *Dra. Mariana Fernández*, y los *Dres. Cesar Barbero* y *Leonides Sereno*, por su guía, comprensión y por el tiempo dedicado en estos años al seguimiento de mi doctorado y corrección del trabajo de tesis.

Sin lugar a duda este trabajo no pudo haberse realizado sin la formación que recibí durante cinco años en la Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales de la *UNRC*, entidad que me abrió las puertas a mi formación y desarrollo como profesional y que permitió que continuara mis estudios de posgrado.

Quiero agradecer también, a mis *AMIGOS DE PARANÁ*: *Nati, Vero, Mary, Angy, Vana, Santi, Vane, Ale y Maru*, con quienes crecí y compartí momentos inolvidables de la infancia y adolescencia y a quienes les debo mi agradecimiento por su sincera amistad brindada a lo largo de mi vida y por estar siempre presente de una u otra forma, aún en la distancia.

Agradezco a todos aquellos compañeros con quienes inicié la carrera de grado, en especial a *Jesi* y a mis amigos: *Juan y Abril*, con quienes compartí además, estos años del doctorado y a quienes les debo mi más sincero agradecimiento por estar siempre presente, por su apoyo incondicional y por su amistad. Quiero agradecer también a mis otros tres grandes amigos: *Diego, Luci y Eve*, por su sincera amistad, por todos los momentos compartidos, por sus consejos, palabras de aliento, y por estar en las buenas y en las malas a mi lado, sosteniéndome y apoyándome en todo, de corazón Muchas Gracias!.

Gracias a todos los integrantes de mi grupo de trabajo, *GRUPO DE SISTEMAS ORGANIZADOS, "GSO"*: *Nita, Mariano, Dario, Sereno, Pato, Fercho, Juanse, Fede, Andrés, Mati C., Vale, Emma, Cristian L., Eva*, y en especial a mis amigos de Colombia: *Cristian y Jorge* y a mi, más que amiga, hermana colombiana: *Diana*, por todos los momentos compartidos, risas, llantos, por sus consejos y apoyo a lo largo de estos años y por sus sugerencias, contribuciones y ayuda en la escritura, y desarrollo de esta tesis doctoral.

Quiero agradecerles también a mis queridos compañeros y amigos, que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante estos cinco años de convivir dentro y fuera del “*GRAN BECARIO*”. Será difícil olvidar los maravillosos momentos compartidos con todos ustedes: *Naty, Laly, Gaby, Jime M., Claudia, Jime T., Gera, Euge, Eli, Lore, Dani, Ale L., Javi y Angélica.*

A lo largo de estos años, he tenido la suerte de conocer muchas personas maravillosas, quienes de una u otra manera, formaron parte de esta etapa de mi vida: *Mauri, Pablo T. y Tilde*; a mis amigas del exterior: *Andrea, Flavia, Fer, Priscila y Jess.* Muchas Gracias!.

La amistad no se mide por el tiempo compartido sino por la autenticidad del sentimiento, es por eso quiero agradecer a mi amiga *Vicky.*

Por último quiero dar las gracias a todos y cada uno de los integrantes del *DEPARTAMENTO DE QUÍMICA*, en especial a *Rosita, Cacho, Marisel, Daniela y Graciela*, quienes con mucha paciencia y voluntad me han apoyado y ayudado a solucionar problemas. Agradezco también a todos los integrantes del *Laboratorio de Química Orgánica*, en especial a: *Ale M., Mati F. Mecha, Pauli* y también a *Toto*, a todos los *becarios, investigadores y profesores* con los que he tenido la oportunidad de compartir horas de laboratorio, clases y congresos y a todos aquellos que me han devuelto una sonrisa, que han puesto de su parte para que el trajín diario sea más llevadero; Gracias!.

Cuando comencé a escribir los agradecimientos pensé que por descuido podía dejar a alguien importante fuera de la mención, es por ello que me gustaría finalizar agradeciendo a *TODOS* los que durante estos 11 años en Río Cuarto, he tenido la oportunidad de conocer y han formado parte de mi vida.

A TODOS USTEDES...

MUCHAS GRACIAS!!!

A mi querida Familia...

Resumen

Esta tesis está basada en la búsqueda y caracterización de sistemas organizados multifuncionales. El objetivo principal de este trabajo es estudiar y comparar diferentes propiedades de surfactantes catiónicos y aniónicos. Además, es de interés caracterizar las interacciones soluto-medio micelar con el fin de predecir el comportamiento de moléculas de interés biológico y terapéutico. Dependiendo de donde se localiza el soluto en los agregados, será posible inferir diferentes propiedades tales como micropolaridad, viscosidad, interacciones específicas. Con toda esta información será posible conocer cuán inteligentes son estos medios para reconocer distintos solutos.

Se investigó el comportamiento de la hemicianina catiónica yoduro de *trans*-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC) en micelas inversas de benceno/cloruro de bencil-*n*-hexadecil-dimetilamonio (BHDC)/agua. Estos sistemas organizados fueron caracterizados utilizando espectroscopia de absorción y emisión, en estado estacionario y resultado en el tiempo; y los resultados fueron comparados con aquellos obtenidos en el sistema benceno/1,4-bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT)/agua. Los resultados muestran que el comportamiento de HC es completamente diferente ya sea cuando se disuelve en el sistema formado por AOT o por BHDC. En AOT la molécula prueba experimentalmente, tras la excitación, un proceso de transferencia de carga intramolecular, mientras que, el mismo, se ve inhibido en BHDC. Además se encontró que las propiedades del agua encapsulada son muy diferentes cuando la misma se encapsula dentro del sistema aniónico, que del catiónico.

Por otro lado se estudió el sistema benceno/bis-(2-etilhexil) fosfato de sodio (NaDEHP)/agua siguiendo el comportamiento solvatocrómico de la sonda óptica de absorción, la betaína 1-metil-8-oxiquinolinio (QB), y de la sonda óptica de emisión, la molécula 6-propionil-2-(N, N dimetil) aminonaftaleno (PRODAN). Los resultados fueron comparados con aquellos obtenidos para el sistema benceno/AOT/agua. Los mismos muestran que, debido a la penetración del benceno a la interfaz micelar, el sistema formado por NaDEHP ofrece una interfaz con menor micropolaridad y microviscosidad que aquella

formada por el sistema AOT, la cual representa un único medio para que PRODAN experimente fluorescencia dual.

Por otra parte, se estudió la interacción entre los solventes polares no acuosos, etilenglicol (EG) y dimetilformamida (DMF), con la cabeza polar del surfactante NaDEHP, en micelas inversas no acuosas de n-heptano/NaDEHP. Se utilizaron dos técnicas no invasivas, la de dispersión dinámica de luz (DLS), para confirmar la formación de las micelas inversas no acuosas formadas por NaDEHP, y espectroscopia infraroja (FT-IR), con el fin de seguir los cambios en la vibración asimétrica P=O del surfactante NaDEHP, a medida que aumenta el contenido del solvente polar. Asimismo, se investigó el comportamiento solvatocrómico de QB con el objetivo de conocer más acerca de los sistemas n-heptano/NaDEHP/EG y n-heptano/NaDEHP/DMF. Los resultados permitieron confirmar, por primera vez, la formación de estos nuevos sistemas micelares no acuosos formados por el surfactante NaDEHP, cuyas propiedades interfaciales dependen del solvente polar encapsulado en dichos sistemas.

Finalmente, con el objetivo de investigar el efecto del cambio de contraión sobre las propiedades anfifílicas del surfactante NaDEHP, una novedosa clase de surfactante aniónico fue preparado a través de la neutralización de 1-metilimidazolio por el ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP). El sistema benceno/Imim-DEHP fue estudiado a través de DLS y FT-IR. Por comparación con el surfactante NaDEHP, el nuevo surfactante Imim-DEHP, el cual además es un líquido iónico prótico, exhibe propiedades que muestran su potencial aplicabilidad no solo como molécula anfifílica sino también como solvente amigable con el medioambiente.

Estos resultados son muy importantes ya que todos estos sistemas son interesantes como nanoreactores para la química heterogénea, plantillas para la síntesis de nanopartículas y modelos de membranas.

Abstract

This thesis is based on the searching and characterization of multifunctionals organized systems. The main goal of this work is to study and compare different properties of cationic and anionic surfactant. Also, it is of interest to characterize the solute-medium interactions to predict the behavior of molecules of biological and therapeutic interest. Depending on where the solutes are located in the aggregates, it will be possible to infer different properties such as micropolarity, viscosity, specific interactions. With all this information, it will be possible to know about how "smart" are the different media to recognize different solutes.

The behavior of the cationic hemicyanine *trans*-4-[4-(dimethylamino)-styryl]-*N*-methylpyridinium iodide (HC) in benzene/benzyl-*n*-hexadecyl dimethylammonium chloride (BHDC)/ water reverse micelle (RM) media were investigated. This organized systems was characterized using absorption and emission spectroscopy in addition to the steady-state and time-resolved fluorescence emission techniques and the results compared to those obtained in benzene/sodium 1,4-bis-2-ethylhexylsulfosuccinate (AOT)/water RM media. It is shown that HC spectroscopic behavior is completely different when dissolved in AOT or in BHDC RM media. In AOT media, the dye experiences an intramolecular charge-transfer process upon excitation, whereas in BHDC this process is inhibited. Moreover and quite interesting, the water properties are quite different when they are sequestered inside of an anionic and cationic RM system.

The benzene/sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate (NaDEHP)/water system was studied following the solvatochromic behavior of optical molecular probes such as 1-methyl-8-oxyquinolinium betaine (QB) for absorption, and 6-propionyl-2-(*N,N*-dimethyl)aminonaphthalene (PRODAN) for absorption and emission spectroscopy. When the results were compared with those obtained in benzene/AOT/water RM media demonstrate that, because of organic nonpolar solvent penetration into the interface, NaDEHP RM media offer an interface with lower micropolarity and microviscosity than

AOT media, which interface represents a unique environment for PRODAN to undergo dual emission.

Furthermore, the study of the interactions between different nonaqueous polar solvents, namely ethylene glycol (EG) and dimethylformamide (DMF), and the polar head of NaDEHP in nonaqueous n-heptane/NaDEHP RM, were investigated. We use two noninvasive techniques: dynamic light scattering (DLS) to confirm the formation of nonaqueous reverse micelles with NaDEHP, and FT-IR spectroscopy, to follow the changes in the NaDEHP asymmetric P=O vibration band upon increasing the content of polar solvents in the micelles. The solvatochromic behavior of QB was also used in order to gain insights into the unique RM microenvironment created upon encapsulation of these polar solvents. The results confirm, for the first time, the formation of nonaqueous reverse micelles with NaDEHP, which interface properties, depends on the polar solvent sequestered inside of these RM systems.

To investigate the effect on the amphiphilic properties by changing the counterion Na^+ of the NaDEHP surfactant, a novel class of anionic surfactant was prepared through the neutralization of 1-methyl imidazole (Imim) by HDEHP acid. The system benzene/Imim-DEHP was studied by DLS and FT-IR. By comparison with NaDEHP, the new surfactant Imim-DEHP, which it is also a protic ionic liquid, exhibit properties that show its potential applicability not only as an amphiphilic molecule but also as an environmental friendly solvent.

We believe that our results are important because all these media could be interesting nanoreactors for heterogeneous chemistry, templates for nanoparticles, and models for membranes.

Índice de Contenido

1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	5
2.1 Reseña Histórica.....	5
2.2 Interacciones Moleculares y Solubilidad.....	6
2.3 Sistemas organizados.....	13
2.4 Surfactantes.....	14
2.4.1 Parámetro de empaquetamiento	19
2.5 Micelas.....	21
2.5.1 Micelas Inversas	21
2.5.2 Micelas Inversas de AOT.....	24
2.5.2.1 Estructura del agua incorporada en micelas inversas de AOT	27
2.5.3 Micelas Inversas de NaDEHP	28
2.5.4 Micelas inversas de BHDC	31
2.5.5 Micelas inversas No Acuosas.....	33
2.6 Procesos de solubilización y localización de solutos en micelas inversas	41
2.6.1 Modelo de las Pseudofases	43
2.7 Fundamentos Teóricos y Técnicas Espectroscópicas Empleadas	45
2.7.1 Tiempos de Vida de Fluorescencia.....	47
2.7.2 Fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo	48
2.7.3 Efecto del solvente sobre los espectros de absorción y de emisión	48
2.7.4 Parámetros Empíricos del solvente.....	53

2.7.5 Cambios en los espectros de emisión al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción. Red-edge excitation shifts (REES).	57
2.8 Moléculas Pruebas	59
2.8.1 Ioduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC)	59
2.8.2 Betaína 1-metil-8-oxiquinolinio (QB)	62
2.8.3 6-propionil-2-(N, N dimetil) aminonaftaleno (PRODAN)	63
3. PARTE EXPERIMENTAL	67
3.1 Materiales y Métodos	67
3.1.1 Solventes, Surfactantes y Moléculas Pruebas Utilizadas	67
3.1.2 Preparación de los Sistemas Micelares	69
3.1.3 Equipamiento Utilizado	70
3.2 Técnicas Utilizadas	71
3.2.1 Conteo de fotón único (Single Photon Counting, SPC)	71
3.2.2 Dispersión dinámica de luz (Dinamic light scattering, DLS)	74
3.3 Métodos de Análisis de Resultados	77
3.3.1 Determinación de constantes de reparto (Kp)	77
3.3.1.1 Determinación de Kp a través de medidas de absorción	78
3.3.1.2 Determinación de Kp a través de medidas de fluorescencia	79
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
<i>4.1. Caracterización de Distintas Interfases de Micelas Inversas Utilizando Una Hemicianina Como Molécula Prueba.</i>	<i>83</i>
4.1.1 Estudio de HC en Micelas Inversas de Benceno/BHDC. $W_0 = 0$	83
4.1.1.1 Variación de la concentración de BHDC	83
4.1.1.2 Estudio del corrimiento del máximo de emisión de HC al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción (REES).	88
4.1.2 Estudio de HC en Micelas Inversas de Benceno/BHDC/Agua. $W_0 = 10$	89
4.1.2.1 Variación de la concentración de BHDC	89

4.I.2.1.2 Estudio del corrimiento del máximo de emisión de HC al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción (REES).....	93
4. II. Efecto del Cambio de Surfactante en la Formación de Micelas Inversas Acuosas y No Acuosas: Caracterización de los Sistemas Formados.	95
4.II.1 QB en micelas inversas de Benceno/NaDEHP y Benceno/AOT	95
4.II.1.A Variación de la concentración de surfactante a W_0 constante.....	95
4.II.1.A.1 Estudios a $W_0 = 1$	96
4.II.1.A.2 Estudios a $W_0 = 10$	102
4.II.2 PRODAN en micelas inversas de Benceno/NaDEHP y Benceno/AOT	107
4.II.2.A Variación de la concentración de Surfactante a W_0 constante	108
4.II.2.A.1 Estudios a $W_0 = 1$	108
4.II.2.A.2 Estudios a $W_0 = 10$	114
4.II.3 Micelas Inversas No Acuosas de NaDEHP.....	120
4.II.3.1 Determinación de los tamaños por DLS	121
4.II.3.2 QB en micelas inversas no acuosas de n-heptano/NaDEHP y n-heptano/AOT	127
4.II.3.2.1 EG como solvente dador de puente hidrógeno (HBD)	128
4.II.3.2.2 DMF como solvente no dador de puente de hidrógeno (nHBD)	131
4.II.3.3 Estudios a través de Espectroscopia FT-IR.....	135
4.II.3.3.1 Estiramiento Asimétrico del grupo fosfato del surfactante NaDEHP	135
4. III. Generación de un Líquido Iónico Prótico con Propiedades Anfifílicas. Caracterización de los sistemas formados.	141
4.III.1 Caracterización de Imim-DEHP a través de espectroscopia FT-IR	141
4.III.2 Determinación de los tamaños por Dispersión Dinámica de Luz	143
4.III.3 Estudios a través de espectroscopia FT-IR del efecto del agregado de agua sobre las propiedades de la interfaz del sistema benceno/Imim-DEHP	145
5. CONCLUSIONES GENERALES	149
6. BIBLIOGRAFÍA.....	153

Índice de Figuras

Figura 1. Arreglo cabeza cola de dos moléculas dipolares.....	8
Figura 2. Enlace puente de hidrógeno intermolecular en moléculas de agua.....	10
Figura 3. Agregación entre dos moléculas de hidrocarburo A y B en agua. Los óvalos celestes representan moléculas de agua.....	12
Figura 4. Estructura característica de una molécula anfifílica.....	13
Figura 5. Representación de estructuras organizadas en distintos medios.....	18
Figura 6. Representación de la geometría de un surfactante.....	19
Figura 7. Estructura del surfactante AOT y representación esquemática de una micela inversa de AOT. (1) Laguna acuosa; (2) Interfaz micelar; (3) Fase orgánica.....	25
Figura 8. Estructura del surfactante NaDEHP.....	29
Figura 9. Estructura del surfactante BHDC.....	32
Figura 10. Estructuras de los solventes polares sustitutos del agua.....	34
Figura 11. Interacción entre el solvente encapsulado GY y AOT.....	35
Figura 12. Interacción entre EG y AOT.....	36
Figura 13. Interacción entre DMF y AOT.....	36
Figura 14. Representación de la localización de la molécula Cumarina 343 en el sistema Isooctano/AOT/FA.....	37
Figura 15. Estructuras de algunos líquidos iónicos sustitutos del agua.....	39
Figura 16. Representación esquemática de los posibles sitios de solubilización de solutos en soluciones de micelas inversas.....	43

Figura 17. Modelos de pseudofases para la asociación de solutos a micelas inversas: (a) modelo de dos pseudofases, (b) modelo de tres pseudofases, (c) modelo de cuatro pseudofases. El soluto puede estar en la fase orgánica, en la laguna acuosa, en el lado externo (▲) o en el lado interno (■) de la interfaz.....	44
Figura 18. Diagrama de Jablonski.....	45
Figura 19. Diagrama cualitativo del efecto de solvente sobre la energía de la banda de absorción UV-Visible. (a) $\mu_g < \mu_e$; (b) $\mu_g > \mu_e$	50
Figura 20. Diagrama esquemático de cómo la emisión de un soluto es afectada por el efecto del solvente. Donde R_g es la relajación del solvente en el estado fundamental y R_e es la relajación del solvente en el estado excitado.	51
Figura 21. Efecto de la polaridad del solvente sobre la energía de los estados excitados LE e ICT.....	53
Figura 22. Efecto de excitación en el borde rojo sobre el espectro de emisión. La línea sólida representa el espectro observado, la línea cortada representa las emisiones desde los estados F (Franck – Condon) y R (Relajado).....	58
Figura 23. Estructura de la molécula HC.....	60
Figura 24. Localización de la carga en el estado fundamental (EF) y en los estados excitados LE e ICT de HC.....	61
Figura 25. Estructura de la betaína QB.....	62
Figura 26. Estructura de la molécula prueba PRODAN.....	64
Figura 27. Posibles estados de emisión de PRODAN.....	65
Figura 28. Representación de la reacción llevada a cabo para la síntesis del surfactante (NaDEHP).....	68
Figura 29. Representación de la reacción llevada a cabo para la síntesis del surfactante Imim-DEHP.	69
Figura 30. Representación del probable histograma de cuentas vs canales de tiempo en un experimento de conteo de fotón único.....	72

Figura 31. Perfil del decaimiento de emisión de la función respuesta del instrumento $L(t_k)$, de los datos medidos $N(t_k)$ y del decaimiento calculado $N_c(t_k)$ 73

Figura 32. Foto del equipo de dispersión de luz utilizado en el laboratorio..... 76

Figura 33. Espectros de absorción de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M..... 84

Figura 34. Espectros de emisión de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M. $\lambda_{exc.} = 470$ nm..... 84

Figura 35. Corrimientos máximos de absorción (\circ) y de emisión (\bullet) de HC en micelas inversas de Benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$ $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm. 85

Figura 36. Valores del REES de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M..... 89

Figura 37. Espectros de absorción de HC en micelas inversas de benceno/BHDC/agua variando [BHDC], a $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M..... 90

Figura 38. Espectros de Emisión de HC en micelas inversas de benceno/BHDC/agua variando [BHDC], a $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M. $\lambda_{exc.} = 470$ nm..... 90

Figura 39. Corrimientos máximos de absorción (\circ) y de emisión (\bullet) de HC en micelas inversas de benceno/BHDC/agua variando [BHDC]. $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M. $\lambda_{exc.} = 470$ nm..... 91

Figura 40. Valores del REES de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M, con $\Delta\lambda_{em} = (\lambda_{em}(exc\ 510nm) - (\lambda_{em}(exc\ 470nm)))$ 93

Figura 41. Espectros de absorción de QB en micelas inversas de benceno/NaDEHP/agua variando la [NaDEHP]. $W_0 = 1$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M..... 96

Figura 42. Espectros de absorción de QB en micelas inversas de benceno/AOT/agua variando la [AOT] a $W_0 = 1$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M..... 97

Figura 43. Variación de $\lambda_{max}B_1$ con el log [Surfactante] en los sistemas benceno/NaDEHP (\bullet) y benceno/AOT (\circ). $W_0 = 1$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M..... 98

Figura 44. Representación de $A_T^\lambda/[QB]$ vs. $[NaDEHP]$ para el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua. $W_0 = 1$, con $\lambda_{max.} = 575$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 29.....	100
Figura 45. Representación de $A_T^\lambda/[QB]$ vs. $[AOT]$ para el sistema benceno/ AOT /agua. $W_0 = 1$, con $\lambda_{max.} = 575$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 29.....	101
Figura 46. Espectros de absorción de QB en micelas inversas de Benceno/ $NaDEHP$ variando $[NaDEHP]$ a $W_0 = 10$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.....	102
Figura 47. Variación de $\lambda_{max}B_1$ con el log $[NaDEHP]$ en el sistema Benceno/ $NaDEHP$ /agua a $W_0 = 1$ (○) y $W_0 = 10$ (●). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.....	103
Figura 48. Variación de la relación de absorbancias de B_1 y B_2 con la $[NaDEHP]$ en el sistema Benceno/ $NaDEHP$ /agua a $W_0 = 1$ (○) y $W_0 = 10$ (●). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.	104
Figura 49. Variación de la frecuencia de estiramiento del O-H del agua, variando W_0 en el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua (◇), benceno/ AOT /agua (●) y agua neta (-). $[Surfactante] = 0,01$ M.....	106
Figura 50. Espectros de emisión, ($\lambda_{exc.}$: 350 nm), de PRODAN variando $[NaDEHP]$ en el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua a $W_0 = 1$. $[PRODAN] = 5 \times 10^{-6}$ M.....	109
Figura 51. Espectros de emisión, ($\lambda_{exc.}$: 350 nm), de PRODAN variando $[AOT]$ en el sistema benceno/ AOT /agua a $W_0 = 1$. $[PRODAN] = 5 \times 10^{-6}$ M.	109
Figura 52. Representación de (I^{414nm}) vs. $[NaDEHP]$ para el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua a $W_0 = 1$ con $\lambda_{exc.} = 350$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35.....	112
Figura 53. Representación de (I^{414nm}) vs. $[AOT]$ para el sistema benceno/ AOT /agua a $W_0 = 1$ con $\lambda_{exc.} = 350$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35.	113
Figura 54. Espectros de emisión, ($\lambda_{exc.}$: 350 nm), de PRODAN variando $[NaDEHP]$ en el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua a $W_0 = 10$. $[PRODAN] = 5 \times 10^{-6}$ M.....	115
Figura 55. Espectros de emisión, ($\lambda_{exc.}$: 350 nm), de PRODAN variando $[AOT]$ en el sistema benceno/ AOT /agua a $W_0 = 10$. $[PRODAN] = 5 \times 10^{-6}$ M.	115

Figura 56. Representación de (I^{414nm}) vs. $[NaDEHP]$ para el sistema benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 10$ con $\lambda_{exc.} = 350$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35..... 118

Figura 57. Representación de (I^{414nm}) vs. $[AOT]$ para el sistema benceno/AOT/agua a $W_0 = 10$ con $\lambda_{exc.} = 414$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35. 118

Figura 58. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_s para el sistema n-heptano/NaDEHP/EG (●). $[NaDEHP] = 0,1$ M..... 122

Figura 59. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_s para el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF (▲). $[NaDEHP] = 0,1$ M..... 123

Figura 60. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_s para el sistema n-heptano/AOT/solvente polar, donde: (●) EG y (▲) DMF. $[AOT] = 0,1$ M..... 124

Tabla 14. Tamaños de las micelas inversas no acuosas formadas por AOT y NaDEHP a $W_s = 1$. $[Surfactantes] = 0,1$ M..... 125

Figura 61. Espectros de absorción de QB variando W_s en el sistema n-heptano/NaDEHP/EG con $[NaDEHP] = 0,1$ M y $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M..... 129

Figura 62. Variación de $\lambda_{max}B_1$ con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/EG (●) y n-heptano/NaDEHP/EG (▲). Incluye $\lambda_{max}B_1$ (—) del solvente neto (EG). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y $[Surfactante] = 0,1$ M. 130

Figura 63. Variación de la relación de absorbancias de B_1 y B_2 con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/EG (●) y n-heptano/NaDEHP/EG (▲). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y $[Surfactante] = 0,1$ M..... 131

Figura 64. Espectros de absorción de QB variando W_s en el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF. $[NaDEHP] = 0,1$ M y $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M. 132

Figura 65. Variación de $\lambda_{max}B_1$ con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/DMF (●) y n-heptano/NaDEHP/DMF (▲). Incluye $\lambda_{max}B_1$ (—) del solvente neto (DMF). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y $[Surfactante] = 0,1$ M. 133

- Figura 66.** Variación de la relación de absorbancias de B_1 y B_2 con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/DMF (●) y n-heptano/NaDEHP/DMF (▲). $[QB] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Surfactante}] = 0,1 \text{ M}$ 134
- Figura 67.** Espectro FT-IR en la región del grupo P=O de NaDEHP en micelas inversas de n-heptano/NaDEHP/EG a diferentes valores de W_s . $[\text{NaDEHP}] = 0,01 \text{ M}$ 136
- Figura 68.** Variación de la frecuencia de estiramiento del grupo P=O de NaDEHP, variando W_s para (●) EG en el sistema n-heptano/NaDEHP/EG. $[\text{NaDEHP}] = 0,01 \text{ M}$... 137
- Figura 69.** Espectro FT-IR en la región del grupo P=O de NaDEHP en micelas inversas de n-heptano/NaDEHP/DMF a diferentes valores de W_s . $[\text{NaDEHP}] = 0,01 \text{ M}$ 138
- Figura 70.** Variación de la frecuencia de estiramiento del grupo P=O de NaDEHP, variando W_s para (▲) DMF en el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF. $[\text{NaDEHP}] = 0,01 \text{ M}$ 139
- Figura 71.** Espectros FT-IR correspondiente al estiramiento asimétrico P=O del surfactante Imim-DEHP puro (—) y del ácido HDEHP puro (—). 142
- Figura 72.** Espectros FT-IR correspondientes al estiramiento del grupo Imidazolio del surfactante Imim-DEHP puro (—). 143
- Figura 73.** Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_0 , para el sistema benceno/Imim-DEHP/agua (◆). $[\text{Imim-DEHP}] = 0,1 \text{ M}$ 144
- Figura 74.** Espectros FT-IR del estiramiento asimétrico P=O de Imim-DEHP en benceno/Imim-DEHP/agua a diferentes W_0 . $[\text{Imim-DEHP}] = 0,1 \text{ M}$ 146
- Figura 75.** Variación de la frecuencia de estiramiento asimétrico del enlace P=O de NaDEHP (●) y de Imim-DEHP (◇) variando W_0 en el sistema benceno/Surfactante/agua. 147

Índice de Tablas

Tabla 1. Solubilidad y Polaridad	7
Tabla 2. Representación de las estructuras de los surfactantes más característicos y aplicaciones en la vida diaria, según el tipo de surfactante.	17
Tabla 3. Modelo geométrico de empaquetamiento de varios surfactantes.	20
Tabla 4. Parámetros de Solventes: habilidad del solvente de donar hidrógeno (α), habilidad del solvente de aceptar hidrógeno (β) e índice de polaridad/polarizabilidad (π^*)	56
Tabla 5. Tiempos de vida de fluorescencia (τ , ns) de HC en micelas inversas de benceno/BHDC, con [BHDC] = 0,01 M, y a $W_0 = 0$. $\lambda_{exc} = 470$ nm. [HC] = 3×10^{-6} M.....	88
Tabla 6. Tiempos de Vida de Fluorescencia (τ , ns) de HC en micelas inversas de Benceno/BHDC/Agua con [BHDC] = 0,01 M a $W_0 = 10$. $\lambda_{exc} = 470$ nm. [HC] = 3×10^{-6} M.	93
Tabla 7. Valores de λ_{max} de la banda B_1 , relación $AbsB_2/AbsB_1$ y CMC para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua a $W_0 = 1$, con una [Surfactante] = 0,1 M y [QB] = 2×10^{-4} M.....	98
Tabla 8. Constantes de partición de QB en los sistemas micelares benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua a $T = 25^\circ C$ y $W_0 = 1$	101
Tabla 9. Valores de λ_{max} de la banda B_1 y relación $AbsB_2/AbsB_1$ para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua a $W_0 = 1$ y 10 a [Surfactante] = 0,1 M y [QB] = 2×10^{-4} M.	105
Tabla 10. Tiempos de vida de fluorescencia (τ , ns) de PRODAN en micelas inversas de benceno/AOT y benceno/NaDEHP a $W_0 = 1$. $\lambda_{exc} = 350$ nm. [PRODAN] = 5×10^{-6} M.....	110
Tabla 11. Valores de las constantes de partición (K_p) de PRODAN en el sistema benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua, a $W_0 = 1$	113

Tabla 12. Tiempos de vida de fluorescencia (τ , ns) de PRODAN en micelas inversas de benceno/AOT/agua y benceno/NaDEHP /agua a $W_0 = 10$. $\lambda_{exc} = 350$ nm. $[PRODAN] = 5 \times 10^{-6}$ M..... 116

Tabla 13. Valores de las constantes de partición (K_p) de PRODAN en el sistema benceno/NaDEHP y benceno/AOT, a $W_0 = 1$ y $W_0 = 10$ 119

Tabla 14. Tamaños de las micelas inversas no acuosas formadas por AOT y NaDEHP a $W_s = 1$. $[Surfactantes] = 0,1$ M. 125

Tabla 15. Máximos de absorción de QB en EG y DMF y relación de absorbancias correspondientes a las bandas B_1 y B_2 . $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M..... 127

Glosario

EDA: Complejo Electrón – Donor – Aceptor.

μ : Momento dipolar.

ν_{em} : Frecuencia del máximo de la banda de emisión.

ν_{abs} : Frecuencia del máximo de la banda de absorción.

ν_{stokes} : Corrimiento de Stokes.

λ : Longitud de onda.

λ_{emi} : Longitud de onda de emisión.

λ_{exc} : Longitud de onda de excitación.

π^* : Escala empírica que mide la polaridad - polarizabilidad del solvente.

δ : Parámetro de corrección que corrige por polarizabilidad cuando los corrimientos espectrales son hipsocrómicos.

β : Escala empírica que mide la capacidad del solvente para aceptar puente de hidrógeno.

α : Escala empírica que mide la capacidad para donar hidrógeno en la formación del puente.

RLM: Regresión Lineal Múltiple

CMC: Concentración Micelar Crítica.

W_0 : Relación molar = [Agua]/[Surfactante].

W_p : Relación molar = [solvente polar]/[Surfactante].

N_{ag} : Número de Agregación.

EE: Estado Excitado.

EF: Estado Fundamental.

ICT: Estado de Transferencia de Carga Intramolecular.

LE: Estado Localmente Excitado.

TICT: Estado de Transferencia de Carga Intramolecular Torsionado.

$E_{T(30)}$: Parámetro de polaridad de solvente, basado en la energía de la transición. para la banda de absorción de mayor longitud de onda de la betaina N-fenóxido de piridinio.

E_{QB} : Energía de la transición (expresado en kcal mol⁻¹) de la banda de absorción. de QB utilizada como un parámetro de polaridad.

REES: Cambio en los espectros de emisión al excitar la molécula al borde rojo. de la banda de absorción (red edge excitation shift).

χ^2 : Suma de las desviaciones estandar.

RLM: Relaciones lineales de energía libre de Gibbs.

- HBD:** Solventes dadores de puente de hidrogeno.
- n-HBD:** Solventes no dadores de puente de hidrogeno.
- τ :** Tiempos de vida de fluorescencia.
- K_p:** Constante de partición en medio micelar.
- AOT:** Surfactante aniónico 1,4-bis(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio.
- BHDC:** Surfactante catiónico cloruro de bencil-hexadecil-dimetil amonio.
- NaDEHP:** Surfactante aniónico bis (2-etil-hexil) fosfato de sodio.
- HDEHP:** Ácido bis (2-etil-hexil) fosfórico.
- Imim-DEHP:** Bis-(2-etil-hexil) fosfato de Imidazolio.
- QB:** Betaína 1-Metil-8-oxiquinolinio.
- HC:** Ioduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio.
- PRODAN:** 6-propionil-2-(N, N dimetil) aminonaftaleno.
- DMF:** Dimetilformamida.
- DMA:** Dimetilacetamida.
- EG:** Etilenglicol.
- PG:** Propilenglicol.
- GY:** Glicerol.
- FA:** Formamida.
- LIs:** Líquidos Iónicos.
- LI:** Líquido Iónico.
- LIP:** Líquido Iónico Prótico.
- [bmim] [BF₄]:** 1-butil 3-metilimidazolio tetrafluorborato.
- [bmim][Tf₂N]:** 1-butil 3-metilimidazolio bis(tri-fluormetilsulfonil)imida.
- [bmim] [PF₆]:** 1-butil 3-metilimidazolio hexafluorofosfato.
- EAN:** Nitrato de Etil Amonio.
- DLS:** Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic Light Scattering).
- FT-IR:** Espectroscopia Infra-Rojo.
- SPC:** Conteo de fotón único (Single Photon Counting).
- NMR:** Resonancia Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance).
- ¹H NMR:** Resonancia Magnética Nuclear de Protón.
- FFTEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión Fractura-Congelada (Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopy).
- SANS:** Dispersión de Neutrones a Pequeños Ángulos.
- SAXS:** Dispersión de rayos X a Bajos Ángulos.
- UV-Visible:** Espectroscopia Ultra Violeta- Visible.

1. OBJETIVOS

La finalidad de este trabajo de tesis se centra en el estudio y caracterización fisicoquímica de nuevos sistemas micelares, acuosos y no acuosos, con el propósito de hallar sistemas organizados multifuncionales.

Para alcanzar tal finalidad, es necesario desarrollar los siguientes objetivos generales:

- a) Estudiar las propiedades fisicoquímicas de solutos orgánicos para conocer el comportamiento de los mismos en sistemas organizados tales como micelas inversas. De esta manera, poder determinar las interacciones soluto – sistema micelar en los distintos sitios del medio microheterogéneo caracterizando así dichos medios organizados.
- b) Explicar mediante estos estudios diferencias entre propiedades físicas y químicas de solutos en sistemas homogéneos y los sistemas microheterogéneos. Además comparar los resultados obtenidos empleando diferentes interfaces de micelas inversas.
- c) Explorar la formación de micelas inversas utilizando surfactantes con diferentes cabezas polares. Y así, descubrir múltiples funciones que los medios organizados pueden ofrecer tales como: la micropolaridad y microviscosidad única que presentan sus diferentes zonas, su capacidad como aceptor y donador de puente hidrógeno, y su capacidad de dar o aceptar electrones.
- d) Examinar la formación de micelas inversas no acuosas con surfactantes de diferentes cabezas polares, mediante la incorporación de solventes polares sustitutos del agua. Caracterizar los diferentes sistemas micelares formados a través de distintas técnicas, tales como: dispersión dinámica de la luz (DLS) y espectroscopia de absorción, emisión e infrarroja (FT-IR).

- e) Investigar el efecto del cambio del contraión del surfactante sobre las propiedades anfífilas del mismo. Explorar la formación de nuevos sistemas micelares y caracterizarlos a través de FT-IR.

Con el fin de cumplir dichos objetivos, se dividió la tesis en tres grandes partes cada una de las cuales presenta sus objetivos específicos a saber:

I. Caracterización de Distintas Interfases de Micelas Inversas Utilizando Una Hemicianina Como Molécula Prueba.

- ✓ Estudiar las propiedades fisicoquímicas de la hemicianina trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC) en micelas inversas de Benceno/Cloruro de bencil-hexadecil-dimetil amonio (BHDC)/Agua. Se destaca el estudio de las interacciones específicas, zonas dadoras de electrones y rigidez en los distintos sitios del medio microheterogéneo donde se puede localizar la molécula prueba.
- ✓ Comparar el comportamiento de HC en micelas inversas formadas por el surfactante aniónico Bis-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio (AOT).

II. Efecto del Cambio de Surfactante en la Formación de Micelas Inversas Acuosa y No Acuosa: Caracterización de los Sistemas Formados.

Micelas Inversas Acuosa

- ✓ Estudiar la funcionalidad de la interfaz de micelas inversas formadas por Benceno/Bis-2-etilhexil fosfato de sodio (NaDEHP)/Agua, utilizando la betaína 1-metil-8-oxiquinolínio (QB) como sonda óptica de absorción, y comparar los resultados obtenidos con la interfaz de micelas inversas de Benceno/AOT/Agua.
- ✓ Investigar el efecto que ejercen las distintas interfases de los sistemas: Benceno/NaDEHP/Agua y Benceno/AOT/Agua, sobre los procesos de transferencias de cargas intermoleculares de la sonda óptica de emisión 6-propionil-2-(N, N dimetil) aminonaftaleno (PRODAN).

Micelas Inversas No Acuosas

- ✓ Explorar la formación de micelas inversas no acuosas de n-heptano/NaDEHP/Dimetilformamida (DMF) y de n-heptano/NaDEHP/Etilenglicol (EG).
- ✓ Caracterizar dichos sistemas micelares utilizando DLS y espectroscopia de absorción a través del seguimiento de la betaína QB.
- ✓ Comparar las diferentes características y propiedades fisicoquímicas halladas en micelas inversas formadas por NaDEHP, con las encontradas en micelas inversas no acuosas formadas por n-heptano/AOT.

III. Generación de un Líquido Iónico Prótico con Propiedades Anfífilas. Caracterización de los sistemas formados.

- ✓ Estudiar el efecto del cambio del contraión Na^+ del surfactante NaDEHP por el ión Imidazolio, sobre las propiedades anfífilas del mismo.
- ✓ Caracterizar a través de FT-IR las bandas características del nuevo surfactante generado: Bis-(2-etil-hexil) fosfato de Imidazolio (Imim-DEHP).
- ✓ Explorar la posible formación de micelas inversas acuosas de Benceno/Imim-DEHP/Agua, a través de DLS.
- ✓ Estudiar mediante FT-IR el efecto del agregado de agua sobre las propiedades de la interfaz del nuevo sistema y comparar los resultados encontrados con los obtenidos para el sistema Benceno/NaDEHP/Agua.

OBJETIVOS

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Reseña Histórica

En los últimos cincuenta años, los estudios de los sistemas organizados han sufrido una verdadera revolución¹, dejando de ser una colección de observaciones cualitativas del comportamiento macroscópico de algunos sistemas complejos, para llegar a convertirse en una disciplina poseedora de fundamentos teóricos sólidos. Todas las técnicas experimentales y los procedimientos teóricos de la fisicoquímica, se han aplicado al estudio de tales sistemas.

Los sistemas organizados tienen la particularidad de poseer dos fases o componentes inmiscibles en un sistema, lo cual implica la existencia de una interfaz.¹ El impacto que tiene la ciencia en el estudio de interfaz en general y en particular en nuestra existencia día a día, revela la gran extensión en la cual estas áreas de la química y la tecnología química tienen sobre nuestras vidas. En efecto, es extremadamente dificultoso de visualizar una situación cotidiana en donde no se esté rodeado por un gran número de interfaces, sean naturales o artificiales.¹ Desde los aspectos fundamentales de la formación de la membrana biológica y función en células vivas hasta la fisicoquímica de las interacciones entre varias fases.

Muchos de los fenómenos físicos y químicos encontrados en sistemas homogéneos tienen diferentes comportamientos en la interfaz. Por ejemplo, las reacciones que ocurren en sistemas biológicos no pueden ser igualadas en velocidad y especificidad a las que ocurren en solución homogénea, al menos bajo condiciones ordinarias de presión y temperatura.² Por ende, la importancia de los sistemas interfaciales ha crecido en muchas ramas de la química, incluyendo catálisis, química biológica y biomédica. El estudio formal de estos eventos ha sido y es aún, en algunos casos, una subdisciplina científica todavía poco explorada.¹ Por estas razones, la interdisciplinidad en ciencias químicas y biológicas en los últimos años ha crecido y hoy en día, es de gran interés en lo referido a la investigación. Sin embargo, la complejidad de los sistemas vivos a veces impide obtener la información suficiente sobre los eventos que en ellos ocurren, debido a que se tienen que

considerar demasiados factores en un sistema *in vivo* (es decir, estudios llevados a cabo dentro de un organismo vivo o célula). En los enfoques tradicionales, para encontrar los factores importantes implicados en los procesos celulares, se aísla un factor de los otros componentes de la célula y es reconstituido *in vitro* (es decir, fuera de un organismo vivo, tal como en un laboratorio). Así, para entender el mecanismo catalítico y regulativo de una enzima, se purifica la enzima del extracto de la célula y se examinan sus propiedades *in vitro*. Si las propiedades de la enzima observadas en estos sistemas reconstituidos *in vitro* representan a aquellas en el sistema *in vivo*, es una pregunta que todavía intriga. Siempre es necesario un sistema sencillo con parámetros controlables para manipular y deducir los factores que gobiernan varios fenómenos. En otras palabras, un sistema *in vitro* que imite las condiciones *in vivo* ha sido siempre un tema de constante búsqueda para el mundo científico. Una de las primeras metas dentro de dicha búsqueda debe ser la de determinar los diferentes tipos de interacciones moleculares responsables del comportamiento fisicoquímico de los sistemas a estudiar. Por ende, a continuación se resumen los diferentes tipos de interacciones moleculares, las cuales son la base de la formación de los sistemas organizados.

2.2 Interacciones Moleculares y Solubilidad

En forma simple, se pueden definir a las *soluciones* como fases líquidas homogéneas conteniendo dos o más sustancias, las que se hallan en distintas proporciones. Generalmente al componente que se encuentra en exceso se lo llama *solvente* y al ó los que se encuentran en menor proporción se los llama *solutos*. El solvente no puede ser considerado como un continuo macroscópico caracterizado sólo por constantes físicas como son la densidad (δ), la constante dieléctrica (D) o el índice de refracción (η), sino como un medio discontinuo formado por moléculas individuales que interactúan mutuamente. De acuerdo a la magnitud de estas interacciones, existen solventes con una pronunciada estructura interna (como el agua) y otros donde la estructura es más desorganizada (como los hidrocarburos). Las interacciones entre las especies en un solvente (y en una solución) son, por un lado, demasiado fuertes como para ser tratadas por las leyes

de la teoría cinética de los gases y, por el otro son demasiado débiles como para ser tratadas por las leyes del estado sólido. Por lo tanto ninguno de los dos modelos, el de los gases y el del cristal sólido, puede ser aplicado directamente para el tratamiento de las soluciones.³⁻⁷

Cuando un soluto se disuelve en un solvente, las moléculas de éste también interactúan con las moléculas del soluto. De hecho, estas interacciones entre las moléculas del soluto y las del solvente son, en gran parte, las responsables de la solubilidad mutua. En la Tabla 1 se muestran cuatro casos para predecir en forma cualitativa la solubilidad.

Un compuesto A se va a disolver en el solvente B sólo si las fuerzas intermoleculares de atracción entre A-A y entre B-B pueden ser suplantadas, en la solución, por las fuerzas A-B.⁸ Las sumas de las fuerzas de interacción entre las moléculas de solvente y de soluto, pueden ser relacionadas a la llamada *polaridad* de A y de B. Compuestos capaces de interacciones fuertes A--A o B--B son casi siempre polares mientras que aquellos que tienen interacciones débiles son en general no polares.

Tabla 1. Solubilidad y Polaridad⁹

Soluto A	Solvente B	Interacciones			Solubilidad de A en B
		A---A	B---B	A---B	
No polar	No polar	Débil	Débil	débil	Alta ^a
No polar	Polar	Débil	Fuerte	débil	Baja ^b
Polar	No polar	Fuerte	Débil	débil	Baja ^c
Polar	Polar	Fuerte	Fuerte	fuerte	Alta ^a

^a No hay cambios significativos para el soluto o el solvente. ^b Difícil romper B---B. ^c Difícil romper A---A.

Las fuerzas intermoleculares pueden ser clasificadas en tres categorías diferentes:

a) Interacciones no específicas: son interacciones atractivas entre moléculas, que operan a distancias “grandes”, de varios radios de Van Der Waals. Estas interacciones intermoleculares pueden ser clasificadas en cuatro categorías distintas:^{10,11}

i) Interacción ión-dipolo:^{10,12}

Este tipo de interacciones se da entre iones y moléculas polares. Una molécula es *polar* si su centro de carga negativa (-q), no coincide con su centro de carga positiva (+q), es decir, si tiene un momento dipolar (μ) distinto de cero. Esta propiedad se define por la ecuación $\mu = q \times d$, donde d es la distancia de separación entre ambas cargas. Si la molécula contiene varios dipolos, entonces el momento dipolar neto estará dado por el vector suma de los momentos de cada uno. Cuando estos dipolos se encuentran dentro del campo eléctrico que genera el ión, se orientan de manera tal que su carga atractiva respecto del ión (es decir el dipolo con carga opuesta), queda cerca de éste en tanto que la carga repulsiva queda alejada. Este tipo de interacciones son importantes en soluciones de compuestos iónicos, en solventes dipolares.

ii) Interacción dipolo-dipolo^{10,11}

Son las que aparecen entre moléculas polares. La energía potencial de interacción mínima entre dos dipolos, es atractiva y ocurre cuando los mismos están orientados cabeza a cola, es decir, los centros de carga se ubican sobre la misma línea, tal cual lo muestra la Figura 1.



Figura 1. Arreglo cabeza cola de dos moléculas dipolares.

iii) Interacción dipolo-dipolo inducido^{10,11}

Aquí, el campo eléctrico de una molécula A con un momento dipolar permanente μ puede inducir un momento dipolar en una molécula B vecina no polar. Así, el dipolo inducido se encuentra siempre en la dirección del vector μ_A y, por lo tanto, siempre existe atracción entre las dos moléculas. El momento dipolar inducido será mayor cuanto mayor sea la polarizabilidad α_B (capacidad de distorsionar sus orbitales moleculares) de

la molécula no polar. De la misma manera, una partícula cargada puede inducir un momento dipolar en una molécula vecina. En este caso, la fuerza de la interacción, ión-dipolo inducido, dependerá de la polarizabilidad de la molécula no polar y del campo polarizante ejercido por la carga del ión.

iv) *Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido. Interacciones dispersivas o fuerzas de interacción de London.*^{10,11,13}

Estas fuerzas de dispersión son de corto alcance y son las responsables de la agregación de moléculas que no poseen cargas ni momentos dipolares permanentes. El continuo movimiento de los electrones puede resultar, en un dado instante, en un momento dipolar pequeño que puede polarizar, o inducir, otro momento dipolar en una molécula vecina. Este acoplamiento sincronizado de los movimientos electrónicos resulta en una atracción neta de las moléculas. En moléculas con electrones π , las fuerzas dispersivas son bastante fuertes. Es interesante comparar la magnitud de las interacciones dispersivas con las de dipolo-dipolo. Por ejemplo, para dos moléculas de HCl, separadas por una distancia de sólo 0,3 nm, la interacción dispersiva es de -1,13 kJ/mol, mientras que la interacción dipolar es de -4,6 kJ/mol. Por lo tanto, las fuerzas dispersivas pueden ser considerablemente más importantes que las dipolares, aunque la energía dispersiva cae rápidamente con la distancia (r) debido a que la magnitud de la interacción depende de $1/r^6$.

b) Interacciones específicas: Incluyen puente de hidrógeno y complejos electrón - dador - aceptor (EDA). Son efectivas únicamente cuando las moléculas interactuantes tienen sitios específicos que pueden ponerse en contacto, es decir, a diferencia de las interacciones no específicas, requieren una aproximación mucho mayor entre las moléculas. Son direccionales y conducen a compuestos moleculares con estequiometría definida.

i) *El puente de hidrógeno*

Estas interacciones existen en moléculas que poseen grupos hidroxilos u otros grupos con un átomo de hidrógeno unido, covalentemente, a un átomo electronegativo. Una

descripción general del puente o enlace de hidrógeno es: cuando un hidrógeno enlazado covalentemente a un átomo forma un segundo enlace no covalente con otro átomo, tal como se ejemplifica en la Figura 2, para moléculas de agua.

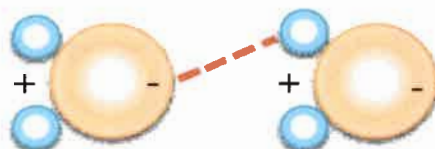


Figura 2. Enlace puente de hidrógeno intermolecular en moléculas de agua.

El puente de hidrógeno se forma por la interacción entre la molécula R-X-H (el *dador* de hidrógeno) y una :Y-R' (el *aceptor*, que comúnmente posee un par de electrones disponibles para establecer el enlace coordinado), de acuerdo a la Ecuación (1):



donde X e Y son átomos más electronegativos que el H (ej., N, P, O, S, F, Cl, Br).

El puente de hidrógeno puede ser *intermolecular* o *intramolecular*. Ambos tipos de puente de hidrógeno se pueden encontrar simultáneamente en un dado sistema, dependiendo de las características del soluto y del solvente.¹⁴⁻¹⁶ La energía del enlace oscila entre 12 y 42 kJ/mol, es decir que es diez veces más débil que un enlace covalente simple pero diez veces más fuerte que cualquiera de las interacciones intermoleculares no específicas.¹⁰ Los dadores del par de electrones (o aceptores de hidrógeno) más importantes son los átomos de oxígeno en alcoholes, éteres y compuestos carbonílicos; como así también los átomos de nitrógeno en las aminas alifáticas y heterociclos. Los electrones π de los compuestos aromáticos, alquenos y alquinos, también pueden actuar como aceptores de hidrógenos débiles.¹⁰

Por otra parte, los solventes dadores de puente de hidrógeno típicos son: el agua, los alcoholes, los ácidos carboxílicos y las amidas no sustituidas. Mientras que los solventes aceptores de puente de hidrógeno típicos son: aminas, éteres, cetonas y sulfóxidos.

Se denominan compuestos anfipróticos a aquellos que pueden actuar como dadores o aceptores de puente de hidrógeno simultáneamente (por ejemplo el agua, los alcoholes, aminas y las amidas).

El puente de hidrógeno es de primordial importancia en la estabilización y estructura tridimensional de moléculas biológicas grandes en los organismos vivos (por ejemplo: celulosa, proteínas, ácidos nucleicos).

ii) *Complejos electrón - dador - aceptor (EDA)*

Los complejos EDA se establecen entre una molécula dadora de electrones (D), es decir, con potencial de ionización bajo, y otra molécula aceptora de electrones (A), es decir, con afinidad electrónica alta. Generalmente es aceptado que las características de la banda de absorción de mayor longitud de onda (banda de transferencia de carga) de esos complejos está asociada a la transferencia de electrones desde la molécula dadora hacia la aceptora.¹⁰

Los complejos EDA tienen una estequiometría y geometría definida. Su formación (Ecuación 2), es un proceso de equilibrio y el complejo formado presenta la estructura que se muestra en la Ecuación 3.¹⁷



c) Interacciones hidrofóbicas: Este tipo de interacciones ocurren en sistemas donde los componentes tienen muy poca tendencia a interactuar físicamente y por lo tanto la disolución de uno en el otro es desfavorable. Cuando uno de los componentes es el agua, a este tipo de efecto se lo denomina *hidrofóbico* (repele el agua). Un ejemplo típico es la disolución de hidrocarburos en agua donde son extremadamente poco solubles. El proceso es exotérmico¹⁰ ($\Delta H < 0$) y como la energía libre del sistema aumenta ($\Delta G > 0$) la entropía debe disminuir ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Esto puede deberse a un alto ordenamiento de las

moléculas de agua alrededor del hidrocarburo. Como consecuencia, el número de coordinación de las moléculas de agua aumenta de 3 o 3,5, en agua pura a 4 cuando se encuentra solvatando al hidrocarburo. Las moléculas de agua, gracias a su capacidad para coordinarse tetrahédricamente alrededor de un soluto, formarían estructuras no rígidas o “clatratos” alrededor del hidrocarburo. Aparentemente, en estas estructuras los enlaces puente de hidrógeno no son más fuertes que en el seno del agua líquida, pero sí hay un mayor ordenamiento de las moléculas.^{5,18} En otras palabras, se ha propuesto¹⁹ que la insolubilidad de los hidrocarburos en agua no es debida a la necesidad de romper puentes de hidrógeno del solvente, sino que es un factor puramente entrópico. La entropía disminuye debido a un ordenamiento del solvente alrededor del soluto. Hasta el presente no existe una teoría simple que explique el origen de estos efectos hidrofóbicos y hay divergencia sobre su naturaleza.^{20,21} Cuando moléculas no polares se disuelven en agua tienden a agregarse, una forma gráfica de ver este efecto se muestra en la Figura 3. Al ponerse en contacto las moléculas de hidrocarburo A y B, disminuye el número de moléculas de agua que están en contacto directo con aquellas.

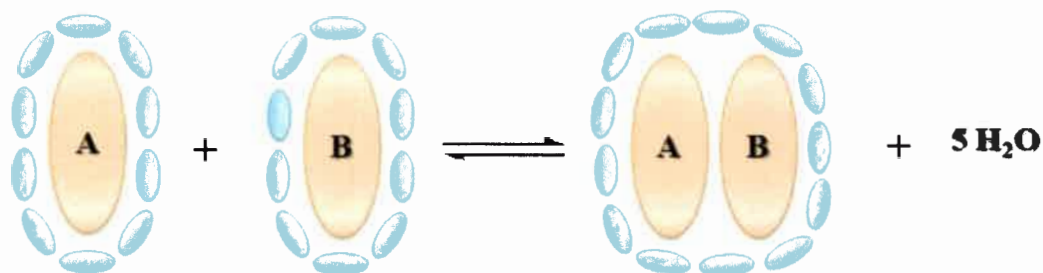


Figura 3. Agregación entre dos moléculas de hidrocarburo A y B en agua. Los óvalos celestes representan moléculas de agua. Adaptado de referencia 10.

Por lo tanto, la entropía aumenta y aunque se requiere energía para destruir las capas de hidratación alrededor de A y de B ($\Delta H > 0$), la energía libre disminuye luego de la agregación ($\Delta G < 0$). Por esta razón, es energéticamente ventajoso para las moléculas no polares o grupos no polares en moléculas polares grandes, agregarse expulsando moléculas

de agua de sus capas de hidratación. Este fenómeno se suele llamar *interacción hidrofóbica* y refleja la desventaja termodinámica de poner en contacto grupos hidrofílicos con grupos hidrofóbicos.¹⁰ Este efecto juega un rol muy importante en la estabilización de conformaciones particulares de polipéptidos y proteínas en agua, en la complejación bioquímica entre enzima y sustrato y en la formación de agregados micelares en agua.¹ Este tipo de interacción no está limitada a sistemas acuosos, sino que se las ha observado en solución de etanol, glicerol, nitrato de etil amonio y otros solventes polares no próticos de modo que se sugiere la utilización del término *efecto (interacción) solvofóbico*.²¹

2.3 Sistemas organizados

Para soluciones homogéneas regulares, es adecuada la idealización de un modelo teórico de mezclado al azar,²² sin embargo éste no es útil para explicar el poder solvatante de las membranas biológicas. Esto se logra mediante el entendimiento de las *soluciones organizadas*. Las membranas biológicas, proveen compartimentos de tamaño, forma y microentorno definidos. En estos sistemas hay un alto grado de orden, resultado de las grandes y diversas áreas de interfaz que están concentradas en pequeños volúmenes.² La mayor parte del conocimiento de la estructura de la membrana biológica, se obtuvo a través de la investigación utilizando modelos de sistemas relativamente más simples tales como: micelas, microemulsiones, monocapas, bicapas, vesículas y liposomas. Estos modelos de organización son llamados en su conjunto *sistemas imitadores de membrana* o *sistemas organizados*. Generalmente estos sistemas son formados, en un medio fluido, usualmente agua, por la asociación de moléculas anfifílicas. En la Figura 4 se muestra la estructura característica de una molécula anfifílica, contenido que será desarrollado en la siguiente sección (2.4).



Figura 4. Estructura característica de una molécula anfifílica.

Por otra parte, el agregado de un tercer o cuarto componente, también da lugar a la formación de sistemas organizados, resultando en sistemas binarios, terciarios o cuaternarios, respectivamente. A estos sistemas se los conoce como “microheterogéneos”, ya que a simple vista presentan una sola fase, como si fuese una solución homogénea. Sin embargo, estos sistemas son heterogéneos si son observados a escalas microscópicas ya que poseen dos o más de lo que se conoce con el nombre de “pseudofases” y por lo tanto algunas de sus propiedades no son uniformes en todo el seno de la solución. Este hecho tiene implicancias relevantes.¹ La distribución de un soluto en una solución de este tipo puede ser inhomogénea; pudiendo existir cavidades o cajas microscópicas con propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas, que pueden disolver o no un soluto; o pueden existir superficies cargadas que afecten la distribución de solutos y la reactividad de éstos frente a otras moléculas. Es importante destacar que la mayoría de los sistemas microheterogéneos proveen soluciones ópticamente transparentes, isotrópicas y termodinámicamente estables,^{2,23} requerimientos necesarios para los estudios espectroscópicos. Aunque estos sistemas parecen diferir notablemente unos de otros tienen en común lo concerniente a la orientación, agregación y formación de estructuras entre las moléculas que las forman.²

2.4 Surfactantes

Las moléculas que forman sistemas organizados, por lo general, poseen propiedades y características anfífilas. Una molécula anfífila (Figura 4), está caracterizada por poseer dos grupos que difieren marcadamente en la propiedad de solubilizarse en diferentes solventes. Estos compuestos fueron llamados en un principio, anfipáticos para denotar la presencia de un grupo lipofílico que tiene preferencia (simpatía) por medios no polares y un segundo grupo denominado lipofóbico, el cual no tiene preferencia (antipatía) por los mismos. También reciben comúnmente el nombre de *cola* y *cabeza polar*, respectivamente,² si el solvente es agua entonces los dos grupos reciben el nombre de *hidrofóbico* e *hidrofílico* respectivamente. En la literatura, los términos *lipofílicos*, *hidrófobos* y *cola*, son utilizados para describir, indistintamente, la misma parte del compuesto anfífilo. De manera similar, los términos *hidrofílico* y *cabeza polar* se refieren

a la parte polar de la molécula.²⁴ Las investigaciones sobre la agregación de moléculas anfílicas y formación de estructuras definidas en solventes no polares, datan desde hace más de treinta años, aproximadamente.^{2,25} Sin embargo, el interés de estos sistemas como medio de reacción y como sistemas modelos para llevar a cabo reacciones de interés biológico han surgido, a partir del final de los años setenta.²⁵⁻²⁷ La mayoría de las moléculas anfílicas son llamadas surfactantes, del inglés *surfactant* (*surface active agent*), porque se ubican preferentemente en una superficie o una interfaz y juegan un papel principal en los diferentes sistemas organizados.

Las moléculas anfílicas permiten controlar las propiedades del sistema y, según el caso y su uso, se califican como jabón, detergente, tensoactivo, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, inhibidor de corrosión, etc. El surfactante juega un papel de primera importancia en los sistemas que poseen una fase continua líquida, en la cual el surfactante puede migrar por convección o difusión, tales como las espumas, las emulsiones y las suspensiones.¹ Por eso se prefiere el neologismo *surfactante* a la palabra castellana tradicional *tensoactivo*, porque esta última implica una acción sobre la tensión superficial, lo que es sólo una de las propiedades de los surfactantes. Muchos científicos utilizan la palabra *surfactante* para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Es necesario resaltar que no todos los anfílicos poseen tal actividad. Para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, es decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba.¹

Las interacciones existentes para un grupo polar iónico son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares de la molécula anfílica.¹ Es por ello que un balance de interacciones polares y apolares implica que un surfactante común posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar iónico (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato), además es común esquematizar al surfactante con una pequeña *cabeza* polar y una larga *cola* apolar tal como se representó en la Figura 4.

El grupo polar en los surfactantes es, en general, un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P. Los grupos polares más comunes son: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato, mientras que los grupos tales como hidroxilo y éter

deben tener un número determinado de unidades repetitivas para producir un grupo polar apropiado (poliol, poliéter). En cuanto al grupo apolar es, en general, una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo ó alquil – arilo con típicamente 12 a 20 átomos de carbonos. Se requiere un mínimo de 8 carbonos para que el anfifilo presente las características de surfactante.²³

Dependiendo del tipo de grupo polar los surfactantes se pueden clasificar en:^{23,28}

Aniónicos: el grupo polar puede llevar una carga negativa, por ej. carboxilatos, sulfonatos, entre otros, con contraiones tales como Na^+ , K^+ , etc.

Catiónicos: el grupo hidrófilo tiene una carga positiva, como por ej. sales de amonio o amonio cuaternario y contraiones como Cl^- , Br^- , etc.

Zwiteriónicos: ambas cargas están presentes en el grupo, como por ej. aminoácido de cadena larga, sulfobetaina.



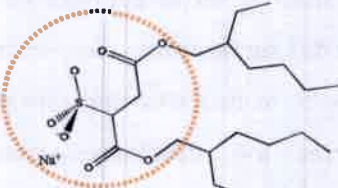

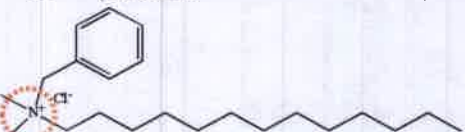
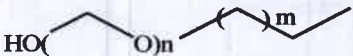
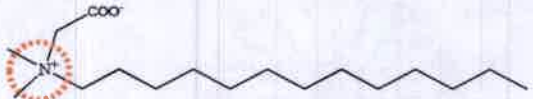
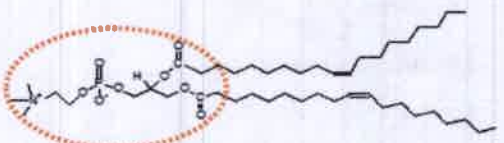
No-iónicos: contiene una cadena polar sin cargas netas y una cola no polar, como por ej. mono glicérido de un ácido graso, polioxietilalquifenol.

Gemini (Gemelos): dos colas y dos cabezas polares.²⁸

Continuamente se están desarrollando nuevos surfactantes para distintas aplicaciones específicas, como por ejemplo, nanotecnologías o para satisfacer la demanda de surfactantes no agresivos para el ambiente, biodegradables y no irritantes.²⁹⁻³¹

A continuación, en la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de los tipos de moléculas anfifílicas o surfactantes más usados, de acuerdo a la clasificación mencionada anteriormente, y variadas aplicaciones en la vida cotidiana, según el tipo de surfactante.

Tabla 2. Representación de las estructuras de los surfactantes más característicos y aplicaciones en la vida diaria, según el tipo de surfactante.

TIPO DE SURFACTANTE (Algunos usos en la vida diaria)	ESTRUCTURA Y ABREVIATURA MÁS USADA  <i>Cabeza Polar</i> <i>Cola No Polar</i>
ANIÓNICOS ✓ Emulsificadores de cremas ✓ Ungüentos ✓ Detergentes de lavaplatos ✓ Desengrasantes	 SDS (Dodecilsulfato de sodio)  AOT (Bis-1,4-bis(2-ethylhexil) sulfosuccinato de sodio)
CATIÓNICOS ✓ Acondicionadores de cabellos ✓ Desinfectantes ✓ Antiestáticos ✓ Suavizantes de Ropa	 CTAB (Bromuro de cetiltrimetil amonio)  BHDC (Cloruro de bencil-hexadecil-dimetil amonio)
NO-IÓNICOS ✓ Cosméticos ✓ Shampoos ✓ Detergentes	 C_nE_m (n-alkil éteres de polietilenglicol, n=4 a 8; m = 12 a 16)
ZWITERIÓNICOS O IONES DIPOLARES ✓ Shampoos suaves ✓ Productos de baño no irritantes	 DDAA (Dodecil dimetilamonio acetato (n-dodecilbetaína))
FOSFOLÍPIDOS ✓ Vesículas ✓ Liposomas	 DOPC (1,2 diolilfosfatidilcolina)

La posibilidad que poseen los surfactantes de ser utilizados en diferentes aplicaciones, está íntimamente relacionada con una de las propiedades fundamentales de los mismos, que es su capacidad de auto-asociación tanto en agua como en solventes no polares.^{1,10,25}

En solución acuosa, las primeras moléculas de surfactante tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfaz y adsorberse en ella, y la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrofóbico. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfaz es la primera manifestación de la tendencia a asociarse. Esta asociación depende del surfactante y su concentración, del solvente y otros aditivos.

En la Figura 5 se muestra una representación simplificada de algunas estructuras organizadas que forman los surfactantes al asociarse en diferentes medios.

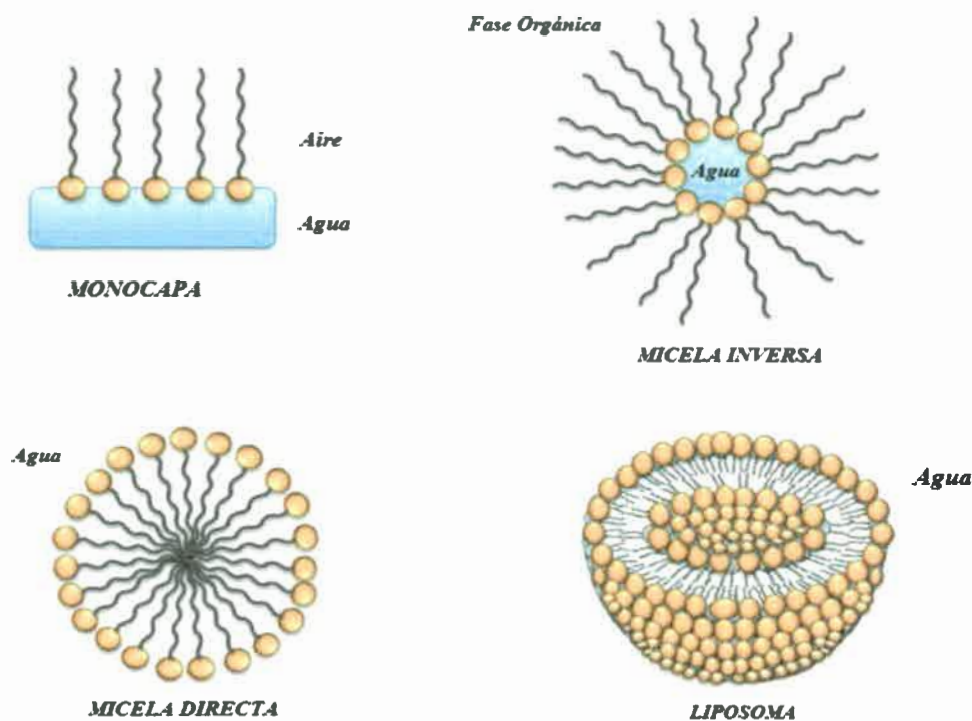


Figura 5. Representación de estructuras organizadas en distintos medios.

La formación de un determinado sistema organizado, depende fuertemente de la estructura del surfactante empleado, por lo que a continuación, en la sección 2.4.1, se desarrollará un modo de predecir el tipo de agregado formado en base a la estructura del surfactante.³²

2.4.1 Parámetro de empaquetamiento

Es posible asignarle al surfactante una estructura geométrica la cual se denomina parámetro de empaquetamiento efectivo (p).²³ El mismo, determinará qué sistema organizado es propenso a formarse. El parámetro de empaquetamiento efectivo es un concepto que define la geometría molecular de un surfactante en función del área de la cabeza polar del surfactante (a_0), la longitud de la cadena (l_c) y el volumen (V) de la cola hidrocarbonada (Figura 6).

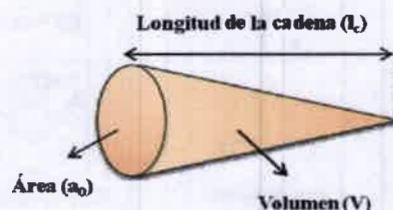


Figura 6. Representación de la geometría de un surfactante.

El valor de a_0 está regido por interacciones repulsivas entre las cabezas polares y fuerzas hidrofóbicas entre la interfaz hidrocarburo-solvente polar. Los valores de V y l_c están determinados por la interacción estérica entre las cadenas y por la penetración del solvente no polar en la región hidrófoba del surfactante.

Matemáticamente p está definido como:²³

$$p = \frac{V}{a_0 l_c} \quad (4)$$

Cuando se trabaja con agregados formados por surfactantes, la forma geométrica que posean estas moléculas, determinada por el valor de p , puede influir en el tipo de agregado que se forma en un dado solvente, tal como puede observarse en la Tabla 3.

Tabla 3. Modelo geométrico de empaquetamiento de varios surfactantes. Adaptado de referencia 23.

FORMA	ORGANIZACIÓN
 <p>Cono invertido $p < 1/3 - 2/3$</p>	 <p>Micelas Directas</p>
 <p>Cilindro $p \sim 1$</p>	 <p>Bilaminar</p>
 <p>Cono truncado $p > 1$</p>	 <p>Micelas Inversas</p>
 <p>$p \sim 1$</p>	 <p>Bilaminar</p>

Así podemos observar que si $p < 1/3$, se forman micelas esféricas en agua, para $1/3 < p < 1/2$, se forman micelas cilíndricas en agua. Si $p \sim 1$, se forman fases laminares en agua o en hidrocarburos no polares (notar que esta geometría se puede lograr con una mezcla de surfactante) y si $p > 1$, se forman micelas inversas en hidrocarburos no polares.

Varios de estos sistemas microheterogéneos³² fueron extensamente estudiados desde diversos puntos de vista. En particular, y dada su simplicidad, quienes recibieron mayor atención en lo que respecta a su estudio y caracterización fueron los sistemas

micelares.^{4,5,32-34} Sin embargo, también existen estudios de vesículas o liposomas, como agentes imitadores de membrana.³⁵⁻³⁹

2.5 Micelas

Las moléculas de surfactantes, se autoagregan espontáneamente en una variedad de estructuras (Figura 5) en las cuales las moléculas están asociadas físicamente y no químicamente.³² Los agregados más simples y mejores conocidos son las micelas que se forman en agua, particularmente las llamadas *micelas directas* o *normales*. En ellas, los grupos polares se orientan hacia el agua mientras que las cadenas hidrocarbonadas lo hacen hacia el interior de la micela (Figura 5). Su formación es un proceso de asociación cooperativa donde, a partir de una cierta concentración llamada concentración micelar crítica (CMC), experimentalmente accesible y detectable por diferentes técnicas, se produce la formación del agregado. Las técnicas empleadas para determinar la CMC experimentalmente se basan en los cambios de las propiedades fisicoquímicas del medio al formarse las micelas.^{36,37} Estos cambios pueden ser en la presión osmótica, turbidez, solubilización, tensión superficial, conductancia equivalente, etc. En las micelas directas los valores de la CMC dependen fundamentalmente del tipo de surfactante.^{40,41} En este tipo de sistema organizado también es posible conocer el número de moléculas de surfactante que forman parte de la misma, lo que se conoce como “número de agregación” (N_{ag}), el cual determina el tamaño y estructura del agregado.^{1,24,25,42}

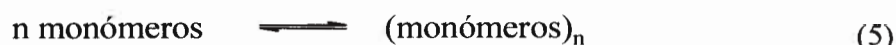
Por otro lado, tal como se comentó anteriormente, algunos tipos de surfactantes en solventes no polares, pueden formar *micelas inversas* o *microemulsiones agua en aceite (w/o)*. Dicho tipo de sistema organizado se discutirá en detalle en la siguiente sección 2.5.1.

2.5.1 Micelas Inversas

La asociación de surfactantes en solventes no polares es consecuencia predominantemente de interacciones dipolo-dipolo y de par iónico entre las moléculas anfífilas. Esto es bastante diferente a las repulsiones electrostáticas, las cuales junto con las interacciones hidrofóbicas son una de las interacciones responsables de la micelización

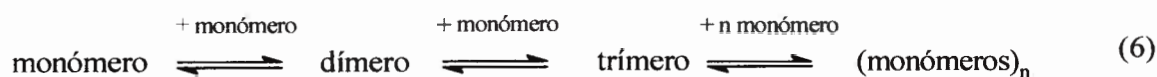
en agua. El proceso de agregación en solventes orgánicos es mucho más complejo que en agua y depende de la naturaleza y concentración del surfactante, del parámetro de empaquetamiento, de la naturaleza del contra-ión,⁴³⁻⁴⁷ de la temperatura, como así también de las propiedades del solvente orgánico externo.²³ En las micelas inversas, las moléculas de surfactante poseen sus grupo cabeza polares orientados hacia el interior, mientras que sus colas hidrocarbonadas se orientan hacia afuera donde se encuentra el solvente no polar. Estructuralmente, las micelas inversas son justamente lo opuesto a las micelas directas, tal como se observó anteriormente en la Figura 5. En ellas se pueden diferenciar al menos tres regiones: una región acuosa interna la cual también es conocida como “laguna acuosa o corazón polar” (water pool); la interfaz (que es la región donde se ubican los grupos cabeza polares y contraiones del surfactante) y la fase orgánica externa.⁴⁸ Esto se describirá en más detalle en la sección 2.5.2.

Dentro de los surfactantes capaces de formar micelas inversas, hay ciertos surfactantes, que sufren un proceso de autoasociación del tipo mostrado en la Ecuación (5):



donde “n” corresponde al número de moléculas de surfactante (monómero) que forman el agregado, es decir el N_{ag} definido anteriormente, el cual depende de la cantidad de agua que posea la micela.^{43,49}

Sin embargo, existen además otros tipos de surfactantes para los cuales el proceso de agregación ocurre en forma secuencial según la Ecuación (6):



Al igual que para micelas directas, en las micelas inversas también existe el concepto de CMC, y es aceptado para sistemas que cumplen con el primer tipo de modelo de agregación (Ecuación 5).

Las micelas inversas se pueden formar en principio, en presencia o en ausencia de agua solubilizada.⁴³ Sin embargo, generalmente se propone que si el medio está completamente libre de agua, no se puede definir con exactitud una CMC, y en este caso los agregados formados son muy pequeños y polidispersos, indicando un mínimo de cooperatividad en la asociación del surfactante. El empaquetamiento cercano de las cabezas polares del surfactante en un volumen vacío en el centro del corazón micelar, que sólo puede llenarse por agua de hidratación (o unida), explica por qué la presencia de agua es necesaria para formar un agregado grande de surfactante.⁵⁰⁻⁵²

Las micelas inversas pueden permitir la incorporación de cantidades sustanciales de agua en muchos solventes no polares, tales como los hidrocarburos.⁵² Así, la presencia de surfactante y agua permite la solubilización de un amplio rango de solutos polares dentro del solvente orgánico.

Por otro lado, el agua solubilizada en el corazón acuoso exhibe propiedades fisicoquímicas que difieren de aquellas que se presentan en agua pura, que incluye la micropolaridad, la constante dieléctrica, la actividad, el punto de congelación, la eficiencia de la transferencia de protón, y las interacciones puente de hidrógeno, entre otros.⁴² El contenido acuoso en micelas inversas se puede variar experimentalmente al cambiar la relación molar de agua a surfactante, definido como: $W_0 = [\text{Agua}] / [\text{Surfactante}]$. El mismo, relaciona la cantidad de moléculas de agua incorporadas en el corazón polar de la micela con la cantidad de moléculas de surfactante presente en la misma. Es por ello que W_0 , da idea de la cantidad de agua dispersa en una solución de micelas inversas.

Es importante destacar que las micelas inversas son capaces de solubilizar moléculas biológicas hidrofílicas, como por ejemplo enzimas,^{53,54} en solventes orgánicos donde no serían solubles sin la presencia del surfactante.

El tamaño general de la cavidad interior es un factor importante en la reactividad micelar, el cual controla factores tales como las concentraciones de reactivos, la ubicación de los mismos dentro de la cavidad, y el tamaño de partículas de producto. En cuanto a la reactividad en estos sistemas, la curvatura de la interfaz es una propiedad importante pero,

probablemente resultan más importantes para la reactividad los cambios en las concentraciones de los grupos polares de los surfactantes en la interfaz.

Un motivo fundamental para estudiar las micelas inversas es que ellas proporcionan un sistema bien controlado para observar los efectos de la variación de la carga en una interfaz, un problema de amplio interés para la química y la biología.^{1,2}

Las micelas inversas han sido aplicadas a la catálisis química, a la liberación de drogas, a la síntesis de nanoestructuras, y al desarrollo de materiales y ellas han sido descritas con frecuencia como “nanoreactores” (reactores de muy pequeñas dimensiones).^{48,52} Un motivo principal para que las micelas inversas sean tan útiles para la química, es que ellas crean una gran interfaz entre las fases acuosa y no polar, permitiendo que se reúnan reactivos que prefieren fases diferentes.⁵⁵⁻⁶⁰

Por otro lado, se han encontrado un número creciente de aplicaciones científicas y tecnológicas,^{1,2} por ejemplo: tienen numerosas aplicaciones en los campos de solubilización y extracción, pueden proporcionar el control sobre el tamaño de micropartículas sintetizadas y pueden producir cambios en los mecanismos de reacción.^{48,55-60}

2.5.2 Micelas Inversas de AOT

Dentro de los surfactantes aniónicos capaces de formar micelas inversas, se encuentra el AOT (Figura 7), el cual ha recibido mucha atención.^{42,48,52,61-64} En la Figura 7 también es posible observar la estructura de una micela inversa formada por dicho surfactante.

El gran interés reside, en la habilidad de las micelas de AOT de solubilizar cantidades relativamente grandes de agua en una variedad de solventes orgánicos. La máxima cantidad de agua que pueden disolver las micelas inversas de AOT depende, en principio, de la temperatura y de la naturaleza química del medio dispersante. Por ejemplo, en benceno se puede llegar a $W_0 = 12$ mientras que en n-heptano se alcanza un valor cercano a 50.⁶⁵ Asimismo, presentan diámetros del corazón acuoso desde aproximadamente 0,5 nm a más de 10,0 nm, los cuales dependen de la cantidad de agua solubilizada.⁵²

Por otra parte y a causa de sus dos cadenas de hidrocarburo ramificadas, AOT posee

una alta relación de volumen de cola hidrofóbica a área superficial de cabeza de grupo, determinando un $p > 1$, que es un factor importante en la posibilidad de formar micelas inversas.⁶¹⁻⁶³

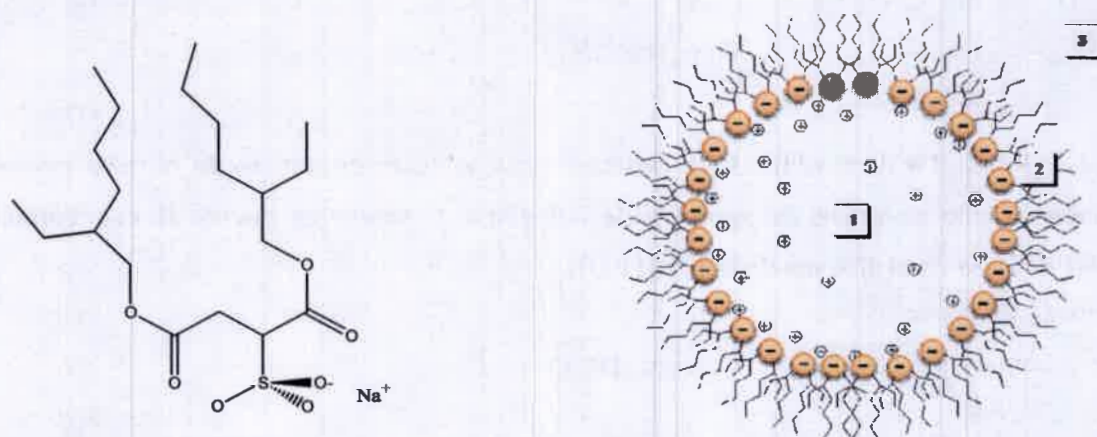


Figura 7. Estructura del surfactante AOT y representación esquemática de una micela inversa de AOT. (1) Laguna acuosa; (2) Interfaz micelar; (3) Fase orgánica.

AOT es atractivo como surfactante modelo porque no requiere cosurfactantes para formar micelas inversas. Varios grupos de trabajo han determinado el tamaño de micelas inversas de hidrocarburos/AOT/agua, utilizando diversas técnicas tales como: ultracentrifugación, técnicas estáticas y dinámicas^{50,66-68} de dispersión de la luz, y por métodos de luminiscencia resueltos en el tiempo.⁶⁹⁻⁷³ Y han encontrado además, que los agregados formados son relativamente monodispersos en solución, esféricos a bajas concentraciones de surfactante y que existe una relación lineal entre el radio de la laguna acuosa de estos sistemas^{73,74} con el parámetro W_0 , a una concentración de surfactante constante. De la misma manera, fue posible arribar a una conclusión similar realizando consideraciones geométricas y en forma teórica, como se detallará a continuación.

Suponiendo que la distribución de tamaño de las micelas inversas es homogénea a un dado W_0 y, además, teniendo en cuenta que la CMC de AOT es mucho más baja que la concentración de trabajo (para AOT la CMC varía entre 10^{-3} - 10^{-4} M),⁷⁵ puede

considerarse que prácticamente todas las moléculas de AOT se encuentran formando micelas inversas. Con estas consideraciones, el volumen total de agua (V) disuelto en un litro de solución de micelas inversas puede calcularse como sigue:⁶⁷

$$V = \frac{4}{3} \pi R_w^3 N_M \quad (7)$$

Donde R_w es el radio de la laguna acuosa y N_M es el número de micelas inversas. Además, dicho volumen de agua puede calcularse teniendo en cuenta la concentración molar de agua en el sistema dada por $[H_2O]$:

$$V = v N_A [H_2O] \quad (8)$$

donde N_A es el número de Avogadro y v es el volumen por molécula de agua. De la misma forma el área superficial A , ocupada por la laguna acuosa en la micela inversa puede escribirse como:

$$A = 4\pi R_w^2 N_M \quad (9)$$

Si σ_{AOT} ²⁷ es el área ocupada por la cabeza polar de AOT en la interfaz micelar, y teniendo en cuenta que todas las moléculas de AOT están formando micelas inversas, tenemos la siguiente expresión equivalente del área:

$$A = \sigma_{AOT} N_A [AOT] \quad (10)$$

Dividiendo la ecuación (7) por la (8) y la (9) por la (10) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{4\pi R_w^3 N_M}{3v N_A [H_2O]} = \frac{4\pi R_w^2 N_M}{\sigma_{AOT} N_A [AOT]} \quad (11)$$

Tomando $v = 0,03 \text{ nm}^3$ y $\sigma_{\text{AOT}} = 0,6 \text{ nm}^2$, la ecuación (11) se transforma en:

$$R_w = 3 \frac{v}{\sigma_{\text{AOT}}} W_0 = 0,15 W_0 (\text{nm}) \quad (12)$$

Donde $W_0 = [\text{Agua}] / [\text{AOT}]$.

Esta última ecuación predice una dependencia lineal entre el radio de la laguna acuosa y la relación molar W_0 , siempre que el área superficial por molécula de AOT no se modifique con W_0 .⁷⁶ Si, además, se incluye en la ecuación anterior la longitud de las cabezas polares del surfactante, se obtiene el llamado radio hidrodinámico (R_H) de las micelas de AOT el cual resulta aproximadamente igual a:⁷⁶

$$R_H (\text{nm}) = 1,7 + 0,15 W \quad (13)$$

Estos resultados se corroboraron con diferentes técnicas utilizando los métodos antes mencionados^{67,71} y coinciden con el modelo de esfera para la estructura de los agregados micelares de AOT en solventes orgánicos. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que esto sólo es válido en el caso de que las micelas inversas sean no interactuantes.⁷⁷

2.5.2.1 Estructura del agua incorporada en micelas inversas de AOT

Existen controversias acerca de la estructura del agua en el interior micelar. Es común suponer que el agua adopta dos o más estructuras en el mismo.⁴⁸ La aproximación más sencilla postula dos estructuras diferentes de agua, “unida” y “libre”, correspondiendo la primera, al agua que hidrata a los iones de la cabeza de grupo del surfactante en la interfaz y la segunda a aquella que tiene más características de agua neta lejos de la interfaz. El agua unida tiene en comparación con el agua neta, una movilidad mucho más restringida y mayor viscosidad, una red de puente de hidrógeno disminuida, menos polaridad o constante dieléctrica más pequeña. La transición del comportamiento

sumamente rígido de micelas inversas más pequeñas a las propiedades más fluidas que se acercan al neto en las micelas inversas grandes, a menudo ha sido modelada por una disminución en la proporción de moléculas de agua unida a libre. No hay, sin embargo, caracterización experimental directa de la estructura molecular de agua en la interfaz.⁷⁸⁻⁸¹

Otros investigadores⁸² han sugerido que el agua tiene una estructura uniforme dentro del interior, que es afectada sólo por la concentración general de iones y no por efectos del microentorno donde se encuentre. Ellos discuten que los experimentos previos, que fueron modelados por aproximaciones de múltiples estados⁸², donde cada estado ha fijado las propiedades como una función del tamaño de la micela, pueden ser modelados también por un solo estado cuyas propiedades varían con el tamaño.^{79,83}

En cualquiera de los casos, las características de las moléculas de agua incorporadas en las micelas inversas, dependen fuertemente de los valores de W_0 ⁸⁴ y de la naturaleza de los grupos cabeza (polares) del surfactante. Cuando el contenido acuoso es bajo, todas las moléculas de agua interactúan con las cabezas del surfactante y contraiones y no se puede definir una laguna acuosa.^{50,84-86} Para el AOT, se ha demostrado que el agua está altamente estructurada hasta $W_0 \cong 10$, lo cual se interpreta en términos de las interacciones entre las moléculas de agua y los grupos polares y contraiones del surfactante. El agua libre o “normal” predomina para $W_0 > 20$, mientras que para $10 < W_0 < 20$, se presentan situaciones intermedias en cuanto al comportamiento de las moléculas de agua.⁸⁶⁻⁹⁰ Cabe aclarar que aún a W_0 altos ($W_0 > 20$), las propiedades del agua nunca son iguales a las del *agua normal*.⁹¹⁻⁹³ De esta manera, las micelas inversas representan un tipo de sistema organizado, que ofrece la ventaja extraordinaria de ofrecer moléculas de agua con diferentes estructuras dependiendo del grado de hidratación, W_0 ; tal cual lo que ocurre con el agua solvatando la membrana biológica.

2.5.3 Micelas Inversas de NaDEHP

Los dialquil fosfatos y sus sales son de gran interés en procesos de extracción debido a sus propiedades de acomplejar iones metálicos y son muy utilizados en la industria hidrometalúrgica y nuclear.⁹⁴ Entre ellos, el bis (2-etilhexil) fosfato de sodio

(NaDEHP), que se observa en la Figura 8, tiene la propiedad particular de dar lugar a la formación de micelas inversas en solventes orgánicos, mostrando además la capacidad de solubilizar agua en su corazón hidrofílico,⁸⁴ tal como señaló por primera vez Eicke y Christen.⁹⁵

El surfactante aniónico NaDEHP, ha recibido mayor interés en el campo de la ciencia de superficie, y en particular, en la comparación con su análogo AOT, cuya cola carbonada es equivalente a la del NaDEHP, pero difiere en la cabeza polar; presentando este último un fosfato en vez de un sulfosuccinato.⁸⁴ Por otra parte, el agua solubilizada en dichos agregados, se cree que mimetiza el agua confinada dentro de las membranas biológicas, ya que las moléculas de NaDEHP poseen una cabeza polar de fosfato similar a la de los fosfolípidos.^{84,96}

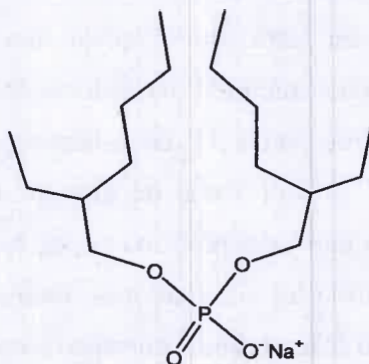


Figura 8. Estructura del surfactante NaDEHP.

Como es posible observar en las Figuras 7 y 8, las estructuras de los surfactantes, AOT y NaDEHP respectivamente, son similares. Sin embargo, si bien la cola hidrocarbonada de ambos es parecida, las estructuras de los dos surfactantes no son las mismas. En NaDEHP, las dos cadenas hidrocarbonadas son iguales, mientras que en AOT las cadenas hidrocarbonadas no son equivalentes, por lo que posee una configuración asimétrica.⁸⁴ Asimismo la composición química y las estructuras de las cabezas polares son también diferentes, es por ello que se ha encontrado^{97,98} que el comportamiento de agregación de ambos surfactantes difiere significativamente. En el caso de AOT, como se

comentó anteriormente, los agregados son esféricos y su tamaño aumenta a medida que se incorpora mayor cantidad de agua.⁹⁷ Sin embargo, NaDEHP puede formar agregados del tipo varilla, pero la incorporación de agua en el interior micelar puede disminuir su tamaño considerablemente.⁹⁹

El agua juega un papel importante cuando se incorpora en micelas inversas, sin embargo aún es muy ambiguo el efecto del agua en las micelas formadas por NaDEHP. Neuman y colaboradores⁹⁸ estudiaron la micelización de NaDEHP en n-heptano,¹⁰⁰ en condiciones ambientales controladas mediante dispersión dinámica y estática de luz. Los resultados mostraron claramente que una cantidad mínima de agua tiene un efecto muy marcado en el proceso de micelización y en la forma de los agregados formados. En contraste con los resultados en la literatura, el agua parece funcionar como un agente antimicelante y no como agente aglutinante como había sugerido Eicke y colaboradores.^{95,101} Este punto de vista, que implica que el tamaño de las micelas es proporcional al contenido acuoso, también ha sido aceptado por otros autores.^{40,51,102} Estudios posteriores muestran que NaDEHP en n-heptano forma agregados moleculares gigantes del tipo varilla,^{98,103,104} con un radio de giro de aproximadamente 53 nm. Muy recientemente valores similares han sido reportados por modelado molecular.¹⁰⁵ Tanto la optimización de la geometría como las simulaciones dinámicas indican que los agregados de NaDEHP que se forman en la fase orgánica corresponden a sistemas micelares y que las principales fuerzas entre las moléculas de NaDEHP son de van der Waals y electrostáticas.

Por otra parte, Feng y Schelly^{106,107} han propuesto una explicación alternativa para los resultados de Newman y han desafiado la idea del agua como agente antimicelante. Se han estudiado varias propiedades del sistema de benceno/NaDEHP/Agua y los resultados sugieren que por debajo del "contenido de agua crítico" ($W_0 \sim 3$) los agregados son grandes cristales dipolares en forma de varilla con la misma estructura que las varillas que constituyen los líquidos hexagonales en estado sólido cristalino del NaDEHP. A $W_0 > 3$ se ha demostrado que los grandes agregados se convierten en micelas inversas esféricas, cuyo tamaño crece con el aumento del contenido acuoso.

Li y colaboradores realizaron un estudio comparativo de los sistemas n-heptano/NaDEHP/agua y n-heptano/AOT/agua a través de FT-IR,^{96,108,109} ¹HNMR^{108,109} y conductimetría.¹⁰⁹ La señal del agua en ¹HNMR, muestra un corrimiento a campo bajo en el sistema n-heptano/AOT/agua mientras que en micelas inversas formadas por NaDEHP exhibe un corrimiento a campo alto, con el aumento del contenido acuoso. Esta tendencia opuesta que se observa, también se manifiesta en el espectro infrarrojo. Las bandas de estiramiento O-H del agua se corren hacia el valor del agua neta desde direcciones opuestas en micelas inversas de AOT y de NaDEHP. Dichos corrimientos, en direcciones opuestas con el aumento de W_0 , se atribuyeron a la existencia de diferentes tipos de agua en ambos sistemas micelares. Los autores propusieron⁸⁴, en base a los resultados de deconvolución de los espectros FT-IR, un modelo de cuatro componentes: “agua libre”, “agua unida al contraíón”, “agua unida a la cabeza polar del surfactante” y “agua neta”; y encontraron que a bajos contenidos acuosos la especie “agua unida al contraíón”, predomina en el sistema formado por NaDEHP, mientras que la especie “agua unida a la cabeza polar del surfactante” predomina en las micelas inversas de AOT. Estos descubrimientos¹¹⁰, se atribuyeron a que los iones se hidratan de manera diferente, por ejemplo: en el sistema formado por NaDEHP, se encontró que los iones Na^+ se hidratan más fuerte que los iones fosfatos, mientras que en el caso del sistema formado por AOT, los iones sulfonatos eran hidratados más fuertemente que los iones Na^+ . Por lo tanto, el comportamiento espectroscópico inusual del agua encapsulada en los dos sistemas, se adjudicó a los distintos tipos de agua solubilizada, que interactúan de manera diferente con los contraiones y con las respectivas cabezas polares de los surfactantes AOT y NaDEHP, así como también a la morfología y tamaño de los agregados con el aumento del contenido acuoso.

2.5.4 Micelas inversas de BHDC

En la Figura 9 se muestra la estructura del cloruro de bencil-hexadecil-dimetil amonio (BHDC), surfactante catiónico que tiene la propiedad de formar micelas inversas en solventes aromáticos¹¹¹⁻¹¹³ y que es capaz de solubilizar agua hasta un $W_0 \sim 25$ sin requerir la adición de un cosurfactante.¹¹⁴⁻¹¹⁶

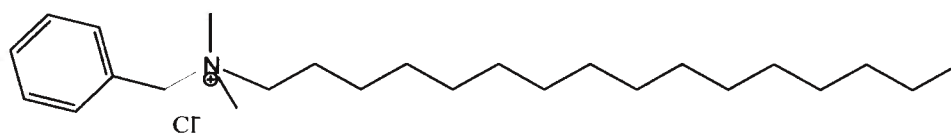


Figura 9. Estructura del surfactante BHDC.

Las micelas inversas de BHDC tienen propiedades que son características de otros sistemas micelares, tales como aquellos formados por AOT. Por ejemplo, la laguna acuosa de las micelas inversas de BHDC muestra propiedades similares al agua neta sólo cuando hay suficiente cantidad de agua para la solvatación del surfactante.^{114,115}

Datos de ¹HNMR muestran, por ejemplo, que mientras en micelas directas (formadas por agua), el grupo bencilo está directamente sobre el grupo N-CH₃, en las micelas inversas se encuentra lejos de la fase acuosa, localizado hacia las cadenas del surfactante y el benceno. El tamaño de las micelas inversas es similar al encontrado para agregados formados con AOT.¹¹⁵ Las propiedades de las micelas inversas formadas por BHDC en benceno cambian considerablemente con el aumento de la cantidad de agua en la laguna acuosa. Esto puede verse reflejado en estudios espectroscópicos de tetrafenilporfirinas de cinc (ZnTPP) donde se han demostrado que existe un equilibrio entre dos especies de porfirinas de cinc formadas cuando se varía el contenido acuoso de la micela.¹¹⁷ Se ha propuesto una interacción específica fuerte entre el ZnTPP y el surfactante que, con la adición de agua, se ve perturbada, ya que genera una competencia entre ella y la porfirina por la cabeza del surfactante.¹¹⁸

Cabe destacar que es muy poca la información que existe aún sobre la estructura del agua en el interior de estas micelas inversas. En estos últimos años, nuestro grupo comenzó a estudiar las propiedades del agua encapsulada dentro de micelas inversas formadas por BHDC, encontrándose que las propiedades del agua encapsulada eran muy diferentes al agua atrapada dentro de las micelas formadas por AOT.^{119,120} Los primeros estudios realizados¹¹⁹ se llevaron a cabo durante el desarrollo de esta tesis y los resultados se desarrollan en la sección 4.I.

Por otro lado, actualmente se comenzó a investigar la influencia de la pseudofase orgánica no polar en micelas inversas de BHDC. Se estudió,⁷⁷ por primera vez, el efecto de la composición de la fase externa no polar sobre las propiedades del sistema formado por n-heptano:benceno/BHDC/agua, y se encontró que el tamaño de los agregados, la micropolaridad interfacial y la interacción agua-BHDC, dependen notoriamente de la composición del medio orgánico no polar.⁷⁷

2.5.5 Micelas inversas No Acuosa

La mayoría de los estudios en micelas inversas utilizan al agua como solvente polar para ser disuelto en el interior del agregado. Desde hace unos años se ha comenzado el estudio en este tipo de micelas reemplazando al agua por solventes polares tales como: etilenglicol (EG), formamida (FA), glicerol (GY), propilenglicol (PG), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) (Figura 10).^{92,121-144} Estos sistemas organizados así formados, son llamados “*micelas inversas no acuosa*” (o sin agua).

Un solvente sustituto del agua que forme micelas inversas fuertemente estructuradas, debe ser un solvente orgánico polar que sea insoluble en el solvente orgánico no polar y que posea una constante dieléctrica relativamente elevada, por ejemplo 36,7 para DMF, FA 109, etc.). Además, el surfactante debe poseer una solubilidad muy baja en dicho solvente.¹²⁵⁻¹²⁷

Haciendo analogía con el parámetro W_0 , la relación molar entre el solvente polar y el surfactante se define como $W_s = [\text{solvente polar}]/[\text{Surfactante}]$. Estas micelas no han sido aún completamente exploradas y presentan un campo importante de investigación. Actualmente han atraído el interés desde una perspectiva tanto teórica (termodinámica, interacción entre partículas)¹²⁴ como práctica (potencial uso como novedosos medios de reacción).^{27,121-124,145-147}

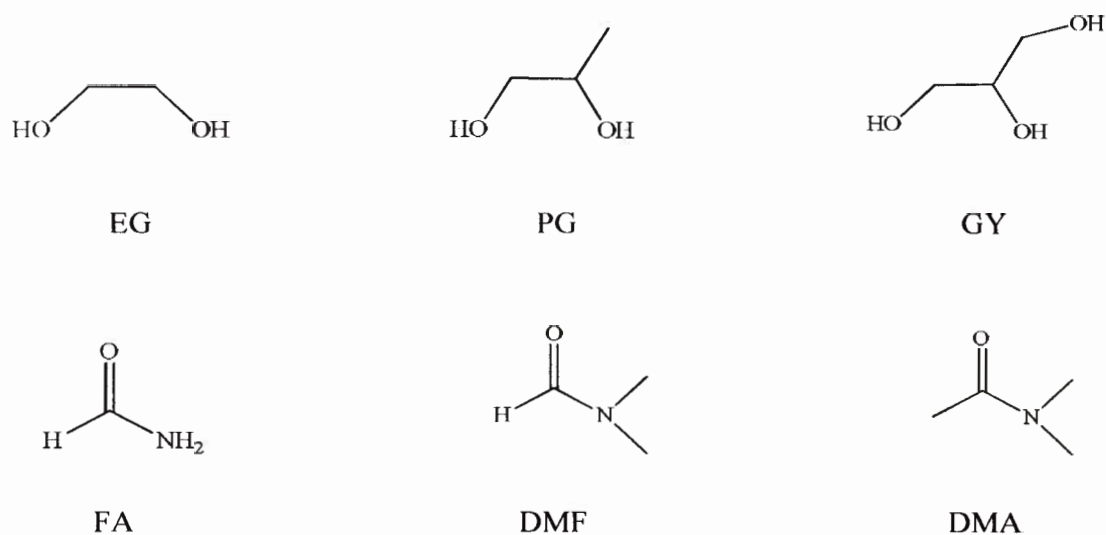


Figura 10. Estructuras de los solventes polares sustitutos del agua.

La mayoría de los estudios realizados sobre micelas inversas no acuosas, se han concentrado en el comportamiento de diagramas de fase,¹²⁴ viscosidad,¹²⁴ conductividad,¹²⁴ y medidas de dispersión dinámica de la luz,^{121,123,125,137} para determinar los tamaños micelares, interacciones intermicelares y algunas propiedades fisicoquímicas, tales como densidad y permitividad.¹²¹ También han sido usadas sondas ópticas^{127,132,138,143,149} de absorción y emisión y espectroscopia FT-IR^{122,133,135,143,149,150} o ¹H-NMR^{92,143,149} para caracterizar este tipo de micelas inversas.

Dentro de los sistemas no acuosos más estudiados se encuentran aquellos formados por el surfactante AOT. En lo que respecta a la caracterización de estos sistemas no acuosos, se conoce que los valores de CMC son mayores que los obtenidos para las micelas inversas acuosas.¹⁵⁰ Las mismas han sido preparadas utilizando diferentes hidrocarburos, tales como n-heptano,¹²⁷ isooctano¹⁴⁴ y/o decano¹³⁷ y se han encapsulado en su interior los siguientes solventes: FA, EG, GY, PG, y DMF.

Mediante la técnica de DLS, se estableció que la forma de estos agregados es aproximadamente esférica y que el tamaño de los mismos aumentaba con el parámetro W_s .^{123,125,151} Asimismo, utilizando FT-IR se monitoreó como influye el incremento del W_s

sobre la vibración del enlace carbonilo C=O del surfactante AOT y el estiramiento antisimétrico del grupo SO_3^- del AOT.¹⁴³ Al encapsular GY, solvente dador de puente de hidrógeno, los resultados encontrados, mostraron que el mismo, presenta interacciones puente de hidrógeno únicamente con el grupo sulfonato del AOT, desplazando los contraiones sodio de la cabeza polar del AOT, hacia el corazón polar de la micela. La Figura 11 muestra la interacción puente de hidrógeno entre GY y el grupo sulfonato del AOT.¹⁴³

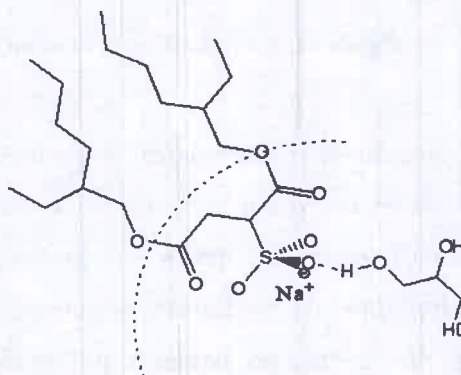


Figura 11. Interacción entre el solvente encapsulado GY y AOT.

Sin embargo, cuando se encapsuló PG y EG, ambos solventes interaccionaban por puente de hidrógeno con el grupo C=O del AOT, penetrando hasta la región no polar de la interfaz. De esta manera, al interaccionar muy poco con el grupo sulfonato SO_3^- , la interacción del mismo con el contraión Na^+ no se vio afectada. El hecho de que PG y EG penetren la interfaz micelar e interaccionen con el grupo éster del AOT, hace que estas micelas posean una interfaz menos rígida.^{132,133,143,144.}

En la Figura 12 se representa la interacción EG-AOT en el sistema formado por n-heptano/AOT.

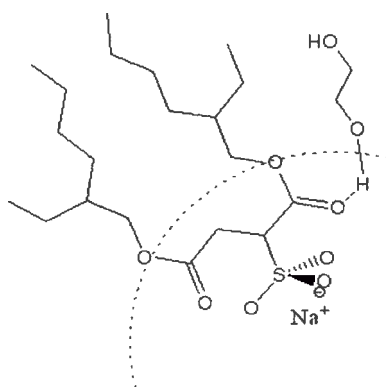


Figura 12. Interacción entre EG y AOT.

Por el contrario, cuando se encapsularon los solventes no dadores de puente de hidrógeno, DMF y DMA, se encontró que ninguna de las dos moléculas interacciona con el grupo C=O ni tampoco con el grupo SO_3^- , por lo que ambas, se encuentran interaccionando con el contraión Na^+ acomplejándolo mediante los pares de electrones libres presentes en sus grupos carbonilos y nitrógeno, sin llegar a interaccionar con la cabeza polar del surfactante. Esta interacción con el contraión resultó ser lo suficientemente fuerte como para llegar a romper la interacción intermolecular que presentan estas moléculas de solventes ubicadas en el corazón polar de la micela.^{143,144}

En la Figura 13 se representa la interacción entre DMF y el AOT.

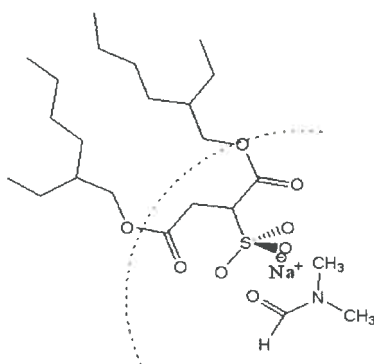


Figura 13. Interacción entre DMF y AOT.

Por último, monitoreando los cambios espectroscópicos de la molécula prueba Cumarina 343 y estableciendo dónde queda localizada la misma, se observó¹⁴⁴ que cuando se encapsula FA, existe una fuerte interacción con el ión Na^+ a través de interacciones electrostáticas ya que, en el interior de la micela, FA se encuentra presente en su forma resonante tal como es posible observar en la Figura 14.

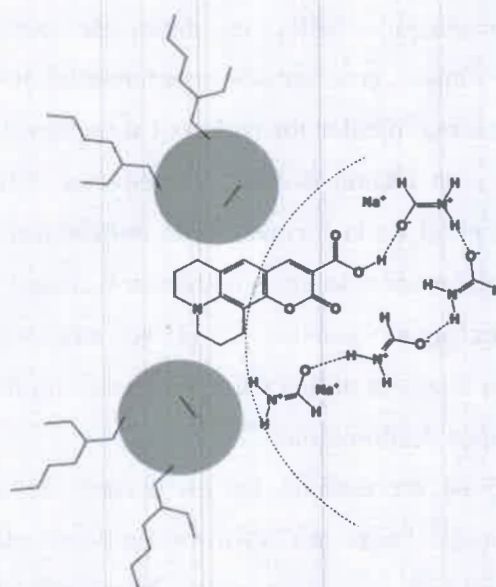


Figura 14. Representación de la localización de la molécula Cumarina 343 en el sistema Isooctano/AOT/FA. Adaptado de referencia 144.

Debido a que la Cumarina 343 sensa, al máximo W_s alcanzado, igual polaridad que la del solvente neto, los autores concluyen que FA mantiene su estructura de solvente neto en el interior micelar.¹⁴⁴ De la misma manera, otros autores, mediante la utilización de espectroscopia FT-IR, y observando cambios en las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones del enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo y a las del $\text{S}=\text{O}$ correspondiente al SO_3^- obtuvieron conclusiones similares.¹²⁴

Por otra parte, además de los estudios encapsulando un único solvente polar, existen estudios en los cuales la fase polar es una mezcla de agua y solvente polar no

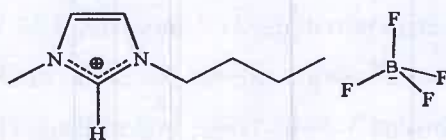
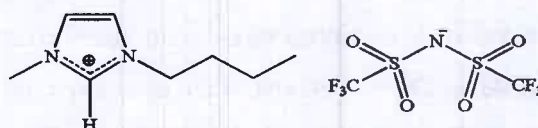
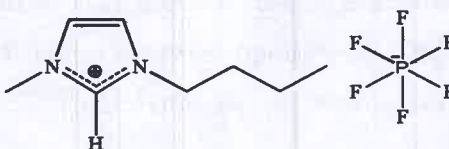
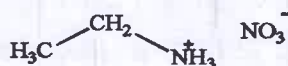
acuoso.^{92,133,141,144} Tales sistemas micelares fueron reportados¹²¹ por primera vez en 1984, y desde entonces se han resaltado las similitudes con las micelas inversas acuosas. Del mismo modo, nuestro grupo de investigación, ha comenzado a estudiar actualmente mezclas de solventes polares, investigando mediante espectroscopia de absorción, ¹HNMR y DLS, el comportamiento de la mezcla GY:DMF en el sistema n-heptano/AOT,¹⁴⁹ encontrándose que cada solvente, en la mezcla, se comporta dentro del sistema micelar como si estuviese encapsulado solo, es decir, se comportan como solventes no interactuantes entre sí. Además, la solvatación preferencial detectada en medio homogéneo, desaparece dentro del sistema micelar formado por n-heptano/AOT.

Por otra parte, en la última década, comenzó a utilizarse el empleo de líquidos iónicos (LIs) como fase polar en la formación de nuevos sistemas organizados, ampliando las propiedades y potenciales usos de estos nuevos solventes.^{154,173}

De acuerdo a la definición general, los LIs son sustancias que funden a temperaturas inferiores a 100°C, en la mayoría de los casos son sales líquidas a temperatura ambiente y tienen una presión de vapor despreciable.¹⁷⁴⁻¹⁷⁸

En la Figura 15 se representan las estructuras de algunos LIs utilizados como solventes polares sustitutos del agua, en la formación de micelas inversas no acuosas.

Este tipo de micelas inversas no acuosas, ha ganado atención debido a su potencial uso como medio de reacción, de separación y/o de extracción.^{121,169,179-182} Por ejemplo, estudios recientes han demostrado que las micelas inversas, formadas por surfactantes no iónicos, que contienen LI en su interior, pueden ser usadas para producir nanopartículas poliméricas, geles, entre otros.¹⁶⁹

tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim] [BF₄])1-butil-3-metilimidazolio bis(tri-fluormetilsulfonil)imida ([bmim][Tf₂N])hexafluorofosfato de 1-butil 3-metilimidazolio ([bmim] [PF₆])

nitrato de etil amonio (EAN)

Figura 15. Estructuras de algunos líquidos iónicos sustitutos del agua

Han y colaboradores,^{154,157} descubrieron a través de estudios de microscopía electrónica de transmisión de fractura-congelada (*Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopy* (FFTEM)), que con la ayuda del surfactante no iónico Triton X-100 (TX-100), el LI tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim] [BF₄]), podía formar gotas polares de tamaño nanométrico dispersas en una fase continua de ciclohexano.^{156,158,163,165,168,170} Además, la estructura del mismo sistema fue investigada por Eastoe y colaboradores a través de la técnica de dispersión de neutrones a pequeños ángulos (SANS).¹⁶⁵ Del mismo modo, Sarkar y colaboradores¹⁶³ utilizaron espectroscopia de emisión en estado estacionario y resuelta en el tiempo, para explorar la dinámica de

solvatación y relajación rotacional de la Cumarina 153 en el sistema ciclohexano/TX-100/([bmim][BF₄]). El mencionado sistema, así como también el sistema ciclohexano/TX-100/trifluormetanosulfonato de 1-butil-1-metilpirrolidinio ([bmpy][Tfms]) fueron utilizados recientemente¹⁸³ para preparar soluciones estables de nanopartículas de plata, en ausencia de otros solventes auxiliares.

Por otro lado, Falcone y colaboradores¹⁷⁰ caracterizaron, a través de espectroscopia de absorción UV-Visible y DLS, los sistemas micelares no acuosos formados por los surfactantes TX-100 y BHDC, encapsulando en el interior de ambos sistemas, dos LIs diferentes: [bmim][BF₄] y 1-butil-3-metilimidazolio bis(tri-fluormetilsulfonil)imida ([bmim][Tf₂N]). Recientemente,¹⁸⁴ se investigó el sistema no acuoso formado por benceno/BHDC/[bmim][BF₄] empleando espectroscopia RMN multinuclear de ¹H, ¹¹B y ¹⁹F y se comparó el mismo con el, ya conocido,^{156,158,165,185} sistema formado por el surfactante TX-100.

Además del LI [bmim][BF₄], se ha encapsulado en micelas inversas formadas en tolueno por los surfactantes TX-100 y Tween 80 el LI hexafluorofosfato de 1-butil 3-metilimidazolio ([bmim][PF₆]). El sistema tolueno/TX-100/[bmim][PF₆] fue caracterizado a través de DLS, espectroscopia UV-Visible y dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)^{186,187}, mientras que el sistema tolueno/Tween 80/[bmim][PF₆] se estudió mediante espectroscopia FT-IR.¹⁸⁸ También existen estudios recientes¹⁸⁹ de micelas inversas no acuosas formadas por los surfactantes brij-52, brij-56 y brij-93 en benceno, encapsulando en su interior nitrato de etil amonio (EAN), dichos sistemas fueron caracterizados a través de DLS y espectroscopia UV-Visible, mediante el empleo de las sondas ópticas azul de metileno y naranja de metilo.

Todos los estudios mencionados anteriormente han permitido demostrar que, tanto en micelas inversas acuosas como no acuosas, el comportamiento del solvente polar encapsulado es diferente al de su estructura neta, es decir al solvente neto, debido a las interacciones específicas entre el surfactante empleado y el solvente encapsulado.^{119,122,144}

Por otro lado, es de destacar que hasta el momento, no se conocen estudios sobre la incorporación de solventes sustitutos del agua dentro de sistemas micelares formados por el

surfactante NaDEHP. Todos los estudios realizados, mediante técnicas invasivas y no invasivas, sobre agregados formados por este surfactante que se hallan en bibliografía, son referidos únicamente a micelas inversas acuosas, por lo que resultó muy interesante para este trabajo de tesis, investigar sobre la posible formación de micelas inversas “no acuosas” de NaDEHP y su correspondiente caracterización fisicoquímica.

2.6 Procesos de solubilización y localización de solutos en micelas inversas

La *solubilización* de sustratos orgánicos o inorgánicos por micelas inversas representa un papel esencial de estas soluciones y juega un rol muy importante en los procesos biológicos e industriales.¹⁹⁰ Este término puede ser definido como el fenómeno de incrementar la solubilidad de una sustancia, normalmente insoluble o poco soluble en un medio homogéneo, por la presencia de estos agregados. Dicha expresión fue inicialmente utilizada para soluciones micelares acuosas pero ha sido generalizado a otros tipos de agregados de moléculas anfifílicas (micelas inversas, vesículas, bicapas).¹⁹¹

Los biólogos y bioquímicos están interesados en la solubilización debido a su relación con la digestión y con la permeabilidad de la membrana celular a los nutrientes necesarios por el organismo. Además, la solubilización está conectada a la acción de las drogas sobre un gran número de tejidos y órganos. En fisicoquímica, la misma está relacionada al estudio de las fuerzas intermoleculares de los coloides, a las interfases moleculares y al estado líquido. Un ejemplo es la solubilización de una molécula prueba en la interfaz micelar la que, al interactuar con la misma, puede dar información valiosa de la interfaz en cuanto a la flexibilidad, la capacidad dadora/aceptora de puente de hidrógeno, a las propiedades de hidratación, etc. También el proceso de solubilización es muy importante en la industria petroquímica y de cosméticos por lo que un mejor entendimiento de las fuerzas responsables del mismo puede ayudar al desarrollo de nuevos procesos de separación y extracción.¹⁹¹⁻¹⁹⁷

Por otra parte, la investigación de la dinámica de solubilización de sondas moleculares en micelas inversas puede contribuir al entendimiento general de los procesos de transporte a través de estructuras más complejas como las membranas.

El establecer los sitios de solubilización de un determinado soluto en una micela, puede ser de gran importancia para explicar las propiedades de ese soluto y las de su microentorno.¹⁹⁸ Es ampliamente conocido⁴⁸ que algunas propiedades del soluto, tales como el espectro electrónico, la capacidad de formar complejos electrón dador - aceptor (EDA) y la reactividad química, son dependientes de la polaridad del solvente. En las micelas inversas, la polaridad sensada por un soluto y por ende las propiedades químicas que éste manifieste, dependerán de su sitio de solubilización en la misma.

En forma cualitativa la localización promedio de pequeñas moléculas solubilizadas en soluciones de micelas inversas puede ser resumida en la Figura 16. Para moléculas que sólo son solubles en el solvente no polar (caso *A*), el soluto permanecerá soluble en la fase dispersante y, por lo tanto, no perturbará la estructura de la micela. Las propiedades físicas y químicas de este tipo de solutos medidas en el sistema micelar, deberían ser similares a las encontradas en soluciones homogéneas del solvente orgánico puro.¹⁹⁹

Para solutos localizados en la laguna acuosa (caso *B* y *C*), se espera que las propiedades físicas y químicas medidas sean similares a las obtenidas en solución acuosa aunque no iguales. El agregado de una cierta cantidad de soluto a la laguna acuosa puede producir un aumento en el volumen de la micela, dV , debido al volumen molecular del soluto adicionado; mientras que el área interfacial A se mantiene constante (suponiendo que todo el surfactante esté formando micelas). Por lo tanto, el radio de la laguna acuosa R_w , definido como el cociente entre el volumen de la laguna acuosa y el área interfacial total

$R_w = \frac{(V + dV)}{A}$ se incrementa. La variación de la masa micelar, debida a la solubilización del soluto hidrofílico, es equivalente a la misma perturbación producida por el agregado de un mismo volumen de agua. Si dV es significativo con respecto a V , la adición del soluto a la laguna acuosa producirá un aumento en el R_w .

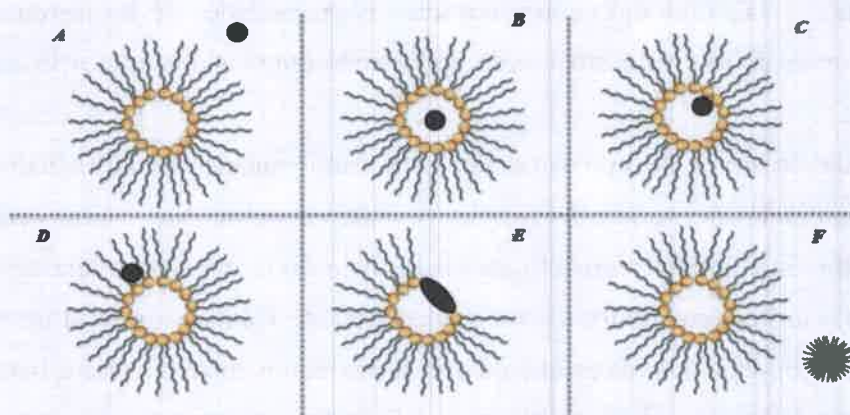


Figura 16. Representación esquemática de los posibles sitios de solubilización de solutos en soluciones de micelas inversas. Adaptado de referencia 199.

Aquellos solutos localizados en la parte externa de la interfaz (caso D) se comportan de manera similar a lo observado en el caso A, es decir, no perturban a la estructura de la micela.¹⁹⁹ Mientras que los solutos localizados en la interfaz (caso E) actúan como cosurfactantes causando un aumento en el área superficial dA , de modo tal que el radio de la laguna acuosa R_w disminuye.

Finalmente los solutos que son muy grandes comparados con el tamaño de la laguna acuosa, pueden inducir a la formación de pequeños agregados alrededor de ellos (caso F).^{27,199}

2.6.1 Modelo de las Pseudofases

Como se mencionó anteriormente, en los sistemas microheterogéneos un soluto puede estar localizado en una variedad de microentornos y su comportamiento puede ser difícil de comprender. La aproximación más simple,⁴⁸ el *modelo de dos pseudofases*, es considerar el sistema compuesto por dos fases: el solvente no polar circundante y el microagregado. El soluto puede estar localizado en dos sitios posibles; en el solvente orgánico externo y/o en el sistema micelar formado por las moléculas de surfactante

(Figura 17 a).^{200,201} Este modelo considera que las propiedades de los sistemas micelares son independientes de la concentración de surfactante empleada, y que sólo dependen del parámetro W_0 .

El siguiente nivel de aproximación está dado cuando no hay distintas lagunas acuosas. Consideraciones energéticas simples permiten concluir que solutos pequeños, muy polares, podrían estar preferentemente asociado al interior micelar; mientras que solutos menos polares o anfipáticos podrían estar principalmente localizados en la interfaz (Figura 17 b). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la distinción entre interfaz e interior micelar es artificial, que la micela es un continuo de diferentes características, y que los solutos solubilizados pueden estar distribuidos sobre todo el volumen con un intercambio continuo de posiciones.^{200,201}

En presencia de distintos tipos de agua, por ejemplo en micelas formadas por n-heptano/AOT a $W_0 > 10$, podemos considerar hasta cuatro diferentes localizaciones: el solvente neto, la interfaz solvente neto/micela, el interior micelar de la interfaz y la laguna acuosa (Figura 17 c).

En micelas inversas, la relación superficie/volumen es alta como para que moléculas orgánicas no polares puedan ser significativamente incorporadas a la interfaz micelar, conduciendo a cambios significativos en sus propiedades espectroscópicas y reactividad.^{48,52}

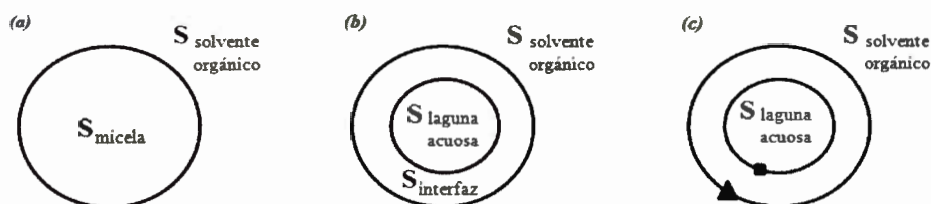


Figura 17. Modelos de pseudofases para la asociación de solutos a micelas inversas: (a) modelo de dos pseudofases, (b) modelo de tres pseudofases, (c) modelo de cuatro pseudofases. El soluto puede estar en la fase orgánica, en la laguna acuosa, en el lado externo (▲) o en el lado interno (■) de la interfaz. Adaptado de referencia 48.

2.7 Fundamentos Teóricos y Técnicas Espectroscópicas Empleadas

Los procesos en los cuales ocurre la absorción y emisión de la luz son usualmente ilustrados por un diagrama de Jablonski.^{202,203} Un diagrama típico del mismo se muestra en la Figura 18, en el cual es posible observar los estados electrónicos S_0 , S_1 y S_2 para los singlete y T_1 , para el triplete.

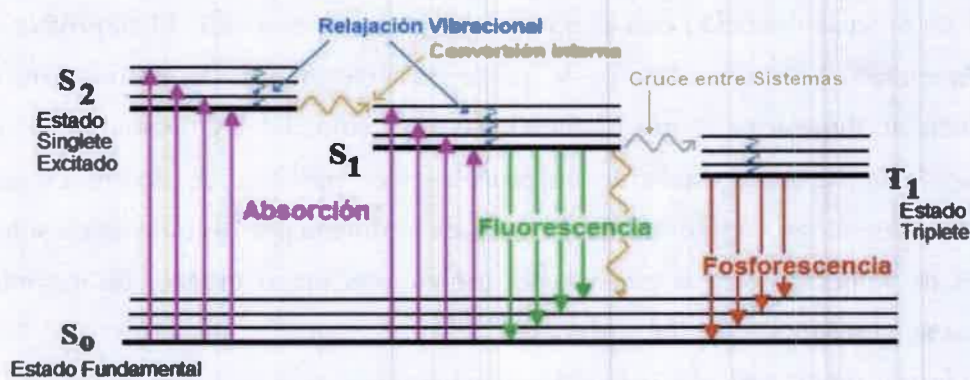


Figura 18. Diagrama de Jablonski.

A temperatura ambiente, la energía térmica no es suficiente para poblar significativamente los estados vibracionales superiores del estado fundamental y por lo tanto, la absorción generalmente ocurre desde los niveles con energía vibracional más baja. Normalmente las moléculas son excitadas desde el estado electrónico S_0 a algún nivel rotacional de un estado vibracional de un estado electrónico singlete superior (S_1 , S_2) en un tiempo (10^{-15} s.) que no permite el reordenamiento de núcleos (principio de Franck Condon). Luego las mismas se relajan al nivel vibracional más bajo de S_1 . Este proceso que es no radiativo (no emite luz y la energía se pierde como calor) es llamado *conversión interna* y generalmente ocurre en 10^{-12} s. o menos. Debido a que el tiempo en que la molécula permanece en estado excitado es cercano a 10^{-8} s., la conversión interna se completa generalmente previa a la emisión.

Por lo tanto, la emisión de fluorescencia generalmente proviene desde un estado

excitado equilibrado térmicamente, es decir, del estado vibracional de energía más baja de S_1 . El retorno al estado fundamental típicamente ocurre hacia un nivel vibracional de energía superior de dicho estado, luego rápidamente (10^{-12} s.) se alcanza el equilibrio térmico. Una consecuencia interesante de la emisión a altos niveles vibracionales del estado fundamental, es que el espectro de emisión es generalmente la imagen especular del espectro de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$.^{202,203} Además de emitir radiación, las moléculas en el estado S_1 pueden cambiar de spin electrónico al primer estado triplete, T_1 , a través de un proceso conocido con el nombre de *cruce de sistemas*. El fluoróforo pasa al nivel vibracional más alto del T_1 y posteriormente ocurre la conversión interna, conduciendo al fluoróforo al nivel vibracional más bajo del T_1 . Desde T_1 se observa también emisión de luz a través de un proceso poco probable de ocurrir en solución, llamado *fosforescencia*. La transición de T_1 a S_0 es prohibida por spin y como resultado, las constantes de velocidad para la emisión del triplete son varios órdenes de magnitud más pequeñas que para aquellas de fluorescencia.^{202,203}

El proceso de fluorescencia muestra algunas características generales:

i) *Corrimiento de Stokes*: examinando el diagrama de Jablonski, es posible observar que la energía de la emisión es generalmente menor que la de absorción. Por lo tanto, la fluorescencia siempre ocurre a menores energías o mayores longitudes de onda que la absorción. Esta pérdida de energía se debe a una variedad de procesos dinámicos, que ocurren luego de la absorción de luz y se denomina corrimiento de Stokes.^{202,203}

Matemáticamente se lo expresa como $\nu_{\text{Stokes}} = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{emi}}$.

ii) *Regla de Kasha*: los espectros de emisión son típicamente independientes de la longitud de onda de excitación. Tras la excitación a niveles vibracionales y electrónicos altos, el exceso de energía desaparece rápidamente conduciendo al fluoróforo al nivel vibracional más bajo de S_1 . Esta relajación no radiativa ocurre a los 10^{-12} seg y es, probablemente, resultado de un fuerte solapamiento de numerosos estados de similar energía. Debido a esta rápida relajación, los espectros de emisión son usualmente independientes de la longitud de onda de excitación, λ_{exc} .^{202,203}

iii) *Excepción a la regla de la imagen especular*: el hecho de que el espectro de emisión no sea la imagen especular del espectro de absorción, usualmente indica un diferente arreglo geométrico del núcleo en el estado excitado comparado con el estado fundamental. Los desplazamientos nucleares pueden ocurrir previos a la emisión permitiendo el movimiento seguido al proceso instantáneo de la absorción. Como resultado, el espectro de emisión es menos estructurado que el de absorción.^{202,203}

2.7.1 Tiempos de Vida de Fluorescencia

El tiempo de vida del estado excitado está definido por el tiempo promedio que la molécula permanece en el estado excitado previo a retornar al estado fundamental. Por lo tanto, el tiempo de vida de fluorescencia determina el tiempo disponible para que el fluoróforo interactúe o difunda en su entorno. Para el fluoróforo que realiza sólo procesos como los ilustrados en la Figura 18 (sin reacciones fotoquímicas acopladas), el tiempo de vida es:

$$\tau = 1 / (\Gamma + k_{nr} + k_{isc}) \quad (13)$$

donde Γ es la velocidad emisiva del fluoróforo, k_{nr} es su velocidad de decaimiento no radiativo a S_0 y k_{isc} es la velocidad del cruce entre sistemas. Es sabido que la emisión de fluorescencia es un proceso al azar, y sólo unas pocas moléculas emiten sus fotones precisamente a $t = \tau$.^{202,203} El tiempo de vida del fluoróforo, en ausencia de procesos no radiativos, es llamado tiempo de vida intrínseco o natural y está dado por:

$$\tau_n = 1 / \Gamma \quad (14)$$

El tiempo de vida puede ser modificado por factores que afectan sus constantes de velocidad (Γ , k_{nr} o k_{isc}). Por ejemplo, una molécula puede ser no fluorescente como resultado de una rápida velocidad de conversión interna, una rápida velocidad de cruce entre sistemas o una lenta velocidad de emisión.

2.7.2 Fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo

Las medidas de fluorescencia pueden ser clasificadas en: medidas en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Las primeras son aquellas realizadas con intensidad de iluminación y observación constante. Este es el tipo más común de medida. La muestra es iluminada con un haz de luz de intensidad continua y se registra la intensidad o espectro de emisión.²⁰²

El segundo tipo de medida, las resueltas en el tiempo, es usado para medir los decaimientos de la intensidad con el tiempo después de la excitación. Para estas medidas, la muestra es expuesta a un pulso de luz, donde el ancho del pulso es típicamente más corto que el tiempo de decaimiento de la muestra. Este decaimiento de la intensidad es registrado con un sistema de detección de alta velocidad que permite que la intensidad sea medida en la escala de tiempo que, según el equipo usado, puede ser de hasta los femtosegundos. Es importante entender que existe una simple relación entre ambas medidas. La observación en estado estacionario es, simplemente, un promedio del fenómeno resuelto en el tiempo sobre el decaimiento de intensidad de la muestra.²⁰²

2.7.3 Efecto del solvente sobre los espectros de absorción y de emisión

Cuando se miden los espectros de absorción o de emisión de un compuesto en solventes de distinta polaridad se encuentra que pueden ser modificadas la posición, la forma y/o la intensidad de las bandas. Esos cambios son el resultado de las fuerzas de interacción intermoleculares soluto - solvente (tanto específicas como no específicas), las cuales tienden a modificar la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado de la molécula que absorbe o emite.^{10,204} La influencia del medio sobre el espectro de absorción puede ser tratada desde diferentes puntos de vista: a) comparando el cambio espectral observado en el solvente en estudio con el obtenido en fase gaseosa o, b) con el observado en otro solvente. Como en la mayoría de los casos no es posible obtener el espectro de las sustancias en fase gaseosa, la influencia de un solvente dado se hace comparando el espectro obtenido con el registrado en un solvente de referencia, tal como ciclohexano, debido a que sus interacciones con el soluto sólo son dispersivas.^{10,203,204} Se

consideran aquellos cambios espectrales que provienen de alteraciones de naturaleza química llevadas a cabo por el medio, tales como las transferencias de protón o de electrón entre el solvente y el soluto; la ionización; la formación de complejos, o los equilibrios de isomerización. Las teorías de efecto de solvente sobre el espectro de absorción suponen que los estados químicos del soluto aislado y solvatado son los mismos, y se consideran a estos efectos sólo como una perturbación física de los estados moleculares más importantes de la especie que absorbe. De este modo, el efecto de solvente puede ser utilizado para obtener información sobre las interacciones soluto - solvente.^{205,206}

El término *solvatocromismo* es utilizado para describir los cambios producidos en la posición (y a veces en la intensidad) de las bandas de absorción y de emisión cuando se cambia la polaridad del solvente. Cuando ocurren corrimientos hacia menores longitudes de onda o *hipsocrómicos*, el fenómeno es llamado *solvatocromismo negativo*. Cuando los corrimientos son a mayores longitudes de onda o *batocrómicos*, el fenómeno es llamado *solvatocromismo positivo*.²⁰⁷

El efecto de solvente sobre el espectro de absorción, depende fundamentalmente de la naturaleza de la transición. En este sentido, las transiciones electrónicas de mayor interés corresponden a las $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ y las absorciones de transferencia de carga. Se ha establecido experimentalmente que las moléculas que exhiben un pronunciado corrimiento solvatocrómico son aquellas cuya distribución de cargas en el estado fundamental difiere considerablemente de la distribución en el estado excitado. En otras palabras, aquellas cuyo momento dipolar μ en el estado excitado (μ_e) es diferente del μ en el estado fundamental (μ_g).¹⁰ A medida que el estado excitado es más polar que el estado fundamental ($\mu_g < \mu_e$), se produce un corrimiento batocrómico del máximo de la banda de absorción cuando se incrementa la polaridad del solvente (Figura 19 a). En cambio, si el estado fundamental es más polar que el excitado ($\mu_g > \mu_e$), se produce un corrimiento hipsocrómico (Figura 19 b).

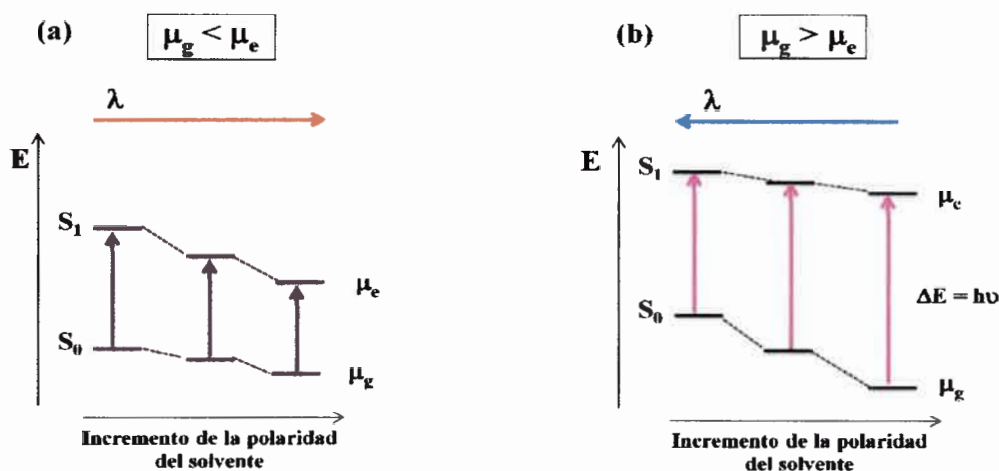


Figura 19. Diagrama cualitativo del efecto de solvente sobre la energía de la banda de absorción UV-Visible.

(a) $\mu_g < \mu_e$; (b) $\mu_g > \mu_e$.

Del mismo modo que para la absorción, la polaridad del solvente y el microentorno local tienen profundos efectos sobre los espectros de emisión de fluoróforos polares. Estos efectos son el origen del corrimiento de Stokes, el cual es una de las observaciones más comunes en la fluorescencia. Un uso muy común del efecto de solvente (debido a la mayor sensibilidad de la fluorescencia respecto de la absorción) es en la determinación de la polaridad de sondas unidas a macromoléculas.¹⁰ Esto se logra por comparación de los espectros de emisión y/o rendimiento cuántico del fluoróforo cuando está unido a la macromolécula y cuando se disuelve en solventes de diferente polaridad.

Generalmente, el fluoróforo tiene un momento dipolar más grande en el estado excitado (μ_e) que el momento dipolar en el estado fundamental (μ_g). En estos casos, aumentar la polaridad del solvente corre la emisión hasta energías más bajas, dado que el estado excitado es estabilizado por las moléculas polares de solvente.

En la Figura 20, se muestra una representación de la respuesta de un solvente polar a la excitación de un soluto que tiene momento dipolar cero en su estado fundamental (S_0), pero un gran dipolo en su estado electrónico excitado (S_1). Debido a que la transición electrónica es rápida comparada con los movimientos nucleares del solvente, el estado

excitado ocurre inicialmente en un ambiente de solvatación que es característica del equilibrio en S_0 (Figura 20). Luego de la excitación, con el tiempo, los dipolos del solvente pueden reorientarse o relajarse alrededor de μ_e , lo cual produce una disminución de la energía del estado excitado.

Esta relajación del solvente puede ser monitoreada midiendo la emisión del soluto en función del tiempo después de la excitación. La solvatación lleva a un cambio al rojo dependiente de tiempo del espectro de emisión que se puede utilizar como una prueba directa de la dinámica de solvatación,²⁰⁸ es decir, cuán rápidamente los dipolos del solvente vuelven a reordenarse alrededor de un dipolo del soluto creado en un líquido polar.

Los tiempos de vida de fluorescencia son usualmente mucho más largos que los tiempos requeridos para la relajación del solvente. Por esta razón, los espectros de emisión de un fluoróforo representan el espectro del estado relajado del solvente.^{10,202}

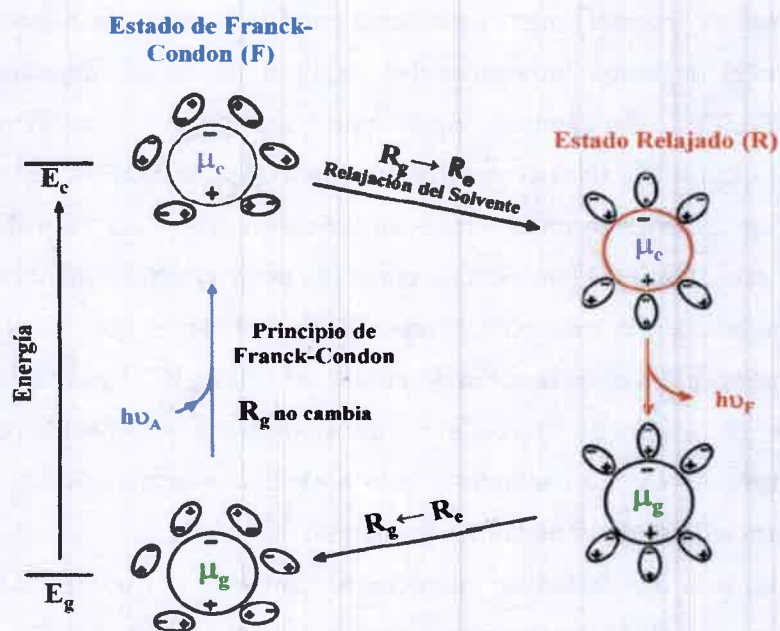


Figura 20. Diagrama esquemático de cómo la emisión de un soluto es afectada por el efecto del solvente. Donde R_g es la relajación del solvente en el estado fundamental y R_e es la relajación del solvente en el estado excitado. Adaptado de referencia 202.

Por otra parte, las interacciones específicas fluoróforo – solvente pueden ocurrir tanto en el estado fundamental como en el estado excitado. Si la interacción sólo ocurre en el estado excitado, entonces el cambio en la polaridad del solvente no afectaría los espectros de absorción. Sin embargo, si la interacción ocurre en el estado fundamental, es posible observar cambios en el espectro de absorción. Alternativamente, la presencia de interacciones puente hidrógeno débiles pueden ocurrir en el estado fundamental, y la fuerza de esta interacción puede incrementarse luego de la excitación.²⁰² La presencia de interacciones específicas, en el estado fundamental y/o solamente en el estado excitado, determina la escala de tiempo de estas interacciones. Si el fluoróforo y el solvente polar están ya asociados en el estado fundamental, entonces se espera un inmediato corrimiento espectral en la excitación. Mientras que, si el fluoróforo y el solvente polar sólo se asocian en el estado excitado, entonces la manifestación del efecto específico de solvente, dependerá de la velocidad de difusión del fluoróforo y el solvente polar.^{10,202}

Además de interacciones específicas, muchos fluoróforos pueden formar un estado de transferencia de carga intramolecular (ICT) o un estado de transferencia de carga torsionado (TICT).²⁰⁹ Por ejemplo, suponiendo que el fluoróforo contiene grupos dadores y aceptores de electrones, tales como grupos amino y/o carbonilos, luego de la excitación, puede haber un incremento en la separación de carga dentro del fluoróforo. En un solvente no polar las especies sin separación de carga, es decir el estado localmente excitado (LE), pueden tener la energía más baja (Figura 21 a). Mientras que, si el solvente es polar, entonces una especie con separación de cargas (el estado ICT) puede llevar a un estado de más baja energía (Figura 21 b). Así, el rol de la polaridad del solvente no es solamente para bajar la energía del estado excitado debido a efectos generales de solvente, sino también para gobernar cuál estado tiene la menor energía.^{10,202}

Debido a la diversidad de interacciones solvente – fluoróforo, es difícil encontrar una teoría para describir los espectros dependientes del solvente.

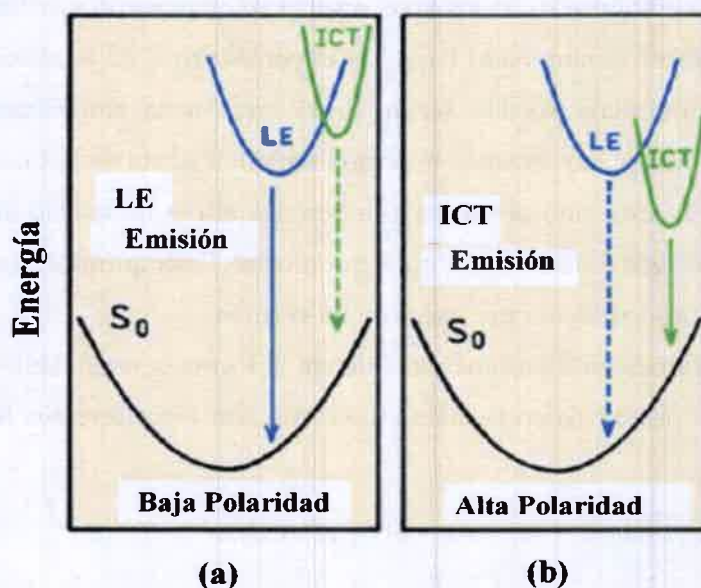


Figura 21. Efecto de la polaridad del solvente sobre la energía de los estados excitados LE e ICT. Adaptado de referencia 210.

2.7.4 Parámetros Empíricos del solvente

Para un dado sistema soluto - solvente, tanto para absorción como para emisión, el problema básico consiste en determinar qué efecto o efectos están presentes, y en este caso, cuál es el dominante. Para ello, se hace uso de los parámetros de solvente determinados por estudios teóricos o a través de escalas empíricas, que tratan de explicar el efecto observado.

El estudio en medio homogéneo puede plantearse teniendo en cuenta todas las posibles interacciones (específicas y no específicas) soluto-solvente existentes en un dado sistema. Usualmente dichas interacciones están basadas en modelos clásicos o mecanocuánticos, que consideran al solvente como un continuo macroscópico caracterizado sólo por constantes físicas como son la densidad (δ), la constante dieléctrica (D) o el índice de refracción (η). En general, los resultados obtenidos mediante estos cálculos teóricos, no tienen en cuenta interacciones específicas como son las de tipo puente hidrógeno o complejos electrón dador-aceptor. La falta de expresiones teóricas sencillas que puedan tener en cuenta todos los efectos, derivan en el uso de escalas empíricas de polaridad de

solvente. Desde los comienzos de los años sesenta se empezaron a utilizar los parámetros de polaridad de solvente denominado $E_{T(30)}$ ¹⁰ y el parámetro Z de Kosower.²¹¹ A pesar de que los parámetros empíricos pueden servir como una buena aproximación de las distintas propiedades del medio, hay muchos procesos sensibles al solvente que no dependen de una única propiedad de éste sino de varias a la vez. De allí la necesidad del uso de ecuaciones multiparamétricas que relacionan alguna propiedad fisicoquímica con todas las posibles interacciones soluto - solvente presentes en un sistema.

Las ecuaciones multiparamétricas tienen la forma general dada por la Ecuación 15 y relacionan: la propiedad fisicoquímica en estudio con los diferentes parámetros empíricos del solvente.²¹²

$$A = A_0 + bB + cC + dD + \dots \quad (15)$$

Donde A es la propiedad fisicoquímica en estudio dependiente del solvente, como puede ser una constante de equilibrio, una constante cinética, la frecuencia del máximo de una banda de absorción o emisión, la solubilidad de un dado soluto. A_0 es la propiedad estadística correspondiente en fase gaseosa o en un dado solvente de referencia, B, C, D, representan distintos parámetros de solvente, los que tienen en cuenta las diferentes interacciones soluto - solvente y b, c, d , son los respectivos coeficientes que miden la sensibilidad de A, a los diferentes parámetros. La separación de los distintos mecanismos de interacción soluto - solvente es puramente formal y puede que no tenga validez teórica, debido a que dichas interacciones podrían estar acopladas actuando en forma dependiente, sin embargo, es necesaria su independencia para tener validez matemática. De todas maneras, si la separación de los distintos mecanismos que intervienen se hace adecuadamente, es posible que los parámetros obtenidos con estas correlaciones múltiples puedan utilizarse para interpretar el efecto de solvente, con información del tipo y de la magnitud de las interacciones. Para la resolución matemática de las ecuaciones multiparamétricas, se emplean regresiones múltiples o el análisis factorial, que provee un criterio menos arbitrario en la selección de la cantidad y la naturaleza de las posibles causas de variación en la serie de datos.²¹³ Sobre la base de la Ecuación 15, se han hecho

numerosos estudios de procesos físicos y químicos, como los de Kamlet y Taft,²¹⁴⁻²¹⁶ Krygowski y Fawcet,²¹⁷ Dougherty,²¹⁸ Koppel y Palm,²¹⁹ Swain y col.²²⁰

Una de las aproximaciones más utilizadas para dilucidar y cuantificar las distintas interacciones soluto-solvente es el método de comparación solvatocrómica de Kamlet y Taft.²¹⁴⁻²¹⁶ Según este método, se toman los espectros de absorción y/o de emisión de la molécula a estudiar en varios solventes orgánicos con distintas características fisicoquímicas (polaridad, capacidad dadora y aceptora de puente de hidrógeno) y luego se realiza una regresión lineal múltiple (RLM) entre la frecuencia del máximo de absorción o emisión con parámetros de solventes utilizando la Ecuación 16:

$$\nu = \nu_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + e\xi \quad (16)$$

donde π^* es el índice de polaridad/polarizabilidad, α y β miden la habilidad del solvente de donar o aceptar hidrógeno en una interacción del tipo puente de hidrógeno. La escala π^* debe ser modificada cuando los corrimientos son hipsocrómicos, incluyendo un parámetro de corrección, δ , que corrige por polarizabilidad, y cuyo valor es 0 para solventes alifáticos no halogenados, 0,5 para solventes alifáticos polihalogenados y 1 para aromáticos. El parámetro ξ , es un parámetro adicional al β . Se usa en correlaciones realizadas para ciertos tipos de familias de solventes. Los valores de ξ son -0,2 para bases P=O, 0 para bases C=O y S=O, 0,1 para nitrilo, 0,6 para bases con nitrógeno con hibridización sp^2 (piridina), 1 para bases con nitrógeno sp^3 (aminas). Dicho parámetro es interpretado como una medida de la valencia coordinada de la unión entre el soluto y el solvente. Por lo general se lo utiliza en el caso de que se emplee grupos de solventes con capacidades muy diferentes para aceptar puente de hidrógeno. Los factores s , d , a , b y e son los coeficientes de sensibilidad de la banda en estudio a los correspondientes parámetros de solvente. Además, d depende de la polarizabilidad del soluto, a , de la capacidad para aceptar puente de hidrógeno, b y e , de la capacidad de donar puente de hidrógeno. Como las escalas de π^* , α y β están normalizadas, los cocientes entre los distintos coeficientes: a/s , b/s y a/b dan una medida cuantitativa de la contribución relativa del parámetro escogido. Se debe tener en cuenta que el término δ se

debe incluir cuando se emplean familias diferentes de solvente, cualquiera sea la propiedad medida. Para el caso de absorción espectroscópica, este factor se incluirá solamente en el caso de corrimientos hipsocrómicos.

En la Tabla 4 se muestran, a modo de ejemplo, algunos solventes con sus respectivos parámetros.

Tabla 4. Parámetros de Solventes: habilidad del solvente de donar hidrógeno (α), habilidad del solvente de aceptar hidrógeno (β) e índice de polaridad/polarizabilidad (π^*). Adaptado de referencia 221.

SOLVENTE	α	β	π^*
Agua	1,17	0,47	1,09
Benceno	0,00	0,10	0,59
n-Heptano	0,00	0,00	-0,08
DMF	0,00	0,69	0,88
EG	0,90	0,52	0,92

Para poder utilizar los datos de emisión en las correlaciones multiparamétricas, es necesario presentar los espectros en la escala de número de onda (cm^{-1}) más que en la escala de longitudes de onda. Las longitudes de onda son fácilmente convertidas a número de onda tomando su recíproca. Sin embargo, un $\Delta\nu$, en cm^{-1} , no es igual a $\Delta\lambda$, es decir:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2 \lambda_1} \right) \cong \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \quad (17)$$

Por lo tanto, si los espectros son obtenidos en la forma usual de intensidad por intervalo de longitud de onda ($I(\lambda)$) cuando se convierte a la escala de número de onda se requiere que cada intensidad sea multiplicada por λ^2 , es decir, $I(\text{cm}^{-1}) = I(\lambda) \lambda^2$.²⁰²

2.7.5 Cambios en los espectros de emisión al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción. Red-edge excitation shifts (REES).

Como se mencionó anteriormente, los espectros de emisión son independientes de la longitud de onda de excitación.²⁰² Esto es válido para fluoróforos en solventes fluidos. Sin embargo, no es del todo cierto en solventes viscosos o moderadamente viscosos. Para fluoróforos polares en condiciones donde la relajación de solvente no es completa, los espectros de emisión se corren a λ mayores cuando se excita al rojo del máximo de la banda de absorción. Esto es conocido como “Red-edge excitation shifts” (REES) y ha sido observado para una variedad de fluoróforos.²⁰² La excitación al rojo de la banda de absorción ha sido aplicada a fluoróforos bioquímicamente relevantes. Este fenómeno puede ser utilizado para estimar dinámica de biopolímeros,²⁰² aunque es sólo observado si la relajación no es completa y la magnitud del corrimiento al rojo depende de la velocidad de relajación del solvente (k_s). Para poder estimar la magnitud de REES, generalmente se realiza la diferencia entre el máximo de emisión al excitar al azul y el máximo correspondiente al excitar al rojo la banda de absorción. Dicha diferencia de máximos de emisión representa la magnitud del REES.²²²

El comportamiento de moléculas polares con REES puede ser entendido considerando la Figura 22. Suponiendo que el fluoróforo está en un solvente congelado (donde $k_s \ll 1/\tau$) y que la muestra puede ser excitada en el centro de la última banda de absorción (λ_C) o sobre el borde rojo (λ_R), por excitación a λ_C , se observa la emisión usual del estado F (Figura 22 a). Sin embargo, la excitación a λ_R selecciona a aquellos fluoróforos que tienen absorción a baja energía. En cualquier población de moléculas en solución congelada, hay algunos fluoróforos que tienen una configuración del solvente la cual es equivalente a la del estado relajado.²⁰² Estos fluoróforos están más solvatados y, así, muestran una emisión corrida al rojo (Figura 22 b).

Es conocido que el efecto REES desaparece en solventes fluidos, y es debido a que existe una rápida reorientación del solvente (Figura 22 c y d). Ahora, aun cuando los fluoróforos son inicialmente excitados al rojo, éstos se equilibran con el solvente, previo a

la emisión, no observándose cambios en los máximos de emisión con la λ de excitación. Una situación intermedia se observa para el caso de $k_s \approx \tau$.

Por otra parte, se ha demostrado²²² que el microentorno de moléculas unidas a sistemas organizados puede ser controlado, convenientemente, usando esta técnica como un instrumento novedoso. Este efecto, se observa en su mayor parte con fluoróforos polares en medios con movilidad restringida tal como las soluciones muy viscosas o las fases condensadas, donde el tiempo de relajación para el solvente alrededor de un fluoróforo es comparable a, o más largo que, su tiempo de vida de fluorescencia.

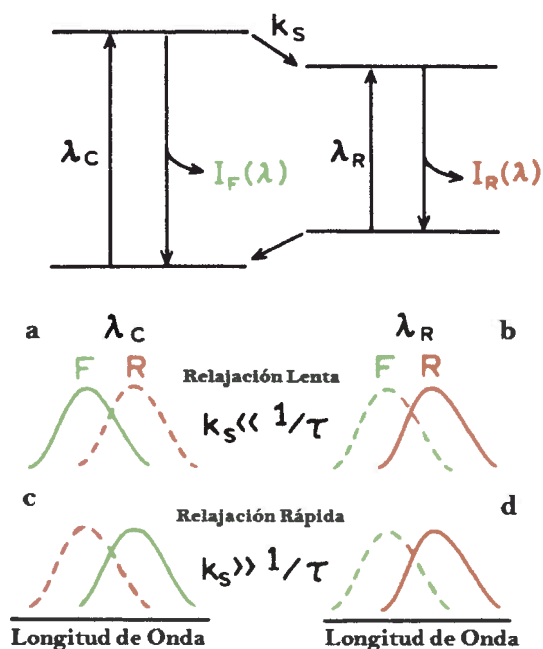


Figura 22. Efecto de excitación en el borde rojo sobre el espectro de emisión. La línea sólida representa el espectro observado, la línea cortada representa las emisiones desde los estados F (Franck – Condon) y R (Relajado). Gráfico adaptado de referencia 202.

La característica extraordinaria acerca del REES es que, mientras todas las otras técnicas de fluorescencia (tal como inhibición de fluorescencia, transferencia de energía, y medidas de depolarización) informan del rendimiento acerca del fluoróforo (intrínseco o

extrínseco) en sí mismo, REES proporciona información acerca de las velocidades relativas de dinámica de relajación del solvente, que no es posible obtener por otras técnicas.²⁰² Esto hace el uso de REES muy útil ya que la solvatación juega un papel crucial modulante en muchos acontecimientos celulares importantes, tales como desdoblamiento de proteína, interacciones de proteína - lípido, y el transporte de iones. Se ha mostrado previamente²⁰² que REES sirve como un instrumento poderoso para controlar la organización y dinámica de sondas y péptidos unidos a membranas y medios imitadores de membrana tales como: micelas inversas^{119,223,224} y vesículas.^{225,226}

2.8 Moléculas Pruebas

Con el fin de caracterizar el microentorno dentro de los sistemas organizados, tales como las micelas inversas, se utilizan una gran variedad de moléculas pruebas. La ubicación y las interacciones de las mismas con el microentorno que las rodea son de gran influencia para la comprensión de muchos fenómenos que ocurren dentro de las mismas.

La validez de la información obtenida a través de las técnicas espectroscópicas de absorción y de fluorescencia depende principalmente de tres factores:²²² i) la localización de la molécula prueba, la cual debe ser conocida, para poder así tener precisión de la información obtenida ii) la concentración de la misma, la cual debe de ser mínima para no perturbar el sistema a estudiar y iii) la sensibilidad de la molécula utilizada a los cambios en las propiedades del microentorno que la rodea.

A continuación se detallan algunas de las características de las moléculas pruebas empleadas con el fin de cumplir los objetivos de esta tesis.

2.8.1 Ioduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC)

La hemicianina HC es una molécula cargada positivamente, que tiene un grupo amino en un extremo y un grupo alquilpiridinio en el otro, tal como puede observarse en la Figura 23.

Las hemicianinas del tipo estiril, tal como HC, donde la anilina, que es un dador de electrones, está unida al piridinio que es un aceptor de electrones, por uno, dos, o tres

dobles enlaces conjugados C-C son muy populares. Además, al igual que otros colorantes heterocíclicos, son usadas para estudiar sistemas biológicos.²²⁷

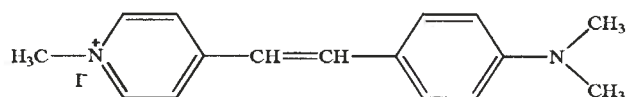


Figura 23. Estructura de la molécula HC.

A diferencia de otras moléculas pruebas, todas las hemicianinas presentan características espectroscópicas anómalas.²²⁸ Es decir, los corrimientos por absorción y emisión son opuestos con el aumento de la polaridad del solvente. Los corrimientos de los espectros de absorción son hacia longitudes de ondas menores (corrimiento hipsocrómico), mientras que los de emisión son hacia longitudes de ondas mayores (corrimiento batocrómico). Este cambio espectral simétricamente divergente refleja un desplazamiento intramolecular de la carga eléctrica por excitación electrónica del anillo piridinio hacia el anillo anilino del cromóforo.^{229,230}

Fromherz y col.^{228,231} estudiaron una serie de hemicianinas y determinaron que la localización de la carga en el estado fundamental y en el estado excitado no es la misma.²³¹ En el estado fundamental la carga se ubica sobre el N del anillo piridinio, mientras que en el estado excitado se encuentra sobre el N de la amina terciaria, como se observa en la Figura 24. Asimismo, se demostró²³¹ que cuando se excita HC, la misma puede emitir desde un estado localmente excitado (LE), donde la carga se encuentra más difusa y cuyo momento dipolar (μ_{LE}) es menor que el momento dipolar del estado fundamental (μ_{EF}); o emitir desde un estado de transferencia de carga intramolecular (ICT), donde la carga se encuentra localizada en el grupo alquil piridinio y cuyo momento dipolar (μ_{TC}) es de igual magnitud que (μ_{EF}) pero con sentido contrario.²³¹ Por lo tanto, el estado desde donde emite HC, depende del medio en donde se encuentre.

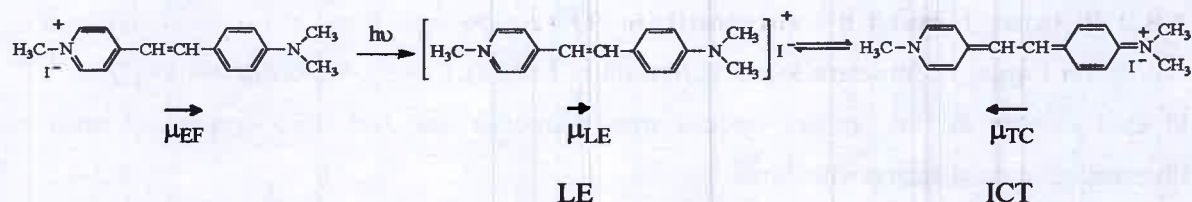


Figura 24. Localización de la carga en el estado fundamental (EF) y en los estados excitados LE e ICT de HC.

Por otra parte, con el objetivo de conocer el comportamiento espectroscópico de la hemicianina HC, se realizaron los estudios de HC en medio homogéneo.²³² Para ello, se utilizó el método de Kamlet y Taft, a partir del cual se correlacionó las bandas de absorción y emisión de dicha molécula. Se encontró que con el aumento de la polaridad/polarizabilidad (π^*), la banda de absorción se corre hipsocrómicamente mientras que la banda de emisión experimenta un corrimiento batocrómico. Asimismo, se halló que la banda de absorción de HC experimenta un corrimiento batocrómico al aumentar la capacidad dadora de electrones del solvente (β), mientras que la banda de emisión sufre un corrimiento hipsocrómico. La novedosa sensibilidad al parámetro β , tanto por absorción como por emisión, muestra la habilidad de HC de aceptar electrones del medio. De esta manera, un medio capaz de donar electrones solvata mejor la carga positiva de la molécula, independientemente de donde se ubique la misma; ésto coincide con lo observado por Fromherz y colaboradores con hemicianinas zwitterónicas.^{228,231}

Por otro lado, es conocido que en medio homogéneo las hemicianinas catiónicas son moléculas propensas a agregarse.²³³⁻²³⁷ Estudios previos demostraron^{238,239} que, en solventes con valores considerables de π^* y β , HC emite desde el estado ICT y no se agrega, mientras que en solventes cuyos valores de β son muy pequeños o nulos HC se agrega²³², por lo que en medio homogéneo no es posible comprobar la emisión de HC desde el estado LE, ya que no es posible cambiar la polaridad del medio sin cambiar el valor de β del mismo.^{233,234}

2.8.2 Betaína 1-metil-8-oxiquinolinio (QB)

La Figura 25 muestra la estructura de la betaína 1-metil-8-oxiquinolinio (QB),^{91,240} la cual es una de las sondas ópticas más pequeñas que han sido empleadas para la investigación de sistemas micelares.

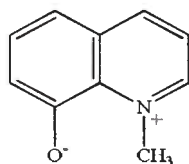


Figura 25. Estructura de la betaína QB.

Debido a su estructura zwitterionica, QB es fuertemente hidrofílica (por ejemplo, su coeficiente de partición entre benceno y agua es $> 1:500$)²⁴⁰; por esto es esperado que su localización preferencial sea el corazón acuoso del agregado. Por otro lado, el espectro de absorción de esta betaína es altamente sensible a la polaridad de su entorno local. El comportamiento solvatocrómico negativo observado²⁴⁰ puede estar estrechamente relacionado al comportamiento del compuesto Z de Kosower²¹¹ o al compuesto $E_{T(30)}$ de Dimroth,²⁴¹ y ha sido utilizado para determinar la micropolaridad de la laguna acuosa de micelas inversas.²⁴⁰

Otra de las ventajas de utilizar QB es que además de su gran sensibilidad a la polaridad, esta sonda no introduce contraiones libres dentro de la micela.

La molécula presenta dos bandas de absorción, una en la zona del visible (B_1) y la otra en la zona del ultravioleta (B_2). La banda de mayor longitud de onda, B_1 ha sido asignada a una transferencia de carga intramolecular, del oxígeno al nitrógeno^{91,242} desde el estado fundamental, predominantemente dipolar, a un estado excitado donde la polaridad se ha reducido considerablemente. Mientras que la banda B_2 es asignada a la transferencia de carga del fenolato al anillo aromático.⁹¹

Del estudio de QB en medio homogéneo, utilizando las correlaciones multiparamétricas de Kamlet y Taft, se sabe que ambas bandas experimentan un

corrimiento hipsocrómico con el aumento de π^* , α y β , del solvente.⁹¹ Se encontró que la banda B_1 es muy sensible a π^* como así también a α y en mucho menor grado a β .⁹¹ Con el incremento de la polaridad del solvente, el estado fundamental es más estable que el excitado, lo cual conduce a un aumento en la energía de la transición. Es decir, dicha banda presenta un solvatocromismo negativo (corrimiento hipsocrómico), y esto sugirió que la banda B_1 puede ser utilizada como un indicador de la polaridad del microentorno tal cual lo hallado por otros autores.^{240,243,244}

Por otra parte, se conoce también,^{91,114} que la relación $AbsB_2 / AbsB_1$ disminuye al aumentar la capacidad dadora de puente hidrógeno del solvente; por lo tanto puede utilizarse esta relación como sensor de la capacidad dadora de hidrógeno del solvente (α).^{91,114}

Se conoce⁹¹ además, que la energía de la transición de la banda de transferencia de carga de la molécula de QB (B_1), E_{QB} , expresada en kcal/mol, puede ser también utilizada como parámetro de polaridad, la cual es similar al parámetro $E_{T(30)}$,^{10,245} a través de la relación lineal encontrada por Ueda y Schelly,^{51,91,114} la cual se muestra en la Ecuación 18:

$$E_{T(30)} = 1,712 E_{QB} - 49,1 \quad (18)$$

Por otro lado, la banda B_2 es más sensible a α que la banda B_1 y en menor grado a π^* y a β . Es decir que la banda B_2 resulta útil como indicador de interacciones del tipo puente hidrógeno con el microentorno.⁹¹ Sin embargo, la intensidad de la banda B_2 parece ser más sensible al tipo de solvente que la intensidad de la banda B_1 , la cual permanece prácticamente constante. En trabajos anteriores,²⁴⁶ se ha demostrado que los efectos de solvente sobre la intensidad de las bandas de absorción electrónicas pueden ser utilizados para estudiar la interacción soluto – solvente.

2.8.3 6-propionil-2-(N, N dimetil) aminonaftaleno (PRODAN)

En la Figura 26 se muestra la molécula prueba 6-propionil-2-(N,N dimetil) aminonaftaleno (PRODAN), la cual ha sido empleada en muchos estudios en las últimas

dos décadas debido a su alta sensibilidad al microentorno, lo que la hace útil como molécula prueba fluorescente, para diferentes tipos de medios tales como las micelas inversas y otros mimetizadores de membranas.^{116,247-257}

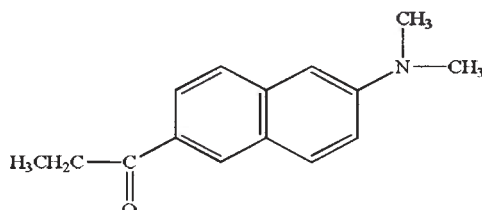


Figura 26. Estructura de la molécula prueba PRODAN.

El comportamiento espectroscópico de PRODAN, ha sido estudiado previamente,^{253,258,259} y se ha encontrado que la molécula prueba es extremadamente sensible tanto a la polaridad/polarizabilidad como a la capacidad del solvente de formar puente de hidrógeno^{253,260,261}

De las correlaciones realizadas mediante el método de comparación solvatocrómica de Kamlet y Taft²¹⁸ se encontró que PRODAN sufre un corrimiento batocrómico con el aumento de la polaridad/polarizabilidad y la capacidad dadora de puente de hidrógeno del medio, tanto en el estado fundamental (EF) como en el estado excitado (EE).^{253,256,257,259,260} Del mismo estudio se encontró que PRODAN es ligeramente más sensible a π^* que a α .²⁵³

A diferencia de lo que ocurre en el estado fundamental, en el estado excitado PRODAN correlaciona con β y esto podría ser debido a la transferencia de carga que sufre la molécula con la excitación.²⁵³

Tal como puede observarse en la Figura 26, la molécula PRODAN presenta un grupo dador de electrones (amino) y un grupo aceptor de electrones (carbonilo), lo que permite que dentro de la misma molécula se pueda llevar a cabo una transferencia de electrones.

En la Figura 27 se pueden observar los posibles estados de emisión del PRODAN.

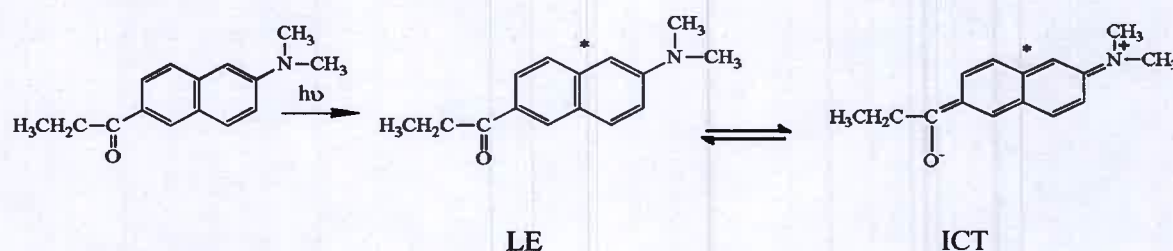


Figura 27. Posibles estados de emisión de PRODAN

PRODAN puede emitir desde un estado localmente excitado (LE), en solventes de baja polaridad y también desde un estado de transferencia de carga intramolecular (ICT) cuando se encuentra en solventes polares.^{262,263} Si bien la posibilidad de emisión desde un estado ICT, ha sido propuesta en estudios teóricos,^{262,263} todos los estudios consideran que la emisión de PRODAN es desde un único estado: LE; al menos en lo que respecta a estudios en medio homogéneo.

Se ha encontrado en bibliografía,¹¹⁶ utilizando espectroscopia de absorción y emisión estacionaria, espectroscopia de emisión resuelta en el tiempo (TRES) y espectroscopia de emisión resuelta en el tiempo de áreas normalizadas (TRANES), que PRODAN, en micelas inversas formadas por AOT, experimenta un proceso de partición entre el solvente no polar externo y la interfaz micelar. PRODAN localizada en el solvente orgánico no polar emite siempre desde el estado LE. Sin embargo, cuando se localiza en la interfaz micelar puede emitir, a temperatura ambiente y dependiendo de las propiedades de la interfaz micelar del sistema formado por AOT, desde el estado LE o desde el estado ICT o desde ambos estados al mismo tiempo, lo que se conoce como *fluorescencia dual*,^{209,116,142} donde dos bandas de emisión son observadas: la emisión normal desde el estado LE y una nueva banda de baja energía, que corresponde al estado ICT. Asimismo, se ha demostrado¹⁴² la posibilidad de cambiar el estado desde donde emite PRODAN, cambiando las propiedades de la interfaz de micelas inversas de AOT; por lo que la fotofísica de PRODAN la hace una molécula muy útil para el estudio de propiedades únicas de la interfaz de diferentes sistemas micelares.^{116,142}

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Métodos

3.1.1 Solventes, Surfactantes y Moléculas Pruebas Utilizadas

Todos los solventes utilizados son de calidad HPLC (Sintorgan y/o Aldrich). El agua utilizada es ultrapura y se la obtuvo de un equipo Labonco 90901-01.

Las moléculas pruebas utilizadas fueron: 1-metil-8-oxiquinolinio (QB), la cual fue sintetizada por integrantes de nuestro grupo de investigación, siguiendo el procedimiento descrito en la referencia 240. La molécula propionil-2-dimetilamino naftaleno (PRODAN) fue adquirida comercialmente en Molecular Probes, con más del 99 % de pureza. La sonda yoduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC) (no accesible comercialmente) fue sintetizada por integrantes de nuestro laboratorio a través de modificaciones del procedimiento descrito en las referencias 222 y 264.

Los surfactantes utilizados para preparar los distintos sistemas micelares estudiados fueron: bencil-dimetil-n-hexadecilamonio (BHDC), bis (2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT), los cuales fueron utilizados tal cual se recibieron comercialmente (Sigma 99% de pureza); y los surfactantes bis-(2-etil-hexil) fosfato de sodio (NaDEHP) y bis-(2-etil-hexil) fosfato de imidazolio (Imim-DEHP) fueron sintetizados en nuestro laboratorio como se detalla a continuación.

Cabe destacar que todos los surfactantes fueron guardados bajo vacío sobre P_2O_5 con el fin de minimizar la absorción de agua.

Síntesis de NaDEHP:

El surfactante NaDEHP fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la referencia 265. El ácido bis (2-etil-hexil) fosfórico (HDEHP) (Fluka ≥ 95 % de pureza) fue neutralizado, por adición de un exceso de hidróxido de sodio sólido (Figura 28). La mezcla inicial de consistencia viscosa, fue agitada continuamente por 72 horas y fluidizada por la adición periódica de éter sulfúrico. La mezcla resultante se filtra para remover el NaOH y al

sobrenadante se le adiciona acetona con el fin de precipitar el NaDEHP, el cual se filtra y el sólido blanco de aspecto no cristalino, se seca bajo vacío.

El surfactante fue caracterizado por FT-IR confirmando la identidad del mismo por comparación con datos de bibliografía.⁸⁴

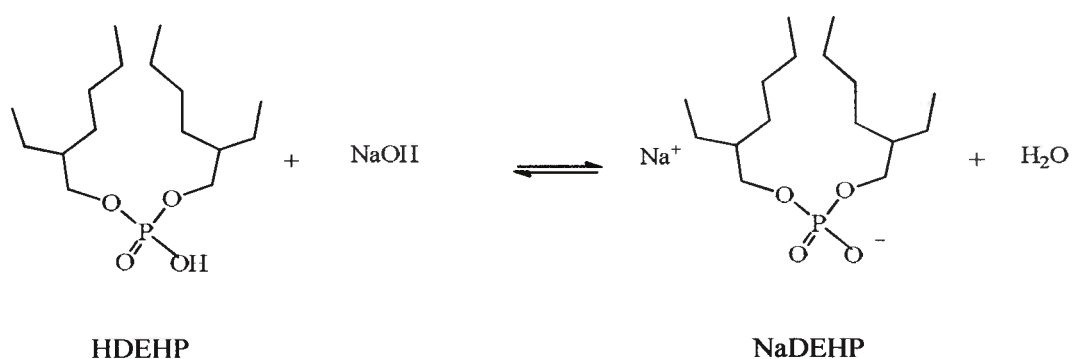


Figura 28. Representación de la reacción llevada a cabo para la síntesis del surfactante (NaDEHP).

Síntesis de Imim-DEHP:

El surfactante Imim-DEHP fue sintetizado de manera similar al surfactante NaDEHP (Figura 29). El ácido HDEHP fue añadido lentamente a la amina 1-metilimidazol, en una relación (1:1), la cual se encuentra en un balón de dos bocas, inmerso en un baño de hielo. La mezcla se agita continuamente bajo una atmósfera inerte de N_{2(g)}, durante un día. Luego se evaporan, mediante evaporador rotatorio, los reactivos sin reaccionar. El producto obtenido de aspecto líquido, viscoso e incoloro corresponde al nuevo surfactante, Imim-DEHP, el cual tiene características de líquido iónico prótico (LIP) y se seca bajo vacío.

El surfactante fue caracterizado por FT-IR comprobando la reacción de neutralización a través de la presencia de las bandas típicas del catión Imim y del anión Fosfato.

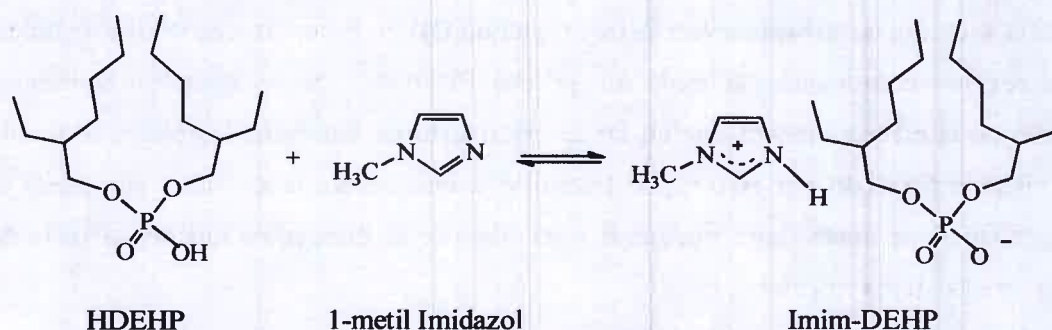


Figura 29. Representación de la reacción llevada a cabo para la síntesis del surfactante Imim-DEHP.

3.1.2 Preparación de los Sistemas Micelares

Las soluciones micelares de BHDC en benceno, fueron preparadas por pesada y dilución. Con el fin de obtener soluciones ópticamente limpias, las mismas fueron agitadas en un baño de sonicación. Para introducir la molécula prueba HC, se preparó una solución concentrada de la misma en acetonitrilo. Se transfirió la cantidad apropiada de la solución para obtener una concentración dada de la sonda en el medio micelar a un matraz y el acetonitrilo fue evaporado burbujeando N_2 seco. Se agregó benceno al residuo y la solución resultante fue utilizada para preparar las muestras de benceno/BHDC. Se transfirió a una cubeta la cantidad apropiada de la solución stock de surfactante necesaria para obtener la concentración de surfactante de trabajo en el sistema micelar.

De forma similar fueron preparadas las soluciones de NaDEHP y AOT tanto en benceno como en n-heptano. Para introducir las moléculas pruebas QB y PRODAN en los sistemas micelares acuosos de benceno/surfactante y no acuosos de n-heptano/surfactante, se prepararon las soluciones concentradas, tanto de QB como de PRODAN en metanol y acetonitrilo, respectivamente. Se transfirió la cantidad apropiada de la solución, para obtener una concentración dada de la sonda en el medio micelar a un matraz y tanto el metanol como el acetonitrilo fueron evaporados burbujeando N_2 seco. Al momento de preparar los sistemas micelares acuosos, se agregó benceno al residuo y la solución resultante fue utilizada para preparar las muestras de benceno/NaDEHP y benceno/AOT. Sin embargo, para preparar los sistemas micelares no acuosos, al residuo de QB se le

agregó la solución de n-heptano/surfactante, ya que QB en n-heptano es insoluble, mientras que al residuo conteniendo la molécula prueba PRODAN, se le agregó n-heptano y se procedió de la misma manera que en los casos anteriores. En todos los casos, al igual que en el sistema formado por BHDC, se transfirió a una cubeta la cantidad apropiada de la solución stock de surfactante necesaria para obtener la concentración de surfactante de trabajo en el sistema micelar.

La adición de agua, EG y DMF a los sistemas micelares fue realizada usando una microjeringa calibrada.

El contenido de agua presente en los sistemas micelares acuosos es expresado, tal como se comentó anteriormente, como la relación molar entre agua y surfactante ($W_0 = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Surfactante}]$), mientras que el contenido de EG y DMF en los sistemas micelares no acuosos es expresado como: ($W_s = [\text{Solvente Polar}] / [\text{Surfactante}]$).

Por otro lado, la variación de W_0 en el sistema formado por benceno/BHDC/agua fue entre 0 – 15. En los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua el W_0 fue variado entre 1 – 10. Mientras que en los sistemas micelares no acuosos, la variación de W_s fue entre 0,4 – 1 con EG y entre 0,4 – 5 con DMF. Cabe destacar que en todos los casos no fue posible alcanzar valores más altos de W_0 y de W_s debido a problemas de turbidez.

3.1.3 Equipamiento Utilizado

Las experiencias de absorción fueron realizadas en un equipo Shimadzu 2401, y para las mediciones de fluorescencia fue empleado un equipo Spex Fluoromax. Los espectros de fluorescencia fueron corregidos usando el archivo de corrección del equipo. El paso óptico utilizado en las experiencias de absorción y emisión fue de 1 cm.

Los tiempos de vida de fluorescencia fueron medidos a través de la técnica de conteo de fotón único (*single photon counting*, SPC) utilizando un equipo Edinburgh FL-9000. La calidad del fiteo fue determinada a través de los valores de χ^2 , donde el mejor fiteo corresponde a un $\chi^2 \sim 1$.²⁶⁶

La determinación del tamaño de los distintos sistemas micelares, se realizó en un equipo de dispersión dinámica de luz (Light Scattering Malvern 4700), colectando los fotones a un ángulo de 90° y utilizando un láser de Ión Argón de $\lambda = 488$ nm.

Los espectros FT-IR se realizaron con un espectrofotómetro Nicolet IMPACT 400 FT-IR, obteniéndose de este modo los espectros de transmitancia mediante la co-adición de 200 espectros con una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ utilizando como blanco benceno y n-heptano puro, según correspondía. Se utilizó una celda de Wilmand Glass (Buena, NJ) modelo Irtran-2 (0,5 mm) de ZnS.

3.2 Técnicas Utilizadas

3.2.1 Conteo de fotón único (Single Photon Counting, SPC)

La técnica de conteo de fotón único es una técnica digital, donde los fotones son correlacionados en el tiempo con relación al pulso de excitación.^{202,266} La parte principal del método está en el convertidor tiempo – amplitud (TAC). La muestra se excita repetidamente usando una fuente de luz pulsada, frecuentemente de un láser o una lámpara flash. Cada pulso es monitoreado ópticamente, por un fotodiodo de alta velocidad o fotomultiplicador, para producir una señal inicial utilizada para comenzar la rampa de voltaje del TAC. La rampa de voltaje es detenida cuando se detecta el primer fotón fluorescente de la muestra. El TAC provee un pulso de salida cuyo voltaje es proporcional al tiempo entre las señales de inicio y detención. Un analizador multicanal (MCA) convierte este voltaje en un canal de tiempo mediante un convertidor análogo-digital (ADC). Sumando sobre muchos pulsos, el MCA construye un probable histograma de cuentas vs canales de tiempo (Figura 30). Este experimento se continúa hasta que se tiene colectado un número significativo de cuentas en el canal de pico (5000-10000 cuentas). Bajo estas condiciones, el histograma del fotón que arriba en el tiempo, representa el decaimiento de la intensidad de la muestra. Aunque estas observaciones referidas al principio de funcionamiento son complicadas a primera vista, son muy eficientes y exactas por la siguiente razón: la certeza de la medida del tiempo no está limitada por el ancho del

pulso del detector. Así, entonces, la resolución en el tiempo es mejor que la obtenida en un osciloscopio u otro dispositivo lineal de adquisición de la señal.^{202,266,267}

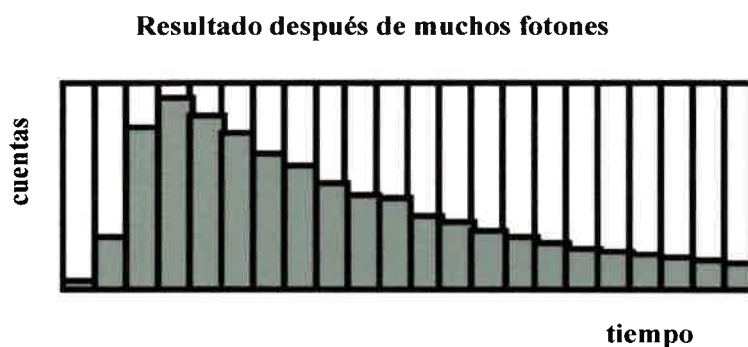


Figura 30. Representación del probable histograma de cuentas vs canales de tiempo en un experimento de conteo de fotón único. Adaptado de referencia 267.

Hay típicamente tres curvas asociadas con el decaimiento de la intensidad. Éstas son: los datos medidos $N(t_k)$, la función respuesta del instrumento $L(t_k)$ y el decaimiento calculado $N_c(t_k)$.^{202,266,267} Estas funciones están en términos de tiempos discretos (t_k) porque el conteo de fotones es colectado en canales, cada uno con un tiempo (t_k) y ancho (Δt) conocidos. La función respuesta del equipo, algunas veces llamada función de la lámpara, es la respuesta del equipo a una muestra de tiempo de vida cero. Esta curva se obtiene generalmente, usando una solución diluida de dispersante, tal como silica coloidal (ludox). Este decaimiento representa el perfil de tiempo más corto que puede ser medido por el instrumento. La curva que se mide a continuación es el decaimiento de intensidad de la misma muestra [$N(t_k)$]. La última curva es el dato calculado [$N_c(t_k)$], que es la función ajustada. Esta función es el perfil de tiempo esperado para una dada ley de decaimiento, cuando se considera la forma de la función respuesta del instrumento. El tiempo de decaimiento τ , se obtiene del mejor ajuste entre los datos medidos $N(t_k)$ y las intensidades dependientes del tiempo calculadas $N_c(t_k)$.^{202,266,267}

En la Figura 31 se muestran los perfiles de los decaimientos mencionados previamente: $N(t_k)$, $N_c(t_k)$. y $L(t_k)$.

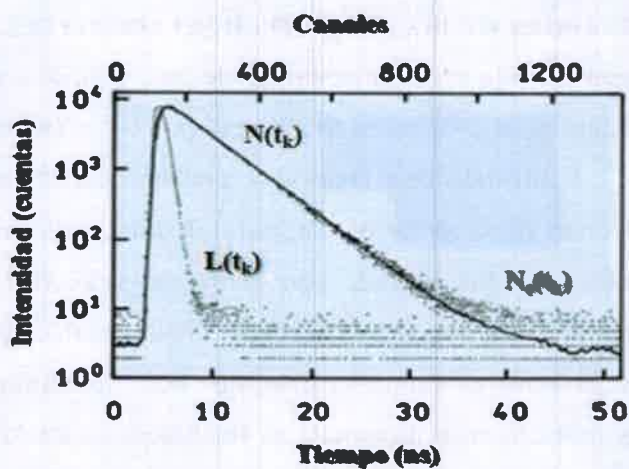


Figura 31. Perfil del decaimiento de emisión de la función respuesta del instrumento $L(t_k)$, de los datos medidos $N(t_k)$ y del decaimiento calculado $N_c(t_k)$. Figura adaptada de la referencia 202.

SPC es una técnica para registrar bajos niveles de señales de luz con resolución de tiempo del orden de nanosegundos.

Las aplicaciones típicas son:

- ✓ Medidas de tiempos de vida de fluorescencia.
- ✓ Descubrimiento e identificación de moléculas aisladas.
- ✓ Secuencia del ADN.
- ✓ Tomografía óptica.

El método tiene algunos beneficios llamativos:

- ✓ Alta resolución en el tiempo.
- ✓ Alta sensibilidad, debajo del nivel del fotón único.
- ✓ Tiempos cortos de medida.
- ✓ Alta linealidad.
- ✓ Excelente proporción de señal a ruido.
- ✓ Alta estabilidad de ganancia.

3.2.2 Dispersión dinámica de luz (Dynamic light scattering, DLS)

Esta técnica está basada en la dispersión de luz y puede ser utilizada para la caracterización fisicoquímica de diferentes sistemas organizados (micelas directas, micelas inversas y vesículas).²⁶⁸ Utilizando esta técnica se pueden determinar varias propiedades entre las que podemos citar: masa molar media, radio de giro, radio hidrodinámico (que es el radio de una esfera rígida que difunde con la misma velocidad que la partícula en estudio), el coeficiente de difusión, etc. Las experiencias realizadas con la técnica de dispersión de luz son relativamente simples y el equipo permite monitorear la intensidad de la luz difractada de la muestra en el tiempo. Las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada por un pequeño volumen de solución pueden ser del orden de los microsegundos y están directamente relacionadas con el movimiento browniano del soluto (dispersión dinámica de luz).²⁶⁸ Es por ello que realizando medidas de intensidad en la escala de los segundos, se puede extraer una vasta información de las propiedades dinámicas del soluto.

En la técnica de dispersión dinámica de luz se miden fluctuaciones en el tiempo de la luz dispersada causada por los movimientos de las partículas en solución, es decir cuando una onda electromagnética incide sobre un sistema organizado en solución, ésta pasa a actuar como una fuente secundaria de emisión de radiación. Como el sistema se está moviendo en relación al observador, la frecuencia de la radiación emitida por las partículas en solución cambia a valores mayores o menores dependiendo de su velocidad y dirección (Efecto Doppler).²⁶⁹

El cambio en el espectro de luz emitido por estos sistemas está relacionado con el movimiento Browniano, y por lo tanto, con su coeficiente de difusión (D), que a su vez está relacionado con su tamaño y forma. El valor de D puede ser calculado empleando una función de autocorrelación $G(t)$ (Ecuación 19), que es la transformada de Fourier del espectro de energía de la luz dispersada.^{268,269}

$$G(\tau) = [i(t) i(t + \psi)] \quad (19)$$

siendo $i(t)$ la intensidad de luz dispersada en el tiempo t y ψ el tiempo de espera entre dos lecturas consecutivas, el cual normalmente es de pocos microsegundos.

El coeficiente de difusión translacional, D , está relacionado con $G(\tau)$ mediante la Ecuación 20:

$$G(\tau) = C(1 + B e^{-2q^2 D \tau}) \quad (20)$$

donde, τ es el tiempo de correlación, C corresponde al cuadrado de la media de la intensidad de la luz dispersada y B es un término empírico relacionado con el instrumental y q el vector de onda, determinado a su vez por la Ecuación 21:

$$q = \frac{4\pi\gamma}{\lambda} \text{sen} \frac{\Theta}{2} \quad (21)$$

donde γ es el índice de refracción de la solución, Θ el ángulo de observación de la luz dispersada y λ es la longitud de onda del laser.

Para determinar D es necesario calcular la constante de decaimiento exponencial como indica la Ecuación 22:

$$D = \frac{1}{2q^2 \tau_c} \quad (22)$$

Una muestra polidispersa provoca que $G(\tau)$ sea una función exponencial. Para el análisis de esa función se utiliza por ejemplo el método de los cumulantes,²⁶⁹ donde se ajusta el $\ln G(\tau)$ a una ecuación polinomial de segundo o tercer orden. El método de los cumulantes es inadecuado para analizar distribuciones polimodales, donde deben ser empleados otros métodos tal como el Contin.²⁶⁹

Finalmente el radio hidrodinámico R_H , de las partículas en solución puede ser calculado utilizando el valor de D , según la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 23), suponiendo partículas esféricas.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\eta\pi D} \quad (23)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, T , la temperatura en grados Kelvin (K) y η la viscosidad del solvente.

La Figura 32 muestra una foto del equipo de dispersión de luz utilizado. Actualmente todos los equipos utilizan un láser como fuente de luz, la intensidad de la luz dispersada es inversamente proporcional a la longitud de onda de irradiación, siendo en este aspecto mejores las fuentes de láser que emitan a baja longitud de onda.

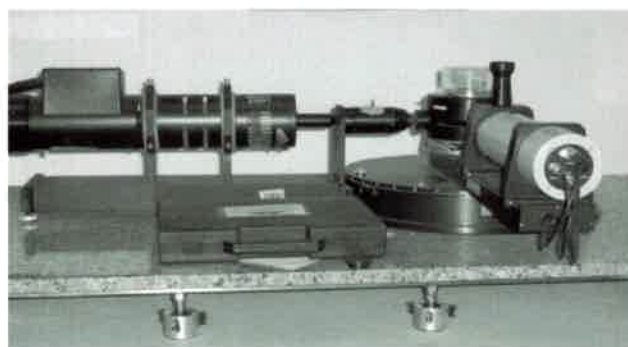


Figura 32. Foto del equipo de dispersión de luz utilizado en el laboratorio.

Normalmente los detectores presentan un conjunto de obturadores (*pin hole*) que dimensionan la ventana de la observación de la muestra. Cuando se realizan medidas dinámicas, en donde generalmente la lectura de intensidad se realiza a 90° , la muestra se puede colocar en celdas de fluorescencia.²⁶⁸ La celda en algunos equipos se coloca inmersa en un líquido (cuyo índice de refracción es conocido, agua o decalina) contenido en una cuba, esto se realiza con el fin de termostatar la muestra y ajustar el índice de refracción. Este líquido reduce la diferencia entre los índices de refracción del medio externo y el de las paredes de la celda. Como detectores se utilizan celdas fotomultiplicadoras de diodos fotosensitivos. Los correlacionadores son parte obligatoria de los equipos destinados a dispersión de luz. Son unidades de hardware que implementan una función de autocorrelación. Dos ítems caracterizan los correlacionadores modernos; el número de canales (por ejemplo 256, 512, etc.) y el tiempo de espera entre dos lecturas consecutivas, que debe ser lo menor posible, y también se conoce como tiempo de muestreo, siendo

muchas veces del orden de pocos microsegundos. Cuanto menor sea el tiempo de muestreo, menor será el tamaño de la partícula que ese equipo puede medir.

3.3 Métodos de Análisis de Resultados

3.3.1 Determinación de constantes de reparto (Kp)

La presencia de cambios espectrales al variar la concentración de surfactante de algún sistema micelar puede ser explicada a partir de un posible proceso de partición de la molécula prueba entre dos microentornos distintos: la interfaz micelar y el solvente orgánico.

La determinación del valor de la constante de reparto (Kp), de una molécula prueba en un sistema organizado permite cuantificar la interacción que existe entre ambos, y así poder inferir las propiedades del sistema organizado que se desea caracterizar. Para ello, se puede aplicar el modelo de dos pseudofases^{200,201} explicado anteriormente en la sección 2.6.1.

A continuación se detalla el procedimiento que se debe realizar para aplicar dicho modelo, el cual permite cuantificar el equilibrio de una molécula prueba entre el solvente orgánico y la interfaz micelar. Es posible plantear la distribución de la molécula prueba (MP) entre ambos microentornos, utilizando la Ecuación 24, para lo cual se supone una estequiometría 1:1 y se establece que:



donde:

Surf: representa el surfactante utilizado para preparar al sistema micelar.

MP_i: representa la molécula prueba en el solvente orgánico.

MP_u: representa la molécula prueba unida a la micela.

De esta manera la constante de reparto puede expresarse según la Ecuación 25:

$$K_p = \frac{[\text{MP}]_u}{[\text{MP}]_i [\text{Surf}]} \quad (25)$$

El balance de masa para la molécula prueba utilizada para realizar los estudios queda expresado, según la Ecuación 26, la siguiente manera:

$$[MP]_t = [MP]_u + [MP]_i \quad (26)$$

donde; $[MP]_t$ corresponde a la concentración analítica total de molécula prueba.

Los valores de las constantes de reparto informadas en esta tesis, fueron determinados utilizando técnicas espectroscópicas de absorción y emisión, por lo que a continuación se desarrollará el procedimiento seguido en cada caso. Cabe destacar que para determinar el valor de K_p , tanto por absorción como por emisión, todos los datos experimentales se midieron tres veces con diferentes muestras. La desviación estándar promedio fue inferior al 5%, y en todos los casos, la temperatura se mantuvo a $(25,0 \pm 0,2)$ ° C.

3.3.1.1 Determinación de K_p a través de medidas de absorción

El comportamiento espectroscópico de la molécula prueba particionada en dos pseudofases distintas puede ser tratada según la Ley de Lambert y Beer, donde la absorbancia total a una determinada λ queda expresada por la Ecuación 27:

$$A_T^\lambda = A_i^\lambda + A_u^\lambda \quad (27)$$

Donde A_i^λ ($A_i^\lambda = \epsilon_i b [MP]_i$) corresponde a la absorbancia de la molécula prueba localizada en el solvente orgánico y A_u^λ ($A_u^\lambda = \epsilon_u b [MP]_u$) corresponde a la absorbancia de la molécula prueba unida a la micela. Los términos ϵ_i , $[MP]_i$, y ϵ_u , $[MP]_u$ corresponden a los coeficientes de absorción molar de la molécula prueba y a la concentración de la misma cuando se encuentra en el solvente orgánico y unida a la micela respectivamente, b es el paso óptico de la celda utilizada para obtener el correspondiente espectro de absorción.

De esta manera se puede obtener la Ecuación 28 como se detalla a continuación:

$$A_T^\lambda = \epsilon_i b [MP]_i + \epsilon_u b [MP]_u \quad (28)$$

A partir de las Ecuaciones 26, 27 y 28, se puede formular la Ecuación 29. En esta expresión se supone que el paso óptico de la celda utilizada es de 1 cm y que la misma es sólo aplicable cuando la $[MP]_T \ll [Surf]$, condición necesaria para que el sistema no se vea perturbado por la presencia de la molécula prueba, ya que, de esta manera existe una molécula prueba por micela.⁴⁸

$$A_T^\lambda = \frac{[MP]_T (\epsilon_1 + \epsilon_u K_p [Surf])}{(1 + K_p [Surf])} \quad (29)$$

Utilizando la Ecuación 29, se realiza un ajuste no lineal de los datos experimentales, en los que se grafica la absorbancia total observada $A_T^\lambda / [MP]$ vs $[Surf]$ y conociendo el valor de ϵ_1 y estimando del ajuste el valor de ϵ_u , es posible determinar de esta manera el valor de K_p .

3.3.1.2 Determinación de K_p a través de medidas de fluorescencia

Los valores de las constantes de reparto (K_p) también se pueden determinar a partir de los cambios observados en los espectros de emisión al variar la concentración de surfactante.

Si la concentración analítica de la molécula prueba se mantiene constante y la absorbancia de la misma es baja a la longitud de onda de excitación,²⁷⁰ la intensidad de la fluorescencia está dada por la Ecuación 30:

$$I = I_1 + I_u \quad (30)$$

donde:

I_1 : intensidad de fluorescencia de la molécula prueba presente en el solvente externo.

I_u : intensidad de fluorescencia de la molécula prueba presente en la pseudofase micelar respectivamente.

Reemplazando las I_1 e I_u por sus respectivas expresiones:

$$I_1 = 2,303 I_0 \phi_1 \varepsilon_1 [MP]_1 \quad (31)$$

$$I_u = 2,303 I_0 \phi_u \varepsilon_u [MP]_u \quad (32)$$

Se obtiene la Ecuación 33:²⁰³

$$I = 2,303 I_0 \phi_1 \varepsilon_1 [MP]_1 + 2,303 I_0 \phi_u \varepsilon_u [MP]_u \quad (33)$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente y $\phi_1, \phi_u, \varepsilon_1, \varepsilon_u, [MP]_1, [MP]_u$ son los rendimientos cuánticos de fluorescencia, los coeficientes de absorción molar y las concentraciones molares de la molécula prueba en el solvente orgánico y unida a la interfaz micelar, respectivamente.

Si se divide el lado derecho de la Ecuación 33 por la absorbancia total de la solución, A_T , se obtiene entonces la fracción de luz incidente absorbida por cada especie.

De esta manera se obtiene, la Ecuación 34:²⁰³

$$I^\lambda = 2,303 (I_0 \phi_1 \varepsilon_1 [MP]_1 + I_0 \phi_u \varepsilon_u [MP]_u) / A_T \quad (34)$$

Los espectros de emisión se determinan a una longitud de onda de excitación que corresponde a la longitud de onda del punto isobéptico, λ , en donde los ε_1 y ε_u son iguales, lo cual permite independizarse de los valores de ambos coeficientes de absorción molar.

Entonces, a partir de las Ecuaciones 26, 30 y 34 se deduce la Ecuación 35.

$$I^\lambda = 2,303 I_0 (\phi_1 + \phi_u K_p [Surf]) / (1 + K_p [Surf]) \quad (35)$$

Con esta ecuación se puede conocer el valor de la constante de reparto (K_p) variando la concentración de surfactante y observando el cambio de la intensidad de fluorescencia de la molécula prueba, I^λ , a una misma longitud de onda de excitación. Cabe aclarar nuevamente que esta ecuación se puede aplicar si se cumple que: $[MP] \ll [Surf]$.

Por último, se grafica I^λ vs [Surf], se ajustan los datos obtenidos mediante un ajuste no lineal, aplicando la Ecuación 35. Considerando que I_0 , ϕ_l , ϕ_u son parámetros constantes en dicho ajuste, de esta manera se puede conocer el valor de K_p .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. I. *Caracterización de Distintas Interfases de Micelas Inversas Utilizando Una Hemicianina Como Molécula Prueba.*

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios realizados en micelas inversas acuosas de BHDC en benceno, usando como molécula prueba la hemicianina HC. Además, se detalla el comportamiento de la misma y la caracterización fisicoquímica de la interfaz micelar del sistema estudiado.

Por otra parte se realiza la comparación con la interfaz de micelas inversas de AOT, la cual ha sido ampliamente estudiada con anterioridad.²²³ Para ello se utilizaron técnicas de absorción y emisión, en estado estacionario y resuelta en el tiempo, las cuales permitieron conocer interacciones específicas entre HC y su microentorno, además de caracterizar la interfaz de este sistema micelar.

4.I.1 Estudio de HC en Micelas Inversas de Benceno/BHDC. $W_0 = 0$

4.I.1.1 Variación de la concentración de BHDC

Se investigó el comportamiento que presenta la molécula prueba con la variación de la concentración de surfactante. Para ello se realizaron, en primer término, estudios espectroscópicos variando la [BHDC] en ausencia de agua, ($W_0 = 0$) La concentración de HC elegida para todos los estudios realizados fue de 3×10^{-6} M, debido a que la molécula prueba se agrega en benceno a $[HC] > 10^{-5}$ M,^{223,232,238,239} tal cual fue mencionado anteriormente en la sección 2.8.1.

En las Figuras 33 y 34 se muestran los espectros de absorción y emisión de la molécula HC en el sistema benceno/BHDC. Los espectros de emisión (Figura 34) muestran cómo aumenta la intensidad de fluorescencia con la concentración de BHDC, lo que indica que la emisión de HC no está inhibida por el surfactante.

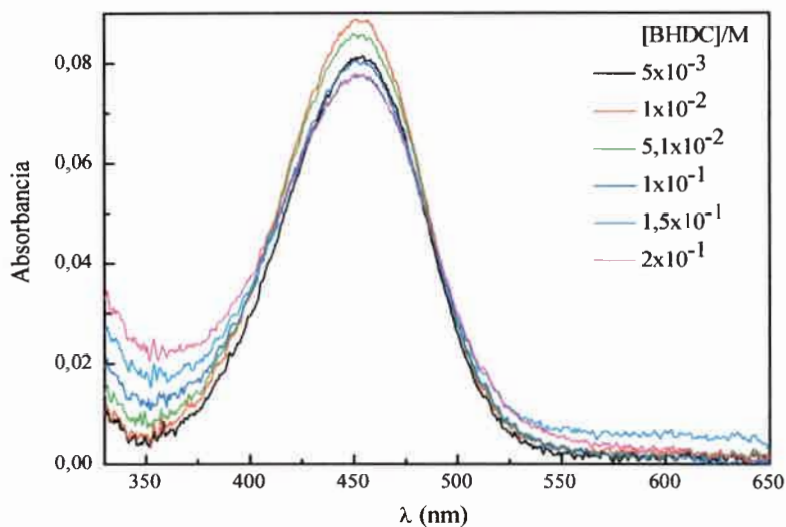


Figura 33. Espectros de absorción de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6} M$.

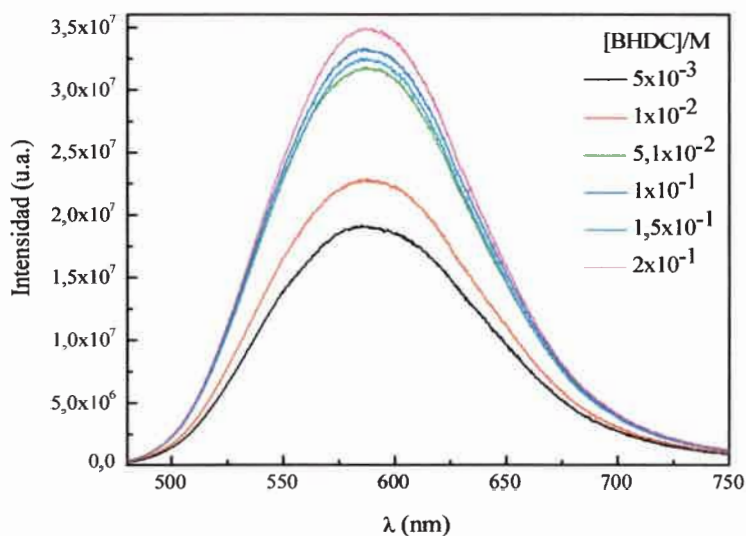


Figura 34. Espectros de emisión de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6} M$. $\lambda_{exc.} = 470 nm$.

La Figura 35 muestra, por otra parte, los corrimientos de los máximos de absorción y emisión de HC al variar la [BHDC]. De esta figura, es posible observar que, a medida que aumenta la concentración de surfactante, los máximos de absorción se corren alrededor de 13 nm de manera hipsocrómica, en comparación con lo hallado en benceno ([BHDC] = 0)¹¹⁹, mientras que los máximos de emisión permanecen prácticamente constantes. Estos resultados, por emisión, son muy interesantes e inesperados ya que se conoce que la micropolaridad en micelas inversas de BHDC es mayor que la correspondiente a benceno.¹¹⁴

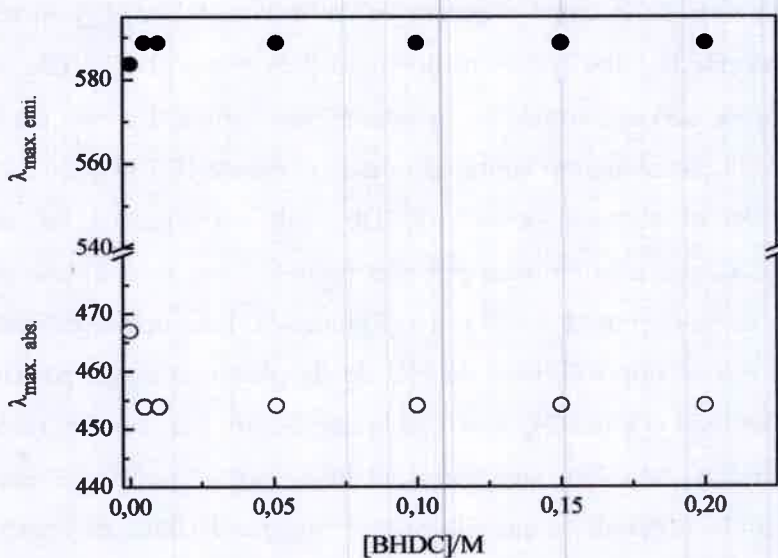


Figura 35. Corrimientos máximos de absorción (○) y de emisión (●) de HC en micelas inversas de Benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$ [HC] = 3×10^{-6} M, $\lambda_{exc} = 470$ nm.

Por otro lado, tal como se mencionó anteriormente (Sección 2.8.1), tanto las bandas de absorción como las de emisión de HC en medio homogéneo, sienten los cambios en las propiedades del microentorno.²³² Es por ello que se esperaba que HC, en el sistema benceno/BHDC, experimentara corrimientos no sólo en los máximos de absorción, sino también en los máximos de emisión, tal como ocurrió en micelas inversas de AOT,²²³ en donde ambas bandas, si bien presentaban corrimientos hipsocrómicos con el aumento de la

concentración de AOT, experimentaron corrimientos muy notorios (25 nm en absorción y 40 nm en emisión). Esta diferencia que se observa en el sistema benceno/AOT con respecto al medio homogéneo,^{223,232} donde las bandas de emisión de HC se corren batocrómicamente con el aumento de la polaridad del medio, se asignó a la interacción electrostática que existe entre la carga positiva del HC y la carga negativa que posee AOT en su cabeza polar.²²³ La carga positiva de HC en el estado fundamental localizada en el átomo de N del piridinio (Figura 24) interacciona electrostáticamente con la carga negativa del grupo sulfonato del AOT. Sin embargo, luego de la excitación la carga positiva se desplaza hacia el átomo de nitrógeno del grupo anilinio (Figura 24), tal como se mencionó en la sección 2.8.1, por lo tanto se aleja de la carga negativa del sulfonato del AOT y se acerca grupo succinato del AOT, donde la polaridad es menor pero β es mayor, hecho que provoca que las bandas de emisión se corran también de manera hipsocrómica. De este manera, HC en el sistema benceno/AOT, se encuentra emitiendo desde el estado ICT (Figura 24).

Ahora bien, en el sistema benceno/BHDC, los corrimientos, al aumentar la concentración de BHDC, son más notorios por absorción (13 nm al azul) que por emisión, donde prácticamente no se corren (2 nm al rojo) (Figura 35). Esta insensibilidad del estado excitado, se explica por la imposibilidad de HC de desplazar la carga positiva hacia el nitrógeno del grupo anilinio (Figura 24) luego de la excitación. Esto ocurre, no sólo porque la cabeza polar del BHDC también tiene carga positiva, la cual podría generar repulsión electrostática, sino también debido a que el sistema benceno/BHDC, es un sistema polar (alto valor de π^*) sin capacidad de dar electrones (valor de β nulo), lo que no hace posible la estabilización de la carga positiva en el estado ICT. Por lo tanto la emisión de HC en el sistema formado por BHDC, ocurre principalmente desde el estado LE.¹¹⁹

Por todo lo dicho y hallado anteriormente es posible pensar que las micelas inversas de benceno/BHDC ofrecen un único entorno donde HC puede ser disuelto como monómero en un microentorno no dador de electrones (sin valores apreciables de β), pero polar. Esto es muy diferente a lo que sucede en las micelas inversas de benceno/AOT, donde la interfaz de este sistema, aún a $W_0 = 0$, ofrece un entorno polar y muy rico en electrones (alto valor de β)²⁷¹, que permite solvatar la carga positiva en el estado fundamental y en el estado

excitado, de ahí el gran cambio observado en los espectros de HC tanto por absorción como por emisión con el aumento en la concentración de AOT.

En lo que respecta a la localización de HC en las micelas inversas de BHDC, dado que, tanto el surfactante como la molécula prueba poseen una carga positiva en sus respectivas estructuras, HC se encuentra dentro del sistema benceno/BHDC con su carga positiva alejada del átomo de nitrógeno del surfactante. Este hecho se ve evidenciado en la Figura 35 donde es posible observar la independencia de los máximos de absorción y emisión con la [BHDC], indicando que HC no se reparte. Es muy probable que la nube π aromática de HC interaccione con el grupo tetraalquilamonio de la cabeza polar del BHDC. Con frecuencia se ha sugerido la presencia de interacciones específicas entre grupos tetraalquilamonio de surfactantes y compuestos aromáticos para explicar los resultados anómalos hallados en estos sistemas.^{91,114,116,249,251,272,273} Un posible explicación de esta interacción sería que los compuestos aromáticos se solubilizan en la región externa de soluciones micelares acuosas de bromuro de cetiltrimetilamonio mientras que en soluciones micelares acuosas de dodecil sulfato de sodio, los mismos se encuentran localizados en el interior micelar.⁵¹ También se conoce de estudios anteriores¹¹⁴ que una interacción similar es la razón principal por la cual la molécula prueba QB, se encuentra exclusivamente en la interfaz del sistema micelar benceno/BHDC, mientras que, en micelas inversas de benceno/AOT, la misma se reparte entre el solvente orgánico y la pseudofaz micelar. Muy recientemente, se ha demostrado¹⁴² que la molécula prueba PRODAN, posee una constante de partición entre la pseudofaz orgánica y micelar, la cual es cuatro veces mayor en micelas inversas de benceno/BHDC que en las correspondientes a n-heptano/AOT, resultados que reflejan también la interacción específica entre la cabeza polar del surfactante catiónico y el anillo aromático de PRODAN. Estas evidencias, indican que dicha interacción específica resulta ser una poderosa fuerza impulsora para que la molécula prueba alcance la interfaz de la micela inversa catiónica, razón por la cual HC se encuentra localizada exclusivamente en la misma.

Por otra parte, se continuó estudiando esta interesante molécula prueba y se determinaron los tiempos de vida de fluorescencia de HC en micelas inversas de

benceno/BHDC a diferentes longitudes de onda de emisión, los cuales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Tiempos de vida de fluorescencia (τ , ns) de HC en micelas inversas de benceno/BHDC, con [BHDC] = 0,01 M, y a $W_0 = 0$. $\lambda_{exc} = 470$ nm. [HC] = 3×10^{-6} M.

SISTEMA	λ_{emi}	τ/ns	χ^2
	585	$0,49 \pm 0,05$	1,50
Benceno/BHDC	670	$0,72 \pm 0,06$	1,40

De la Tabla 5, es posible observar que, HC posee un decaimiento monoexponencial, cuyos τ son dependientes de la longitud de onda de emisión. Los tiempos de vida de fluorescencia sirven como indicadores sensibles para el microentorno local donde se encuentra el soluto, porque la diferente solvatación alrededor de un dado fluoróforo, ocasiona diferencias en sus tiempos de vida de fluorescencia.^{202,225,232} En un medio restringido de movimiento como son las micelas inversas, el tiempo de vida de fluorescencia es dependiente de la longitud de onda de excitación y emisión.²³² Además, el hecho de que el valor de τ sea más alto en las micelas inversas que en benceno puro ($\tau = 0,20$ ns),²²³ refleja también la interacción específica existente entre HC y BHDC, la cual fue explicada anteriormente. Por lo tanto, nuestros resultados confirman que HC se encuentra en la interfaz de las micelas inversas de BHDC y no en el benceno.

4.1.1.2 Estudio del corrimiento del máximo de emisión de HC al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción (REES).

La Figura 36 muestra los valores de REES de HC en micelas inversas de benceno/BHDC a $W_0 = 0$ a diferentes concentraciones de surfactante, calculados de acuerdo a: $\Delta\lambda_{em} = ((\lambda_{em}(exc\ 510nm)) - (\lambda_{em}(exc\ 470nm)))$. Se puede observar que, al aumentar la concentración de BHDC, la magnitud del REES aumenta alrededor de 7 nm en

comparación con el valor cero de REES para benceno puro, confirmando también que HC se halla en la interfaz de las micelas inversas de benceno/BHDC que es un entorno restringido en movimiento.

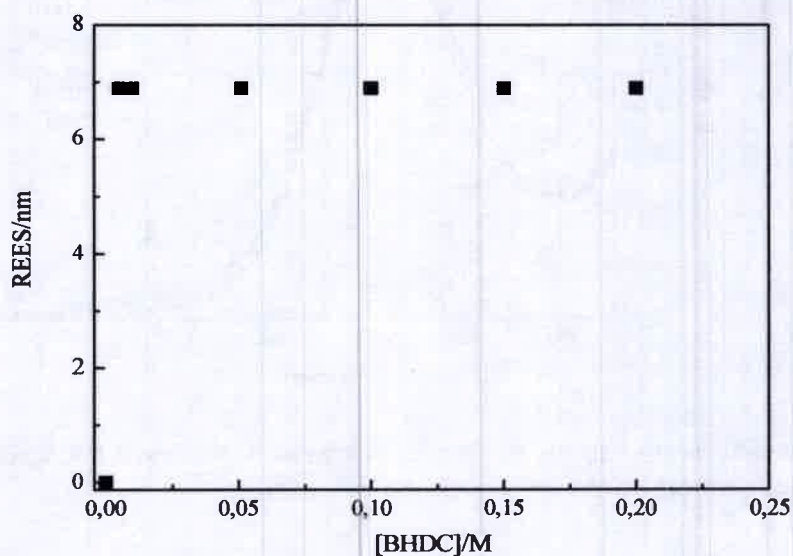


Figura 36. Valores del REES de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando [BHDC]. $W_0 = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M.

4.I.2 Estudio de HC en Micelas Inversas de Benceno/BHDC/Agua. $W_0 = 10$

De forma similar al estudio realizado en micelas inversas de benceno/BHDC en ausencia de agua ($W_0 = 0$), se realizaron los estudios espectroscópicos de absorción y emisión, a la misma concentración de molécula prueba ($[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M), pero a $W_0 = 10$ es decir en presencia de agua; por lo que en este caso se debe tener en cuenta, que el sistema no sólo es polar sino que también, la presencia de agua aporta electrones al medio.

4.I.2.1 Variación de la concentración de BHDC

En las Figuras 37 y 38 se muestran los espectros de absorción y emisión de HC a $W_0 = 10$, respectivamente.

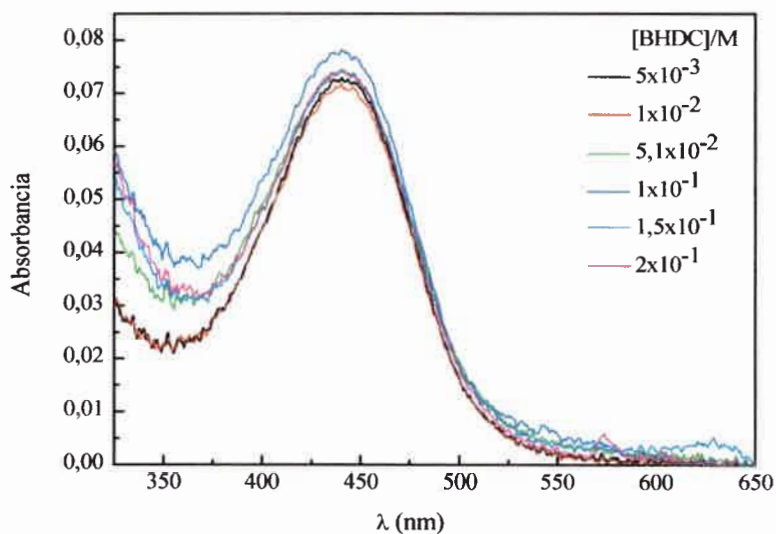


Figura 37. Espectros de absorción de HC en micelas inversas de benceno/BHDC/agua variando [BHDC], a $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M.

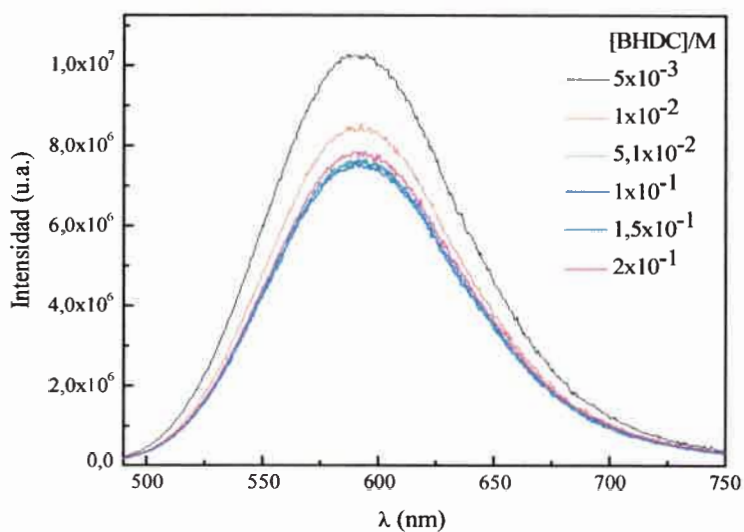


Figura 38. Espectros de Emisión de HC en micelas inversas de benceno/BHDC/agua variando [BHDC], a $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M. $\lambda_{exc} = 470$ nm.

Los espectros de emisión (Figura 38), muestran como la intensidad de fluorescencia de HC disminuye con el aumento de la concentración de surfactante, por lo que al parecer el agua se encuentra inhibiendo la emisión de la molécula prueba.

Por otro lado, la Figura 39 muestra los corrimientos de los máximos de absorción y emisión al variar la [BHDC].

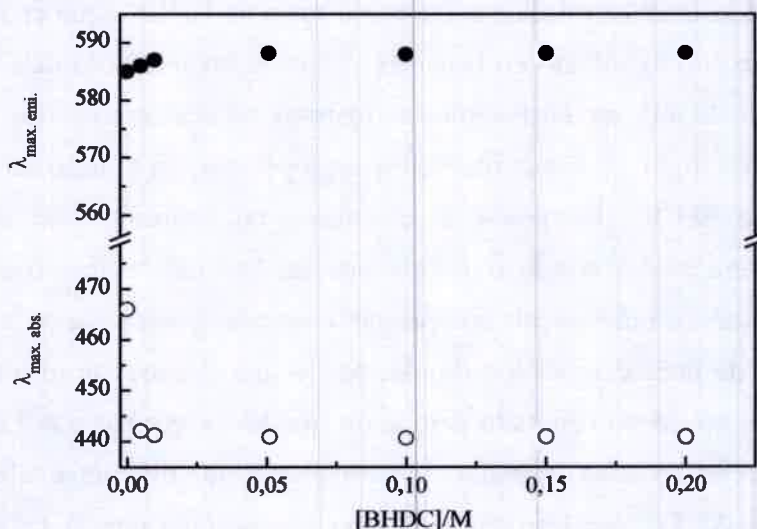


Figura 39. Corrimientos máximos de absorción (○) y de emisión (●) de HC en micelas inversas de benceno/BHDC/agua variando [BHDC]. $W_0 = 10$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M. $\lambda_{\text{exc.}} = 470$ nm.

Si bien la Figura 39 muestra que los corrimientos de HC en micelas inversas de BHDC experimentan una tendencia similar que en ausencia de agua ($W_0 = 0$), por absorción y por emisión, las magnitudes de los mismos son bastante diferentes. Los máximos de absorción de HC se corren aproximadamente unos 25 nm en comparación con el valor en benceno puro (más que el valor encontrado a $W_0 = 0$); mientras que los máximos de emisión de HC se corren alrededor de 2 nm (similar a $W_0 = 0$), aún encontrándose en un entorno con posibilidad de dar electrones como es aquel dado por la presencia de agua. Así como se observó para $W_0 = 0$ (Figura 35), el estado excitado de HC es casi insensible a los cambios en las propiedades del microentorno mientras que su estado

fundamental sensa el aumento en la micropolaridad de la interfaz de las micelas inversas de BHDC al aumentar el contenido acuoso. De manera similar a los resultados encontrados para $W_0 = 0$, si bien el agua tiene la capacidad dadora de electrones, parece ser que la carga positiva en el estado fundamental no puede ser desplazada desde el nitrógeno del grupo piridinio hacia el nitrógeno del grupo anilinio, luego de excitarse. Los corrimientos de absorción de HC muestran un aumento en la micropolaridad del entorno y que la capacidad de dar electrones de la interfaz micelar del sistema benceno/BHDC/agua es prácticamente nula en comparación con lo hallado en benceno. Además, los máximos de absorbancia se posicionan alrededor de 441 nm en las micelas inversas catiónicas mientras que, en agua neta se encuentran a 450 nm.²³² Estos resultados sugieren que, en el agua atrapada por las micelas inversas de BHDC, los pares de electrones no enlazantes no se encuentran disponibles para interactuar con la molécula prueba. Los electrones no enlazantes del átomo de oxígeno están completamente comprometidos en la solvatación de la cabeza polar del BHDC a través de interacciones ion-dipolo, por lo que el agua encapsulada pierde su nucleofilicidad. Este novedoso resultado demuestra que las propiedades del agua atrapada en el interior de micelas inversas de BHDC son completamente diferentes a las halladas en micelas inversas de AOT,²²³ en las cuales el agua interactúa con la cabeza polar del surfactante a través de interacciones puente de hidrógeno, y los pares de electrones no enlazantes del oxígeno se encuentran disponibles haciendo a la molécula de agua más nucleofílica.²⁷⁴

De la misma manera que antes, se determinaron los tiempos de vida de fluorescencia de HC en el sistema benceno/BHDC/agua para $W_0 = 10$. Los valores en los tiempos de vida de fluorescencia que se muestran en la Tabla 6 confirman que HC sensa la presencia de agua, porque los valores de τ disminuyen debido al proceso de inhibición del agua.²⁷⁵ Resultados similares, en cuanto a la inhibición de la fluorescencia, fueron observados para HC en micelas inversas de benceno/AOT/agua.²²³

Tabla 6. Tiempos de Vida de Fluorescencia (τ , ns) de HC en micelas inversas de Benceno/BHDC/Agua con $[\text{BHDC}] = 0,01 \text{ M}$ a $W_0 = 10$. $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

SISTEMA	λ_{emi}	τ/ns	χ^2
Benceno/BHDC/Agua	585	$0,32 \pm 0,05$	1,30
	670	$0,40 \pm 0,02$	1,53

4.I.2.1.2 Estudio del corrimiento del máximo de emisión de HC al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción (REES)

La Figura 40 muestra los valores de REES para HC en micelas inversas de BHDC, a diferentes concentraciones de surfactante y a $W_0 = 10$. Como puede observarse los valores de REES son muchos más bajos que aquellos obtenidos en ausencia de agua (Figura 36), esto estaría indicando que HC se encuentra localizada en una interfaz más fluida cuando hay agua presente en las micelas inversas de benceno/BHDC/agua.^{202,225,223}

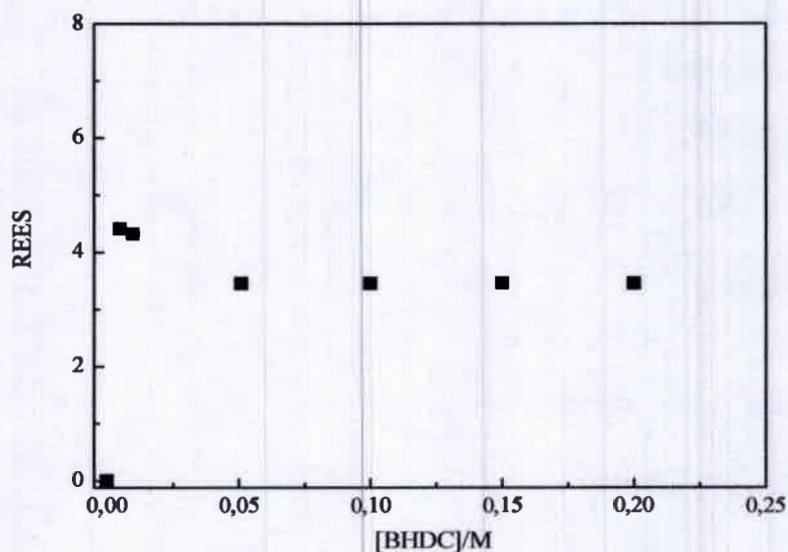


Figura 40. Valores del REES de HC en micelas inversas de benceno/BHDC variando $[\text{BHDC}]$. $W_0 = 10$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$, con $\Delta\lambda_{\text{em}} = (\lambda_{\text{em}}(\text{exc } 510\text{nm}) - (\lambda_{\text{em}}(\text{exc } 470\text{nm})))$.

4. II. Efecto del Cambio de Surfactante en la Formación de Micelas Inversas Acuósas y No Acuósas: Caracterización de los Sistemas Formados.

El presente capítulo se divide en dos partes: La primera parte incluye los resultados de los estudios realizados en micelas inversas acuósas de benceno/NaDEHP y benceno/AOT usando la betaína QB y la molécula PRODAN, como sondas ópticas de absorción y emisión, respectivamente. Mientras que en la segunda parte del capítulo se presentan los resultados de los estudios realizados en micelas inversas no acuósas formadas por el surfactante aniónico NaDEHP en n-heptano, encapsulando como solventes polares sustitutos del agua, Etilenglicol (EG) y Dimetilformamida (DMF) y utilizando QB como molécula prueba. Cabe destacar que los estudios de micelas inversas no acuósas fueron investigados inicialmente utilizando como solvente externo benceno, pero dado que no fue posible su formación en dicho solvente orgánico, es que se procedió a utilizar n-heptano para la formación de éstos sistemas micelares.

4.II.1 QB en micelas inversas de Benceno/NaDEHP y Benceno/AOT

En esta sección se presentan los resultados de los estudios realizados en micelas inversas formadas por NaDEHP y por AOT a distintos valores de W_0 , utilizando como solvente externo no polar benceno y como sonda óptica la betaína QB.

4.II.1.A Variación de la concentración de surfactante a W_0 constante

Con el fin de investigar dónde se ubica la molécula prueba y a qué concentración de surfactante comienza a formarse el sistema micelar, se procedió a investigar el efecto que produce la variación de la concentración de surfactante sobre el espectro de QB, manteniendo constante el parámetro W_0 y la concentración de la molécula prueba. Para ello se realizaron estudios espectroscópicos a una concentración fija de $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y variando la $[Surfactante]$ a bajo contenido acuoso, $W_0 = 1$, y en presencia de mayor cantidad de agua, $W_0 = 10$. Cabe destacar que debido a la imposibilidad de disolver NaDEHP en ausencia de agua, se debió añadir la cantidad correspondiente a $W_0 = 1$ que fue

la mínima cantidad de agua necesaria para obtener una solución homogénea de dicho surfactante.

4.II.1.A.1 Estudios a $W_0 = 1$

Las Figuras 41 y 42 muestran los espectros de absorción de la betaína QB, en los sistemas benceno/NaDEHP y benceno/AOT respectivamente, a bajo contenido acuoso. Se observa como las bandas de absorción B_1 y B_2 experimentan un corrimiento hipsocrómico al aumentar tanto la [NaDEHP] como la [AOT], lo que refleja un aumento en la polaridad del microentorno donde se localiza QB. En ambos espectros es posible observar la presencia de puntos isobéuticos que están indicando un equilibrio de QB entre dos microentornos diferentes. En el sistema benceno/NaDEHP el mismo se observa a $\lambda = 555$ nm mientras que en el sistema benceno/AOT, se encuentra a $\lambda = 536$ nm.

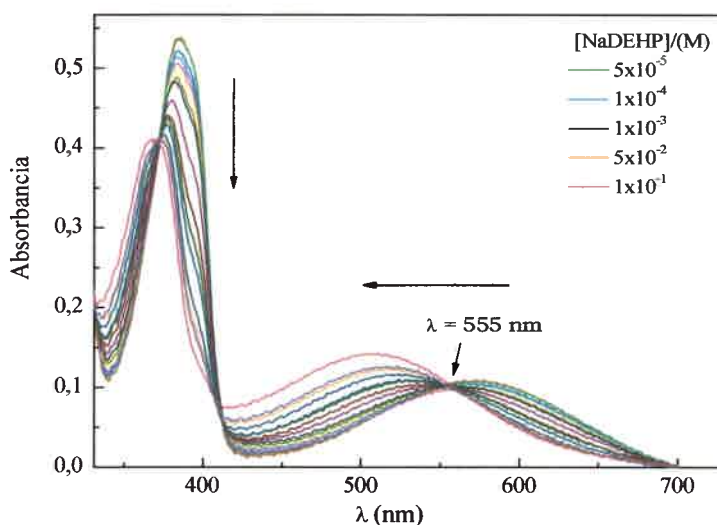


Figura 41. Espectros de absorción de QB en micelas inversas de benceno/NaDEHP/agua variando la [NaDEHP]. $W_0 = 1$. [QB] = 2×10^{-4} M.

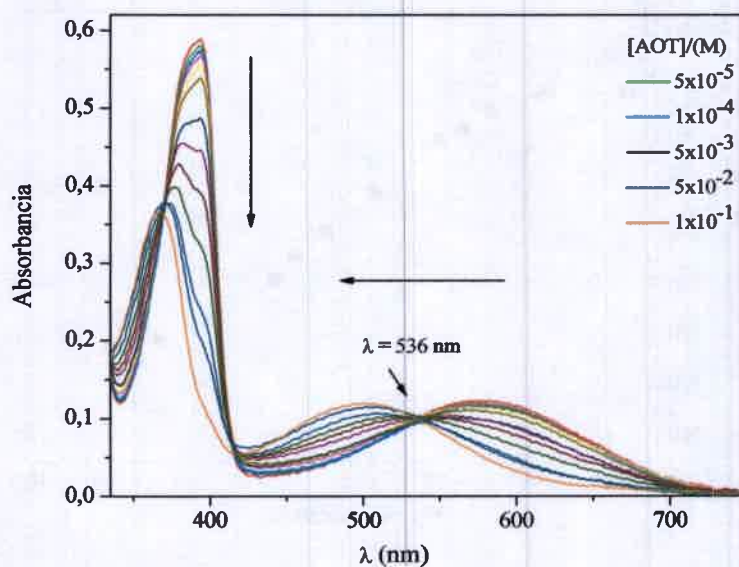


Figura 42. Espectros de absorción de QB en micelas inversas de benceno/AOT/agua variando la [AOT] a $W_0 = 1$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.

En la Figura 43, se grafica la variación de λ_{\max} de la banda B_1 con el logaritmo de la [Surfactante]. De este gráfico se puede estimar el valor de la CMC, el cual corresponde al punto de inflexión de la curva de la Figura 43. El valor encontrado para micelas inversas formadas por NaDEHP es de $\sim 7 \times 10^{-3}$ M, el cual es similar a valores hallados en bibliografía usando diferentes técnicas.^{106,107,276} Por otro lado, para micelas inversas formadas por AOT, se obtuvo un valor de CMC menor ($\sim 3 \times 10^{-4}$ M). Esto indica que el proceso de agregación del surfactante es favorecido cuando se utiliza AOT, es decir las micelas inversas de AOT se forman con mayor facilidad que las micelas inversas de NaDEHP.

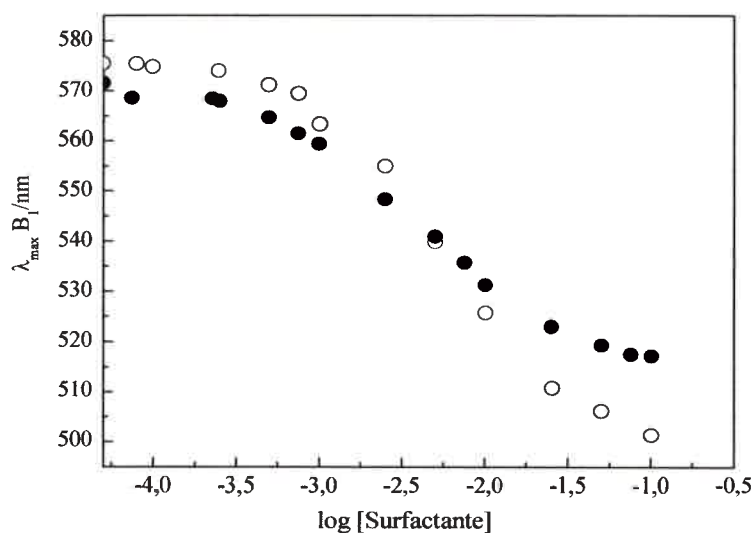


Figura 43. Variación de $\lambda_{\max} B_1$ con el log [Surfactante] en los sistemas benceno/NaDEHP (●) y benceno/AOT (○). $W_0 = 1$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.

En la Tabla 7 se muestran los resultados de $\lambda_{\max} B_1$ y de la relación $AbsB_2/AbsB_1$ hallados para los sistemas benceno/NaDEHP/agua, benceno/AOT/agua y a modo comparativo, los valores correspondientes al agua pura obtenidos de bibliografía.^{51,91}

Tabla 7. Valores de λ_{\max} de la banda B_1 , relación $AbsB_2/AbsB_1$ y CMC para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua a $W_0 = 1$, con una $[Surfactante] = 0,1$ M y $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.

SISTEMA	$W_0 = 1$		
	$\lambda_{\max} B_1$ /nm	$AbsB_2/AbsB_1$	CMC/M
Benceno/NaDEHP	517	3,30	7×10^{-3}
Benceno/AOT	497	2,84	3×10^{-4}
Agua	441 ^a	1,1 ^a	

^a Valores obtenidos de referencia 91.

Tal como se mencionó en la sección 2.8.2, un aumento de la polaridad del medio produce un corrimiento hipsocrómico de la banda B_1 ,⁹¹ hecho que coincide con lo que se observa en la Figura 42. Sin embargo, si bien el comportamiento para ambos sistemas estudiados es similar (ambos se corren a menores λ), es posible notar de la Tabla 7, que el valor de $\lambda_{\max}B_1$ para el sistema benceno/AOT es menor que el correspondiente al sistema benceno/NaDEHP, por lo que la polaridad de la interfaz micelar existente en micelas inversas de AOT es mayor que en aquellas formadas por NaDEHP. La baja polaridad de la interfaz benceno/NaDEHP, sensada por QB, podría atribuirse a la penetración de benceno, tal como fue previamente descrito por Faure y colaboradores a partir de experimentos de H^1NMR .²⁷⁷

Se calculó además, a través de la relación lineal encontrada por Ueda y Schelly,^{51,91,114} (Ecuación 18), el parámetro de polaridad $E_{T(30)}$ ^{10,245}, obteniéndose un valor de 48,26 Kcal/mol para el sistema benceno/AOT que es, tal como se esperaba, mayor al valor hallado para el sistema benceno/NaDEHP, $E_{T(30)} = 45,23$ Kcal/mol; lo cual corrobora la mayor polaridad encontrada en micelas inversas formadas por AOT.

Por otra parte, si comparamos los valores de relación de $AbsB_2/AbsB_1$ (Tabla 7), para ambos sistemas estudiados, podemos observar que el valor obtenido para el sistema benceno/AOT, es menor que el correspondiente al sistema benceno/NaDEHP. De acuerdo a lo que se conoce de bibliografía,⁹¹ este hecho nos estaría indicando que la interacción puente de hidrógeno entre el agua encapsulada y la cabeza polar del AOT es más fuerte que la interacción correspondiente entre el agua y la cabeza polar del NaDEHP. Al parecer, la penetración de benceno en la interfaz micelar de NaDEHP no sólo estaría fluidizando la interfaz micelar del sistema benceno/NaDEHP/agua, sino que también haría que la interacción interfacial agua-fosfato resulte más débil que la correspondiente agua-sulfonato en la interfaz micelar de AOT.

Finalmente, teniendo en cuenta los cambios observados en los espectros de absorción de QB al variar la concentración de surfactante (Figuras 41 y 42), se procedió a determinar el valor del reparto que presenta QB entre el solvente orgánico y la interfaz

micelar. Dicho equilibrio, definido a través de una constante de partición (K_p), se cuantificó para ambos sistemas siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.1.1.

Las Figuras 44 y 45 muestran la variación de $(A_T^\lambda)/[QB]$ con la $[NaDEHP]$ para el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua y el sistema benceno/ AOT /agua respectivamente. De esta manera, a partir del correspondiente ajuste no lineal de ambas figuras, fue posible calcular las constantes de reparto de cada sistema estudiado.

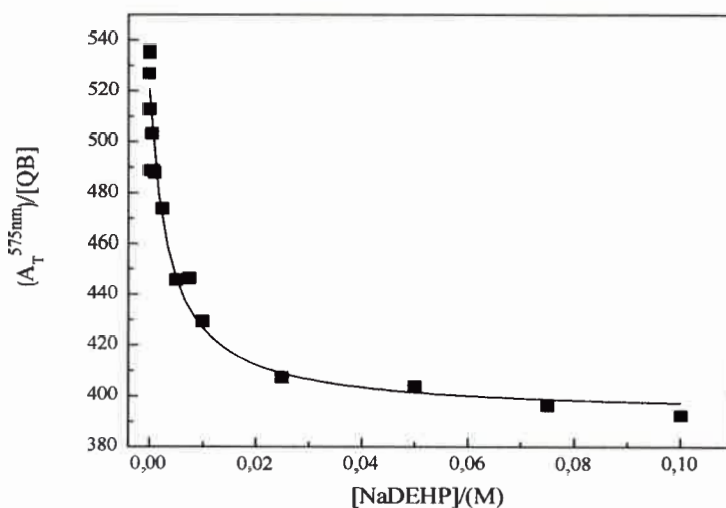


Figura 44. Representación de $A_T^\lambda/[QB]$ vs. $[NaDEHP]$ para el sistema benceno/ $NaDEHP$ /agua. $W_0 = 1$, con $\lambda_{max} = 575$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 29.

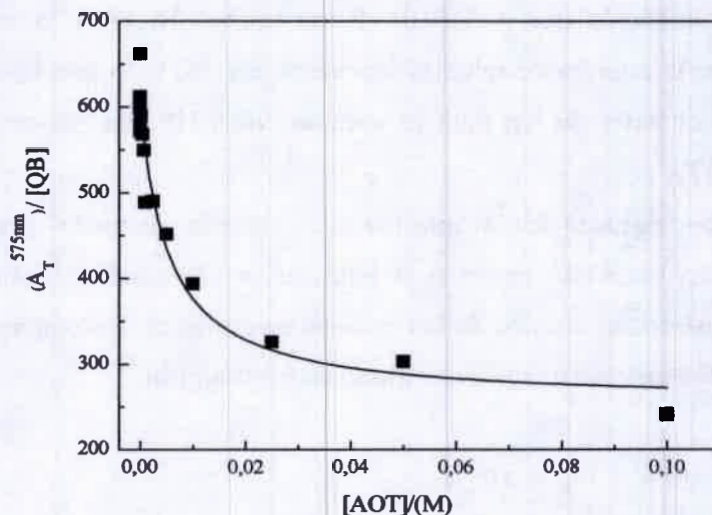


Figura 45. Representación de $A_T^{\lambda} / [\text{QB}]$ vs. $[\text{AOT}]$ para el sistema benceno/AOT/agua. $W_0 = 1$, con $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 29.

En la Tabla 8 se muestran los valores de las constantes de partición de QB halladas para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua.

Tabla 8. Constantes de partición de QB en los sistemas micelares benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua a $T = 25^\circ\text{C}$ y $W_0 = 1$.

SISTEMA	K_p / M^{-1}
Benceno/NaDEHP/agua	275 ± 14
Benceno/AOT/agua	184 ± 9

Si comparamos los valores de K_p para QB en ambos sistemas micelares, que se muestran en la Tabla 8, es posible observar: i) el efecto de la penetración de benceno en la interfaz de NaDEHP, ii) la débil interacción del agua con el fosfato, cabeza polar del

NaDEHP y, iii) la fuerte interacción de las moléculas de agua entre sí, presentes en el sistema micelar formado por NaDEHP. Estos hechos hacen a la interfaz de NaDEHP menos rígida que la interfaz de micelas formadas por AOT, lo que favorece la partición de QB, de ahí que el valor de K_p para el sistema NaDEHP sea mayor que para el sistema formado por AOT.

La menor rigidez de la interfaz del sistema formado por NaDEHP, estaría probablemente favoreciendo también la interacción entre los agregados entre sí, con un consecuente aumento del tamaño de los mismos en comparación con aquellos formados por AOT, tal como fue anteriormente encontrado en bibliografía.^{106,107}

4.II.1.A.2 Estudios a $W_0 = 10$

La Figura 46 muestra los espectros de absorción de QB para el sistema benceno/NaDEHP/agua, a mayor contenido acuoso. Como se puede observar, a este valor de W_0 , los corrimientos espectrales resultan más notorios que a bajo contenido acuoso y no es posible observar la presencia de un punto isobéptico.

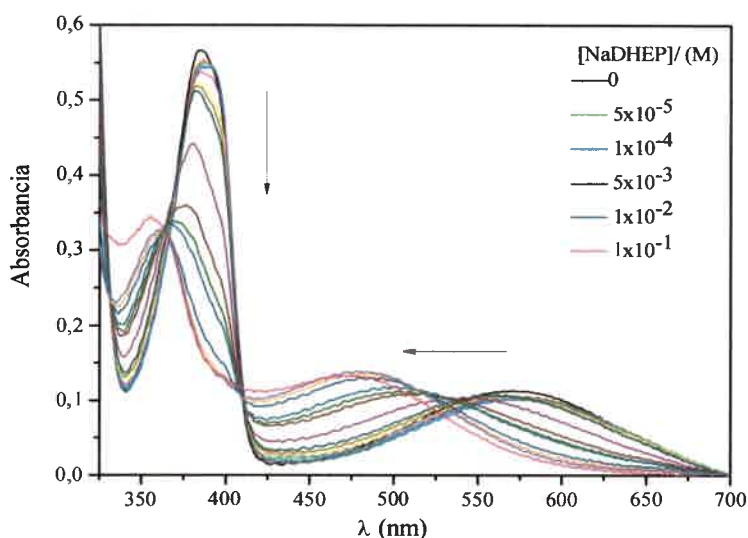


Figura 46. Espectros de absorción de QB en micelas inversas de Benceno/NaDEHP variando $[NaDEHP]$ a $W_0 = 10$. $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.

Se observa, además, que los máximos de absorción de las bandas B_1 y B_2 , se corren hipsocrómicamente, al pasar de $W_0 = 1$ a $W_0 = 10$, lo que estaría indicando que QB está sensando un aumento de la polaridad de su microentorno. Estos resultados, que también se ven reflejados en el comportamiento que muestra la Figura 47, sugieren una mayor polaridad de la interfaz micelar del sistema benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 10$ comparado con $W_0 = 1$.

Se determinó, por otra parte, el valor de la CMC a partir de los datos mostrados en la Figura 47; el valor encontrado de $CMC \sim 3 \times 10^{-3} M$ a este W_0 , indica que la micela se forma más fácilmente en presencia de grandes cantidades de agua, tal como fue previamente demostrado para AOT.¹¹⁴ En ambos sistemas micelares la presencia de agua favorece la formación de micelas inversas con la consecuente disminución en los valores de CMC.

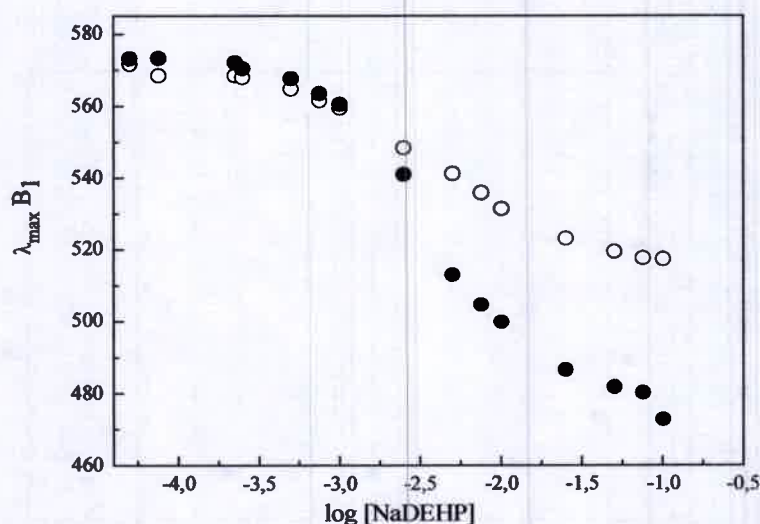


Figura 47. Variación de $\lambda_{max} B_1$ con el log [NaDEHP] en el sistema Benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 1$ (○) y $W_0 = 10$ (●). [QB] = $2 \times 10^{-4} M$.

Por otra parte, la Figura 48, muestra que la disminución de la variación de la relación de absorbancias de las bandas B_1 y B_2 con la [NaDEHP] a $W_0 = 10$ es mayor que a

$W_0 = 1$. Dado que esta relación de absorbancias disminuye al aumentar la capacidad dadora de puente de hidrógeno del solvente,⁹¹ la Figura 48 indica que a $W_0 = 10$ aumenta más rápidamente la capacidad dadora de puente de hidrógeno del medio, de manera similar a lo observado en el sistema formado por AOT.¹¹⁴ Asimismo, esto está de acuerdo con que existe un desplazamiento del equilibrio de reparto encontrado a $W_0 = 1$, con pérdida del punto isobéptico, debido posiblemente, a que la interacción de puente hidrógeno de QB con el agua de la micela anclaría a QB en la interfaz micelar. Este hecho, también fue corroborado a partir del cálculo del parámetro de polaridad $E_{T(30)}$. Los valores de $E_{T(30)} = 55,18$ kcal/mol para el sistema formado por AOT y $E_{T(30)} = 54,06$ kcal/mol para el sistema formado por NaDEHP, son menores que el valor correspondiente al agua pura ($E_{T(30)} = 61,72$ kcal/mol)⁹¹, lo que indica que el microentorno sentido por QB, no corresponde al corazón acuoso, sino a la interfaz micelar tal como se concluyó anteriormente.

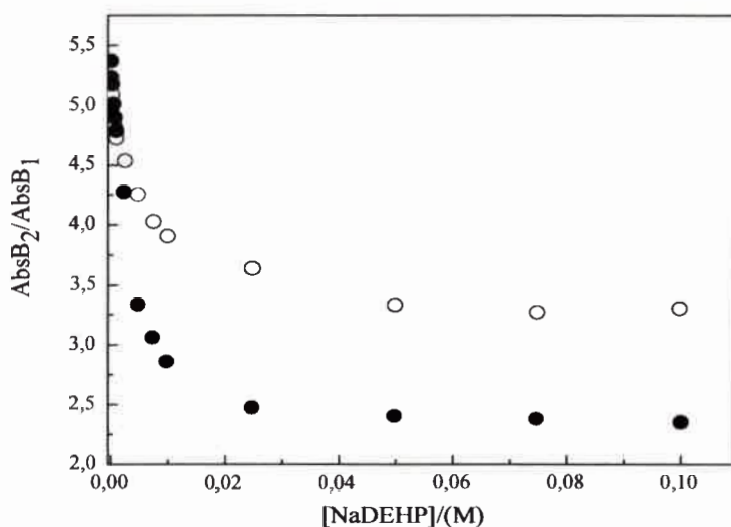


Figura 48. Variación de la relación de absorbancias de B_1 y B_2 con la $[NaDEHP]$ en el sistema Benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 1$ (\circ) y $W_0 = 10$ (\bullet). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.

Ahora bien, a modo comparativo, en la Tabla 9 se muestran los resultados hallados para cada sistema estudiado y a cada W_0 investigado. De la misma y de acuerdo a todo lo analizado anteriormente es posible concluir que QB no solo sensa un microentorno menos polar para la interfaz micelar del sistema formado por NaDEHP sino también menos dador de puente de hidrógeno, en comparación con el sistema benceno/AOT, hecho que fue explicado debido a la penetración del benceno en el sistema benceno/NaDEHP, el cual fluidiza dicha interfaz micelar. Por consiguiente QB detecta, además, diferencias en la microviscosidad en ambos sistemas investigados.

Por otro lado y en lo que respecta al confinamiento del agua en estos sistemas, es posible concluir que el agua encapsulada dentro de las micelas inversas formadas por NaDEHP, posee una menor interacción puente de hidrógeno con el fosfato, es decir que las moléculas de agua se encuentran más asociadas entre sí que con la cabeza polar del surfactante. Este resultado es muy diferente a lo hallado en las micelas inversas formadas por AOT, en donde el confinamiento provoca que el agua interfacial (especialmente a valores bajos de W_0), se encuentre menos asociada entre sí que el agua neta, debido a la fuerte interacción agua-AOT.^{48,64,278}

Tabla 9. Valores de λ_{\max} de la banda B_1 y relación $AbsB_2/AbsB_1$ para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua a $W_0 = 1$ y 10 a $[Surfactante] = 0,1$ M y $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M.

SISTEMA	$W_0 = 1$		$W_0 = 10$	
	$\lambda_{\max} B_1/nm$	$AbsB_2/AbsB_1$	$\lambda_{\max} B_1/nm$	$AbsB_2/AbsB_1$
Benceno/NaDEHP	517	3,30	474	2,36
Benceno/AOT^a	497	2,84	465	2,00

a. Datos obtenidos de referencia 240 y comprobados experimentalmente en esta tesis.

Con el fin de adquirir mayor información al respecto, se realizaron estudios de FT-IR a partir de los cuales se determinó la frecuencia de estiramiento O-H (ν_{OH}) del agua encapsulada, tanto en el sistema benceno/NaDEHP como en el sistema benceno/AOT y se comparó con el valor de ν_{OH} para el agua neta.

En la Figura 49 se muestra la variación de la frecuencia del estiramiento O-H del agua, con el aumento del contenido acuoso, para ambos sistemas micelares investigados. Es posible observar que a medida que aumenta el contenido acuoso, la ν_{OH} del agua se corre hacia menores frecuencias en el sistema formado por AOT y hacia mayores frecuencias en el sistema formado por NaDEHP, tendiendo en ambos sistemas a el valor de $\nu_{OH} = 3417 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al agua neta. Es posible notar, que en el sistema formado por NaDEHP la frecuencia de partida es mucho menor que la correspondiente al sistema formado por AOT. El valor obtenido a $W_0 = 1$ es de 3495 cm^{-1} para el sistema benceno/AOT y 3365 cm^{-1} para el sistema benceno/NaDEHP. Tendencias similares fueron hallados por Li y colaboradores^{84,109} para los sistemas n-heptano/AOT y n-heptano/NaDEHP.

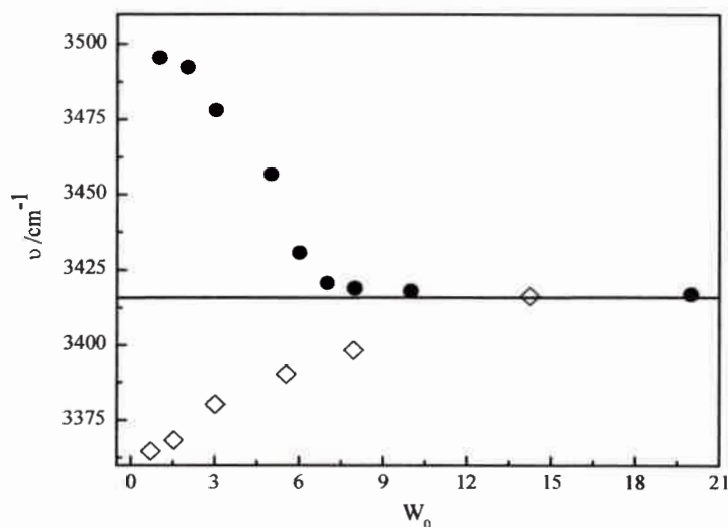
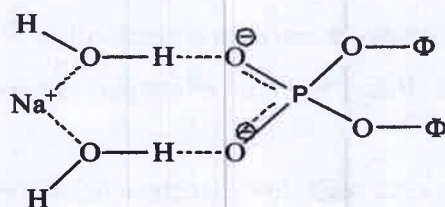


Figura 49. Variación de la frecuencia de estiramiento del O-H del agua, variando W_0 en el sistema benceno/NaDEHP/agua (\diamond), benceno/AOT/agua (\bullet) y agua neta (-). [Surfactante] = 0,01 M.

El hecho de que el valor de ν_{OH} sea mayor en las micelas inversas formadas por AOT que en el agua neta, confirma que la red de puente de hidrógeno presente en el agua pura es destruida al encapsularse en el sistema benceno/AOT, tal como ya es

conocido.^{48,52,91} Sin embargo, el valor de ν_{OH} en el sistema benceno/NaDEHP, resultó ser menor que el correspondiente al agua neta, lo que sugiere que con el confinamiento aumenta la interacción puente de hidrógeno de las moléculas de agua entre sí. Al parecer, la forma elipsoidal que tienen los agregados formados por NaDEHP, a bajos valores de W_0 ,^{106,107} es la causa de este interesante efecto.

En el Esquema 1 se muestra la posible estructura de coordinación de la cabeza polar del NaDEHP, interaccionando a través de puente de hidrógeno, con las moléculas de agua encapsuladas en el sistema benceno/NaDEHP.



Esquema 1. Estructura de coordinación de moléculas de NaDEHP, con el contraión Na^+ , unidas a través de puente hidrógeno con moléculas de agua. Donde Φ corresponde a la cadena hidrocarbonada del surfactante NaDEHP. Adaptado de referencia 84.

De esta manera se puede concluir que, a bajo contenido acuoso, la estructura del agua se encuentra menos “rota” o más “libre”, en el sistema formado por NaDEHP, que en el formado por AOT, tal cual lo hallado en los estudios con QB.

4.II.2 PRODAN en micelas inversas de Benceno/NaDEHP y Benceno/AOT

Al igual que en la sección anterior, se presentan los resultados de los estudios realizados a bajos y altos contenidos de agua, en micelas inversas formadas por NaDEHP y por AOT, utilizando como solvente externo no polar benceno, pero en este caso incorporando la molécula prueba PRODAN. Dado que, utilizando la sonda de absorción QB, se halló que la misma detecta diferencias de microviscosidad entre las interfaces de los sistemas investigados, es que resultó muy interesante incorporar una sonda óptica fluorescente como lo es PRODAN, la cual como se comentó en la sección 2.8.3, según el

sistema en donde se encuentre puede experimentar fluorescencia dual, por lo que permite hallar nuevas propiedades en la interfaz de estos sistemas y obtener, además, una visión más clara del comportamiento fotoquímico de PRODAN en dichos sistemas.

4.II.2.A Variación de la concentración de Surfactante a W_0 constante

Se procedió a investigar el efecto que ejerce la variación de la concentración de surfactante sobre la fotofísica de PRODAN. De esta manera se pretende conocer el efecto que ejercen las diferentes interfases sobre los posibles estados de emisión de PRODAN. Para ello se realizaron estudios espectroscópicos, de absorción y de emisión, en estado estacionario y resuelto en el tiempo, a una concentración fija de $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ y variando la $[\text{Surfactante}]$, a bajos y altos contenido acuosos, $W_0 = 1$ y $W_0 = 10$, respectivamente.

Cabe destacar que, en esta tesis, los espectros de absorción no se muestran ya que no proporcionan suficiente información, dado que los mismos, prácticamente no presentan ningún cambio.

4.II.2.A.1 Estudios a $W_0 = 1$

Las Figuras 50 y 51 muestran los espectros de emisión de la molécula PRODAN, a $W_0 = 1$ en los sistemas benceno/NaDEHP y benceno/AOT respectivamente. En ambos, puede observarse una disminución de la intensidad de fluorescencia de PRODAN y un ligero corrimiento hacia el rojo de las bandas de emisión con el aumento de la $[\text{Surfactante}]$. Esta última observación nos muestra que PRODAN sensa un aumento de la polaridad en el microentorno en que se encuentra, al aumentar la concentración de surfactante, tal como se conoce de bibliografía.^{116,262}

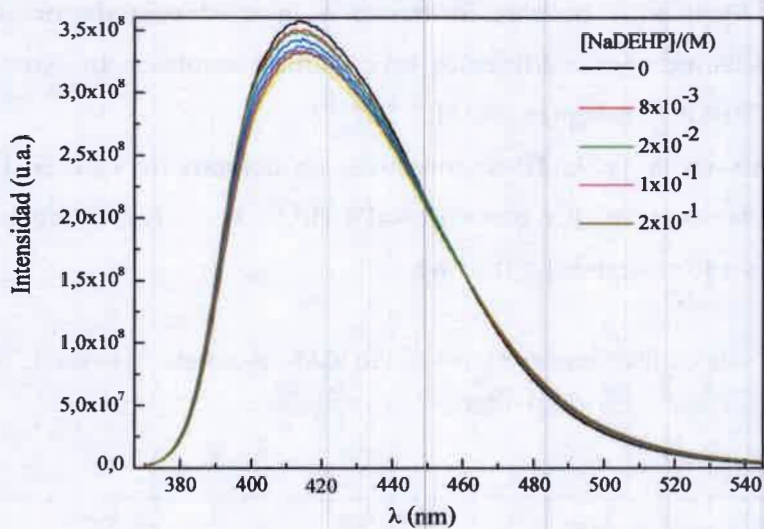


Figura 50. Espectros de emisión, (λ_{exc} : 350 nm), de PRODAN variando [NaDEHP] en el sistema benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 1$. [PRODAN] = 5×10^{-6} M.

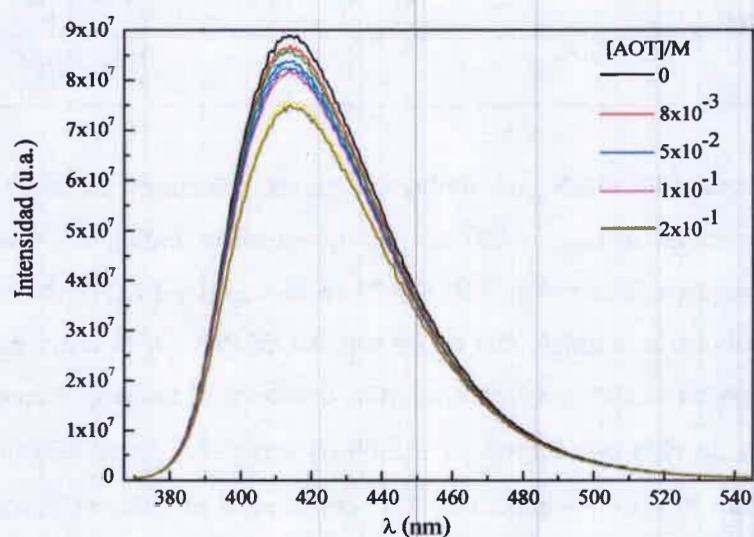


Figura 51. Espectros de emisión, (λ_{exc} : 350 nm), de PRODAN variando [AOT] en el sistema benceno/AOT/agua a $W_0 = 1$. [PRODAN] = 5×10^{-6} M.

Estos cambios observados en los espectros de emisión de PRODAN en ambos sistemas micelares estudiados podrían atribuirse a la existencia de un equilibrio de PRODAN entre dos microentornos diferentes; tal cual fue encontrado en sistemas micelares tales como benceno/BHDC y n-heptano/AOT.^{116,262}

Por otra parte, en la Tabla 10 se muestran los tiempos de vida de PRODAN en micelas inversas de benceno/AOT y benceno/NaDEHP, a $W_0 = 1$, a diferentes longitudes de onda de emisión y a $[\text{Surfactante}] = 0,01 \text{ M}$.

Tabla 10. Tiempos de vida de fluorescencia (τ , ns) de PRODAN en micelas inversas de benceno/AOT y benceno/NaDEHP a $W_0 = 1$. $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$. $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

SISTEMA	λ_{emi}	τ_1/ns	τ_2/ns	χ^2
Benceno/AOT	420	$2,69 \pm 0,04$	$1,90 \pm 0,06$	1,11
	500		$2,62 \pm 0,05$	1,14
Benceno/NaDEHP	420	$2,7 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	1,08
	500		$1,85 \pm 0,05$	1,07

Se observa que PRODAN, en ambos sistemas micelares estudiados, posee un decaimiento biexponencial a $\lambda_{\text{emi}} = 420 \text{ nm}$, lo que estaría indicando que son dos las especies que contribuyen a la emisión: PRODAN en benceno y PRODAN incorporado en la micela. Esto corroboraría la existencia de un reparto de PRODAN entre el benceno y la interfaz micelar, tanto en el sistema benceno/AOT como en el sistema benceno/NaDEHP. Además, los tiempos de vida más largos, $\tau_1 = 2,69 \text{ ns}$ y $\tau_1 = 2,7 \text{ ns}$, se asignan a la especie en benceno tanto para el sistema benceno/AOT como para el sistema benceno/NaDEHP (Tabla 9), debido a que PRODAN en este solvente tiene un tiempo de vida similar ($\tau = 2,38$)¹¹⁶, mientras que, los tiempos de vida más cortos, $\tau_2 = 1,90 \text{ ns}$ y $\tau_2 = 1,3 \text{ ns}$, son asignados a la molécula prueba localizada en la interfaz micelar. Por el contrario, a $\lambda_{\text{emi}} = 500 \text{ nm}$, tanto para el sistema formado por AOT, como para el sistema formado por

NaDEHP, no se observa la contribución de PRODAN en benceno ya que esta molécula no emite a esa longitud de onda en dicho solvente. Por lo tanto, el decaimiento es monoexponencial y sólo se detecta la componente (τ_2) en ambos sistemas.

Ahora bien, es preciso destacar que, en los sistemas organizados, conocer el número de especies que emiten es muy importante para interpretar correctamente las propiedades fluorescentes asociadas con cada especie y su correlación con la estructura y dinámica del sistema.²⁷⁹ Como se comentó anteriormente, en la sección 2.8.3, PRODAN puede emitir desde el estado LE, o desde el estado ICT, e inclusive de ambos estados al mismo tiempo, fenómeno conocido como fluorescencia dual.^{116,142} Una forma de descubrir si PRODAN emite desde un único estado (LE y/o ICT) o desde ambos estados al mismo tiempo consiste en analizar los decaimientos de fluorescencia de PRODAN y la aparición o no, de un factor preexponencial negativo en el ajuste de los datos experimentales. Obtener un factor preexponencial negativo, implica que ha ocurrido algún fenómeno en el estado excitado, indicando la formación de una nueva especie diferente a la especie directamente excitada; por lo que en estos casos, es posible observar fluorescencia dual. Por lo tanto, y continuando con el análisis de los tiempos de vida de PRODAN, en el correspondiente ajuste exponencial de los decaimientos, no se obtiene un factor preexponencial negativo, en ninguno de los sistemas estudiados, por lo que PRODAN, a bajo contenido acuoso, emite desde un único estado, el estado LE, en ambos sistemas micelares.

Por otro lado, puede observarse que los tiempos de vida (τ_2) son dependientes de la longitud de onda de emisión. Se sabe que los tiempos de vida de fluorescencia sirven como indicadores sensibles al microentorno local donde se encuentra el soluto, porque diferente solvatación alrededor de un dado fluoróforo, da diferencias en sus tiempos de vida de fluorescencia.^{202,225,275,221} En un medio de movimiento restringido, como son las micelas inversas o vesículas, el tiempo de vida es dependiente de la longitud de onda de excitación y emisión. Por lo que, de acuerdo a estos resultados, PRODAN se encuentra localizada en un medio de movimiento restringido, tal como lo son las interfaces de los sistemas micelares investigados. Además, se observa que, los tiempos de vida de fluorescencia de PRODAN en el sistema benceno/AOT son más dependientes de la longitud de onda de

emisión, que en el sistema benceno/NaDEHP, lo cual, probablemente, revela la mayor microviscosidad que tiene la interfaz de micelas de AOT en comparación con la interfaz de micelas formadas por NaDEHP.

Por último, teniendo en cuenta los cambios observados en los espectros de emisión de PRODAN para ambos sistemas investigados, y recordando que a través de los resultados obtenidos de los tiempos de vida se corroboró la existencia de un reparto de PRODAN entre el benceno y la interfaz micelar, se procedió a cuantificar la constante de partición (K_p) siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.1.2.

En las Figuras 52 y 53 se muestran las gráficas de I^λ vs [Surfactante], con el correspondiente ajuste no lineal (Ecuación 35), para los sistemas benceno/NaDEHP y benceno/AOT respectivamente, a $W_0 = 1$. De esta manera es posible calcular el valor de la constante de partición para ambos sistemas micelares.

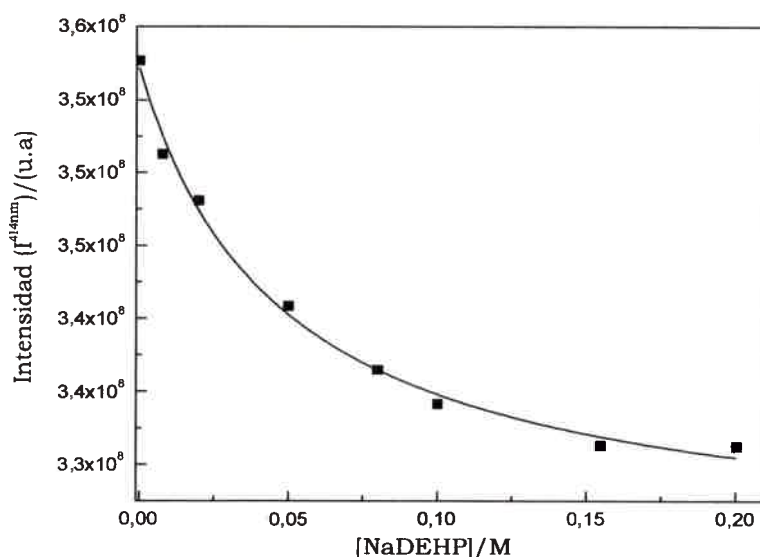


Figura 52. Representación de (I^{414nm}) vs. [NaDEHP] para el sistema benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 1$ con $\lambda_{exc} = 350$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35.

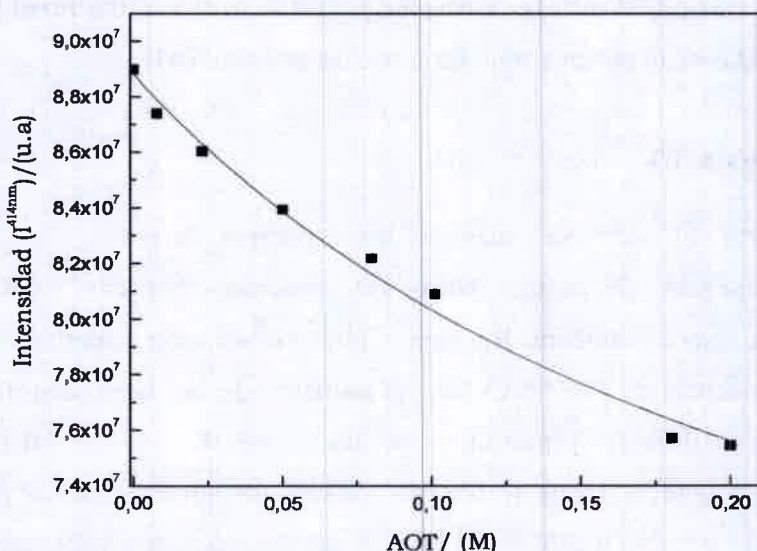


Figura 53. Representación de (I^{414nm}) vs. $[AOT]$ para el sistema benceno/AOT/agua a $W_0 = 1$ con $\lambda_{exc.} = 350$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35.

En la Tabla 11 se detallan los valores de K_p hallados para ambos sistemas micelares estudiados.

Tabla 11. Valores de las constantes de partición (K_p) de PRODAN en el sistema benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua, a $W_0 = 1$.

SISTEMA	K_p/M^{-1}
Benceno/NaDEHP/agua	21 ± 3
Benceno/AOT/agua	4 ± 1

Si comparamos los valores de K_p obtenidos en ambos sistemas micelares (Tabla 11), podemos observar que, en el sistema formado por benceno/NaDEHP la incorporación de PRODAN se encuentra mucho más favorecida, con constante K_p mucho mayor, que en el caso de micelas inversas formadas por AOT. Por lo tanto, tal como fue hallado

anteriormente para QB, el proceso de partición que experimenta PRODAN, también estaría revelando que la interfaz de las micelas formadas por AOT es más estructurada y rígida que la interfaz correspondiente al sistema micelar formado por NaDEHP.

4.II.2.A.2 Estudios a $W_0 = 10$

En las Figuras 54 y 55 se muestran los espectros de emisión de la molécula PRODAN, en presencia de agua, para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/ agua respectivamente. En ambos puede observarse una disminución de la intensidad de fluorescencia de PRODAN con el aumento de la [Surfactante]. También es posible observar un corrimiento batocrómico de las bandas de emisión del PRODAN en ambos sistemas investigados. Estos resultados indican un aumento de la polaridad del microentorno sentido por PRODAN.^{116,262} Dichos corrimientos, son más notorios que los correspondientes a $W_0 = 1$, mostrando cómo PRODAN sensa la presencia del agua encapsulada.

Los cambios observados en los espectros de emisión de PRODAN en ambos sistemas micelares estudiados y la presencia de un punto isoemisivo a $\lambda \sim 464$ nm, en el sistema benceno/AOT (Figura 55), permiten considerar que PRODAN se encuentra emitiendo desde dos microentornos diferentes: el solvente orgánico y la interfaz micelar, tal como se observó para $W_0 = 1$.

Por otra parte, en la Figura 55 es posible observar que, en las micelas inversas formadas por AOT, una nueva banda de emisión emerge a $\lambda \sim 520$ nm.

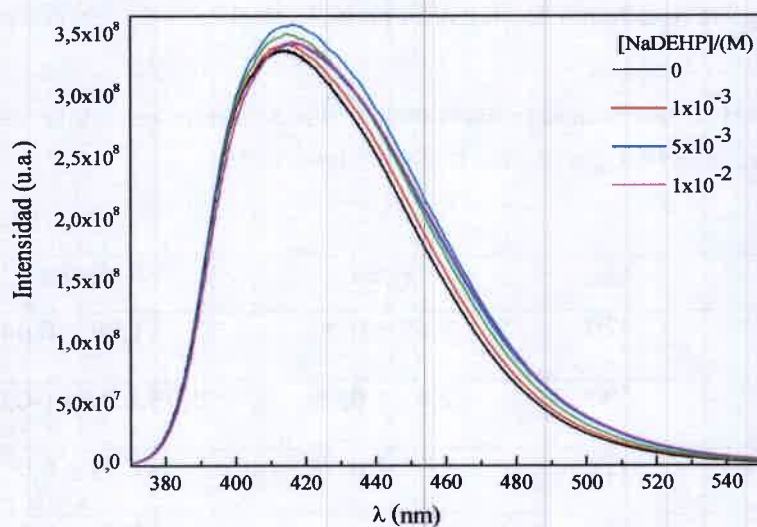


Figura 54. Espectros de emisión, (λ_{exc} : 350 nm), de PRODAN variando [NaDEHP] en el sistema benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 10$. [PRODAN] = 5×10^{-6} M.

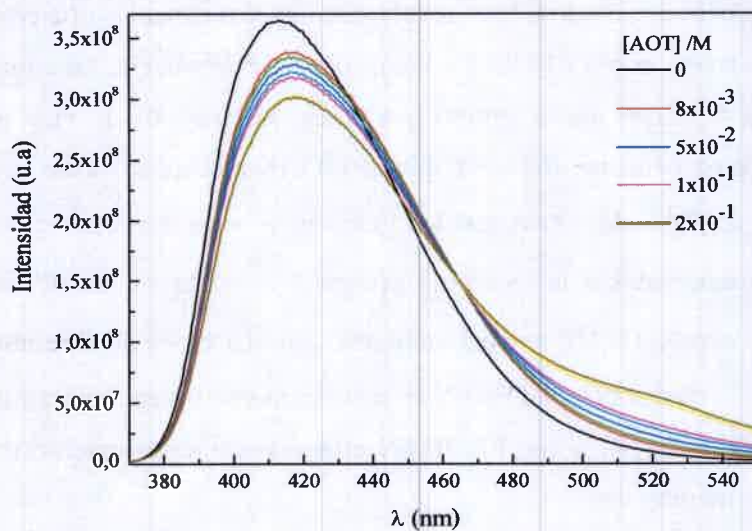


Figura 55. Espectros de emisión, (λ_{exc} : 350 nm), de PRODAN variando [AOT] en el sistema benceno/AOT/agua a $W_0 = 10$. [PRODAN] = 5×10^{-6} M.

Del mismo modo que para bajos contenidos acuosos, se realizaron las medidas de los tiempos de vida y los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Tiempos de vida de fluorescencia (τ , ns) de PRODAN en micelas inversas de benceno/AOT/agua y benceno/NaDEHP /agua a $W_0 = 10$. $\lambda_{exc} = 350$ nm. $[PRODAN] = 5 \times 10^{-6}$ M.

SISTEMA	λ_{emi}	τ_1/ns	τ_2/ns	χ^2
Benceno/AOT	420	$2,68 \pm 0,06$	$1,09 \pm 0,04$	1,08
	500	$2,81 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,04 (-0,052)^a$	1,09
Benceno/NaDEHP	420	$2,56 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,09$	1,14
	500		$2,04 \pm 0,04$	1,14

^a El valor entre paréntesis corresponde al factor preexponencial negativo, obtenido del ajuste biexponencial de los decaimientos.

Se observa que PRODAN posee un decaimiento biexponencial a $\lambda_{emi} = 420$ nm, en ambos sistemas micelares estudiados. Esto revela que hay dos especies que contribuyen a la emisión: PRODAN en benceno y PRODAN incorporado en la micela, tal como fue hallado anteriormente en $W_0 = 1$. Del mismo modo que antes, los tiempos de vida más largos se asignaron a la especie en benceno, debido a que PRODAN en este solvente tiene un tiempo de vida similar ($\tau = 2,38$)¹¹⁶. Mientras que los tiempos de vida más cortos, $\tau_2 = 1,09$ ns y $\tau_2 = 1,94$ ns fueron asignados a la molécula prueba localizada en la interfaz micelar de benceno/AOT y benceno/NaDEHP respectivamente. Asimismo, es posible notar que τ_2 , en las micelas inversas formadas por NaDEHP, es prácticamente independiente de la longitud de onda de emisión, lo que refleja que PRODAN emite desde un microentorno más fluido, cuando aumenta el contenido acuoso.

En este mismo sistema, a $\lambda_{\text{emi}} = 500$ nm, el decaimiento que se observa es monoexponencial y el valor de τ_2 depende en menor medida de la longitud de onda de emisión, en comparación con el sistema a bajo contenido acuoso ($W_0 = 1$).

Por otra parte, en el sistema micelar benceno/AOT/agua, se observa una situación diferente a esta a λ_{emi} . A diferencia de lo hallado a $W_0 = 1$, los decaimientos de fluorescencia se ajustan perfectamente a una función biexponencial, sin embargo la componente del tiempo de vida de fluorescencia más corto (τ_2), tiene un factor preexponencial negativo. Una situación similar fue encontrada previamente para PRODAN en micelas inversas acuosas y no acuosas formadas por AOT en n-heptano.^{116,142}

Tal como se mencionó anteriormente, la aparición de un factor preexponencial negativo se observa cuando existe un proceso en el estado excitado que conduce a la formación y emisión de una nueva especie que no existía en el estado fundamental. Esto, permite explicar la fluorescencia dual de PRODAN observada en micelas inversas de AOT a $W_0 = 10$,^{116,202} ya que la misma se atribuye a la emisión desde dos estados diferentes: el estado localmente excitado (LE), con una banda de emisión alrededor de $\lambda_{\text{emi}} = 420$ nm y el estado, que no fue directamente excitado, de transferencia de carga intramolecular (ICT), con una banda de emisión en $\lambda_{\text{emi}} = 520$ nm.

En el caso de las micelas inversas formadas por NaDEHP, a ningún contenido acuoso se observa la aparición de un factor preexponencial negativo en los decaimientos de los tiempos de vida de fluorescencia de PRODAN; por lo que dicha molécula prueba no experimenta fluorescencia dual, es decir que PRODAN emite siempre desde un único estado, LE.

Se calcularon las constantes de partición, a $W_0 = 10$, para los sistemas estudiados, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.1.2. En las Figura 56 y 57 se muestran las gráficas de I^λ vs [Surfactante], con el correspondiente ajuste no lineal (Ecuación 35) que permite calcular el valor de la constante de partición para ambos sistemas micelares.

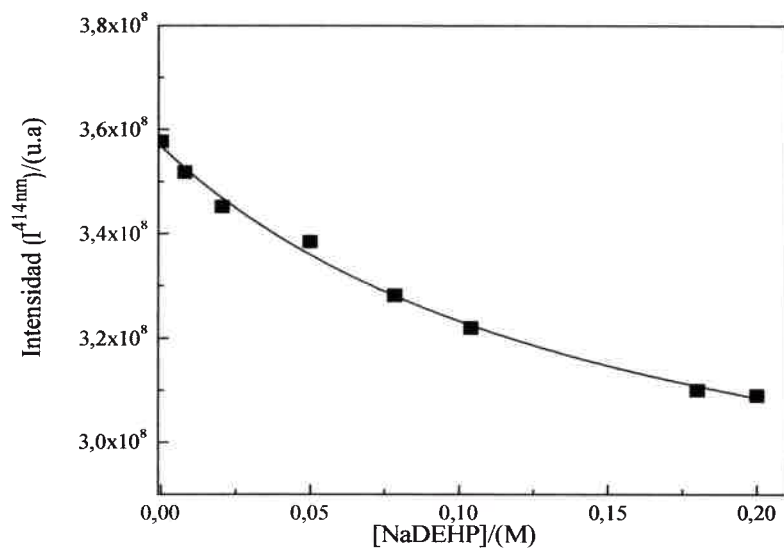


Figura 56. Representación de (I^{414nm}) vs. [NaDEHP] para el sistema benceno/NaDEHP/agua a $W_0 = 10$ con $\lambda_{exc} = 350$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35.

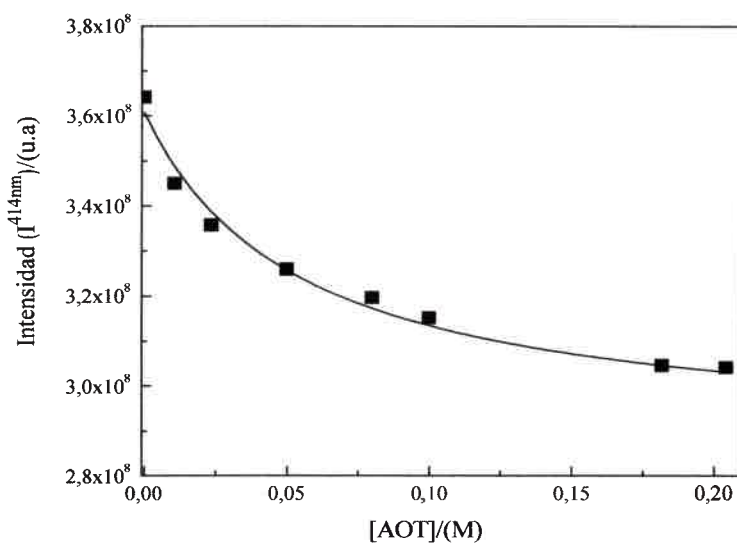


Figura 57. Representación de (I^{414nm}) vs. [AOT] para el sistema benceno/AOT/agua a $W_0 = 10$ con $\lambda_{exc} = 414$ nm. (-) Ajuste no lineal utilizando la Ecuación 35.

En la Tabla 13 se detallan los valores de K_p hallados a $W_0 = 10$, para ambos sistemas micelares estudiados y se incorporan los valores de K_p encontrados a $W_0 = 1$, con el fin de facilitar la comparación.

Tabla 13. Valores de las constantes de partición (K_p) de PRODAN en el sistema benceno/NaDEHP y benceno/AOT, a $W_0 = 1$ y $W_0 = 10$.

SISTEMA	W_0	$K_p / M^{-1} (b)$
Benceno/NaDEHP	1	21 ± 3
Benceno/NaDEHP	10	7 ± 3
Benceno/AOT	1	4 ± 1
Benceno/AOT	10	18 ± 3

De acuerdo con los resultados de las constantes de partición que se muestran en la Tabla 13, es posible observar que las K_p son dependientes de la cantidad de agua encapsulada dentro de ambas micelas inversas.

Al aumentar el contenido acuoso el valor de K_p disminuye en micelas inversas formadas por NaDEHP, esto muestra un menor grado de incorporación de PRODAN. Este hecho indica que PRODAN queda localizada en una zona menos polar de la micela. Al parecer, PRODAN se ubica en la interfaz micelar del lado del solvente orgánico (lejos del agua), tal como se sugirió previamente, a partir de los resultados hallados en los estudios de fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo, mostrados en la sección anterior. Por lo tanto, la menor interacción con las moléculas de agua que presenta la interfaz de micelas inversas formadas por NaDEHP en comparación con lo que ocurre en AOT, desfavorece una posible emisión dual de PRODAN. La débil interacción entre el agua encapsulada y la cabeza polar del surfactante NaDEHP y la penetración de benceno hacia la interfaz, hace que el sitio más propicio para que PRODAN resida sea la interfaz del lado del solvente orgánico. Además la solubilidad de PRODAN en agua es muy baja¹⁴² y la sonda molecular prefiere un microentorno no acuoso dentro de la micela inversa formada por NaDEHP.

Para el sistema benceno/AOT/agua, el valor de K_p aumenta considerablemente al aumentar el contenido acuoso, por lo que PRODAN está siendo incorporada dentro de este sistema micelar. Este hecho mostraría la existencia de una interacción del tipo puente de hidrógeno entre las moléculas de agua y la cabeza polar del AOT, la cual facilita la incorporación de la molécula prueba.

Si se comparan los valores de K_p (Tabla 13) encontrados a altos contenidos acuosos ($W_0 = 10$), para los sistemas benceno/NaDEHP/agua y benceno/AOT/agua, se observa que, esta constante es mucho mayor en micelas inversas formadas por AOT que la correspondiente al sistema formado por el surfactante NaDEHP. Esto sugiere que PRODAN, está siendo incorporada dentro del sistema benceno/AOT/agua, en un medio de mayor polaridad, que en el sistema benceno/NaDEHP/agua. Esta incorporación en una zona más polar favorece, cuando PRODAN se excita, la rápida conversión desde el estado LE al estado ICT. De esta manera PRODAN, en el sistema benceno/AOT/agua, está en un microentorno óptimo para que pueda ocurrir la emisión dual.

De esta manera se demuestra que la interacción agua – surfactante, juega un papel clave en la creación de un microentorno único, que PRODAN necesita para mostrar fluorescencia dual. Esto también permite deducir que la interfaz de las micelas inversas formadas por NaDEHP no es lo suficientemente rígida como para permitir que PRODAN, cuando se encuentre en dicha interfaz, experimente fluorescencia dual a cualquier contenido acuoso.

4.II.3 Micelas Inversas No Acuosas de NaDEHP

Dado que, tal como se mencionó oportunamente, no existe en bibliografía información sobre sistemas micelares no acuosos utilizando NaDEHP como surfactante, es que resultó muy interesante investigar la posible formación de los mismos. De esta manera, en esta segunda parte del capítulo, se presentan los resultados de los estudios realizados en micelas inversas no acuosas formadas por NaDEHP en n-heptano y la correspondiente comparación con los sistemas formados por AOT. Cabe destacar que en todos los estudios se realizó la variación del contenido de solvente polar sustituto del agua, con el fin de investigar de qué manera se comportan dichos solventes al ser encapsulados en estos

sistemas, cómo se estructuran y qué tipo de interacción poseen con la cabeza polar del surfactante.

Según la capacidad dadora de puente hidrógeno los solventes se pueden clasificar en: “*solventes dadores de puente hidrógeno*” (HBD), dentro de los cuales se eligió EG como solvente representativo, y en “*solventes no dadores de puente hidrógeno*” (nHBD), escogiendo en este caso a DMF como solvente representativo dentro de esta clasificación.

Se incluyen los estudios del tamaño y la forma de estos agregados a través de la técnica de DLS. Además, se destaca el efecto del solvente encapsulado sobre QB, molécula que nos permitió monitorear, a través de espectroscopia UV-Visible, las interacciones existentes entre el surfactante y el solvente polar encapsulado.

Por último, se muestra el estudio realizado mediante espectroscopia FT-IR de los sistemas investigados, siguiendo los cambios en las intensidades de la banda fosfato de la cabeza polar del surfactante NaDEHP, utilizado para formar los sistemas n-heptano/NaDEHP/EG y n-heptano/NaDEHP/DMF.

4.II.3.1 Determinación de los tamaños por DLS

La técnica no invasiva de DLS, permite determinar el tamaño de agregados micelares, así como también inferir sobre la forma de los sistemas formados. Además permite saber si los solventes polares que se incorporan en su interior están siendo encapsulados por la micela. Si efectivamente se encapsulan, el tamaño de las gotas debe aumentar a medida que aumenta el W_s , como ya se encuentra establecido para micelas inversas acuosas de AOT.^{27,48,52,64,122,123,125,144,151,280-282} Por otra parte, si los solventes no son encapsulados por la micela, el tamaño de las gotas debería ser insensible o disminuir con el agregado del solvente polar.¹⁵¹ Cabe destacar que esto sólo es válido para sistemas micelares esféricos. La tendencia lineal entre el tamaño de las gotas y el contenido de solvente orgánico demuestra que estos agregados formados consisten en gotas esféricas, discretas y no interactuantes.¹⁵¹ La desviación de la linealidad podría ser debida a varios factores: interacciones entre las gotas y/o otras formas micelares, entre otros.^{27,48,52,280,282}

A continuación se presentan los resultados de los estudios de DLS para los sistemas n-heptano/NaDEHP/EG y n-heptano/NaDEHP/DMF y para aquellos formados por AOT, a fines comparativos.

Las Figuras 58 y 59 muestran las variaciones de los diámetros hidrodinámicos con el contenido de EG y DMF respectivamente, para el sistema n-heptano/NaDEHP. Es posible observar que, para el sistema n-heptano/NaDEHP/EG, existe un aumento en el tamaño de las micelas con el aumento del contenido de solvente polar, demostrando de esta manera que EG está siendo efectivamente secuestrado por dicho sistema micelar. Además, la tendencia lineal en todo el rango de W_s estudiado, nos estaría indicando que, bajo estas condiciones, los agregados consisten en gotas discretas y no interactuantes.

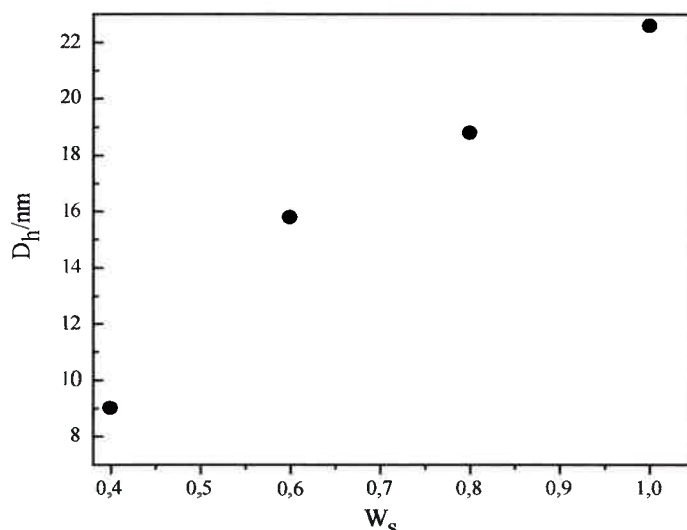


Figura 58. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_s para el sistema n-heptano/NaDEHP/EG (●). $[NaDEHP] = 0,1$ M.

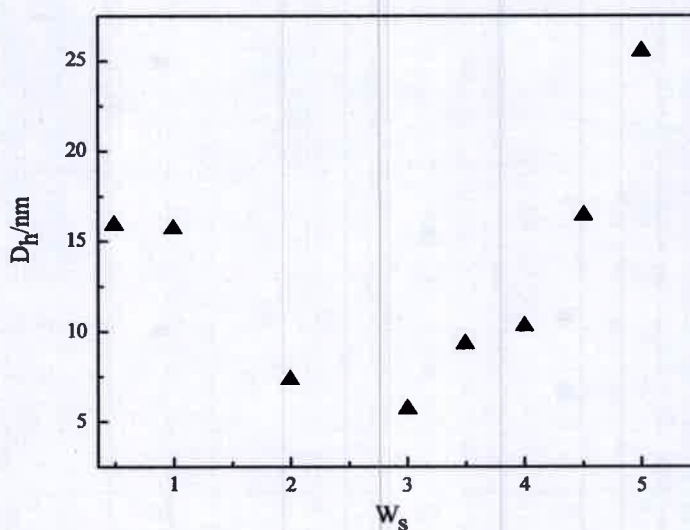


Figura 59. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_s para el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF (\blacktriangle). $[\text{NaDEHP}] = 0,1 \text{ M}$.

Sin embargo, cuando se trata de encapsular DMF en el sistema n-heptano/NaDEHP, el comportamiento hallado es totalmente diferente. Se puede observar en la Figura 59 que, a medida que aumenta el contenido de DMF, el tamaño de los agregados disminuye hasta llegar a un mínimo a $W_s \sim 3$, a partir del cual, el tamaño de las gotas comienza a aumentar gradualmente hasta alcanzar el W_s máximo.

Por otro lado, la Figura 60 muestra las variaciones de los diámetros hidrodinámicos con el contenido de EG y DMF, para el sistema n-heptano/AOT. En este caso, es posible observar que tanto para el sistema n-heptano/AOT/EG como para el sistema n-heptano/AOT/DMF, el tamaño de las gotas crece a medida que aumenta el contenido de ambos solvente polares, por lo que EG y DMF están siendo efectivamente encapsulados por los sistemas anteriormente mencionados. Además, es posible observar una tendencia lineal en la variación del diámetro hidrodinámico con el contenido de ambos solventes polares, por lo que los sistemas n-heptano/AOT/EG y n-heptano/AOT/DMF consisten en agregados esféricos, discretos y no interactuantes.¹⁵¹

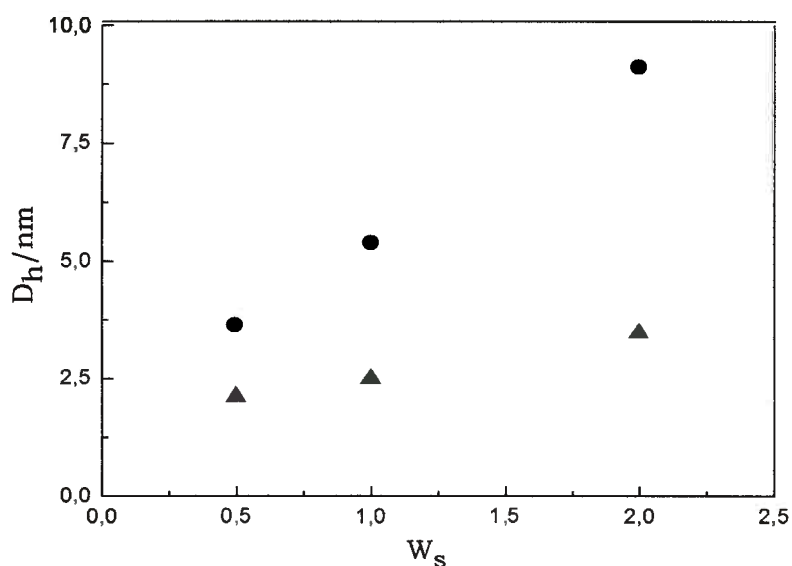


Figura 60. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_s para el sistema n-heptano/AOT/solvente polar, donde: (●) EG y (▲) DMF. [AOT] = 0,1 M. Datos adquiridos de referencia 151.

Comparando las Figuras 58 y 60 se observa que, al encapsular EG, el sistema n-heptano/NaDEHP/EG (Figura 58) presenta una tendencia similar a la hallada en el sistema n-heptano/AOT/EG (Figura 60). Se podría entonces pensar que, ambos, consisten en agregados esféricos, discretos y no interactuantes, cuyo tamaño aumenta gradualmente con el contenido del solvente polar encapsulado. No obstante, el tamaño de los agregados formados por el surfactante NaDEHP, es aproximadamente 4 veces mayor que los formados por el surfactante AOT. Esto último lleva a pensar que, el sistema n-heptano/NaDEHP/EG, puede consistir en agregados elipsoidales y no esféricos.

Tal como se mencionó anteriormente, cuando se encapsula DMF, el comportamiento encontrado en el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF es diferente al hallado en n-heptano/AOT/DMF. En el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF, hay una disminución del tamaño de los agregados con el contenido de DMF, hasta $W_s \sim 3$ y un posterior aumento lineal del tamaño de las gotas a $W_s \geq 3$. Si bien estos hechos resultaron inesperados, un comportamiento similar ya había sido observado previamente por Shelly y

colaboradores,^{106,107} en el sistema benceno/NaDEHP/agua y por Neuman y colaboradores,^{103,104} en el sistema n-heptano/NaDEHP/agua, quienes a través de consideraciones geométricas, atribuyeron este comportamiento a un posible cambio en la forma micelar de los sistemas de elipsoidal a esférica y más allá de un $W_0 \geq 3$, infieren una forma diferente a la esférica, que podría ser varilla.

Debido a que hasta el momento no existen informes sobre micelas inversas no acuosas formadas por NaDEHP, se sugirió que los resultados hallados en los estudios de dispersión de luz para el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF, podrían deberse a cambios geométricos, tales como los propuestos para micelas inversas acuosas de NaDEHP.^{104,106} Es decir que, cuando NaDEHP encapsula en su interior DMF, estaría ocurriendo un cambio en la forma micelar de este sistema, de elipsoidal ($W_s \leq 3$) a esférica ($W_s \geq 3$) y a contenidos superiores de W_s , podría deberse a agregados del tipo varilla.

Por otro lado, resultó interesante comparar, además, el valor de los tamaños hallados a un contenido de solvente polar constante, ($W_s = 1$). En la Tabla 14 se muestran los valores de los tamaños de los agregados para los distintos sistemas micelares estudiados a $W_s = 1$.

Tabla 14. Tamaños de las micelas inversas no acuosas formadas por AOT y NaDEHP a $W_s = 1$. [Surfactantes] = 0,1 M.

SISTEMA	Diámetro/nm
n-heptano/AOT/EG	5,4
n-heptano/AOT/DMF	2,5
n-heptano/NaDEHP/EG	22,3
n-heptano/NaDEHP/DMF	15,7

Teniendo en cuenta la Tabla 14 y comparando los resultados hallados para el sistema n-heptano/AOT, a un dado W_s , ($W_s \sim 1$), podemos observar claramente que, cuando se encapsula EG, solvente dador de puente de hidrógeno, los agregados poseen un tamaño de gota más grande que al encapsular DMF. Estos resultados se pueden explicar, teniendo en cuenta estudios realizados anteriormente¹⁵¹ con DLS, donde se ha demostrado que las interacciones entre solventes polares y AOT, en especial las interacciones puente hidrógeno, son la clave para controlar el tamaño de las micelas inversas. Estas interacciones que experimenta el solvente polar con el surfactante, en la interfaz micelar, conducen a un aumento en el área efectiva de la cabeza polar del surfactante (a), tal como ya se encuentra bien establecido para AOT en micelas inversas de isooctano/AOT/agua.²⁸² Se sabe¹⁵¹ que cada factor que causa una disminución de los valores del área efectiva de un surfactante, provocará una disminución del parámetro de empaquetamiento aparente (p), y como consecuencia, un aumento en el tamaño de las gotas de las micelas inversas.^{283,284} Además, se demostró anteriormente¹⁴⁹ (Sección 2.5.5) que en las micelas inversas no acuosas formadas por AOT, la penetración del EG hacia el solvente orgánico no polar, aumentaba el valor del área efectiva del surfactante y como consecuencia los agregados formados por el sistema n-heptano/AOT/EG presentaban tamaños más grandes que los correspondientes al sistema n-heptano/AOT/DMF.¹⁴⁹

Ahora bien, el hecho de que el tamaño de los agregados al encapsular DMF sea más pequeño, se explicó tal como fue discutido en la sección 2.5.5 en estudios previos,¹⁴⁹ considerando que DMF no sólo no penetraba la fase orgánica externa, disminuyendo de esta manera el área efectiva del surfactante, sino que tampoco se encontraba solvatando el grupo carbonilo ni el sulfonato del AOT, por lo que el tamaño de los agregados formados por el sistema n-heptano/AOT/DMF era menor.¹⁴³

En lo que respecta a los resultados hallados para los sistemas micelares formados por el surfactante NaDEHP, es posible observar de la Tabla 14 que el tamaño de los agregados formados al encapsular EG dentro de las micelas inversas de NaDEHP es mayor que cuando se incorpora DMF, para un mismo W_s ($W_s \sim 1$). Al parecer, al igual que ocurre

en los sistemas formados por AOT, EG se encuentra interactuando con la cabeza polar del NaDEHP de manera diferente que con DMF.

4.II.3.2 QB en micelas inversas no acuosas de n-heptano/NaDEHP y n-heptano/AOT

Antes de exponer los resultados hallados en los estudios realizados en micelas inversas de n-heptano/NaDEHP, utilizando la betaina QB como molécula prueba, es necesario destacar el comportamiento de la misma, en los solventes polares a estudiar.

En la Tabla 15, se muestran los máximos de absorción de la banda B₁ y de la banda B₂ de QB, en EG y DMF, así como también la relación de absorbancia de la banda B₂ y banda B₁.

Tabla 15. Máximos de absorción de QB en EG y DMF y relación de absorbancias correspondientes a las bandas B₁ y B₂. [QB] = 2 x 10⁻⁴ M.

Solvente	$\lambda_{\max}B_1/\text{nm}$	$\lambda_{\max}B_2/\text{nm}$	AbsB ₂ /AbsB ₁
DMF	546	381	3,07
EG	464	355	1,16

De los datos que se muestran en la Tabla 15, es posible observar que al pasar de un solvente dador de puente de hidrógeno como lo es EG, a un solvente no dador de puente de hidrógeno como DMF, ambas bandas experimentan un corrimiento batocrómico. Además se puede observar que, DMF muestra la mayor relación de Abs₂/Abs₁, debido a la incapacidad de la misma de interactuar a través de puente de hidrógeno con la molécula prueba, mientras que en el caso de EG la relación de absorbancias es menor. Estos hechos, nos permiten comprender de una mejor manera lo que ocurre en el medio micelar. A continuación, se presentan los resultados hallados en los sistemas micelares investigados.

En primer lugar y con el fin de obtener información sobre los cambios producidos tanto en la banda B₁ como en la banda B₂, se estudiaron los efectos que ocasiona la

variación del W_s sobre el sistema n-heptano/NaDEHP/EG y n-heptano/NaDEHP/DMF. Para esta experiencia se mantuvo constante la concentración de NaDEHP a 0,1 M, y la de $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y se varió el W_s para todos los sistemas en estudio.

Los cambios espectrales son diferentes dependiendo de la capacidad dadora de puente hidrógeno del solvente polar utilizado, por lo que a los resultados se los dividió en dos sub-secciones según el solvente encapsulado sea EG o DMF.

4.II.3.2.1 EG como solvente dador de puente hidrógeno (HBD)

La Figura 61 muestra los espectros típicos de QB variando el W_s , para el sistema n-heptano/NaDEHP/EG. Se puede observar cómo los máximos de absorción de las bandas B_1 y B_2 se corren hipsocrómicamente, con el aumento del contenido de EG. Este hecho, nos estaría indicando que QB está sensando un aumento de la polaridad de su microentorno, ya que se sabe de bibliografía,⁹¹ que ambas bandas presentan un corrimiento hipsocrómico con el aumento de polaridad del solvente. La disminución en la intensidad de la banda B_2 , también demuestra que existe una interacción a través de puente de hidrógeno entre QB y EG. Por otra parte, no se observa un punto isobéptico neto, con lo cual se podría descartar la existencia de un reparto de la molécula sonda entre la interfaz y el corazón polar, por lo que la molécula prueba está anclada en la interfaz y no hay partición hacia el corazón polar.

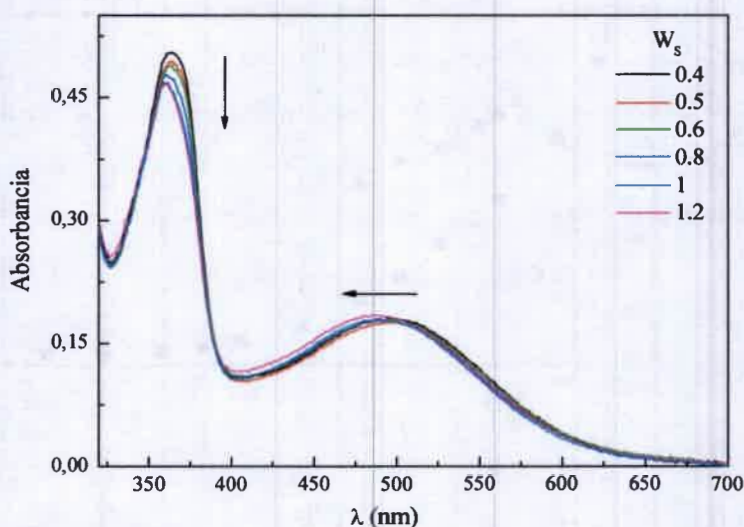


Figura 61. Espectros de absorción de QB variando W_s en el sistema n-heptano/NaDEHP/EG con $[\text{NaDEHP}] = 0,1 \text{ M}$ y $[\text{QB}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

La Figura 62 representa la variación del máximo de absorción de la banda B_1 para los sistemas n-heptano/NaDEHP/EG y n-heptano/AOT/EG, como función de W_s . Es posible observar que la tendencia hallada en las micelas inversas formadas por NaDEHP es similar a la encontrada en micelas inversas formadas por AOT. Es decir, en ambos sistemas micelares estudiados, al aumentar el contenido del solvente polar, QB se encuentra sensando un microentorno cuya polaridad dentro de la micela tiende a la polaridad del solvente neto.

Por otra parte, en el sistema n-heptano/AOT/EG, es posible notar que al máximo W_s alcanzado, QB sensa aproximadamente la misma polaridad que en el solvente neto. Así, QB, que originalmente a $W_s = 0$ está localizado en la interfaz, parece ser conducido hacia el centro polar cuando el contenido de EG aumenta. Por consiguiente, QB está completamente solvatado por EG dentro de la micela, y es por eso que sensa propiedades similares al solvente neto.

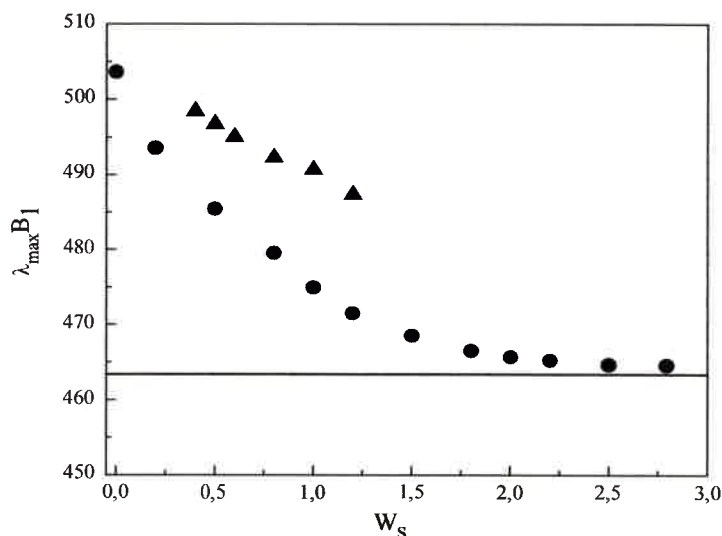


Figura 62. Variación de $\lambda_{\max} B_1$ con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/EG (●) y n-heptano/NaDEHP/EG (▲). Incluye $\lambda_{\max} B_1$ (—) del solvente neto (EG). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y $[Surfactante] = 0,1$ M.

Sin embargo, en el sistema n-heptano/NaDEHP/EG, QB no alcanza a sentir el valor de EG puro, ni aún a los valores más altos de W_s alcanzados. Al parecer, EG estaría interactuando con la cabeza polar del NaDEHP a través de puente de hidrógeno, destruyendo de esta manera la estructura del EG en el corazón polar de la micela; por lo que la molécula prueba QB, que permanece anclada a la interfaz micelar, no siente la misma polaridad que en el solvente puro.

Por otro lado, la Figura 63 representa la variación de la relación de las bandas B_1 y B_2 , para los sistemas n-heptano/NaDEHP/EG y n-heptano/AOT/EG, como función de W_s .

Tal como se mencionó anteriormente, la relación $AbsB_2/AbsB_1$ disminuye al aumentar la capacidad dadora de puente hidrogeno del solvente,⁹¹ por lo que la Figura 62 estaría indicando que en ambos sistemas micelares, aumenta la capacidad dadora de puente de hidrógeno de EG, a medida que se incrementa el contenido del solvente polar. Debido a que el comportamiento hallado en las micelas inversas formadas por NaDEHP es similar al encontrado en micelas inversas formadas por AOT, se cree que EG estaría interactuando

a través de puente de hidrógeno, de manera similar, con las cabezas polares de ambos surfactantes.

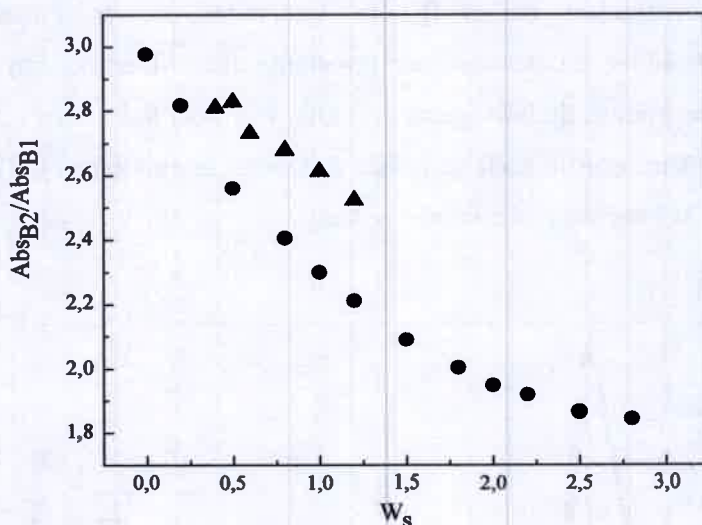


Figura 63. Variación de la relación de absorbancias de B₁ y B₂ con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/EG (●) y n-heptano/NaDEHP/EG (▲). [QB] = 2x10⁻⁴ M y [Surfactante] = 0,1 M.

Sin embargo, si comparamos ambos sistemas al máximo de W_s alcanzado, se puede observar que en el sistema n-heptano/AOT/EG, QB detecta un valor de relación de absorbancias más cercano al hallado en EG neto (1,16). Mientras que en el sistema n-heptano/NaDEHP/EG, esto no ocurre. Al parecer, EG estaría solvatando más fuertemente la cabeza polar del NaDEHP, que la del AOT. Como consecuencia, las propiedades del EG dentro del sistema n-heptano/NaDEHP/EG, no se acercan a las del solvente puro, tal como ocurre en el caso de las micelas inversas formadas por AOT.

4.II.3.2.2 DMF como solvente no dador de puente de hidrógeno (nHBD)

En la Figura 64 se muestran los espectros típicos de QB variando el W_s, para el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF. Se puede observar como las bandas B₁ y B₂ experimentan un pequeño corrimiento batocrómico, con el incremento del contenido de

DMF. Este corrimiento no resultó ser el esperado, considerando que, cuando W_s aumenta, la polaridad de la interfaz también debería incrementarse, y que ambas bandas presentan un corrimiento hipsocrómico con el aumento de polaridad del solvente.⁹¹ Además, al incrementar la concentración de DMF, la intensidad de la banda B_2 aumenta considerablemente en lugar de permanecer constante dado que no hay posibilidad de interacción a través de puente de hidrógeno con QB. Por otro lado, no es posible observar un punto isobéptico neto, con lo cual se puede descartar la existencia de un reparto de la molécula sonda entre la interfaz y el corazón polar.

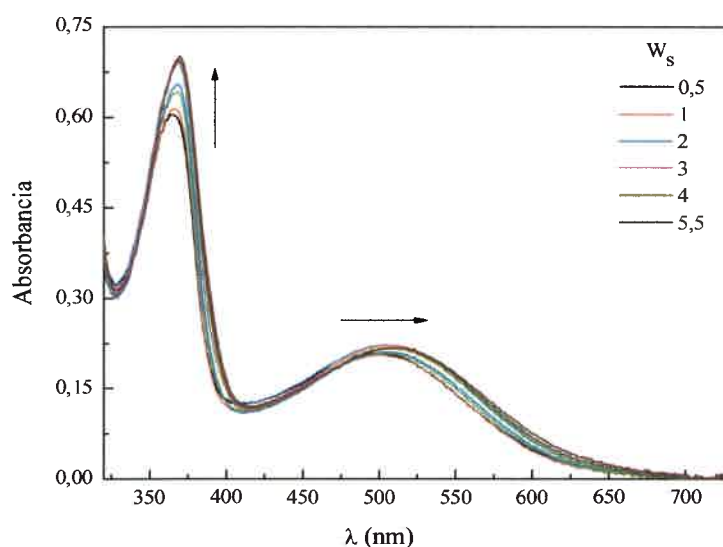


Figura 64. Espectros de absorción de QB variando W_s en el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF. $[NaDEHP] = 0,1 \text{ M}$ y $[QB] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

La Figura 65 muestra la variación del máximo de absorción de la banda B_1 para los sistemas n-heptano/NaDEHP/DMF y n-heptano/AOT/DMF, como función de W_s . Se observa que el comportamiento de QB en el sistema formado por NaDEHP, es completamente diferente al encontrado en aquellos sistemas formados por AOT.¹⁴⁴

El sistema n-heptano/NaDEHP/DMF, presenta un corrimiento batocrómico de la banda B_1 con el aumento del contenido de DMF, por lo que QB estaría sensando una

disminución de la polaridad, a diferencia de lo que ocurre en el sistema formado por AOT, donde el corrimiento resultó hipsocrómico. Es decir, QB, en el sistema n-heptano/AOT/DMF sensa un microentorno más polar en la micela que en el solvente neto al máximo W_s alcanzado, tal cual se muestra en la Tabla 15. Mientras que, en el sistema formado por NaDEHP, la polaridad sensada por QB en la micela tiende al solvente neto a medida que aumenta el contenido de DMF. Este comportamiento hallado para el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF, resultó ser el esperado, ya que se conoce que al aumentar el contenido de solvente polar la polaridad tiende al solvente neto, si bien nunca posee las mismas propiedades que el solvente neto.⁹³ Asimismo, es posible observar la presencia de un quiebre a $W_s \geq 3$ en el sistema en n-heptano/NaDEHP/DMF, tal como ocurría anteriormente en los resultados observados a través de DLS. Estos resultados indican que QB detecta no solo la disminución de la polaridad de la interfaz micelar de este sistema, sino también, el cambio de forma micelar que sufren estos agregados formados por NaDEHP a partir de un $W_s \geq 3$, (Sección 4.II.3.1).

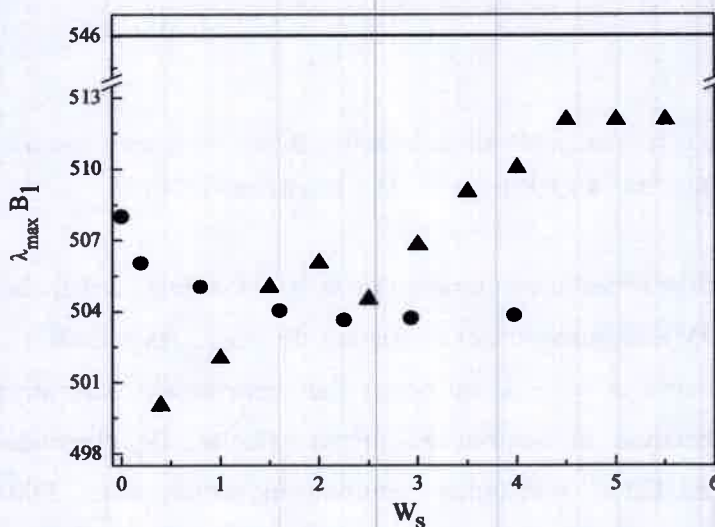


Figura 65. Variación de $\lambda_{\max} B_1$ con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/DMF (●) y n-heptano/NaDEHP/DMF (▲). Incluye $\lambda_{\max} B_1$ (—) del solvente neto (DMF). $[QB] = 2 \times 10^{-4} M$ y $[Surfactante] = 0,1 M$.

La Figura 66 representa la variación de la relación de las bandas B_1 y B_2 , para los sistemas n-heptano/NaDEHP/DMF y n-heptano/AOT/DMF, como función de W_s . Se observa que, para el sistema n-heptano/AOT/DMF, la relación Abs_{B_2}/Abs_{B_1} permanece prácticamente constante con la variación del W_s , debido a que no hay posibilidad de interacción por puente de hidrógeno de DMF con QB.

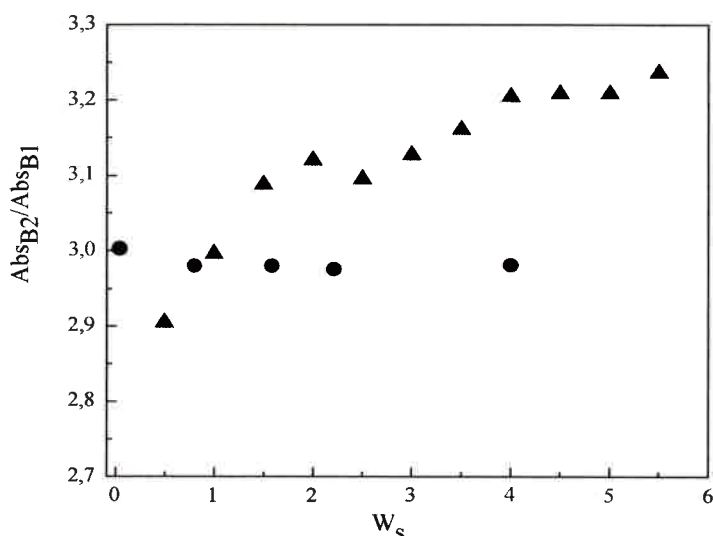


Figura 66. Variación de la relación de absorancias de B_1 y B_2 con W_s en los sistemas n-heptano/AOT/DMF (●) y n-heptano/NaDEHP/DMF (▲). $[QB] = 2 \times 10^{-4}$ M y $[Surfactante] = 0,1$ M.

Sin embargo, se observa un aumento de la relación de absorancias en el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF al aumentar el contenido de DMF. Asimismo, es posible apreciar la presencia del quiebre a $W_s \geq 3$, tal como fue mencionado anteriormente. El mismo, podría estar evidenciando el cambio de forma micelar, de elipsoidal a varilla, que experimentaría este. Estos resultados estarían indicando que, DMF se encuentra interaccionando de manera diferente con las cabezas polares de ambos surfactantes. Estas evidencias estarían demostrando que el microentorno sentido por la molécula prueba QB, en el sistema n-heptano/AOT/DMF, no es similar al del solvente neto y que, por lo tanto, la

estructura de DMF en el corazón polar de las micelas formadas por NaDEHP se encuentra menos destruida que en aquellas formadas por el surfactante AOT.

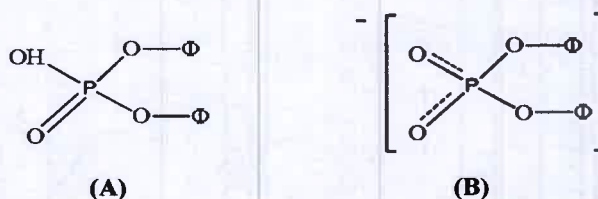
4.II.3.3 Estudios a través de Espectroscopia FT-IR

En esta sección de la tesis se investigó el efecto de la variación del contenido de W_s , tanto para EG como para DMF, a una concentración de NaDEHP constante, $[NaDEHP] = 0,01 M$.

A continuación se desarrollará el análisis de los cambios provenientes del monitoreo espectral, correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo fosfato ($P=O$) del surfactante NaDEHP, con el objetivo de investigar, a través de esta técnica no invasiva, cómo se ve afectada la interfaz micelar de las micelas inversas formadas por NaDEHP, cuando se encapsulan en su corazón polar, solventes sustitutos del agua.

4.II.3.3.1 Estiramiento Asimétrico del grupo fosfato del surfactante NaDEHP

En el Esquema 2 se muestra la estructura del enlace $P=O$ tanto en el ácido HDEHP (Esquema 2 A) como en el surfactante NaDEHP (Esquema 2 B).



Esquema 2. Estructura del enlace $P=O$ en: (A) HDEHP y (B) NaDEHP. Donde Φ corresponde al grupo bis-(2-etil-hexil) en ambos casos. Adaptado de referencia 84.

El enlace $P=O$ del ácido HDEHP, reactivo del cual se parte en la síntesis del surfactante NaDEHP (Sección 3.1.1), presenta una estructura más fuerte que el correspondiente enlace $P=O$ del surfactante NaDEHP.²⁸⁵ Asimismo, el estiramiento simétrico correspondiente al enlace $[O-P-O]$ se encuentra solapado por la banda situada a

1032 cm^{-1} correspondiente al grupo P-O-C, es por estas razones que se estudia particularmente los corrimientos producidos en el estiramiento asimétrico P=O.⁸⁴ De esta manera, con el fin de investigar cómo es la interacción de las moléculas de NaDEHP con los solventes polares EG y DMF encapsulados en su interior, se estudió la frecuencia de estiramiento del grupo fosfato (P=O) del surfactante cuando el mismo forma micelas inversas no acuosas en n-heptano. Inicialmente se comenzará el análisis del sistema n-heptano/NaDEHP cuando se encapsula EG.

En la Figura 67 se observan los espectros FT-IR correspondientes a la banda de estiramiento asimétrico del grupo P=O para el sistema n-heptano/NaDEHP/EG, variando la relación W_s , mientras que en la Figura 68 se muestra la variación de la frecuencia, de dicho estiramiento, con el aumento del contenido de EG encapsulado. Como se puede observar en las Figuras 67 y 68, a medida que aumenta el contenido de EG en el interior micelar, la banda P=O del surfactante experimenta un notorio corrimiento a menores frecuencias, desde 1241 cm^{-1} a $W_s = 0$ hasta 1203 cm^{-1} a $W_s = 1,5$. Además, se observa (Figura 67), un aumento en la intensidad de esta banda con el incremento de W_s .

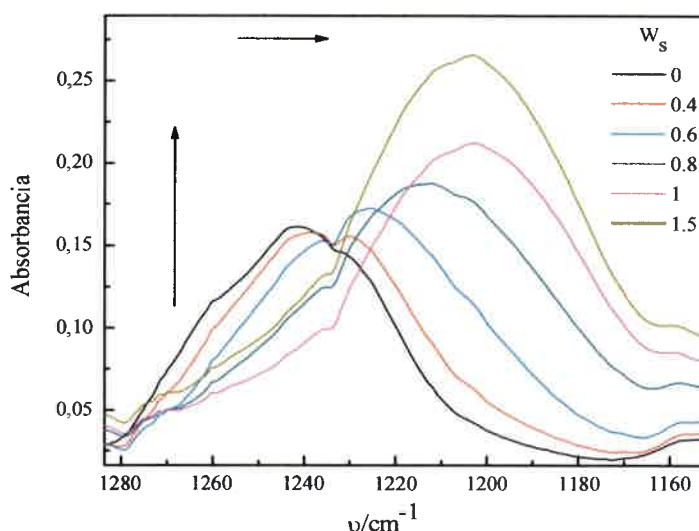


Figura 67. Espectro FT-IR en la región del grupo P=O de NaDEHP en micelas inversas de n-heptano/NaDEHP/EG a diferentes valores de W_s . [NaDEHP] = 0,01 M.

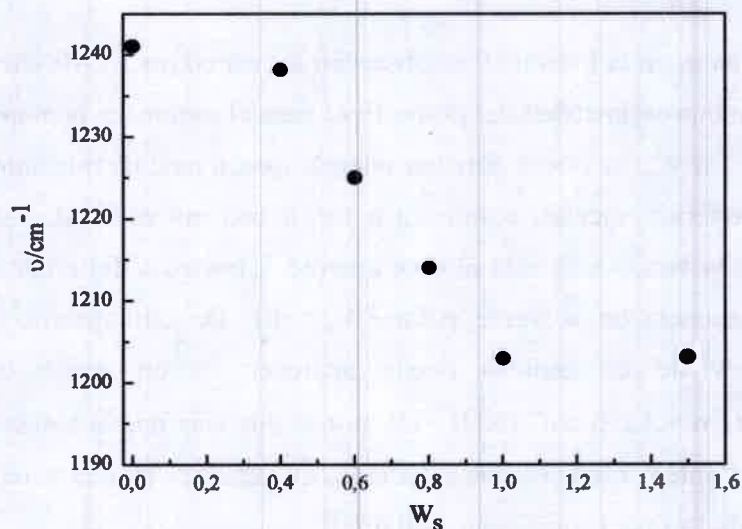


Figura 68. Variación de la frecuencia de estiramiento del grupo P=O de NaDEHP, variando W_s , para (●) EG en el sistema n-heptano/NaDEHP/EG. [NaDEHP] = 0,01 M.

De los estudios reportados en la literatura por Li y colaboradores, llevados a cabo en el sistema n-heptano/NaDEHP/agua a través de FT-IR,^{84,108,109} se conoce que el agua interacciona con el fosfato, cabeza polar del surfactante NaDEHP, mediante interacciones del tipo puente de hidrógeno y que, a su vez la misma, puede interaccionar a través de interacciones del tipo ion-dipolo con el contraión Na^+ . Ellos plantearon que esta interacción debilita el enlace P=O, lo que se ve reflejado en la disminución de la frecuencia de las vibraciones de estiramiento asimétrico de la banda fosfato, con el aumento del contenido acuoso. Estos resultados,^{84,108,109} hallados para micelas inversas acuosas formadas por el surfactante NaDEHP, fueron tenidos en cuenta para poder explicar la información que nos proporciona las Figuras 67 y 68, para el sistema micelar no acuoso, n-heptano/NaDEHP/EG. En este sistema, el EG encapsulado estaría interaccionando a través de puente de hidrógeno con el fosfato del NaDEHP, debilitando el enlace P=O, y disminuyendo, como consecuencia la frecuencia de estiramiento asimétrico de la banda correspondiente. Estos resultados coinciden con los hallados anteriormente, (Sección

4.II.3.2.1), en los estudios espectroscópicos de absorción UV-Visible, en donde se utilizó la betaína QB como molécula prueba.

Por otro lado, en la Figura 69 se observan los espectros FT-IR correspondientes a la banda de estiramiento asimétrico del grupo P=O para el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF, variando la relación W_s . Se puede apreciar además que, a medida que aumenta el contenido de DMF en el interior micelar, comienza a surgir una nueva banda, ubicada a mayores frecuencias, que la banda asignada al estiramiento asimétrico del enlace P=O, centrada a 1241 cm^{-1} en ausencia de solvente polar ($W_s = 0$). De bibliografía,²⁸⁶ se sabe que el estiramiento C-N de las amidas puede aparecer en un rango de frecuencia de aproximadamente $\nu \approx 1250\text{ cm}^{-1}$ (NHC=O), por lo que esta nueva banda se asignó a DMF encapsulada en el interior del sistema estudiado, que aparece en una zona del espectro muy cercana a la banda P=O del surfactante NaDEHP.

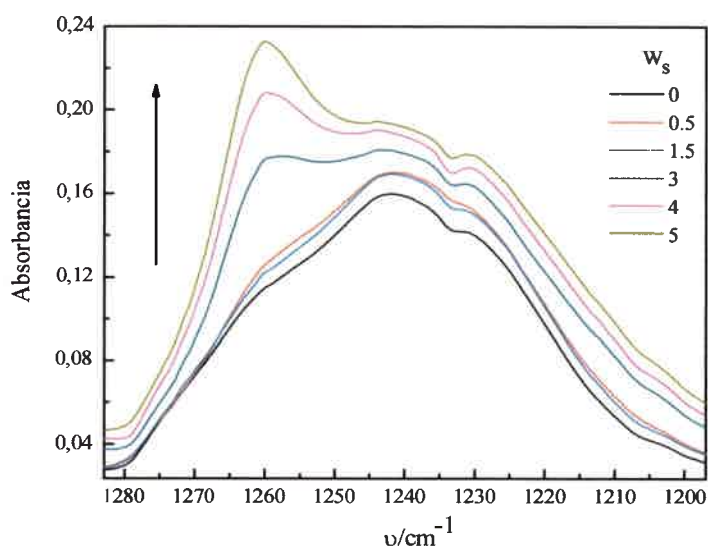


Figura 69. Espectro FT-IR en la región del grupo P=O de NaDEHP en micelas inversas de n-heptano/NaDEHP/DMF a diferentes valores de W_s , $[\text{NaDEHP}] = 0,01\text{ M}$.

Por otro lado, en la Figura 70 se muestra la variación de la frecuencia, del estiramiento asimétrico P=O, con el aumento del contenido de DMF encapsulado.

En este caso, la frecuencia de dicha banda, permanece prácticamente constante con el aumento del W_s , por lo que estos resultados estarían indicando claramente que DMF no se encuentra interaccionando con el grupo fosfato del NaDEHP. Además, se sabe que este solvente no es capaz de dar puente de hidrógeno, sin embargo tiene una gran afinidad por solvatar cationes^{287,288} como se demostró con la solvatación preferencial del Na^+ por DMF en la mezcla de DMF y agua.^{280,289} Asimismo, estudios realizados con Raman, FT-IR y RMN mostraron que iones disueltos en DMF inducen una determinada estructura en el líquido, sugiriendo que el átomo de oxígeno de la molécula se encuentra interaccionando con los cationes.²⁹⁰⁻²⁹³

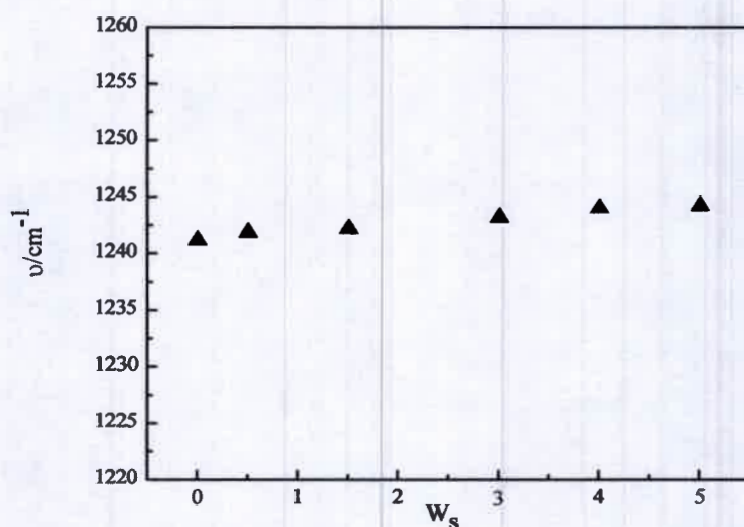


Figura 70. Variación de la frecuencia de estiramiento del grupo P=O de NaDEHP, variando W_s para (▲) DMF en el sistema n-heptano/NaDEHP/DMF. $[\text{NaDEHP}] = 0,01 \text{ M}$.

Finalmente y teniendo en cuenta lo antes mencionado, se puede decir que, en el sistema n-heptano/NaDEHP, cuando se encapsula DMF, la misma se encontraría interaccionando con el contraión Na^+ acomplejándolo mediante los pares de electrones libres presentes en sus grupos carbonilo y nitrógeno, sin llegar a interaccionar con el fosfato del NaDEHP, hecho que también se ve reflejado en los resultados de la sección 4.II.3.2.2.

4. III. Generación de un Líquido Iónico Prótico con Propiedades Anfílicas. Caracterización de los sistemas formados.

Este último capítulo de la tesis, contiene los resultados correspondientes a la caracterización a través de espectroscopia FT-IR del surfactante Imim-DEHP. El mismo fue obtenido tal como se detalla en la sección 3.1.1, con el fin de estudiar cómo afecta el cambio del contraión Na^+ , del surfactante NaDEHP, por el ión Imidazolio. De esta manera se pretende mejorar las características del NaDEHP e investigar el efecto que produce dicho intercambio sobre las propiedades anfílicas del surfactante. Se utilizó DLS con el fin de comprobar la formación de nuevos sistemas micelares formados por el surfactante Imim-DEHP y se procedió a investigar el comportamiento de la banda fosfato del surfactante en el sistema benceno/Imim-DEHP a través de FT-IR y su comparación con el sistema formado por el surfactante NaDEHP.

4.III.1 Caracterización de Imim-DEHP a través de espectroscopia FT-IR

En la Figura 71 se muestran los espectros FT-IR correspondientes a la banda de estiramiento asimétrico $\text{P}=\text{O}$, tanto del ácido HDEHP, utilizado en la obtención del nuevo surfactante, como del Imim-DEHP; ambos en estado puro. El ácido HDEHP, presenta un pico intenso situado a 1234 cm^{-1} mientras que, en el surfactante imim-DEHP, el mismo es de menor intensidad y se encuentra a menores frecuencias ($\nu_{\text{P}=\text{O}} \approx 1227 \text{ cm}^{-1}$). Se conoce de bibliografía⁸⁴, que la banda $\text{P}=\text{O}$ del surfactante NaDEHP, situada a $\nu_{\text{P}=\text{O}} \approx 1229 \text{ cm}^{-1}$, también está desplazada a menores frecuencias respecto del ácido HDEHP, hecho que coincide con los resultados hallados en Imim-DEHP, por lo que al parecer, el enlace $\text{P}=\text{O}$ se comporta de la misma manera en ambos surfactantes, es decir, no se ve prácticamente alterado por el cambio del contraión. Por este motivo, es posible explicar el corrimiento que se produce en el enlace fosfato de ambos surfactantes, teniendo en cuenta lo que formularon Li y colaboradores⁸⁴ para el caso de NaDEHP, quienes asignaron dicho corrimiento al hecho de que, luego de la saponificación que ocurre al momento de sintetizar el surfactante, el enlace $\text{P}=\text{O}$ del ácido HDEHP, reactivo del cual se parte en la síntesis (Sección 3.1.1), no se encuentra presente en el surfactante NaDEHP, ya que se comienza a

formar el enlace simétrico [O-P-O]⁻, producto de la deslocalización de electrones,^{294,295} tal como se observó en el Esquema 2.

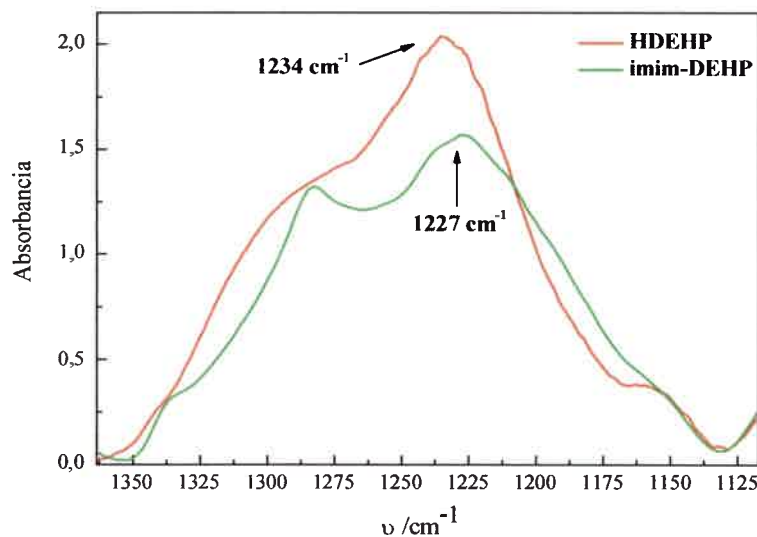


Figura 71. Espectros FT-IR correspondiente al estiramiento asimétrico P=O del surfactante Imim-DEHP puro (—) y del ácido HDEHP puro (—).

Por otro lado, en la Figura 72, se observan los máximos correspondientes al estiramiento simétrico C-H_(Aromático) característicos del catión Imidazolio, situados a: $\nu_{C-H} = 3209 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{C-H} = 3147 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, corroborándose de esta manera la existencia del líquido iónico prótico: Imim-DEHP.

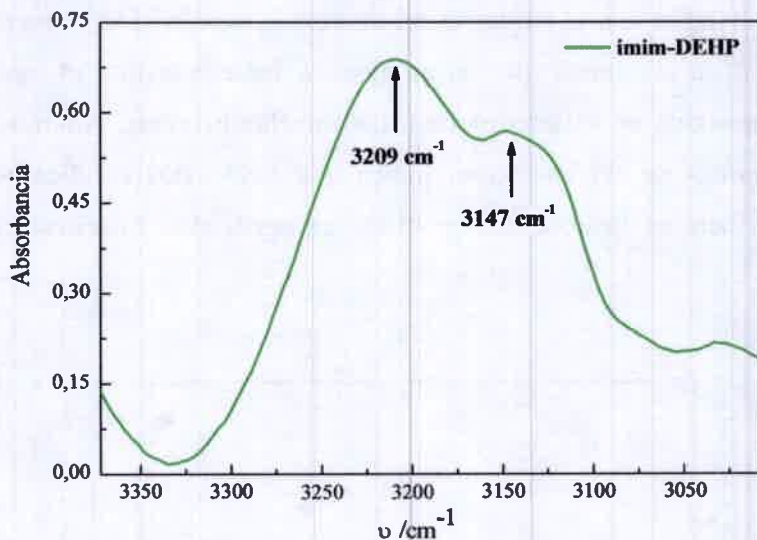


Figura 72. Espectros FT-IR correspondientes al estiramiento del grupo Imidazolio del surfactante Imim-DEHP puro (—).

Una vez confirmada la síntesis del surfactante Imim-DEHP, se procedió a disolverlo en benceno, con el fin de comprobar si el mismo también se solubiliza en dicho solvente. Asimismo se cuantificó la capacidad máxima de aceptar agua (W_{0max}) hasta que la solución dejó de ser homogénea.

Por último, dado que fue posible solubilizar el surfactante Imim-DEHP en benceno y añadir agua hasta un contenido acuoso correspondiente a $W_{0max} = 18$, se procedió a realizar los estudios de DLS con el fin de obtener mayor información acerca de estos nuevos sistemas formados.

4.III.2 Determinación de los tamaños por Dispersión Dinámica de Luz

Dado que no existe en bibliografía información acerca de la formación de sistemas micelares utilizando Imim-DEHP como molécula anfifílica, es que se recurrió a la técnica de dispersión dinámica de luz, con el fin de comprobar la formación del sistema benceno/Imim-DEHP/agua.

En la Figura 73 se muestran los diámetros hidrodinámicos para el sistema benceno/Imim-DEHP/agua con el aumento del contenido acuoso. De la misma, se observa un aumento gradual en el tamaño de los agregados, indicando que el agua está siendo efectivamente encapsulada en el interior de estas micelas inversas. Además, la tendencia lineal en todo el rango de W_0 evaluado, indica que bajo estas condiciones, el sistema formado por el surfactante Imim-DEHP consiste en agregados esféricos, discretos y no interactuantes.

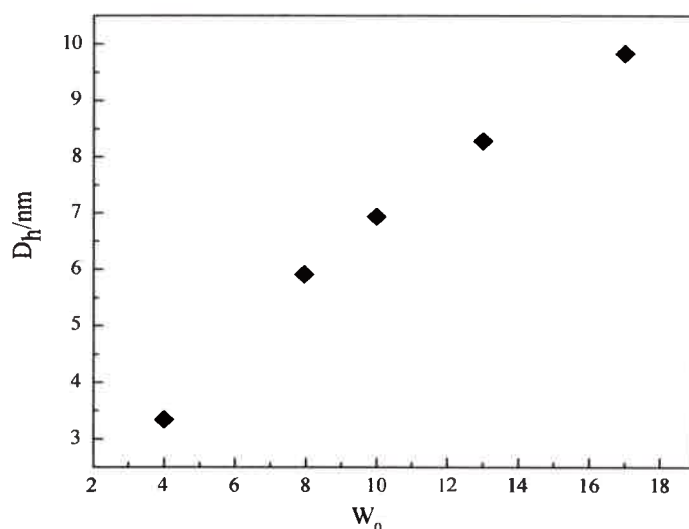


Figura 73. Variación de los diámetros hidrodinámicos con W_0 , para el sistema benceno/Imim-DEHP/agua (\blacklozenge). [Imim-DEHP] = 0,1 M.

Por otra parte, y tal como se comentó en la sección 4.II.3.1, estudios^{106,107} de DLS realizados para el sistema formado por NaDEHP, demuestran que los agregados no son esféricos en todo el rango de contenido acuoso, sino que cambian de forma desde elipsoidal a esférica y a partir de cierto contenido acuoso ($W_0 \geq 3$) es posible asignarle una forma del tipo varilla. Mientras que el sistema benceno/Imim-DEHP/agua no sólo consiste en agregados esféricos en todo el rango de W_0 estudiado, tal como muestra la Figura 73, sino que también posee mayor capacidad de encapsular agua ($W_{0max} = 18$) en relación con su

análogo NaDEHP ($W_{0\max} = 10$). Por lo tanto, al parecer, el cambio del contraión Na^+ por el contraión Imidazolio afecta de manera sustancial las propiedades anfífilas del surfactante, como ser el tamaño y forma de los agregados formados y la capacidad máxima de aceptar agua. Asimismo, dadas las características físicas del surfactante Imim-DEHP, de ser líquido a temperatura ambiente, es que puede ser considerado un líquido iónico, específicamente un líquido iónico prótico (LIP), por poseer en su estructura un hidrógeno ácido.²⁹⁶ Por lo tanto Imim-DEHP no sólo puede ser utilizado como molécula anfífila para la formación de sistemas organizados, sino que también permite considerarlo como un solvente “verde”, es decir utilizarlo como solvente no contaminante y amigable con el ambiente.²⁹⁷

4.III.3 Estudios a través de espectroscopia FT-IR del efecto del agregado de agua sobre las propiedades de la interfaz del sistema benceno/Imim-DEHP

Con el fin de investigar cómo es la interacción de las moléculas de Imim-DEHP con el agua encapsulada en el interior micelar, se estudió la frecuencia de estiramiento del grupo fosfato ($\text{P}=\text{O}$) del surfactante en las micelas inversas acuosas. Para ello, se investigó el efecto de la variación del contenido acuoso, W_0 , a una concentración de Imim-DEHP constante, $[\text{Imim-DEHP}] = 0.1 \text{ M}$.

En la Figura 74 se observan los espectros FT-IR correspondientes a la banda de estiramiento asimétrico del grupo $\text{P}=\text{O}$ para el sistema benceno/Imim-DEHP/agua, variando la relación W_0 . Mientras que, en la Figura 75 se muestra la variación de la frecuencia, de dicho estiramiento, con el aumento del contenido acuoso, tanto del surfactante Imim-DEHP como de su análogo NaDEHP, en el sistema benceno/NaDEHP, incluido con fines comparativos.

Es posible observar en las Figuras 74 y 75 que, a medida que aumenta el contenido de agua en el interior micelar, la banda $\text{P}=\text{O}$ del surfactante Imim-DEHP experimenta un notorio corrimiento a menores frecuencias, desde 1248 cm^{-1} a $W_0 = 0$ hasta 1205 cm^{-1} a $W_0 = 18$. Este comportamiento coincide con los corrimientos correspondientes al

surfactante NaDEHP; los cuales se corren batocrómicamente, desde 1244 cm^{-1} a $W_0 = 1$ hasta 1206 cm^{-1} a $W_0 = 10$.

Por otro lado, se observa un aumento en la intensidad de la banda P=O con el incremento de W_0 (Figura 74) y que, a partir de $W_0 \geq 6$, no existen cambios sustanciales en las frecuencias de estiramiento de dicha banda (Figura 75); por lo que puede considerarse que, en el sistema benceno/Imim-DEHP, a partir de $W_0 \geq 6$, el corazón acuoso se encuentra bien definido.

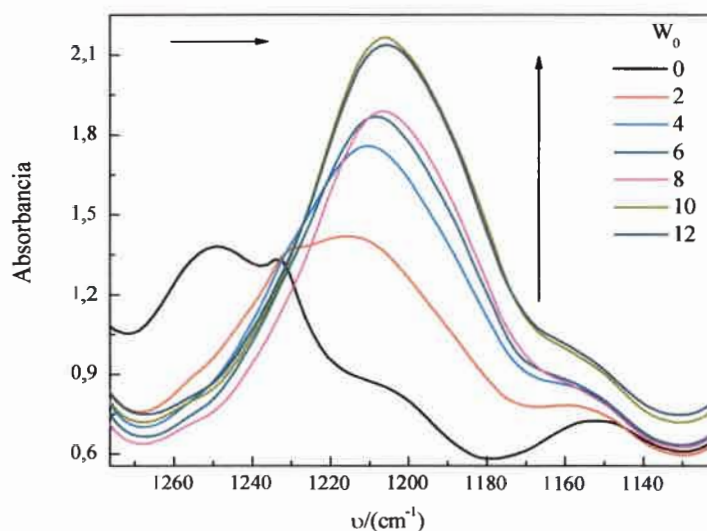


Figura 74. Espectros FT-IR del estiramiento asimétrico P=O de Imim-DEHP en benceno/Imim-DEHP/agua a diferentes W_0 . $[\text{Imim-DEHP}] = 0,1\text{ M}$.

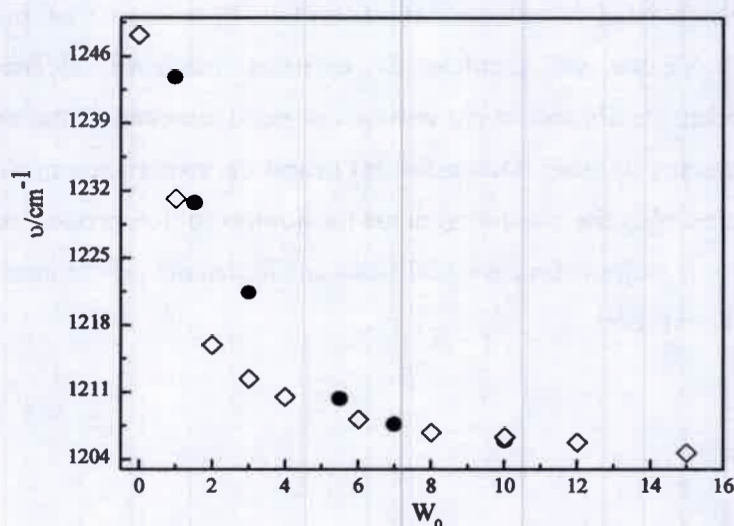


Figura 75. Variación de la frecuencia de estiramiento asimétrico del enlace P=O de NaDEHP (●) y de Imim-DEHP (◊) variando W_0 en el sistema benceno/Surfactante/agua.

Los resultados encontrados indican que, en ambos sistemas, el agua se encuentra interaccionando a través de puente de hidrógeno con la cabeza polar de ambos surfactantes. Dicha interacción debilita el enlace P=O, lo que se ve reflejado en la disminución de la frecuencia de las vibraciones de estiramiento asimétrico de la banda fosfato, con el aumento del contenido acuoso. Ésto, coincide con los resultados hallados en bibliografía^{84,108,109} para el sistema n-heptano/NaDEHP/agua; de donde se conoce también que el agua puede interaccionar a través de interacciones del tipo ion-dipolo con el contraión Na^+ del NaDEHP.

Por otro lado, sin embargo, no es posible afirmar que el agua interacciona de la misma manera con el contraión Na^+ que con el contraión Imidazolio, ya que el mismo, no sólo es un catión más grande y con la carga positiva más deslocalizada, sino que también posee en su estructura un hidrógeno disponible para interactuar a través de puente de hidrógeno no sólo con el agua, sino también con el fosfato, cabeza polar del surfactante. Por lo tanto es preciso continuar investigando más acerca de estos nuevos sistemas

organizados formados por el líquido iónico prótico, Imim-DEHP, ya sea a través del seguimiento de nuevas bandas de este surfactante en FT-IR, así como también por técnicas invasivas como UV-Visible y/o técnicas de emisión, mediante la incorporación de diferentes sondas ópticas de absorción y/o emisión respectivamente. Estudios que formarán parte de futuros proyectos de tesis doctorales del grupo de investigación. Sin embargo, en este trabajo de tesis, no sólo fue posible generar un líquido iónico prótico con propiedades anfífilas, sino también mejorar las características anfífilas del surfactante NaDEHP, con el simple cambio del contraión.

5. CONCLUSIONES GENERALES

Del estudio llevado a cabo en el sistema benceno/BHDC/agua, desarrollado en la primera parte de este trabajo de tesis, es posible concluir que los sistemas formados por el surfactante BHDC constituyen un muy buen medio de control de procesos de transferencia de electrones para moléculas que tienen una fotofísica complicada, como lo es la hemicianina HC. Asimismo, ofrecen un único entorno donde HC puede ser disuelta como monómero en un microentorno no dador de electrones, pero polar, por lo que por primera vez fue posible observar y comprobar la emisión de HC desde el estado localmente excitado, ya sea con o sin agregado de agua. Este hecho no había podido ser verificado en medio homogéneo ya que la hemicianina se agregaba en medios con bajos valores de β . Sin embargo, en el caso del sistema formado por AOT, HC emite desde el estado de transferencia de carga. Por otra parte, se encontró que las propiedades del agua confinada dependen del tipo de surfactante utilizado para preparar las micelas inversas. De este modo, el agua encapsulada en micelas inversas de BHDC, no tiene los pares de electrones libres disponibles para interactuar con HC sino que los mismos están comprometidos en la solvatación de la cabeza polar catiónica del surfactante, por lo que la misma es poco dadora de electrones. Sin embargo, al comparar con el agua encapsulada en micelas inversas formadas por AOT, se halló que la misma interactúa por puente de hidrógeno con la cabeza polar aniónica del surfactante y los pares de electrones se encuentran disponibles para interactuar con HC, por lo que el agua es mucho más dadora de electrones en el sistema micelar aniónico en comparación con el sistema catiónico y el agua pura. De esta manera, se contribuyó al entendimiento de cómo diferentes interfaces de micelas inversas pueden controlar el proceso de transferencia de carga de colorantes que se encuentran en dicha interfaz, así como también comprender los efectos que produce el confinamiento del agua, lo que permite ayudar a entender sistemas más complejos como son las propiedades del agua involucrada en las membranas biológicas.

Por otro lado, se continuó investigando el efecto del cambio del surfactante en la formación de micelas inversas acuosas y no acuosas de NaDEHP.

Los estudios de los sistemas acuosos investigados nos permitieron descubrir los efectos que poseen las diferentes cabezas polares de los surfactantes AOT y su análogo NaDEHP, sobre las distintas propiedades y características de las interfaces micelares. Además, se encontró que la estructura del agua interfacial en el interior de micelas de AOT destruye su estructura de solvente neto, no así la encapsulada en el sistema de NaDEHP. Otro resultado interesante es la diferencia en la fluidez y micropolaridad de ambas interfaces; el sistema formado por AOT ofrece una interfaz más rígida y polar a cualquier contenido de agua, que la interfaz del sistema benceno/NaDEHP/agua, donde se observa una mayor penetración de benceno. Las diferencias encontradas tienen un efecto crucial en el proceso de transferencia de carga intramolecular a la que se somete la molécula prueba PRODAN. Así, en micelas inversas de AOT, PRODAN puede emitir desde dos estados excitados diferentes al mismo tiempo: el estado localmente excitado y el de transferencia de carga intramolecular, fenómeno conocido como fluorescencia dual. Mientras que en micelas inversas formadas por NaDEHP, PRODAN sólo emite desde el estado LE. Estos hallazgos muestran que las propiedades de la interfaz de NaDEHP no son comparables con las propiedades bien conocidas de las interfaces de micelas formadas por AOT, y por lo tanto se puede concluir que es posible cambiar las propiedades de las interfaces de las micelas inversas, con el uso de diferentes surfactantes aniónicos. Es por ello, que las micelas inversas pueden ser una excelente opción para el uso de los mismos como nanoreactores.

En lo que respecta al estudio de micelas inversas no acuosas de NaDEHP se puede concluir que por primera vez fue posible encapsular dos solventes polares tales como EG y DMF en micelas inversas de n-heptano/NaDEHP. Los resultados mostraron que dependiendo del solvente polar encapsulado, las distintas interfaces de los sistemas organizados presentan diferentes características como ser el tamaño y la forma de los agregados. Estos hallazgos son muy promisorios a la hora de utilizar estos nuevos sistemas micelares como medios de reacción alternativos.

Por último, se investigó el efecto del cambio del contraión del surfactante NaDEHP por el ión Imidazolio, con la intención de, no sólo mejorar este surfactante aniónico, sino

también investigar cómo se ven afectadas las propiedades anfífilas del mismo. Los resultados encontrados permitieron obtener un nuevo surfactante aniónico, con diferente contraión, denominado Imim-DEHP, el cual además de ser una molécula anfífila capaz de formar micelas inversas, posee características de líquido iónico prótico, por lo que es un potencial solvente no contaminante. Por otro lado, se investigó que el cambio del contraión afecta las propiedades anfífilas de un dado surfactante, ya sea en el tamaño y forma de los agregados formados, como también modificando la capacidad máxima de un sistema micelar de encapsular agua. Por lo tanto resulta muy interesante continuar el estudio del sistema formado por benceno/Imim-DEHP, como así también la utilización del mismo como solvente a encapsular o como solvente externo, en la formación de nuevos sistemas micelares amigables con el medio ambiente.

Finalmente se puede concluir que en este trabajo de tesis, no sólo se logró cumplir con los objetivos propuestos, sino que también se contribuyó a un mejor entendimiento de las propiedades fisicoquímicas que otorgan las diferentes interfaces micelares y sus diferentes funcionalidades. Asimismo, se comprendieron cuáles son los factores que determinan la solubilización o ubicación en diferentes sitios de las micelas inversas, determinando así cuan “inteligente” es cada medio organizado para reconocer una determinada molécula prueba o soluto.

Por todo lo mencionado anteriormente, se concluye que estos nuevos sistemas organizados multifuncionales constituyen una interesante y promisorio línea de investigación que contribuye al diseño de nuevos medios tanto de solubilización como de reacción, modificando sus características, a través de cambios de la cabeza polar del surfactante o de su contraión, del solvente polar utilizado, de la variación de la concentración del surfactante o del W del sistema en cuestión.



CONCLUSIONES GENERALES

6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3rd Ed., John Wiley and Sons. (2006).
- ² F. MacRitchie, *Chemistry at Interfaces*, Academic Press, Inc. (1990).
- ³ A. Ben- Naim, *Water and aqueous solutions-Introduction to a molecular Theory*, Plenum Press, (1975).
- ⁴ M. Klose, J. I. Naberuchin, *Wasswer-Struktur und dynamik*, Akademie-Verlag, (1986).
- ⁵ W. A. P. Luck, *Pure & Appl. Chem.* 59, 1215 (1987).
- ⁶ M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* 12, 1 (1983).
- ⁷ P. Huyskens, *J. Mol. Struct.* 100, 403 (1983).
- ⁸ K. C. James, *Education in Chemistry*, 9, 220 (1972).
- ⁹ G. C. Pimentel, *Chemistry-An Experimental Science*, Freeman, San Francisco (1963).
- ¹⁰ C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2nd Ed. VCH, Germany (1990) y 3rd Ed. VCH, Weinheim (2003).
- ¹¹ E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, 2nd Ed. (1961).
- ¹² N. H. March; M. P. Tosi, *Coulomb Liquids*, Academic Press, New York (1984).
- ¹³ J. H. Mahanty, B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic Press, New York (1977).
- ¹⁴ R. Cattana; J. J. Silber; J. Anunziata, *Can. J. Chem.* 70, 2677 (1992).
- ¹⁵ M. J. Kamlet; R. W. Taft, *J. Org. Chem.* 47, 1734 (1982).
- ¹⁶ D. Margetic; M. Eckert-Masic; Z. B. Masick, *J. Mol. Struct. Theochem.* 277, 161 (1992).
- ¹⁷ a) R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*. Academic Press, London (1969), b) R. Foster (ed.), *Molecular Association*, Vol. 1, Academic Press, London (1975), c) R. Foster (ed.), *Molecular Association*, Vol. 2, Academic Press, London (1979).
- ¹⁸ J. Israelachvili, *Intermolecular & Surfaces Forces*, Academic Press, New York, 2nd Ed. (1991).
- ¹⁹ P. L. Huyskens, W. A. Luck, T. Zeegers-Huyskens, (Eds.), *Intermolecular Forces*, Springer-Verlag (1991).
- ²⁰ N. Muller, *Acc. Chem. Res.* 3, 23 (1990).

-
- ²¹ T. Lazaridis, *Acc. Chem. Res.* 34, 931 (2001).
- ²² K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 89, 2429 (1985).
- ²³ J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, (1982).
- ²⁴ M. Bourrel, R. S. Schechter, *Microemulsions and related systems. Formulation, solvency, and physical properties*. Surfactant science series. Volumen 30. Marcel Dekker, Inc. (1988).
- ²⁵ J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York (1975).
- ²⁶ A. D. Bangham, M. W. Hill, y N. G. A. Miller, *Methods in Membrane Biology*, editado por Korn, E.D.; Plenum Press, New York (1974).
- ²⁷ P.L. Luisi, M. Giomini, M.P. Pileni, B.H. Robinson, *Biochimica et Biophysica Acta.* 947, 209 (1988).
- ²⁸ F. M. Menger; J. S. Keiper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 1906 (2000).
- ²⁹ S. Bhattacharya, S. De, M. Subramantan, *Langmuir*, 63, 7640 (1988).
- ³⁰ S. Nave, J. Eastoe, R. K. Heenan, D. Steyleer, I. Grillo, *Langmuir*, 18, 1505 (2002).
- ³¹ F. Tharwat Tadros, Th. F. Tadros, *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, 634 (2005).
- ³² D. F. Evans; H. Wennerström, *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, VCH (1994).
- ³³ M. J. Shick, *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker, (1987).
- ³⁴ D. Langevin, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 43, 341 (1992).
- ³⁵ R. Gennis, *Biomembranes, molecular structures and functions*, Spinger, (1989).
- ³⁶ R. R. C. New, *Liposomes. A practical approach*, Oxford University Press Inc. (1997).
- ³⁷ D. D. Lasic, *Liposomes: from physics to applications*, Elsevier Science B.V., (1995).
- ³⁸ A. Pantos, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, G. Nounesis. *Langmuir*, 21, 6696 (2005).
- ³⁹ W. F. Daamen, P. J. Geutjes, H. T. B. Van Moerkerk, S. T. M. Nielsen, R. G. Wismans, T. Hofmans, L. P. W. J. Van Den Heuvel, A. M. A. Pistorius, J. H. Veerkamp, J. C. M. Van Hest, Y. H. Van Kuppevelt. *Adv. Mater.* 19, 673 (2007).
- ⁴⁰ M. J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; 3er Ed. Wiley: New York, 150, (2004).
-

-
- ⁴¹ P. Mukerjee, K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, NSRDS-NBS 36, U.S. Dept. of Commerce, (1971).
- ⁴² O. A. El Seoud, *Reversed Micelles and water-in-oil microemulsions: formation and some relevant properties*, W. L. Hinze (Ed.), *Organized Assemblies in Chemical Analysis*, vol.1, JAI Press Inc. (1994).
- ⁴³ M. P. Pileni, editor de *Structure and Reactivity in Reversed Micelles*, Elsevier, (1989).
- ⁴⁴ M. Camardo, M. D'Angelo, S. Mannaioli, G. Onori, A. Santucci, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspets.* 119, 183 (1996).
- ⁴⁵ F. Mantegazza, V. Degiorgio, M. E. Giardini, A. L. Price, D. C. Steyler, B. H. Robinson, *Langmuir*, 14, 1 (1998).
- ⁴⁶ E. Bardez, N. Cao Vy, Th. Zemb, *Langmuir*, 11, 3374 (1995).
- ⁴⁷ F. Caboi, G. Capuzzi, P. Baglioni, M. Monduzzi, *J. Phys. Chem. B.* 101, 10205 (1997).
- ⁴⁸ J. J. Silber; A. Biasutti; E. Abuin; E. Lissi, *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 189 (1999).
- ⁴⁹ C. J. O'Connor, H. F. Eicke, G. D. Parfitt Eds. *Interfacial Phenomena in Apolar Media, Surfactant Sci. Ser. Vol. 21*, Marcel Dekker, (1987).
- ⁵⁰ M. Zulauf, H.F. Eicke, *J. Phys. Chem.* 83, 480 (1979).
- ⁵¹ M. Ueda, Z. A. Schelly, *Langmuir*, 4, 653 (1988).
- ⁵² T. K. Da, A. Maitra, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 59, 95 (1995).
- ⁵³ L. P. Luisi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, 439 (1985).
- ⁵⁴ M. A. Biasutti, E. A. Abuin, J. J. Silber, N. M. Correa, E. A. Lissi, *Adv. Colloid Interface Sci.* 136, 1 (2008).
- ⁵⁵ N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber. *J. Org. Chem.* 64, 5757 (1999).
- ⁵⁶ N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber, *J. Org. Chem.* 65, 6427 (2000).
- ⁵⁷ N. M. Correa, H. D. Zorzan, M. Chiarini, G. Cerichelli. *J. Org. Chem.* 69, 8224 (2004).
- ⁵⁸ N. M. Correa, H. D. Zorzan, L. D'Anteo, E. Lasta, M. Chiarini G. Cerichelli. *J. Org. Chem.* 69, 8231 (2004).
- ⁵⁹ N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber. *J. Phys. Org. Chem.* 18. 121 (2005).
- ⁶⁰ N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber. *J. Phys. Org. Chem.* 19, 805 (2006).
-

-
- ⁶¹ J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Far. Trans. II*, 72, 1525 (1976).
- ⁶² D. J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Far Trans II*, 77, 601 (1981).
- ⁶³ C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, 76, 3020 (1972).
- ⁶⁴ P. Moulik and B. K. Paul, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 78, 99 (1998).
- ⁶⁵ H. F. Eicke, J. Rehak, *Helv. Chim. Acta.* 59, 2883 (1976).
- ⁶⁶ E. Sein, J.R. Laane, J. Buchert, S. Kielich, *J. Colloid Interface Sci.* 72, 363 (1979).
- ⁶⁷ R. A. Day, B. H. Robinson, J. H. R. Clarke, J. V. Doherty, *J. Chem. Soc. Far Trans. I*; 75, 132 (1979).
- ⁶⁸ E. Ruckenstein, R. Nagarajan, *J. Phys. Chem.* 84, 1349 (1980).
- ⁶⁹ S. S. Atik, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3543 (1981).
- ⁷⁰ N. J. Bridge, P. D. I. Fletcher, *J. Chem. Soc. Far Trans. I*; 79, 2161 (1983).
- ⁷¹ J. Lang, A. Jada, A. Malliaris, *J. Phys. Chem.* 92, 1946 (1988).
- ⁷² S. S. Atik, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3543 (1981).
- ⁷³ J. Lang, A. Jada, A. Malliaris, *J. Phys. Chem.* 92, 1946 (1988).
- ⁷⁴ R. A. Day, B. H. Robinson, J. H. R. Clarke, J. V. Doherty, *J. Chem Soc Far Trans. I*; 75,132 (1979).
- ⁷⁵ J. Peyrelasse, C. Boned, *J. Phys. Chem.* 89, 370 (1985).
- ⁷⁶ M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 97, 6961 (1993).
- ⁷⁷ F. M. Agazzi, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa, *J. Phys. Chem. B* 115, 1207 (2011).
- ⁷⁸ S. Abel, F. Sterpone, S. Bandyopadhyay, M. Marchi, *J. Phys. Chem. B*, 108, 19458 (2004).
- ⁷⁹ H. Tan, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 122, 174501 (2005).
- ⁸⁰ J. Faeder, B. M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B*, 104, 1033 (2000).
- ⁸¹ M. R. Harpham, B. M. Ladanyi, N. E. Levinger, K.W. Herwig, *J. Chem. Phys.* 121, 7855 (2004).
- ⁸² a) O. A. El Seoud, L. T. Okano, L. P. Novaki, G. K. Barlow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 1147 (1996). b) L. P. Novaki, O. A. El Seoud, J. C. D. Lopes, *Ber. Bunsenges.*

- Phys. Chem.* 101, 1928 (1997). c) L. P. Novaki, O. A. El Seoud, *J. Colloid Interface Sci.* 202, 391 (1998).
- ⁸³ J. Faeder, M. K. Albert, B. M. Ladanyi, *Langmuir.* 19, 2514 (2003).
- ⁸⁴ Q. Li; S. Weng; J. Wu; N. Zhou, *J. Phys. Chem. B.* 102, 3168 (1998).
- ⁸⁵ A. Goto; H. Yoshioka; M. Manabe; R. Goto, *Langmuir.* 11, 4873 (1995).
- ⁸⁶ S. Das; A. Datta; K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. A.* 101, 3299 (1997).
- ⁸⁷ P. Baglioni; H. Nakamura; L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 95, 3856 (1991).
- ⁸⁸ C. Boned; J. Peyrelasse; M. Moha-Ouchane, *J. Phys. Chem.* 90, 634 (1986).
- ⁸⁹ G. P. Onori; A. Santucci, *J. Phys. Chem.* 97, 5430 (1993).
- ⁹⁰ A. D'Aprano; A. Lizzio; V. Turco Liveri; F. Aliotta; C. Vasi; P. Migliardo, *J. Phys. Chem.* 92, 4436 (1988).
- ⁹¹ N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber. *J. Colloid. Interface. Sci.* 172, 71 (1995).
- ⁹² O. El Seoud, N. M. Correa, L. P. Novaki. *Langmuir.* 17, 1847 (2001).
- ⁹³ B. Baruah, J. Roden, M. Sedgwick, N. M. Correa, D. C. Crans N. E. Levinger. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12758 (2006).
- ⁹⁴ L. C. Dong, S. J. Huang, Q. Luo, X. H. Zhou, S. S. Zheng, *Biochem. Eng. J.* 46, 210 (2009).
- ⁹⁵ H. F. Eicke, H. Christen. *Helv. Chim. Acta.* 61, 2258 (1978)
- ⁹⁶ Q. Li, Y. Li, W. H. Li, et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 33 (4), 409 (1997).
- ⁹⁷ E. Ruckenstein, R. Nagarajan. *J. Phys. Chem.*, 84, 1349, (1980).
- ⁹⁸ Z. J. Yu, R. D. Neuman. *Langmuir*, 10, 2553, (1994).
- ⁹⁹ Z. J. Yu, R. D. Neuman, en: V. Pillai, D.O. Shah (Eds.), *Dynamic Properties of Interfaces and Association Structures*, AOCS Press, 166, (1996).
- ¹⁰⁰ Z. J. Yu, N. F. Zhou, R. D. Neuman. *Langmuir*, 8, 1885 (1992).
- ¹⁰¹ M. Zulauf; H. F. Eicke, *J. Phys. Chem.*, 83, 480, (1979).
- ¹⁰² Z. A. Schelly, *In agregation Processes in Solution*; Wyn-Jones, E. Gormally, J., Eds; Elsevier Scientific: 140, (1983)
- ¹⁰³ Z. J. Yu, R. D. Neuman, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 4075 (1994).

-
- ¹⁰⁴ Z. J. Yu, R. D. Neuman, *Langmuir*, 11, 1081 (1995).
- ¹⁰⁵ T. H. Ibrahim, *J. Franklin Inst.* 347, 875 (2010).
- ¹⁰⁶ K. I. Feng, Z. A. Schelly, *J. Phys. Chem.*, 99, 17207 (1995).
- ¹⁰⁷ K. I. Feng, Z. A. Schelly, *J. Phys. Chem.* 99, 17212 (1996).
- ¹⁰⁸ Q. Li, J. Wu, N. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.* 229, 298 (2000).
- ¹⁰⁹ Q. Li, T. Li, J. Wu, *J. Phys. Chem B.* 104, 9011 (2000).
- ¹¹⁰ N. Zhou, Q. Li, J. Wu, J. Chen, S. W., G. Xu. *Langmuir*, 17, 4505 (2001).
- ¹¹¹ C. D. Borsarelli, C. M. Previtali, J. J. Cosa, *J. Colloid Interface Sci.* 179, 34 (1996).
- ¹¹² C. D. Borsarelli, J. J. Cosa, C. M. Previtali. *J. Photochem. Photobio.* 68, 4, 438 (1998).
- ¹¹³ C. D. Borsarelli, J. J. Cosa, C.M. Previtali, *Langmuir*, 9, 2895 (1993).
- ¹¹⁴ N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber. *J. Colloid Interface Sci.* 184, 570 (1996).
- ¹¹⁵ R. McNeil, J. K. Thomas. *J. Colloid Interface Sci.* 83, 57 (1981).
- ¹¹⁶ M. Novaira, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 111, 748 (2007).
- ¹¹⁷ S. M. B. Costa, R. L. Brookfield, *J. Chem. Soc. Far. Trans. II*, 82, 991 (1986).
- ¹¹⁸ S. M. B. Costa, M. R. Aires de Barros, J. P. Conde, *J. Photochem.*, 28, 153, (1985).
- ¹¹⁹ S. S. Quintana, F. Moyano, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 113, 6718 (2009).
- ¹²⁰ D. Blach, N. M. Correa, J. J. Silber, R. D. Falcone, *J. Colloid Interface Sci.*, 355, 124 (2011).
- ¹²¹ P. D. Fletcher, M. F. Galal, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Far. Trans I*, 80, 3307 (1984).
- ¹²² V. Arcolego; F. Aliotta; M. Goffredi; G. La Manna; V. Turco Liveri, *Mat. Sci. Eng. C* 5, 47 (1997).
- ¹²³ R. E. Riter, J. R. Kimmel, E. P. Undiks, N. E. Levinger, *J. Phys. Chem. B.* 101, 8292 (1997).
- ¹²⁴ S. Ray and S. P. Moulik, *Langmuir*, 10, 2511 (1994).
- ¹²⁵ C. A. T. Laia, P. Lopez-Cornejo, S. M. B. Costa, J. d'Oliveira, J. M. G. Martinho, *Langmuir*. 14, 3531 (1998).
-

-
- ¹²⁶ Y. A. Shchipunov, E. V. Shumilina, *Mat. Sci. Eng. C* 3, 43 (1995).
- ¹²⁷ R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber, *Langmuir*, 16, 3070 (2000).
- ¹²⁸ P. D. I. Fletcher, D. D. Grice, S. J. Haswell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1067, (2001).
- ¹²⁹ S. E. Friberg, P. Liang, *Colloid Polym. Sci.* 264, 449 (1986).
- ¹³⁰ C. Mathew, Z. Saidi, J. Peyrelasse, C. Boned, *Phys. Rev. A.* 43, 873 (1991).
- ¹³¹ P. Lopez Cornejo, P. Costa, S. M. B. *Langmuir*, 14, 2042 (1998).
- ¹³² J. J. Silber; R. D. Falcone; N. M. Correa; M. A. Biasutti; E. Abuin; E. Lissi; P. Campodonico, *Langmuir*, 19, 2067 (2003).
- ¹³³ L. P. Novaki, N. M. Correa, J. J. Silber, O. A. El Seoud, *Langmuir*, 16, 5573 (2000).
- ¹³⁴ H. Shirota, H. Segawa, *Langmuir*, 20, 329 (2004).
- ¹³⁵ R. E. Riter, E. P. Undiks, J. R. Kimmel; N. E. Levinger, *J. Phys. Chem B.* 102, 7931 (1998).
- ¹³⁶ B. B. Raju, S. M. B. Costa, *Spectrosc. Acta, Part A.* 56, 1703 (2000).
- ¹³⁷ C. A. T. Laia, W. Brown, M. Almgren, S. M. B. Costa, *Langmuir*, 16, 8763 (2000).
- ¹³⁸ C. A. T. Laia, S. M. B. Costa, *Langmuir*, 18, 1494 (2002).
- ¹³⁹ N. M. Correa, P. A. R. Pires, J. J. Silber, O. A. El Seoud, *J. Phys. Chem. B.* 109, 21209 (2005).
- ¹⁴⁰ N. Z. Atay, B. H. Robinson, *Langmuir*, 15, 5026 (1999).
- ¹⁴¹ D. G. Hayes, E. Gulari, *Langmuir*, 11, 4695 (1995).
- ¹⁴² M. Novaira, F. M. Moyano, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa. *Langmuir*, 24, 4637 (2008).
- ¹⁴³ A. Durantini, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa, *Chem Phys Chem.* 10, 2034 (2009).
- ¹⁴⁴ N. M. Correa; N. E. Levinger, *J. Phys. Chem. B.* 110, 13050 (2006).
- ¹⁴⁵ A. Martino, E.W. Kaler, *Langmuir*, 11, 779 (1995).
- ¹⁴⁶ K. Martinek, A. V. Levashov, N. L. Klyachko, U. I. Pautin, I. V. Berezin, *Biochimica et Biophysica Acta*, 657, 277 (1981).

- ¹⁴⁷ L. Klyacko, A. V. Levashov, A. V. Kavanov, Y. L. Khmel'nitsky, K. Martinek, M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, Ed. *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Media*, Marcel Dekker, N. Y. New York, 135 (1991).
- ¹⁴⁸ B. B. Raju, S. M. B. Costa, *J. Phys. Chem. B.* 103, 4309 (1999).
- ¹⁴⁹ A. Durantini, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa, *J. Phys. Chem. B.* 115, 5894, (2011).
- ¹⁵⁰ R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber, *J. Colloid Interface Sci.* 296, 356 (2006).
- ¹⁵¹ R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 1096 (2009).
- ¹⁵² C. G. Elles, N. E. Levinger, *Chem. Phys. Letters*, 317, 624 (2000).
- ¹⁵³ R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber, E. Abuin, E. Lissi, *Langmuir*, 20, 5732 (2004).
- ¹⁵⁴ H. X. Gao, J. C. Li, B. X. Han, W. N. Chen, J. L. Zhang, R. Zhang, D. D. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2914; (2004).
- ¹⁵⁵ Y. Gao, N. Li, L. Q. Zheng, X. T. Bai, L. Yu, X. Y. Zhao, J. Zhang, M. W. Zhao, Z. Li, *J. Phys. Chem. B.* 111, 2506 (2007).
- ¹⁵⁶ Y. Gao, J. Zhang, H. Y. Xu, X. Y. Zhao, L. Q. Zheng, X. W. Li, L. Yu, *Chem. Phys. Chem.* 7, 1554 (2006).
- ¹⁵⁷ Y. N. Gao, S. B. Han, B. X. Han, G. Z. Li, D. Shen, Z. H. Li, J. M. Du, W. G. Hou, G. Y. Zhang, *Langmuir*, 21, 5681, (2005).
- ¹⁵⁸ Y. Gao, N. Li, L. Q. Zheng, X. Y. Zhao, J. Zhang, Q. Cao, M. W. Zhao, Z. Li, G. Y. Zhang, *Chem. Eur. J.* 13, 2661 (2007).
- ¹⁵⁹ G. M. Sando, K. Dahl, J. C. Owrutsky, *Chem. Phys. Lett.* 418, 402 (2006).
- ¹⁶⁰ F. Gayet, C. El Kalamouni, P. Lavedan, J. D. Marty, A. Brulet, N. Lauth-de Viguerie, *Langmuir*, 25, 9741 (2009).
- ¹⁶¹ Y. J. Zheng, W. J. Eli, G. Li, *Colloid Polym. Sci.* 287, 871 (2009).
- ¹⁶² N. Li, Q. Cao, Y. A. Gao, J. Zhang, L. Q. Zheng, X. T. Bai, B. Dong, Z. Li, M. W. Zhao, L. Yu, *Chem. Phys. Chem.* 8, 2211 (2007)
- ¹⁶³ D. Chakrabarty, D. Seth, A. Chakraborty, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. B.* 109, 5753 (2005).

- ¹⁶⁴ A. Chakraborty, D. Seth, D. Chakrabarty, P. Setua, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. A*. 109, 11110, (2005).
- ¹⁶⁵ J. Eastoe, S. Gold, S. E. Rogers, A. Paul, T. Welton, R. K. Heenan, I. Grillo, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 7302 (2005).
- ¹⁶⁶ J. H. Liu, S. Q. Cheng, J. L. Zhang, X. Y. Feng, X. G. Fu, B. X. Han, *Angew. Chem.* 119, 3377 (2007); *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3313 (2007).
- ¹⁶⁷ Z. M. Qiu, J. Texter, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13, 252 (2008).
- ¹⁶⁸ B. M. Su, S. G. Zhang, Z. C. Zhang, *J. Phys. Chem. B*. 108, 19510 (2004).
- ¹⁶⁹ F. Yan, J. Texter, *Chem. Commun.* 2696 (2006).
- ¹⁷⁰ R. D. Falcone, N. M. Correa, J. J. Silber, *Langmuir*, 25, 10426 (2009).
- ¹⁷¹ M. Moniruzzaman, N. Kamiya, K. Nakashima, M. Goto, *Chem Phys Chem.* 9, 689 (2008).
- ¹⁷² M. Moniruzzaman, N. Kamiya, K. Nakashima, M. Goto, *Green Chem.* 10, 497 (2008).
- ¹⁷³ M. Moniruzzaman, N. Kamiya, M. Goto. *Langmuir*, 25, 977 (2009).
- ¹⁷⁴ Thomas Welton. *Chem Rev.* 99, 2071 (1999).
- ¹⁷⁵ J. Łuczaka, J. Hupkaa, J. Thoming, C. Jungnickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 329, 125 (2008)
- ¹⁷⁶ G. A. Baker, S. Pandey, S. N. Baker, *Analyst*, 129, 890 (2004).
- ¹⁷⁷ A. Visser, R. P. Swaltowski, R. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.* 36. 2523 (2002).
- ¹⁷⁸ J. Łuczaka, J. Hupkaa, J. Thoming, C. Jungnickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 329, 125 (2008).
- ¹⁷⁹ T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem.*, 117, 7338, (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7174 (2005).
- ¹⁸⁰ H. Stamatis, A. Xenakis, F. N. Kolisis, *Biotechnol. Adv.* 17, 293 (1999).
- ¹⁸¹ K. Holmberg, *Adv. Colloid Interface Sci.* 51, 137 (1994).
- ¹⁸² D. C. Crans, A. M. Trujillo, S. Bonetti, C. D. Rithner, B. Baruah, N. E. Levinger, *J. Org. Chem.* 73, 9633 (2008).

-
- ¹⁸³ P. Setua, R. Pramanik, S. Sarkar, C. Ghatak, V. G. Rao, N. Sarkar, S. K. Das *J. Molecular Liquids*, 162, 33 (2011).
- ¹⁸⁴ R. D. Falcone, B. Baruah, E. Gaidamauskas, C. D. Rithner, N. M. Correa, J. J. Silber, D. C. Crans, N. E. Levinger. *Chem. Eur. J.* 17, 6837 (2011).
- ¹⁸⁵ D. Seth, *J. Phys. Chem. B.* 111, 4781 (2007).
- ¹⁸⁶ S. Q. Cheng, X. G. Fu, J. H. Liu, J. L. Zhang, Z. F. Zhang, Y. L. Wei, B. X. Han, *Colloid Surf A.* 302, 211 (2007).
- ¹⁸⁷ J. C. Li, J. L. Zhang, H. X. Gao, B. X. Han, L. Gao, *Colloid. Polym. Sci.* 283, 1371 (2005).
- ¹⁸⁸ Y. Zheng, W. Eli, G. Li, *Colloid Polym Sci.* 287, 871 (2009).
- ¹⁸⁹ S. Ghosh, *J. Colloid Interface Sci.* 360, 672 (2011).
- ¹⁹⁰ A. Yehta; M. Aikawa; N. Turro, *J. Chem. Phys. Lett.* 63, 543 (1979).
- ¹⁹¹ E. B. Leodidis; T. A. Hatton, *J. Phys. Chem.* 94, 6400 (1990).
- ¹⁹² J. M. Diamond; E. M. Wright, *Ann. Rev. Physiol.* 31, 581 (1969).
- ¹⁹³ P. L. Luisi, C. Laane. *Trends in Biotechnology*, 4, 6, 153 (1986).
- ¹⁹⁴ K. L. Kadam, *Enzyme and Microbial Technology*, 8, 5, 266 (1986).
- ¹⁹⁵ F. Xun, J. Li, Y. Ma, Z. Li, D. Wang, H. Zhengshui, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 179, 1, 1, (2001).
- ¹⁹⁶ N. Kazumitsu, U. Osamu, H. Mitsunari, K. Mikio, I. Masanao, *Biochem Eng. J.* 2, 2, 113 (1998).
- ¹⁹⁷ Y. Liu, X. Dong, Y. Sun. *Chinese J. Chem. Eng.* 16, 6, 949 (2008).
- ¹⁹⁸ N. M. Correa, A. Biasutti, J. J. Silber, *Current Topics in Colloid Interface Sci.* 3, 35 (1999).
- ¹⁹⁹ M. P. Pileni, T. Zemb, C. Petit, *Chem Phys. Letter*, 118, 414 (1985).
- ²⁰⁰ E. A Lissi, D. Engel, *Langmuir*, 8, 452 (1992).
- ²⁰¹ M. V. Encinas. E. A. Lissi, *Chem Phys. Lett.* 132, 545 (1986).
- ²⁰² J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd Ed., Kluwer Academic, (1999).
- ²⁰³ J. A. Barltrop; J. D. Coyle, *Principles of Photochemistry*; Wiley & Sons, (1978).
-

-
- ²⁰⁴ A. E. Lutskaa, V. V. Prezhdo, L. I. Degtereva, V. G. Gordienko, *Usp. Khim.* 51, 1398 (1982).
- ²⁰⁵ C. N. R. Rao, S. Singh, V. P. Enthilnathan, *Chem. Soc. Rev.* 5, 297 (1976).
- ²⁰⁶ M. Jauquet, P. Laszlo, *Influence of Solvents in Spectroscopy*, M. R. J. Dack (Ed.): Solutions and Solubilities., Vol VIII, Part I of A. Weissberg (Ed): *Techniques of Chemistry. Wiley Interscience*, (1975).
- ²⁰⁷ E. Lippert, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* 61, 962 (1957).
- ²⁰⁸ R. M. Stratt; M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* 100, 12981 (1996).
- ²⁰⁹ W. Rettig, *Angew. Chem.Int.* 25, 971 (1986).
- ²¹⁰ M. K. Singh, H. Pal, A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre, *Photochem Photobiol* 68, 1, 32 (1998).
- ²¹¹ E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3253 (1958).
- ²¹² J. Shorter, *Correlation Analysis in Organic Chemistry-An introduction to Linear Free Energy Relationships*. Clarendon Press, (1973).
- ²¹³ E. Cassasas, N. Dominguez, G. Fonrodona, A. de Juan, *Anal. Chim. Acta.* 283, 548 (1993).
- ²¹⁴ M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6027 (1977).
- ²¹⁵ R.W. Taft, J. L Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham, *J. Solution Chem.* 14, 153 (1985).
- ²¹⁶ M. J. Kamlet, J. L Abboud, M. H. Abraham, R. W. J. Taft, *J. Org. Chem.* 48, 2877 (1983).
- ²¹⁷ T. M. Krygowski, W. R. Fawcet, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2143 (1975).
- ²¹⁸ R.C. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 385 (1975).
- ²¹⁹ I. A. Koppel, I. A. Palm, *Organic Reactivity.* 8, 296 (1971).
- ²²⁰ C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powel, S. Aluni, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 502 (1985).
- ²²¹ Y. Marcus, *Chem, Soc. Rev.* 22, 409 (1993).
- ²²² M. Hof, P. Lianos, A. Laschewsky, *Langmuir.* 13, 2181 (1997).
- ²²³ F. Moyano, S. S. Quintana, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa . *J. Phys. Chem. B.* 113, 4284 (2009)
-

-
- ²²⁴ S. Haldar, A. Chaudhuri, A. Chattopadhyay. *J. Phys. Chem. B.* 115, (2011).
- ²²⁵ A. Chattopadhyay, S. Mukherjee, H. Raghuraman, *J. Phys. Chem. B.* 106, 13002 (2002).
- ²²⁶ P. Bijan Kumar, G. Nikhil, *J. Colloid Interface Sci.* 363, 2, 529 (2011).
- ²²⁷ L. M. Loew, L. Simpson, A. Hassner, V. Alexaxanin, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5439, (1979).
- ²²⁸ H. Ephardt, P. Fromherz. *J. Phys. Chem.* 97, 4540 (1993).
- ²²⁹ B. Kuhn and P. Fromherz, *J. Phys. Chem. B.* 107, 7903 (2003).
- ²³⁰ G. Hülbener, A. Lambacher, P. Fromherz, *J. Phys. Chem. B.* 107, 7896 (2003).
- ²³¹ P. Fromherz. *J. Phys. Chem.* 99, 7188 (1995).
- ²³² F. M. Moyano, J. J. Silber, N. M Correa, *J. Colloid Interface Sci.* 317, 332 (2008).
- ²³³ A. L. Lusk, P. W. Bohn. *Langmuir*, 16, 9131 (2000).
- ²³⁴ E. Stathatos, P. Lianos. *Langmuir*, 13, 259 (1997).
- ²³⁵ L. K. Gallos, E. Stathatos, P. Lianos, P. Argyrakakis, *Chem. Phys.* 275, 253 (2002).
- ²³⁶ S. S. Shah, R. Ahmad, S. W. H. Shah, K. M. Asif, A. K. Naeem, *Colloids Surf. A.* 137, 301 (1998).
- ²³⁷ S. S. Shah, A. K. Naeem, S. W. H. Shah, G. M. Laghars, *Colloids Surf. A.* 168, 77 (2000).
- ²³⁸ J. L. M. Abboud, R. Notario, *Pure Appl. Chem.* 71, 645 (1999).
- ²³⁹ C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J. L. M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* 98, 5807 (1994).
- ²⁴⁰ M. Ueda, Z. A. Schelly, *Langmuir*, 5, 1005 (1989).
- ²⁴¹ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann. Chem.* 1, 661 (1963).
- ²⁴² J. P. Saxena, W. H. Stafford, W. L. Stafford, *J. Chem. Soc.* 1579 (1959).
- ²⁴³ E. B. Tada, L. P. Novaki, O. A. El Seoud, *Langmuir*, 17, 652 (2001).
- ²⁴⁴ L. P. Novaki, O. A. El Seoud, *Langmuir*, 16, 35 (2000).
- ²⁴⁵ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs An. Chem.* 727, 93 (1969).
- ²⁴⁶ N. B. Toselli, J. D. Anunziata, J. J. Silber, *Spectrochim. Acta Part A.* 44, 157 (1988).
- ²⁴⁷ B. Sengupta, J. Guharay, P. K. Sengupta. *Spectrochim. Acta, Part A.* 56, 1433 (2000).
-

-
- ²⁴⁸ K. K. Karukstis, A. A. Frazier, D. S. Martula, J. A. Whiles. *J. Phys. Chem.* 100, 11133. (1996).
- ²⁴⁹ K. K. Karukstis, A. A. Frazier, C. T. Loftus, A. S. Tuan. *J. Phys. Chem. B.* 102, 8163. (1998).
- ²⁵⁰ E. A. Lissi, E. B. Abuin, M. A. Rubio, A. Cerón, *Langmuir*, 16, 178 (2000).
- ²⁵¹ K.K. Karukstis, C. A. Zieleniuk, M. J. Fox, *Langmuir*, 19, 10054 (2003).
- ²⁵² G. Weber, F. J. Farris. *Biochem.* 18, 3075 (1979).
- ²⁵³ F. Moyano, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa, *J. Phys. Chem. B.* 110, 11838, (2006).
- ²⁵⁴ E. K. Krasnowska, E. Gratton, T. Parasassi. *Biophys. J.* 74, 1984 (1998).
- ²⁵⁵ T. Parasassi, E. K. Krasnowska, L. A. Bagatolli, E. Gratton. *J. Fluoresc.*, 8, 365 (1998).
- ²⁵⁶ E. K. Krasnowska, L. A. Bagatolli, E. Gratton, T. Parasassi. *Biochim. Biophys. Acta*, 1511, 330 (2001).
- ²⁵⁷ Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* 103, 3899 (2003).
- ²⁵⁸ J. Catalan, P. Perez, J. Laynez, F. G. Blanco. *J. Fluoresc.* 1, 215 (1991).
- ²⁵⁹ F. Moreno, S. Corrales, P. Sevilla, F.G. Blanco, C. Diaz, J. Catalán. *Helv. Chim. Acta.* 84, 3306 (2001).
- ²⁶⁰ A. Balter, W. Nowak, W. Pawelkiewicz, A. Kowalczyk. *Chem. Phys. Letters.* 143, 565 (1988).
- ²⁶¹ A. Chattopadhyay, S. Mukherjee. *Biochemistry.* 32, 3804 (1993).
- ²⁶² W. Nowak, P. Adamczak, A. Balter, A. Sygula. *J. J. Mol. Struct.* 139, 13 (1986).
- ²⁶³ P. Ilich, F. G. Prendergast. *J.Phys.Chem.* 93,4441.(1989).
- ²⁶⁴ K. Lunkenheimer, A. Laschewsky, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 89, 239 (1992).
- ²⁶⁵ A. Ruggirello, V. Turco Liveri. *J. Colloid. Interface Sci.* 258, 129 (2003).
- ²⁶⁶ O'Connor, D. V.; Phillips, D. *Time-Correlated Single Photon Counting*; Academic Press, (1983).
- ²⁶⁷ Manual del equipo *Edinburgh Instrument FL-9000* (1982).
- ²⁶⁸ *Basics of light scattering*, Manual Number, MAN 0065, Issue 1,4. Cap. 2, Malvern Instruments Ltd.
-

-
- ²⁶⁹ D. Koppel, D. Schaefer, *Appl. Phys. Lett.* 22, 36, (1973).
- ²⁷⁰ E. Lissi, E. Abuin, *Solubilization in surfactant Aggregates*, Eds Christian, S. D, Scamehorn, J. F. Marcel Decaer, Inc. (1995).
- ²⁷¹ M. A. Biasutti, L. Sereno, J. J. Silber, *J. Colloid Interface Sci.* 164, 410 (1994).
- ²⁷² M. Almgren, F. Grieser, F. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 279 (1979).
- ²⁷³ E. B. Abuin, E. A. Lissi, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 34, 59 (1989)
- ²⁷⁴ L. Garcia-Rio, P. Hervella, J. R. Leis, *Langmuir*, 21, 7672 (2005).
- ²⁷⁵ J. Kim, M. Lee, *J. Phys. Chem. A* 103, 3378 (1999).
- ²⁷⁶ A. Faure, A. M Tistchenko, T. Zemb, C. Chachaty, *J. Phys. Chem.* 89, 3373 (1985).
- ²⁷⁷ A. Faure, T. Ahlnas, A. M. Tistchenko, C. Chachaty, *J. Phys. Chem.* 92, 1827 (1987).
- ²⁷⁸ S. P. Moulik, *Curr. Sci.* 71, 368 (1996).
- ²⁷⁹ N. Periasamy, A. S. R. Koti. *Proc.Indian.Natn.Sci.Acad.*,69 A 41 (2003)
- ²⁸⁰ M. Holz; C. K. Rau, *J. Chem. Soc. Far Trans. I*, 1899, 78 (1982).
- ²⁸¹ R. E. Riter, E. P. Undiks, J. R. Kimmel; N. E. Levinger, *J. Phys. Chem B*, 102, 7931 (1998).
- ²⁸² A. Maitra, *J. Phys. Chem.* 88, 5122 (1984).
- ²⁸³ Q. Li, T. Li and J. Wu, *J. Colloid Interface Sci.* 239, 522 (2001).
- ²⁸⁴ D. F. Evans and B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.* 90, 226 (1986).
- ²⁸⁵ J. G. Wu, N. Shi, H. C. Gao, *Sci. Sinica, Ser. B.* 27, 249 (1984).
- ²⁸⁶ E. Pretsch, P. Buhlmann, C Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, Tables of Spectral Data, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 296, (2000).
- ²⁸⁷ Y. P. Puhovski, L. P. Safanova, B. M. Rode, *J. Mol. Liquid.* 103, 15 (2003).
- ²⁸⁸ J. Barthel, R. Buchner, B. Wurm, *J. Mol. Liquid.* 98, 51 (2002).
- ²⁸⁹ C. M. Criss, E. Luksha, *J. Phys. Chem.* 72, 2966 (1968).
- ²⁹⁰ M. S. Akhter, S. M. Alawi, *Colloids Surf .A: Physicochem. Eng. Aspects.* 219, 281 (2003).
- ²⁹¹ E. Hirota, R. Sugisaki, C. J. Nielsen, G. O. Sorerensen, *J. Mol. Spectrosc.* 49, 251 (1974).
- ²⁹² D. J. Gardiner, J. A. Lees, B. P. Straughan, *J. Mol. Struct.* 53, 15 (1979).
-

BIBLIOGRAFÍA

- ²⁹³ J. A. Lees, B. P. Straughanm, D. J. Gardiner, *J. Mol. Struct.* 71, 61 (1981).
- ²⁹⁴ Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley, 66 (1980).
- ²⁹⁵ T. Sato, J. Nakamura, *Inorg. Nucl. Chem.* 34, 3721 (1972).
- ²⁹⁶ T. L. Greaves, C. J. Drummond. *Chem. Rev.* 108, 206, (2008).
- ²⁹⁷ R. A. Sheldon. *Chem. Commun.* 23, 2399 (2001).



1112

U N R C
Biblioteca Central



71206

71206

1111