

BALCH UARGA, DIANA
Generacion de nuevos

73180

2014

73180

07187



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

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



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas

**GENERACIÓN DE NUEVOS SISTEMAS ORGANIZADOS
CONTENIENDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO COMPONENTE POLAR.
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES.**

Tesista: Diana Blach Vargas

Director: Dr. R. Darío Falcone

Co-Director: Dr. N. Mariano Correa

Río Cuarto, Córdoba Argentina

2014

73180

MFN:
Clasif:
T.842

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

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



DIRECTOR

Dr. R. Darío Falcone

CO-DIRECTOR

Dr. N. Mariano Correa

MIEMBROS DE LA COMISIÓN DE TESIS

Dra. Maria Laura Japas

Dra. Ángela Teresita Lisa

Dra. Sandra Miskoski

*La ciencia es más que un simple conjunto de conocimientos: es una manera de
pensar.*

Carl Sagan

Agradecimientos

Al culminar mis estudios de doctorado, me doy cuenta que no habría sido posible sin la participación directa o indirectamente de varias personas, por es agradezco:

A Dios por iluminarme y guiarme a lo largo de mi vida y de mi carrera profesional, gracias por darme la sabiduría en los momentos difíciles y bríndame la oportunidad de alcanzar este anhelado sueño.

A mi papa y mama quienes me dieron la vida y han hecho todo para que yo haga realidad mis sueños, gracias por su motivación, su amor y apoyo incondicional, por brindarme las palabras justas en los momentos difíciles, pero sobre todo gracias por confiar en mí y por estar siempre presente.

A mis hermanas, por escucharme, entenderme y apoyarme siempre, por perdonar mi ausencia y llenarme de amor y alegría, son mis mejores amigas, y el mejor regalo que mis padres me han podido dar.

A Jorge el amor de mi vida por su tierna compañía y su amor incondicional, por su paciencia, calma y comprensión, por sus consejos invaluable, motivación e inagotable apoyo. Gracias por compartir conmigo la aventura llamada vida.

A mi director, Dr. R. Darío Falcone y a mi co-director Dr. N. Mariano Correa por contribuir de forma decisiva en mi formación profesional, por sus consejos, tiempo, paciencia y dedicación que me brindaron a lo largo de mi tesis, y por darme la oportunidad de desarrollar una tesis doctoral en esta alma mater.

A la Dra. Juana J. Silber a quien admiro y respeto como persona y científica. Le agradezco su desinteresada colaboración y sus invaluable consejos.

Al laboratorio de reactividad y catálisis del CIQUS (Universidad de Santiago de Compostela) por el apoyo económico que permitió el desarrollo de la última parte de mi tesis doctoral en sus instalaciones, a su director el Dr. Luis García-Rio y sus integrantes por sus contribuciones, apoyo, tiempo y disposición brindados.

A los integrantes del jurado, Dra. Maria Laura Japas, Dra. Ángela Teresita Lisa y Dra. Sandra Miskoski, por sus excelentes aportes y consejos en el desarrollo de esta tesis, por el tiempo y disposición brindados en todo momento.

A mis amigos de la vida Diana y Pacho, quienes me han acompañado y llenado de alegría con su incondicional y transparente amistad.

A mis amigos y compañeros de la UNRC con quienes compartí hermosos momentos dentro y fuera de la oficina: Naty, Eve, Lau, Gaby, Lore, Jime, Ale, Clau, Euge, Eli, Jime T, Angélica, Caro, Dani, Javi T, Javi D, Álvaro, Pablo, Paulo, Rusbel.

A mis compañeros del G.S.O por la contención mutua en los momentos difíciles, por el compañerismo brindado y los momentos compartidos: Juanse, Vale, Andrés, Mati, Fede, Fercho, Emma, Eze, Cristian L. Especialmente a Cristian por que más que compañero ha sido un amigo y a Silvi por su amistad incondicional, por llenarme de alegría los días en la oficina, escucharme y apoyarme desde mi primer día en la Argentina.

A CONICET por brindarme el apoyo financiero a través de los distintos tipos de becas de Formación de postgrado que me otorgó, sin el cual no hubiera sido posible la realización de mi doctorado.

A la Universidad Nacional de Rio Cuarto por darme la oportunidad de formarme como Doctora.

Al Departamento de Química, profesores y personal no docente

A todas las personas que de alguna u otra forma contribuyeron en mi vida para llegar a esta instancia. Mil Gracias!

Resumen

Los sistemas supramoleculares autoensamblados son un campo importante y prometedor para el progreso de varias ramas de la ciencia moderna y la tecnología. Dentro de los sistemas más estudiados se encuentran las micelas inversas (MIs), que son agregados típicamente representados por una gota de tamaño nanométrico de un líquido polar encapsulado por una monocapa de surfactantes (anfífilos), uniformemente distribuida en una fase orgánica no polar. En el interior de este sistema se puede solubilizar agua u otros solventes polares. Dentro de los candidatos a ser solubilizados aparecen los llamados Líquidos iónicos (LIs) que son una nueva clase de solvente que ha causado gran entusiasmo en las dos últimas décadas. Los LIs encapsulados en estos sistemas organizados han atraído gran interés debido a sus posibles aplicaciones aprovechando las características únicas de los LIs y las MIs al mismo tiempo. Por consiguiente, el desarrollo de esta tesis se enfocó en: i) la generación de nuevas MIs encapsulando diferentes LIs como solvente polar, ii) en el efecto que diferentes interfaces y el confinamiento produce sobre las propiedades fisicoquímicas de los LIs encapsulados y iii) su empleo como medios de reacción (nanoreactor) para dos reacciones modelos.

En la primera parte se caracterizó por primera vez el comportamiento de una novedosa molécula prueba de absorción sensible únicamente a la capacidad donora de electrones del medio (tetrafenilborato de N,N,N',N'-tetrametilendiamina acetilacetato de cobre $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$) en MIs acuosas formadas por bis-(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT)/benceno y cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio (BHDC)/benceno, con el fin de luego poder emplearla en los sistemas encapsulando LIs. Los resultados demostraron que la capacidad donora de electrones del agua encapsulada en MIs depende de la interacción de agua-surfactante y por consiguiente del tipo de surfactante utilizado para formar el sistema.

En la segunda parte se sintetizaron dos líquidos iónicos con capacidad donora de electrones alta: trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metil-imidazolio ($[\text{bmim}][\text{TfO}]$) y trifluoroacetato de 1-butil-3-metil-imidazolio ($[\text{bmim}][\text{TfAc}]$) para su uso como solvente polar sustituto del agua en MIs de AOT/clorobenceno y BHDC/clorobenceno. En estos sistemas, se evaluó el efecto de las interacciones de LI-surfactante sobre la estructura y las propiedades del LI encapsulado. Los estudios empleando dispersión dinámica de luz confirmaron la eficaz formación de los nuevos sistemas, por espectroscopia FT-IR se encontró que la estructura de los LIs en MIs se modifica sustancialmente debido a la interacción de LI-surfactante, que depende tanto del tipo de surfactante como del tipo de LI que forma el sistema. Del mismo modo mediante el uso de moléculas prueba de absorción como $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$, y de absorción y emisión como yoduro de trans-4-[4-(dimetil-amino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC) se determinó el efecto que tiene la interacción LI-surfactante sobre las propiedades donoras de electrones de los sistemas evaluados.

Finalmente, se desarrollaron estudios cinéticos para evaluar las propiedades de los LIs encapsulados en MIs y su efecto sobre reacciones biológicas y químicas. En este sentido se determinó el efecto de las propiedades de mezcla $[\text{bmim}][\text{TfO}]$:agua en MIs de AOT/clorobenceno y BHDC/clorobenceno sobre los parámetros cinéticos de la hidrólisis de 1-naftil fosfato (1-NP) catalizada por la enzima fosfatasa alcalina (AP). Los resultados mostraron que las propiedades de la mezcla encapsulada dependen principalmente del tipo de surfactante que forma el sistema, y son tan diferentes en cada uno que pueden inactivar o aumentar significativamente la eficiencia de AP. También, se evaluó el efecto del tipo de LI encapsulado en MIs de BHDC/tolueno (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{bmim}]\text{Cl}$) y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$)) sobre la nucleofilicidad del ion Cl^- en la sustitución nucleófila alifática ($\text{S}_{\text{N}}2$) de trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrophenylsulfonium (S^+). Los resultados mostraron que el tipo de LIs encapsulado no solo afecta el grado de interacción LI-BHDC en MIs sino que también afecta considerablemente la disponibilidad de iones Cl^- en los sistemas micelares evaluados y por lo tanto las propiedades de ambos LIs como solventes para este tipo de reacciones.

Abstract

The self-assembled supramolecular systems are an important and promising field for progress in several branches of modern science and technology. Among the most studied systems are reverse micelles (RMs), which are aggregates typically represented by a drop of nanometer size of a polar liquid encapsulated by a monolayer of surfactants (amphiphiles), uniformly distributed in a non-polar organic phase. Within this system can solubilize water or other polar solvents. Among the candidates to be solubilized appear the called ionic liquids (ILs) which are a new class of solvent that has caused great excitement in the last two decades. Ionic liquids (ILs) entrapped in RMs have attracted much interest because of their potential applications owing to the unique features of both ILs and RMs. Therefore, the development of this thesis was focused on: i) the generation of novel RMs using ILs as a polar solvent, ii) the study of the effect of different interfaces and of confinement in RMs on the physicochemical properties of entrapped ILs and iii) its use as a reaction media (nanoreactors) for tow model reactions.

In the first part was characterized for the first time the behavior of a novel absorption molecular probe sensitive only to the electron donor ability of the environment (acetylacetonate N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine copper (+2) tetraphenylborate ([Cu(acac)(tmen)]⁺)) in aqueous RMs formed by sodium 1,4-bis-2-ethylhexylsulfosuccinate (AOT)/benzene and by benzyl-n-hexadecyl dimethylammonium chloride (BHDC)/benzene, in order to use it later in systems entrapped LIs. The results demonstrated the electron donor ability of water entrapped into RMs depends on water-surfactant interaction and therefore on the kind of surfactant used to form the system.

In the second part was synthesized two different ILs with high electron donor ability: 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim][TfO]) and 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate ([bmim][TfAc]) to its use as a polar solvent in AOT/chlorobenzene and in BHDC/chlorobenzene RMs. In these systems, the effect of interactions of IL- surfactant on the structure and properties of the IL entrapped was evaluated, studies using dynamic light scattering confirmed the effective formation of new systems, by FT-IR spectroscopy was found ILs's structure is substantially modified upon confinement by IL-surfactant interaction, which depends of both the kind of surfactant and the IL entrapped. Similarly, using solvatochromic molecular probes such as ([Cu(acac)(tmen)]⁺) for absorption, and trans-4-[4-(dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium iodide (HC) for absorption and emission was determined the effect of IL-surfactant interactions on electron donor properties of IL entrapped into these systems.

Finally, kinetic studies were developed to evaluate the properties of ILs entrapped into MIs and its effect on biological and chemical reactions. In these sense, was evaluated the effect of a binary mixture [bmim][TfO]:water properties in AOT/chlorobenzene and BHDC/chlorobenzene RMs on kinetics parameters of the hydrolysis of 1-naphthyl phosphate (1- NP) catalyzed by alkaline phosphatase (AP) enzyme, the results showed the properties of binary mixture entrapped into RMs depend mainly on the type of surfactant used to form the system, these properties and are so different in each system, and are able to inactivate or increase significantly the efficiency of AP entrapped. Moreover, was evaluated the effect of the kind of IL: chloride 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim]Cl) and tetrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim][BF₄]) into BHDC/toluene RMs on the Cl⁻ nucleophilicity in a nucleophilic aliphatic substitution (S_N2) of dimethyl-4-nitrophenylsulfonium trifluoromethanesulfonate (S⁺). The results showed that the kind of LIs entrapped affect not only the degree of IL-BHDC interaction in MIs but also greatly affects the availability of ions Cl⁻ in micellar systems and therefore the properties of both ILs as solvents for this kind of reactions.

INDICE DE CONTENIDO

PREFACIO	1
OBJETIVOS	3
I. INTRODUCCIÓN	5
I.1. INTERACCIONES MOLECULARES.....	5
I.1.1. Interacciones no específicas.....	6
I.1.2. Interacciones específicas.....	8
I.1.3. Interacciones hidrofóbicas:	10
I.2. SISTEMAS ORGANIZADOS.	11
I.2.1. Moléculas Anfifílicas.....	12
I.2.2. Micelas	16
I.3. MICELAS INVERSAS.	18
I.3.1. Procesos de solubilización y localización de solutos en micelas inversas. 20	
I.4. LÍQUIDOS IÓNICOS.....	31
I.4.1. Nomenclatura.	32
I.4.2. Síntesis de Líquidos iónicos.....	34
I.4.3. Purificación:	38
I.4.4. Líquidos iónicos en micelas inversas.	39
I.5. FUNDAMENTOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MICELAS INVERSAS.	42
I.5.1. Procesos foto físicos que inducen transiciones electrónicas.	42
I.5.2. Fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo.	44
I.5.3. Efecto del solvente sobre los espectros de absorción y emisión.	45
I.5.4. Parámetros Empíricos del solvente.	49
I.5.5. Cambio en los espectros de emisión al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción (Red-Edge Excitation Shifts, REES).....	52
I.5.6. Moléculas pruebas.	56
I.5.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	64
I.5.8. Dispersión dinámica de luz “Dynamic Light Scattering”.....	70
I.6. MICELAS INVERSAS COMO MEDIOS DE REACCIÓN.	72
I.6.1. Cinética.	73
I.6.2. Enzimas y cinética enzimática	77
I.6.3. Hidrólisis enzimática.	86
I.6.4. Reacciones de sustitución nucleofílica.	93
II. PARTE EXPERIMENTAL	102

II.1.	MATERIALES Y MÉTODOS	102
II.1.1.	Capítulo I.....	103
II.1.2.	Capítulo II	105
II.1.3.	Capítulo III.....	110
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
	CAPÍTULO I.....	118
III.1.	CARACTERIZACIÓN DE MICELAS INVERSAS ACUOSAS UTILIZANDO EL COMPLEJO [Cu(acac)(tmen)] ⁺ COMO MOLÉCULA PRUEBA. 118	
III.1.1.	Solvatocromismo de [Cu(acac)(tmen)] ⁺ en medio homogéneo. ...	118
III.1.2.	Comportamiento de [Cu(acac)(tmen)] ⁺ en medio micelar.....	121
III.1.2.1.	Micelas inversas de AOT y de BHDC a W ₀ = 0.	122
III.1.2.2.	Micelas Inversas acuosas de AOT y de BHDC a W ₀ > 0.	126
	CAPÍTULO II	136
II.2.	CARACTERIZACIÓN DE NOVEDOSOS SISTEMAS MICELARES CONTENIENDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO COMPONENTE POLAR SUSTITUTOS DEL AGUA.	136
III.2.1.	Formación de nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos.	136
III.2.1.1.	Determinación de la concentración micelar critica operacional. ..	140
III.2.1.2.	Determinación de tamaños empleando dispersión dinámica de luz. 144	
III.2.1.3.	Determinación de números de agregación.	147
III.	2.2. Caracterización de las interacciones moleculares liquido iónico- surfactante empleando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.	151
III.2.3.	Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulando líquidos iónicos mediante el empleo de moléculas prueba.	164
III.2.3.1.	Estudios espectroscópicos empleando la molécula prueba [Cu(tmen)(acac)] ⁺	164
III.2.3.1.1.	Micelas inversas de AOT.	164
III.2.3.1.2.	Micelas inversas de BHDC.	171
III.2.3.2.	Estudios espectroscópicos empleando la molécula prueba HC.....	172
III.2.3.2.1.	Micelas inversas de AOT.	173
III.2.3.2.2.	Micelas inversas de BHDC.	181
III.2.3.3.	Estudio del corrimiento del máximo de emisión de HC al cambiar la longitud de onda de excitación (Red-Edge Excitation Shifts, REES).....	187
	CAPÍTULO III.....	191

III.1. EMPLEO DE MICELAS INVERSAS ENCAPSULANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO NANOREACTORES.	191
III.1.1. Hidrolisis enzimática.	191
III.1.1.1. Medio homogéneo	194
III.1.1.2. Medio micelar	199
III.1.2. Sustitución nucleofílica.....	208
III.1.2.1. Medio homogéneo	209
III.1.2.2. Medio micelar	213
IV. CONCLUSIONES GENERALES.....	232
V. APENDICE	235
VI. GLOSARIO	247
VII. BIBLIOGRAFIA	251

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Interacción ión-dipolo.	6
Figura 2. Interacción dipolo-dipolo.	7
Figura 3. Interacción dipolo-dipolo inducido.	7
Figura 4. Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido.	8
Figura 5. Puente de hidrogeno.	9
Figura 6. Interacciones hidrofóbicas: Agregación entre dos moléculas de hidrocarburo A y B en agua. Los círculos azules representan moléculas de agua. Gráfico adaptado de la referencia 34.	10
Figura 7. Representación de diferentes sistemas organizados en sus respectivos medios.	12
Figura 8. Representación simplificada de un surfactante típico y sus zonas.	13
Figura 9. Representación simplificada de una micela directa y una micela inversa.	16
Figura 10. Representación esquemática de una micela inversa.	18
Figura 11. Modelos de pseudofases para la asociación de solutos a micelas inversas: (a) modelo de 2 pseudofases, (b) modelo de 3 pseudofase. Grafico adaptado de referencia 3.	21
Figura 12. Representación esquemática de los posibles sitios de solubilización de solutos en micelas inversas. Grafico daptado de referencia 111.	21
Figura 13. Estructura del surfactante AOT (bis-(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio). .	23
Figura 14. Estructura del surfactante BHDC (cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio).	27
Figura 15. Nomenclatura abreviada para los cationes mas importates en líquidos iónicos.	33
Figura 16. Cationes y aniones más usados en la síntesis de líquidos iónicos.	34
Figura 17. Reacción de cuaternización.	35
Figura 18. Reacción de cuaternización (formacion directa).	37
Figura 19. Diagrama de Jablonski. Gráfico adaptado de la referencia 292.	42
Figura 20. Diagrama simplificado del principio de Franck – Condon. Gráfico adaptado de la referencia 292.	43
Figura 21. Diagrama esquemático cualitativo del efecto de solvente sobre la energía de la banda de absorción UV-Visible. (a) $\mu_g < \mu_e$; (b) $\mu_g > \mu_e$. Gráfico adaptado de la referencia 292.	46
Figura 22. Cambios en las interacciones soluto-solvente que conducen a cambios solvatocrómicos en los espectros de absorción y de fluorescencia del mismo fluoróforo. Donde R_g es la relajación del solvente en el estado fundamental y R_e es la relajación del solvente en el estado excitado. Gráfico adaptado de referencia 292.	48
Figura 23. Efecto de la polaridad del solvente sobre la energía de los estados excitados LE y CT. Gráfico adaptado de referencia 292.	49
Figura 24. Representación del efecto REES (Red-Edge Excitation Shifts).	53
Figura 25. Estados de energía para un fluoróforo en un solvente viscoso. Las flechas negra y azul representan la energía absorbida y la emisión desde el estado de Franck-Condon (F) respectivamente. Gráfico adaptado de la referencia 292.	54
Figura 26. Estados de energía para un fluoróforo en un solvente fluido. Las flechas negra y roja representan la energía absorbida y la emisión desde el estado relajado (R) respectivamente. Gráfico adaptado de la referencia 292.	54
Figura 27. Estados de energía para un fluoróforo en un solvente donde $1/\tau \approx k_s$. Las líneas sólidas azul y roja representan la emisión desde los estados F (Franck-Condon) y R (Relajado) respectivamente. Las líneas solidas verde, amarilla y naranja representan la emisión desde los diferentes estados intermedios relajados del solvente. Gráfico adaptado de la referencia 292.	55
Figura 28. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ en estado sólido.	58

Figura 29. Esquema de los orbitales y las transiciones d-d* asociadas al solvatocromismo de [Cu(tmen)(acac)]B(C ₆ H ₅) ₄ en presencia de iones. Estructura a). geometría pirámide cuadrada, b). geometría cuadrado planar y c). geometría octaédrica. Gráfico adaptado de la referencia 315.	59
Figura 30. Estructura de la molécula HC.	61
Figura 31. Localización de la carga en el estado fundamental (E.F) y el estado excitado (E.E) de HC.	61
Figura 32. Representación esquemática de los diferentes estados excitados desde los cuales HC puede emitir.	63
Figura 33. Estructura molecular del catión bmim ⁺ .	65
Figura 34. Estructura molecular del anion TfO ⁻ .	67
Figura 35. Corrimiento de la frecuencia de absorción de C=O para diferentes grupos.	68
Figura 36. Estructura molecular del anion TfAc ⁻ .	69
Figura 37. Esquema cinético para una reacción unimolecular.	74
Figura 38. Esquema cinético para una reacción bimolecular.	75
Figura 39. Esquema cinético para una reacción bimolecular en micelas inversas.	77
Figura 40. Conformación de las proteínas según el pH. Gráfico adaptado de la referencia 398.	79
Figura 41. Representación de velocidad de reacción vs concentración de sustrato (Cinética enzimática. Modelo de Michaelis y Menten.). Gráfico adaptado de la referencia 398.	82
Figura 42. Cambios en las concentraciones de S, ES, P y E durante el transcurso de una reacción. Gráfico adaptado de la referencia 398.	83
Figura 43. Hidrólisis de 1-naftil fosfato de sodio catalizada por la enzima fosfatasa alcalina.	86
Figura 44. Iones involucrados en el centro activo de AP. Gráfico adaptado de la referencia 414.	87
Figura 45. Mecanismo aparente del proceso catalítico de AP. Gráfico adaptado de la referencia 412.	89
Figura 46. Reacción de sustitución nucleofílica alifática (S _N 2) entre Cl ⁻ y S ⁺ .	94
Figura 47. Mecanismo concertado de la reacción S _N 2 entre Cl ⁻ y S ⁺ .	95
Figura 48. Síntesis del complejo tetracoordinado [Cu(acac)(tmen)][ClO ₄].	103
Figura 49. Síntesis del complejo [Cu(acac)(tmen)][B(C ₆ H ₅) ₄].	104
Figura 50. Estructura de a) trifluorometilsulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio y b) trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio.	106
Figura 51. Síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]Cl). Reacción de cuaternización.	106
Figura 52. Representación del procedimiento de filtración usando cánula.	107
Figura 53. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][TfO]). Reacción de metátesis.	107
Figura 54. Reacción de síntesis del trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][TfAc]).	108
Figura 55. Estructura de cloruro de tris(bipiridinio) rutenio (+2) ([Ru(bpy) ₃]Cl ₂).	110
Figura 56. Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (metil viológeno).	110
Figura 57. Estructura de a) cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio y b) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.	113
Figura 58. Estructura del trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio (S ⁺).	113
Figura 59. Síntesis del metilsulfato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio.	114
Figura 60. Síntesis del trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio.	114
Figura 61. Espectro de absorción de [Cu(acac)(tmen)] ⁺ en micelas inversas de AOT/benceno (—) y BHDC/benceno (—) a W ₀ = 0. [[Cu(acac)(tmen)] ⁺] = 1 x 10 ⁻³ M. [surfactante] = 0.15 M.	122

Figura 62. Espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en AOT/dicloroetano (—) 0.2 M y (---) 2 M. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.....	124
Figura 63. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de (●) BHDC/benceno y (■) AOT/benceno a $W_0 = 0$, al variar la concentración de surfactante. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.....	125
Figura 64. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/AOT/benceno variando el W_0 . $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{AOT}] = 0.15$ M.....	126
Figura 65. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/BHDC/benceno variando el W_0 . $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{BHDC}] = 0.15$ M....	127
Figura 66. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de (●) agua/BHDC/benceno y de (■) agua/AOT/benceno, al variar W_0 . El valor de $\lambda_{\text{máx}}$ Abs. del complejo en agua pura (- - -) está incluido para efectos de comparación. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{Surfactante}] = 0.15$ M.....	127
Figura 67. Representación gráfica del tipo de interacción de las moléculas de agua encapsuladas en micelas inversas de agua/BHDC/benceno.	129
Figura 68. Espectros de absorción normalizados del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en acetonitrilo adicionando diferentes % de agua.	131
Figura 69. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en diferentes proporciones de acetonitrilo : agua.	131
Figura 70. Representación gráfica del tipo de interacción de las moléculas de agua encapsuladas en micelas inversas de agua/AOT/benceno.	133
Figura 71. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/AOT/benceno, a $W_0 = 2$ preparadas con agua pura (—) y solución acuosa 0.5 M de NaCl (---). $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{AOT}] = 0.15$ M.....	135
Figura 72. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/clorobenceno a $W_s = 0$, variando la concentración de AOT. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.....	140
Figura 73. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$ variando la concentración de AOT. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.....	141
Figura 74. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$, variando la concentración de AOT. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.....	141
Figura 75. Cambios en el máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en AOT/clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$, al variar la concentración de AOT.....	142
Figura 76. Cambios en el máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en BHDC/clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$, al variar la concentración de BHDC.....	143
Figura 77. Diámetros hidrodinámicos aparentes de micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando (●) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (■) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a diferentes W_s . $[\text{AOT}] = 0.02$ M. $T = 25$ °C.....	145
Figura 78. Diámetros hidrodinámicos aparentes de micelas inversas de BHDC/clorobenceno encapsulando (●) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (■) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a diferentes W_s . $[\text{BHDC}] = 0.02$ M. $T = 25$ °C.....	145
Figura 79. Espectros de emisión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$, variando la concentración de metil viológeno (Q). $[\text{AOT}] = 0,1\text{M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5}$ M.	148
Figura 80. $\text{Ln}(I_0/I)$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ en función de la concentración de metil viológeno (Q) a $W_s = 1$. $[\text{AOT}] = 0,1$ M y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5}$ M.....	149

Figura 81. Espectros FT-IR de (—) [bmim][TfO] puro y (---) [bmim][TfAc] puro en la región de 3000-3200 cm^{-1}	152
Figura 82. Espectros FT-IR de micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno a diferentes valores de W_s , en la región de 3100-3200 cm^{-1} . [AOT] = 0.02 M.....	152
Figura 83. Cambios en la frecuencia máxima del estiramiento C-H (ν C(4,5)H) del catión bmim^+ de [bmim][TfO] en micelas de (●) AOT y de (■) BHDC en función de W_s , la frecuencia del estiramiento C(4,5)-H de [bmim][TfO] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.....	153
Figura 84. Cambios en la frecuencia máxima del estiramiento C-H (ν C(4,5)H) del catión bmim^+ de [bmim][TfAc] en micelas de (●) AOT y de (■) BHDC en función de W_s , la frecuencia del estiramiento C(4,5)-H de [bmim][TfAc] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.....	154
Figura 85. Espectro FT-IR de [bmim][TfO] puro correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo SO_3 del anión TfO^- en la región de 1200-1330 cm^{-1}	156
Figura 86. Espectros FT-IR de [bmim][TfO] en micelas inversas de AOT a diferentes valores de W_s , en la región de 1200-1330 cm^{-1} . [AOT] = 0.02 M.....	157
Figura 87. Espectros FT-IR de [bmim][TfO] en micelas inversas de BHDC a diferentes valores de W_s , en la región de 1200-1330 cm^{-1} . [BHDC] = 0.02 M.....	157
Figura 88. Cambios en la separación de la banda asimétrica del estiramiento del grupo SO_3 ($\Delta\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$) de [bmim][TfO] en micelas inversas de (●) AOT y de (■) BHDC al variar W_s . El valor de $\Delta\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$ en [bmim][TfO] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.....	158
Figura 89. Espectro FT-IR de [bmim][TfAc] puro correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo COO^- del anión TfAc^- en la región de 1635-1735 cm^{-1}	160
Figura 90. Espectros FT-IR de [bmim][TfAc] en micelas inversas de AOT a diferentes valores de W_s , en la región de 1625-1750 cm^{-1} . [AOT] = 0.02 M.....	160
Figura 91. Espectros FT-IR de [bmim][TfAc] en micelas inversas de BHDC a diferentes valores de W_s , en la región de 1625-1750 cm^{-1} . [BHDC] = 0.02 M.....	161
Figura 92. Cambios en la frecuencia máxima del estiramiento asimétrico del grupo COO^- ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) de [bmim][TfAc] en micelas inversas de (●) AOT y de (■) BHDC al variar W_s . El valor de $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ en [bmim][TfAc] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.....	161
Figura 93. Representación de la estructura de la interfaz micelar formada por [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno (izquierda) y [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno (derecha). 162	
Figura 94. Representación esquemática de la estructura de la interfaz micelar formada por [bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno (izquierda) y [bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno (derecha).....	163
Figura 95. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/Clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) [bmim][TfO] y (▲) [bmim][TfAc] a $W_s = 1$, al variar la concentración de AOT.....	165
Figura 96. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno, variando W_s . $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y [AOT] = 0.02 M.....	168
Figura 97. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, variando W_s . $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y [AOT] = 0.02 M.....	168
Figura 98. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando (●) [bmim][TfO] y (■) [bmim][TfAc] al variar W_s . Los valores de $\text{Cu}-\lambda_{\text{máx}}$ en [bmim][TfO] puro (---) y [bmim][TfAc] puro (---) están incluidos para efectos de comparación. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$. [AOT] = 0.02 M.....	169

- Figura 99.** Desplazamientos del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de BHDC/clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$, variando la concentración de BHDC. 171
- Figura 100.** Espectros de absorción de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno variando la concentración de AOT. $W_s = 0$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 173
- Figura 101.** Espectros de emisión de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno variando la concentración de AOT a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$ $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 174
- Figura 102.** Cambios en los máximos de (●) absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de (■) emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno al variar la concentración de AOT a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$ $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 175
- Figura 103.** Cambios en los máximos de (●) absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de (■) emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ al variar la concentración de AOT. $W_s = 1$ y $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{máx. Abs.}}$ 177
- Figura 104.** Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{Clorobenceno}$ al variar la concentración de AOT. $W_s = 1$ 178
- Figura 105.** Espectros de absorción de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC. $W_s = 0$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 181
- Figura 106.** Espectros de emisión de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$ $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 182
- Figura 107.** Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de BHDC/Clorobenceno variando la concentración de BHDC a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$ $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 183
- Figura 108.** Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ variando la concentración de BHDC a $W_s = 1$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$ $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 184
- Figura 109.** Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ variando la concentración de BHDC a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$ $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 186
- Figura 110.** Valores del REES de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno variando la concentración de AOT a (●) $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 188
- Figura 111.** Valores del REES de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC a (●) $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 189
- Figura 112.** Espectros de emisión normalizados de AP en diferentes medios excitando a 280 nm. $[\text{AP}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{Surfactante}] = 0,1 \text{ M}$ y $W_s = 3$ 193
- Figura 113.** Espectros de absorción de 1-NP en la mezcla $[\text{bmim}][\text{TfO}]:\text{agua } 50\% \text{ v/v}$ en ausencia de AP. $[1\text{-NP}] = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $T = 37^\circ \text{ C}$ 194
- Figura 114.** Espectros de absorción de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en agua. $[1\text{-NP}] = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$. $[\text{AP}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. $T = 37^\circ \text{ C}$ 195
- Figura 115.** Cambios en el valor de la absorbancia a 336 nm en función del tiempo para la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en agua. $[1\text{-NP}] = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$. $[\text{AP}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. $T = 37^\circ \text{ C}$ 195
- Figura 116.** Concentración del producto 1-naftolato a diferentes tiempos de reacción en agua. $[1\text{-NP}] = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$. $[\text{AP}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. $T = 37^\circ \text{ C}$ 196
- Figura 117.** Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en agua. $[1\text{-NP}] = 2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. $[\text{AP}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. $T = 37^\circ \text{ C}$. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43. 197
- Figura 118.** Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en la mezcla $[\text{bmim}][\text{TfO}]-\text{agua } 50\% \text{ v/v}$. $[1\text{-NP}] = 2 \times 10^{-6}$

$6 - 1 \times 10^{-5}$ M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37 °C. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.	197
Figura 119. Espectros de absorción de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de agua/AOT/clorobenceno a $W_s = 3$ y [AOT] = 0,1 M. [1-NP] = 8×10^{-6} M, [AP] = 1×10^{-8} M y T = 37 °C.	201
Figura 120. Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de agua/AOT/clorobenceno a $W_0 = 10$, [AOT] = 0.1 M, [1-NP] = $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ M, [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37 °C. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.	202
Figura 121. Espectros de absorción de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de [bmim][TfO]-agua (50%)/AOT/clorobenceno a $W_s = 3$, [AOT] = 0.1 M, [1-NP] = 8×10^{-6} M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37 °C.	203
Figura 122. Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de: A) agua/ BHDC/ clorobenceno a $W_0 = 3$, B) agua/ BHDC/ clorobenceno a $W_0 = 10$ y C) [bmim][TfO]:agua(50%)/ BHDC/ clorobenceno a $W_0 = 3$, [BHDC] = 0,1 M, [1-NP] = $1 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-6}$ M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37 °C. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.	205
Figura 123. Representación aproximada de la ubicación de los diferentes solventes en micelas inversas de [bmim][TfO]-agua (50%)/BHDC/clorobenceno.	206
Figura 124. Espectros de absorción de la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en [bmim][BF ₄] puro.	209
Figura 125. Cambios en el valor de la absorbancia a 345 nm en función del tiempo para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en [bmim][BF ₄]. [Cl^-] = 4×10^{-2} M. [S^+] = 5×10^{-5} M y T = 35 °C. (—) corresponde al ajuste no lineal.	210
Figura 126. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en [bmim][BF ₄] a 35 °C. [S^+] = 5×10^{-5} M. (—) corresponde al ajuste lineal.	211
Figura 127. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en tolueno a 35 °C. [S^+] = 5×10^{-5} M.	212
Figura 128. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de BHDC/tolueno a $W_s = 0$, antes y después de la CMC. [S^+] = 5×10^{-5} M. T = 35 °C.	213
Figura 129. Representación grafica de la Ecuación 66 ($k_{obs} - k_{obsCMC}$ en función de la concentración de BHDC micelizado).	216
Figura 130. Diámetros hidrodinámicos aparentes de micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno variando W_s . [BHDC] = 0.05 M y T = 25 °C.	218
Figura 131. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- ([bmim]Cl + [BHDC]) para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno	219
Figura 132. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- (BHDC) para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de [bmim][BF ₄]/BHDC/tolueno variando W_s . [S^+] = 5×10^{-5} M. T = 35 °C.	224
Figura 133. Valores de k_{obs} en función de W_s para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de [bmim][BF ₄]/BHDC/tolueno. [S^+] = 5×10^{-5} M. T = 35 °C.	224
Figura 134. Representación grafica de la Ecuación 86 ($k_{obs}[BHDC]W_s$ en función de [Cl^-] _{IL}).	228
Figura 135. Porcentaje estimado según la Ecuación 91 de la concentración total de iones Cl^- en la interfaz y en el centro de micelas inversas de [bmim][BF ₄]/BHDC/tolueno en función de W_s	229
Figura 136. Porcentaje estimado según la Ecuación 91 de la concentración total de iones BF ₄ ⁻ en la interfaz y en el centro de micelas inversas de [bmim][BF ₄]/BHDC/tolueno en función de W_s	229
Figura 137. Representación gráfica de la segregación de los iones $bmim^+$ y BF ₄ ⁻ en [bmim][BF ₄]/BHDC/tolueno.	230

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de surfactantes según su estructura química.	14
Tabla 2. Relación entre el parámetro de empaquetamiento y la morfología del agregado.	15
Tabla 3. Valores máximos de absorción de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ en diferentes solventes. Los valores de α , β y π^* fueron obtenidos de la referencia 332.	119
Tabla 4. Coeficientes de correlación multiparamétrica.	120
Tabla 5. Máxima cantidad de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ (W_s) que soportan los sistemas micelares de AOT y de BHDC en diferentes solventes orgánicos. $[\text{Surfactante}] = 0.15 \text{ M}$	137
Tabla 6. Valor de W_s máximo que soportan los sistemas $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ y $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ a diferentes concentraciones de surfactante.	138
Tabla 7. Valor de W_s máximo que soportan los sistemas $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ a diferentes concentraciones de surfactante.	139
Tabla 8. Valores aproximados de concentración micelar crítica (CMC).	143
Tabla 9. Valores de las pendientes utilizada para determinar los N_{ag} , valores de N_{ag} y de d_{app} para micelas inversas de AOT y BHDC encapsulando diferentes líquidos iónicos. $[\text{Surfactante}] = 0,1\text{M}$, $W_s = 1$ y $T = 25^\circ\text{C}$	150
Tabla 10. Máximos de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en diferentes medios.	166
Tabla 11. Posición del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en los diferentes sistemas evaluados a $[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$ y $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$	180
Tabla 12. Posición del máximo de absorción y de emisión de HC en los diferentes sistemas evaluados a $[\text{BHDC}] = 0,2 \text{ M}$ y $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$	187
Tabla 13. Resumen de los parámetros cinéticos experimentales de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en medio homogéneo.	198
Tabla 14. Diámetro aparente (d_{app}) de los diferentes sistemas micelares con y sin enzima (AP). $[\text{surfactante}] = 0.1 \text{ M}$. $[\text{AP}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. $T = 25^\circ\text{C}$	199
Tabla 15. Parámetros cinéticos experimentales de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de BHDC.	205
Tabla 16. Eficiencia catalítica (k_{cat}/K_M) de AP en la hidrólisis enzimática de 1-NP en medio homogéneo y micelar.	207
Tabla 17. Valores de las constantes de velocidad bimolecular (k_2) obtenidas en los diferentes medios evaluados.	222
Tabla 18. Eficiencia catalítica experimental de AP en la hidrólisis de 1-NP en medio micelar variando la concentración de surfactante.	246

PREFACIO

Más allá de la química molecular basada en el enlace covalente, la química supramolecular tiene como objetivo desarrollar sistemas químicos altamente complejos a partir de componentes que interactúan a través de fuerzas intermoleculares no covalentes.¹ Durante el último cuarto de siglo, la química supramolecular se ha convertido en un campo importante y ha impulsado numerosos avances en el estudio de las interfaces, explorando activamente el diseño de sistemas auto-organizados, bien definidos y funcionales, tales como polímeros, cristales líquidos, micelas y vesículas entre otros.² Particularmente las micelas inversas han atraído considerable la atención debido a su capacidad para solubilizar componentes hidrofílicos en solventes orgánicos, estos sistemas conteniendo agua solubilizada han sido muy atractivos ya que generan una organización molecular similar a los huecos acuosos de los bioagregados (biomembranas, mitocondrias, etc.).³ Sin embargo, en los últimos años con el propósito de generar nuevos medios de reacción para reactivos sensibles al agua los investigadores han hecho numerosos intentos para preparar y estudiar micelas inversas no acuosas,⁴ donde el agua ha sido sustituida por solventes polares que tienen relativamente altas constantes dieléctricas y son inmiscibles en solventes hidrocarbonados. En este sentido, la incorporación de líquidos iónicos en micelas inversas⁵⁻⁷ propone una nueva vía de investigación ya que en la actualidad estos compuestos son muy atractivos debido a que disuelven diversas sustancias orgánicas e inorgánicas, y sus propiedades pueden controlarse para satisfacer una variedad de tareas.

El estudio fisicoquímico de estos nuevos sistemas microheterogéneos, presenta complicaciones y dificultades que requieren estudios propiamente sistematizados,^{3, 8} lo que impulsa el desarrollo de esta investigación doctoral, donde hemos centrado nuestros esfuerzos en el estudio de micelas inversas conteniendo líquidos iónicos como solvente polar, desarrollando actividades que busquen generar la mayor cantidad posible de conocimiento en el campo de la química supramolecular y que de alguna manera nos permitan entender el efecto que causa, sobre las diferentes propiedades de la interfaz

micelar, el confinamiento a escala nanométrica, el tipo de líquido iónico encapsulado y el tipo de surfactante empleado para formar el sistema micelar.

Cabe aclarar que si bien en literatura existen algunas posibles respuestas a algunos de los interrogantes, las mismas son ambiguas sin existir estudios sistemáticos que respondan de manera unívoca al problema planteado. El poder responder a todos estos interrogantes es un desafío que intentaremos resolver en la siguiente tesis doctoral, ya que es de fundamental importancia entender el abanico de posibilidades que ofrecen los sistemas supramoleculares auto-ensamblados si se los quiere utilizar en forma correcta en cualquier aplicación controlando las variables para su mejor utilización.

OBJETIVOS

El desarrollo de esta tesis doctoral busca generar y caracterizar fisicoquímicamente nuevos sistemas organizados, específicamente micelas inversas conteniendo líquidos iónicos como solvente polar sustituto del agua. Para lo cual es necesario desarrollar los siguientes objetivos.

- Sintetizar el complejo tetrafenilborato de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina acetilacetato de cobre (+2) ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})](\text{C}_6\text{H}_6)_4$), y evaluar su solvatochromismo en medio homogéneo mediante correlaciones multiparamétricas de *Kamlet* y *Taft*.
- Estudiar mediante espectroscopia UV-VIS las propiedades fisicoquímicas del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})](\text{C}_6\text{H}_6)_4$, en micelas inversas formadas por bis-(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) y por cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio (BHDC) con y sin la adición de agua. Determinar el efecto de la cabeza polar del surfactante sobre las propiedades fisicoquímicas del agua encapsulada.
- Sintetizar los líquidos iónicos trifluorometanosulfonato de 1-butil- 3-metil-imidazolio ($[\text{bmim}][\text{TfO}]$) y trifluoroacetato de 1-butil-3-metil-imidazolio ($[\text{bmim}][\text{TfAc}]$). Caracterizar estos nuevos solventes mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).
- Determinar las condiciones óptimas para la formación de sistemas micelares estables, usando como surfactantes AOT y BHDC, y como solvente polar sustituto del agua los líquidos iónicos $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$. Comprobar su efectiva formación mediante la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS), y determinar parámetros característicos de estos sistemas como: diámetro aparente (d_{app}), concentración micelar crítica (CMC) y número de agregación (N_{ag}).
- Estudiar empleando espectroscopia FT-IR el efecto que tiene el confinamiento y tipo de surfactante (AOT y BHDC) sobre la estructura del líquido iónico encapsulado ($[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$). Determinar las principales interacciones que dominan en la interfaz de cada sistema.
- Evaluar en dichos sistemas, a través del uso de espectroscopia UV-VIS y fluorescencia, el efecto de la cabeza polar del surfactante sobre las propiedades fisicoquímicas de la interfaz y del líquido iónico encapsulado, siguiendo el

comportamiento espectroscópico del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})](\text{C}_6\text{H}_6)_4$ como molécula prueba de absorción y del ioduro de trans-4-[4-(dimetil-amino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC) como molécula prueba de absorción y emisión.

– Emplear las micelas inversas encapsulando líquidos iónicos como nanoreactores, evaluar mediante estudios cinéticos el efecto de las propiedades de micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulando agua y mezclas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$:agua sobre la actividad catalítica de la enzima fosfatasa alcalina, empleando como reacción modelo la hidrólisis enzimática de 1-naftil fosfato de sodio. Del mismo modo, evaluar el efecto de micelas inversas de $[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{BHDC}/\text{tolueno}$ y $[\text{bmim}][\text{BF}_4]/\text{BHDC}/\text{tolueno}$ sobre la nucleofilicidad del ion cloruro, empleando en este caso como reacción modelo la sustitución nucleofílica alifática ($\text{S}_{\text{N}}2$) de trifluorometilsulfonato de dimetil-4-nitrofenilsulfonio.

I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas organizados son estructuras supramoleculares como monocapas, bicapas, micelas, micelas inversas y vesículas entre otros, que están unidas mediante interacciones intermoleculares donde la reversibilidad es un aspecto clave.⁹⁻¹¹ Estos sistemas presentan una única fase a simple vista, pero tienen la particularidad de poseer dos fases o componentes inmiscibles a nivel microscópico (sistemas microheterogéneos), lo cual implica la existencia de una interfaz.¹⁰ Muchos de los fenómenos físicos y químicos encontrados en sistemas homogéneos tienen un comportamiento muy diferente en presencia de una interfaz.³ 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.^{12, 13} Por este motivo, en los últimos años los investigadores han centrado su atención en los sistemas organizados como medios de reacción¹⁴⁻¹⁶ en varias ramas de la ciencia moderna y la tecnología, ya que se conoce que en la mayoría de los casos alteran la velocidad y los mecanismos de acción de todo tipo de reacciones.¹⁷⁻¹⁹

Actualmente, el estudio de los sistemas organizados ha tenido una verdadera revolución, 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,^{3, 20, 21} donde, una de sus principales metas busca determinar los diferentes tipos de interacciones moleculares responsables del comportamiento fisicoquímico de estos sistemas.^{20, 22} A continuación se resumen los diferentes tipos de interacciones moleculares, que son la base de la formación de los sistemas organizados.

I.1. INTERACCIONES MOLECULARES.

Aunque las fuerzas que mantienen unidos los átomos en las moléculas dominan el estudio de la materia (enlaces iónicos, metálicos o covalentes, principalmente), hay otras fuerzas que afectan a las propiedades químicas y físicas. Estas fuerzas se denominan intermoleculares y surgen como resultado de las interacciones entre

unidades moleculares completas o iones. Son las que determinan las propiedades físicas de las sustancias como, por ejemplo, el estado de agregación, el punto de fusión y de ebullición, la solubilidad, la tensión superficial, la densidad, etc. Por lo general estas fuerzas son más débiles que los enlaces iónicos y covalentes pero, al ser muy numerosas su contribución es importante.²³⁻²⁶ Las Fuerzas entre las moléculas pueden clasificarse en tres categorías diferentes:²⁷⁻³⁰ Interacciones no específicas, específicas e hidrofóbicas.

I.1.1. 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:³¹

Interacción ión-dipolo:

Este tipo de interacciones se da entre iones y moléculas polares. Una molécula es polar (dipolo) 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.³² La fuerza de este tipo de interacción depende del tamaño, de la carga del ion y de la magnitud del dipolo, por lo que se define según la ecuación $\mu = q \times d$, donde d es la distancia de separación entre ambas cargas. Cuando un dipolo 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 polo con carga opuesta), queda cerca de éste en tanto que la carga repulsiva queda alejada. En general, a cargas iguales, un catión interactúa más fuertemente con los dipolos que un anión. Este tipo de interacciones son importantes en soluciones de compuestos iónicos, en solventes polares.³²



Figura 1. Interacción ión-dipolo.

Interacción dipolo-dipolo:

Se presentan entre moléculas polares.³³ Cuando dos moléculas polares (dipolos) se aproximan entre sí, se produce una atracción entre las cargas opuestas. Esta fuerza de atracción entre dos dipolos es más intensa cuanto mayor es la polarización de las moléculas.



Figura 2. Interacción dipolo-dipolo.

Interacción dipolo-dipolo inducido:

Se presentan entre una molécula polar y una molécula no-polar. En este caso el campo eléctrico de una molécula polar con un momento dipolar permanente, puede generar una distorsión en la nube electrónica de otra molécula vecina no-polar, induciendo un momento dipolar transitorio (dipolo). En este momento se establece una fuerza de atracción entre las moléculas. El momento dipolar inducido será mayor cuanto mayor sea la polarizabilidad α (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.^{23, 34}

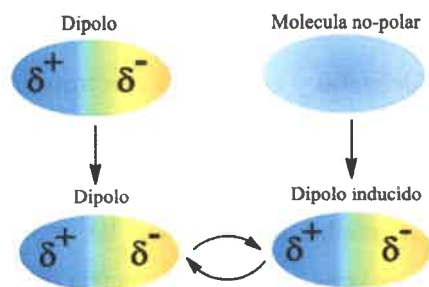


Figura 3. Interacción dipolo-dipolo inducido.

Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido (Interacciones dispersivas o fuerzas de interacción de London):

Estas fuerzas son atractivas débiles que se establecen fundamentalmente entre sustancias no-polares, aunque también están presentes en las sustancias polares 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.^{4, 23, 34}

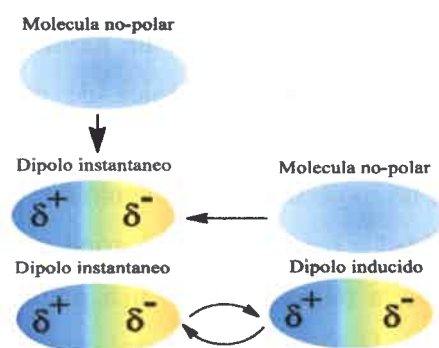


Figura 4. Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido.

I.1.2. 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.

Puente de hidrógeno:

Constituye un caso especial de interacción dipolo-dipolo. Los puentes de hidrógeno son interacciones relativamente más débiles que un enlace covalente, pero

más fuertes que una interacción no específica. Se forman por la interacción entre la molécula R-D-H (el *dador* de hidrógeno) y una A-R' (el *aceptor*, que comúnmente posee un par de electrones disponibles para establecer el enlace coordinado). La Figura 5 representa la formación de un puente de hidrogeno, donde A y D son átomos más electronegativos que el H (ej., N, P, O, S, F, Cl, Br).³⁵⁻³⁷

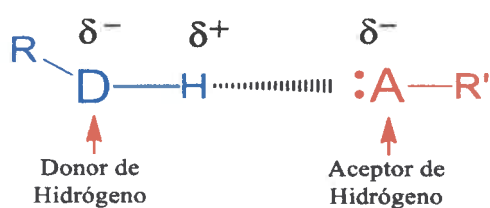


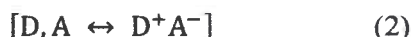
Figura 5. Puente de hidrogeno.

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.^{36, 38} Los dadores del par de electrones (o aceptores de hidrógeno) más importantes son los átomos de oxígeno en alcoholes, éteres y compuestos carbonílicos; y los átomos de nitrógeno en las aminas alifáticas y heterociclos.³⁹ Asimismo, los electrones π de los compuestos aromáticos, alquenos y alquinos, en algunos casos pueden actuar como aceptores de hidrógenos débiles.²⁷

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), 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 estos complejos están asociadas a la transferencia de electrones desde la molécula dadora hacia la aceptora. Los complejos EDA tienen una estequiometría y geometría definida. Su formación (Ecuación 1), es un proceso de equilibrio y el complejo formado presenta la estructura que se muestra en la Ecuación 2.²⁹





I.1.3. Interacciones hidrofóbicas:

Por definición, una sustancia es hidrofóbica si no es miscible con el agua.⁴⁰ Básicamente las interacciones hidrofóbicas ocurren cuando la molécula en cuestión no es capaz de interactuar con las moléculas de agua ni por interacciones ión dipolo ni mediante puentes de hidrógeno. Un ejemplo típico es la disolución de hidrocarburos en agua donde son muy poco solubles. La hidratación de solutos hidrofóbicos es un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) donde la energía libre del sistema aumenta ($\Delta G > 0$) y la entropía disminuye ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), debido 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 tetraédricamente alrededor de un soluto, forman 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.^{34, 35} Cuando moléculas no polares se disuelven en agua tienden a agregarse, una forma de representar este efecto se muestra en la Figura 6.

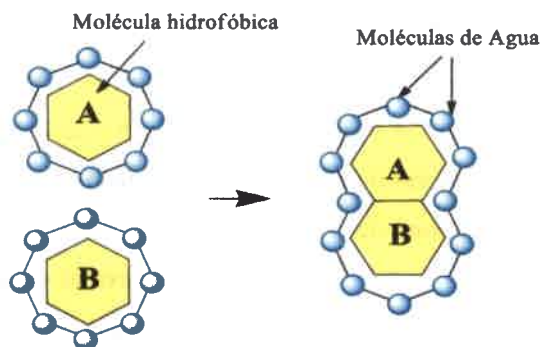


Figura 6. Interacciones hidrofóbicas: Agregación entre dos moléculas de hidrocarburo A y B en agua. Los círculos azules representan moléculas de agua. Gráfico adaptado de la referencia 34.

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. 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.^{35,40} Este efecto juega un rol muy importante en la estabilización de conformaciones particulares de polipéptidos y proteínas en agua, en la unión bioquímica entre enzima y sustrato y en la formación de agregados micelares en agua.⁴¹ Este tipo de interacción no está limitada a sistemas acuosos, sino que se las ha observado en solución de etanol, glicerol, nitrato de etilamonio y otros solventes polares no proticos de modo que se sugiere la utilización del término *efecto solvofóbico*.⁴²

I.2. SISTEMAS ORGANIZADOS.

Los sistemas organizados generalmente están formados por la asociación de moléculas anfifílicas en un medio fluido.^{43,44} También pueden formarse por el agregado de un tercer o cuarto componente, resultando en sistemas binarios, terciarios o cuaternarios, respectivamente. A estos sistemas en general se los conoce como “microheterogéneos”, ya que a simple vista presentan una sola fase. Sin embargo, a escalas microscópicas son heterogéneos, poseen dos o más “pseudofases” y por lo tanto, algunas de sus propiedades no son uniformes en todo el seno de la solución.⁴⁵ Dependiendo de la estructura del surfactante y del tipo de solvente empleado se pueden formar diferentes agregados moleculares como monocapas, bicapas, micelas, micelas inversas, vesículas entre otros (Figura 7).

Aunque estos sistemas parecen diferir notablemente unos de otros tienen en común lo concerniente a la orientación, agregación y formación de estructuras.⁴⁶ Así mismo es importante destacar que la mayoría de los sistemas microheterogéneos, son soluciones ópticamente transparentes, isotrópicos y termodinámicamente estables,⁴¹ requerimientos necesarios para el desarrollo de estudios espectroscópicos.

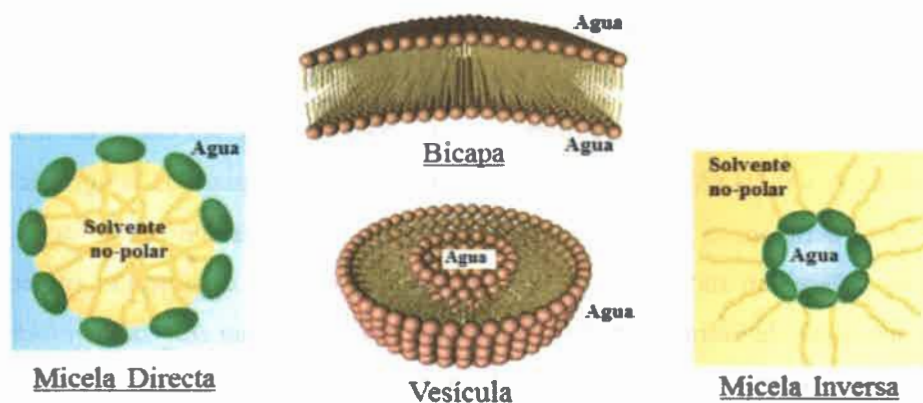


Figura 7. Representación de diferentes sistemas organizados en sus respectivos medios.

Como se mencionó, los componentes más importantes de los sistemas organizados, son las moléculas anfifílicas capaces de alterar el comportamiento interfacial de dos o más fases inmiscibles en contacto, actuando como una barrera. En general sus propiedades y usos surgen fundamentalmente de su capacidad para adsorberse en la interfaz y de su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas, dadas sus características estas moléculas pueden formar diferentes agregados y permiten controlar las propiedades del sistema.

1.2.1. Moléculas Anfifílicas.

Las moléculas anfifílicas son también denominadas surfactantes, término que proviene del inglés *surfactant* (*surface active agent*), y que normalmente describe a los “compuestos con actividad interfacial”. Los surfactantes son moléculas que, como se muestra en la Figura 8, poseen dos zonas con polaridades diferentes.^{9,47} La zona polar (cabeza hidrofílica) es altamente soluble en agua, mientras que la zona no polar (cola hidrofóbica) es soluble en medios orgánicos y es altamente hidrofóbica. En general la zona no polar del surfactante está formada por una o más cadenas hidrocarbonadas, mientras que los grupos presentes en la zona polar pueden ser iónicos, no iónicos e incluso zwitteriónicos.^{48,49}

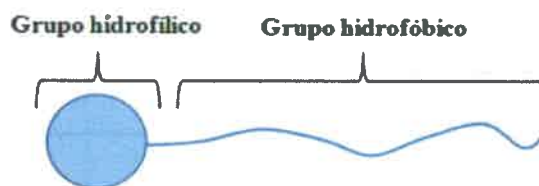


Figura 8. Representación simplificada de un surfactante típico y sus zonas.

Los surfactantes pueden clasificarse según su estructura química o más adecuadamente, según la forma en que se disocian en agua en cuatro grupos:^{47, 48, 50} Surfactantes aniónicos, catiónicos, no-iónicos y zwitteriónicos. En la Tabla 1 se presentan las estructuras más características de cada grupo de surfactantes.

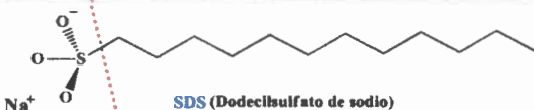
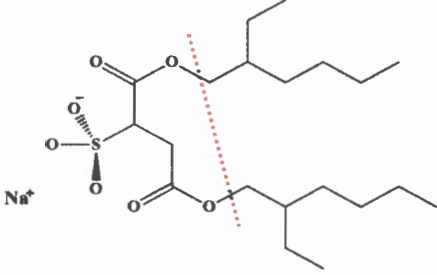
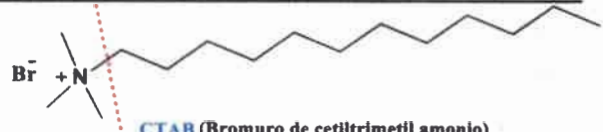
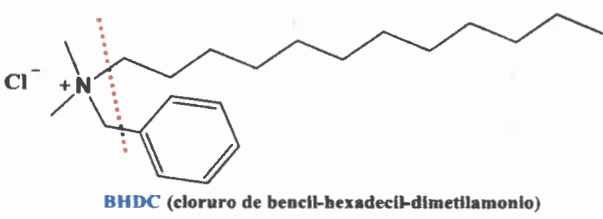
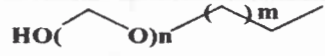
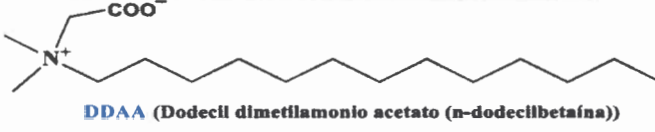
Es necesario resaltar que no todas las moléculas anfífilas son surfactantes, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, es decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba.^{41, 51} Las interacciones existentes del grupo polar son típicamente diez veces más intensas que las interacciones no polares de la molécula anfífilica.⁵⁰ Es por ello que un balance de interacciones polares y no polares implica que un surfactante comúnmente posea una geometría característica, donde el grupo no polar es netamente más grande que su grupo polar.^{41, 52}

*Israelachvili y colaboradores,*⁵³ desarrollaron un modelo que permite correlacionar la estructura del surfactante con la morfología del agregado formado en condiciones experimentales bien definidas. Este parámetro explica la morfología de los agregados teniendo en cuenta las posibilidades de empaquetamiento geométrico del surfactante y se calcula a partir de la siguiente expresión matemática (Ecuación 3):

$$P = \frac{v}{a \cdot l_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

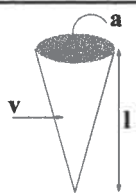
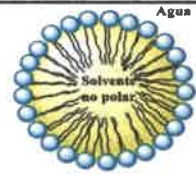

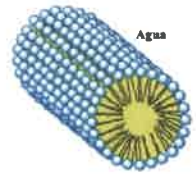
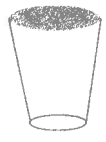
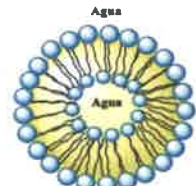

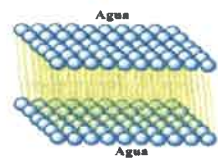

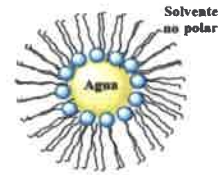
Donde, el valor de a corresponde al área de la cabeza polar del surfactante y está regido principalmente por interacciones repulsivas entre las cabezas polares e interacciones atractivas entre las cabezas polares y el solvente polar. v y $l_{m\acute{a}x}$ son el volumen de la región no polar y longitud de la cadena hidrocarbonada, respectivamente y sus valores están determinados por la interacción estérica entre las cadenas y por la penetración del solvente no polar en la región hidrófoba del surfactante.

Tabla 1. Clasificación de surfactantes según su estructura química.

Clasificación de surfactantes según su estructura química	Estructuras más características
<p>Surfactantes Aniónicos: presentan un anión anfífilo y un catión como contraión.</p>	 <p>SDS (Dodecilsulfato de sodio)</p>  <p>AOT (bis-(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio)</p>
<p>Surfactantes Catiónicos: presentan un catión anfífilo y un anión como contraión.</p>	 <p>CTAB (Bromuro de cetiltrimetil amonio)</p>  <p>BHDC (cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio)</p>
<p>Surfactantes No iónicos: contiene una cadena polar sin cargas netas y una cola no polar.</p>	 <p>CmEn (n-alkil éteres de polietilenglicol, n=4 a 8; m = 12 a 16)</p>
<p>Surfactantes Zwitteriónicos: presentan una carga positiva y otra negativa en la misma molécula.</p>	 <p>DDAA (Dodecil dimetilamonio acetato (n-dodecilbetaína))</p>

Como se observa en la Tabla 2 el parámetro de empaquetamiento (P) de un surfactante (Ecuación 3), permite establecer una caracterización geométrica de los surfactantes y del tipo de agregado que pueden formar.

Tabla 2. Relación entre el parámetro de empaquetamiento y la morfología del agregado.

Geometría del surfactante	Parámetro de empaquetamiento	Estructura del agregado
	$P < 1/3$ Micelas directas	
	$1/3 < P < 1/2$ Micelas cilíndricas	
	$1/2 < P < 1$ Vesículas	
	$P \sim 1$ Bicapas	
	$P > 1$ Micelas inversas	

Las propiedades y usos de los surfactantes surgen de sus dos propiedades fundamentales: por una parte, su capacidad de adsorberse en la interfaz y por otra parte su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas.^{41, 50} Actualmente existe gran interés por el estudio de la organización y la dinámica de los sistemas organizados, en particular los estudios se han enfocado en los sistemas micelares, dado que los principios generales para la formación de micelas son comunes a otros sistemas supramoleculares más complejos como bicapas, vesículas y membranas biológicas.¹⁰

I.2.2. Micelas.

Los surfactantes en un solvente ya sea polar o no polar, tienden a acumularse en la interfaz, y a medida que aumenta la concentración de surfactante las moléculas tienden a ubicarse en forma de monocapas. Por encima de una determinada concentración de surfactante, llamada *concentración micelar crítica (CMC)*,⁵⁰ la interfaz se satura y las moléculas de surfactante acumuladas en el solvente se asocian generando estructuras organizadas denominadas micelas. Dependiendo del solvente en el cual se solubilice el surfactante las micelas pueden ser *directas* o *inversas* tal como se representanta en la Figura 9.

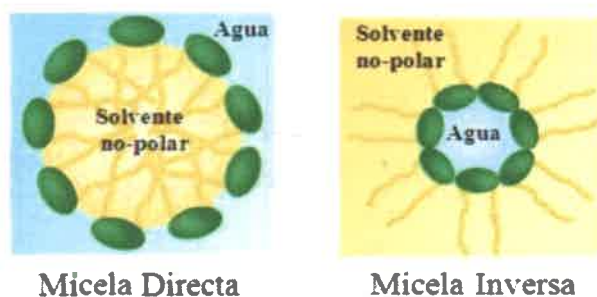


Figura 9. Representación simplificada de una micela directa y una micela inversa.

Las *micelas directas* se forman en solución acuosa, donde todas las regiones hidrofóbicas de las moléculas de surfactante se orientan hacia un centro común, mientras las regiones hidrofílicas se orientan hacia el exterior. En solventes orgánicos de baja polaridad, estos compuestos se agrupan de manera contraria a la descrita anteriormente, formando lo que se conoce como *micelas inversas*. En ambos casos, propiedades del interior de la micela como la viscosidad, polaridad entre otras, difieren claramente con respecto al exterior.

El valor de la *CMC* depende de la estructura del surfactante,^{41, 50} de su balance hidrofóbico – hidrofílico y del medio donde este está inmerso. Las moléculas que presentan regiones hidrofóbicas largas, generalmente presentan valores de *CMC* bajos en agua. La *CMC* disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada y se encuentra condicionada por las propiedades del medio, la fuerza iónica y la temperatura.^{50, 54-58}

El proceso de micelización es el resultado de un balance entre fuerzas repulsivas y atractivas, cuyo inicio trae consigo cambios significativos en el valor de algunas propiedades físico-químicas del sistema. Entre ellas se pueden mencionar: tensión superficial, conductividad, densidad, presión osmótica, dispersión de la luz, absorción o emisión espectral de cromóforos entre otras. Al analizar el comportamiento de estas propiedades en función de la concentración de surfactante se observa un claro quiebre, a partir del cual es posible la determinación directa y relativamente sencilla del valor de la *CMC*.^{47-49, 59-61} En general, este valor no es un mínimo concreto, sino que es un valor medio dentro de un rango de concentraciones, que puede ser relativamente amplio dependiendo del surfactante y del método de determinación.^{47, 48, 59, 60, 62-72}

Otra característica importante de los sistemas micelares en general, corresponde al número de moléculas de surfactante que conforman cada agregado, magnitud definida como *número de agregación* (N_{ag}).^{49, 52, 71, 73} Este parámetro no sólo contiene información acerca del tamaño y forma micelar, sino que además es importante en la determinación de la estabilidad. En este sentido, existe una relación inversa entre el N_{ag} y la concentración de micelas (Ecuación 4).

$$[Micela] = \frac{[Surf] - CMC}{N_{ag}} \quad (4)$$

El valor de N_{ag} , depende en principio del tipo de surfactante y de la cantidad de solvente encapsulado en la micela (directa o inversa).^{48, 73} Sin embargo, existen algunas discrepancias en los valores dados para el N_{ag} , debidas principalmente a las diferentes técnicas usadas para su determinación, al aumento del número de agregación con la concentración de surfactante y a los cambios que se producen en la estructura y forma de las micelas a concentraciones de surfactante superiores a la *CMC*.^{54, 61, 74-76}

Actualmente las micelas inversas han recibido gran atención ya que permiten la incorporación de cantidades sustanciales de agua y de diferentes solventes polares en su interior, se han aplicado en catálisis química, liberación de drogas, síntesis de nanoestructuras, y desarrollo de materiales, con frecuencia son descritas como “nanoreactores” (reactores de muy pequeñas dimensiones),^{3, 25, 60, 77-79} además son capaces de solubilizar moléculas biológicas hidrofílicas como por ejemplo enzimas¹⁹ en solventes orgánicos donde no serían solubles sin la presencia del surfactante. El motivo

principal para que las micelas inversas sean tan útiles, es que ellas crean una gran interfaz entre las fases acuosa y no polar, permitiendo que se reúnan reactivos que prefieren fases diferentes. Al mismo tiempo las micelas inversas representan un tipo de sistema organizado, que ofrece la ventaja extraordinaria de brindar moléculas de agua con diferentes propiedades dependiendo del grado de hidratación (cantidad de agua encapsulada); tal como ocurre con el agua que solvata las membranas biológicas,^{4, 80-83} convirtiendo a las *micelas inversas* en uno de los más interesantes agregados supramoleculares objeto de estudio. A continuación se detallan sus principales características y propiedades.

I.3. MICELAS INVERSAS.

La asociación de surfactantes en solventes poco polares es consecuencia predominante de interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas anfifílicas.⁴¹ El proceso de agregación en solventes orgánicos es mucho más complejo que en agua y depende de la naturaleza y concentración del surfactante, de la naturaleza del contraión,^{3, 84-87} como también de las propiedades del solvente orgánico externo.^{80, 88-92}

Estructuralmente, en las micelas inversas se pueden diferenciar al menos tres regiones importantes:³ una región acuosa interna la cual también es conocida como laguna acuosa, corazón polar o “*water pool*”; la interfaz, sitio en donde se encuentran las moléculas de surfactante (grupos hidrofílicos e hidrofóbicos) y el agua, y por último la fase orgánica externa (Figura 10).

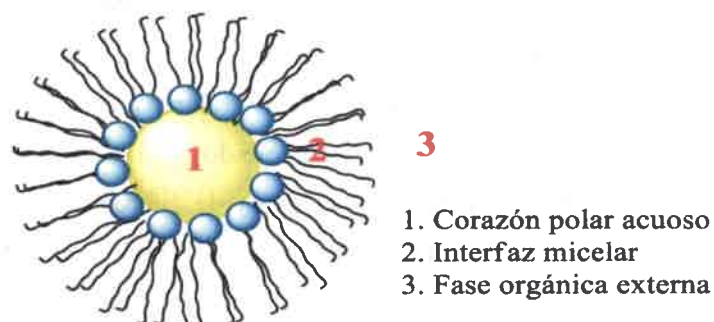


Figura 10. Representación esquemática de una micela inversa.

Las micelas inversas se pueden formar con o sin la presencia de agua solubilizada.⁹³ Sin embargo, si el medio está completamente libre de agua, no se puede definir una *CMC* con exactitud, y los agregados formados son muy pequeños y polidispersos, indicando un mínimo de cooperatividad en la asociación del surfactante.^{71, 93, 94} Las micelas inversas pueden permitir la incorporación de cantidades sustanciales de agua en muchos solventes no polares, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos.³ En estos sistemas el agua encapsulada exhibe propiedades fisicoquímicas diferentes a las del agua pura o “*bulk*”.⁹⁵ El contenido acuoso se puede variar experimentalmente en la micela al cambiar la relación molar entre el agua y el surfactante según la Ecuación 5:

$$W_0 = \frac{[Agua]}{[Surfactante]} \quad (5)$$

El parámetro W_0 (Ecuación 5) relaciona la cantidad de moléculas de agua incorporadas en el corazón de la micela con la cantidad de moléculas de surfactante presentes en la misma.⁷³

Las características de las moléculas de agua encapsuladas en micelas inversas dependen fuertemente del valor de W_0 y de tipo de cabeza polar del surfactante empleado.⁹⁵ A bajos contenidos de agua, todas las moléculas del agua interactúan con la cabeza polar del surfactante incluyendo sus contraiones y no se puede distinguir un corazón polar bien definido.^{93, 96} Por otro lado, a altos contenidos de agua existen diferentes controversias respecto a la estructura del agua en el interior micelar. La estructura del agua en micelas inversas ha sido discutida por muchos investigadores, y la mayoría de ellos proponen que el agua adopta dos o más estructuras claras en el interior micelar.⁹⁷ La aproximación más sencilla postula dos estructuras diferentes de agua, “unida” y “libre”, correspondiendo la primera, al agua que está cercana a los iones y contraiones del surfactante en la interfaz y por otro lado, el agua libre al agua que tiene más características de solvente puro, ubicada lejos de la interfaz. En consecuencia, el agua unida tiene en comparación al agua pura, una movilidad mucho más restringida y mayor viscosidad, una red de puente de hidrógeno disminuida, y menor polaridad o constante dieléctrica más pequeña. Este comportamiento sumamente rígido en micelas inversas más pequeñas en comparación a un comportamiento más fluido que se acercan al solvente puro en las micelas inversas grandes, a menudo, ha sido modelado por una

disminución en la proporción de moléculas de agua unida con respecto a las libres. Asimismo la existencia de agua libre a altos valores de W_0 se ha logrado establecer mediante datos cinéticos y espectroscópicos que indican comportamientos similares entre al agua del corazón polar en la micelas inversas y el agua pura.^{3, 98-104}

Respecto al tamaño de las micelas inversas, se ha encontrado que éste al igual que la estructura del agregado depende de la cantidad de agua encapsulada.^{83, 95, 105-107} En general las micelas inversas pueden ser de unos pocos diámetros de moléculas de surfactantes a muchos centenares. Asimismo el tamaño general de la cavidad interior es obviamente un factor importante en la reactividad micelar, ya que controla factores tales como las concentración de reactivos, la ubicación de los mismos dentro de la cavidad, y el tamaño de partículas de producto.^{71, 77}

I.3.1. Procesos de solubilización y localización de solutos en micelas inversas.

La capacidad para solubilizar solutos de las micelas inversas es probablemente la propiedad de mayor importancia desde el punto de vista analítico. La solubilización de un soluto en una micela determinada es un proceso de equilibrio dinámico y depende tanto de la naturaleza del soluto como del medio micelar empleado.¹⁰⁸ Para estudiar la localización de un soluto en un sistema micelar, se realiza una simple aproximación, utilizando el *modelo de dos pseudofases* que considera al sistema en estudio constituido por dos fases: el solvente circundante y el agregado, es decir que el soluto en este sistema puede estar localizado en dos sitios posibles: en el solvente orgánico externo y/o en el sistema micelar formado por las moléculas de surfactante como se observa en la Figura 11a. 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 .^{3, 109}

Consideraciones energéticas simples basadas en interacciones intermoleculares, permiten predecir que solutos pequeños, muy polares, podrían estar preferentemente asociados al interior micelar; mientras que solutos menos polares podrían estar principalmente localizados en la interfaz (Figura 11b). Sin embargo, se debe considerar que la distinción entre interfaz e interior micelar (modelo de tres pseudofases) es hipotética, y que los solutos solubilizados pueden estar distribuidos sobre todo el volumen con un intercambio continuo de posiciones.³

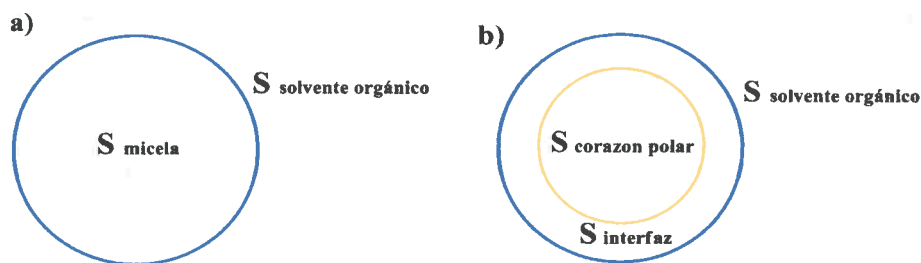


Figura 11. Modelos de pseudofases para la asociación de solutos a micelas inversas: (a) modelo de 2 pseudofases, (b) modelo de 3 pseudofase. Grafico adaptado de referencia 3.

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.⁸⁶ Es ampliamente conocido 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.³ 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.⁸⁶

En forma cualitativa, el soluto en un sistema micelar se localizará en el sitio que presente interacciones moleculares más favorables.⁵⁰ En la Figura 12, se representa en base al modelo de las pseudofases, la localización de pequeñas moléculas solubilizadas en micelas inversas.^{86, 110, 111}

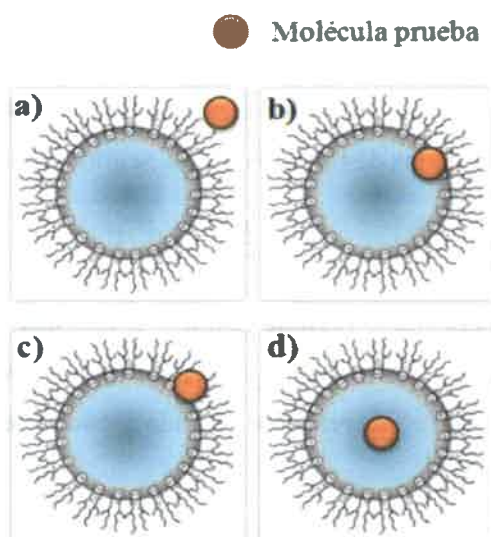
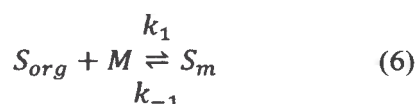


Figura 12. Representación esquemática de los posibles sitios de solubilización de solutos en micelas inversas. Grafico daptado de referencia 111.

Para moléculas que sólo son solubles en el solvente orgánico “no polar” (*caso a*), el soluto permanecerá soluble en la fase dispersante sin perturbar la estructura de la micela.¹¹⁰ Se espera que las propiedades físicas y químicas de solutos localizados en este entorno, sean similares a las encontradas en soluciones homogéneas del solvente orgánico puro. La estructura de la solución micelar no muestra cambios en el tamaño del agregado con la adición de este tipo de solutos.¹¹⁰ Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas son notablemente diferentes para solutos localizados en la interfaz micelar (*caso b y c*), en este entorno, las propiedades sensadas por el soluto son muy diferentes a las del solvente puro, especialmente en el *caso b*. Asimismo solutos localizados en el corazón polar (*caso d*), sensan propiedades similares a las del solvente polar puro, y aunque nunca llegan a ser iguales, estas son más semejantes a medida que aumenta el contenido de solvente encapsulado (W_0).¹¹⁰

Ahora bien, una de las formas simplificadas de expresar la solubilización de un compuesto (S) en una micela inversa (M), es definirlo a través de la constante de reparto, K , según el equilibrio mostrado en la Ecuación 6 donde se utiliza el modelo de dos pseudofases que considera la interfaz micelar y el solvente orgánico (org).³



En la Ecuación 6, S_{org} representa al sustrato que se encuentra en la fase orgánica y S_m al que se encuentra en la micela. De esta manera K queda definida en términos de la concentración analítica de las distintas especies, según Ecuación 7.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[S]_m}{[S]_{org}[M]} \quad (7)$$

El valor de esta constante permite conocer la cantidad de compuesto que queda en la pseudofase orgánica y en la micelar, y resulta muy útil, por ejemplo, para determinar la velocidad con que ocurre una reacción en cada pseudofase³

1.3.2. Micelas inversas de AOT.

Uno de los sistemas mejor caracterizados es el formado por el surfactante bis (2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT).^{3, 4} La estructura hidrocarbonada de AOT (Figura 13) le provee a este surfactante propiedades especiales de solubilidad a temperatura ambiente.⁹⁶ A causa de sus dos cadenas de hidrocarburo ramificadas, AOT posee una alta relación de volumen de cola hidrofóbica/área superficial de cabeza polar, es decir, posee un parámetro de empaquetamiento $P > 1$, que es un factor importante en la posibilidad de formar micelas inversas.⁵³ El AOT es atractivo como surfactante modelo principalmente porque no requiere de co-surfactantes para formar micelas inversas.^{4, 112, 113}

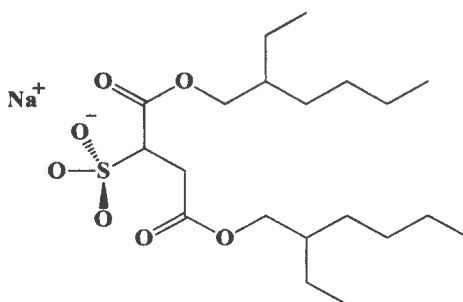


Figura 13. Estructura del surfactante AOT (bis-(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio).

Las micelas inversas de AOT han sido estudiadas mediante una gran cantidad de métodos fisicoquímicos.^{43, 82, 86, 93, 96, 105, 106, 114-119} Se ha establecido que las micelas inversas de AOT dependiendo del solvente orgánico, presentan tamaños relativamente monodispersos y son esféricas a bajas concentraciones de surfactante.^{88, 120} Una propiedad importante de estos sistemas, es que pueden confinar grandes cantidades de agua solubilizada (W_0), entre 40 y 60 dependiendo del medio no polar y de la temperatura entre otras propiedades.¹²¹ Por ejemplo, en benceno puede alcanzar un $W_0 = 12$ mientras que en n-heptano un valor cercano a 50.¹²² Asimismo, estudios en micelas inversas de agua/AOT/isooctano han encontrado una relación lineal entre el tamaño del radio del corazón polar (R_w) y el contenido acuoso (W_0), que se expresa mediante la Ecuación 8.⁷⁷

$$R_w(\text{nm}) = 0,15W_0 \quad (8)$$

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 tal como se muestra en la Ecuación 9.

$$R_h \text{ (nm)} = 1,7 + 0,15 W_0 \quad (9)$$

Estos resultados coinciden con el modelo de esfera propuesto por *Lang y colaboradores*,¹¹⁹ para la estructura de los agregados micelares acuosos de AOT en solventes orgánicos. Sin embargo, estudios más recientes han demostrado que esto sólo es válido en el caso de que las micelas inversas sean no interactuantes.⁹¹

Respecto a las propiedades del agua encapsulada en micelas inversas de AOT, se conoce mediante el uso de una variedad de técnicas, que el agua presente en la interfaz micelar interacciona tanto con el grupo polar del AOT como con los contraiones de sodio. Técnicas espectroscópicas como RMN, IR y Raman¹²³⁻¹²⁶ demostraron que las propiedades del agua en la interfaz micelar de AOT son diferentes en relación a las del solvente puro y que dependen fuertemente de los valores de W_0 . En micelas de AOT las propiedades de las moléculas de agua cambian a bajos contenidos hasta una relación molar de $W_0 = 10$. En este sentido, el agua de la interfaz está menos estructurada debido a su fuerte interacción por puente de hidrogeno con la cabeza polar del AOT, y por encima de este umbral las propiedades del agua solubilizada en el centro polar se aproximan de manera progresiva a las del agua pura. Este comportamiento también se ha observado mediante estudios espectroscópicos utilizando la molécula prueba betaina 1-metil-8-oxiquinolinio (QB). Los resultados mostraron que el valor de la micropolaridad en la interfaz se incrementa al aumentar el contenido acuoso hasta $W_0 \approx 10$. A partir de este valor, la misma permanece constante con un valor cercano a la polaridad del glicerol.⁸⁶ Otros estudios, usando la molécula prueba yoduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-1-metilpiridinio (HC),¹²⁷ han mostrado propiedades peculiares y muy interesantes para el agua en el interior de micelas inversas de AOT, los autores han encontrado que debido a la interacción agua-surfactante en la interfaz de micelas formadas por AOT/benceno, el agua exhibe propiedades de alta micropolaridad y alta capacidad donora de electrones, inclusive mayor a las encontradas en agua pura.¹²⁷ Por otro lado, estudios usando la molécula 1-pirenometanol, han demostrado que la micropolaridad de la interfaz no solo depende del valor de W_0 sino también del tipo de

solvente orgánico empleado para formar el sistema, estos estudios mostraron que la polaridad sensada de la interfaz de AOT/hidrocarburos alifáticos es mayor que la encontrada para el sistema por AOT/hidrocarburos aromáticos.⁸⁹ Del mismo modo, otras propiedades como microviscosidad,^{98, 128} y pH^{129, 130} han sido investigadas empleando moléculas prueba. Por ejemplo, *Hirose y colaboradores*,¹²⁸ midiendo la absorción de transientes de la molécula auramina O, encontraron que la dinámica de rotación en el interior de las micelas inversas de AOT era substancialmente menor que en el solvente puro. Diferentes moléculas han sido empleadas para estimar el pH en el interior de micelas de AOT, *Hasegawa*,¹²⁹ empleando espectroscopia de absorción y de fluorescencia en estado estacionario de moléculas donoras de protones como piranina y fluoresceína, encontró que el grupo sulfosuccinato de la cabeza polar de AOT parece amortiguar el pH en el interior micelar. Otras técnicas como RMN también han sido empleadas, ya que el desplazamiento químico, por ejemplo, de fosfatos inorgánicos también puede ser empleado como indicador del pH del entorno. Por ejemplo, *Fujii y colaboradores*,¹³¹ emplearon espectroscopia ³¹P-RMN para monitorear el microentorno en micelas inversas de AOT. Estos experimentos mostraron que las micelas de AOT amortiguan la solución acuosa intramicelar. *Baruah y colaboradores*,¹³² empleando espectroscopia ⁵¹V-RMN de un complejo inorgánico de decavanadato (V₁₀) altamente cargado, encontraron resultados que indican que en el interior de micelas inversas de AOT existe un gradiente de protones hacia la interfaz micelar, que deja el centro micelar neutro, mientras que atribuye a la interfaz un pH ácido. Recientemente, *Silva y colaboradores*,¹³³ evaluaron mediante espectroscopia de absorción, el comportamiento de diferentes fenoles (2-acetilfenol, 4-acetilfenol, y p-nitrofenol) en micelas inversas de agua/AOT/ *n*-heptano bajo condiciones neutras y básicas, los resultados demostraron que independientemente de la concentración de OH⁻ del medio acuoso en el interior micelar, la especie más estable es la forma no-ionizada de los fenoles, debido probablemente a una fuerte interacción por puente de hidrógeno entre el fenol y el AOT. Los resultados de este estudio demostraron claramente que la definición clásica de pH no se aplica en el interior de las micelas inversas de AOT, y desafían la idea general de que el pH en el interior micelar puede ser determinado.

Por otro lado, varios investigadores han demostrado que la composición del sistema micelar no solo afecta el tamaño de las micelas sino también la interacción entre

ellas mismas.¹⁰⁵ Además, se ha demostrado que la atracción entre las micelas depende tanto del tamaño, como de la fluidez de la interfaz.¹⁰⁵ Recientemente,^{88, 134, 135} se demostró que las propiedades de las micelas inversas de AOT pueden ser afectadas por la composición del solvente no polar externo. De esta manera, se mostró que es posible controlar la estabilidad de estos sistemas micelares mediante el uso de mezclas de solventes "buenos" y "malos". El concepto de "buenos" y "malos" solventes se utilizó para caracterizar aquellos solventes que pueden disminuir (buenos) o aumentar (malos) las interacciones entre micelas. Los autores de estos estudios reportaron que el aumento de contenido de tolueno en mezclas de n-heptano ("malo") / tolueno ("bueno") aumenta el coeficiente de difusión y disminuye el tamaño de las micelas, además ellos sugieren que las interacciones entre micelas pueden disminuirse aumentando la concentración de solventes "buenos".^{88, 134, 135}

Además de los métodos tradicionales usados en el estudio de las micelas inversas, actualmente novedosos métodos han sido empleados. Por ejemplo, varios investigadores han simulado estos sistemas empleando cálculos atomísticos donde se involucran las moléculas del agua y los contraiones sodio del AOT,¹³⁶⁻¹⁴² más recientemente se han publicado estudios empleando simulaciones de dinámica molecular que incluyen todos los átomos de forma explícita,^{117, 143-148} estos estudios han permitido observar cambios en la dinámica de las moléculas de agua según su posición dentro del agregado.

Otro novedoso método empleado recientemente en el estudio de micelas inversas es la espectroscopia vibracional resuelta en el tiempo. *Fayer y colaboradores*,⁸³ han confirmado mediante este método la presencia de dos tipos de agua bien diferenciados en micelas inversas grandes de AOT ($W_0 = 16,5$). Sus resultados han mostrado que la relajación orientacional que experimentan las moléculas de agua situadas en el corazón polar de la micela coincide con la que presentan las moléculas de agua pura (tiempo de decaimiento igual a 2,6 ps), mientras que las moléculas de agua situadas en la interfaz experimentan una relajación mucho más lenta (18 ps). Asimismo, los resultados en micelas inversas pequeñas ($W_0 = 5$) han confirmado esencialmente la presencia de un solo conjunto de moléculas de agua, en estas el tiempo de relajación está fuertemente influenciado por su proximidad a la interfaz y aumenta a medida que disminuye el tamaño del corazón polar.⁸³

I.3.3. Micelas inversas de BHDC.

En la Figura 14 se muestra la estructura del cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio (BHDC), surfactante catiónico insoluble en solventes alifáticos, pero que en solventes aromáticos como benceno, clorobenceno o tolueno, este surfactante tiene la propiedad de formar micelas inversas y solubilizar hasta un $W_0 \approx 25$ sin requerir la adición de un co-surfactante.^{86, 115, 149, 150}

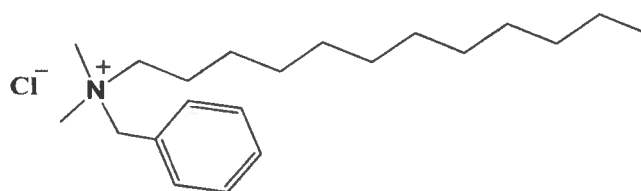


Figura 14. Estructura del surfactante BHDC (cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio).

Cabe destacar que aún es muy poca la información que existe sobre la estructura del agua en el interior de estas micelas inversas. Uno de los primeros estudios de las propiedades del agua encapsulada en micelas inversas de BHDC fue realizado por *McNeil y colaboradores*,¹⁴⁹ empleando RMN, FT-IR, y espectroscopia de absorción de complejos de Co^{+2} . Estos estudios demostraron que el agua en el corazón polar de las micelas inversas de BHDC, muestran propiedades similares al agua pura sólo cuando la cantidad de agua encapsulada supera la cantidad necesaria para solvatar la cabeza polar y el contraíón del surfactante ($W_0 > 10$).¹⁴⁹

Datos de RMN por ejemplo, muestran que mientras en micelas directas (formadas en 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.¹⁴⁹ Por otro lado, el tamaño micelar es similar al encontrado para agregados formados con AOT.^{149, 151}

Más recientemente, estudios usando la molécula prueba HC,¹²⁷ han demostrado que las propiedades peculiares del agua en el interior de micelas inversas de BHDC existen debido al efecto del confinamiento principalmente y a la interacción agua-surfactante en la interfaz. Los autores mostraron que la interfaz micelar formada por BHDC exhibe propiedades de alta polaridad pero deficiente en electrones aún en

presencia de agua encapsulada, señalando que el agua en el interior micelar es poco donora de electrones. Asimismo los resultados sugieren que esta interfaz puede inhibir procesos de transferencia de carga en la molécula HC luego de la excitación del colorante, produciendo un estado excitado menos polar y casi insensible a los cambios en la micropolaridad.¹²⁷

Silva y colaboradores,¹³³ estudiaron el pH en el interior de micelas inversas de BHDC, y encontraron que las propiedades del agua en estas micelas son muy diferentes a las encontradas en micelas inversas de AOT. En este caso la interfaz catiónica de BHDC no presenta ningún efecto amortiguador del pH en el sistema. Estos mismos autores empleando espectroscopia de absorción y de dicroísmo circular inducido, estudiaron las propiedades de diferentes interfaces incluyendo micelas inversas de BHDC.¹⁵² Los resultados mostraron importantes diferencias en la estructura del agua interfacial dependiendo del surfactante que forma el sistema, y encontraron que la interacción agua-BHDC genera en la interfaz de este sistema una región rica en electrones.

Por otro lado, es bien sabido que el surfactante BHDC sólo forma micelas en solventes aromáticos, sin embargo recientes estudios de BHDC en mezclas de n-heptano: benceno utilizando dispersión de luz dinámica (DLS),⁹¹ mostraron que BHDC forma micelas inversas en cada fracción molar de n-heptano (X_{hp}) evaluada ($X_{hp} = 0.00, 0.13, 0.21, 0.30, \text{ y } 0.38$) y para un dado valor de W_0 los tamaños de las micelas aumentan a medida que aumenta el contenido de n-heptano. Asimismo, los autores empleando la molécula prueba QB mostraron que la micropolaridad en la interfaz y la interacción de agua-surfactante cambian dramáticamente con la composición de solvente orgánico no polar. Ellos sugieren que la penetración de estos solventes en la interfaz afecta a la interacción entre micelas y la estructura del agua, en este sentido, ellos reportan que al aumentar el contenido de n-heptano en el sistema, las moléculas de benceno se desplazan lejos de la interfaz favoreciendo la interacción agua-BHDC, aumentando la micropolaridad de la interfaz y las interacciones entre micelas.⁹¹ Asimismo, estudios más recientes en estos sistemas utilizando espectroscopía de absorción y emisión (en estado estacionario y resuelta en el tiempo) de la molécula prueba 6-propionil-2-(N, N-dimetil) aminonaftaleno (PRODAN),⁹² mostraron también, que la composición del solvente no polar (n-heptano: benceno) afecta notablemente la

fotofísica de PRODAN. El aumento en n-heptano favorece el reparto de PRODAN entre la pseudofase orgánica e interfaz micelar y los procesos intramoleculares de transferencia de carga (CT). Además, encontraron que la presencia de agua en estos sistemas favorece aún más el proceso de CT.⁹²

I.3.4. Micelas Inversas no acuosas.

La baja solubilidad de los reactivos es una de las limitaciones más importantes en las reacciones químicas. En este sentido las micelas inversas debido a su elevada capacidad de solubilización, representan un eficaz medio de reacción, ya que permiten solubilizar compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos. La mayoría de los sistemas micelares inversos estudiados usan agua como componente polar, sin embargo, las bajas constantes dieléctricas encontradas en la interfaz de micelas inversas acuosas en comparación al agua pura, limitan la variedad de compuestos que pueden ser solubilizados. Por esta razón en la actualidad los esfuerzos se han concentrado en preparar y estudiar novedosas micelas inversas no acuosas.^{4, 43, 153-170} En este tipo de micelas el agua se ha reemplazado por solventes polares no acuosos que poseen alta constante dieléctrica y muy baja solubilidad en solventes hidrocarbonados. Entre los solventes polares más utilizados se destacan: formamida (FA), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), etilenglicol (EG), propilenglicol (PG), glicerol (GY), y más recientemente líquidos iónicos (LIs).¹⁷¹⁻¹⁷⁹

Haciendo una analogía con la expresión de W_0 , mostrada en la Ecuación 5, se define la relación molar entre el solvente polar y el surfactante como se muestra en la Ecuación 10.

$$W_s = \frac{[\text{Solvente Polar}]}{[\text{Surfactante}]} \quad (10)$$

Estas micelas no han sido aun completamente exploradas y presentan un campo importante de investigación.⁴ El interés por este tipo de sistemas se puede ver desde dos puntos de vista: a) Teórico: a través del estudio termodinámico de la formación de las micelas inversas, y de las interacciones entre estas y b) Práctico: ya que son un medio novedoso para las reacciones químicas.¹⁸⁰ Estos sistemas ofrecen ventajas que los distinguen de los acuosos, una de las más importantes es que pueden ser empleados

como un buen medio de reacción para aquellos reactivos que son poco solubles en agua o que reaccionan con esta.^{4, 181}

Estudios previos en micelas inversas no acuosas de AOT/n-heptano han encontrado que este tipo de agregados son esféricos.¹⁷¹ También se ha demostrado que el tamaño de las micelas inversas no acuosas al igual que las acuosas depende de la cantidad de solvente polar encapsulado.^{167, 182} Sin embargo, estudios recientes usando DLS evaluaron el tamaño de micelas inversas no acuosas de AOT/n-heptano encapsulando diferentes solventes polares (GY, EG, FA, DMF y DMA), y demostraron que el tamaño de las micelas inversas no depende del volumen molar del solvente encapsulado, sino principalmente del tipo de interacción entre este y AOT. *Falcone y colaboradores*,¹⁷¹ encontraron que dependiendo de la interacción presente entre solvente polar - surfactante se puede o no afectar significativamente el área de la cabeza polar del surfactante, modificando el parámetro de empaquetamiento y por lo tanto el tamaño de las micelas inversas formadas.¹⁷¹ Del mismo modo *Durantini y colaboradores*,¹⁸³ estudiaron mediante DLS, espectroscopia de absorción, de emisión en estado estacionario y resuelta en el tiempo (TRES) una mezcla de lactato de etilo y agua en micelas inversas de AOT/n-heptano, y encontraron que el tamaño de las micelas depende principalmente de la interacción solvente polar-surfactante y no del W_s , ya que cuando el solvente es efectivamente encapsulado pero no interacciona con la interfaz, los tamaños de las micelas no cambian con el agregado de solvente polar. Además, los resultados mostraron que la localización de los solventes polares (lactato de etilo y agua) dentro de la micela y por lo tanto la interacción solvente polar-AOT en este sistema, depende en gran medida de la cantidad de agua en el sistema.

Ahora bien, recientemente los líquidos iónicos y en particular los líquidos a temperatura ambiente han demostrado ser una atractiva alternativa a los solventes convencionales.¹⁸⁴⁻¹⁹³ Su propiedades pueden ser ampliamente controladas a través de la selección adecuada del catión y el anión que los compone, haciéndolos medios de reacción interesantes para un gran número de procesos químicos y catalíticos. Actualmente, los líquidos iónicos como componentes en micelas inversas, han ganado gran interés ya que estos pueden ser diseñados para actuar como surfactante,¹⁹⁴⁻²⁰⁴ solvente polar encapsulado,^{175, 177, 178, 205-239} solvente externo²⁴⁰⁻²⁴⁶ y como aditivo,²⁴⁷⁻²⁵⁴

generando en cada caso propiedades únicas que aumentan sus potenciales aplicaciones.^{209, 242, 255-259} Particularmente, los líquidos iónicos encapsulados en micelas inversas son de gran interés, ya que se conoce que forman nanoestructuras con nanodominios hidrófobos ó hidrofílicos con propiedades interesantes, que permiten el control de la reactividad química, aumentan la versatilidad de estos sistemas como medios reacción especialmente en procesos sensibles al agua, reducen el costo ya que la cantidad de líquido iónico empleado en estos sistemas es mucho menor en comparación a la requerida para las reacciones en medio homogéneo^{3, 45, 77, 113, 114, 260-262} En este sentido y considerando que varios estudios han demostrado que las propiedades de los solventes polares confinados a escala nanométrica varían en comparación al solvente puro,^{3, 86, 127, 157, 160, 263, 264} es muy interesante estudiar la posibilidad de generar nuevos sistemas organizados encapsulando diferentes líquidos iónicos, conocer sus propiedades y cómo estas pueden modificarse para mejorar su potencial.

1.4. LÍQUIDOS IÓNICOS.

Los líquidos iónicos (LIs) pueden ser clasificados como una nueva clase de solventes con múltiples y muy diversas aplicaciones.^{191, 242, 265} La forma más aceptada de definirlos es como sales con temperatura de fusión por debajo de 100°C, que no deja de ser una definición bastante ambigua, pero al menos informa de su naturaleza completamente iónica.¹⁹³ Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales. A través de una cuidadosa selección de materiales de partida, es posible crear sales que estén fundidas en una amplia gama de temperaturas, en general las más útiles son aquellas que son líquidas a temperatura ambiente denominadas líquidos iónicos a temperatura ambiente.^{191, 266-268}

Los líquidos iónicos están constituidos por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico en la mayoría de los casos, lo que hace que el número de líquidos iónicos sea indeterminado puesto que existe una gran cantidad de cationes y aniones disponibles para generarlos.²⁶⁸ De hecho, desarrollar un nuevo líquido iónico es relativamente sencillo. Pero sin duda uno de los grandes méritos de los líquidos iónicos

es que puedan ser sintetizados de acuerdo con las necesidades específicas del proceso al que posteriormente se vayan a aplicar. Es lo que se suele llamar síntesis “a medida” o “a la carta” de líquidos iónicos.²⁶⁹⁻²⁷¹

El interés por este tipo de solventes reside principalmente en su elevada estabilidad térmica (> 300 °C) y su despreciable presión de vapor, ya que estas propiedades permiten una fácil recuperación y reutilización, anulando los posibles problemas de emisión de sustancias contaminantes a la atmósfera, y por tanto, permiten presentarlos como solventes “verdes”.¹⁹⁰ Además de estas propiedades estos solventes poseen una amplia estabilidad química, son capaces de solvatar un amplio espectro de solutos, permanecen inmiscibles en muchos solventes orgánicos, no son inflamables y pueden ser diseñados para usos específicos.^{268, 270, 272-275}

Si bien la gran mayoría de los líquidos iónicos estudiados están basados en heterociclos que contienen nitrógeno, centrando su uso en los cationes 1-alkil-3-metilimidazolio o N-alkilpiridinio, asociados a aniones inorgánicos simples o complejos,^{5, 185-187, 275, 276} existe un creciente número de trabajos sobre nuevos líquidos iónicos, que involucran cationes y aniones cada vez más complejos haciendo su nomenclatura difícil de manejar, por lo tanto, usualmente estos solventes se nombran empleando abreviaciones. No obstante, actualmente existen varias formas aceptadas para abreviar los nombres de los líquidos iónicos, a continuación se describen las más empleadas.²⁷¹

I.4.1. Nomenclatura.

Aunque la mayoría de los líquidos iónicos, sencillamente, se pueden identificar nombrando el constituyente aniónico seguido por el catión, según la nomenclatura de la *unión internacional de química pura y aplicada* (IUPAC), un enfoque del tipo abreviatura resulta de gran utilidad. Desafortunadamente, en la actualidad, existen complicaciones que derivan principalmente de las abreviaciones empleadas para identificar los cationes, ya que mientras los aniones son generalmente nombrados utilizando principios generales para la abreviación de compuestos químicos, para los cationes se han introducido varias abreviaturas para un mismo catión.²⁷¹ Por ejemplo el catión 1-butil-3-metilimidazolio es comúnmente denominado como [bmim]⁺, [BMI]⁺, [BMIM]⁺, [BuMeIm]⁺, [C₄C₁im]⁺, con o sin corchetes.

Una de las nomenclaturas abreviadas más aceptadas y la que se emplea en esta tesis doctoral es describe a continuación.²⁷¹

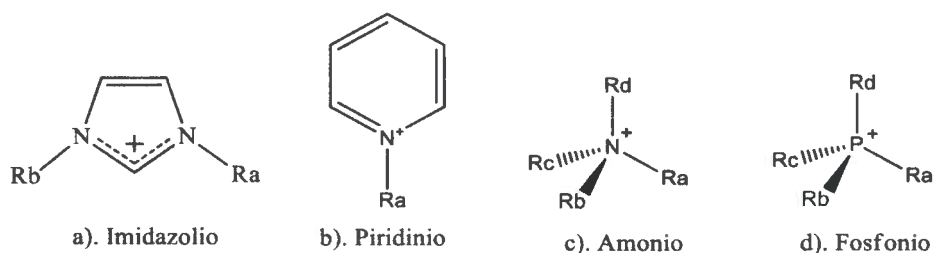


Figura 15. Nomenclatura abreviada para los cationes más importantes en líquidos iónicos.

Para líquidos iónicos derivados del catión imidazol se utiliza la abreviación abim (Figura 15a), donde a y b corresponden a la primera letra del nombre de la cadena alquílica radicalaria en Ra y Rb respectivamente, por ejemplo para el caso del catión 1-butil-3-metil imidazolio la abreviación es [bmim]⁺. Del mismo modo para líquidos derivados del piridinio (Figura 15b) se emplea la abreviación apy, donde a corresponde a la primera letra del nombre de la cadena alquílica radicalaria en Ra, por ejemplo, para el catión 1-butil piridinio la abreviación es [bpy]⁺.²⁷¹

En el caso de líquidos iónicos derivados del amonio cuaternario (Figura 15c) y el fosfonio cuaternario (Figura 15d) se emplea la abreviación [Nabcd]⁺ y [Pabcd]⁺ respectivamente. Donde a, b, c y d corresponden al número de carbonos de la cadena alquílica radicalaria en Ra, Rb, Rc y Rd respectivamente, por ejemplo, el catión metiltrioctilamonio se abrevia [N_{1 8 8 8}]⁺ y el tributil(tetradecil)fosfonio [P_{4 4 4 14}]⁺.²⁷¹

En esta nomenclatura abreviada se emplean corchetes alrededor de la abreviación del catión, en el caso del anión, los corchetes solo se emplean alrededor de aniones poliatomicos. Por ejemplo, cloruro se escribe Cl⁻ mientras que formiato se escribe [HCOO]⁻.

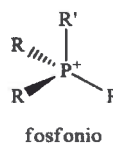
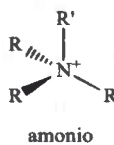
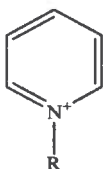
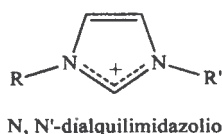
Cuando el catión y el anión forman un par iónico los signos positivo (+) y negativo (-) correspondientes a las cargas de los iones se omiten en la nomenclatura abreviada. Por ejemplo, cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio se escribe [bmim]Cl y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil imidazolio [bmim][BF₄].²⁷¹

I.4.2. Síntesis de Líquidos iónicos.

Las impurezas de los líquidos iónicos como trazas de agua, ácidos, iones haluro, solventes residuales y compuestos orgánicos volátiles, se originan durante el proceso de síntesis, y tienen un importante impacto sobre las propiedades físicas, espectroscópicas y químicas de los líquidos iónicos.^{271, 277} Si bien estos solventes son comercializados por industrias químicas, generalmente sus precios son elevados y no poseen la pureza suficiente para ser empleados en el desarrollo de estudios fisicoquímicos o electroquímicos principalmente. Es por esta razón que la síntesis y purificación de líquidos iónicos aparece como una alternativa para solucionar estos inconvenientes.²⁶⁹

En general, la síntesis de líquidos iónicos supone dos etapas bien diferenciadas: la formación del catión que constituirá el líquido iónico (reacciones de cuaternización), y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado (reacciones de intercambio).²⁷⁸⁻²⁸⁰ A continuación en la Figura 16 se muestran los cationes y aniones más usados en la síntesis de líquidos iónicos.

Cationes



R = metil, etil, butil, hexil, octil, decil

Aniones

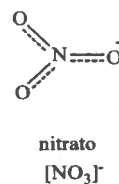
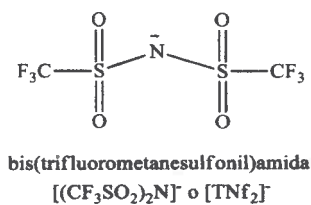
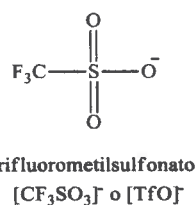
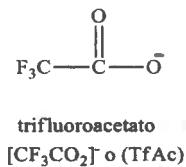
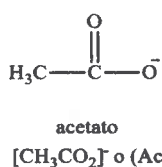
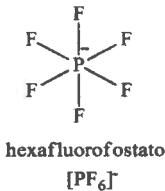
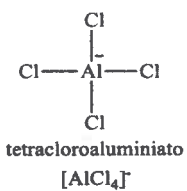
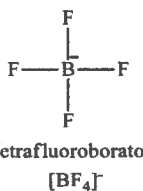


Figura 16. Cationes y aniones más usados en la síntesis de líquidos iónicos.

Reacciones de cuaternización o formación de cationes:

La formación del catión se suele llevar a cabo generalmente por cuaternización de una amina, fosfina o sulfuro, normalmente con el empleo de un haloalcano tal como se muestra en la Figura 17.²⁷¹

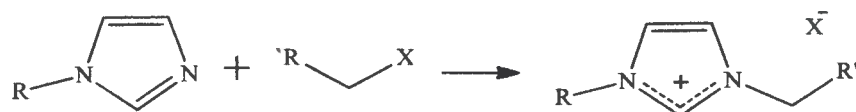


Figura 17. Reacción de cuaternización.

En general, la reacción de cuaternización se lleva a cabo usando cloroalcanos, bromoalcanos o iodoalcanos. Cuanto mayor es el haluro, mejor grupo saliente resulta, y por lo tanto más suaves las condiciones de reacción. En cuanto a las cadenas alquílicas, estas hacen decrecer la reactividad cuanto mayor es su longitud.²⁷¹ Por lo general, las sales obtenidas tras este proceso, suelen ser sólidas a temperatura ambiente, en algunos casos, cuando las cadenas laterales tienen una determinada longitud, se pueden encontrar productos oleaginosos de alta viscosidad, que con el tiempo acaban cristalizando. Aunque no es lo habitual, se dan casos de sales cuaternarias que pese a su alta pureza se mantienen siempre en forma de aceites.²⁶⁹

Reacciones de intercambio aniónico:

Se han desarrollado dos vías de intercambio, una implica la reacción directa entre el líquido iónico original formado con por cuaternización, con ácidos de Lewis y la otra supone la formación de nuevos líquidos iónicos vía metátesis del anión.²⁷¹

Reacción con ácidos de Lewis: En general, esta vía consiste en la reacción entre una sal de haluro cuaternario y un ácido de Lewis, según las proporciones que se empleen de ambos reactivos se producen varias especies en equilibrio. Por ejemplo: El equilibrio que se muestra en la Ecuación 11 se dará cuando [emim]Cl esté en exceso frente al ácido y el producto de reacción será un líquido iónico básico. Conforme se incremente la cantidad de ácido en reacción, se darán de forma mayoritaria los equilibrios que se muestran en las Ecuaciones 12 y 13 que producirán líquidos iónicos de carácter ácido.



Además de cloroaluminatos, muchos otros ácidos de Lewis han sido empleados en este proceso, como más representativos se reportan: AlEtCl₂,²⁸¹ BCl₃, CuCl, SnCl₂, FeCl₃.²⁸² A partir de las propuestas de *Hitchcock y colaboradores*,^{283, 284} muchos autores han intentado también trabajar con haluros metálicos con muy poco carácter ácido como NiCl₂, CoCl₂, VOCl₂. En estos casos se da exclusivamente el equilibrio que se muestra en la Ecuación 11 y el producto de reacción acaba siendo un líquido iónico con carácter neutro. Experimentalmente, el proceso es sencillo, se trata de poner en contacto, de forma controlada ambos reactivos, teniendo especial cuidado en el incremento de la temperatura porque son reacciones muy exotérmicas que pueden llevar a la descomposición de los haluros o al deterioro del producto final. El trabajo se lleva a cabo en caja seca pues los líquidos iónicos generados de este modo, son muy sensibles a la humedad y al aire.

Reacción de metátesis de aniones: A partir de las investigaciones de *Wilkes y colaboradores*,²⁸⁵ se desarrolló un nuevo método de síntesis para líquidos iónicos. La preparación de estos nuevos compuestos implica el intercambio del anión con el que se llevaba a cabo la cuaternización (por lo general un haluro) por otro de mayor interés, mediante el empleo de distintas sales tal como se muestra en la Ecuación 14. Los primeros experimentos se hicieron con sales de plata (AgNO₃, AgNO₂, Ag₂SO₄, AgBF₄) y [emim]I como reactivos, en metanol o metanol/agua como medio de reacción.



Si bien esta vía resulta ser un método óptimo para la síntesis de líquidos iónicos miscibles en agua y estables en distintas condiciones, presenta una serie de desventajas relacionadas con el costo excesivo de las sales “*argénticas*” y las enormes cantidades de residuos sólidos generados.

Además, de la formación del catión vía cuaternización empleando haloalcanos, también se pueden ser emplear otro tipo de agentes alquilantes que permiten la formación directa del líquido iónico deseado tal como se muestra en la Figura 18.

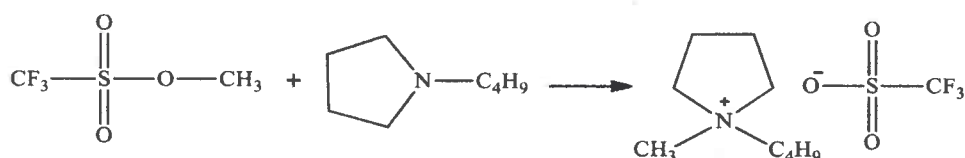


Figura 18. Reacción de cuaternización (formación directa).

En este método denominado combinación directa, es necesario tomar una serie de precauciones, pues a diferencia de los haloalcanos, los agentes empleados en este método suelen dar lugar a reacciones altamente exotérmicas que necesitan de la adición controlada de los reactivos. La manipulación debe ser cautelosa debido a la alta toxicidad de los compuestos iniciales, normalmente se emplea un ligero exceso de nucleófilo para evitar cualquier traza de agente alquilante en el producto final que en todos los casos pierde por completo la toxicidad. La principal ventaja de este método es que resulta innecesaria la siguiente etapa de intercambio aniónico, además se evitan productos secundarios difíciles de tratar como los haluros. Para finalizar la cuaternización, tan solo es necesario que cualquier traza de reactivos de partida sea eliminada mediante continuos lavados con un disolvente inerte e inmiscible o por mantenimiento a vacío del producto final.

La pureza de un líquido iónico es una de las características más importantes a tener en cuenta, especialmente si se busca utilizarlo como solvente con calidad espectroscópica o en estudios electroquímicos. Durante el proceso de síntesis se forman principalmente dos grupos de impurezas; i) sales o ácidos formados como subproductos y ii) polímeros formados principalmente por la polimerización de aminas sin reaccionar.^{276, 278, 280} Debido a esto se ha desarrollado un protocolo para su eliminación, a continuación se detallan los métodos.

I.4.3. Purificación:

Eliminación de sales y /o ácidos:

En general las sales de haluro de sodio son más difíciles de eliminar en comparación a las de plata, que precipitan rápidamente en solución acuosa. Sin embargo, el precio de estas es más de diez veces las de sodio. Para eliminar la sal, el líquido iónico sintetizado en diclorometano (DCM) se lava con pequeñas porciones de agua, hasta que los lavados estén libres de iones haluro. Debido a que ciertos líquidos iónicos presentan solubilidad en agua, para reducir la pérdida en el rendimiento global con los lavados de agua, se debe mantener siempre una alta proporción de solvente orgánico en comparación con el volumen de agua utilizada en los lavados. Posteriormente el exceso de DCM se elimina del líquido iónico usando vacío.²⁷⁶

Para la eliminación de los ácidos, se emplea una técnica análoga a la empleada en eliminación de sales. El líquido iónico en DCM se lava con agua, hasta que el agua de lavado tenga pH 7, en este punto las aguas de lavado se recombinan y se les realiza una extracción con DCM el cual es posteriormente eliminado utilizando vacío. Incluso después de lavar el líquido iónico, si existe presencia de humedad en el medio es posible generar ácido “*in situ*”. Por lo cual se recomienda que el secado del líquido iónico deba realizarse en vacío y a 70°C durante 6 horas para eliminar definitivamente el ácido.^{276, 285}

Eliminación de impurezas poliméricas:

La coloración amarilla de los líquidos iónicos comúnmente se atribuye a la polimerización de la amina precursora del catión, que se produce debido a la temperatura empleada en el proceso de síntesis.¹⁹¹ Puesto que esta impureza es altamente soluble en una mezcla acetato de etilo/acetronitrilo (4:1), esta mezcla es utilizada para el proceso de recristalización. En última instancia el líquido iónico sintetizado puede tratarse simplemente con carbón activado y luego haciéndolo pasar a través de una columna de alúmina ácida. Se ha encontrado que el uso de alúmina ácida en lugar de alúmina neutra, generalmente produce mejores resultados.^{274, 278, 280}

I.4.4. Líquidos iónicos en micelas inversas.

En la actualidad existen diversos estudios de micelas inversas encapsulando líquidos iónicos.^{175, 177, 178, 205-239} Los sistemas más estudiados emplean líquidos iónicos derivados del catión imidazolio y surfactantes no iónicos,^{175, 177, 205, 206, 208, 210, 213, 217-219, 222-224, 230, 235, 239} como por ejemplo los líquidos iónicos [bmim][BF₄], [bmim][PF₆] en micelas inversas formadas por el surfactante TX-100 en ciclohexano,^{177, 178, 208, 209, 219, 222-224, 235} benceno,^{172, 173, 176, 213, 229} p-xileno¹⁷⁵ y tolueno.^{178, 217, 218, 233, 239} Particularmente, estudios empleando DLS han demostrado que estos líquidos iónicos se encapsulan efectivamente en este tipo de sistemas,^{175, 209, 218, 223, 232, 234, 235, 246, 257} formando agregados esféricos similares a los formados por sus equivalentes micelas acuosas, donde el tamaño de las micelas crece linealmente al aumentar el contenido de líquido iónico encapsulado.^{175, 177, 178, 209, 213, 218, 236, 257} Varios autores han estudiado el efecto del confinamiento sobre la estructura y las propiedades del líquido iónico, por ejemplo, *Chakraborty y colaboradores*, empleando espectroscopia de emisión en estado estacionario y resuelta en el tiempo (ps), determinaron la dinámica de solvatación y la relajación rotacional de la molécula prueba cumarina 153 en micelas inversas de [bmim][BF₄]/TX-100/ciclohexano,¹⁷⁴ y en micelas inversas de [bmim]PF₆/Brij.²⁸⁶ *Gao y colaboradores*,²¹³ mediante espectroscopia FT-IR y ¹H-RMN observaron como al adicionar agua a micelas inversas de [bmim][BF₄]/TX-100/benceno aumenta la estabilidad de los sistemas y plantearon que la interacción entre los átomos electronegativos del oxígeno en las unidades de oxietilénicas de TX-100 y el anillo de imidazolio puede ser la fuerza impulsora para la solubilización de [bmim][BF₄] en el interior de micelas de TX-100/benceno. Además, estos mismos autores estudiaron los sistemas [bmim][BF₄]/TX-100/ciclohexano¹⁷⁷ y de [bmim][BF₄]/TX-100/tolueno¹⁷⁸ encontrando en todos los casos resultados similares. *Li y colaboradores*,²¹⁸ usaron espectroscopia de absorción de moléculas prueba como naranja de metilo (MO) y azul de metileno (MB) en micelas inversas de [bmim][BF₄]/TX-100/tolueno para medir la polaridad del sistemas. Los autores señalaron que la polaridad de los sistemas aumenta con el W_s ($W_s = [\text{Líquido iónico}]/[\text{surfactante}]$), pero permanece siempre menor en comparación al líquido iónico neto. Además, estos mismos autores mediante espectroscopia de absorción UV-VIS observaron que este sistema puede solubilizar sales iónicas, tales como Ni(NO₃)₂, CoCl₂, CuCl₂, y reactivos bioquímicos como

riboflavina, demostrando potenciales aplicaciones para estos novedosos sistemas en la producción de nanomateriales metálicos o semiconductores, en extracciones biológicas y como medios para reacciones enzimáticas.²¹⁸ más recientemente *Eastoe y colaboradores*,²⁰⁸ investigaron las propiedades del sistema [bmim][BF₄]/TX-100/ciclohexano usando dispersión de neutrones a bajos ángulos (SANS) consistentemente con los resultados de *Gao y colaboradores*, sus resultados mostraron un aumento regular del tamaño de micelas inversas al aumentar el contenido de [bmim][BF₄].

Si bien [bmim][BF₄] es probablemente el líquido iónico más estudiado en micelas inversas, otros líquidos iónicos imidazólicos han sido estudiados. *Moniruzzaman y colaboradores*,²⁸⁷ estudiaron el efecto de [mmim][(MeO)₂PO₂], en la formación y estabilización de micelas inversas formadas por una mezcla de surfactantes no-iónicos (Tween-80 y Span-20) en miristato de isopropilo. *Harrar y colaboradores*, demostraron mediante técnicas de conductividad, viscosidad y dispersión de rayos-x a bajos ángulos (SAXS) la estabilidad a diferentes temperaturas de micelas inversas formadas por [emim][etSO₄]/TX-100/limoneno²¹⁴ y [emim][etSO₄]/TX-114/limoneno.²¹⁵ A pesar de la variedad de líquidos iónicos estudiados, en general los resultados obtenidos por los diferentes autores, sugieren que cuando se encapsula un líquido iónico en micelas inversas no-iónicas, estos interactúan débilmente con el surfactante y, en consecuencia, su estructura y sus propiedades permanecen similares a las del líquido iónico puro.

Los estudios de líquidos iónicos encapsulados en micelas inversas iónicas (cationicas o aniónicas) son muy pocos en comparación con los estudios en micelas no-iónica. *Rojas y colaboradores*,²⁸⁸ estudiaron el efecto de [emim][hexSO₄] en la formación de micelas inversas de agua/CTAB/pentanol/tolueno, encontrando que la presencia del líquido iónico aumenta significativamente la estabilidad del sistema, además demostraron mediante conductimetría, que al aumentar el contenido de [emim][hexSO₄] en el sistema, la interacción entre micelas se reduce notablemente. *Rabe y colaboradores*,²⁸⁹ encontraron la importancia de la temperatura y del contraíón hidrofóbico del líquido iónico [emim][etSO₄] y [emim][hexSO₄] en la formación y estabilidad de micelas inversas de CTAB/pentanol/tolueno, así como también la importancia del cosurfactante (pentanol) para garantizar la efectiva formación de las micelas inversas. *Falcone y colaboradores*,²⁹⁰ estudiaron utilizando el solvatocromismo

de la molécula prueba betaina 1-metil-8-oxyquinolinio (QB) y dispersión dinámica de luz (DLS) las propiedades del microentorno generado por los líquidos iónicos [bmim][BF₄] y [bmim][N(Tf)₂] en micelas inversas de TX-100/benceno y BHDC/benceno, los resultados confirmaron la formación de micelas inversas y además demostraron que la estructura de los líquidos iónicos encapsulados depende del tipo de surfactante usado (BHDC y TX-100) y particularmente del anión del líquido iónico ([bmim][BF₄] y [bmim][N(Tf)₂]), ya que las interacciones electrostáticas entre el líquido iónico y la cabeza polar del surfactante determinan la estructura del solvente dentro del agregado; estos autores encontraron que la interacción líquido iónico-surfactante es mayor en micelas de BHDC que en micelas de TX-100, y que al mismo tiempo la interacción electrostática entre la cabeza catiónica de BHDC y BF₄⁻ es mucho mayor en comparación con la interacción con N(Tf)₂⁻. Estos mismos autores en otro trabajo¹⁷² utilizaron resonancia magnética polinuclear de ¹H, ¹¹B, ¹⁹F (RMN) para estudiar el líquido iónico [bmim][BF₄] en micelas inversas de BHDC/benceno y TX-100/benceno, estos estudios en concordancia con el estudio anterior²⁹⁰ mostraron que las características de [bmim][BF₄] en las micelas inversas dependen fuertemente de la naturaleza del surfactante utilizado, por ejemplo, las características del espectro de [bmim][BF₄] en micelas inversas de TX-100/benceno muestran pequeñas variaciones en comparación al líquido iónico puro, mientras que en micelas inversas de BHDC, los desplazamientos químicos observados son mayores y éstos son muy diferentes a los valores en [bmim][BF₄] puro inclusive al máximo valor de W_s que soporta el sistema; indicando que debido a una fuerte interacción líquido iónico-surfactante, BF₄⁻ penetra en la interfaz de BHDC desplazando el contraión Cl⁻ y favoreciendo la formación de nuevos pares iónicos en esta pseudofase.

Finalmente, si bien los estudios de micelas inversas encapsulando líquidos iónicos son variados y aumentan cada día, los reportes usando surfactantes aniónicos como por ejemplo AOT son escasos. Recientemente *Ferreira y colaboradores*,²⁹¹ estudiaron mediante DLS, FT-IR y ¹H-RMN el comportamiento del líquido iónico [bmim][N(Tf)₂] en micelas inversas de BHDC/clorobenceno y AOT/clorobenceno, los resultados confirmando la formación de micelas inversas de BHDC y AOT conteniendo [bmim][N(Tf)₂], además señalaron que la estructura de [bmim][N(Tf)₂] presenta

diferencias importantes cuando es confinado en micelas inversas de BHDC y en micelas inversas de AOT, debido principalmente a que el líquido iónico interactúa fuertemente con la interfaz de BHDC, mientras que en micelas inversas de AOT los resultados no mostraron evidencias de una interacción líquido iónico-surfactante, por lo que la estructura de [bmim][N(Tf)₂] encapsulado en este sistema no se perturba, manteniéndose similar a la del líquido iónico puro.

I.5. FUNDAMENTOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MICELAS INVERSAS.

I.5.1. Procesos fotofísicos que inducen transiciones electrónicas.

Los procesos fotofísicos se producen como consecuencia de la activación de una molécula cuando absorbe luz. La absorción de luz ocurre sólo si la energía de la radiación corresponde a la diferencia de energías entre los estados fundamental y excitado. Como consecuencia de este proceso, se generan sus correspondientes estados excitados (singlete o triplete), que se caracterizan por su energía, tiempo de vida y estructura. En la Figura 19 se muestran, en un *diagrama de Jablonski*, el proceso de absorción de luz, desde el estado fundamental, y las transiciones radiativas y no-radiativas, desde los estados excitados de la molécula hasta su nivel fundamental.

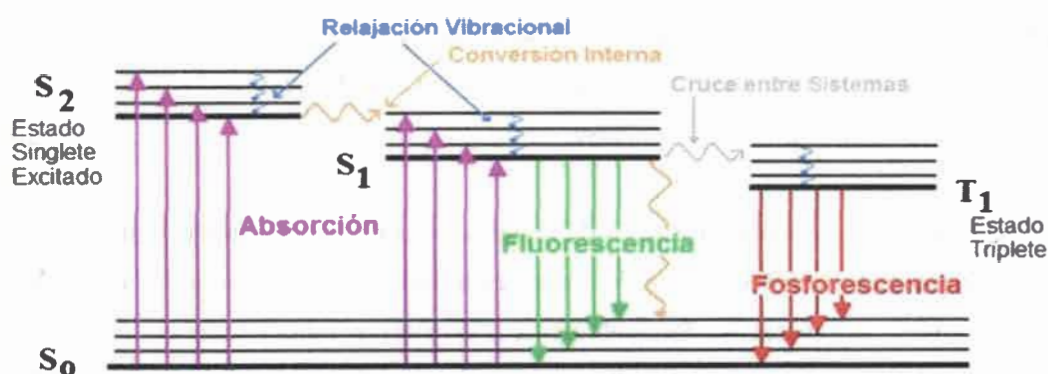


Figura 19. Diagrama de Jablonski. Gráfico adaptado de la referencia 292.

A partir del estado fundamental, que generalmente es un estado singlete S₀, se llega por absorción a estados singletes más elevados S₁, S₂. El retorno a S₀ a partir de S₁

y en casos contados, a partir de estados singletes más altos S_n , se puede realizar por emisión de radiación denominada fluorescencia^{292, 293} o por desactivación no radiante (conversión interna). Los procesos de inversión de espín no radiantes (cruce entre sistemas) llevan a estados triplete T, que oponiéndose a la prohibición de espín, pueden volver a S_0 por emisión de radiación, llamada fosforescencia o mediante un nuevo cruce intersistémico. Las transiciones electrónicas son esencialmente instantáneas en comparación con la escala de tiempo de los movimientos nucleares, por lo tanto si la molécula pasa a un nuevo nivel de vibración, durante la transición electrónica este nuevo nivel debe ser instantáneamente compatible con las posiciones nucleares y los momentos del nivel de vibración de la molécula en el estado electrónico de origen.²⁹⁴ Este proceso denominado principio de *Franck-Condon*, (Figura 20) determina que la máxima probabilidad de absorción corresponde a una transición vertical desde la hipersuperficie energética del estado fundamental a la del estado electrónico excitado, es decir, donde todos los parámetros moleculares (longitud de enlace, ángulos de enlace, conformación, caja de solvatación) se conservan inalterados durante la transición.^{293, 294}

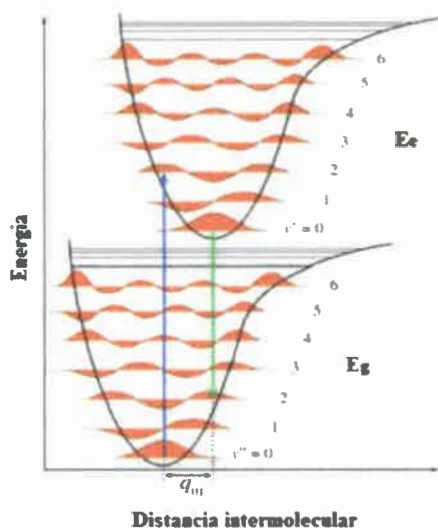


Figura 20. Diagrama simplificado del principio de Franck – Condon. Gráfico adaptado de la referencia 292.

El proceso de fluorescencia presenta características generales como:

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 longitudes de onda mayores 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.^{292, 293} Matemáticamente se expresa como:

$$\nu_{Stokes} = \nu_{Abs} - \nu_{Emi} \quad (15)$$

Donde ν corresponde a la frecuencia en su respectivo proceso.

En este sentido, el corrimiento de Stokes es comúnmente usado para estudiar los efectos de solventes y microentornos sobre los espectros de emisión de fluoróforos polares.

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} s 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}) .^{292, 293}

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.^{292, 293}

1.5.2. 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.²⁹² 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 (fs). 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.²⁹²

I.5.3. Efecto del solvente sobre los espectros de absorción y 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.²⁷

La influencia del medio sobre el espectro de absorción puede ser tratado desde diferentes puntos de vista: i) comparando el cambio espectral observado en el solvente en estudio con el obtenido en fase gaseosa o, ii) 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.^{27, 293} No 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 el estado químico 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.²⁹⁵⁻²⁹⁷ El término *solvatocromismo* es utilizado para describir los cambios producidos en la posición (y a veces en la intensidad) de la banda de absorción y de emisión cuando se cambia la polaridad del solvente. Cuando ocurren corrimientos hacia longitudes de onda menores o *hipsocrómicos*, el fenómeno es llamado solvatocromismo negativo. Cuando los corrimientos son a longitudes de onda mayores o *batocrómicos*, el fenómeno es llamado solvatocromismo positivo.^{296, 298, 299}

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, aquéllas cuyo momento dipolar μ en el estado excitado (μ_e) es diferente del μ en el estado fundamental (μ_g).^{27, 299} En la Figura 21a se muestra como 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. En cambio, si el estado fundamental es más polar que el excitado ($\mu_g > \mu_e$), se produce un corrimiento hipsocrómico (Figura 21b).

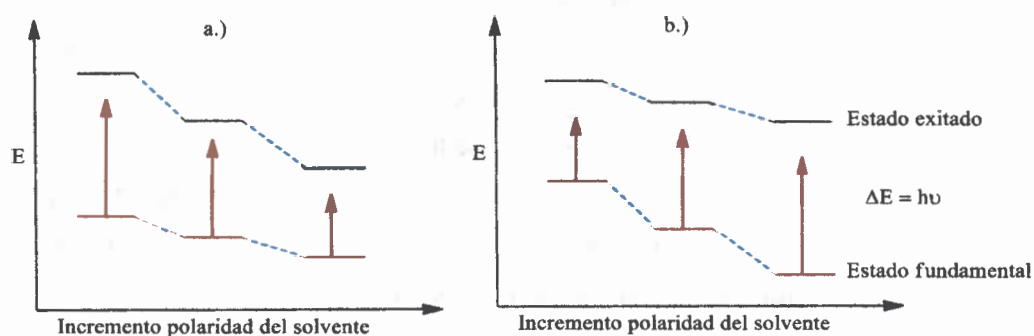


Figura 21. Diagrama esquemático cualitativo del efecto de solvente sobre la energía de la banda de absorción UV-Visible. (a) $\mu_g < \mu_e$; (b) $\mu_g > \mu_e$. Gráfico adaptado de la referencia 292.

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. El efecto de solvente se emplea comúnmente (debido a su mayor sensibilidad respecto de la absorción) para determinar la polaridad de sondas unidas a macromoléculas.²⁹² 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.

El efecto de solvente desplaza la emisión hasta energías más bajas, debiendo estabilizar los estados excitados por las moléculas polares de solvente. Generalmente, el fluoróforo tiene un momento dipolar más grande en el estado excitado (μ_e) que en el estado fundamental (μ_g). En la Figura 22, se muestra una representación de la respuesta de un solvente polar a la excitación de un soluto (fluoróforo) que tiene un momento dipolar más grande en su estado electrónico excitado (S_1) que en su estado fundamental (S_0). 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 . 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,³⁰⁰ es decir, cuán rápidamente los dipolos del solvente vuelven a reordenarse alrededor de un dipolo del soluto creado en un solvente 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 los del estado relajado por el solvente.^{27, 292}

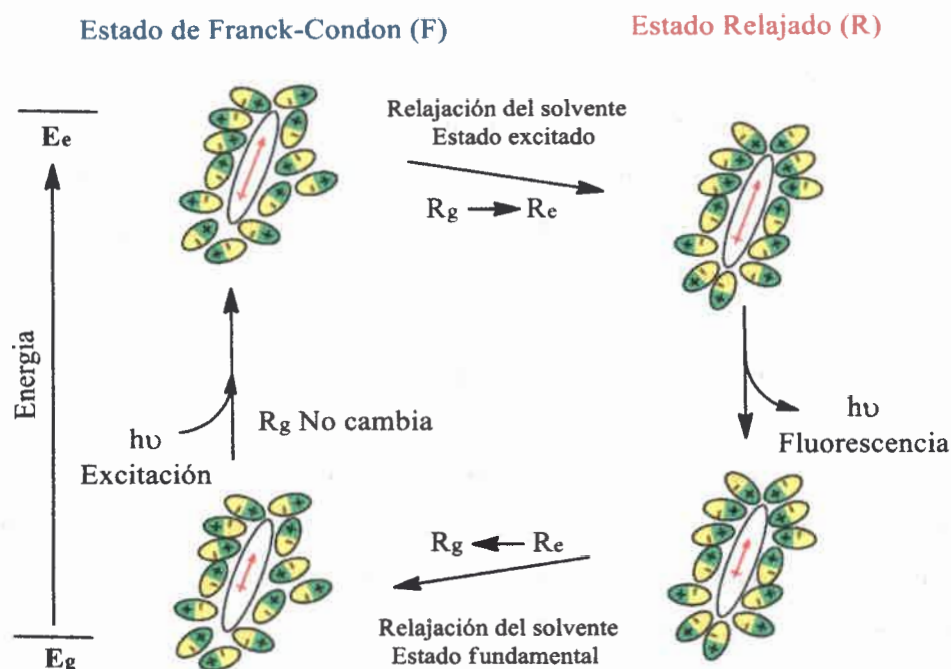


Figura 22. Cambios en las interacciones soluto-solvente que conducen a cambios solvatocrómicos en los espectros de absorción y de fluorescencia del mismo fluoróforo. Donde R_g es la relajación del solvente en el estado fundamental y R_e es la relajación del solvente en el estado excitado. Gráfico adaptado de referencia 292.

Las interacciones específicas fluoróforo – solvente pueden ocurrir en ambos, el estado fundamental o el estado excitado. Si la interacción sólo ocurre en el estado excitado, entonces el solvente polar podría no afectar los espectros de absorción. Si la interacción ocurre en el estado fundamental, entonces algunos cambios son esperados en el espectro de absorción. Una ausencia de cambios en los espectros de absorción podría indicar que no ocurren interacciones en el estado fundamental. Alternativamente, puente de hidrógeno débil puede ocurrir en el estado fundamental, y la fuerza de esta interacción puede incrementarse luego de la excitación.²⁹²

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.^{27, 292}

Además de interacciones específicas, muchos fluoróforos pueden formar un estado de transferencia de carga intramolecular (CT) o un estado de transferencia de carga torsionado (TICT).³⁰¹ 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 23a). Mientras que, si el solvente es polar, entonces una especie con separación de cargas (el estado CT) puede llevar a un estado de más baja energía (Figura 23b). 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.^{27, 292} Debido a la diversidad de interacciones solvente – fluoróforo, es difícil encontrar una teoría para describir los espectros dependientes del solvente.

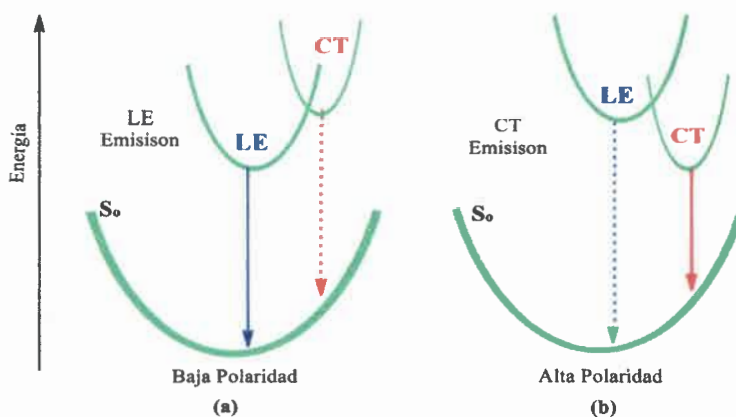


Figura 23. Efecto de la polaridad del solvente sobre la energía de los estados excitados LE y CT. Gráfico adaptado de referencia 292.

1.5.4. Parámetros Empíricos del solvente.

Los parámetros del solvente son una medida cuantitativa de la capacidad de un solvente para interactuar con el soluto. Estos parámetros están basados en diversas magnitudes físicoquímicas, como constantes de velocidad, desplazamientos

solvatocrómicos de los espectros ultravioleta/visible, desplazamientos inducidos por el solvente de frecuencias infrarrojas, entre otros. Algunos parámetros son puramente empíricos, basados en determinaciones experimentales; se pueden considerar como una medida de algún aspecto de la interacción solvente-soluto o simplemente como una medida de la polaridad del solvente. Otros están basados en el análisis de resultados experimentales y se consideran como medidas de algún aspecto particular de la capacidad del solvente para interactuar con el soluto.

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 de 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 el comienzo de los años sesenta se empezaron a utilizar los parámetros de polaridad de solvente denominado $E_{T(30)}$ ³⁰² y el parámetro Z de Kosower.³⁰³ 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 16 y relacionan: la propiedad fisicoquímica en estudio con los diferentes parámetros empíricos del solvente.^{302, 304}

$$A = A_0 + bB + cC + dD + \dots \quad (16)$$

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.³⁰⁵ Sobre la base de la Ecuación 16 se han hecho numerosos estudios de procesos físicos y químicos. 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*.³⁰⁶⁻³⁰⁸ Según este método, se toman por ejemplo 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 17:

$$\nu = \nu_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + e\xi \quad (17)$$

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 respectivamente. 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 parámetro β y 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.

1.5.5. Cambio en los espectros de emisión al excitar la molécula al rojo del máximo de la banda de absorción (Red-Edge Excitation Shifts, REES)

En los procesos fotofísicos generalmente se considera que los espectros de emisión son independientes de la longitud de onda de excitación.^{292, 309} Sin embargo, esto sólo es válido para fluoróforos en solventes fluidos, ya que en solventes viscosos o moderadamente viscosos (medios restringidos de movimiento) el comportamiento es diferentes. Para fluoróforos polares en condiciones donde la relajación de solvente no es completa, los espectros de emisión se corren a longitudes de onda (λ) mayores cuando se excita sobre el borde rojo del máximo de la banda de absorción como se observa en la Figura 24; este efecto es conocido como *REES*, ha sido observado en una gran variedad de fluoróforos²⁹² y se emplea como una novedosa herramienta para monitorear la organización del entorno y la dinámica alrededor de un fluoróforo en sistemas

complejos como bicapas, medios imitadores de membrana tales como micelas inversas entre otros.³⁰⁹

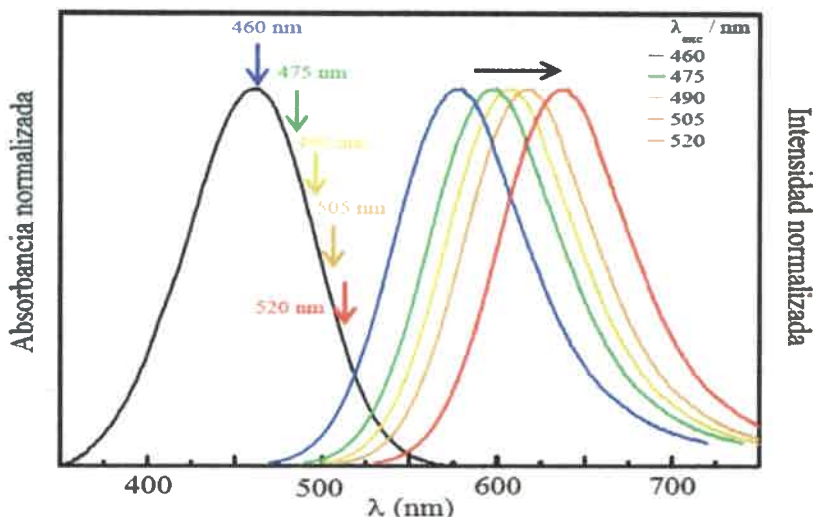


Figura 24. Representación del efecto REES (Red-Edge Excitation Shifts).

El origen de este fenómeno se atribuye a los cambios en la interacción fluoróforo-solvente en el estado fundamental y excitado, producidos por el cambio en el momento dipolar del fluoróforo durante la excitación y la velocidad a la cual las moléculas de solvente se reorientan nuevamente alrededor del fluoróforo (dinámica de solvatación), por lo que este fenómeno solo puede observarse si se cumple que: i) el fluoróforo sea usualmente polar, aunque existen algunas excepciones referentes a moléculas no-polares en el estado fundamental, que debido a una transferencia de carga intramolecular son polares en el estado excitado, ii) las moléculas de solvente alrededor del fluoróforo sean polares, iii) la constante de velocidad de relajación del solvente (k_s) alrededor del fluoróforo debe ser comparable a o más largo que su tiempo de vida de fluorescencia ($1/\tau$), iv) el momento dipolar del fluoróforo debe cambiar notablemente después de la excitación.³⁰⁹

El comportamiento *REES* de moléculas polares puede ser entendido considerando tres casos particulares que dependen del tiempo de vida de la molécula en el estado excitado (τ) y la velocidad de relajación del solvente (k_s).

1) Suponiendo que el fluoróforo está en un solvente muy viscoso o restringido en su movimiento (congelado) donde $1/\tau \gg k_s$, la velocidad con que las moléculas de solvente se reordenan alrededor del fluoróforo es muy lenta, y por lo tanto la emisión de este será siempre desde el estado no relajado de Franck-Condon (F) independientemente del λ de excitación (Figura 25).

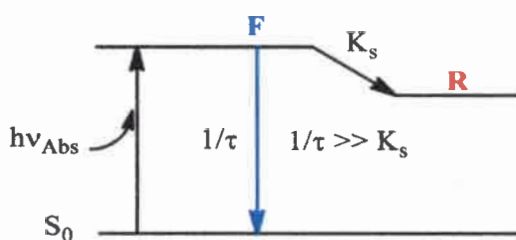


Figura 25. Estados de energía para un fluoróforo en un solvente viscoso. Las flechas negra y azul representan la energía absorbida y la emisión desde el estado de Franck-Condon (F) respectivamente. Gráfico adaptado de la referencia 292.

2) En solventes fluidos donde $1/\tau \ll k_s$ el reordenamiento de las moléculas de solvente alrededor del fluoróforo ahora es muy rápido y la emisión de este será siempre desde el estado relajado R independientemente del λ de excitación (Figura 26).

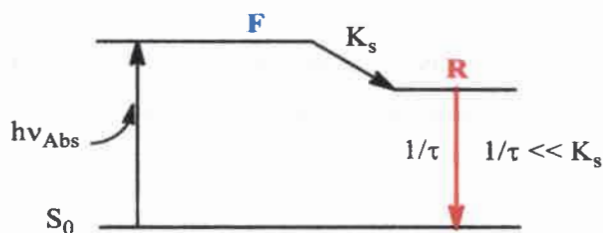


Figura 26. Estados de energía para un fluoróforo en un solvente fluido. Las flechas negra y roja representan la energía absorbida y la emisión desde el estado relajado (R) respectivamente. Gráfico adaptado de la referencia 292.

3) Por otro lado, cuando se tiene una situación intermedia en la cual el fluoróforo se encuentra en un medio donde su tiempo de vida es comparable con el tiempo que tarda el solvente en reordenarse alrededor de su estado excitado ($1/\tau \approx k_s$), es posible observar la emisión de los diferentes estados relajados del solvente si se excita el fluoróforo sobre el borde rojo de la banda de absorción (Figura 27), y es aquí donde se puede observar efecto *REES*.²⁹²

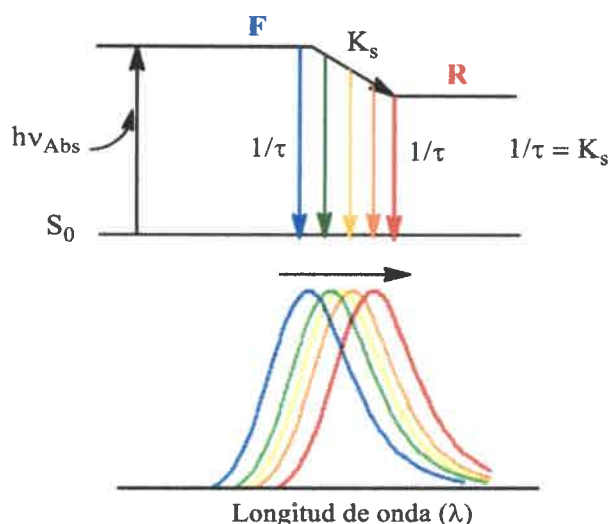


Figura 27. Estados de energía para un fluoróforo en un solvente donde $1/\tau \approx k_s$. Las líneas sólidas azul y roja representan la emisión desde los estados F (Franck-Condon) y R (Relajado) respectivamente. Las líneas sólidas verde, amarilla y naranja representan la emisión desde los diferentes estados intermedios relajados del solvente. Gráfico adaptado de la referencia 292.

La magnitud de los desplazamientos espectrales observados en el *REES* depende tanto de las propiedades del fluoróforo (ej. diferencias vectoriales entre los momentos dipolares del fluoróforo en estado fundamental y excitado) como de las propiedades del solvente (velocidad de relajación k_s), y se determina calculando un $\Delta\lambda_{m\acute{a}x}^{Emi}$, para esto se realiza la diferencia entre el $\lambda_{m\acute{a}x}^{Emi}$ del fluoróforo al excitar al rojo la banda de absorción y el $\lambda_{m\acute{a}x}^{Emi}$ correspondiente al excitar en el máximo de la banda de absorción ¹¹⁸ tal como se muestra en la Ecuación 18.

$$REES = \Delta\lambda_{emi} = \left(\lambda_{m\acute{a}x}^{Emi} \left(\lambda_{exc} = \lambda > \lambda_{m\acute{a}x}^{Abs} \right) \right) - \left(\lambda_{m\acute{a}x}^{Emi} \left(\lambda_{exc} = \lambda_{m\acute{a}x}^{Abs} \right) \right) \quad (18)$$

Se ha mostrado previamente en la literatura,¹¹⁸ que el microentorno de fluoróforos unidos a sistemas organizados puede ser estudiado convenientemente usando esta técnica como un instrumento, sin embargo la característica más importante del *REES* es que, mientras todas las otras técnicas de fluorescencia (tal como inhibición de fluorescencia, transferencia de energía, y medidas de despolarización) informan del rendimiento acerca del fluoróforo (intrínseco o extrínseco) en sí mismo, el *REES* proporciona información acerca de las velocidades relativas de dinámica de relajación del solvente, que no es posible obtener por otras técnicas.²⁹² 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 - membrana, y el transporte de iones.

I.5.6. Moléculas pruebas.

El microentorno en los sistemas organizados, particularmente en micelas inversas, puede ser caracterizado usando moléculas pruebas. La ubicación y las interacciones de las mismas con el microentorno son de gran influencia para la comprensión de muchos fenómenos que ocurren dentro de estos sistemas. La validez de la información obtenida depende fundamentalmente de tres factores:¹¹⁸ i) la localización de la molécula prueba debe ser conocida, ya que esta determina el tipo de información obtenida respecto al microentorno que la rodea y la interpretación de la misma. ii) la concentración de la molécula debe de ser mínima para evitar procesos de agregación y de esta manera ocasionar la mínima perturbación del sistema, al mantener una relación apropiada al N_{ag} del sistema que permite encapsular una molécula prueba por micela inversa formada y iii) la molécula utilizada como prueba debe ser sensible a los cambios en las propiedades del microentorno.¹⁰⁶

Los cambios solvatocrómicos son solo uno de los aspectos de la influencia del medio sobre los estados de energía de las moléculas y son importantes no solo para la descripción de las energías relativas de los estados electrónicos, sino también para la determinación experimental de algunas propiedades físicas importantes como el momento dipolar, la polarizabilidad, y los momentos multipolares de las moléculas, además, de los cambios que proveen información específica sobre las interacciones del tipo puente de hidrogeno.³¹⁰

Diferentes compuestos han sido empleados como moléculas pruebas (sondas ópticas) para la investigación de sistemas micelares.^{86, 127, 132, 150, 160, 162, 165, 264, 290, 311} En este sentido, a continuación se describen los antecedentes de las diferentes moléculas prueba utilizadas en este trabajo de tesis.

Tetrafenilborato de N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina acetilacetonato de cobre (+2) [Cu(acac)(tmen)] B(C₆H₅)₄:

Actualmente se ha incrementado el uso de complejos metálicos debido a las propiedades y sensibilidad que éstos presentan en relación al entorno. Un excelente trabajo que resume estas características ha sido escrito por *Reichardt*,³⁰² donde se describen diferentes indicadores solvatocrómicos sensibles a propiedades ácido y base de Lewis entre los que se destacan los complejos de [Ni(acac)(tmen)]⁺, [Fe(phen)₂(CN)₂] y de [Cu(acac)(tmen)]⁺ que se describe en esta tesis.^{312, 313}

En el contexto de la química de los metales de transición, el término compuesto de coordinación o complejo, se emplea para indicar a un compuesto en el que un átomo o ión metálico está rodeado por un conjunto de otros átomos, moléculas o iones que presentan una existencia independiente y se denominan ligandos. Un complejo es el resultado de la combinación de un *ácido de Lewis* (átomo metálico central) y un número determinado de *bases de Lewis* (ligandos).³¹⁴ El átomo de la base de Lewis que cede formalmente su par de electrones al ácido se le denomina átomo donador de electrones, mientras que el ácido de Lewis en el complejo es el átomo aceptor. Es decir, el enlace metal-ligando es un enlace de tipo dativo que implica la donación de un par de electrones del ligando al metal. Al formar un complejo, se dice que los ligandos coordinan al metal. El metal central y los ligandos unidos a él constituyen lo que se denomina la esfera de coordinación del complejo.³¹⁴

El número de átomos donadores de electrones unidos al metal se conoce como el número de coordinación del metal y suele estar determinado por el tamaño relativo del ión metálico y de los ligandos que lo rodean. A medida que los ligandos se hacen más grandes, son menos los que se pueden coordinar con el metal. Generalmente los ligandos poseen solo un átomo donador de electrones y se denominan monodentados. Ciertos ligandos pueden poseer más de un átomo donador de electrones que se pueden coordinar simultáneamente a un ión metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación. A este tipo de ligandos se les llama polidentados y también se les conoce como quelantes.³¹⁴

Particularmente los complejos formados por el átomo de cobre (+2) no poseen un número de coordinación fijo y puede ser coordinado por 4, 5 o 6 ligandos.³¹⁴ La

molécula $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, es un complejo iónico de cobre, tetra-coordinado en estado sólido por dos ligandos bidentados: el ligando neutro N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (tmen) y el ligando con carga negativa (-1) acetilacetonato (acac) como se muestra en la Figura 28. La carga positiva (+2) del cobre esta neutralizada tanto por el ligando (acac) como por el contraión tetrafenilborato ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) que se ubica fuera de la esfera de coordinación. Este último no actúa como ligando debido a su baja basicidad.^{315, 316}

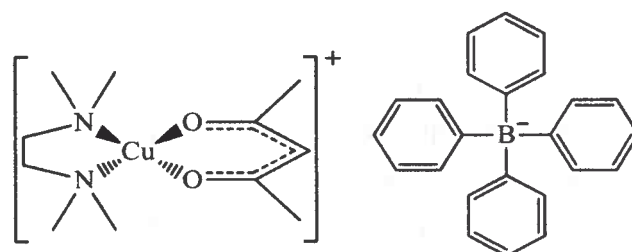


Figura 28. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ en estado sólido.

El complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ se ha estudiado extensivamente en la literatura con el fin de determinar la relación entre su capacidad coordinante y la basicidad del solvente en diferentes solventes orgánicos^{315, 317-325} y líquidos iónicos.^{326, 327} Estos compuestos presentan un marcado solvatocromismo debido a cambios estructurales alrededor del centro metálico, el cual es extremadamente sensible a las propiedades del entorno.³²⁸ La posición de la banda de absorción característica de estos complejos está determinada por la separación de los orbitales d en el metal (parámetro de desdoblamiento del campo de los ligandos) como se esquematiza en la Figura 29.

El comportamiento del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ en diferentes solventes depende principalmente de: i) la alta o baja coordinación de las moléculas de solvente con el metal y ii) la alta o baja coordinación de aniones (X) con el metal, cuando estos se encuentran presentes en el medio. Ambas formas de coordinación conducen a cambios significativos en las transiciones $d-d^*$ que se reflejan en fuertes cambios del color del complejo en solución.³¹⁵

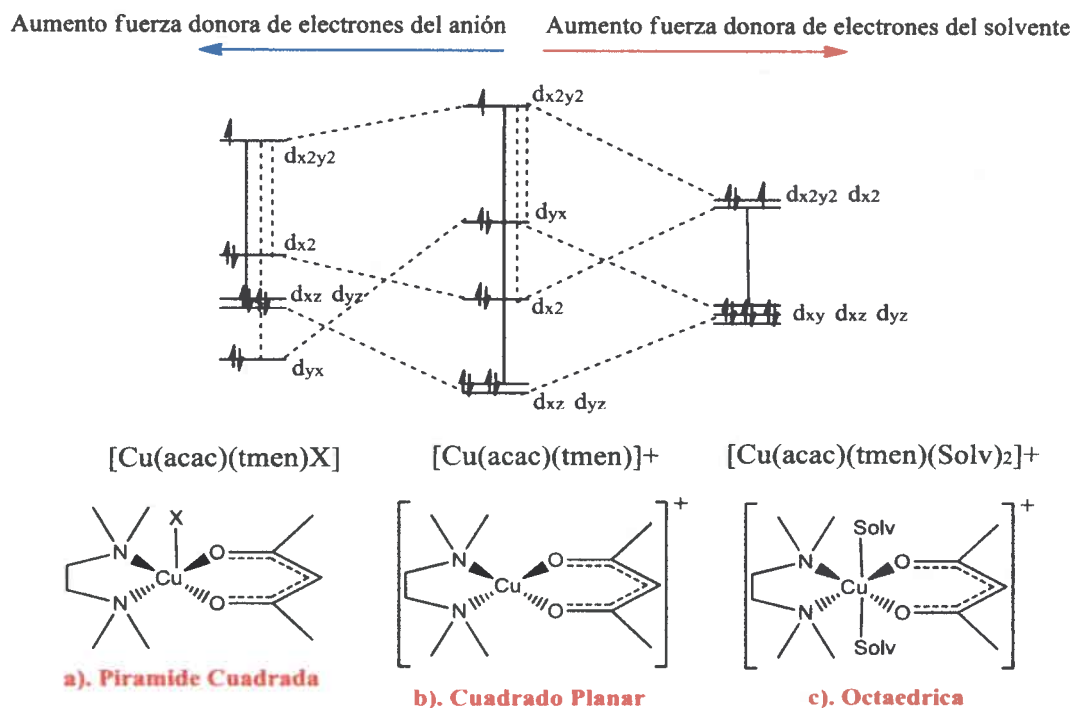


Figura 29. Esquema de los orbitales y las transiciones d-d* asociadas al solvatocromismo de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ en presencia de iones. Estructura a). geometría pirámide cuadrada, b). geometría cuadrado planar y c). geometría octaédrica. Gráfico adaptado de la referencia 315.

Spange y colaboradores,³²¹ han estudiado el solvatocromismo de la banda de absorción del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ y han demostrado que ésta presenta un desplazamiento batocrómico con la capacidad donora de electrones del solvente, medida a través del parámetro β de *Kamlet y Taft*³²⁴ y con el aumento del número donador de Gutman (DN).^{317, 329} Por ejemplo, en un solvente no donador de electrones como el dicloroetano la longitud de onda máxima de absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) se observa alrededor de 500 nm. Mientras que en un solvente de gran capacidad donora de electrones como la piperidina el $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ está alrededor de 686 nm.^{328, 330} Sin embargo, la presencia de aniones (X^-) fuertemente donores de electrones genera un panorama mucho más complicado. *Linert y colaboradores*,³³¹ han demostrado que la estructura del complejo de cobre es alterada dependiendo de si el ligando es un anión o una molécula de solvente. Por lo tanto la interacción de diversos aniones con el complejo depende de la capacidad donora/aceptora de electrones del solvente y de la basicidad o capacidad donora de electrones del anión en cuestión. Cuando la capacidad donora de electrones

del solvente es mayor que la del anión, el solvente preferentemente coordina el cobre generando la estructura hexa-coordinada de geometría octaédrica que se representa en la estructura *c* de la Figura 29.

Sin embargo, cuando el solvente posee una capacidad donora de electrones menor a la del anión, las moléculas de solvente serán sustituidas de la esfera de coordinación del complejo por el anión,³³¹ generando un complejo neutro penta-coordinado ([Cu(tmen)(acac)(X)]) de geometría pirámide cuadrada que se muestra en la estructura *a* en la Figura 29. En esta estructura la magnitud de separación de los orbitales *d* es mucho menor que la observada en la estructura *c*, por lo tanto el máximo de absorción de la banda del complejo [Cu(tmen)(acac)(X)] se observa a baja energía en relación al valor encontrado para el complejo [Cu(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄. Además, la estructura *a* resulta ser mucho menos sensible al entorno que la estructura *c*. Por ejemplo, cuando el complejo [Cu(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ es disuelto en dicloroetano con presencia de iones cloruro (Cl⁻), un anión de notable capacidad donora de electrones,³¹⁵ el $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ del complejo se encuentra alrededor de 714 nm mostrando que la estructura del complejo es *a* en la Figura 29. Por otro lado, si los iones Cl⁻ están presentes en un solvente de gran capacidad donora de electrones como el agua,^{315, 332} el $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ para el complejo es alrededor de 591 nm coincidiendo con el valor encontrado en agua pura (estructura *c*).³²⁵ En conclusión, el ion Cl⁻ no puede sustituir las moléculas de agua de la esfera de coordinación del complejo. Así, el cambio en la estructura del complejo de cobre (+2) descrito anteriormente, puede ser usado para estudiar la capacidad donora de electrones de aniones en relación a la capacidad donora de electrones de diferentes solventes.^{315, 321}

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

HC es una molécula cargada positivamente, que tiene un grupo amino en un extremo y un grupo alquilpiridinio en el otro (Figura 30). Dicha molécula pertenece a la familia de las hemicianinas del tipo estiril donde la anilina, un grupo donador de electrones, está unida al piridinio, un grupo aceptor de electrones por medio de uno, dos, o tres doble enlaces conjugados C-C.³³³

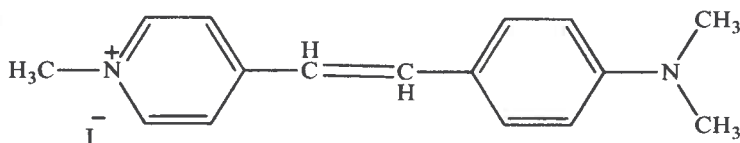


Figura 30. Estructura de la molécula HC.

A diferencia de otras moléculas, todas las hemicianinas³³⁴ presentan características espectroscópicas anómalas. Es decir, los desplazamientos de los máximos de absorción y emisión son opuestos con el aumento de la polaridad del solvente. Los desplazamientos de los espectros de absorción son hipsocrómicos, mientras que los de emisión son batocrómicos. 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.^{335, 336}

Fromherz y colaboradores,^{334, 337} estudiaron una serie de hemicianinas zwitteriónicas y determinaron que la localización de la carga positiva (+) en el estado fundamental y estado excitado no es la misma. En el estado fundamental se ubica sobre el N del anillo piridinio, mientras que en el estado excitado esta sobre el N de la amina terciaria (Figura 31). Se demostró que el valor absoluto del momento dipolar permanece prácticamente constante, solo cambia la orientación luego de la excitación.



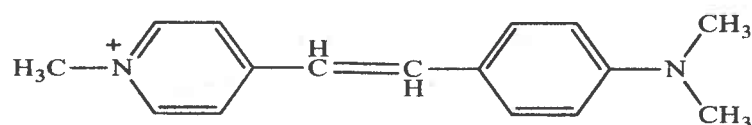
Figura 31. Localización de la carga en el estado fundamental (E.F) y el estado excitado (E.E) de HC.

Haciendo uso de la deslocalización de la carga, los mencionados autores trataron de explicar los corrimientos anómalos de estas hemicianinas, basándose en la teoría del campo de reacción de Onsager.³³⁴ Para ello realizaron diferentes estudios con el fin de lograr correlacionar los desplazamientos espectroscópicos con funciones que dependen de D (constante dieléctrica) y η (viscosidad), ambas propiedades macroscópicas del solvente. Las mismas muestran ciertas tendencias pero concluyen,^{334, 337} que debido a la

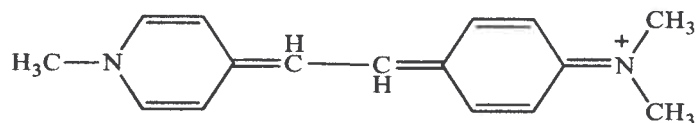
deslocalización de la carga y a que el momento dipolar no varía, no es posible aplicar tal teoría y se necesita un modelo mejorado de la misma.

Por otro lado, *Fromherz y colaboradores*,^{334, 337} también utilizaron la banda cero-cero (ν_{00}), definida como el promedio entre la frecuencias de absorción (ν_{Abs}) y de emisión (ν_{Emi}), y observaron que la misma permanece constante con el aumento de D , concluyendo que este comportamiento se debe a que, tanto el estado excitado como el fundamental están siendo solvatados de manera similar con el aumento de la polaridad. Más recientemente fue utilizado el método de *Kamlet y Taft*³⁰⁶⁻³⁰⁸ para estudiar el comportamiento de HC en medio homogéneo,³¹¹ donde se correlacionaron las bandas de absorción y emisión de dicha molécula. De los corrimientos hallados en la ν_{Abs} , ν_{Emi} y ν_{00} con el aumento de la polaridad/polarizabilidad (parámetro π^*), se observó que la ν_{Abs} y ν_{Emi} aumentan y disminuyen respectivamente al aumentar la polaridad del medio, mientras que la ν_{00} permanece constante. Por lo que fue posible pensar que, al no variar la ν_{00} con el aumento de la polaridad, tanto el estado excitado como el fundamental estaban siendo solvatados en forma similar, tal cual lo observado por *Fromherz y colaboradores*, con las hemicianinas zwitteriónicas.^{334, 337}

Teniendo en cuenta que HC posee una carga (+) en su estructura, *Moyano y colaboradores*,³¹¹ investigaron el efecto dador de electrones del medio (parámetro β) sobre su solvatocromismo. Las Ecuaciones 19 y 20 correlacionan la frecuencia de absorción y emisión con el parámetro β , respectivamente. De ellas se observó la disminución de ν_{Abs} (Ecuación 19) y el aumento de ν_{Emi} (Ecuación 20) con el aumento de β , lo que se ve reflejado en los signos de cada una de las ecuaciones.



$$\nu_{Abs} = 21,87 - (1,37 \pm 0,09)\beta \quad (n = 16; r = 0,90) \quad (19)$$



$$\nu_{Emi} = 15,61 + (0,88 \pm 0,12)\beta \quad (n = 16; r = 0,92) \quad (20)$$

Donde, n = número de solventes utilizados, r = coeficiente de regresión.

Estas ecuaciones demostraron que la molécula HC es sensible al parámetro β , lo que indicaba la habilidad de la misma a aceptar electrones y que la carga (+) localizada en el anillo piridinio (E.F.) se encontraba mejor solvatada que cuando se ubicaba en el nitrógeno de grupo anilino (E.E.) al aumentar el parámetro β .

Un hecho muy interesante que se ha encontrado utilizando este tipo de molécula prueba es que la emisión de las hemicianinas como HC puede provenir de diferentes estados^{338, 339} (Figura 32): i) un estado planar localmente excitado (LE) que proviene directamente de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ y que posee tiempos de vida de fluorescencia cortos, y ii) un segundo estado de emisión que también es plano pero que posee un alto carácter de transferencia de carga (CT).

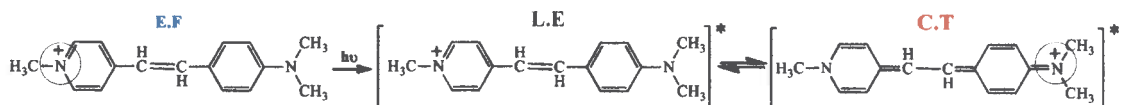


Figura 32. Representación esquemática de los diferentes estados excitados desde los cuales HC puede emitir.

En medio homogéneo la emisión de HC desde un estado particular depende de las características del entorno que la rodea (polaridad, capacidad donora de electrones y viscosidad),^{334, 338, 340} por ejemplo un aumento en la polaridad del solvente produce un desplazamiento hipsocrómico de la banda de absorción y un desplazamiento batocrómico de la banda de emisión, comportamiento que ha sido asignado por diferentes autores al proceso de transferencia de carga intramolecular (CT). En este proceso concretamente la excitación parte del estado fundamental donde la carga

positiva de HC se encuentra localizada principalmente sobre el átomo de N del anillo piridinio, y la emisión proviene desde un estado excitado de CT donde la carga positiva se localiza en el átomo de nitrógeno del grupo anilino y permanece luego de la excitación (Figura 32). De los estudios en medio homogéneo,³⁴¹ se conoce que los desplazamientos anómalos de las hemicianinas se establecen cuando se utilizan solventes que poseen valores considerables en los parámetros π^* y β . No obstante, parece ser que estos desplazamientos solo son observados cuando se tienen solventes con valores de β considerables como para poder solvatar la carga (+) del HC en ambos estados.

Por otro lado, cálculos cuánticos muestran que el momento dipolar del primer estado de excitación (LE) es más bajo que el del estado fundamental.³⁴² Por lo que, un aumento en la polaridad del solvente estabiliza mucho más el estado fundamental que el estado excitado (LE) con el correspondiente desplazamiento hipsocrómico de las bandas de absorción^{342, 343} y la insensibilidad del estado LE a las propiedades del microentorno. Sin embargo, cabe mencionar que la emisión de HC desde el estado de excitación LE no es posible comprobar en medio homogéneo, ya que no es posible cambiar la polaridad del medio sin tener β debido a que en solventes donde el parámetro β es nulo, HC no se disuelve o se agrega.^{341, 344}

I.5.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Cuando una muestra se somete a la radiación infrarroja y la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces), coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas del haz incidente, se produce la absorción.³⁴⁵ El proceso de absorción de radiación infrarroja está cuantizado, por lo que la molécula absorbe la energía correspondiente para pasar al estado excitado.³⁴⁵ Sin embargo, no todos los enlaces de una molécula son capaces de absorber la energía infrarroja, incluso si la frecuencia de radiación coincide perfectamente con el movimiento del enlace, ya que solo aquellos enlaces que tienen un momento dipolar que cambia en función del tiempo son capaces de absorber la radiación infrarroja.³⁴⁵

En un espectro infrarrojo se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda, esto puede lograrse barriendo el espectro con un haz monocromático,

el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una *transformada de Fourier* para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe la energía infrarroja, y permite una interpretación de qué enlaces están presentes.^{345, 346}

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica útil para monitorear interacciones entre moléculas, y en este sentido resulta ser una herramienta muy eficiente que permite determinar las propiedades estructurales de un solvente y como estas propiedades cambian en confinamiento. En el presente estudio dicha técnica se utilizó para monitorear los principales cambios en los estiramientos característicos del catión y del anión de los líquidos iónicos encapsulados en micelas inversas, por lo tanto, a continuación se describen las características principales de los estiramientos de los líquidos iónicos encapsulados.

Estiramiento C-H del catión bmim⁺:

Los compuestos iónicos del tipo 1-alkil-3-metilimidazolio como el que se muestra en la Figura 33, presentan bandas entre 3100 y 3200 cm⁻¹ que se asignan al estiramiento aromático C-H de C(2)-H y C(4,5)-H.^{291, 347, 348} Considerando que el enlace C(2)-H posee mayor densidad de carga en comparación al C(4,5)-H,³⁴⁹ las constantes de fuerza son más pequeñas y por lo tanto las frecuencias de absorción más bajas, consecuentemente la banda a frecuencia más baja se asigna al estiramiento C(2)-H, mientras que la banda a frecuencia más alta al estiramiento C(4,5)-H.^{291, 347}

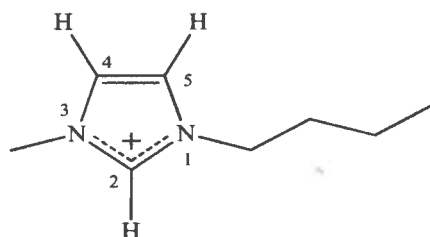


Figura 33. Estructura molecular del catión bmim⁺.

El significado de los modos de vibración C-H en líquidos iónicos con cationes aromáticos es bastante confuso. Estos modos de vibraciones han sido particularmente

estudiados y asignados a la unión puente de hidrógeno entre el imidazolio y el anión.³⁵⁰
³⁵¹ A pesar de la importancia que se ha dado a esta interacción su papel aún no es muy claro.³⁵²⁻³⁵⁹ Algunos autores afirman que el papel de esta interacción es controlar la estructura y las propiedades en los líquidos iónicos netos.³⁵²⁻³⁵⁷ Por ejemplo, *Golding y colaboradores*,³⁶⁰ han demostrado que en ausencia del H en C(2) del catión imidazolio trisustituido ([embzim]⁺), sólo existe una débil interacción electrostática con el anión N(Tf)₂⁻. En este sentido *Köddermann y colaboradores*,³⁶¹ además sugieren la formación de puente de hidrogeno entre diferentes cationes 1-alkil-3-metil-imidazolio y N(Tf)₂⁻. Sin embargo, *Lassègues y colaboradores*,³⁴⁷ han demostrado que no hay necesidad de mencionar una interacción de puente de hidrógeno para interpretar la frecuencia del estiramiento C-H en los espectros de FT-IR del catión imidazolio. En este sentido, es importante definir los criterios sobre los cuales la interacción CH---anión puede considerarse como un puente de hidrógeno.³⁶²⁻³⁶⁴ *Wulf y colaboradores*,^{363, 364} desarrollaron estudios usando líquidos iónicos formados por cationes imidazólicos y aniones altamente coordinantes como tiocianato SCN⁻ o dicianamida N(CN)₂⁻, donde encontraron que el puente de hidrógeno juega un papel crucial en sus interpretaciones. Sin embargo, *Lassègues y colaboradores*,³⁶² sugieren que en el caso de aniones débilmente coordinantes como N(Tf)₂⁻, existen muchos estudios que llevan a una conclusión opuesta.³⁶⁵ Por ejemplo, *Tsuzuki y colaboradores*,³⁵⁹ afirman que la naturaleza de la interacción entre C(2)-H---anión es completamente diferente al puente de hidrógeno convencional pero su fuerza permanece siendo significativamente débil en comparación con las interacciones electrostáticas. En este sentido, trabajos previos usando una molécula prueba sensible al puente de hidrógeno han demostrado que no existen evidencias de que bmim⁺ interaccione por puente de hidrógeno^{86, 119} y que el mismo no es donador de puente de hidrógeno como lo afirma la literatura.³⁶⁶ Por ende, en este trabajo de tesis no se hará referencia a que dicho estiramiento es interpretado como interacción por puente de hidrógeno.

Estiramiento asimétrico del grupo SO₃ del anión TfO⁻:

El grupo sulfonato (SO₃⁻) posee dos modos vibracionales del estiramiento en la región del IR, uno simétrico alrededor de 1055 cm⁻¹ y otro asimétrico que es un doblete en la región de los 1300-1200 cm⁻¹.³⁴⁹ Dichos modos de vibración son muy sensibles al

entorno y se desplazan a menores frecuencias debido a la interacción tipo puente de hidrógeno.³⁴⁹



Figura 34. Estructura molecular del anión TfO⁻.

Particularmente del anión TfO⁻ (Figura 34) se conoce que su espectroscopia de absorción infrarroja es altamente sensible, ya que exhibe bandas características que dependen del tipo de catión con el cual interacciona.^{349, 367, 368} Específicamente, el entorno alrededor del anión TfO⁻ en solución se puede evaluar monitoreando el estiramiento asimétrico del grupo SO₃ en la región 1330 -1200 cm⁻¹ que es altamente sensible y proporciona información del grado de interacción catión-anión. Se conoce que el anión TfO⁻ libre tiene su plano de simetría sobre el eje C_{3v} donde el estiramiento asimétrico de SO₃ es doblemente degenerado alrededor de 1272 cm⁻¹.³⁶⁹ Sin embargo, cuando el anión TfO⁻ interacciona con un catión, la simetría del ion disminuye generando la separación de la banda del estiramiento asimétrico de SO₃ en dos componentes alrededor de 1290 y 1255 cm⁻¹;³⁷⁰ la magnitud de esta separación es definida como Δν_{as} SO₃ y representa el grado de perturbación que genera el catión sobre el anión, de manera que su valor aumenta cuando la interacción iónica es mayor.^{371, 372} Estudios más recientes^{373, 374} han evaluado el efecto de la interacción catión-anión sobre la separación de dicha banda empleando diferentes sales de TfO en medio homogéneo (solventes próticos y aproticos) y han encontrado que la separación de la banda aparece cuando disminuye el radio del catión, debido a una fuerte interacción del anión TfO⁻ con cationes pequeños. Por ejemplo, los resultados mostraron que al aumentar el radio del catión que acompaña al anión TfO⁻, Mg⁺² < Ca⁺² < Sr⁺² < Ba⁺² el valor de Δν_{as} SO₃ disminuye siendo 73, 66, 50 y 45 cm⁻¹ respectivamente. Del mismo modo, otros estudios³⁷⁵ demostraron la importancia que tiene la densidad de carga del catión sobre el valor de Δν_{as} SO₃, en este sentido los autores evaluaron el catión Li⁺ que tiene una densidad de carga alta y se espera que interaccione fuertemente con los átomos del oxígeno del grupo SO₃ del anión TfO⁻, en contraste con el catión tetrabutilamonio

$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ un ion voluminoso que tiene una carga bien protegida y consecuentemente es de esperarse muy poca interacción catión-anión. En este sentido, los autores encontraron que el valor de $\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ para $\text{Li}[\text{TfO}]$ es 48 cm^{-1} , mientras que para $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{TfO}]$ no se observó ninguna separación en la banda asimétrica del grupo SO_3 , solo una única banda alrededor de 1271 cm^{-1} fue observada, la cual considerando la naturaleza del catión se asignó al ion TfO^- libre.

Estiramiento asimétrico del grupo COO^- del anión TfAc^- :

El grupo carbonilo se encuentra en aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres, amidas y anhídridos y debido a la gran variación del momento dipolar, este grupo presenta una fuerte absorbanza en el rango de 1850 a 1650 cm^{-1} . El enlace $\text{C}=\text{O}$ absorbe a una frecuencia característica dependiendo del átomo o grupo de átomos que este unido al mismo como se puede observar en la Figura 35.³⁴⁵ El rango de valores observado en esta figura puede explicarse por efecto inductivo, efecto de resonancia y por formación de puente de hidrógeno. En este sentido, un átomo electronegativo va a tender a atraer los electrones que se encuentran entre los átomos de carbono y de oxígeno por efecto inductivo, provocando que el enlace entre estos átomos se acorte y sea más fuerte, y se observará un aumento en la frecuencia de absorción.³⁴⁵ Para los ésteres, como los oxígenos son más electronegativos que el carbono, este es el efecto que predomina y aumenta la frecuencia por encima de las cetonas.

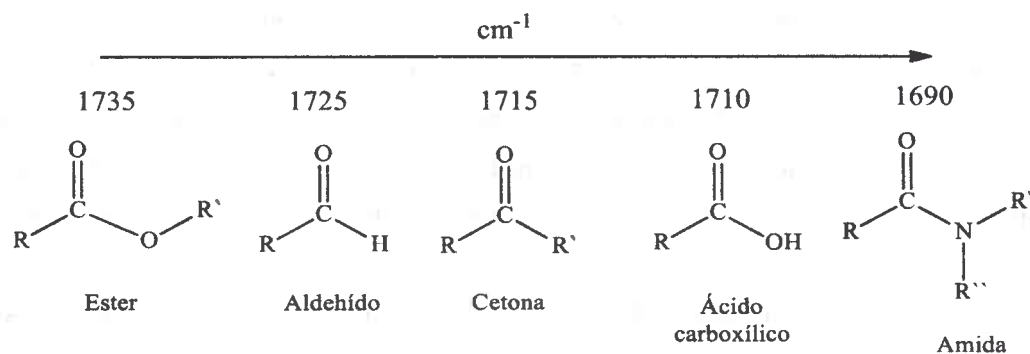


Figura 35. Corrimiento de la frecuencia de absorción de $\text{C}=\text{O}$ para diferentes grupos.

Particularmente, se conoce que en el anión TfAc^- (Figura 36) los grupos carbonilos son indistinguibles, debido a la deslocalización de la carga negativa entre los

dos oxígenos, por lo que consecuentemente este anión presenta en el espectro FT-IR dos bandas, una asimétrica y la otra simétrica que aparecen a frecuencias menores en comparación con la banda del grupo C=O aislado (cetona).³⁴⁹

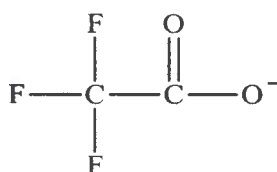


Figura 36. Estructura molecular del anion TfAc⁻.

Es importante considerar que alrededor de 1600 cm^{-1} aparece la banda asimétrica del grupo COO^- que presenta en el espectro IR un modo de vibración más fuerte que la correspondiente banda simétrica alrededor de $1300\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$,^{376, 377} por lo que el estiramiento asimétrico del grupo COO^- en el anión TfAc⁻ puede emplearse efectivamente para estudiar la interacción catión-TfAc⁻. Las características de esta banda en FT-IR ya han sido estudiadas previamente en sales metálicas de TfAc, sin embargo, la interpretación de dichos resultados es compleja ya que el anión TfAc⁻ puede comportarse como un ligando monodentado, bidentado y/o como ligando puente entre dos cationes dependiendo de la naturaleza (tamaño y carga) del catión involucrado en la interacción.^{378, 379} Por ejemplo, el anión TfAc⁻ en $\text{Na}[\text{TfAc}]$ y en $[\text{NH}_4][\text{TfAc}]$ actúa como un ligando monodentado y presenta una banda característica del estiramiento asimétrico del grupo COO^- ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$) alrededor de 1680 y 1667 cm^{-1} respectivamente, mientras que cuando actúa como ligando puente o quelato (ligando bidentado) dicha banda aparece a frecuencias mayores.³⁸⁰ Particularmente dicho anión en el líquido iónico $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ puro, se comporta como un ligando con capacidad donora de electrones alta³⁸¹⁻³⁸³ y presenta una banda intensa y prácticamente simétrica en 1689 cm^{-1} atribuida al estiramiento asimétrico del grupo COO^- ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$).^{384, 385} Asimismo, se ha estudiado previamente,^{383, 385} el comportamiento de esta banda como indicador del entorno del anión TfAc⁻, evaluando la interacción de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ con diferentes solventes y se ha encontrado que la frecuencia del estiramiento asimétrico del grupo COO^- en $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ se desplaza a frecuencias mayores en presencia de agua (o metanol), este desplazamiento se ha atribuido al debilitamiento del enlace carbonilo

(C=O) que se produce debido a una nueva interacción tipo puente de hidrogeno entre el anión TfAc⁻ y el agua.³⁸⁵

I.5.8. Dispersión dinámica de luz “*Dinamic Light Scattering*”

El método de dispersión dinámica de luz (DLS) se emplea para partículas suspendidas en un líquido que se encuentran en un estado de movimiento aleatorio debido al movimiento browniano, específicamente, partículas en la escala de 1 a cientos de nanómetros de diámetro. Cuando un haz de luz pasa a través de una dispersión coloidal, las partículas o gotas dispersan parte de la luz en todas direcciones. Si la luz es coherente y monocromática, proveniente de un láser, es posible observar fluctuaciones en la intensidad dispersada dependientes del tiempo, mediante un detector apropiado como un fotomultiplicador, capaz de operar en modo de conteo de fotones. Estas fluctuaciones se deben al hecho de que las partículas son lo suficientemente pequeñas, están en movimiento browniano y la distancia entre ellas está variando constantemente.^{386, 387}

En la dispersión dinámica de luz, se mide la luz dispersada por una región muy pequeña de la solución con respecto al tiempo, entre las décimas de microsegundos a milisegundos y a un ángulo fijo. Estas fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada se relacionan con la velocidad del movimiento browniano (definido como coeficiente de difusión traslacional D_0), dentro y fuera de la región en estudio, y los datos pueden ser analizados para dar directamente los coeficientes de difusión de las partículas que generan la dispersión.

Para determinar el coeficiente de difusión D_0 de las partículas, se tienen en cuenta las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada en función del tiempo. Dichas fluctuaciones son determinadas a partir de funciones de correlación temporales $G(\tau)$ (Ecuación 21). Estas permiten comparar la intensidad de una misma señal a diferentes tiempos.^{386, 387}

$$G(\tau) = [I(t).I(t + \tau)] \quad (21)$$

Siendo $I(t)$ la intensidad de luz dispersada en el tiempo, τ el tiempo de espera entre dos lecturas consecutivas (tiempo de muestreo), el cual normalmente es de pocos microsegundos.

Para un gran número de partículas monodispersas en movimiento browniano, la función $G(\tau)$ es una función de decaimiento exponencial (Ecuación 22).

$$G(\tau) = A(1 + Be^{-2D_0Q^2\tau}) \quad (22)$$

Donde A y B son constantes, Q es el vector de onda, τ el tiempo de muestreo y D_0 el coeficiente de difusión traslacional.

Para partículas polidispersas, la Ecuación 22 puede escribirse como:

$$G(\tau) = A(1 + Bg(\tau)^2) \quad (23)$$

Donde $G(\tau)$ es la suma de todos los decaimientos exponenciales contenidos en la función de correlación.

De esta manera, se puede realizar un ajuste de las Ecuaciones 22 y 23 para determinar el coeficiente de difusión D_0 , el cual está teóricamente relacionado con el tamaño de partículas en sistemas esféricos. De este modo, si se conoce la viscosidad del medio, se puede determinar el diámetro hidrodinámico (d_h) de una partícula esférica a partir de la ecuación de *Stokes y Einstein* (Ecuación 24).

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D_0} \quad (24)$$

Donde D_0 es el coeficiente de difusión traslacional en condiciones de dilución infinita, k la constante de Boltzmann, T la temperatura en Kelvin y η la viscosidad del solvente.

La determinación de diámetros hidrodinámicos de micelas inversas en solución, utilizando la Ecuación 24, es válida cuando las condiciones son de dilución infinita. En el caso de soluciones concentradas, donde pueden existir interacciones entre los agregados, el diámetro hidrodinámico no puede relacionarse directamente con el coeficiente de difusión mediante la Ecuación 24. Estrictamente, en tal situación, el coeficiente D_0 se debe obtener por extrapolación a dilución infinita.^{386, 387}

Los resultados de DLS mostrados en esta tesis fueron obtenidos para soluciones concentradas de micelas inversas. Por lo tanto, se decidió introducir el término denominado diámetro hidrodinámico aparente (d_{app}) que ha sido empleado por varios autores previamente^{91, 134} para hacer referencia a los tamaños de los agregados determinados en estas soluciones.

I.6. MICELAS INVERSAS COMO MEDIOS DE REACCIÓN.

La velocidad de las reacciones químicas es muy sensible a la naturaleza del medio de reacción, es decir, al solvente, la fuerza iónica, la viscosidad, entre otras. Aquellas reacciones que involucran estados de transición polares o iónicos son especialmente sensibles a la polaridad del medio. Por lo tanto, no es sorprendente que muchas reacciones químicas, especialmente aquellas en que uno de los reactivos es soluble en agua y el otro en solventes no polares, pueden exhibir un significativo aumento en la velocidad cuando se lleva a cabo en presencia de soluciones micelares (catálisis micelar).²⁶²

El medio micelar puede presentar dos efectos sobre las velocidades de reacción: i) el efecto del medio sobre la energía de transición (ET) de la reacción, ya sea cambiando la micropolaridad, la microviscosidad, la fuerza iónica, la constante dieléctrica del lugar donde se realiza la reacción; de esta manera aumenta o disminuye la ET con la consiguiente disminución o aumento de la velocidad de reacción; ii) puede atraer a los reactivos hacia una misma zona o los puede alejar. Asimismo, la solubilización de los reactivos en la interfaz del agregado puede hacer que la concentración efectiva de los mismos sea incrementada debido a la disminución en el volumen efectivo, aumentando así las probabilidades de reacción.⁷³

Las micelas inversas pueden influenciar considerablemente la cinética de las reacciones que involucran moléculas orgánicas e inorgánicas como así también iones. Se han reportado aumento de velocidades de cerca de 10^7 en estos sistemas.^{73, 388} Además, la popularidad de las micelas inversas como modelo para reacciones catalizadas por enzimas, proviene del hecho que la interfaz micelar es capaz de unir a sustratos en concentraciones y orientaciones específicas tal cual lo hacen las enzimas. Como resultado, los aumentos en la velocidad de reacción obtenidos en los sistemas micelares pueden ser comparables a los obtenidos en sistemas naturales, con la

diferencia que los primeros son mucho menos complejos, pudiéndose explicar los efectos sobre la base de la partición del sustrato o sobre el aumento de la concentración del mismo en la interfaz.^{41, 73, 389}

Por otro lado en biotecnología, los estudios sobre micelas inversas han recibido mucha atención últimamente. La solubilización de proteínas en solventes orgánicos ha abierto un gran número de posibilidades en esta área de investigación.³⁹⁰ Estos sistemas tienen aplicación, fundamentalmente, en las áreas de biocatálisis en medio orgánico²⁶¹ y de extracción líquido-líquido de biomoléculas, donde el efecto de desnaturalización de los solventes orgánicos sobre las proteínas es un parámetro muy importante. El empleo de micelas inversas en la extracción de proteínas y aminoácidos conforma una nueva línea de investigación y aplicaciones. Las interacciones electrostáticas entre el soluto y el surfactante, así como los efectos hidrofóbicos, juegan un rol determinante sobre la selectividad de una proteína sobre otra en este tipo de procesos.

I.6.1. Cinética.

Un sustrato unido a la micela experimenta un entorno de reacción muy diferente al que experimentaría en un solvente puro. En este sentido las micelas inversas son capaces de catalizar o inhibir reacciones químicas. La catálisis micelar se ha centrado en estudiar la cinética de dichas reacciones y los datos cinéticos están esencialmente tratados usando el modelo de pseudofases. El caso más simple de catálisis micelar se aplica a reacciones unimoleculares, donde el efecto catalítico depende de la eficiencia de la unión del sustrato a la micela. El efecto catalítico en reacciones unimoleculares puede ser atribuido exclusivamente a un efecto local del entorno, mientras que para las reacciones más complicadas, bimoleculares o de orden superior, la velocidad de la reacción se ve afectada por un parámetro adicional, que es la concentración local de las especies reaccionantes en la micela.

En este sentido *Menger y colaboradores.*,³⁹¹ fueron los primeros en desarrollar un tratamiento en el que se consideraba el reparto de un reactivo entre las dos fases que constituyen el sistema micelar. Estos autores propusieron el esquema cinético que se presenta en la Figura 37 para una reacción unimolecular.

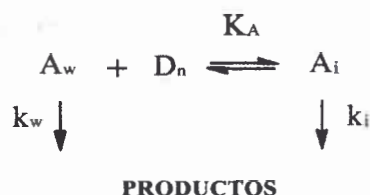


Figura 37. Esquema cinético para una reacción unimolecular.

Donde los subíndices w e i representan las fases acuosa (puede tratarse también de otra fase polar) y micelar (también denominada frecuentemente interfaz micelar) respectivamente, y D_n es la concentración de surfactante micelado, es decir, la concentración total de surfactante presente en el sistema menos la correspondiente a los monómeros de dicha especie disueltos en la fase polar y que no forman parte de la interfaz (CMC), k_w y k_i son las constantes de velocidad del proceso en las fases acuosa y micelar respectivamente, mientras que K_A representa una constante de unión, llamada también constante de enlace, del reactivo al surfactante micelizado (esta constante de asociación puede expresarse en función de la concentración de surfactante que forma las micelas, D_n ; o de la concentración de dichas micelas, es decir en función de la relación D_w/N_{ag} , donde N_{ag} es el número de agregación que representa el número promedio de monómeros de surfactante en la micela. Considerando la Figura 37 se puede obtener la siguiente expresión de la constante de velocidad de primer orden (Ecuación 25):³⁹²

$$k = \frac{k_w + k_i K_A [D_n]}{1 + K_A [D_n]} \quad (25)$$

Por otro lado, la cinética de reacciones bimoleculares catalizadas por micelas inversas se estudian generalmente espectrofotométricamente bajo condiciones de *pseudo-primer orden*. Donde la disminución de la absorción de uno de los reactivos (A) se sigue en el tiempo en presencia de un exceso de más de 20 veces de la otra sustancia reaccionante (B). Para una reacción bimolecular, cuyo esquema se representa en la Figura 38, la ecuación de la constante de velocidad de segundo orden del proceso, en el caso de que tenga lugar una asociación de los dos reactivos al surfactante micelizado está dada por la Ecuación 26.

$$k_2 = \frac{k_w + k_i K_A K_B [D_n]}{(1 + K_A [D_n])(1 + K_B [D_n])} \quad (26)$$

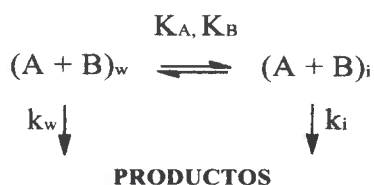
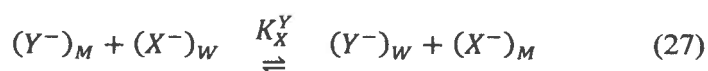


Figura 38. Esquema cinético para una reacción bimolecular.

Si la interfaz está formada por un surfactante iónico y alguno de los participantes de la reacción es un ion de carga opuesta a la de las cabezas polares del surfactante, el análisis cinético se complica aún más. Particularmente en el caso cuando los reactivos iónicos no poseen el mismo contraión del surfactante, en este caso la estimación de las concentraciones de iones reactivos en la interfaz requiere un refinamiento del modelo, debido a que existe una competencia entre los iones reactivos (X) y los contraiones (Y) del surfactante por situarse en la doble capa. A este modelo se le denominó Modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico, el cual ha sido aplicado con éxito para la descripción cinética de la catálisis micelar de reacciones bimoleculares iónicas. Este modelo trata la interfaz micelar como un intercambiador selectivo de iones y asume que la fracción total ocupada por los contraiones de la interfaz es constante, independientemente de la naturaleza de los iones.³⁹²

En este modelo, la concentración de los iones está gobernada por un proceso de equilibrio iónico (Ecuación 27).



Dónde:

$$K_X^Y = \frac{([Y^-]_W [X^-]_M)}{([Y^-]_M [X^-]_W)} \quad (28)$$

La fracción de contraiones unidos a la interfaz (β) y la concentración total de X^- ($[X^-]_T$) y Y^- ($[Y^-]_T$) está dada por las Ecuaciones 29, 30 y 31 respectivamente.

$$m_X + m_Y = \beta \quad (29)$$

$$[Y^-]_T = [X^-]_W + m_X[D_n] \quad (30)$$

$$[Y^-]_T = [Y^-]_W + m_Y[D_n] \quad (31)$$

Donde $m_X = [X^-]_M/[D_n]$ y $m_Y = [Y^-]_M/[D_n]$. De las ecuaciones anteriores se obtiene la Ecuación 32.

$$m_Y^2 + m_Y \left\{ \frac{[Y^-]_T + K_X^Y [X^-]_T}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta \right\} - \frac{\beta [Y^-]_T}{(K_X^Y - 1)[D_n]} = 0 \quad (32)$$

Ahora considerando el modelo de pseudofases aplicado a micelas inversas, tenemos que dicho modelo considera las distintas pseudofases presentes en el medio como fases independientes y uniformemente distribuidas en el volumen total, por lo tanto una reacción podrá tener lugar en cualquiera de las tres fases que forman el sistema: acuosa, pseudofase micelar (interfaz) u orgánica, en la Figura 39 se muestra un esquema cinético de la reacción bimolecular en estos sistemas,³⁹² donde k_w , k_i y k_o representan las constantes de velocidad del proceso en las fases acuosa, pseudofase micelar y orgánica respectivamente, mientras que las distintas P representan las constantes de reparto de las especies A y B entre las distintas fases en contacto. De esta forma, pueden obtenerse expresiones para las constantes de velocidad, similares a las obtenidas en micelas directas.³⁹²

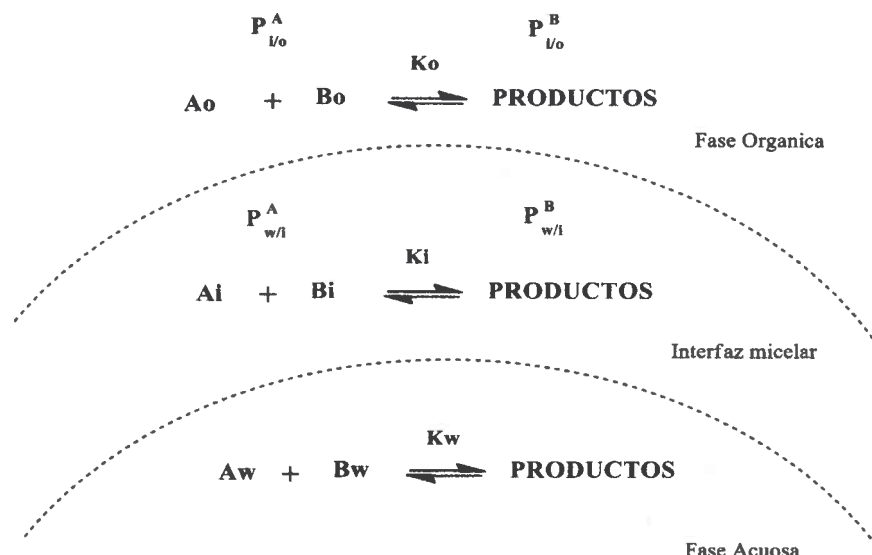


Figura 39. Esquema cinético para una reacción bimolecular en micelas inversas.

I.6.2. Enzimas y cinética enzimática

Las enzimas son moléculas de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas, siempre que sean termodinámicamente posibles: una enzima hace que una reacción química que es energéticamente posible, pero que transcurre a una velocidad muy baja, sea cinéticamente favorable, es decir, transcurra a mayor velocidad que sin la presencia de la enzima.³⁹³ En estas reacciones, las enzimas actúan sobre unas moléculas denominadas sustratos, las cuales se convierten en moléculas diferentes denominadas productos. Las enzimas son catalizadores biológicos y se clasifican de acuerdo al tipo de reacción que catalizan en:³⁹⁴

1. Oxidoreductasas, actúan en reacciones de oxidoreducción y se las llama también deshidrogenasas.
2. Transferasas, transfieren grupos funcionales de un compuesto a otro.
3. Hidrolasas, rompen un enlace adicionando una molécula de agua.
4. Liasas, rompen enlaces por mecanismos distintos a la hidrólisis o la oxidación.
5. Isomerasas, catalizan reacciones de interconversión de isómeros.
6. Ligasas, unen moléculas utilizando energía proveniente del adenosín trifosfato (ATP). También se llaman sintetasas.

Estructura de los enzimas:

Las enzimas (proteínas) presentan todos los rasgos estructurales y propiedades químicas que caracterizan a esta clase de biomoléculas.³⁹⁵ En efecto, se ha podido comprobar que las enzimas pierden su actividad catalítica cuando sufren desnaturalización por efecto de los mismos agentes que afectan a las demás proteínas; la conformación tridimensional nativa intacta de la proteína enzimática resulta indispensable para que ésta desempeñe su función.³⁹⁶ Además, las enzimas, al igual que otras muchas clases de proteínas, presentan un centro activo a través del cual interactúan con el sustrato, mediante un acoplamiento espacial (las superficies moleculares de ambos tienen formas complementarias) y químico (grupos funcionales complementarios de la enzima y del sustrato establecen diferentes tipos de interacciones débiles entre sí). Tanto la actividad catalítica como el elevado grado de especificidad química que presentan las enzimas residen en esta interacción específica entre la enzima y su sustrato.

Centro activo: es una cavidad existente en la superficie de la enzima que está forrada interiormente por una serie de restos de aminoácidos. Por regla general los aminoácidos que forman parte del centro activo no se encuentran contiguos en la cadena polipeptídica, sino ocupando posiciones a veces muy alejadas en la misma.

Aminoácidos catalíticos. Son uno o más aminoácidos cuyas cadenas laterales -R poseen unas peculiaridades químicas tales que los facultan para desarrollar una función catalítica. Constituyen el verdadero centro catalítico de la enzima.

Aminoácidos de unión. Son una serie de aminoácidos cuyas cadenas laterales -R poseen grupos funcionales que pueden establecer interacciones débiles (puentes de hidrógeno, interacciones iónicas, etc.) con grupos funcionales complementarios del sustrato. Su función consiste en fijar la molécula del sustrato al centro activo en la posición adecuada para que los aminoácidos catalíticos puedan actuar.

En general las propiedades de las enzimas derivan del hecho de ser proteínas y de actuar como catalizadores. Como proteínas, poseen una conformación natural más estable que las demás conformaciones posibles. Así, cambios en la conformación suelen

ir asociados en cambios en la actividad catalítica. Los factores que influyen de manera más directa sobre la actividad de una enzima son:³⁹⁷

Efecto del pH: Las enzimas poseen grupos químicos ionizables en las cadenas laterales de sus aminoácidos tales como carboxilos (-COOH); amino (-NH₂); tiol (-SH); imidazol, entre otros.³⁹⁸ Según el pH del medio, estos grupos pueden tener carga eléctrica positiva, negativa o neutra (Figura 40). Como la conformación de las proteínas depende, en parte, de sus cargas eléctricas, habrá un pH en el cual la conformación será la más adecuada para la actividad catalítica. Este es el llamado pH óptimo.

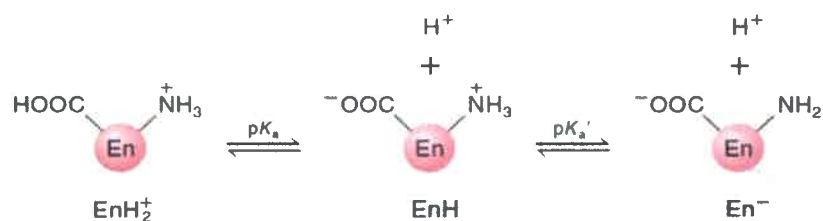


Figura 40. Conformación de las proteínas según el pH. Gráfico adaptado de la referencia 398.

Efecto de la temperatura: En general, los aumentos de temperatura aceleran las reacciones químicas: por cada 10 °C de incremento, la velocidad de reacción se duplica. Las reacciones catalizadas por enzimas siguen esta ley general. Sin embargo, al ser proteínas, a partir de cierta temperatura, se empiezan a desnaturalizar por el calor. La temperatura a la cual la actividad catalítica es máxima se llama temperatura óptima. Por encima de esta temperatura, el aumento de velocidad de la reacción debido a la temperatura es contrarrestado por la pérdida de actividad catalítica debida a la desnaturalización térmica, y la actividad enzimática decrece rápidamente hasta anularse.

Efecto de cofactores: Algunas enzimas para actuar requieren un componente adicional que se llama cofactor. Los cofactores pueden ser inorgánicos (Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , etc.) o moléculas orgánicas complejas llamadas coenzimas. Las coenzimas derivan de vitaminas o son la vitamina misma. Cuando los cofactores y las coenzimas se encuentran unidos covalentemente a la enzima se llaman grupos prostéticos. La forma

catalíticamente activa de la enzima, es decir, la enzima unida a su grupo prostético, se le denomina holoenzima.

Efecto del solvente: Una de las principales barreras para el uso generalizado de enzimas es su estabilidad. El uso de solventes no acuosos para reacciones enzimáticas ofrece numerosas ventajas, tales como aumento de la solubilidad de los sustratos o supresión de reacciones secundarias que dependen del agua. Las propiedades de las enzimas en medios no acuosos están influenciadas por muchos factores, incluyendo la constante dieléctrica, la concentración o "actividad" de agua, la presencia de interfaces, etc. Todos estos factores influyen en la estabilidad estructural de la enzima.^{190, 399, 400} La presencia de solventes no-polares, incluso a bajas concentraciones, puede influir en la estructura de proteínas, dando como resultado cambios significativos en la cinética de la reacción, especificidad de sustrato y estereoselectividad. Numerosos estudios han mostrado que en general las enzimas necesitan un cierto grado de hidratación en microambientes no acuosos para ser activas.⁴⁰¹⁻⁴⁰⁵ Además se ha encontrado que la hidrofobicidad del solvente y la polaridad influyen indirectamente en la actividad enzimática afectando el nivel de hidratación de la enzima. Solventes más hidrofílicos y polares, son por lo general los que más afectan la actividad catalítica de la enzima, debido a su tendencia a interactuar con el sitio activo e interrumpir el balance químico y estructural que promueve la elevada selectividad y eficiencia catalítica.⁴⁰¹ Además, pueden modificar la actividad termodinámica de la enzima, del sustrato y producto con respecto a los obtenidos en agua pura.³⁹⁹ Las estructuras secundarias y terciarias nativas de las enzimas se mantienen por la interacción de varias fuerzas no covalentes, incluyendo las de puente de hidrógeno, interacciones iónicas, hidrofóbicas y de van der Waals, por lo que la modificación de estas fuerzas por un solvente menos polar que el agua puede disminuir la unión con el sustrato y derivar en una menor capacidad catalítica.⁴⁰⁴

Los solventes también afectan la actividad de la enzima indirectamente debido a su interacción con el sustrato y/o el producto.^{406, 407} Un sustrato que es más soluble en un solvente no acuoso que en agua es efectivamente alejado del sitio activo de la enzima.⁴⁰⁸ Por lo tanto debe haber una compensación entre utilizar solventes altamente

no polares con baja capacidad para desplazar el agua unida a la enzima y la partición preferencial del sustrato hidrofóbico en la fase no acuosa.

Cinética enzimática

La cinética enzimática estudia la velocidad de las reacciones catalizadas por enzimas y su variación frente a cambios de parámetros experimentales. Estos estudios proporcionan información directa acerca del mecanismo catalítico de la reacción y de la especificidad del enzima. La velocidad de una reacción catalizada por una enzima puede medirse con relativa facilidad, ya que en muchos casos no es necesario purificar o aislar la enzima. La velocidad de reacción puede determinarse midiendo la aparición de los productos o la desaparición de los reactivos. Al seguir la velocidad de aparición de producto (o de desaparición del sustrato) en función del tiempo se obtiene la llamada curva de avance de la reacción, o simplemente, la cinética de la reacción. Para estudiar la cinética enzimática se mide el efecto de la concentración inicial de sustrato sobre la velocidad inicial de la reacción, manteniendo la cantidad de enzima constante.⁴⁰⁹

Las reacciones catalizadas por enzimas exhiben saturación por el sustrato (S), una característica que solo presentan los catalizadores biológicos. La velocidad de las reacciones enzimáticas, es decir, el aumento de la concentración de producto (P) o la disminución de la concentración del sustrato (S) con el tiempo, es una función no lineal de la concentración de S. A medida que aumenta la concentración de S la velocidad de la reacción alcanza un límite (velocidad máxima, $V_{\text{máx}}$) independiente de la concentración de S. La velocidad de las reacciones catalizadas por muchas enzimas muestra una dependencia hiperbólica con la concentración de S (Figura 41). El efecto de la saturación de S se produce para todas las enzimas aunque no todas originan curvas de velocidad hiperbólicas.⁴¹⁰

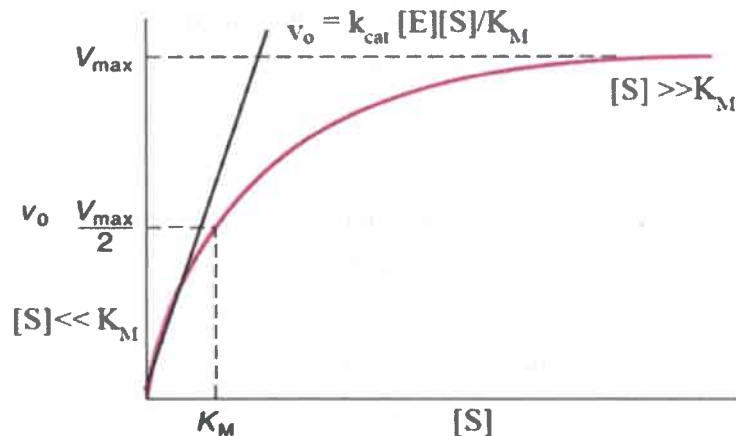
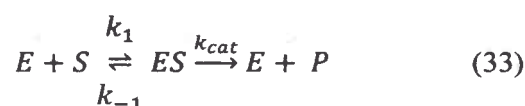


Figura 41. Representación de velocidad de reacción vs concentración de sustrato (Cinética enzimática. Modelo de Michaelis y Menten.). Gráfico adaptado de la referencia 398.

Para explicar la relación observada entre la velocidad inicial (v_0) y la concentración inicial de sustrato ($[S]_0$) *Michaelis y Menten* propusieron que las reacciones catalizadas enzimáticamente ocurren en dos etapas (Ecuación 33): En la primera etapa se forma el complejo enzima-sustrato (ES) y en la segunda, el complejo ES da lugar a la formación de P, liberando la enzima (E):



Donde ES representa el complejo específico enzima-sustrato. Las constantes cinéticas de las etapas individuales son k_1 , k_{-1} y k_{cat} , estas también reciben el nombre de constantes microscópicas de velocidad.

Para obtener las expresiones cinéticas es necesario considerar:

- *Concentraciones relativas de E y S:* la concentración de sustrato [S], es mucho mayor que la de E, de tal manera que la cantidad de sustrato unido a la enzima en cualquier momento es muy pequeña (Figura 42).
- *Se asume el estado estacionario:* [ES] no cambia con el tiempo, esto quiere decir que la velocidad de formación de ES es igual a aquella para su disociación (Figura 42).

- *Velocidad inicial*: para el análisis de reacciones enzimáticas, sólo se utiliza la velocidad inicial de la reacción, que es la velocidad ejercida por la enzima, inmediatamente después de que se ha puesto en contacto con el sustrato y hasta antes de que se haya consumido el 10 % de la concentración inicial del mismo. La razón de lo anterior es que en ese momento, la concentración del producto de la reacción que se ha acumulado, es muy pequeña y, por tanto, la reacción en el sentido inverso, es decir, la transformación del producto en el sustrato original, puede ser ignorada (Figura 42).³⁹⁸

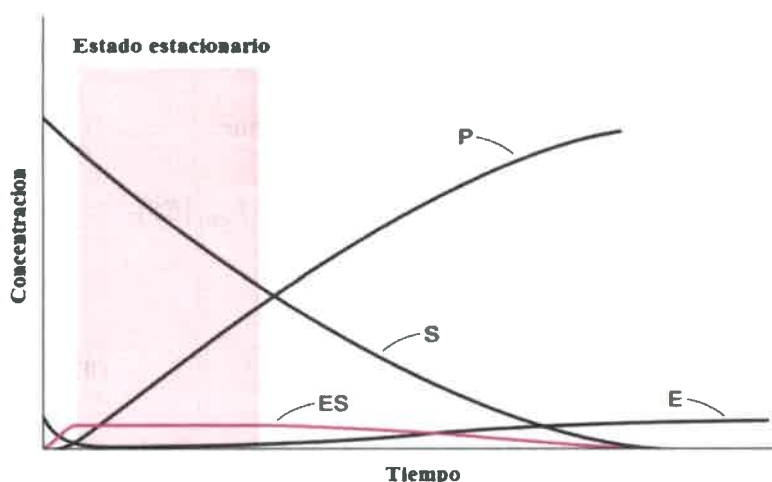


Figura 42. Cambios en las concentraciones de S, ES, P y E durante el transcurso de una reacción. Gráfico adaptado de la referencia 398.

Según la Ecuación 33, podemos afirmar que:

$$v_1 = k_1[E][S] \quad (34)$$

$$v_{-1} = k_{-1}[ES] \quad (35)$$

$$v_{cat} = k_{cat}[ES] \quad (36)$$

Se puede distinguir entre enzima libre (E) y enzima unida al sustrato (ES), de forma que la concentración total de enzima ($[E]_T$), que es constante a lo largo de la reacción está dada por la Ecuación 37:

$$[E]_T = [E] + [ES] \quad (37)$$

Como $[E] = [E]_T - [ES]$, resulta que:

$$v_1 = k_1[S][E]_T - k_1[S][ES] \quad (38)$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario, la velocidad de formación del complejo enzima-sustrato (v_1) es igual a la de su disociación ($v_{-1} + v_{cat}$):

$$v_1 = v_{-1} + v_{cat} \quad (39)$$

Además, como $[ES]$ es constante, la velocidad de formación de los productos (v_0) es constante:

$$v_0 = v_{cat} = k_{cat}[ES] = \text{constante} \quad (40)$$

Considerando la Ecuación 39, podemos decir que:

$$k_1[S][E]_T - k_1[S][ES] = k_{-1}[ES] + k_{cat}[ES] \quad (41)$$

Despejando $[ES]$, se obtiene la Ecuación 42.

$$[ES] = \frac{[E]_T[S]}{K_M + [S]} \quad (42)$$

Donde, K_M es igual a $(k_{-1} + k_{cat})/k_1$ y representa la constante de Michaelis-Menten.

Por lo tanto, en el estado estacionario, la velocidad de formación del producto es:

$$v_0 = v_{cat} = k_{cat}[ES] = \frac{k_{cat}[E]_T[S]}{K_M + [S]} \quad (43)$$

Para cualquier reacción enzimática, $[E]_T$, k_{cat} y K_M son constantes, por lo que es posible definir un nuevo parámetro, la velocidad máxima de reacción ($V_{m\acute{a}x}$): $V_{m\acute{a}x} = k_{cat}[E]_T$, que es la velocidad que alcanzaría la reacción cuando toda la enzima disponible se encuentra unida al sustrato. Incluyendo el parámetro $V_{m\acute{a}x}$ en la ecuación general de la velocidad, (Ecuación 43), obtenemos la expresión más conocida de la ecuación de Michaelis-Menten (Ecuación 44):

$$v = \frac{V_{m\acute{a}x}[S]}{K_M + [S]} \quad (44)$$

A partir de la ecuación de Michaelis-Menten (Ecuación 44) podemos explicar matemáticamente las tres fases de la curva de la Figura 41 así:³⁹⁸

A concentraciones de sustrato pequeñas ($[S] \ll K_M$), se tiene que $v_0 = (k_{cat}[E]_T/K_M)[S]$. Como los términos entre paréntesis son constantes, pueden englobarse en una nueva constante, k_{obs} , de forma que la expresión queda reducida a: $v_0 = k_{obs}[S]$. Esta es una cinética de primer orden, que se caracteriza por una variación lineal de la v_0 respecto al tiempo, como tiene lugar en la primera fase de la Figura 41.

A concentraciones de sustrato elevadas ($[S] \gg K_M$), se tiene que $v_0 = k_{cat}[E]_T$. La velocidad de reacción es independiente de la concentración del sustrato, y por tanto, la reacción es un proceso cinético de orden cero y se habría alcanzado la saturación por sustrato, como ocurre en la fase final de la Figura 41.

El tramo intermedio, en el que la $[S] \approx K_M$ correspondiente a una cinética de orden mixto y se ajusta a la ecuación de Michaelis.

Significado de los parámetros cinéticos: La constante cinética que define la capacidad del complejo ES, una vez formado, de generar P se denomina constante catalítica (k_{cat}) o número de recambio (unidades, s^{-1}). Representa el máximo número de moléculas de S que son convertidas en P por centro activo y por unidad de tiempo.³⁹⁸

La constante de Michaelis-Menten, K_M , tiene dimensiones de concentración, y especifica la relación de concentraciones de enzima libre, sustrato y complejo enzima-sustrato, no en equilibrio, sino en las condiciones del estado estacionario. K_M es igual a $(k_{-1} + k_{cat})/k_1$ y solo se aproxima a la constante de disociación del complejo ES, $K_S = k_{-1}/k_1$, relacionada con la afinidad de E hacia S, cuando $k_1 \gg k_{cat}$. Tanto k_{cat} como K_M varían con el pH y la temperatura entre otros factores.³⁹⁸

Cuando $[S] \ll K_M$, la mayor parte de la enzima se encontrara en forma libre (por lo tanto, aproximadamente $[E]_0 = [E]$) y la Ecuación 44 puede convertirse en la Ecuación 45.

$$v_0 = \frac{k_{cat}}{K_M} [E][S] \quad (45)$$

La Ecuación 44 es válida para cualquier concentración de S. Así pues, el coeficiente k_{cat}/K_M equivale a una constante cinética aparente de segundo orden para la reacción entre E libre y S libre, es decir, la v_0 depende de la frecuencia con la que E y S colisionan uno con el otro. Por lo tanto, k_{cat}/K_M se relaciona con la eficacia catalítica de las enzimas. Esta magnitud nunca puede ser superior a la frecuencia de las colisiones gobernadas por la difusión. El cociente de k_{cat}/K_M se denomina también constante de especificidad o eficiencia (k_e), porque permite comparar el grado de discriminación de la enzima por sustratos diferentes que pueden competir.³⁹⁸

Calculo de K_M y de k_{cat} : Para determinar experimentalmente los valores de K_M y k_{cat} se puede hacer directamente graficando $v_0/[E]_T$ en función de $[S]$. A partir de este gráfico se obtienen una curva hiperbólica y realizando un ajuste no lineal según la Ecuación 43 es posible obtener los valores correspondientes a las constantes cinéticas.³⁹⁸

Las micelas inversas han sido empleadas como medios de reacción para un gran número de reacciones. A continuación se describen las principales características de reacciones estudiadas en este trabajo de tesis: hidrólisis enzimática y reacciones de sustitución nucleofílica.

I.6.3. Hidrólisis enzimática.

Se entiende por hidrólisis enzimática la hidrólisis que se produce mediante el uso de enzimas llamadas hidrolasas. Para el estudio de esta reacción en micelas inversas encapsulando líquidos iónicos uno de los objetivos propuestos en este trabajo de tesis, se empleó como reacción modelo la hidrólisis del sustrato 1-naftil fosfato de sodio (1-NP) catalizada por la enzima fosfatasa alcalina, la reacción se presenta en la Figura 43.

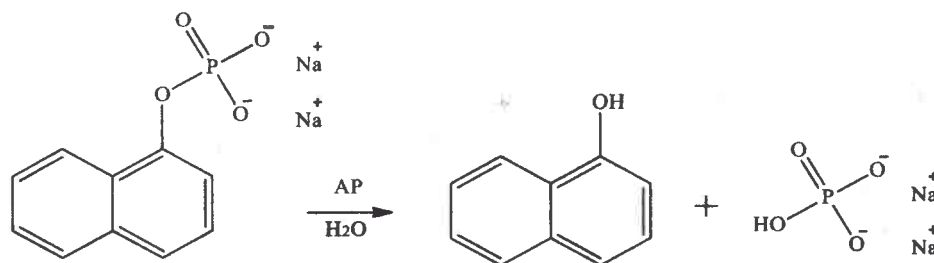


Figura 43. Hidrólisis de 1-naftil fosfato de sodio catalizada por la enzima fosfatasa alcalina.

En este sentido, a continuación se describen las características más importantes de la enzima fosfatasa alcalina.

Fosfatasa alcalina (Alkaline phosphatase, AP):

Las fosfatasas alcalinas (APs) son una familia de metaloenzimas homodiméricas que hidrolizan monoésteres orto fosfóricos unidos a nucleótidos, proteínas y muchos otros sustratos, a pH entre 8-11 y en presencia de iones Zn^{+2} y Mg^{+2} y ocasionalmente de Co^{+2} , AP posee un punto isoeléctrico (pI) igual a 5,5 por lo que a pH óptimo se encuentra cargada negativamente.⁴¹¹ Debido a la gran cantidad de reacciones en donde se les ve involucradas, se les considera una superfamilia, y por esta razón, frecuentemente son subclasificadas en grupos, por organismo y por sustrato utilizado.⁴¹²

Para que la enzima AP pueda ser activada, necesita de cationes divalentes tales como son el Mg^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} y Co^{+2} .⁴¹³ A mayor concentración disponible de estos iones, mayor es la actividad de la enzima, salvo para el caso del Zn^{+2} con el que se observa una acción inversa.⁴¹²

En casi todas las APs de las que se ha elucidado completamente su estructura, se involucra la coordinación de dos iones Zn (Zn_1 - Zn_2 , separados a 3.9 Å) y uno de Mg (a 4.9 y 7.1 Å de cada átomo de Zn) en la vecindad del centro activo (Figura 44).

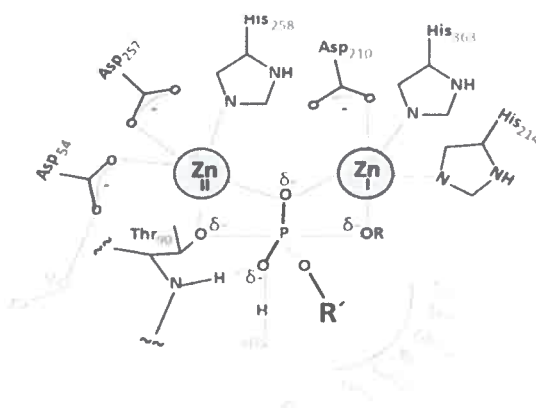


Figura 44. Iones involucrados en el centro activo de AP. Gráfico adaptado de la referencia 414.

En la primera etapa de hidrólisis, el Zn_1 coordina el oxígeno del enlace éster orto-fosfórico, mientras que Zn_2 lo hace durante la hidrólisis del intermediario fosfoeril.⁴¹² Los estudios reportados por *Xie y colaboradores*,⁴¹³ sugieren una cooperatividad entre estos iones que parece favorecer el ambiente electropositivo necesario para la hidrólisis de grupos fosfato y la perfecta conformación de AP para realizar la catálisis.

Por último, aunque no asociados estructuralmente de forma natural, existen otros cationes que aumentan la capacidad catalítica de la AP dos a tres veces, como lo son el K^+ , Na^+ , Ni^{+2} , Pb^{+2} y el Cr^{+6} .⁴¹³

AP es una proteína globular con un tamaño alrededor de 3 nm de diámetro,⁴¹⁵ su estructura primaria se ha elucidado completamente, y revela que su composición va de 407 hasta 596 aminoácidos y que su identidad estructural se conserva entre un 25 y 30% con una relación 2:1 de aminoácidos hidrofílicos:hidrofóbicos. La estructura secundaria la cual corresponde al sitio activo de la mayoría de las APs, consiste de dos cadenas de polipéptidos idénticos (homo dímero) que al plegarse, forma regiones con estructuras secundarias basadas principalmente en hélices alfa y beta, pero también algunas regiones plegadas sólidamente en espiral aleatoria. Debido a su naturaleza homodimérica, su peso molecular puede ir desde 35 000 hasta los 494 000 KDa dependiendo de su origen.⁴¹⁶

El mecanismo catalítico de AP ha sido estudiado utilizando un sustrato marcado con ^{32}P (^{32}P -ortofosfato) revelando que en el proceso catalítico ocurre una transferencia de fosfato desde el sustrato a un resto de serina convenientemente activado en la enzima. Por otro lado, el complejo de fosfato se cree existe en forma no covalente a pH alcalino, donde la actividad enzimática es óptima. Su reacción catalítica se resume en dos pasos: en el primero de ellos genera un intermediario covalente de fosfoerina y en el segundo se da un ataque nucleofílico para liberar un fosfato inorgánico y un nuevo fosfoester o especie libre.^{412, 417}

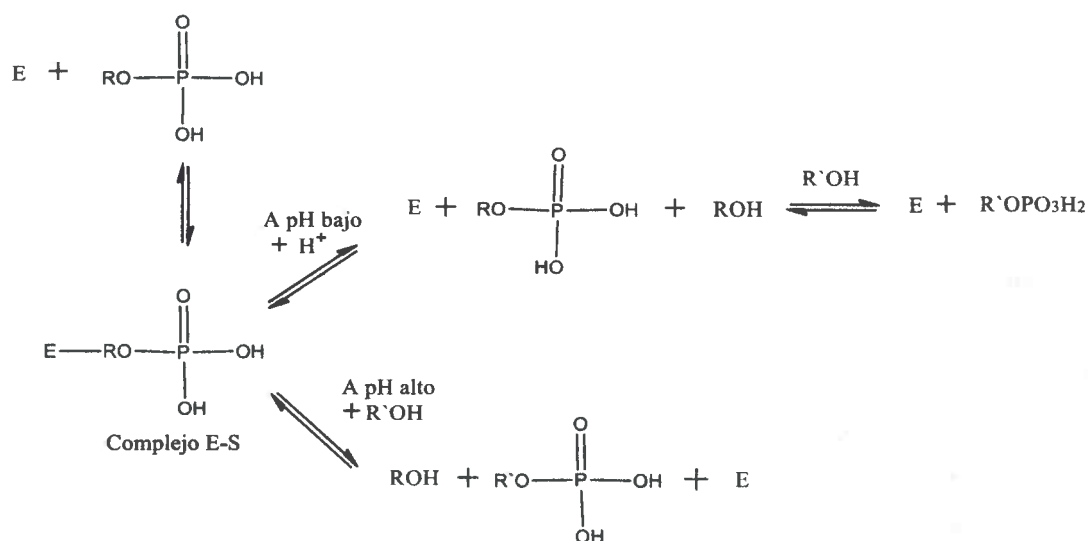


Figura 45. Mecanismo aparente del proceso catalítico de AP. Gráfico adaptado de la referencia 412.

Hidrolisis enzimática en micelas inversas:

Existe variada información acerca de reacciones enzimáticas en micelas inversas. No obstante, la mayoría de los estudios sobre el comportamiento catalítico de enzimas en micelas inversas se han realizado utilizando agua como solvente polar.^{19, 93, 418, 419} En este sentido, diversas enzimas tales como: α - quimotripsina (α -QT),^{112, 420} tripsina,⁴²¹ lipasa,⁴²² pirofosfatasa peroxidasa,⁴²³ alcohol deshidrogenasa,⁴²⁴ y piruvato quinasa,⁴²⁵ cutinasa,⁴²⁶ lisozima,⁴²⁷ entre otras fueron utilizadas para demostrar que las enzimas pueden ser encapsuladas en las micelas inversas reteniendo su actividad catalítica y especificidad.

Por otro lado, si bien son escasos los estudios de reacciones enzimáticas en micelas inversas no acuosas, algunos de los resultados más interesantes han sido publicados por *Falcone y colaboradores*,²⁶³ quienes encontraron que cuando una mezcla de GY y agua se encapsula en micelas inversas de AOT/n-heptano, hay propiedades que cambian, como por ejemplo se incrementa la estabilidad térmica de la enzima α -QT, y además se obtiene una eficiencia catalítica 5 veces mayor en la hidrolisis del sustrato 2-naftil acetato con respecto al valor obtenido en el sistema agua/AOT/n-heptano. Este hecho se explicó considerando que el agregado de glicerol incrementa el orden de la estructura micelar y disminuye la movilidad de la enzima, aumentando su estabilidad.²⁶³

Asimismo, recientemente *Moyano y colaboradores*,⁴²⁸ estudiaron la hidrólisis enzimática de N-benzoil-L-tirosina-p-nitroanilida (Bz-Tyr-pNA) catalizada por la enzima α -QT en micelas inversas de DMSO-agua/AOT/n-heptano, los resultados mostraron que α -QT en este sistema sigue el mecanismo de Michaelis-Menten y que la reacción tiene lugar en la interfaz micelar. Asimismo los autores observaron que la eficiencia catalítica (k_{cat}/K_M) de α -QT en estas micelas es independiente de la cantidad de DMSO, evidenciando que las moléculas de DMSO en este sistema se localizan lejos de la interfaz micelar.

Ahora bien, respecto de la actividad enzimática de AP en micelas inversas no acuosas, hasta la fecha no se encuentran estudios publicados, aunque particularmente si existen varios estudios que emplean la enzima AP en hidrólisis desarrolladas en micelas inversas acuosas. Por ejemplo *Ohshima y colaboradores*,⁴²⁹ fueron pioneros en el estudio de AP en estos sistemas, ellos emplearon micelas acuosas formadas por n-heptano y surfactantes tales como AOT, fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina y ácido fosfatídico, estos estudios revelaron que la enzima puede expresar su actividad únicamente en micelas de AOT, pues, aparentemente solo en este surfactante el sustrato (p-nitrofenil fosfato) se encuentra disponible para la enzima, sugiriendo posibles efectos inhibitorios debido a los grupos fosfato de los otros surfactantes. Asimismo, los resultados demostraron la importancia del contenido acuoso (W_0), determinando para AP una actividad máxima a pH 11 y $W_0 = 14,8$ (máximo que soporta el sistema debido al pH empleado), siendo este valor muy cercano a los obtenidos en solución acuosa. Teniendo en cuenta que la enzima y el sustrato solo se localizan en el centro acuoso de la micela, los autores considerando la concentración referida solo a la fase acuosa en la micela, encontraron que AP en micelas de AOT se inhibe a concentraciones de sustrato mayores a 80 mM. No obstante, la enzima muestra gran estabilidad en micelas inversas, por ejemplo es estable durante 20 min a 60°C aunque estos valores dependen del tipo de surfactante utilizado.

Algunas enzimas presentan mayor eficacia catalítica en micelas inversas que en solución acuosa lo que se denomina "superactividad".⁴²⁰ En este sentido, la enzima AP presenta este fenómeno en micelas inversas de AOT/isooctano. *Gonnelli y colaboradores*,⁴³⁰ encontraron que la actividad de AP sobre el sustrato p-nitrofenil fosfato en micelas depende fuertemente del contenido acuoso en el sistema, presentando

un perfil típico de campana de la actividad frente al W_0 . Para esta enzima y en este sistema la actividad máxima se encontró a pH 8 y $W_0 = 31,5$, siendo la actividad 5,3 veces mayor que en solución acuosa, este comportamiento se relacionó con cambios conformacionales de la enzima dentro de la micela. Empleando métodos espectroscópicos los autores observaron cambios importantes a W_0 bajos (< 10), en los residuos de triptófano, pero a valores de $W_0 > 10$, la enzima presenta la misma conformación que en solución acuosa, salvo cierta rigidez en el residuo triptófano.

Gupta y colaboradores,⁴³¹ también estudiaron la cinética de AP sobre el sustrato p-nitrofenil fosfato en micelas inversas de AOT/decano, y encontraron condiciones de máxima actividad diferentes a las reportadas previamente, en este caso reportaron pH 10,2 y $W_0 = 18,6$. Por otro lado el comportamiento de AP con respecto del pH, es completamente diferente en micelas inversas y en solución acuosa. También relacionaron el valor de W_0 para el cual la actividad de AP es máxima ($W_0 = 18,6$) con el tamaño de la proteína, pues el radio acuoso de la micela es de 3,25 nm y el de AP de 3 nm. Además encontraron que los surfactantes utilizados: AOT, CTAB y colato sódico (surfactante derivado de sales biliares), son inhibidores no competitivos de la enzima en solución acuosa.

Chang y colaboradores,^{432, 433} estudiaron la enzima AP en micelas de AOT/isooctano, y observaron que al aumentar el valor de W_0 se produce una disminución de K_M y un aumento de k_{cat}/K_M y a valores suficientemente altos de W_0 , ambos parámetros cinéticos se hacen semejantes a los obtenidos en solución acuosa debido probablemente a una disminución en las interacciones entre la enzima y el surfactante. Respecto a la temperatura los autores encontraron que AP es más estable en micelas inversas a 30°C que en solución acuosa, mientras que a 56°C la estabilidad de la enzima fue mayor en solución acuosa, además los resultados indican que la proteína en este medio sigue una cinética Michaeliana, donde la velocidad de difusión del sustrato no es el paso limitante en la reacción. En solución acuosa, la especificidad de la enzima fue altamente dependiente del pH y del tipo de solución amortiguadora empleada, mientras que la afinidad del enlace entre el sustrato y la enzima en micelas inversas disminuyó, como consecuencia del alto valor de K_M para el fosfato. Los resultados de este estudio sugirieron que el paso limitante de la reacción enzimática depende del medio de reacción.

Más recientemente, diversos estudios continúan evaluando la estabilidad enzimática de AP en micelas inversas, y la dependencia de su actividad con respecto a las propiedades del sistema. Se han desarrollado estudios de AP en micelas inversas acuosas de AOT/isooctano,⁴³⁴ AOT/octano,⁴³⁵ Brij96/ciclohexano,⁴³⁶ AOT/isooctano,⁴³⁷ entre otros sistemas.⁴³⁸ En estos sistemas se han determinado los efectos del pH, del W_0 , de la temperatura y de la concentración de surfactante, encontrando que para cada sistema existen condiciones óptimas de trabajo, en las cuales AP presenta su máxima actividad. Asimismo, si bien todos los parámetros evaluados en estos sistemas afectan la actividad enzimática, los estudios han mostrado que el parámetro más relevante en todos los casos es el W_0 , ya que las propiedades cinéticas de AP en micelas inversas, tales como la velocidad inicial de la reacción enzimática dependen de este parámetro. Esto indica que la enzima AP en el interior de la micela inversa es muy “sensible” a la cantidad de agua a su alrededor y que el W_0 óptimo parece ser dependiente de varios factores que se compensan o suplementan unos a otros.

Hidrolisis enzimática en líquidos iónicos:

Existen en la literatura un gran número de trabajos en los cuales se evalúa el efecto de solventes orgánicos, incluyendo líquidos iónicos^{192, 390, 400, 439} sobre la actividad catalítica de las enzimas. En general, estos estudios muestran que las enzimas en estos medios pueden presentar desactivación principalmente por la pérdida del agua esencial (agua asociada al sitio activo).¹⁹⁰ El comportamiento observado en medios orgánicos por ejemplo, se ha atribuido entre otras cosas, a la desestabilización que se produce en el estado de transición como resultado de la baja constante dieléctrica de los medios orgánicos convencionales, lo que aumenta la energía del estado de transición altamente polarizado en comparación con el agua. Por lo tanto, los líquidos iónicos pueden, sobre la base de su naturaleza altamente polar, producir una menor desestabilización en el estado de transición. Sin embargo, la incompatibilidad de las enzimas y ciertos líquidos iónicos puede atribuirse principalmente a la posibilidad que presentan algunos aniones para formar fuertes puentes de hidrógeno con el sitio activo de la enzima, desplazando el agua esencial de las enzimas e inactivándola.¹⁹²

Las complejas interacciones entre electrolitos y proteínas han sido estudiadas por varios años.^{192, 400} No obstante, su efecto aún no se conoce completamente, y por lo tanto, no existen bases concretas para lograr predecir la actividad y estabilidad de enzimas en líquidos iónicos. Uno de los estudios pioneros de enzimas en líquidos iónicos fue desarrollado en 1984 por *Magnusson y colaboradores*,⁴⁰² quienes estudiaron el comportamiento de la enzima AP en mezclas acuosas del líquido iónico pórico nitrato de etilamonio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$), estos estudios revelaron un efecto activador de AP a bajas concentraciones de líquido iónico, alcanzando un valor óptimo a 10%; mientras que a concentraciones altas de líquido iónico, mayores a 80 %, la actividad de la enzima disminuyó abruptamente de manera irreversible. Considerando que el agua es un sustrato en la reacción catalizada por AP, los autores explicaron la inactividad de la enzima en función de los cambios estructurales que se generan en la proteína debido a la disminución del grado de hidratación de AP que genera la presencia del líquido iónico.

Recientemente *López-Pastor y colaboradores*,⁴⁴⁰ estudiaron mediante microespectroscopia Raman la hidrólisis enzimática de p-nitrofenil fosfato empleando AP en mezclas binarias de agua y el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{emim}][\text{BF}_4]$), los parámetros cinéticos determinados para la reacción en las diferentes mezclas mostraron que K_M y k_{cat} disminuyen al aumentar el contenido de $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ en la mezcla, por lo que los autores concluyen que el líquido iónico actúa como un competidor no competitivo de AP.

1.6.4. Reacciones de sustitución nucleofílica.

La sustitución nucleofílica sobre el átomo de carbono posee amplia utilidad sintética, poniéndose de manifiesto su importancia al considerar el gran número de reacciones de este tipo que están involucradas en la mayoría de los procesos sintéticos que ordinariamente se llevan a cabo. El desarrollo de una reacción de sustitución nucleofílica sobre un carbono saturado depende de muchos factores como: La naturaleza del nucleófilo o del grupo saliente, el medio de reacción, las condiciones (temperatura, concentración, etc...). Las reacciones que involucran una sustitución nucleofílica pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos dependiendo de la naturaleza del sustrato y de la forma en que se llevan a cabo. Los dos mecanismos son:

i) el mecanismo disociativo (S_N1 sustitución nucleofílica unimolecular) y ii) el mecanismo concertado (S_N2 sustitución nucleofílica bimolecular).

Las sustituciones nucleofílicas están mecanísticamente muy bien entendidas,²⁶⁵ y por lo tanto han sido empleadas ampliamente para estudiar los efectos de los solventes en la reactividad de solutos, especialmente en el trabajo pionero de *Hughes-Ingold*.⁴⁴¹⁻⁴⁴⁴ Sus reglas para predecir el efecto del disolvente sobre las velocidades de reacción se basan en gran parte en estudios de sustituciones nucleofílicas y se pueden resumir de la siguiente manera:

- El aumento en la polaridad del solvente aumenta la velocidad de reacción, cuando la densidad de carga del complejo activado es mayor que la de los reactivos.
- El aumento de la polaridad del solvente disminuye la velocidad de reacción, cuando la densidad de carga del complejo activado es más baja que la de los reactivos.
- La polaridad del solvente no tiene ningún efecto en la velocidad de reacción, cuando la densidad de carga del complejo activado es la misma que el de los reactivos.

Como se mencionó en los objetivos, en este trabajo de tesis se estudia la reacción de sustitución nucleofílica entre el ion cloruro Cl^- y el sustrato catiónico dimetil-4-nitrofenilsulfonio (S^+) micelas inversas encapsulando líquidos iónicos, la reacción se presenta en la Figura 46.

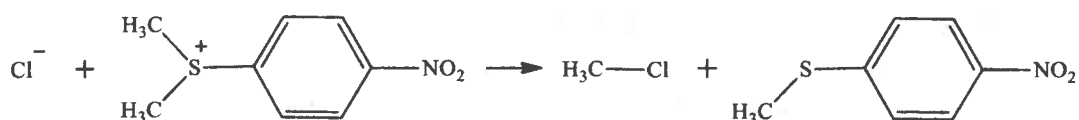


Figura 46. Reacción de sustitución nucleofílica alifática (S_N2) entre Cl^- y S^+ .

Se conoce que esta reacción se desarrolla a través del mecanismo concertado (S_N2).²⁶⁵ Este mecanismo, supone un desplazamiento directo del grupo saliente por el nucleófilo. De acuerdo con esto, el nucleófilo (Cl^- en este caso) ataca a la molécula por la cara opuesta al grupo saliente, produciendo un estado de transición tal como se muestra en la Figura 47.

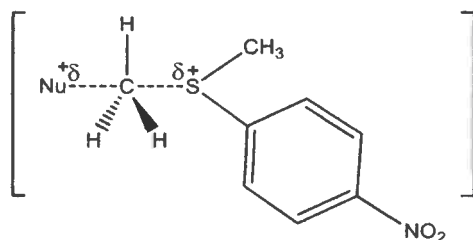


Figura 47. Mecanismo concertado de la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ .

Este estado de transición es bipiramidal, siendo penta-coordinado el átomo de carbono sobre el que se produce la sustitución. Tanto el grupo saliente como el nucleófilo atacante están coordinados con dicho átomo de carbono. Luego la energía necesaria para que se produzca la rotura del enlace entre el carbono y el grupo saliente es suministrada por el nucleófilo.⁴⁴⁵ Este mecanismo implica importantes consecuencias cinéticas y estereoquímicas dado que tanto el nucleófilo como el sustrato están involucrados en el estado de transición y paso determinante de la velocidad (el único paso o etapa en este caso). Esta reacción es una reacción bimolecular tal como se representa en la Ecuación 46, donde la velocidad de la reacción depende de la concentración del sustrato y del nucleófilo como se muestra en la Ecuación 47.



$$v = k[RX][Y^-] \quad (47)$$

Este tipo de reacciones usualmente se trabajan bajo condiciones de pseudo-primer orden, donde el nucleófilo Y^- se encuentra en gran exceso en comparación con el sustrato. Esto se realiza con el fin de simplificar el tratamiento matemático necesario para determinar la constante de velocidad, ya que en este caso la Ecuación 47 se convierte en la Ecuación 48.

$$v = k[Y^-] \quad (48)$$

Particularmente la reacción entre Cl^- y S^+ (Figura 46) nunca antes ha sido estudiada en micelas inversas, pero si ha sido estudiada en solventes moleculares y líquidos iónicos.⁴⁴⁶ Por lo tanto, a continuación se mencionan los resultados de las

reacciones de sustitución nucleofílica más relevantes desarrolladas en micelas inversas acuosas y no acuosas.

Reacciones de sustitución nucleofílica en micelas inversas:

La compartimentalización de los reactivos en las diferentes pseudofases micelares puede no solo alterar la velocidad de reacción,⁴⁴⁷ sino también modificar el mecanismo mediante el cual ocurre la reacción.^{17, 448, 449} Si bien la reactividad química en micelas inversas ha sido estudiada,^{450, 451} en muy pocas ocasiones ha sido cuantificada^{452, 453} y en este sentido *García-Río y colaboradores*,⁴⁵⁴ desarrollaron un modelo cinético para explicar cuantitativamente el efecto de las micelas inversas sobre la reactividad química. Este modelo ha sido aplicado exitosamente en reacciones que tiene lugar únicamente en una pseudofase: por ejemplo reacciones de iones nucleofílicos en el centro polar de la micela,^{455, 456} procesos unimoleculares de solvólisis⁴⁴⁷ y reacciones bimoleculares^{454, 457, 458} en la interfaz. Recientemente los mismos autores, han evaluado y cuantificado la reacción de aminólisis de 4-nitrofenilacetato usando aminas hidrofóbicas como N-decilamina⁴⁵⁹ y N-metil becilamina, en micelas inversas acuosas de AOT/isooctano y han encontrado que la velocidad de la reacción en micelas inversas es mayor en comparación a la velocidad en isooctano puro, atribuyendo dicho comportamiento a una distribución favorable de los reactivos que genera que la reacción ocurra únicamente en la interfaz. Posteriormente, con el propósito de desplazar la reacción hacia la pseudofase orgánica, los autores reemplazaron el acetato de 4-nitrofenilo por caprato de 4-nitrofenilo y aumentaron la polaridad de la fase orgánica reemplazando isooctano por clorobenceno. Los resultados mostraron que la reacción se desarrolla en la interfaz y en la pseudofase orgánica al mismo tiempo y que tanto la constante de primer como de segundo orden depende de la concentración local de la amina.

Por otro lado, se ha encontrado que el tipo de contraión del surfactante es decisivo en la velocidad de reacción en micelas catiónicas, mientras que en micelas aniónicas parece ser menos importante.⁴⁶⁰ En este sentido *Oh y colaboradores*,⁴⁶¹ encontraron que la adición de pequeñas cantidades de surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS) a micelas no iónicas, aumenta la velocidad de formación de decil sulfato producto de la reacción entre bromuro de decilo y sulfito de sodio. La adición de

pequeñas cantidades de surfactante catiónico bromuro de tetradecil-trimetil amonio (TTAB) puede aumentar o disminuir la velocidad de dicha reacción dependiendo de tipo de contraíón del surfactante. Un contraíón poco polarizable, como acetato, acelera la reacción; mientras, un contraíón altamente polarizable, como bromuro, disminuye ligeramente la velocidad de reacción.⁴⁶¹

Más recientemente, un ejemplo interesante del efecto del contraíón en micelas inversas es el fuerte aumento en la reactividad en presencia de iones altamente polarizables como bromuro o yoduro.^{462, 463} La tendencia de este tipo de iones a interactuar con y acumularse en la interfaz micelar aumenta la concentración de iones en esta zona, lugar donde ocurre la reacción. Dicha atracción electrostática no solo se ha observado en micelas inversas catiónicas, los resultados han mostrado que inclusive en sistemas no iónicos los aniones polarizables interactúan con la interfaz mediante fuerzas de dispersión.^{462, 463} Un ejemplo de este comportamiento fue observado por *Hänger y colaboradores*,⁴⁶⁴ en la reacción entre bromuro de 4-terbutil bencilo y yoduro de potasio para producir yoduro de 4-terbutil bencilo en micelas inversas formadas por el surfactante no iónico penta(etilenglicol) monodecil éter (C₁₂E₅) en un rango de temperatura de 23 a 29°C. Empleando ¹²⁵I-RMN, los autores encontraron que el ion yoduro interactúa más fuertemente con la interfaz a temperaturas bajas, lo cual explicaría la relación inversa de la reactividad con la temperatura. Otros estudios de reacciones de sustitución nucleofílica en micelas,⁴⁶⁵ como la formación de 1-fenoxioctano desde 1-bromooctano y fenóxido de sodio, no mostraron acumulación del nucleófilo en la interfaz en los resultados cinéticos, lo que coincide con el hecho que solo en iones polarizables se observa el efecto de la acumulación de iones en la interfaz.

Para explicar la diferencia de velocidad de una reacción química cuando esta tiene lugar en solución acuosa y en micelas inversas se han considerado diferentes características propias del centro polar de las micelas inversas. Así como la presencia de una elevada fuerza iónica en el medio cuando el surfactante tiene carácter iónico, la cantidad de agua presente en el centro polar de la micela, la concentración efectiva de los reactivos, la polaridad del microambiente acuoso, etc. Un ejemplo de esto se encuentra en el estudio de la hidrólisis básica del cristal violeta (CV⁺) en micelas inversas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en n-hexano realizado por *Valiente y colaboradores*.⁴⁶⁶ La reacción transcurre con una constante de velocidad de segundo

orden de $0,38 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, mayor que la obtenida en solución acuosa ($0,20 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$). Según los autores, este incremento de la constante de velocidad podría atribuirse a una disminución de la constante dieléctrica del agua contenida en el centro polar debido a la presencia de la doble capa. La constante de velocidad de pseudo-primer orden no varía al cambiar el solvente orgánico, de lo cual los autores concluyen que la reacción se desarrolla principalmente, en el centro polar de la micela cuyas características no se ven significativamente alteradas al variar la naturaleza de dicha fase.

Muñoz y colaboradores,⁴⁶⁷ estudiaron la cinética de oxidación del anión ioduro(I^-) con el anión peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en micelas inversas de AOT. En dicho estudio los autores reportaron que la velocidad de la reacción era mayor en micelas que en agua pura, y lo explicaron teniendo en cuenta que el paso de acercamiento de los reactivos se favorecía en el centro polar de la micela debido a la presencia de una alta concentración iónica. El hecho de que la velocidad de la reacción disminuya al aumentar el parámetro W_0 para todas las concentraciones de AOT evaluadas, también se explicó teniendo en cuenta que la concentración iónica en el centro polar de la micela aumenta cuando disminuye W_0 .

Izquierdo y colaboradores,¹⁸ investigaron la influencia de la naturaleza del surfactante sobre la velocidad de las reacciones $\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{CV}^+ + \text{OH}^-$ en diferentes sistemas, los autores concluyeron que cuando la carga del contraión del surfactante es igual a la de los participantes en la reacción, la velocidad del proceso se ve retardada en varios órdenes de magnitud, debido a la estabilización de los mismos a causa de sus interacciones con las cabezas iónicas del surfactante.

Recientemente García-Río y colaboradores,⁴⁵⁴ han estudiado una serie de reacciones de transferencia del grupo nitroso del N-metil-N-nitroso-p-toluensulfamida a distintas aminas secundarias (piperazina, N-metilbencilamina, piperidina, dimetilamina) en micelas de agua/AOT/isooctano. En todos los casos, los autores encontraron que los procesos químicos tienen lugar en la interfaz micelar. Las constantes de velocidad calculadas haciendo uso del modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico son del orden de 20-50 veces menores en micelas inversas que en agua, lo cual, según los autores se debe a que la polaridad del medio en el sistema micelar es más baja que la del agua pura.

Con respecto al efecto que tiene el tipo de surfactante diversos estudios de la reacción de sustitución nucleofílica aromática (S_NAr) entre derivados haloaromáticos y nucleófilos aniónicos en micelas inversas, han mostrado que dicha reacción es más rápida en micelas inversas catiónicas que en micelas aniónicas o en agua.^{45, 468-470} Se ha propuesto que el efecto catalítico observado en sistemas catiónicos puede explicarse considerando que la carga positiva sobre la cabeza polar del surfactante es capaz de estabilizar el complejo intermediario zwitterionico. Además de que la concentración efectiva de nucleófilos aniónicas en la interfaz catiónica es mucho mayor que en la interfaz aniónica.

Correa y colaboradores,⁴⁷¹ investigaron la reacción de S_NAr de 1-fluoro-2,4-dinitrobenceno con aminas alifáticas en n-hexano y en micelas de agua/AOT/n-hexano. Los resultados mostraron que la velocidad de la reacción química se incrementa cuando aumenta la concentración de AOT, es decir, se observa catálisis micelar. Además, mostraron que la velocidad depende del contenido acuoso presente en el sistema (W_0). Si el $W_0 > 10$, la velocidad de reacción disminuye debido a que las aminas pierden su poder nucleofílico al estar solvatadas por un solvente dador de puente de hidrogeno como el agua. La cuantificación de los resultados cinéticos considerando las constantes de partición de los reactivos entre las pseudofase micelar y orgánica, mostraron que la velocidad de reacción aumenta al menos dos órdenes de magnitud en el medio micelar. En este sentido, el efecto de la micela se explicó considerando la mayor polaridad en la interfaz y el efecto que tiene AOT en la estabilización del intermediario zwitterionico (característico de estas reacciones) en la interfaz asistiendo la salida de H^+ en el intermediario. A $W_0 > 10$ las velocidades de reacción disminuyen debido a la dilución de los reactivos en el centro polar de la micela y a la disminución de la nucleofilicidad de la amina por hidratación. Los mismos autores estudiaron, además el efecto que tienen las micelas inversas aniónicas y catiónicas de agua/AOT/benceno y agua/BHDC/benceno sobre la reacción de S_NAr entre 1-fluoruro-2-3-dinitrobenceno y piperidina (PIP),⁴⁷² y encontraron que en micelas inversas de AOT a $W_0 = 0$ no existe efecto catalítico debido a que la reacción se desarrolla principalmente en la pseudofase orgánica, en dicho sistema la distribución de los reactivos a través de la interfaz es insignificante e indetectable cinéticamente. A $W_0 = 10$ observaron un leve incremento de la velocidad de reacción al aumentar la concentración de AOT a bajas

concentraciones de PIP y explicaron este comportamiento en base al aumento en la micropolaridad del medio, no obstante a altas concentraciones de PIP, la catálisis básica en la pseudofase orgánica predomina sobre la reacción en la interfaz. En micelas de BHDC los autores encontraron que al aumentar la concentración de BHDC, la reacción en micelas es más rápida, al menos 3 órdenes de magnitud en comparación con benceno puro sugiriendo que la reacción ocurre en la interfaz micelar. Los autores reportaron un cambio en el mecanismo de la reacción S_NAr . La reacción, que es totalmente catalizada por base en benceno, en las micelas inversas no lo es, y por lo tanto, la velocidad de reacción depende de la formación de un intermediario zwitterionico producto de la mayor polaridad de la interfaz micelar en comparación con la del solvente puro.

Posteriormente,⁴⁷³ esta misma reacción se estudió en micelas inversas no acuosas de EG/AOT/n-heptano y DMF/AOT/n-heptano, basando su investigación en el papel que tiene el microentorno donador de puente de hidrogeno sobre el proceso. Los resultados mostraron que la reacción en micelas de EG/AOT/n-heptano es similar a la observada en micelas de agua/AOT/n-heptano, mientras que en micelas de DMF/AOT/n-heptano la velocidad de reacción se incrementa aproximadamente 200 veces. Estos resultados mostraron que la interacción de puente de hidrogeno entre PIP y solventes donadores de puente de hidrogeno como EG o agua reducen la nucleofilicidad de la amina, mientras que solventes como DMF debido a que carece de capacidad donadora de puente de hidrogeno no afecta la nucleofilicidad de la amina.

Reacciones de sustitución nucleofílica en líquidos iónicos:

Respecto a las reacciones de sustitución nucleofílica en líquidos iónicos, varios autores han reportado estudios cinéticos cuantitativos y mecanísticos,²⁷⁶ en los cuales se ha evaluado la reacción de sustitución del electrófilo neutro metil-p-nitrobencenosulfonato en líquidos iónicos y solventes moleculares, empleando nucleófilos aniónicos como cloruro, bromuro y yoduro,⁴⁷⁴⁻⁴⁷⁷ y nucleófilos neutros como mono-, di- y tributilamina.⁴⁷⁸ Otros autores han evaluado la sustitución en complejos metálicos como $([Pt(terpiridina)Cl]^+)^{479, 480}$ y $([Pt(di(2-icoly)amina)Cl]^+)^{478}$ en líquidos iónicos y solventes moleculares empleando como nucleófilo el anión SCN^- .

Ahora bien, *Hallett y colaboradores*,⁴⁴⁶ han sido pioneros en el estudio de la reacción de sustitución nucleofílica del sustrato cargado (S^+) que se muestra en la

Figura 46 en solventes moleculares y líquidos iónicos, utilizando como nucleófilo de sales del tipo $[Q][Cl]$ (Q = amonio cuaternario o cationes imidazolio). Los resultados mostraron que la reacción es más lenta en líquidos iónicos que en solventes moleculares, pero también mostró un cambio en el mecanismo de reacción en líquidos iónicos respecto a los solventes moleculares.⁴⁴⁶ En solventes moleculares tales como tetrahidrofurano (THF), acetona, 1-butanol, carbonato de propileno, diclorometano, acetonitrilo o dimetilsulfóxido (DMSO) las reacciones se desarrollan a través de un mecanismo en el que primero se forma el par iónico $[S][Cl]$ y luego este pasa a reaccionar con otro par iónico $[Q][Cl]$ para producir los productos, mientras que en líquidos iónicos tales como $[bmim]X$, $[bmpyr]X$, $[bmmim][N(Tf)_2]$ (donde $X = N(Tf)_2^-$ o TfO^-) no se encontraron pruebas cinéticamente significativas de la formación de pares iónicos. Aunque la reacción fue la esperada.⁴⁴⁶

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales generales:

- El surfactante 1,4-bis (2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) (Sigma > 99% pureza) fue utilizado tal cual se lo recibió y el bencil-dimetil-n-hexadecilamonio (BHDC) (Sigma > 99% pureza) fue recrystalizado dos veces usando acetato de etilo.⁸⁶ Ambos surfactantes se guardaron bajo vacío con el propósito de minimizar la absorción de agua. La ausencia de impurezas se confirmó a través de las bandas de absorción de la betaina QB.¹⁵⁷
- Todos los solventes utilizados (benceno, clorobenceno, tolueno, metanol, etanol diclorometano, dicloroetano, acetonitrilo, acetato de etilo, éter etílico y agua) fueron de calidad HPLC (Sintorgan).

Equipamiento utilizado:

- Los espectros UV-VIS se realizaron con un espectrofotómetro Shimadzu 2401 de doble haz con un soporte termostatzado para la muestra. El paso óptico que se utilizó en los experimentos de absorción fue de 1 cm. Todos los puntos experimentales se midieron por triplicado. Los experimentos se realizaron a una temperatura de $25,0 \pm 0,5$ °C.
- Los espectros de emisión en estado estacionario se determinaron utilizando un equipo Spex Fluoromax. Los espectros de emisión fueron corregidos utilizando el factor de corrección que posee el mismo equipo. El paso óptico utilizado fue de 1 cm.
- Las medidas de dispersión dinámica de luz se realizaron en un equipo Malvern Instruments 4700 con un goniómetro y un correlador 7132 que utiliza un láser de ión-argón que opera a una longitud de onda de 488 nm. Las soluciones micelares a estudiar fueron filtradas tres veces antes de ser depositadas en una celda de fluorescencia, todas las medidas fueron realizadas a un ángulo de detección de 90°, a una temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C y ajustando las variables como el índice de refracción y la viscosidad de acuerdo al solvente orgánico no-polar utilizado. El algoritmo utilizado para analizar los

valores obtenidos fue CONTIN, y los resultados reportados corresponden al promedio de 30 medidas por solución micelar.

– Los espectros FT-IR se realizaron empleando un espectrofotómetro Nicolet IMPACT 400 FT-IR, y una celda de Wilmand Glass (Buena, NJ) modelo Irtran-2 (0,5mm de paso óptico) de ZnS. La absorbancia de los espectros obtenidos es la resultante de la coadición de 200 espectros con una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ utilizando como blanco clorobenceno.

Los estudios realizados en este trabajo de tesis están divididos en tres capítulos. Teniendo en cuenta que en cada uno de ellos se emplean reactivos y metodologías específicas, la sección de materiales y métodos también se han dividido de la misma manera.

II.1.1. Capítulo I

Materiales:

- Cloruro de sodio (NaCl) (Fluka > 99% pureza).
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) (Fluka > 99% pureza).
- Perclorato de cobre hexahidratado ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich > 98%).
- Acetil acetona (acacH) (Sigma-Aldrich > 99%).
- N, N, N', N'- tetrametiletilendiamina (tmen) (Sigma-Aldrich > 99%).
- Tetrafenilborato de sodio ($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$) (Sigma-Aldrich > 99,5%).

Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$:

El complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$ se sintetizó, adaptando el procedimiento previamente reportado.^{316, 481} La síntesis de este complejo se realiza en dos pasos: 1) la formación del complejo tetracoordinado $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{ClO}_4]$ (Figura 48) y 2) el posterior intercambio del anión ClO_4^- por $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4^-$ (Figura 49).

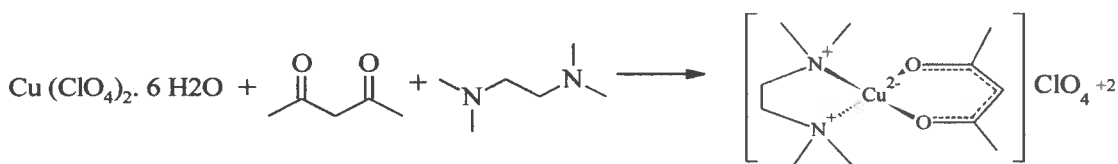


Figura 48. Síntesis del complejo tetracoordinado $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{ClO}_4]$.

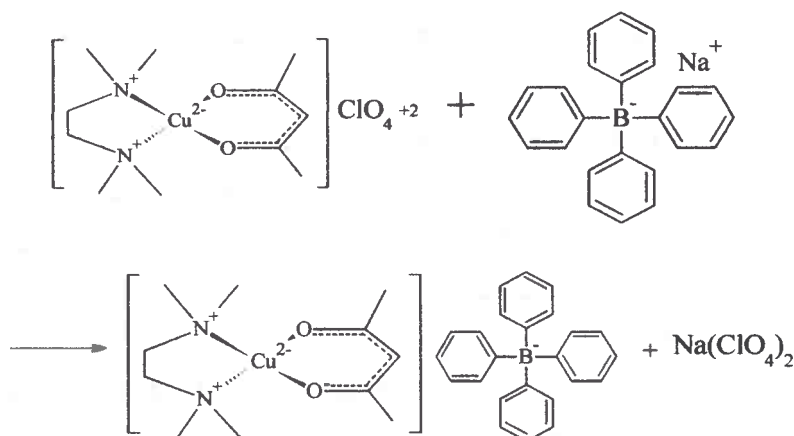


Figura 49. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$.

Para el primer paso se prepararon dos soluciones A y B. En la solución A se utilizaron 0,01 moles (3,79 g) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 7 mL de una mezcla de agua/etanol en proporción 1:1; y para la solución B se mezclaron 0,01 moles (1 mL) de acacH y 0,01 moles (1,5 mL) de tmen disueltos en 10 mL de agua/etanol 1:1. Se mezclaron las soluciones A y B, adicionando inicialmente la solución B a la solución A lentamente y manteniendo agitación constante. A la solución resultante se le adicionó 0,54 g de Na_2CO_3 y se concentró usando un baño de agua y agitación. Posteriormente los cristales formados se filtraron sobre un baño de hielo y se recrystalizaron dos veces en agua, para obtener finalmente cristales de color violeta oscuro.

Para el segundo paso, los cristales obtenidos en el paso anterior 0,01 moles (3,78 g) fueron disueltos en 45 mL de agua a 60°C . A esta solución se le adicionó una mezcla de 0,013 moles (4,5 g) de $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ en 19 mL de agua y se agitó a temperatura ambiente por 24 horas hasta la formación de cristales color violáceo correspondientes a $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$. El sólido obtenido se lavó repetidas veces usando 35 mL de agua a 35°C para cada lavado y se secó bajo vacío por 3 días. La formación del complejo se corroboró por UV-VIS.

Preparación de soluciones micelares:

Las soluciones de BHDC y AOT, se prepararon por pesada y dilución. Con el fin de obtener soluciones ópticamente transparentes, las mismas fueron agitadas en un baño de sonicación. Para introducir la molécula prueba $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$, se preparó una

solución patrón en metanol 0,01 M. Luego se transfirió a un matraz la cantidad necesaria de dicha solución para obtener una concentración total de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ igual a 1×10^{-3} M en el sistema, el metanol fue evaporado burbujeando N_2 seco, y al residuo obtenido se agregó una solución de surfactante/benceno a la concentración de trabajo. La adición de agua al sistema se realizó usando una microjeringa calibrada. El contenido de agua presente en el sistema se expresó como la relación molar entre agua y surfactante ($W_0 = [\text{agua}]/[\text{surfactante}]$). Cabe mencionar que el valor más bajo de W_0 ($W_0 = 0$) corresponde al sistema sin adición de agua.

II.1.2. Capítulo II

Materiales:

- 1-Clorobutano (Sigma-Aldrich > 99,5%).
- 1-Metilimidazol (Sigma-Aldrich > 98%).
- Trifluorometanosulfonato de litio ($\text{Li}[\text{TfO}]$) (Sigma-Aldrich > 99%).
- 1-Butilimidazol (Sigma-Aldrich > 98%).
- Trifluoroacetato de metilo (Sigma-Aldrich > 99%).
- Cloruro de tris(bipiridilo) rutenio (+2) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) (Sigma-Aldrich > 99%).
- Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (metil viológeno) (Sigma-Aldrich > 99%).

Para la caracterización de los nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos se emplearon dos moléculas pruebas. 1) El complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$ que se sintetizó tal y como se describió anteriormente y 2) La hemicianina HC que fue sintetizada previamente en el grupo de investigación a través de modificaciones del procedimiento descrito en las referencias^{94, 343}.

Como solvente polar sustituto del agua en los nuevos sistemas micelares, se utilizaron los líquidos iónicos: trifluorometilsulfonato de 1-butyl-3-metilimidazolio ($[\text{bmim}][\text{TfO}]$) y trifluoroacetato de 1-butyl-3-metilimidazolio ($[\text{bmim}][\text{TfAc}]$), sus estructuras químicas se muestran en la Figura 50. Ambos líquidos iónicos fueron sintetizados en el laboratorio. A continuación se describe la metodología empleada para la síntesis en cada caso.

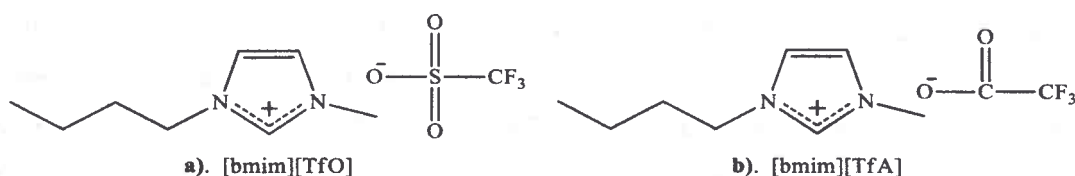


Figura 50. Estructura de a) trifluorometilsulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio y b) trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio.

Síntesis de líquidos iónicos:

– **Síntesis del líquido iónico [bmim][TfO]:** La síntesis se realizó en dos pasos: 1) la formación de la sal precursora cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]Cl) empleando una reacción de cuaternización (Figura 51), y 2) formación del producto final mediante un intercambio iónico (reacción de metátesis Figura 53). Todo el proceso se realizó bajo atmósfera inerte de N₂.

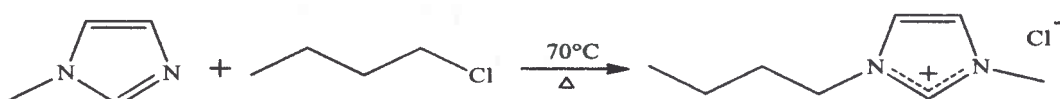


Figura 51. Síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]Cl). Reacción de cuaternización.

Para el primer paso, la reacción de cuaternización, se emplearon 0.39 moles (40 mL) de 1-clorobutano adicionados en pequeñas porciones y con agitación constante a 0.31 moles (25 mL) de 1-metilimidazol (reactivo limitante). La reacción se llevó a cabo en un sistema de reflujo con un baño de aceite a 70°C por 4 días, posteriormente el [bmim]Cl obtenido se cristalizó a -18°C por 3 días y se recrystalizó repetidas veces usando 15 mL de una mezcla acetonitrilo/acetato de etilo (1:4) hasta obtener una sal blanca y brillante. Considerando que el líquido iónico [bmim]Cl es un sólido a temperatura ambiente altamente higroscópico, el proceso de recrystalización y de filtración de impurezas se realizó bajo atmósfera inerte utilizando el montaje que se esquematiza en la Figura 52, donde por medio de una cánula de filtro y presión de nitrógeno se eliminó luego de cada re-crystalización la mezcla de solventes que contiene las impurezas.

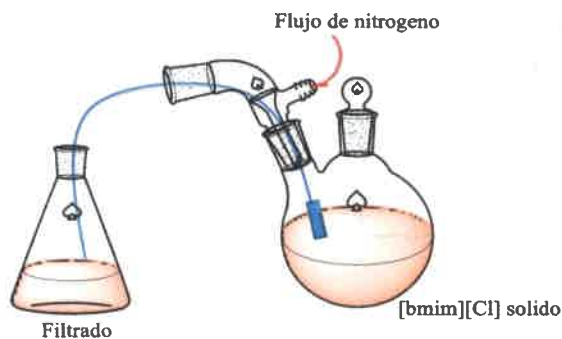


Figura 52. Representación del procedimiento de filtración usando cánula.

Para el segundo paso (reacción de metátesis) se mezclaron 0.093 moles (15.9 g) de [bmim]Cl (recristalizado) y 0.104 moles (16.5 g) de Li[TfO] en 120 mL de diclorometano. La reacción se realizó a temperatura ambiente y agitación constante por 24 horas en atmósfera inerte (N_2).

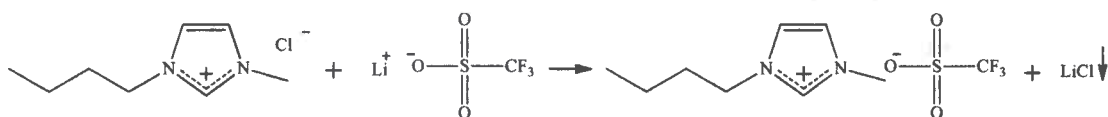


Figura 53. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][TfO]). Reacción de metátesis.

Una vez finalizada la reacción, la solución resultante se filtró utilizando la cánula de filtro para separar el residuo de cloruro de litio ($LiCl$) sólido. Para eliminar el $LiCl$ soluble en el líquido iónico, el líquido iónico [bmim][TfO] se disolvió en 200 mL de diclorometano y se lavó repetidas veces usando 2 mL de agua hasta obtener una fase acuosa libre de cloruros (prueba negativa para nitrato de plata); cabe decir, que debido a que [bmim][TfO] presenta cierta solubilidad en agua, es importante realizar este procedimiento utilizando pequeñas porciones de dicho solvente. A continuación de este proceso el líquido iónico [bmim][TfO] disuelto en diclorometano se trató con carbón activado y se pasó a través de una columna de alúmina neutra, finalmente se eliminó el diclorometano por evaporación y el producto se secó a vacío durante 7 días previos a su caracterización y utilización. La caracterización del producto final se realizó usando FT-IR y H^1 RMN (ver Figuras 1 y 2 en el APÉNDICE).

– **Síntesis del líquido iónico [bmim][TfAc]:** La síntesis se realizó bajo atmósfera inerte de N_2 siguiendo el método de síntesis de combinación directa que se muestra en la Figura 54.

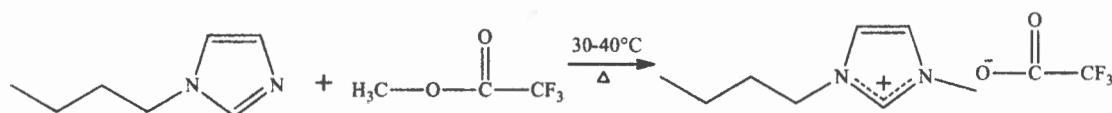


Figura 54. Reacción de síntesis del trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][TfAc]).

En la reacción de combinación directa para formar el líquido iónico [bmim][TfAc] se emplearon los reactivos 1-butimidazol y trifluoroacetato de metilo en una proporción 1:1,1. A 0.19 moles (25 mL) de trifluoroacetato de metilo se le adicionaron 0.17 moles (23 mL) 1-butimidazol (reactivo limitante) en pequeñas porciones y con agitación constante; la reacción se desarrolló en un sistema de reflujo con un baño de aceite a 30-40°C por 5 días. Luego de este proceso se obtuvo el líquido iónico [bmim][TfAc] ligeramente coloreado, el cual disuelto en diclorometano se trató varias veces con carbón activado y se pasó a través de una columna de alúmina neutra para eliminar los residuos de impurezas, finalmente se eliminó el diclorometano por evaporación y el producto se secó a vacío durante 7 días previos a su caracterización y utilización. La caracterización del producto final se realizó usando FT-IR y H^1 RMN (ver Figuras 3 y 4 en el APÉNDICE).

Preparación de soluciones micelares:

Las soluciones de AOT y de BHDC en clorobenceno, fueron preparadas por pesada y dilución. Con el fin de obtener soluciones ópticamente transparentes, las mismas fueron agitadas en un baño de sonicación. La adición de líquido iónico [bmim][TfO] o [bmim][TfAc] al sistema micelar se realizó utilizando una microjeringa calibrada. El contenido de líquido iónico presente en el sistema fue expresado como la relación molar entre el líquido iónico y el surfactante ($W_s = [\text{líquido iónico}]/[\text{surfactante}]$). El valor más bajo de W_s ($W_s = 0$) corresponde a un sistema sin la adición de líquido iónico. Para introducir las moléculas prueba al sistema, se preparó bien sea para cada caso una solución patrón de $[Cu(acac)(tmen)]^+$ o de HC en metanol 0,01 M. La cantidad apropiada de dicha solución para obtener una concentración total

igual a 1×10^{-3} M para $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ e igual a 3×10^{-6} M para HC en los sistemas a evaluar, se transfirió a un matraz donde posteriormente el metanol fue evaporado burbujeando N_2 seco. El residuo obtenido se disolvió empleando la solución patrón de clorobenceno/surfactante (0,2 M) a W_s determinado preparada anteriormente, posteriormente a una celda conteniendo 2 ml de una solución de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ (1×10^{-3} M) o HC (3×10^{-6} M) en clorobenceno, se le adicionó la cantidad necesaria de la solución patrón de clorobenceno/surfactante para obtener concentración total de surfactante a evaluar en el sistema. Empleando este método es posible variar la concentración de surfactante manteniendo constante la concentración de molécula prueba y W_s en el sistema.

Por otro lado, en el caso donde se evaluó la variación del contenido de líquido iónico (W_s) manteniendo constante la concentración de surfactante y de molécula prueba, simplemente se prepararon soluciones patrón de clorobenceno/surfactante a la concentración de trabajo y conteniendo la concentración exacta de molécula, empleando la metodología anteriormente descrita. Posteriormente a una celda conteniendo 2 ml de dicha solución, se le adicionó empleando una jeringa calibrada, la cantidad de líquido iónico necesaria para obtener el W_s a evaluar.

Preparación de soluciones micelares para la determinación del número de agregación:

Para la determinación de los números de agregación (N_{ag}) del surfactante (AOT y BHDC) en cada sistema evaluado, se empleó el método de inhibición de fluorescencia,^{76, 482} para ello se empleó como molécula fluorescente cloruro de tris(bipiridilo) rutenio (+2) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$), y como molécula inhibidora de la fluorescencia (*Quencher*) el dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (metil viológeno), sus estructuras se muestran en las Figuras 55 y 56 respectivamente.

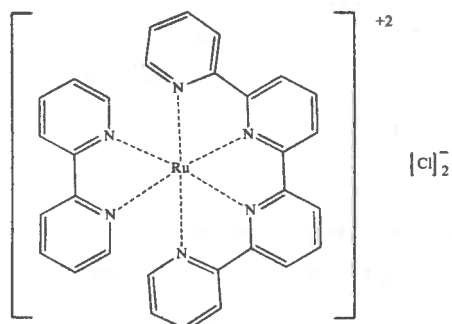


Figura 55. Estructura de cloruro de tris(bipiridinio) rutenio (+2) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$).

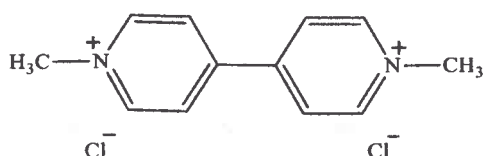


Figura 56. Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (metil viológeno).

En este caso para introducir la molécula inhibidora en el sistema, se preparó una solución patrón de metil viológeno en metanol 0,01 M. La cantidad apropiada de dicha solución para obtener una concentración igual a 3×10^{-3} M en la nueva solución patrón se transfirió a un matraz, donde posteriormente el metanol fue evaporado burbujeando N_2 seco. El residuo obtenido se disolvió empleando una solución de clorobenceno/surfactante 0,05 M a $W_s = 1$. Posteriormente a una celda conteniendo 2 mL de una solución de la molécula fluorescente ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) 1×10^{-3} M en solución de clorobenceno/surfactante 0,05 M a $W_s = 1$, se le adicionó la cantidad necesaria de la solución que contiene la molécula metil viológeno (3×10^{-3} M) para obtener concentración total de *Quencher* a evaluar en el sistema.

II.1.3. Capítulo III

Hidrolisis enzimática.

Materiales:

- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) (Fluka > 99% pureza).
- Bicarbonato de sodio (NaHCO_3) (Fluka > 99% pureza).
- 1-Naftil fosfato de sodio (1-NP) (Sigma-Aldrich > 98% pureza)

- Fosfatasa alcalina (AP) proveniente de mucosa intestinal bovina (polvo liofilizado 160 kDa) (Sigma –Aldrich)

Para el desarrollo de las reacciones de hidrólisis enzimática se empleó el sustrato hidrofílico 1-naftil fosfato de sodio (1-NP) y la enzima fosfatasa alcalina (AP), la reacción se muestra en la Figura 43. Cabe decir que en todos los ensayos que utilizan agua, se empleó en su lugar una solución amortiguadora de carbonato/bicarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$) 0,01 M a $\text{pH} = 10$.

Preparación de soluciones:

- Medios homogéneos: Para los ensayos enzimáticos en medio homogéneo se prepararon soluciones patrón de 1-NP (2×10^{-3} M) y AP (6×10^{-6} M) bien sea el caso en agua (solución amortiguadora de carbonato/bicarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$) 0,01 M a $\text{pH} = 10$) o en una mezcla de [bmim][TfO]:agua 50% v/v. Posteriormente se transfirió la cantidad apropiada de la solución de AP para obtener una concentración igual a 1×10^{-8} M en el medio de reacción. La hidrólisis enzimática se llevó a cabo en una celda termostatazada donde las soluciones se dejaron estabilizar durante 5 minutos previos a la reacción, para iniciar la misma se adicionó a la celda termostatazada el volumen necesario para obtener la concentración total de 1-NP deseada en el sistema. El volumen total de reacción empleado en todos los ensayos fue igual a 3 mL.
- Medios micelares: Las soluciones de micelas inversas de AOT y de BHDC, se prepararon por pesada y dilución. La adición del solvente polar se realizó usando una microjeringa calibrada, su contenido en el sistema micelar en el caso de agua (solución amortiguadora) se expresó como la relación molar entre el solvente polar y el surfactante ($W_0 = [\text{agua}]/[\text{surfactante}]$). Para el caso de las mezclas de líquido iónico:agua dicha expresión se modificó de la siguiente forma: $W_T = ([\text{liquido iónico}] + [\text{agua}])/[\text{surfactante}]$. El valor del parámetro W se seleccionó teniendo en cuenta la máxima cantidad de la mezcla [bmim][TfO]-agua 50 % v/v que soporta el sistema de AOT y de BHDC a 0,1 M. Las concentraciones en todas las mezclas, tanto en medio homogéneo como micelar, se expresaron en % v/v. De esta manera si, por ejemplo, se tiene la mezcla de [bmim][TfO]:agua (50% v/v) y se desea llegar a un $W_T = 3$, el

$W_{[\text{bmim}][\text{TfO}]}$ se calculó como $W_{[\text{bmim}][\text{TfO}]} = (3 \times 50)/100 = 1,5$ y el de $W_{\text{agua}} = (3 \times 50)/100 = 1,5$.

Para los ensayos enzimáticos en medio micelar, se debe tener en cuenta que debido a que el sustrato y la enzima son hidrofílicos estos solo se pueden incorporar en el sistema micelar mediante la adición de solvente polar. Para ello se utilizaron las mismas soluciones patrón de 1-NP y de AP empleadas en medio homogéneo. En este caso, a la solución micelar en una celda termostatazada se le adicionó el volumen de la solución de AP necesario para obtener una concentración total igual a 1×10^{-8} M, posteriormente los valores de W_0 o W_T se alcanzaron mediante la adición bien sea de buffer o de mezcla, considerando en cada caso el volumen posterior que se necesita adicionar para introducir en el sistema micelar la concentración deseada de 1-NP, mediante la cual se inicia la reacción. Así como en medio homogéneo también en medio micelar el volumen total de reacción fue 3 ml y todas las soluciones se dejaron estabilizar durante 5 minutos.

Metodología:

En todos los medios de reacción, la hidrólisis enzimática se estudió siguiendo espectroscópicamente la aparición en el tiempo del producto 1-naftol o 1-naftolato según el medio de reacción a una longitud de onda de 327 nm o de 336 nm respectivamente, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (HP/Agilent 8453) con una celda termostatazada a $37 \pm 0,2$ °C. Para la determinación de los parámetros cinéticos de la hidrólisis enzimática de 1-NP en medio homogéneo y medio micelar, se empleó en todos los casos una concentración total de AP igual 1×10^{-8} M, y se evaluó el efecto de la concentración del sustrato 1-NP variando su concentración total desde 2×10^{-6} hasta 1×10^{-5} M.

Sustitución nucleofílica

Materiales:

- 4-Nitroanisol (Sigma-Aldrich > 97%).
- Dimetil sulfato (Sigma-Aldrich > 99%).
- Trifluorometanosulfonato de litio (Li[TfO]) (Sigma-Aldrich > 99%).
- Cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio ([bmim]Cl) (IoliTec, > 99% pureza)

Tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metil imidazolio ([bmim][BF₄]) (IoliTec, > 99% pureza)

Para el desarrollo de las reacciones de sustitución nucleofílica alifática (S_N2) se emplearon los líquidos iónicos; 1) cloruro de 1-butyl-3-metil imidazolio ([bmim]Cl) y 2) tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metil imidazolio([bmim][BF₄]), sus estructuras se muestran en la Figura 57. El líquido iónico [bmim]Cl se utilizó sin purificaciones adicionales, mientras que [bmim][BF₄] debido a su coloración se disolvió en diclorometano y se trató varias veces con carbón activado, posteriormente se pasó a través de una columna de alúmina neutra para eliminar los residuos de impurezas y finalmente se eliminó el diclorometano por evaporación, el producto se secó a vacío durante 2 días previos a su utilización.

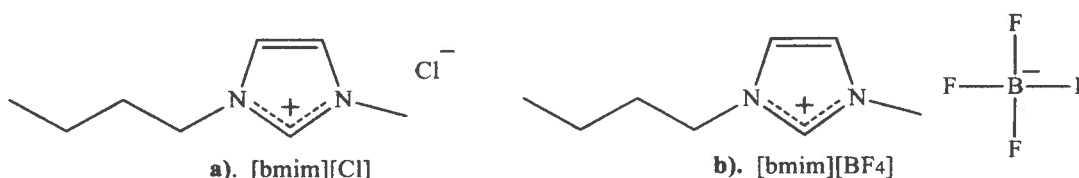


Figura 57. Estructura de a) cloruro de 1-butyl-3-metil imidazolio y b) tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metil imidazolio.

El sustrato empleado en la reacción de S_N2 (Figura 46) trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio (S⁺) se sintetizó en el laboratorio, su estructura se muestra en la Figura 58. Para solucionar problemas de solubilidad se escogió como contraión el anión trifluorometanosulfonato (TfO⁻) considerando que estudios previos en diferentes solventes moleculares y líquidos iónicos,^{446, 483} han demostrado que este contraión no tiene efecto sobre las constantes de velocidad de reacción. A continuación se describe el procedimiento empleado para su síntesis.

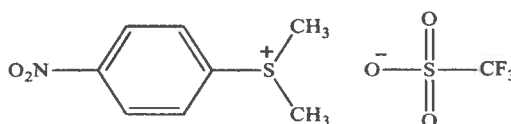


Figura 58. Estructura del trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio (S⁺).

Síntesis del trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio.

La síntesis se realizó en dos pasos adaptando el procedimiento previamente reportado;⁴⁸⁴ 1) formación de sal precursora metilsulfato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio (Figura 59) y 2) formación del producto final (trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio) mediante un intercambio iónico empleando Li[TfO] (Figura 60).

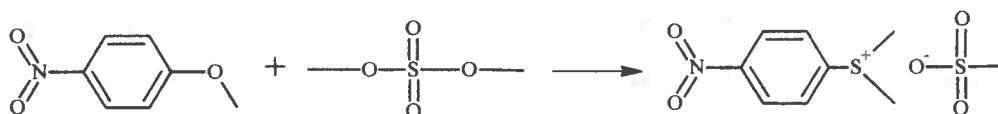


Figura 59. Síntesis del metilsulfato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio.

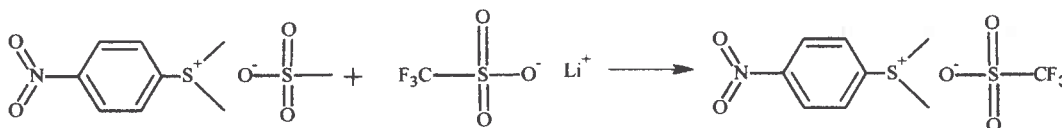


Figura 60. Síntesis del trifluorometanosulfonato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio.

En el primer paso se adicionaron a 0,03 moles (5 g) de 4-nitroanisol y 0,06 moles 5,3 mL de dimetilsulfato gota a gota a temperatura ambiente, posteriormente la mezcla se agitó por 3 horas a 95 °C hasta obtener un sólido amarillo verdoso, este precipitado se recrystalizó varias veces empleando etanol hasta obtener un sólido amarillo claro correspondiente a la sal precursora (metilsulfato de dimetil-4-nitrofenil sulfonio). En el segundo paso, para el intercambio iónico se mezclaron 0,016 moles (4,9 g) de la sal precursora más 0,016 moles (2,59 g) de Li[TfO] disueltos en agua, empleando agitación constante durante 3 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la solución acuosa se concentró y se le realizaron repetidas extracciones con acetato de etilo. La fase orgánica resultante se llevó a evaporación hasta obtener un sólido de color amarillo el cual posteriormente se recrystalizó empleando éter etílico para obtener el producto final que corresponde a un producto sólido de color amarillo claro. La caracterización del producto final se realizó usando H^1 -RMN (ver Figura 5 en el APÉNDICE).

Preparación de soluciones:

– Medios homogéneos:

Líquido iónico [bmim]BF₄ puro: Para el estudio de la reacción S_N2 (Figura 46) en [bmim][BF₄] puro se empleó como fuente de iones cloruro (nucleófilos) el líquido iónico [bmim]Cl, para ello se empleó una solución patrón de [bmim]Cl en [bmim][BF₄] (0,4 M) preparada por pesada y dilución bajo condiciones anaeróbicas. Luego a una celda termostatzada se transfirió la cantidad necesaria de dicha solución para obtener la concentración deseada de nucleófilo en el medio de reacción, posteriormente se adicionó [bmim][BF₄] puro hasta completar un volumen total igual a 2,5 ml, esta solución se termostatzó por 5 minutos a 35 °C antes de empezar la reacción. La reacción se inició adicionando mediante una jeringa calibrada 30 µL de una solución concentrada ($4,2 \times 10^{-3}$ M) de S⁺ disuelto en [bmim][BF₄].

Tolueno puro: Teniendo en cuenta que el líquido iónico [bmim]Cl empleado anteriormente como fuente del iones cloruro es insoluble en tolueno, en este caso en lugar de [bmim]Cl se empleó como fuente de iones cloruro el surfactante BHDC, para ello se empleó una solución patrón de BHDC en tolueno preparada por pesada y dilución. Luego a una celda termostatzada se transfirió la cantidad necesaria de dicha solución para obtener la concentración deseada de nucleófilo en el medio de reacción, siempre teniendo en cuenta que la concentración total de BHDC en la reacción fuese menor al valor de la CMC (1×10^{-3} M) para asegurar la forma monómerica del surfactante en tolueno; posteriormente se adicionó tolueno puro hasta completar un volumen total igual a 2,5 mL, esta solución se termostatzó por 5 minutos a 35°C antes de empezar la reacción. La reacción se inició adicionando mediante una jeringa calibrada 5 µL de una solución concentrada ($2,5 \times 10^{-2}$ M) de S⁺ disuelto en etanol.

– Medios micelares: La reacción S_N2 (Figura 46) se estudió en diferentes sistemas micelares, y dependiendo de cada caso se utilizaron diferentes fuentes de iones cloruro. En micelas inversas a $W_s = 0$ se empleó como fuente de iones cloruro el surfactante BHDC, en este caso la concentración de nucleófilo se varió cambiando la concentración de BHDC ($[BHDC] > CMC$). En micelas inversas de BHDC/tolueno encapsulando [bmim][Cl] a $W_s > 0$ se empleó como fuente de iones cloruro el surfactante (BHDC) y el líquido iónico encapsulado ([bmim]Cl), en este caso la concentración de iones cloruro se varió cambiando el parámetro W_s y /o la concentración de BHDC. En micelas

inversas de BHDC/tolueno encapsulando [bmim][BF₄] a $W_s > 0$ se empleó como fuente de iones cloruro únicamente el surfactante (BHDC), en este caso la concentración de nucleófilo se varió cambiando la concentración de BHDC ($[BHDC] > CMC$).

Para el estudio cinético en cada medio de reacción, se prepararon por pesada y dilución soluciones patrón de BHDC en tolueno para el caso del sistema a $W_s = 0$, y soluciones patrón de BHDC en tolueno a un W_s determinado ($W_s = 0,3 - 1,2$) cuando en el sistema se encapsula [bmim]Cl o [bmim][BF₄]. Luego a una celda termostatzada se transfirió la cantidad necesaria de la solución para obtener en el sistema una concentración total de BHDC mayor al valor de la CMC, posteriormente se adicionó tolueno puro hasta completar un volumen total igual a 2,5 ml, esta solución se termostatzó por 5 minutos a 35°C antes de empezar la reacción. En micelas inversas de BHDC/tolueno y [bmim]Cl/BHDC/tolueno la reacción se inició adicionando mediante una jeringa calibrada 5 μ L de una solución concentrada ($2,5 \times 10^{-2}$ M) de S⁺ disuelto en etanol, mientras que en micelas de [bmim][BF₄]/BHDC/tolueno la reacción se inició adicionando mediante una jeringa calibrada 30 μ L de una solución concentrada ($4,2 \times 10^{-3}$ M) de S⁺ disuelto en [bmim][BF₄]

Metodología:

En todos los casos el desarrollo de la reacción se estudió siguiendo espectrofotométricamente la aparición en el tiempo del producto desmetilado a 345 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR (Cary 500 scan) termostatzado a $35 \pm 0,2$ °C. Todos los experimentos se desarrollaron bajo condiciones de pseudo primer orden donde la concentración del electrófilo sulfonio (5×10^{-5} M) fue mucho menor que la concentración de nucleófilo (iones cloruro).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este trabajo de tesis se han dividido en tres capítulos principales:

En el capítulo I se realizó la caracterización solvatocrómica de la molécula prueba $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en medio homogéneo utilizando correlaciones multiparamétricas de *Kamlet* y *Taft*, asimismo se evaluaron las propiedades fisicoquímicas del mismo en micelas inversas de AOT y de BHDC en ausencia y en presencia de agua. Se determinó el efecto que tiene el tipo de surfactante sobre las propiedades donoras de electrones del agua encapsulada.

En el capítulo II se evaluaron las condiciones óptimas para la formación de nuevos sistemas micelares de AOT y de BHDC encapsulando los líquidos iónicos $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$. Empleando dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopia de absorción y de fluorescencia, se determinaron parámetros importantes de estos sistemas tales como la concentración micelar crítica (*CMC*), el tamaño de las micelas (d_{app}) y el número de agregación (N_{ag}). Empleando espectroscopia infrarroja (FT-IR) se estudió el efecto que tiene el confinamiento y tipo de surfactante sobre la estructura del líquido iónico encapsulado, determinando las principales interacciones en la interfaz de cada sistema. Asimismo, se realizó la caracterización de las propiedades (micropolaridad, microviscosidad y capacidad donora de electrones) en la interfaz de estos nuevos sistemas mediante el empleo de las moléculas prueba $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ y HC, y se evaluó el efecto que tiene sobre dichas propiedades el tipo de surfactante y de líquido iónico encapsulado.

Por último, en el capítulo III mediante estudios cinéticos y mecanísticos se evaluó la reactividad y las propiedades de sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos como medios de reacción. Se estudiaron dos reacciones: 1) la hidrólisis enzimática de 1-naftil fosfato utilizando la enzima fosfatasa alcalina (AP), para evaluar el efecto de micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulando agua y mezclas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$:agua sobre la actividad catalítica de AP y 2) la reacción de sustitución nucleofílica alifática ($S_{\text{N}}2$) entre el anión cloruro (Cl^-) y el sulfonio (S^+), para evaluar el efecto de micelas inversas de BHDC encapsulando $[\text{bmim}]\text{Cl}$ y $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ sobre la nucleofilicidad del ion cloruro.

CAPÍTULO I.

III.1. CARACTERIZACIÓN DE MICELAS INVERSAS ACUOSAS UTILIZANDO EL COMPLEJO [Cu(acac)(tmen)]⁺ COMO MOLÉCULA PRUEBA.

Los resultados que se presentan en este capítulo se centran en el empleo del complejo [Cu(acac)(tmen)][B(C₆H₆)₄] (Figura 28) como molécula prueba para la caracterización fisicoquímica de micelas inversas. Sin embargo, considerando que dicha molécula nunca antes se estudió en este tipo de sistema organizado, es preciso para la correcta interpretación de los resultados en medio micelar su previa caracterización en medio homogéneo. Antes de empezar la discusión de los resultados, es importante resaltar que el contraión B(C₆H₆)₄⁻ en el complejo de cobre (+2) es un anión no coordinante, y por lo tanto su efecto sobre la geometría del complejo en un entorno determinado es despreciable.^{315, 316} En este sentido y considerando dicha característica estructural, en todos los resultados obtenidos usando este complejo como molécula prueba, solo se hará referencia al catión metálico [Cu(acac)(tmen)]⁺, el cual es ciertamente el único responsable del solvatocromismo del complejo.

III.1.1. Solvatocromismo de [Cu(acac)(tmen)]⁺ en medio homogéneo.

Se conoce que la interacción entre el complejo [Cu(acac)(tmen)]⁺ y las moléculas de solvente en medio homogéneo está dada según la Ecuación 49.



La Ecuación 49 representa la interacción de dos moléculas de solvente con el centro metálico del complejo cobre (+2), dicha interacción se conoce que estabiliza la estructura hexa-coordinada del complejo (Figura 29c). Sin embargo cabe resaltar que dicha conformación estructural solo se presenta en solventes puros, ya que su comportamiento en presencia de aniones es muy diferente tal como se mencionó en la introducción.³¹⁵ En este sentido, es importante decir que la correlación multiparamétrica que se presenta a continuación, solo es válida para la estructura hexa-coordinada del complejo [Cu(tmen)(acac)(Solv)₂]⁺ (Figura 29c).

Para determinar el solvatocromismo de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ mediante espectroscopía UV-VIS, se realizó la comparación multiparamétrica de *Kamlet y Taft* (Ecuación 17),³⁰⁷ en dicha comparación se correlacionaron los parámetros π^* (polaridad/polarizabilidad), α (capacidad aceptora de electrones) y β (capacidad donora de electrones) con los máximos de absorción del complejo en diferentes solventes puros. En la Tabla 3 se muestran los valores máximos de absorción en longitud de onda ($\lambda_{\text{máx.}}$) y en frecuencia ($\nu_{\text{máx.}}$) de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ en los diferentes solventes incluidos en la correlación, además se incluyen en dicha tabla los valores de los parámetros empíricos π^* , α y β respectivos de cada solvente.³³²

Tabla 3. Valores máximos de absorción de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ en diferentes solventes. Los valores de α , β y π^* fueron obtenidos de la referencia 332.

Solvente	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$	$\nu_{\text{máx.}}(\times 10^3 \text{cm}^{-1})$	α	β	π^*
acetona	564.5	17.71	0.08	0.43	0.71
agua	591	16.18	1.17	0.47	1.09
acetonitrilo	578.2	17.29	0.19	0.4	0.75
1,2-dicloroetano	500.5	19.98	0	0.1	0.81
diclorometano	505.6	19.77	0.13	0.1	0.82
dimetilformamida	602	16.61	0	0.69	0.88
dimetilacetamida	604.5	16.54	0	0.76	0.88
formamida	588.5	16.99	0.71	0.48	0.97
metanol	586	17.06	0.98	0.66	0.6
etanol	585	17.09	0.86	0.75	0.54
tetrahidrofurano	577	17.33	0	0.55	0.58
acetato de etilo	565.2	17.69	0	0.45	0.55
1,4-dioxan	529	18.90	0	0.37	0.55
dimetilsulfóxido	609.5	16.40	0	0.76	1
propilenedicarbonato	550.5	18.16	0	0.4	0.83
piridina	603	16.58	0	0.64	0.87
dietilformamida	612.5	16.32	0	0.79	-
2-metilpiridina	623	16.05	0	0.67	0.84
triethylamina	625	16	0	0.71	0.14
n-butilamina	664	15.06	0	0.72	0.31
piperidina	686	14.57	0	1.04	0.3
clorobenceno	480	20.83	0	0.07	0.71

La correlación estadística multiparamétrica (regresión múltiple) de los datos incluidos en la Tabla 3, se realizó utilizando el software comercial *Origin* (versión 8.0, Microcal),⁴⁸⁵ los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Coeficientes de correlación multiparamétrica.

Intercepto	α	β	π^*	r^2
$20,304 \pm 0,597$	$0,339 \pm 0,436$	$-5,864 \pm 0,564$	$0,193 \pm 0,607$	0,864

Tal como se muestra en la Tabla 4 no todos los parámetros de solvente (α , β y π^*) correlacionan con los máximos de absorción del complejo, evidentemente los coeficientes de correlación obtenidos para π^* y α presentan valores menores o del mismo orden de magnitud que el error, dichos valores no son estadísticamente significativos y por lo tanto no se incluyen en la correlación final. En la Ecuación 50 se muestra la ecuación final de *Kamlet* y *Taft* para $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$.

$$\nu = 20,46 (\pm 0,29) - 5,783(\pm 0,49)\beta \quad (r^2 = 0,91) \quad (50)$$

El hecho que este complejo sea sensible exclusivamente de la capacidad donora de electrones del solvente (parámetro β), demuestra que el mismo es una de las pocas moléculas pruebas que posee no solo alta sensibilidad sino también selectividad al parámetro β . Cabe decir que los resultados obtenidos mediante el uso de estas correlaciones multiparamétricas pueden además, expresarse en diferentes escalas,^{329, 332} como por ejemplo el número aceptor (AN) y el número donador (DN) de la escala de *Gutmann*,³¹⁵ aumentando de esta forma la versatilidad de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ como molécula prueba.

Ahora bien, el comportamiento solvatoacrómico de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ al aumentar el parámetro β del solvente puede ser explicado en función de la separación de los orbitales d del centro metálico del complejo. En medio homogéneo el complejo $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})(\text{Solv})_2]^+$ presenta una separación determinada de los orbitales d degenerados en el metal libre (ver Figura 29c), la cual se ve directamente afectada por la capacidad donora de electrones de las moléculas de solvente que actúan como ligandos. Teniendo en cuenta que los ligandos involucrados no inducen un campo simétricamente

esférico sobre el cobre, la basicidad de éstos determina la separación de los orbitales d, cuanto mayor sea β menor es la separación inducida sobre los orbitales y por tanto menor la cantidad de energía necesaria para realizar una transferencia de carga metal – ligando que se expresa en un máximo de absorción a mayor longitud de onda, tal como se observa en la Tabla 3.

III.1.2. Comportamiento de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en medio micelar.

Tal como se mencionó previamente, los resultados que se presentan a continuación muestran por primera vez el comportamiento del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas. Para el desarrollo de este estudio se utilizaron sistemas micelares estudiados en nuestro grupo y en la literatura como son las micelas inversas de agua/AOT/benceno^{86, 132, 150, 163-165, 171, 311, 471, 472} y de agua/BHDC/benceno^{92, 149, 92, 127, 150}. Se conoce que el complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$, a pesar de tener un contraión voluminoso e hidrofóbico no coordinante como $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4^-$ (ver Figura 28) es poco soluble en benceno,^{316, 486} mientras que en micelas inversas de AOT y BHDC con y sin la presencia de agua presenta alta solubilidad. Estas características permiten considerar que, inicialmente en medio micelar y a $W_0 = 0$ el catión $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ se localiza en la región polar de la interfaz micelar mientras que su contraión $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4^-$ en la parte hidrofóbica de la misma. Asimismo *Crans y colaboradores*,⁴⁸⁷ han demostrado un comportamiento similar, determinando mediante RMN la ubicación de un complejo metálico de vanadio cargado negativamente (-1) en micelas inversas de AOT, los autores encontraron que a pesar de la esperada repulsión coulombica entre la cabeza polar del surfactante aniónico y la carga negativa del centro metálico del complejo, éste penetra significativamente en la fracción hidrofóbica de la interfaz micelar.⁴⁸⁷ Por lo tanto no es ilógico pensar en el caso de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$, que el catión $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ se ubique en la interfaz micelar tanto en micelas aniónicas de AOT como catiónicas de BHDC.

A continuación se muestran los resultados del comportamiento de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/benceno y de BHDC/benceno a $W_0 = 0$ y posteriormente los resultados al adicionar agua a dichos sistemas ($W_0 \neq 0$). En todos los casos se trabajó a concentración constante de surfactante 0.15 M (AOT y BHDC) y de molécula prueba $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ 1 \times 10^{-3}$ M.

III.1.2.1. Micelas inversas de AOT y de BHDC a $W_0 = 0$.

En la Figura 61 se muestra el espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/benceno y BHDC/benceno a concentración constante de surfactante (0.15 M) y a $W_0 = 0$. Como se observa en dicha figura el máximo de absorción del complejo varía dependiendo del sistema micelar en el que se encuentra encapsulado. Para micelas inversas de AOT, el complejo absorbe a 623 nm, aproximadamente 80 nm al azul en comparación al valor observado en micelas inversas de BHDC (708 nm).

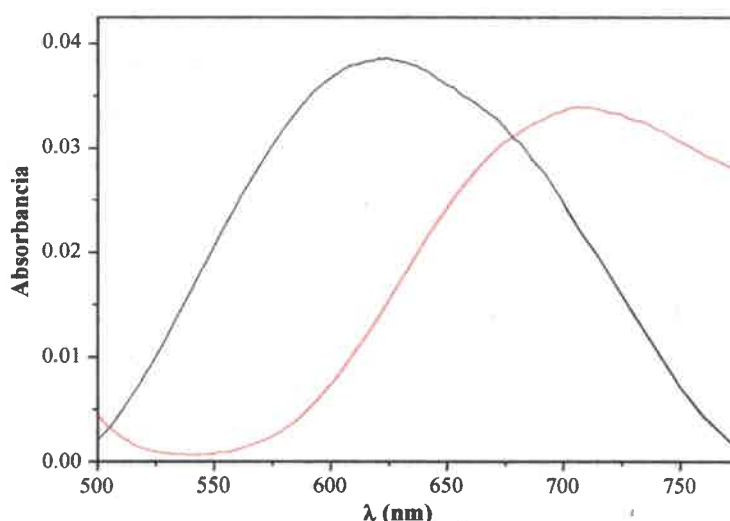


Figura 61. Espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/benceno (—) y BHDC/benceno (—) a $W_0 = 0$. $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{surfactante}] = 0.15$ M.

Las diferencias observadas entre los valores máximos de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) del complejo en micelas de AOT y de BHDC, indican que $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ estaría adoptando una estructura diferente en cada sistema micelar. En este sentido, es importante destacar nuevamente que, a diferencia del solvatocromismo presentado por el complejo en medio homogéneo, los cambios en el máximo de absorción del mismo en medio micelar o en presencia de aniones adicionados al sistema, se deben a cambios en su geometría estructural, los cuales como se explicó en la introducción dependen de la diferencia entre la capacidad donora de electrones del solvente y la capacidad donora

de electrones de las especies presentes (Figura 29). En este sentido, la diferencia entre los valores máximos de absorción del complejo en cada sistema micelar (Figura 61), puede explicarse considerando las diferentes estructuras que adopta el complejo dependiendo de las especies con que interacciona (Figura 29), es decir: En micelas inversas catiónicas de BHDC, los iones cloruro (Cl^-) contraiones del surfactante poseen la capacidad donora de electrones necesaria para actuar como ligandos y coordinar el centro metálico del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$, formando en la interfaz micelar el complejo neutro penta-coordinado ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})\text{Cl}]$) (Figura 29a) que absorbe a un máximo de 708 nm. Esta estructura presenta un máximo de absorción similar al reportado en otros estudios para este complejo en solventes de baja capacidad donora de electrones como dicloroetano y en presencia de iones Cl^- ($\lambda_{\text{max.}} = 709 \text{ nm}$).³¹⁵ Por otro lado, en micelas inversas aniónicas de AOT la cabeza polar del surfactante (anión sulfosuccinato) pese a su capacidad donora de electrones, no penetra como ligando en la esfera de coordinación del cobre (+2) debido posiblemente a impedimentos estéricos. En consecuencia el complejo situado en la interfaz micelar de AOT mantiene su estructura tetra-coordinada $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ característica del estado sólido o en presencia de solventes de baja capacidad donora de electrones (Figura 29b). Sin embargo, cabe decir que si bien en la interfaz micelas de AOT las moléculas de surfactante no penetran la esfera de coordinación del complejo, si afectan su entorno y dicho efecto se ve reflejado en el desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción del complejo en micelas inversas de AOT ($\lambda_{\text{max.}} = 623 \text{ nm}$) en comparación al publicado para la estructura tetra-coordinada de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ característica del estado sólido o en presencia de solventes de baja capacidad donora de electrones como dicloroetano ($\lambda_{\text{max.}} \approx 500 \text{ nm}$).³¹⁵

Con el propósito de comprobar lo sugerido anteriormente, se evaluó el efecto de la concentración de AOT sobre su capacidad para donar electrones y actuar como ligando del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en un solvente de muy baja capacidad donora de electrones como el dicloroetano ($\beta = 0.1$),³³² en el cual el surfactante AOT no forma micelas inversas debido a su alta solubilidad. En la Figura 62 se muestra el espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en una solución de AOT en dicloroetano a diferentes concentraciones.

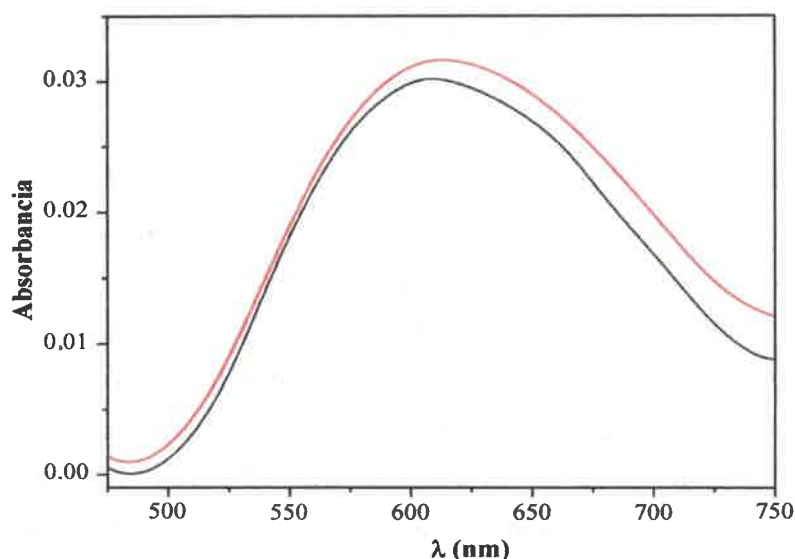


Figura 62. Espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en AOT/dicloroetano (—) 0.2 M y (—) 2 M. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.

Tal como se observa en la Figura 62, el máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en presencia de moléculas de AOT aparece alrededor de 614 nm, 114 nm al rojo del máximo de absorción del complejo en dicloroetano ($\lambda_{\text{max.}} = 500,5 \text{ nm}$)³¹⁵ y se mantiene constante alrededor de dicho valor al aumentar la concentración de AOT. Este comportamiento indica el complejo en esta solución sensa indiscutiblemente la presencia de AOT, sin embargo considerando que el valor del máximo de absorción del complejo en este medio es diferente al reportado para el mismo cuando interacciona con aniones fuertemente donores de electrones, es apropiado decir que efectivamente la molécula de AOT no actúa como ligando en la esfera de coordinación del cobre en ninguno de los casos estudiados, debido probablemente a los impedimentos estéricos generados por la voluminosidad de sus colas hidrocarbonadas.

Efecto de la variación en la concentración de surfactante:

Para evaluar el comportamiento de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ con el aumento en la concentración de surfactante una vez formada la micela, se realizaron estudios espectroscópicos a $W_0 = 0$, variando la concentración de surfactante ($[\text{surfactante}]$) por encima del valor de la CMC ,^{91, 488} desde 5×10^{-3} M hasta 0.3 M. En la Figura 63 se

muestran los cambios en el valor del máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ al aumentar la concentración de surfactante en micelas inversas de BHDC/benceno y de AOT/benceno.

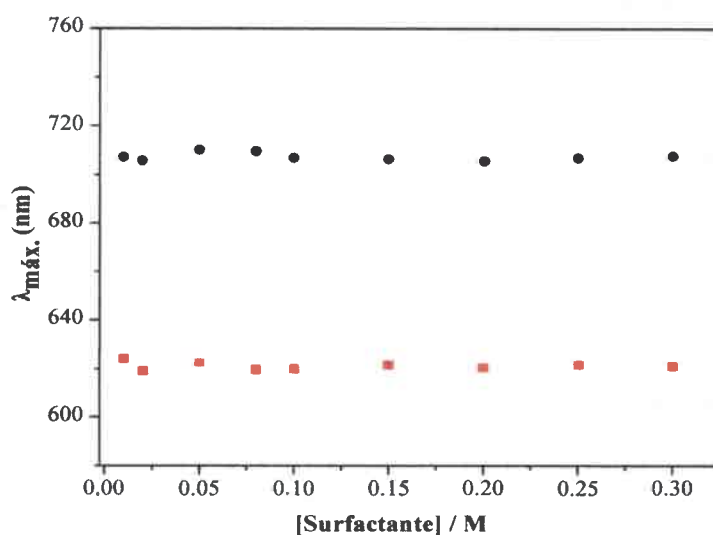


Figura 63. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de (●) BHDC/benceno y (■) AOT/benceno a $W_0 = 0$, al variar la concentración de surfactante. $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M.

Como se observa en la Figura 63 el valor del máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de BHDC y de AOT permanece constante alrededor de 708 nm y 623 nm respectivamente, a medida que aumenta la concentración del surfactante. Particularmente la ausencia de cambios en el valor del máximo de absorción del complejo con la concentración de surfactante, sugiere que bajo las condiciones de estudio el complejo en ambos sistemas micelares (AOT y BHDC) se encuentra encapsulado y que además no experimenta procesos de reparto entre la pseudofase orgánica y la micelar. Es importante destacar que si bien el valor máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas de AOT y de BHDC no cambia con la concentración de surfactante, el valor obtenido en cada sistema es diferente debido a la estructura que adopta el complejo en presencia de los aniones de cada interfaz, tal y como se discutió anteriormente.

III.1.2.2. Micelas Inversas acuosas de AOT y de BHDC a $W_0 > 0$.

Efecto de la variación del contenido acuoso (W_0):

El comportamiento y las propiedades del agua en la interfaz de micelas inversas de AOT y de BHDC se han estudiado utilizando diferentes moléculas prueba y técnicas.^{127, 150, 471, 472} Los resultados sugieren que las moléculas de agua ubicadas en la interfaz micelar presentan propiedades diferentes comparadas con las del agua pura. Sin embargo pocas veces se ha hecho hincapié en el efecto del tipo de surfactante sobre dichas propiedades.¹²⁷ En tal sentido, el uso de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ como molécula prueba para la caracterización de sistemas organizados, representa una herramienta útil para evaluar por primera vez y exclusivamente la capacidad donora de electrones del agua encapsulada, su fuerza en relación a especies aniónicas presentes en el sistema y el efecto del tipo de surfactante sobre dicha propiedad.

En las Figuras 64 y 65 se muestran los espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/AOT/benceno y de agua/BHDC/benceno respectivamente, variando el contenido de agua (W_0) y manteniendo la concentración del surfactante constante.

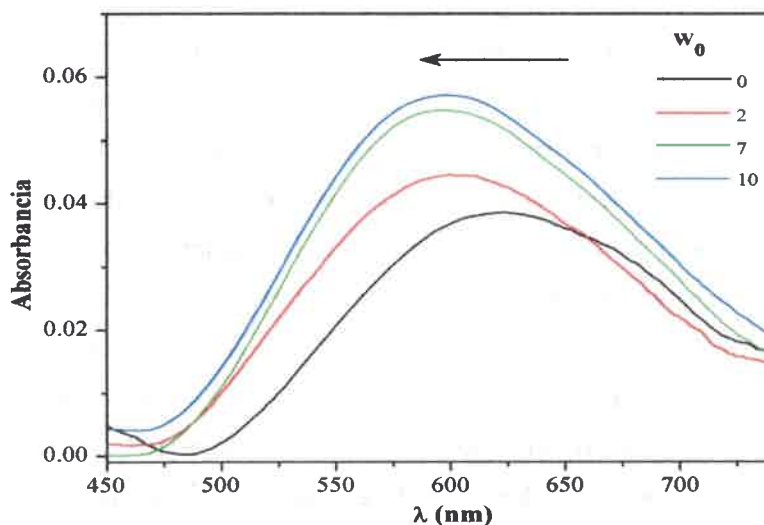


Figura 64. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/AOT/benceno variando el W_0 . $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{AOT}] = 0.15$ M.

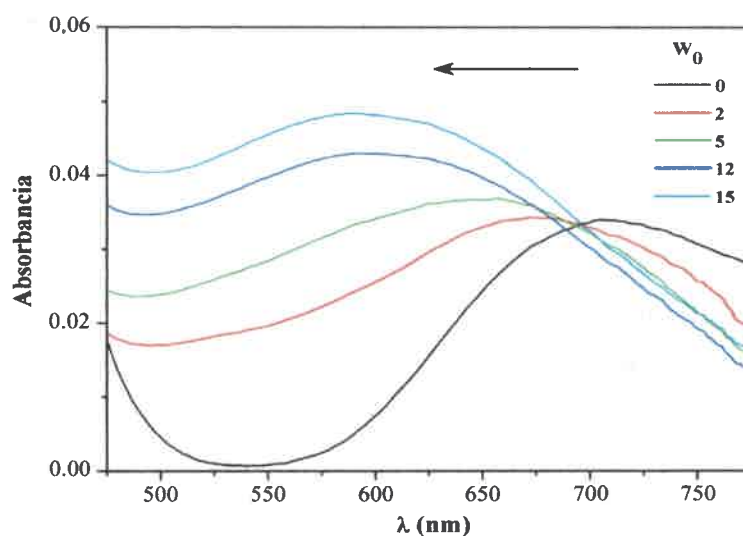


Figura 65. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/BHDC/benceno variando el W_0 . $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{BHDC}] = 0.15$ M.

En la Figura 66 se muestran detalladamente los cambios en el valor del máximo de absorción del complejo en los dos sistemas evaluados.

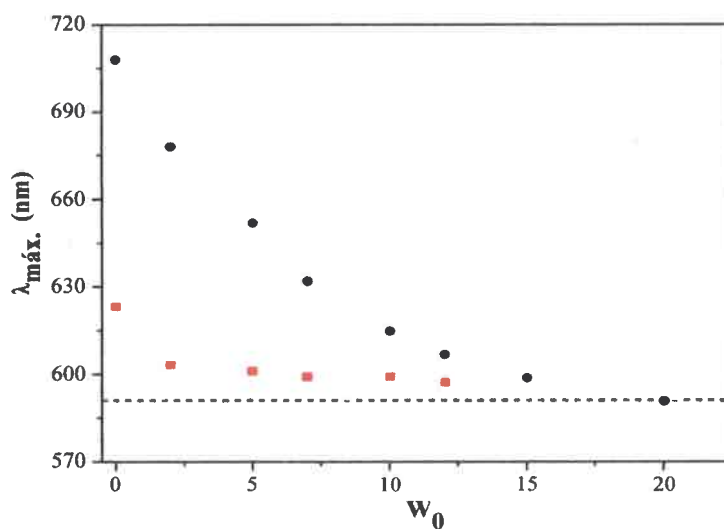


Figura 66. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de (●) agua/BHDC/benceno y de (■) agua/AOT/benceno, al variar W_0 . El valor de $\lambda_{\text{máx.}}$ Abs. del complejo en agua pura (- - -) está incluido para efectos de comparación. $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{Surfactante}] = 0.15$ M.

Como se observa en las Figuras 64 y 65 el valor del máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT y de BHDC se desplaza hacia longitudes de onda menores al aumentar el contenido acuoso, sin embargo es interesante notar que solo en el sistema de BHDC (Figura 65) la banda del espectro de absorción del complejo cambie su forma al aumentar el W_0 .

En la Figura 66 se observa, para el sistema formado por BHDC un desplazamiento continuo del valor del máximo de absorción del complejo hacia longitudes de onda menores a medida que aumenta el contenido acuoso, el valor del máximo de absorción del complejo en este sistema se desplaza desde 708 nm a $W_0 = 0$ hasta 591 nm a $W_0 = 20$. Por otra parte, el comportamiento del complejo en micelas inversas de AOT es muy diferente, en este caso el valor del máximo de absorción del complejo muestran con la primera adición de agua al sistema ($W_0 = 2$) un desplazamiento considerable hacia longitudes de onda menores, desde 623 nm a $W_0 = 0$ hasta 603 nm a $W_0 = 2$ y luego a partir de este punto dicho valor permanece constante con el aumento del contenido acuoso inclusive al valor máximo de W_0 que soporta el sistema (Figura 66).

Los resultados obtenidos en micelas inversas de BHDC y de AOT a $W_0 > 0$, pueden entenderse basando la discusión en la estructura inicial que adopta el $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en cada sistema a $W_0 = 0$. Como se mencionó anteriormente en ausencia de agua, el complejo en micelas inversas de BHDC y a $W_0 = 0$ es coordinado por los contraiones Cl^- del surfactante y presenta una estructura neutra penta-coordinada ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{Cl})]$) (Figura 29a). Ahora bien, al aumentar el contenido acuoso ($W_0 > 0$) en este sistema, se observa un cambio continuo en el valor del máximo de absorción del complejo (Figura 66), este comportamiento refleja el desplazamiento del complejo desde la interfaz catiónica hasta el centro acuoso y al mismo tiempo el cambio en las propiedades del agua encapsulada que sensa el complejo, evidentemente estos resultados muestran que la capacidad donora de electrones del agua en micelas inversas de BHDC depende del valor de W_0 y que solo por encima de $W_0 = 15$ las propiedades del agua encapsulada que sensa el complejo son similares a las del agua pura, ya que solo en este caso el valor del máximo de absorción de dicha molécula en micelas inversas coincide con el valor obtenido para esta en agua pura,³²⁵ en otras palabras, es posible decir que en micelas inversas de BHDC, solo a $W_0 > 15$ existen moléculas de agua con la capacidad donora de electrones suficiente para desplazar completamente los

iones de Cl^- de la esfera de coordinación del cobre y actuar como ligando, cambiando la estructura neutra penta-coordinada del complejo a $W_0 = 0$ ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{Cl})]$) a la catiónica hexa-coordinada a $W_0 > 15$ ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$). Sin embargo, puede pensarse que dichos resultados son producto de una elevada concentración de los iones Cl^- en las micelas inversas de BHDC y no producto de las propiedades únicas del agua confinada en este sistema, por lo que es imperativo considerar el hecho que en medio homogéneo, las moléculas de agua siempre tienen la capacidad donora de electrones suficiente para desplazar los iones de Cl^- de la esfera de coordinación del complejo, inclusive en presencia de concentraciones elevadas de iones $\text{Cl}^- \approx 6.59 \text{ M}$ (solubilidad de NaCl en agua a 25°C), donde el complejo muestra un máximo de absorción a 592 nm (ver Figura 6 en el APÉNDICE) valor similar al reportado para el complejo coordinado por moléculas de agua en una estructura hexa-coordinada $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (591 nm).³¹⁵ En este sentido los resultados obtenidos demuestran que la tendencia observada en la Figura 66 no es producto de la concentración de los iones Cl^- confinados, sino producto de las propiedades únicas que presenta el agua en la interfaz de micelas inversas de BHDC. Para entender mejor el comportamiento de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de BHDC es importante establecer lo que sucede con la capacidad donora de electrones del agua cuando ésta se encuentra comprometida en la solvatación de las cabezas polares del surfactante (bajos valores de W_0). En la Figura 67 se muestra una representación gráfica del tipo de interacción en la interfaz de micelas de BHDC entre las moléculas de agua encapsuladas y la cabeza polar del surfactante.

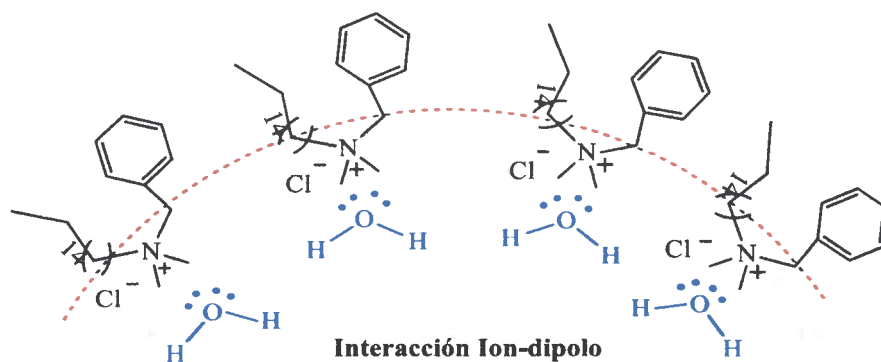


Figura 67. Representación gráfica del tipo de interacción de las moléculas de agua encapsuladas en micelas inversas de agua/BHDC/benceno.

Los resultados obtenidos sugieren que el agua en la interfaz de micelas inversas de BHDC es NO-DONORA de electrones. En este sistema los pares de electrones no enlazantes del oxígeno, están completamente involucrados en la solvatación de las cabezas polares catiónicas del BHDC a través de una interacción tipo ión-dipolo como se muestra en la Figura 67; motivo por el cual el agua por debajo de $W_0 = 15$ en esta interfaz, no posee la capacidad donora de electrones suficiente para remover el ión Cl^- de la esfera de coordinación del cobre y cambiar su estructura penta-coordinada $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})\text{Cl}]$. Cuando la cantidad de agua encapsulada es suficiente para hidratar todas las cabezas polares del BHDC, las moléculas de agua no comprometidas en la solvatación poseen la capacidad donora de electrones necesaria (similar al agua pura) para desplazar el ion Cl^- y coordinar al cobre, generando la estructura hexa-coordinada $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ al mismo tiempo que el complejo se desplaza desde la interfaz catiónica hasta el centro acuoso.

Anteriormente se mencionó el hecho que en micelas inversas de BHDC (Figura 65) la banda del complejo muestra un ensanchamiento a medida que aumenta el contenido de agua, lo que resulta ser muy interesante ya que en micelas inversas de AOT este efecto no se observa (Figura 64). Los resultados indican que este hecho puede ser producto de la coordinación del agua con el complejo en el centro acuoso de la micela. Sin embargo, si bien el máximo de absorción del complejo en agua pura se reporta en la literatura,³¹⁵ estos valores no pueden reproducirse experimentalmente debido a la baja solubilidad del mismo en agua pura, motivo por el cual se diseñó la siguiente experiencia para lograr identificar la forma de la banda y el máximo de absorción de la estructura hexa-coordinado del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$: El complejo se disolvió en acetonitrilo (solvente de baja capacidad donora de electrones) y luego se le adicionaron diferentes cantidades de agua. En la Figura 68 se muestran los espectros de absorción normalizados del complejo en acetonitrilo y en diferentes proporciones de la mezcla acetonitrilo:agua y en la Figura 69 se muestran los cambios en el valor del máximo de absorción del complejo en las diferentes proporciones acetonitrilo:agua evaluadas.

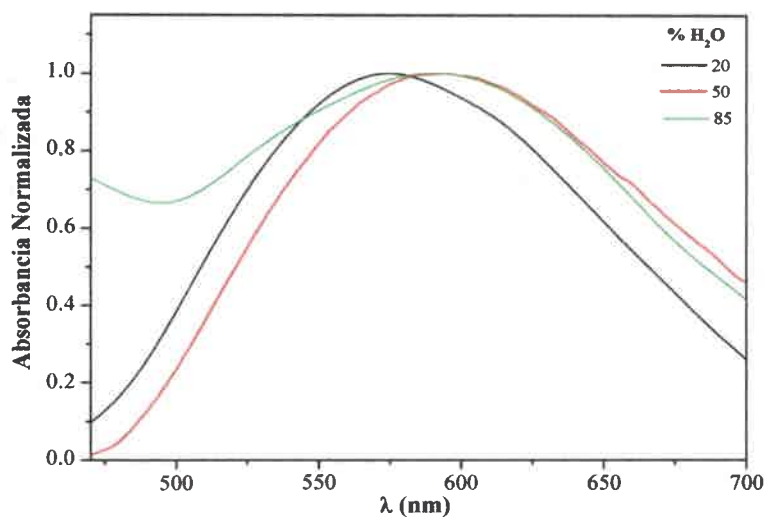


Figura 68. Espectros de absorción normalizados del complejo [Cu(acac)(tmen)]⁺ en acetonitrilo adicionando diferentes % de agua.

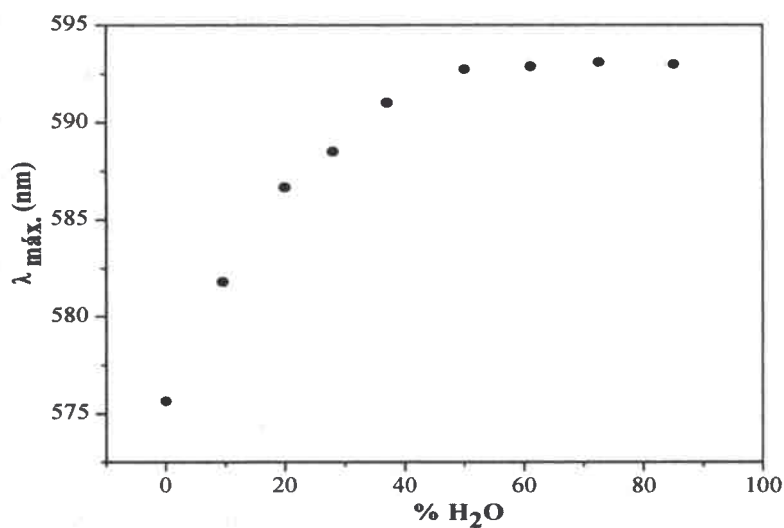


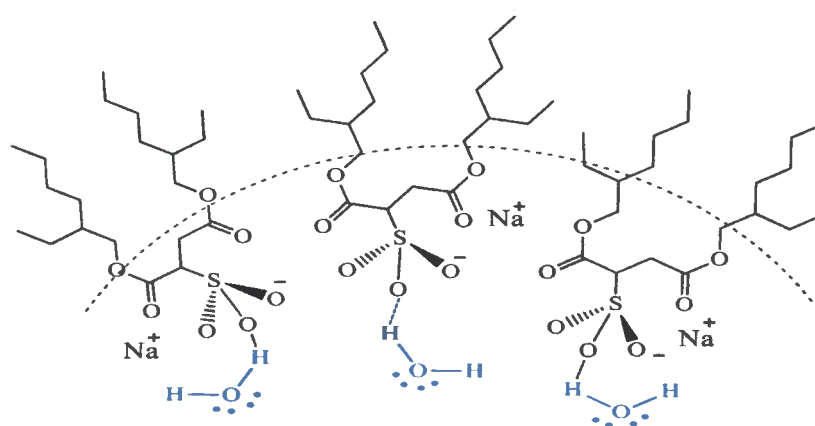
Figura 69. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de [Cu(acac)(tmen)]⁺ en diferentes proporciones de acetonitrilo : agua.

Los resultados que se observan en la Figura 68 muestran simultáneamente el desplazamiento del máximo de la banda de absorción del complejo hacia longitudes de onda mayores y el ensanchamiento de dicha banda a medida que aumenta el contenido

de agua en la mezcla acetonitrilo:agua, del mismo modo en la Figura 69 se observa detalladamente como el valor del máximo de absorción del complejo se desplaza hacia longitudes de onda mayores, partiendo desde 577 nm en acetonitrilo puro hasta 590 nm en una proporción acetonitrilo:agua 1:1 donde permanece prácticamente constante hasta la máxima proporción de la mezcla evaluada (acetonitrilo:agua 1:5). El comportamiento observado en esta experiencia refleja una evidente competencia entre las moléculas de agua y de acetonitrilo por la coordinación el complejo, inicialmente en ausencia de agua el complejo está coordinado por las moléculas de acetonitrilo (ACN) $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{ACN})_2]^+$ y presenta un máximo de absorción a 577 nm, considerando que las moléculas agua poseen mayor capacidad donora de electrones ($\beta = 0,47$)³³² que las de acetonitrilo ($\beta = 0,40$)³³² es de esperarse que el complejo sense la presencia de agua y absorba a longitudes de onda mayores tal como se observa en la Figura 69, sin embargo pese a que el agua tiene mayor capacidad donora de electrones debe tenerse en cuenta que la proporción de esta en la mezcla es baja y por lo tanto solo cuando en la mezcla el componente mayoritario es agua (mayor a 50%), dichas moléculas pueden desplazar las de acetonitrilo de la esfera del cobre para formar el complejo ahora coordinado por moléculas de agua $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y cuyo máximo de absorción es de 593 nm, valor similar al máximo de absorción publicado para el complejo en agua pura (591 nm).³²⁵ Por otro lado, respecto a la Figura 68 cabe resaltar que el ensanchamiento en la banda de absorción del complejo que se observa en dicha figura, solo cuando el componente mayoritario en la mezcla es agua, es probablemente resultado de procesos de agregación del complejo debido de la baja solubilidad de este en agua. Este comportamiento extrapolado a micelas inversas de BHDC, confirma en función al ensanchamiento de la banda de absorción del complejo con el aumento del W_0 (Figura 65), que el complejo en este sistema micelar se desplaza desde la interfaz hasta el centro acuoso a medida que aumenta el contenido de agua, donde al máximo W_0 que soporta el sistema ($W_0 = 20$) logra sentir propiedades del agua similares a las del agua pura.

Ahora bien, analizando el comportamiento de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT, se observa que los resultados son notablemente diferentes en comparación a los encontrados en micelas inversas de BHDC. Los resultados

observados en la Figura 66 muestran que el valor del máximo de absorción del complejo en este sistema se desplaza abruptamente desde 623 nm a $W_0 = 0$ hasta 599 nm con el primer agregado de agua ($W_0 = 2$) y luego permanece constante alrededor de dicho valor en todo el rango de W_0 estudiado. El hecho que el valor del máximo de absorción del complejo permanezca sin cambios al adicionar agua al sistema, indica que el complejo en micelas de AOT se localiza en la interfaz micelar a todos los valores de W_0 evaluados, debido posiblemente a la atracción electrostática existente entre la cabeza aniónica del surfactante y el complejo cargado positivamente. Sin embargo resulta muy interesante el notable desplazamiento del máximo de absorción del complejo en este sistema en presencia del primer agregado de agua, ya que se conoce que las moléculas de agua en la interfaz de micelas inversas de AOT están involucradas en procesos de hidratación de la cabeza polar del surfactante hasta valores por debajo de $W_0 = 10$ y que sus propiedades son muy diferentes a las del agua pura,^{3, 112, 117} además se ha determinado que dicho proceso de hidratación ocurre a través de una interacción tipo puente de hidrogeno que destruye la estructura de “solvente puro” del agua en esta región^{3, 157, 472, 473, 489} tal como se representa gráficamente en la Figura 70.



Interacción Puente de hidrogeno

Figura 70. Representación gráfica del tipo de interacción de las moléculas de agua encapsuladas en micelas inversas de agua/AOT/benceno.

En este sentido y considerando que en la Figura 66 el complejo en micelas inversas de AOT y a $W_0 > 2$ absorbe longitudes de onda mayores (599 nm) en relación al valor publicado para el complejo en agua pura (591 nm)³²⁵ inclusive al máximo W_0

que soporta el sistema ($W_0 = 12$), debido a que el agua conserva sus pares de electrones no enlazantes disponibles para interactuar, se propone que el agua en la interfaz de micelas inversas de AOT posee mayor capacidad DONORA de electrones en comparación a las propiedades de agua pura; esta característica le confiere al agua dentro del sistema la fuerza donora de electrones necesaria para coordinar el cobre inclusive a valores de W_0 bajos, modificando la estructura tetra-coordinada del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ a $W_0 = 0$ a hexa-coordinada $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ con la primera adición de agua al sistema ($W_0 = 2$). Por otro lado, analizando la Figura 64 se observa que el ancho de la banda de absorción del complejo en micelas de AOT permanece sin cambios aparentes pese al aumento del contenido acuoso (W_0), contrario a lo observado en la Figura 65 para el sistema de BHDC. Este comportamiento puede explicarse considerando la ubicación del complejo en la interfaz micelar de este sistema a todos los valores de W_0 evaluados; ya que si por el contrario la localización del complejo fuese el centro acuoso como en micelas inversas BHDC, la banda de absorción a valores altos de W_0 sería ancha y similar a la obtenida en agua pura.

De los resultados obtenidos está claro que el agua encapsulada en micelas inversas de BHDC a diferencia de la encapsulada en micelas inversas de AOT no posee la capacidad donora de electrones necesaria para remover el cloruro de la esfera de coordinación del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})\text{Cl}]$. Sin embargo, en micelas inversas de AOT la situación es diferente, en este caso evidentemente los iones Cl^- están ausentes y por lo tanto no es posible hacer una comparación real, sin embargo para lograr comparar eficientemente de la capacidad donora de electrones del agua en cada sistema, se evaluó el comportamiento del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT, donde en lugar de agua pura se encapsuló una solución acuosa de NaCl 0.5 M con el propósito de proporcionar en el interior del sistema y alrededor del complejo una concentración alta de iones Cl^- . En la Figura 71 se muestran los espectros de absorción del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de agua/AOT/benceno a $W_0 = 2$, con y sin la adición de iones Cl^- al sistema.

Como resultado de esta experiencia en la Figura 71 se observa que el valor del máximo de absorción del complejo en ambos sistemas evaluados aparece alrededor de 600 nm, es decir, aparentemente y bajo las condiciones de estudio en ninguno de los casos el complejo es coordinado por los iones Cl^- formando la estructura

[Cu(acac)(tmen)Cl] que absorbería alrededor de 708 nm, como si ocurre en micelas inversas de BHDC.

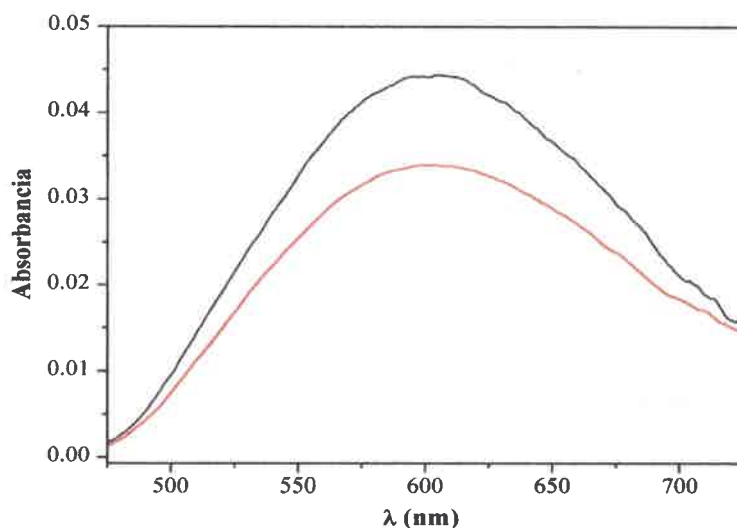


Figura 71. Espectros de absorción de [Cu(acac)(tmen)]⁺ en micelas inversas de agua/AOT/benceno, a $W_0 = 2$ preparadas con agua pura (—) y solución acuosa 0.5 M de NaCl (—). $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^{+}] = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{AOT}] = 0.15$ M.

Dichos resultados muestran que evidentemente en este caso, las propiedades del agua confinada en micelas inversas dependen del tipo de surfactante empleado y del tipo de interacción agua-surfactante en la interfaz micelar, y no de la concentración de iones Cl⁻ en el microentorno.

En conclusión, los resultados obtenidos sugieren que las moléculas de agua en la interfaz de micelas inversas de AOT presentan mayor capacidad donora de electrones en relación al agua pura y al agua en la interfaz de micelas inversas de BHDC. Confirmando la versatilidad de estos sistemas y la posibilidad de manipular las propiedades del agua encapsulada simplemente cambiando el grupo de la cabeza polar del surfactante.

Los resultados presentados en este capítulo dieron lugar a una publicación: Blach, D.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Falcone, R. D., Interfacial water with special electron donor properties: Effect of water-surfactant interaction in confined reversed micellar environments and its influence on the coordination chemistry of a copper complex. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 355 (1), 124-130.

CAPÍTULO II

II.2. CARACTERIZACIÓN DE NOVEDOSOS SISTEMAS MICELARES CONTENIENDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO COMPONENTE POLAR SUSTITUTOS DEL AGUA.

Actualmente, existe una gran variedad de solventes polares empleados como sustitutos del agua entre los que se destacan los líquidos iónicos debido a sus prometedoras ventajas como medios de reacción, sus excelentes propiedades y diversas aplicaciones, sin embargo surge la pregunta ¿puede el confinamiento en micelas inversas y el tipo de surfactante modificar de manera controlada las propiedades del líquido iónico encapsulado tal como lo hace con el agua?. Los estudios en este capítulo se centran particularmente en resolver esta pregunta, estudiando el efecto que tiene el tipo de surfactante sobre la capacidad donora de electrones de sistemas micelares encapsulando diferentes líquidos iónicos como sustitutos del agua. Los resultados en este capítulo se presentan en dos partes: primero la formación y caracterización estructural de nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos y segundo la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos mediante el uso de moléculas prueba.

III.2.1. Formación de nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos.

Para la formación de los nuevos sistemas micelares se utilizaron los líquidos iónicos 1). trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][TfO]) y 2). trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][TfAc]), dichos líquidos iónicos se seleccionaron como solventes polares sustitutos del agua en función de su solubilidad, polaridad y capacidad donora de electrones. En la Figura 50 se presentan sus estructuras químicas. Tal como se observa en dicha figura, ambos líquidos iónicos poseen el mismo catión y su diferencia radica en el tipo de anión que los conforma, a este último habitualmente se le atribuyen las propiedades únicas que los caracterizan, como por ejemplo la capacidad donora de electrones ($0,46^{265}$ para [bmim][TfO] y $0,74^{265}$ para [bmim][TfAc]). Actualmente la síntesis de líquidos iónicos en el laboratorio representa una forma eficaz de obtener un producto de alta calidad y pureza, ya que si bien existe

una gran variedad de líquidos iónicos comerciales disponibles, en general los precios de este tipo de solventes son altos y no ofrecen el porcentaje de pureza suficiente para emplearlos en estudios espectroscópicos, por lo tanto, los líquidos iónicos [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] empleados en este capítulo, se sintetizaron adaptando el procedimiento previamente reportado en las referencias.^{180, 278, 285, 476, 490} La metodología empleada para la síntesis de cada líquido iónico se discute detalladamente en la parte experimental.

La selección del solvente orgánico no polar se realizó mediante pruebas cualitativas, evaluando el efecto de diferentes solventes en la capacidad de los surfactantes AOT y BHDC para formar sistemas estables y ópticamente transparentes en presencia de diferentes cantidades de líquido iónico (W_s). Teniendo en cuenta que AOT es soluble en solventes alifáticos y aromáticos, mientras que BHDC únicamente lo es en solventes aromáticos, se evaluaron únicamente los solventes benceno, tolueno y clorobenceno, donde ambos surfactantes pueden formar agregados moleculares y donde además los líquidos iónicos [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] son muy poco solubles (solubilidad determinada experimentalmente $< 2.4 \times 10^{-3}$ M). Con el fin de asegurar la formación de los agregados micelares, todos los ensayos se realizaron a una concentración de surfactante por encima del valor de la CMC reportado para los sistemas de AOT y de BHDC a $W_s = 0$ (entre 10^{-3} - 10^{-4} M),^{3, 91, 488} a continuación en la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos al adicionar diferentes cantidades del líquido iónico [bmim][TfO] a los diferentes sistemas evaluados.

Tabla 5. Máxima cantidad de [bmim][TfO] (W_s) que soportan los sistemas micelares de AOT y de BHDC en diferentes solventes orgánicos. [Surfactante] = 0.15 M.

W_s	[bmim][TfO]/AOT			[bmim][TfO]/BHDC		
	benceno	tolueno	clorobenceno	benceno	tolueno	clorobenceno
0.2	✓	x	✓	✓	✓	✓
0.5	x		✓	✓	✓	✓
0.7			✓	✓	✓	✓
1			✓	✓	✓	✓
1.2			✓	✓	x	✓
1.5			x	✓		✓
1.7				✓		✓
2				x		✓
3						✓

Tal como se observa en la Tabla 5, solo en clorobenceno AOT y BHDC forman sistemas estables (ópticamente transparentes), que además soportan cantidades de líquido iónico (W_s) suficientes para realizar estudios espectroscópicos y caracterizaciones fisicoquímicas. Una vez seleccionado clorobenceno como el solvente orgánico apropiado para formar los nuevos sistemas micelares, se evaluó el efecto de la concentración del surfactante sobre el máximo W_s alcanzado en cada sistema. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas formados por AOT y por BHDC encapsulando [bmim][TfO], Del mismo modo en la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas formados por AOT y por BHDC encapsulando [bmim][TfAc].

Tabla 6. Valor de W_s máximo que soportan los sistemas [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno y [bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno a diferentes concentraciones de surfactante.

W_s	[bmim][TfO]/AOT/clorobenceno		[bmim][TfO]/BDHC/clorobenceno	
	0.02 M	0.1 M	0.02 M	0.1 M
0.2	✓	✓	✓	✓
0.5	✓	✓	✓	✓
0.7	✓	✓	✓	✓
1	✓	✓	✓	✓
1.2	✓	x	✓	✓
1.5	✓		✓	✓
1.7	✓		✓	✓
2	✓		✓	✓
3	x		x	✓
5				✓

Tal como se muestra en la Tabla 6 al aumentar la concentración de surfactante en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno disminuye la cantidad de líquido iónico ([bmim][TfO]) que soporta dicho sistema (W_s), mientras que en el sistema formado por BHDC/clorobenceno ocurre lo opuesto, al aumentar la concentración de surfactante aumenta la cantidad de líquido iónico ([bmim][TfO]) que soporta dicho sistema (W_s),

Tabla 7. Valor de W_s máximo que soportan los sistemas [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno y [bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno a diferentes concentraciones de surfactante.

W_s	[bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno		[bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno	
	0.02 M	0.1 M	0.02 M	0.1 M
0.2	✓	✓	✓	✓
0.5	✓	✓	✓	✓
0.7	✓	✓	✓	✓
1	✓	✓	✓	✓
1.2	✓	✓	✓	✓
1.5	✓	✓	✓	✓
1.7	✓	✓	✓	✓
2	x	✓	✓	✓
3		✓	x	✓
5		✓		✓
10		✓		✓
15		✓		✓
25		✓		✓

Por otro lado, en la Tabla 7 se observa que en ambos sistemas [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno y [bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno al aumentar la concentración de surfactante aumenta el valor de W_s que soporta cada sistema. Cabe notar que únicamente en estos sistemas y a concentraciones altas de surfactante la cantidad de líquido iónico que se puede encapsular supera el valor de $W_s = 25$. Sin embargo, teniendo en cuenta que [bmim][TfAc] es un líquido iónico muy poco soluble en clorobenceno (solubilidad $< 2.4 \times 10^{-3}$ M) y que los surfactantes AOT y BHDC son solubles en [bmim][TfAc] hasta una concentración superior a 0.1 M, dichos resultados estarían sugiriendo que cuando [bmim][TfAc] se encuentra en mayor proporción que clorobenceno, el sistema antes formado se invierte favoreciendo la formación de un sistema del tipo solvente orgánico en agua (*oil in water (o/w)*),^{349, 491, 492} donde [bmim][TfAc] actúa como solvente externo y clorobenceno como solvente dispersado. Ahora bien, considerando este tipo de sistemas microheterogéneos no hacen parte del tema de estudio, se determinó que una concentración de surfactante igual a 0.02 M sería la más apropiada para lograr la caracterización fisicoquímica de los nuevos sistemas formados por AOT y por BHDC encapsulando líquidos iónicos.

Tal como se mencionó en la introducción la concentración crítica micelar es un valor medio característico del surfactante en un sistema determinado. De este modo, conociendo el solvente no polar apropiado para formar los nuevos sistemas y la cantidad máxima de líquido iónico que estos soportan, se determinó el efecto que tiene la presencia del líquido iónico en la formación de los mismos.

III.2.1.1. Determinación de la concentración micelar crítica operacional.

Para determinar los valores de la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes AOT y BHDC en cada sistema; se evaluaron los cambios en el máximo de absorción del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ con la variación de la concentración de surfactante a W_s constante ($W_s = 1$). En las Figuras 72, 73 y 74 se muestran respectivamente los espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$ a $W_s = 0$, encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ al variar la concentración de AOT.

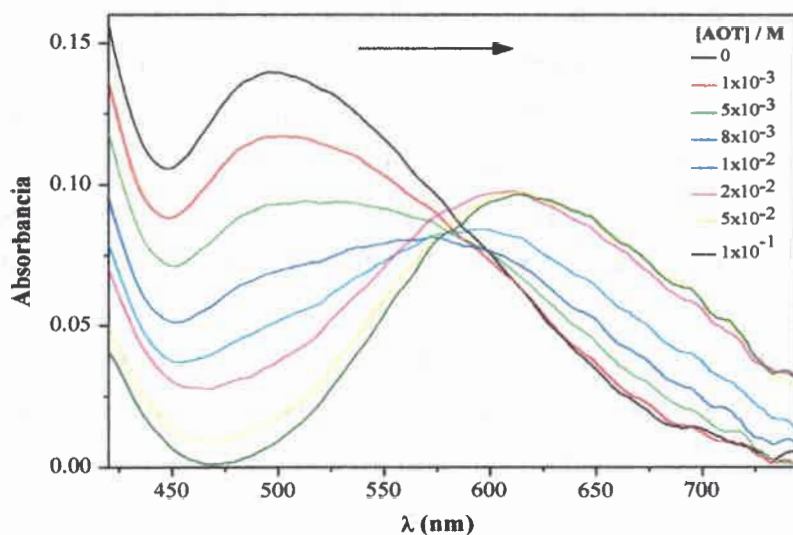


Figura 72. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/clorobenceno a $W_s = 0$, variando la concentración de AOT. $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

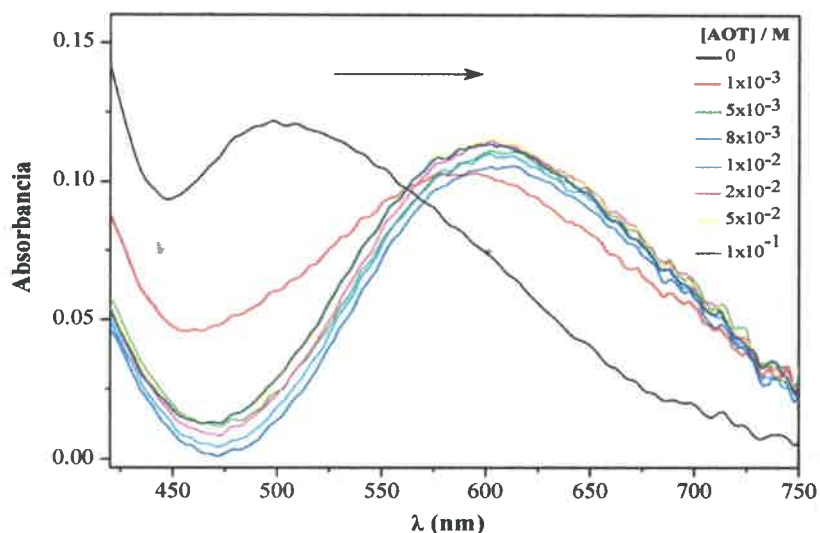


Figura 73. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$ variando la concentración de AOT. $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M.

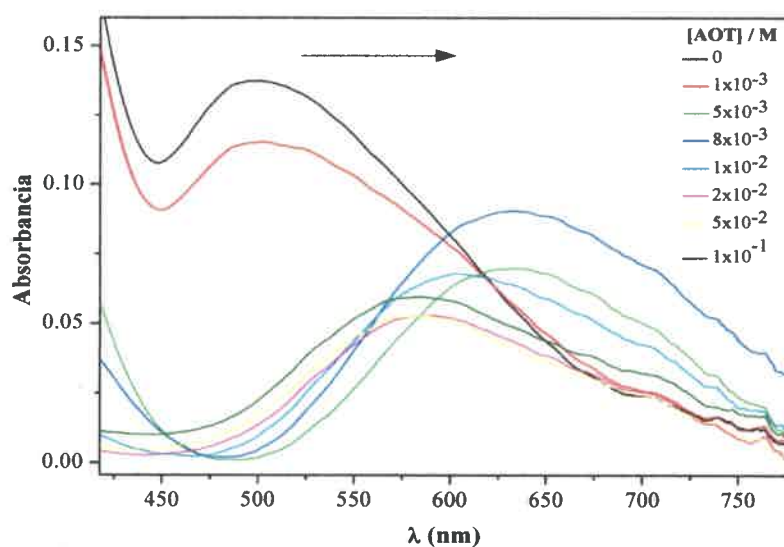


Figura 74. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$, variando la concentración de AOT. $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M.

En las Figuras 72, 73 y 74 se observa que al aumentar la concentración de AOT el máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ se desplaza hacia longitudes de onda mayores y luego permanece prácticamente constante. Espectros similares se obtuvieron para $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en el sistema BHDC/clorobenceno a $W_s = 0$, encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$ (Espectros no mostrados).

Graficando los valores del máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en cada sistema en función del logaritmo de la concentración de surfactante se obtiene la Figura 75 para AOT y la Figura 76 para BHDC, luego empleando un ajuste sigmoideal se determina el punto de inflexión, el cual corresponde al valor de la *CMC* del surfactante en cada sistema. En la Tabla 8 se muestran los valores de *CMC* obtenidos de las Figuras 75 y 76 para cada sistema en ausencia de solvente polar ($W_s = 0$) y encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$.

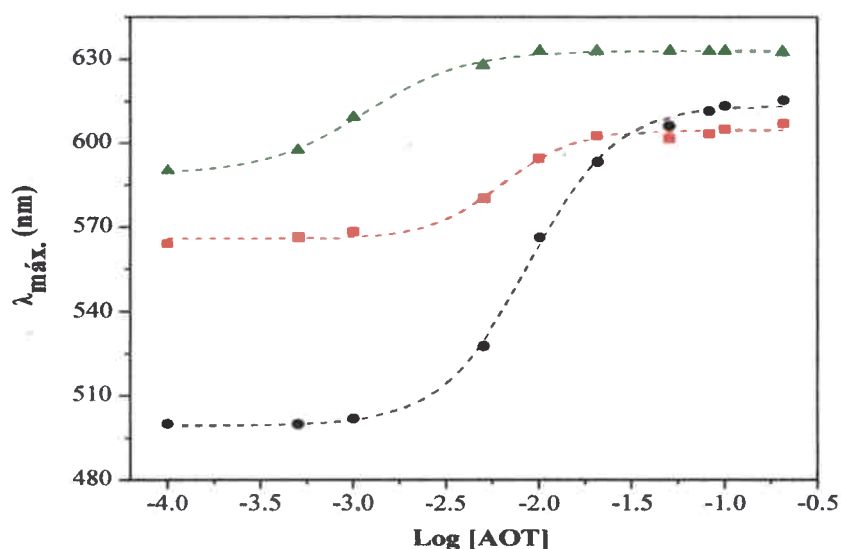


Figura 75. Cambios en el máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en AOT/clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$, al variar la concentración de AOT.

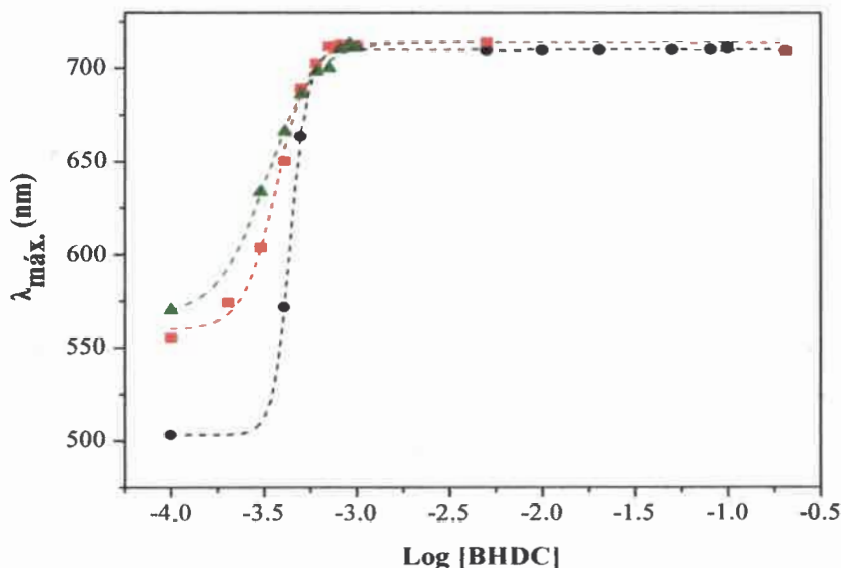


Figura 76. Cambios en el máximo de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en BHDC/clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s = 1$, al variar la concentración de BHDC.

Tabla 8. Valores aproximados de concentración micelar crítica (CMC).

AOT/clorobenceno	CMC/M	BHDC/clorobenceno	CMC/M
$W_s = 0$	$8.69 \pm 0,3 \times 10^{-3}$	$W_s = 0$	$4.39 \pm 0,2 \times 10^{-4}$
$[\text{bmim}][\text{TfO}]$	$1.98 \pm 0,6 \times 10^{-4}$	$[\text{bmim}][\text{TfO}]$	$2.35 \pm 0,4 \times 10^{-4}$
$W_s = 1$		$W_s = 1$	
$[\text{bmim}][\text{TfAc}]$	$2.36 \pm 0,4 \times 10^{-4}$	$[\text{bmim}][\text{TfAc}]$	$3.02 \pm 0,4 \times 10^{-4}$
$W_s = 1$		$W_s = 1$	

En la Tabla 8 se observa que los valores de *CMC* obtenidos para AOT y para BHDC en los nuevos sistemas micelares están en el orden de los reportados para AOT y BHDC encapsulando líquidos iónicos.^{290, 291} La presencia de líquido iónico ya sea $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ o $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ disminuye el valor de la *CMC* en comparación a los valores obtenidos en los sistemas a $W_s = 0$, mostrando que el líquido iónico en la interfaz actúa de forma cooperativa en el proceso de agregación del surfactante tal como se ha reportado para estos mismos surfactantes encapsulando diferentes solventes polares.^{3, 4, 86, 493} Los resultados observados en el sistema AOT/clorobenceno encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ muestran que el valor de *CMC* en este sistema es menor que

para el mismo encapsulando [bmim][TfAc], lo que estaría indicando que [bmim][TfO] favorece más el proceso de agregación de AOT que [bmim][TfAc] debido posiblemente a una mayor interacción entre [bmim][TfO] y la cabeza polar del surfactante. Del mismo modo los resultados en el sistema BHDC/clorobenceno muestran un comportamiento similar, aunque, en este caso la diferencia entre los valores de la *CMC* obtenidos en el sistema encapsulando [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] es menor.

Los resultados obtenidos hasta este punto únicamente evidencian la formación de un sistema microheterogéneo estable, para evaluar si realmente el solvente polar en este caso el líquido iónico, está siendo efectivamente encapsulado por el surfactante formando agregados micelares en el clorobenceno, es necesario emplear técnicas específicas como dispersión dinámica de luz (DLS).

III.2.1.2. Determinación de tamaños empleando dispersión dinámica de luz.

La técnica de DLS permite determinar el tamaño de agregados micelares y al mismo tiempo inferir sobre su forma, además se conoce que permite determinar si efectivamente el solvente polar empleado está siendo encapsulado,^{3, 112, 113, 167, 494, 495} ya que si esto ocurre generalmente el tamaño de las micelas aumenta a medida que aumenta el parámetro W_s , como se ha establecido para micelas inversas acuosas y no acuosas tanto de AOT^{3, 4, 154, 167, 171, 290} como de BHDC.^{4, 91, 150, 290, 291, 472, 496} Del mismo modo, también se conoce que en esta técnica una tendencia lineal entre el tamaño de las micelas y el W_s , demuestra que los agregados crecen de forma homogénea, son discretos y no interactuantes.^{3, 290}

En las Figuras 77 y 78 se muestran los d_{app} obtenidos en micelas inversas de AOT y de BHDC respectivamente al adicionar diferentes cantidades de [bmim][TfO] y de [bmim][TfAc].

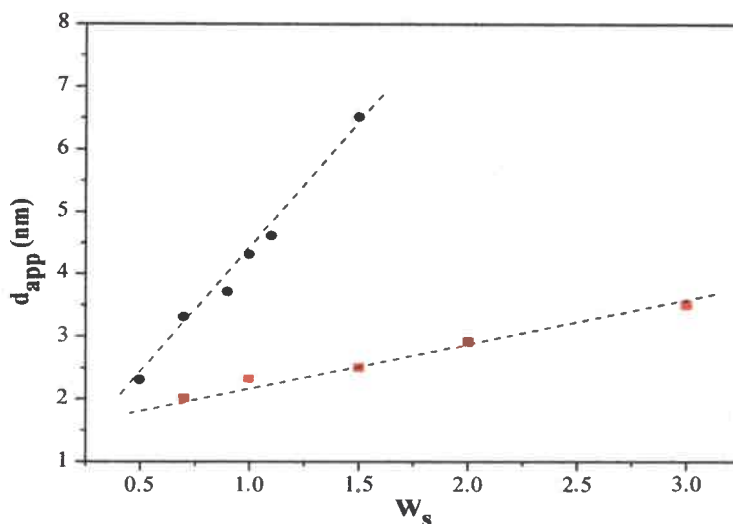


Figura 77. Diámetros hidrodinámicos aparentes de micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando (●) [bmim][TfO] y (■) [bmim][TfAc] a diferentes W_s . [AOT] = 0.02 M. T = 25 °C.

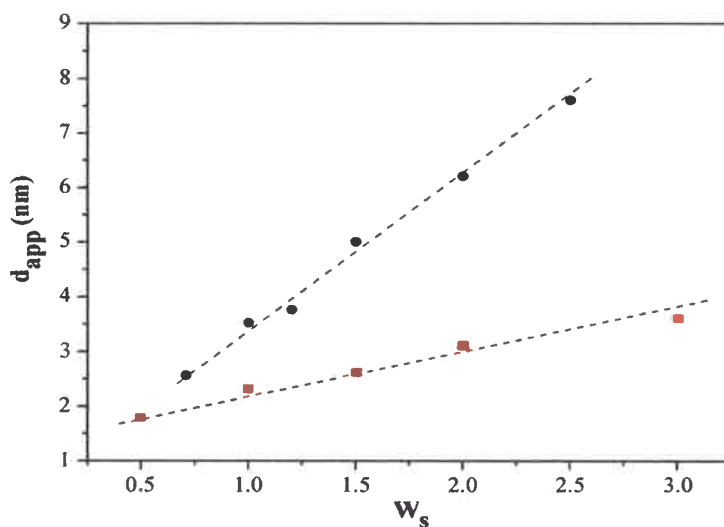


Figura 78. Diámetros hidrodinámicos aparentes de micelas inversas de BHDC/clorobenceno encapsulando (●) [bmim][TfO] y (■) [bmim][TfAc] a diferentes W_s . [BHDC] = 0.02 M. T = 25 °C.

En ambas Figuras se observa que el tamaño de los agregados aumenta linealmente al aumentar la cantidad de líquido iónico adicionado al sistema (W_s), estos resultados

confirman que ambos líquidos iónicos son efectivamente encapsulados por AOT y por BHDC formando micelas inversas; específicamente el aumento lineal del tamaño que se observa en dichas figuras, indica que las micelas inversas formadas crecen de manera homogénea, son discretas y no interactuantes entre sí. Asimismo, el aumento en el tamaño de las micelas inversas con el parámetro W_s , sugiere que posiblemente los líquidos iónicos en estos sistemas se localizan en la interfaz e interaccionan con el surfactante, ya que si de otro modo, el solvente encapsulado no interaccionara con la interfaz, el tamaño del agregado permanecería sin cambios importantes al aumentar el W_s .^{171, 183}

Los tamaños obtenidos para micelas inversas de AOT y de BHDC en las Figuras 77 y 78 son similares a los reportados previamente para micelas de AOT y de BHDC encapsulando otros líquidos iónicos,^{290, 291} sin embargo, resulta interesante observar que en este caso el tamaño de las micelas inversas formadas no solo depende del tipo de surfactante sino también del tipo de líquido iónico encapsulado. Particularmente, los resultados muestran que al encapsular [bmim][TfO] en estos sistemas se obtienen micelas inversas de mayor tamaño en comparación con los tamaños obtenidos al encapsular [bmim][TfAc]. Hasta el momento se conoce que el tamaño de las micelas inversas depende entre otras variables del parámetro de empaquetamiento del surfactante (Ecuación 3),¹⁰⁶ por ejemplo, en micelas inversas no-acuosas de AOT/n-heptano se ha encontrado¹⁷¹ que cuando el solvente polar encapsulado interacciona fuertemente con la cabeza polar de AOT, el área de la cabeza polar (α) aumenta disminuyendo el parámetro de empaquetamiento (P) y aumentando el tamaño de la micela. Estas consideraciones también se han observado en micelas inversas acuosas de BHDC⁹¹ y no-acuosas encapsulando otros líquidos iónicos como [bmim][BF₄] y [bmim][N(Tf)₂].^{4, 291} No obstante, es importante considerar que debido a que AOT y BHDC tienen estructuras químicas diferentes; sus parámetros de empaquetamiento no se pueden comparar, por lo que los resultados encontrados en estos sistemas se discuten a continuación por separado.

En la Figura 77 se observa que a un W_s fijo las micelas inversas de AOT son más grandes cuando encapsulan [bmim][TfO] en lugar de [bmim][TfAc], por ejemplo, a $W_s = 1.5$ el d_{app} de las micelas de AOT encapsulando [bmim][TfO] es de 6.5 nm y encapsulando [bmim][TfAc] es de 2.5 nm. En este sentido, y considerando que se

conoce que una fuerte interacción [solvente polar]-[Surfactante] aumenta el área de la cabeza polar del surfactante (disminuye el parámetro de empaquetamiento del surfactante ver Ecuación 3) aumentando el d_{app} de las micelas inversas,^{3, 4, 91, 164, 290, 291} los resultados obtenidos estarían sugiriendo que en micelas de AOT el catión $bmim^+$ del líquido iónico $[bmim][TfO]$ interacciona más con la cabeza polar de AOT que el catión $[bmim]^+$ del líquido iónico $[bmim][TfAc]$. En micelas inversas de BHDC (Figura 78) los resultados obtenidos muestran un comportamiento similar al observado en micelas de AOT, a $W_s = 1.5$ el tamaño de las micelas de BHDC encapsulando $[bmim][TfO]$ es de 5.2 nm y encapsulando $[bmim][TfAc]$ de 2.6 nm, en este sentido, estos valores estarían indicando en micelas inversas de BHDC así como en micelas inversas de AOT, la presencia de $[bmim][TfO]$ favorece la formación de agregados más grandes y por lo tanto, es posible decir que en este caso el anión TfO^- del líquido iónico $[bmim][TfO]$ interacciona más con la cabeza polar de BHDC que el anión $TfAc^-$ del líquido iónico $[bmim][TfAc]$.

III.2.1.3. Determinación de números de agregación.

Ahora bien, además de la *CMC* y de los diámetros hidrodinámicos aparentes, uno de los parámetros estructurales más importantes y fundamentales de los agregados micelares es el número de agregación, o número promedio de moléculas de surfactante por micela (N_{ag}) que se relaciona directamente con el tamaño de los agregados. En este sentido, establecer el número de agregación de un sistema micelar nuevo es de gran importancia para su caracterización. Para determinar el número de agregación de los sistemas evaluados se empleó una técnica simple basada en la inhibición de fluorescencia en estado estacionario de un fluoróforo usando un inhibidor hidrofóbico.⁷⁶ En esta experiencia se empleó como molécula fluorescente el complejo cloruro de tris (bipiridilo) rutenio (+2) ($[Ru(bpy)_3]^{+2}Cl_2$) y como inhibidor de fluorescencia metil viológeno. Para ello se sigue mediante espectroscopía de emisión la inhibición de la fluorescencia de $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ al aumentar la concentración del inhibidor. Los valores experimentales se ajustan linealmente y luego utilizando la Ecuación 51 en la cual se relaciona la intensidad de fluorescencia del fluoróforo en ausencia (I_0) y en presencia de inhibidor (I) en función de la concentración de inhibidor (Q), se obtienen los valores de N_{ag} .

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q].N_{ag}}{[Surf]-[CMC]} \quad (51)$$

En la Figura 79 se muestran los espectros de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a concentración de surfactante ($[\text{AOT}] = 0,1$) y W_s ($W_s = 1$) constantes, variando la concentración del inhibidor metil viológeno (Q).

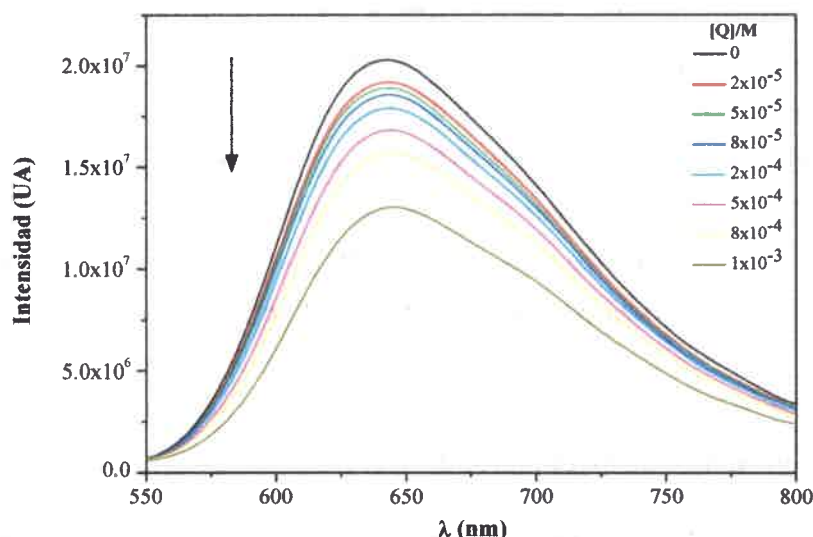


Figura 79. Espectros de emisión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$, variando la concentración de metil viológeno (Q). $[\text{AOT}] = 0,1\text{M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5}\text{M}$.

En la Figura 79, se observa la disminución en la intensidad de la banda de fluorescencia de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ a 643 nm debido al aumento en la concentración del inhibidor metil viológeno. Un comportamiento similar se encontró también en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$, $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$, los espectros correspondientes se pueden observar en las Figuras 7, 8 y 9 del APÉNDICE. De los valores obtenidos en la Figura 79 se construyó la Figura 80, figuras similares se obtuvieron también para los sistemas $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$, $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ (ver Figuras 10, 11 y 12 del APÉNDICE).

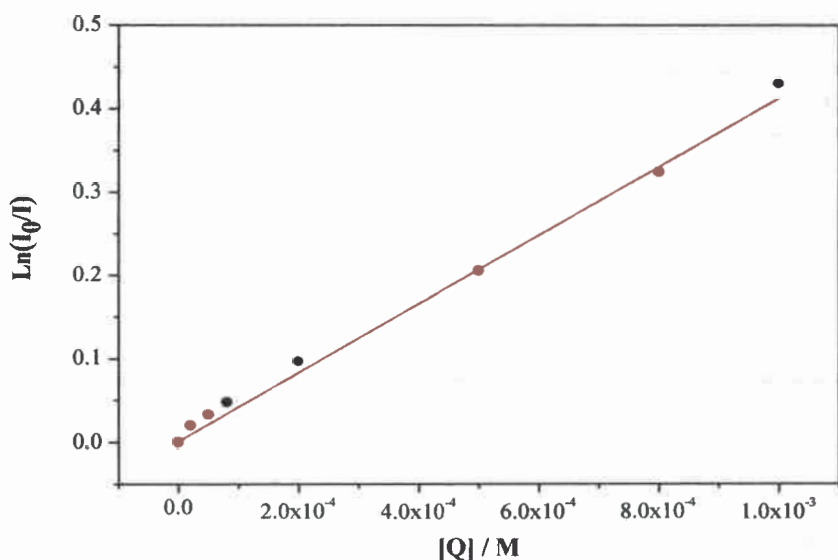


Figura 80. Ln (I₀/I) de [Ru(bpy)₃]⁺² en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno en función de la concentración de metil viológeno (Q) a W_s=1. [AOT] = 0,1 M y [[Ru(bpy)₃]⁺²] = 3 x 10⁻⁵ M.

Para determinar el número de agregación del surfactante en cada sistema, por ejemplo para AOT en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno, se halla mediante un ajuste lineal de los valores en la Figura 80 el valor de la pendiente, este valor según la Ecuación 51 corresponde a:

$$Pendiente = \frac{N_{ag}}{([Surf] - [CMC])} \quad (52)$$

Despejando N_{ag} de la Ecuación 52 se obtiene la Ecuación 53.

$$N_{ag} = (pendiente) \times ([Surf] - CMC) \quad (53)$$

Empleando la Ecuación 53 y los valores de la CMC (Tabla 8), se obtienen los N_{ag} para AOT y BHDC en cada sistema evaluado. En la Tabla 9 se muestran los valores obtenidos y los valores de las pendientes utilizadas para determinar los mismos, además para efectos de comparación se incluyen los diámetros hidrodinámicos aparentes (d_{app}) obtenidos anteriormente empleando dispersión dinámica de luz.

Tabla 9. Valores de las pendientes utilizada para determinar los N_{ag} , valores de N_{ag} y de d_{app} para micelas inversas de AOT y BHDC encapsulando diferentes líquidos iónicos. [Surfactante] = 0,1M, $W_s = 1$ y $T = 25^\circ\text{C}$.

AOT/clorobenceno				BHDC/clorobenceno			
	Pendiente	N_{ag}	d_{app} (nm)		pendiente	N_{ag}	d_{app} (nm)
[bmim][TfO]	412,37 $\pm 35,48$	40	4,3	[bmim][TfO]	271,92 $\pm 9,34$	27	3,3
[bmim][TfAc]	281,47 $\pm 10,45$	28	2,0	[bmim][TfAc]	175,51 $\pm 15,21$	17	2,3

Los números de agregación obtenidos para los cuatro nuevos sistemas micelares (Tabla 9) presentan valores similares a los reportados previamente para sistemas acuosos de AOT/benceno⁴⁹⁷ y BHDC/benceno.⁴⁹⁸ Por otro lado, es importante observar que en todos los casos el valor del N_{ag} obtenido es proporcional al tamaño de la micela formada, por ejemplo, al encapsular [bmim][TfO] en micelas inversas de AOT el tamaño es 4,3 nm y el N_{ag} de 40 mientras que al encapsular [bmim][TfAc] el tamaño es 2 nm y el N_{ag} de 28. Esta proporcionalidad entre N_{ag} y d_{app} también se observa en micelas inversas de BHDC al encapsular [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] (Tabla 9), confirmando una vez más que las micelas inversas de AOT y BHDC encapsulan efectivamente los líquidos iónicos [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] y que además crecen de forma homogénea tal y como se ha encontrado en sistemas similares,³

Hasta el momento, en este capítulo se han determinado las condiciones apropiadas para la formación de nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos, se ha confirmado la formación efectiva de cuatro nuevos sistemas micelares ([bmim][TfO]/AOT/clorobenceno, [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, [bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno y [bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno), además se han determinado algunos de los parámetros más importantes que rigen su formación y estabilidad (CMC , d_{app} y N_{ag}). Ahora, con el propósito de determinar las interacciones líquido iónico-surfactante en los nuevos sistemas de micelas inversas formados y como estas interacciones modifican la estructura de los líquidos iónicos [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] luego del confinamiento, se empleó espectroscopia FT-IR, una técnica no invasiva que como se mencionó en la introducción permite estudiar paralelamente el

comportamiento del solvente polar encapsulado (en este caso el líquido iónico) y del surfactante en micelas inversas. A continuación se muestran los resultados obtenidos al emplear esta técnica para analizar los cambios en los estiramientos característicos del catión y del anión de los líquidos iónicos [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] encapsulados en micelas inversas de AOT y BHDC.

III.2.2. Caracterización de las interacciones moleculares líquido iónico-surfactante empleando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Estiramiento C-H del catión bmim^+ :

Tal como se mencionó en la introducción, los compuestos iónicos del tipo 1-alquil-3-metilimidazolio como el que se muestra en la Figura 33, presentan bandas entre 3100 y 3200 cm^{-1} que se asignan al estiramiento aromático C-H de C(2)-H y C(4,5)-H.^{291, 347, 348} Particularmente, el estiramiento C-H en bmim^+ puede emplearse para evaluar las interacciones catión-anión en sistemas complejos como micelas inversas, ya que cuando bmim^+ interacciona fuertemente con aniones, su densidad de carga positiva disminuye y consecuentemente también el valor máximo de la frecuencia del estiramiento ($\nu\text{C-H}$). A continuación como ejemplo y parámetro de comparación, se presentan en la Figura 81 las bandas del estiramiento C(2)-H y C(4,5)-H de bmim^+ en [bmim][TfO] puro y en [bmim][TfAc] puro en la región de $3000\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ del espectro FT-IR, allí se observan las bandas características del estiramiento C(2)-H y C(4,5)-H de bmim^+ en cada líquido iónico estudiado ([bmim][TfO] y [bmim][TfAc]), además se observa que el valor de $\nu\text{C(2)-H}$ y de $\nu\text{C(4,5)-H}$ dependen fuertemente del tipo de anión que acompaña a bmim^+ . En la Figura 82 se presentan los espectros de FT-IR en la región de $3100\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ de [bmim][TfO] en micelas de AOT a diferentes valores de W_s .

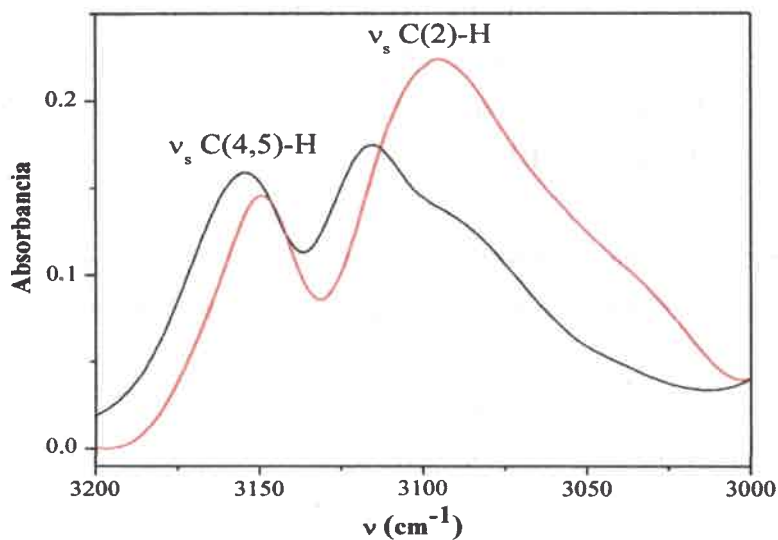


Figura 81. Espectros FT-IR de (—) [bmim][TfO] puro y (—) [bmim][TfAc] puro en la región de 3000-3200 cm⁻¹.

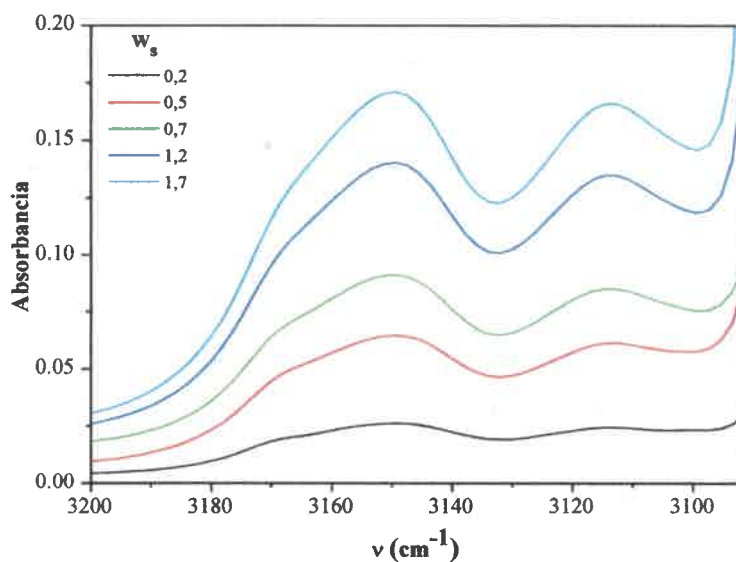


Figura 82. Espectros FT-IR de micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno a diferentes valores de w_s, en la región de 3100-3200 cm⁻¹. [AOT] = 0.02 M.

Los espectros obtenidos para [bmim][TfO] en micelas de BHDC y [bmim][TfAc] en micelas de AOT y de BHDC se muestran en las Figura 13, 14 y 15 del APENDICE respectivamente. Tal como se observa en dichas figuras pueden estudiarse ambos estiramientos, sin embargo, considerando la proximidad entre la banda del estiramiento C(2)-H del catión bmim^+ y la del C-H del clorobenceno (alrededor de 3080 cm^{-1}), es posible que la presencia del solvente aromático altere el valor real de $\nu\text{C}(2)\text{-H}$ de bmim^+ en micela, por lo que a fin evitar interpretaciones erróneas solo se analizaran los valores de $\nu\text{C}(4,5)\text{-H}$ del catión bmim^+ . En las Figuras 83 y 84 se muestran los cambios en $\nu\text{C}(4,5)\text{-H}$ del catión bmim^+ de [bmim][TfO] y de [bmim][TfAc] respectivamente, en micelas inversas de AOT y de BHDC con la variación del W_s ,

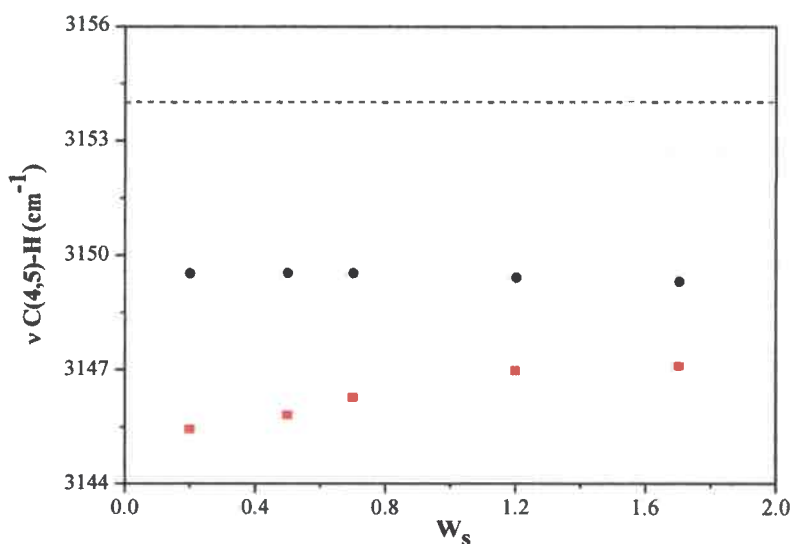


Figura 83. Cambios en la frecuencia máxima del estiramiento C-H ($\nu\text{C}(4,5)\text{H}$) del catión bmim^+ de [bmim][TfO] en micelas de (●) AOT y de (■) BHDC en función de W_s , la frecuencia del estiramiento C(4,5)-H de [bmim][TfO] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.

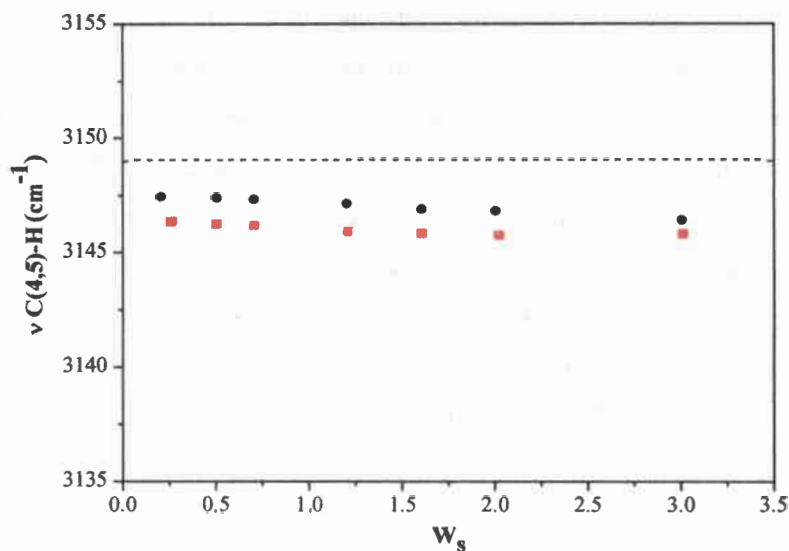


Figura 84 Cambios en la frecuencia máxima del estiramiento C-H ($\nu_{C(4,5)H}$) del catión $bmim^+$ de $[bmim][TfAc]$ en micelas de (●) AOT y de (■) BHDC en función de W_s , la frecuencia del estiramiento C(4,5)-H de $[bmim][TfAc]$ puro (---) se incluye como referencia. $[Surfactante] = 0.02 M$.

Los desplazamientos observados en los valores de $\nu_{C(4,5)H}$ en las Figuras 83 y 84 indican que los líquidos iónicos $[bmim][TfO]$ y $[bmim][TfAc]$ interactúan de manera diferente con la cabeza polar del surfactante sea AOT o BHDC. Por ejemplo, en la Figura 83 la primera adición de $[bmim][TfO]$ ($W_s = 0,25$) en micelas de AOT y de BHDC, desplaza el valor de $\nu_{C(4,5)H}$ del catión $bmim^+$ 5 y 9 cm^{-1} respectivamente hacia menores frecuencias respecto de su valor en $[bmim][TfO]$ puro (3154 cm^{-1}). Mientras que en la Figura 84 al adicionar $[bmim][TfAc]$ ($W_s = 0,25$) en micelas de AOT y de BHDC el valor de $\nu_{C(4,5)H}$ del catión de $[bmim]^+$ solo se desplaza 2 y 3 cm^{-1} respectivamente hacia menores frecuencias respecto de su valor en $[bmim][TfAc]$ puro (3149 cm^{-1}).

De los líquidos iónicos imidazólicos, se conoce que una disminución en la densidad de carga positiva del catión imidazolio desplaza la frecuencia de estiramiento C-H a valores menores, por ejemplo, la frecuencia del estiramiento C-H del imidazol aparece a menor frecuencia en comparación a la del catión imidazolio.³⁴⁹ En este sentido, los valores obtenidos en la Figura 83 sugieren que el confinamiento de $[bmim][TfO]$ en micelas inversas de AOT y de BHDC disminuye la densidad de carga

positiva de bmim^+ en la interfaz. La posible interacción $[\text{bmim}]-[\text{AOT}]$ y $[\text{bmim}]-\text{Cl}$ en micelas inversas de AOT y de BHDC respectivamente, puede ser la responsable de este comportamiento. En este sentido, el hecho que el valor de $\nu_{\text{C}(4,5)\text{-H}}$ del catión bmim^+ del líquido iónico $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ en micelas inversas de AOT y BHDC sea similar al valor obtenido en $[\text{bmim}][\text{AOT}]$ puro (3148 cm^{-1}) (compuesto sintetizado para simular la interacción entre bmim^+ y la cabeza polar de AOT) y en $[\text{bmim}]\text{Cl}$ puro (3146 cm^{-1}) respectivamente, indica que evidentemente la disminución en la densidad de la carga positiva de bmim^+ en estos sistemas es resultado de un probable intercambio iónico entre $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y el surfactante en la interfaz micelar.

Por otro lado, en la Figura 84 se observa que el valor de $\nu_{\text{C}(4,5)\text{-H}}$ del catión $[\text{bmim}]^+$ del líquido iónico $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ en micelas inversas de AOT y de BHDC es similar en ambos sistemas y además permanece prácticamente constante al aumentar el contenido de líquido iónico, asimismo, se observa que la diferencia entre dichos valores y el obtenido en $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ puro es pequeña. Estos resultados sugieren una leve disminución en la densidad de carga del catión de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ en micelas inversas de AOT y de BHDC, sin embargo, considerando la ausencia de cambios en el valor de $\nu_{\text{C}(4,5)\text{-H}}$ del catión bmim^+ con el aumento del contenido de líquido iónico y con el tipo de interfaz micelar, dicha disminución no puede atribuirse a una interacción $[\text{bmim}][\text{TfAc}]-\text{surfactante}$. En este sentido se podría pensar, que luego del confinamiento la interacción iónica entre los iones que forman el líquido iónico (bmim^+ y TfAc^-) se favorece más, que la interacción entre estos y el surfactante que forma la micela (AOT o BHDC) tal como se sugirió anteriormente en los resultados obtenidos por DLS y como se ha encontrado en sistemas similares encapsulando dimetilformamida,¹⁷¹ dimetilacetamida¹⁷¹ y líquidos iónicos, como $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.²⁹¹

A continuación se presentan los resultados obtenidos al evaluar los estiramientos característicos de los aniones TfO^- y TfAc^- en los sistemas micelares anteriormente mencionados.

Estiramiento del grupo SO_3 del anión TfO^- :

La espectroscopia de absorción infrarroja del anión TfO^- es altamente sensible, cuando este ion interacciona con un catión, su simetría disminuye generando la

separación de la banda del estiramiento asimétrico de SO_3 en dos componentes, y se conoce la magnitud de esta separación, definida como $\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$, representa el grado de perturbación que genera el catión sobre el anión (ver introducción). Ahora, con el fin de evaluar cómo cambia la interacción $\text{bmim}^+ - \text{TfO}^-$ del líquido iónico puro luego del confinamiento en micelas inversas, se presenta en la Figura 85 el espectro FT-IR de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ puro en la región de $1200\text{-}1330 \text{ cm}^{-1}$, y en las Figuras 86 y 87 los espectros FT-IR de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ en micelas inversas de AOT y de BHDC respectivamente al variar el contenido de líquido iónico (W_s).

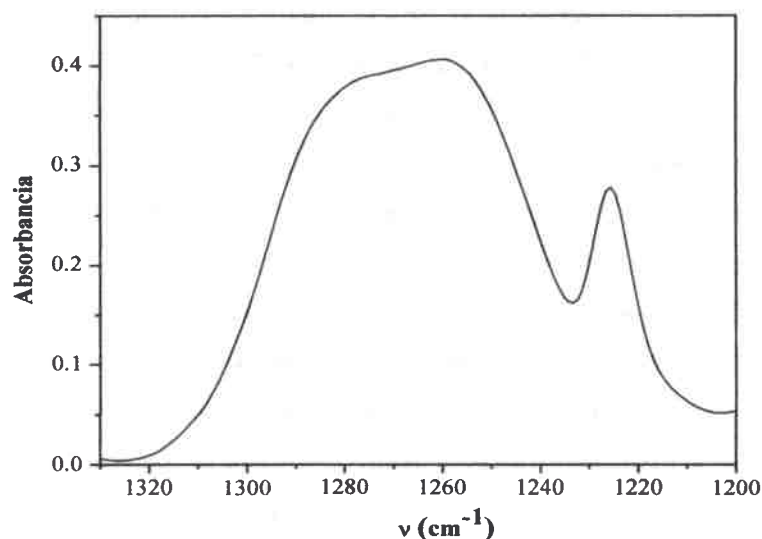


Figura 85. Espectro FT-IR de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ puro correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo SO_3 del anión TfO^- en la región de $1200\text{-}1330 \text{ cm}^{-1}$.

El espectro de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ puro (Figura 85) se empleó como referencia para el estudio del estiramiento asimétrico del grupo SO_3 de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ (ver estructura en la Figura 34) en micelas inversas de AOT y de BHDC. Tal como se observa en la Figura 85, cuando el anión TfO^- interactúa con el catión bmim^+ , el grupo SO_3 del anión presenta una banda ancha alrededor de 1266 cm^{-1} en la que no se observa la separación de sus dos componentes ($\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$), mostrando una débil interacción entre bmim^+ y TfO^- en el líquido iónico puro.

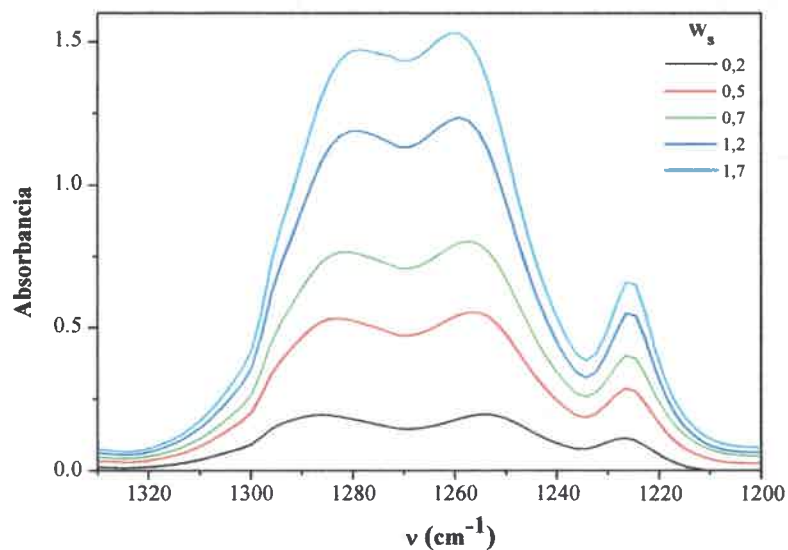


Figura 86. Espectros FT-IR de [bmim][TfO] en micelas inversas de AOT a diferentes valores de w_s , en la región de 1200-1330 cm^{-1} . [AOT] = 0.02 M.

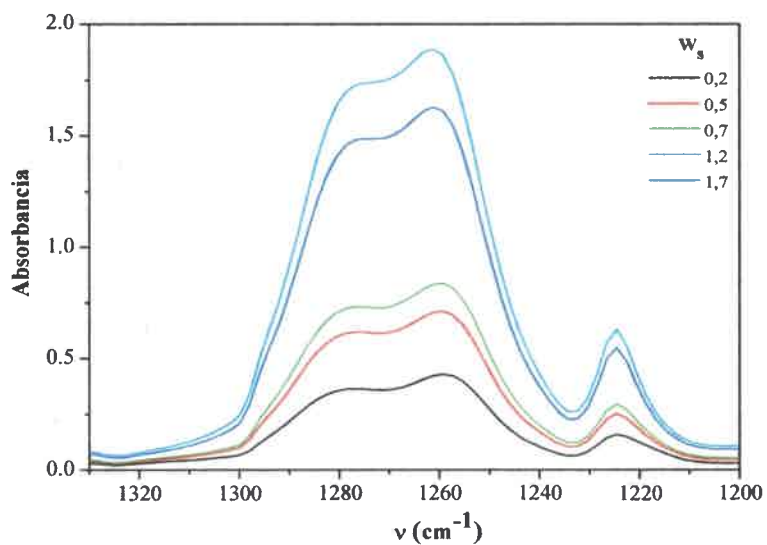


Figura 87. Espectros FT-IR de [bmim][TfO] en micelas inversas de BHDC a diferentes valores de w_s , en la región de 1200-1330 cm^{-1} . [BHDC] = 0.02 M.

A diferencia del espectro obtenido para [bmim][TfO] puro (Figura 85), es interesante observar como al encapsular [bmim][TfO] ya sea en micelas inversas de

AOT (Figura 86) o de BHDC (Figura 87), la banda del estiramiento asimétrico del grupo SO_3 sí presenta una separación de sus dos componentes ($\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$). En la Figura 88 se muestra el efecto del aumento en el contenido de líquido iónico sobre la separación de la banda asimétrica del estiramiento del grupo SO_3 ($\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$) de [bmim][TfO] en micelas de AOT y de BHDC.

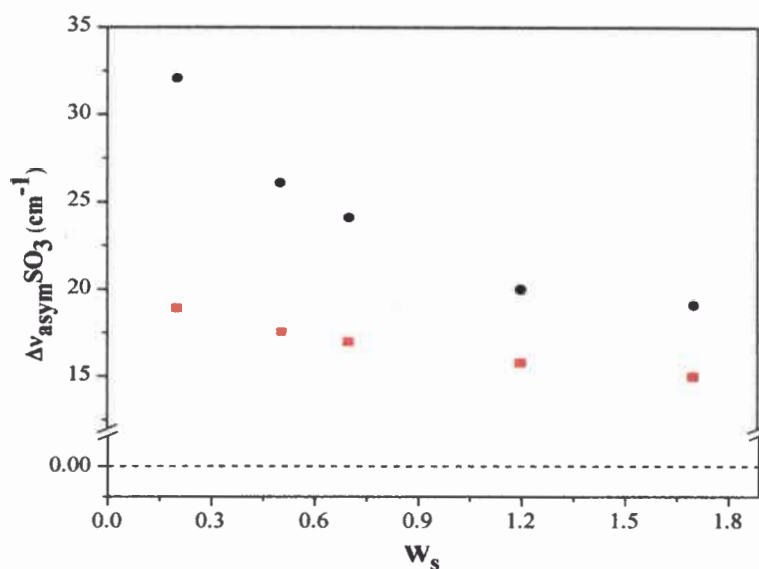


Figura 88. Cambios en la separación de la banda asimétrica del estiramiento del grupo SO_3 ($\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$) de [bmim][TfO] en micelas inversas de (●) AOT y de (■) BHDC al variar W_s . El valor de $\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ en [bmim][TfO] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.

En la Figura 88 se observa que los valores de $\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ dependen del tipo de surfactante que forma el sistema micelar (AOT o BHDC) y también de la cantidad de líquido iónico encapsulado (W_s). Por ejemplo, a bajos W_s ($W_s = 0,25$) el valor de $\Delta\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ es $32,8 \text{ cm}^{-1}$ para [bmim][TfO] en micelas inversas de AOT y 19 cm^{-1} en micelas inversas de BHDC, mientras que a altos W_s ($W_s = 1,7$) es $18,7 \text{ cm}^{-1}$ y 15 cm^{-1} respectivamente. Estos resultados muestran que en confinamiento la interacción $\text{bmim}^+ - \text{TfO}^-$ es especialmente afectada por la presencia de los cationes en la interfaz, sea Na^+ en el caso de micelas de AOT o BHD^+ en el caso de micelas de BHDC, además, sugieren que a bajos W_s la interacción catión- TfO^- en la interfaz de micelas inversas de AOT o de BHDC es mayor en comparación con la interacción $\text{bmim}^+ - \text{TfO}^-$ en el líquido iónico puro. Los resultados en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno muestran

que en la interfaz de este sistema existe efectivamente un intercambio iónico entre Na[AOT] y [bmim][TfO], donde el contraión Na^+ de AOT es desplazado por el catión bmim^+ del líquido iónico, favoreciendo la nueva interacción entre Na^+ y TfO^- . Un comportamiento similar se observa en micelas inversas de BHDC, sin embargo, ahora el catión involucrado en la interfaz micelar corresponde a la cabeza polar del surfactante BHD^+ , por lo es importante notar, que en este caso es el anión TfO^- y no el catión bmim^+ el que penetra en la interfaz y desplaza al contraión al Cl^- de BHDC para formar la nueva interacción $\text{BHD}^+-\text{TfO}^-$. Las diferencias entre los valores de $\Delta v_{\text{as}}\text{SO}_3$ que se observan en micelas inversas de AOT y de BHDC en la Figura 88, pueden explicarse considerando las diferencias en el tamaño y la estructura química de los cationes que interaccionan con TfO^- en cada sistema. Sin embargo, lo más importante de estos resultados es el hecho que en ambos casos la interacción del líquido iónico [bmim][TfO] se perturba respecto al solvente puro, ya sea por el contraión Na^+ en micelas de AOT o por la cabeza polar del surfactante BHD^+ en micelas de BHDC. Cabe notar que dicho intercambio iónico disminuye al aumentar el contenido de líquido iónico encapsulado (W_s), pero aun al máximo W_s que soporta cada sistema la interacción $\text{bmim}^+-\text{TfO}^-$ resulta ser muy diferente a la observada en líquido iónico puro.

Estiramiento del grupo COO^- del anión TfAc^- :

Tal como se mencionó en la introducción, el estiramiento asimétrico del grupo COO^- en el anión TfAc^- (ver estructura en la Figura 36) también se puede emplear efectivamente para estudiar la interacción catión- TfAc^- . En la Figura 89 se presenta el espectro FT-IR de [bmim][TfAc] puro en la región de $1600-1800\text{ cm}^{-1}$, donde se observa una banda intensa y prácticamente simétrica en 1689 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico del grupo COO^- del anión TfAc^- en el mencionado líquido iónico. Dicha frecuencia máxima de absorción se empleó como referencia para analizar los resultados obtenidos al encapsular [bmim][TfAc] en micelas inversas de AOT y de BHDC.

En las Figuras 90 y 91 se presentan los espectros FT-IR en la región de $1625-1750\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a [bmim][TfAc] en micelas inversas de AOT y de BHDC respectivamente al aumentar el contenido de líquido iónico, y en la Figura 92 se muestran los cambios en los valores de la frecuencia máxima de absorción del

estiramiento COO^- (ν_{asCOO^-}) de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ en micelas inversas de AOT y de BHDC al aumentar el contenido de líquido iónico.

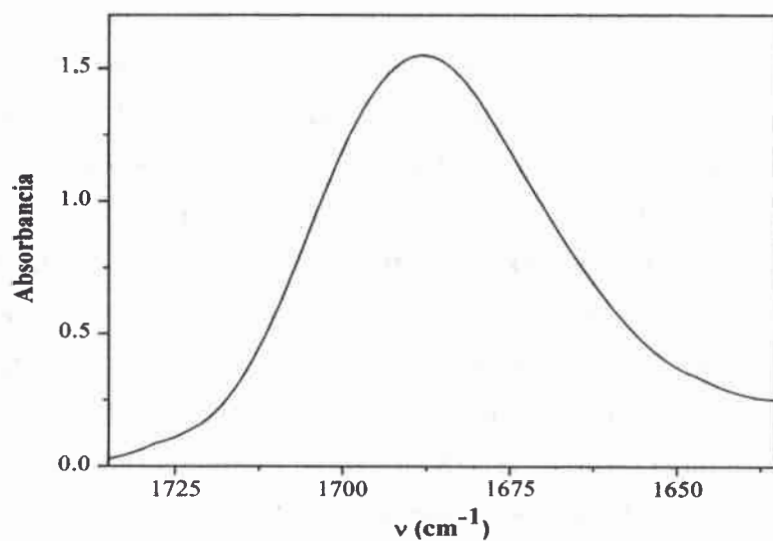


Figura 89. Espectro FT-IR de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ puro correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo COO^- del anión TfAc^- en la región de $1635\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$.

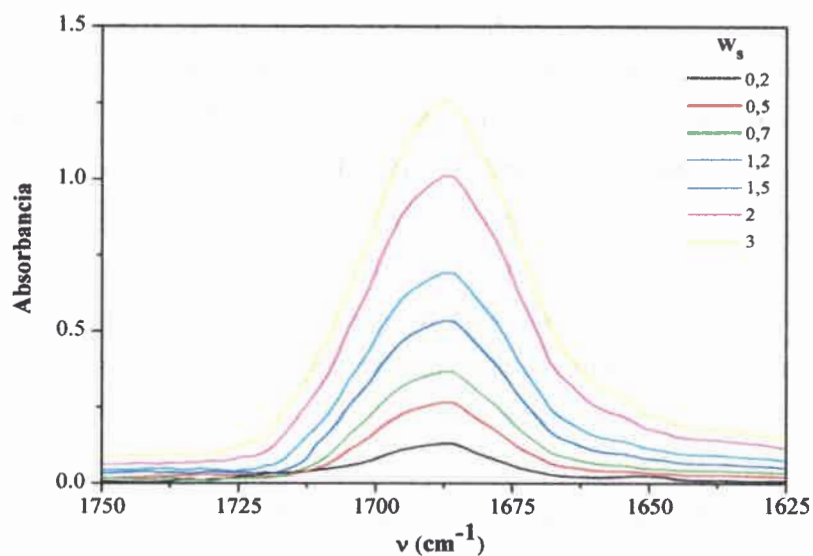


Figura 90. Espectros FT-IR de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ en micelas inversas de AOT a diferentes valores de W_s , en la región de $1625\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. $[\text{AOT}] = 0.02\text{ M}$.

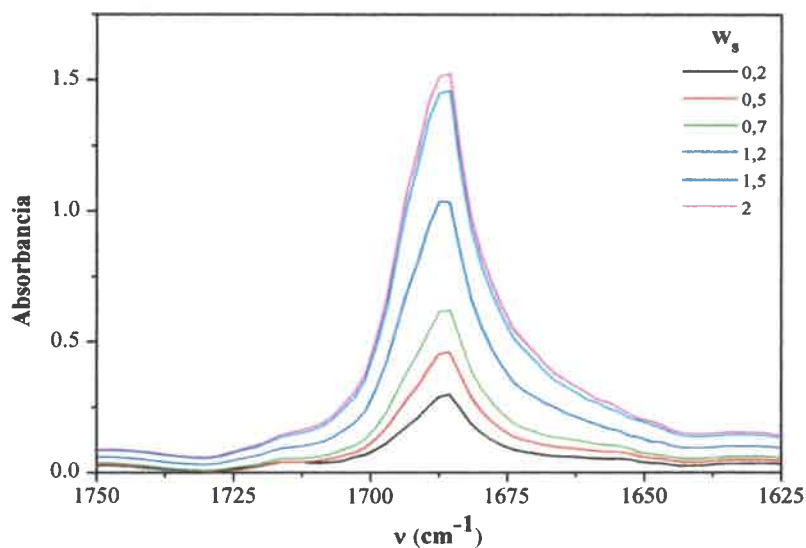


Figura 91. Espectros FT-IR de [bmim][TfAc] en micelas inversas de BHDC a diferentes valores de W_s , en la región de $1625-1750\text{ cm}^{-1}$. [BHDC] = 0.02 M.

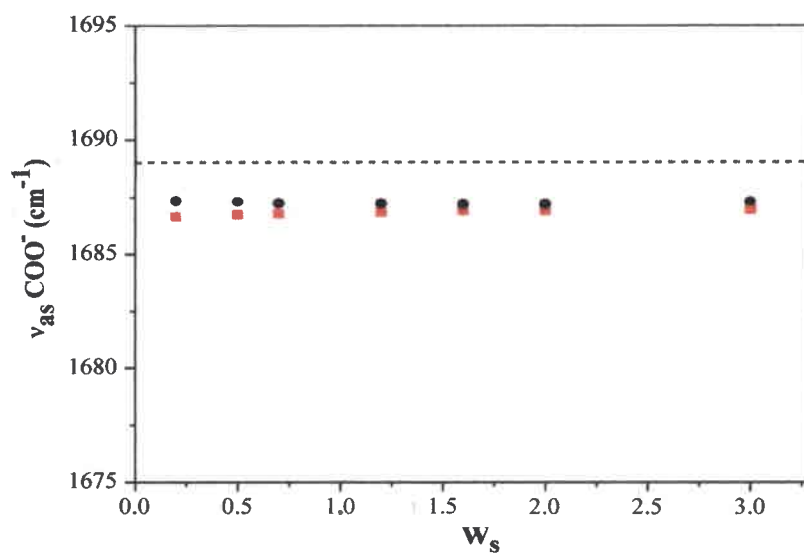


Figura 92. Cambios en la frecuencia máxima del estiramiento asimétrico del grupo COO^- ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) de [bmim][TfAc] en micelas inversas de (●) AOT y de (■) BHDC al variar W_s . El valor de $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ en [bmim][TfAc] puro (---) se incluye como referencia. [Surfactante] = 0.02 M.

En la Figura 92 se observa que el valor de $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ del anión TfAc⁻ en micelas inversas de AOT y de BHDC es similar y permanece prácticamente constante alrededor de 1687 cm^{-1} al aumentar el contenido de líquido iónico. Es interesante notar que dicho valor es similar al obtenido en [bmim][TfAc] puro (1689 cm^{-1}), pero diferentes al que presenta el anión TfAc⁻ en presencia del catión Na⁺ (1680 cm^{-1}) o NH₄⁺ (1667 cm^{-1}), cationes presentes en la interfaz de micelas inversas de AOT y BHDC respectivamente. En este sentido, los valores observados en la Figura 92 estarían indicando que al encapsular [bmim][TfAc] en micelas de AOT y de BHDC, la interacción entre el líquido iónico y el surfactante no se ve favorecida. Consecuentemente, la diferencia entre el valor de $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ del anión TfAc⁻ de [bmim][TfAc] en micelas inversas y de [bmim][TfAc] puro, puede atribuirse a un aumento en la fuerza de interacción de los iones que forman el líquido iónico (bmim⁺-TfAc⁻) debido al confinamiento.

Los resultados obtenidos en esta primera parte del capítulo empleando de diferentes técnicas han confirmado que los líquidos iónicos [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] son efectivamente encapsulados por los surfactantes AOT y BHDC formando micelas inversas estables en clorobenceno, y que la estructura y segregación de los iones en la interfaz micelar de los sistemas evaluados es principalmente producto del grado de interacción líquido iónico-surfactante que depende a su vez del tipo de surfactante y en mayor medida de las características del líquido iónico encapsulado.

De los resultados obtenidos, a continuación en la Figuras 93 y 94 se propone una representación esquemática de la estructura (localización de los iones) de la interfaz de los nuevos sistemas micelares formados AOT y por BHDC respectivamente.

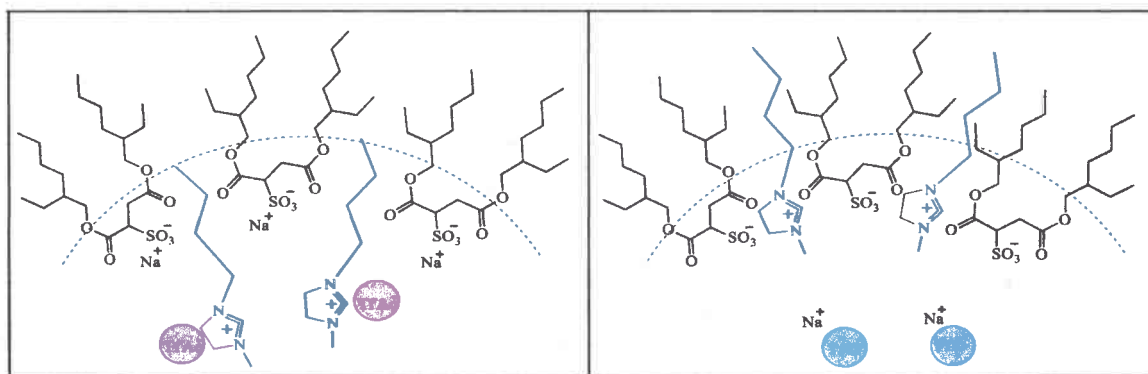


Figura 93. Representación de la estructura de la interfaz micelar formada por [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno (izquierda) y [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno (derecha).

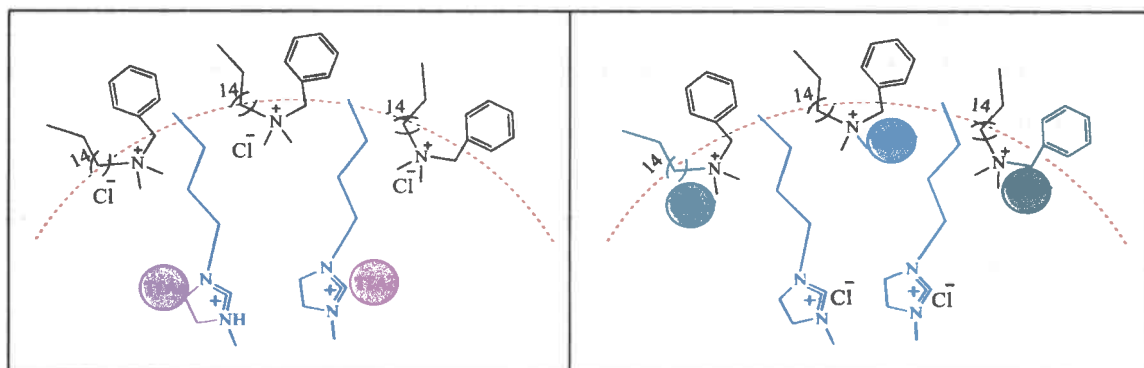


Figura 94. Representación esquemática de la estructura de la interfaz micelar formada por [bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno (izquierda) y [bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno (derecha).

Los resultados presentados en este capítulo dieron lugar a una publicación:

Blach, D.; Silber, J. J.; Correa, N. M.; Falcone, R. D., Electron donor ionic liquids entrapped in anionic and cationic reverse micelles. Effects of the interface on the ionic liquid-surfactant interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15 (39), 16746-16757.

Finalmente, es interesante que todos los resultados obtenidos muestren comportamientos tan diferentes para [bmim][TfAc] y [bmim][TfO] encapsulados en micelas inversas, cuando como solventes puros tienen propiedades. Considerando entonces los efectos únicos que genera el confinamiento de líquidos iónicos en micelas inversas sobre la segregación de los iones en la interfaz, surge la pregunta ¿cómo el tipo de surfactante que forma el sistema y el tipo de líquido iónico encapsulado afectan las propiedades fisicoquímicas de la interfaz micelar? Para responder esta pregunta, a continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de estos nuevos sistemas empleando moléculas prueba.

III.2.3. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulando líquidos iónicos mediante el empleo de moléculas prueba.

III.2.3.1. Estudios espectroscópicos empleando la molécula prueba [Cu(tmen)(acac)]⁺.

Como se observó en el capítulo anterior, el complejo [Cu(tmen)(acac)]⁺ es una molécula prueba exclusivamente sensible a la capacidad donora de electrones del solvente (β) muy útil en la caracterización de micelas inversas acuosas. En este capítulo dicho complejo se emplea para la caracterización fisicoquímica de los nuevos sistemas micelares formados por AOT y por BHDC encapsulando diferentes líquidos iónicos ([bmim][TfO] y [bmim][TfAc]). Debido a la diferencia en la estructura química de AOT y de BHDC los resultados encontrados en estos sistemas se discuten por separado.

III.2.3.1.1. Micelas inversas de AOT.

Efecto de la concentración de surfactante:

En la Figura 95 se muestran detalladamente los cambios en el valor del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) de [Cu(tmen)(acac)]⁺ en micelas inversas de AOT/clorobenceno a $W_s = 0$, encapsulado [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] a $W_s = 1$ al variar la concentración de AOT entre 0 y 0,2 M, todos los estudios se realizaron manteniendo constante el W_s y la concentración de molécula prueba [[Cu(tmen)(acac)]⁺] = 1×10^{-3} M. Los valores que se muestran la Figura 95 corresponden a los espectros que se mostraron anteriormente en las Figuras 72, 73 y 74 y que fueron utilizados en la determinación de la CMC de estos sistemas.

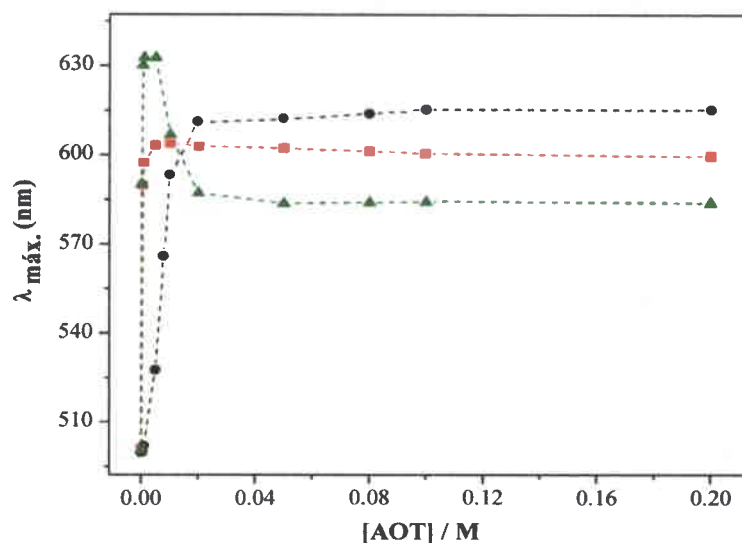


Figura 95. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/Clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y (▲) $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a $W_s=1$, al variar la concentración de AOT.

Es interesante notar que para todos los sistemas por encima del valor de la *CMC* (Tabla 8), el valor de $\lambda_{\text{máx.}}$ de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$ permanece constante (Figura 95), indicando que una vez formado el agregado micelar el complejo adopta una única estructura espectrofotométricamente distinguible que se localiza en la interfaz del sistema sin repartirse con el medio orgánico. En la Figura 95 a $W_s = 0$, se observa que al aumentar la concentración de AOT el máximo de absorción del complejo se desplaza batocromicamente respecto a su valor inicial en clorobenceno ($[\text{AOT}] = 0$) y permanece constante una vez formada la micela (ver Tabla 8), estos resultados evidentemente muestran que el complejo en presencia de AOT sensa un aumento en la capacidad donora de electrones del medio (β) y cambia su estructura penta-coordinada ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{clorobenceno})_2]^+$) en clorobenceno puro a tetra-coordinada ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{AOT}$) una vez formada la micela (estructuras *c* y *b* de la Figura 29).

Los resultados en presencia de líquidos iónicos resultan más complejos, en la Figura 95 se observa que al aumentar la concentración de AOT en el sistema $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ el valor de $\lambda_{\text{máx.}}$ del complejo se desplaza hacia longitudes de onda mayores y luego a partir de una concentración aproximada al valor

de *CMC* permanece constante. Por otro lado, para el complejo en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno se observa un comportamiento diferente, en este caso al aumentar la concentración de AOT el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo se desplaza primero hacia longitudes de onda mayores hasta una concentración igual a 5×10^{-3} M de AOT y luego por encima de esta concentración se desplaza nuevamente, pero esta vez hacia longitudes de onda menores hasta aproximadamente el valor de *CMC* donde permanece sin cambios aparentes hasta la máxima concentración de AOT evaluada. En la Tabla 10 se resumen los valores del máximo de absorción del complejo en cada sistema a una concentración de AOT menor (5×10^{-4} M) y mayor (0,1 M) la valor de *CMC*, además, en dicha tabla se incluyen los valores del máximo de absorción del complejo en los líquidos iónicos puros y el parámetro β (capacidad donora de electrones) para efectos comparativos.

Tabla 10. Máximos de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en diferentes medios.

Sistema	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) [AOT] = 5×10^{-4} M	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) [AOT] = 0,1 M	$\lambda_{\text{máx}}$ LI puro	β LI puro
AOT/clorobenceno $W_s = 0$	500	614	-	-
[bmim][TfO]/AOT/clorobenceno $W_s = 1$	589	600	580	0,46 ^a
[bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno $W_s = 1$	630	584	645	0,74 ^a

^a Valor obtenido de la referencia 266.

De los datos presentados en la Tabla 10 es interesante observar que por debajo de 5×10^{-4} M de AOT, el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno y en [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno es cercano al obtenido para el complejo en [bmim][TfO] puro (580 nm) y [bmim][TfAc] puro (645 nm) respectivamente. Esto sugiere que el complejo en ausencia de micelas inversas sensa principalmente una capacidad donora de electrones similar a la del líquido iónico puro utilizado, por ejemplo, el complejo en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno a [AOT] = 5×10^{-4} M y en [bmim][TfO] puro absorbe a λ similares, 589 nm y 580 nm respectivamente. Por otro lado, una vez formada la micela inversa ([AOT] = 0.1 M) el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en cada sistema, es diferente al obtenido para el mismo en el respectivo líquido iónico puro, en la Tabla 10 y Figura 95 se observa como por encima de la *CMC*,

el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en el sistema AOT/clorobenceno encapsulando líquidos iónicos es menor en comparación al obtenido en el sistema a $W_s = 0$, sugiriendo que tanto [bmim][TfO] como [bmim][TfAc] disminuyen en el sistema la capacidad donora de electrones de la interfaz debido al confinamiento. Otra característica interesante de mencionar en estos sistemas, es el hecho que mientras la capacidad donora de electrones en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno es mayor que en [bmim][TfO] puro, en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno se observa lo contrario, la capacidad donora de electrones es menor que en [bmim][TfAc] puro e inclusive menor que en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno. En otras palabras, estos resultados muestran que el anión [TfAc]⁻ en micelas de AOT no posee la capacidad donora de electrones que sí tiene cuando la micela no está formada ($[AOT] < CMC$) o como solvente puro. Estos resultados parecen lógicos considerando la interacción de [bmim][TfO] y de [bmim][TfAc] con la interfaz de micelas inversas de AOT que se observó anteriormente empleando FT-IR, ya que la interacción entre $\text{bmim}^+ - \text{AOT}^-$ en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno, así como el probable aumento en la interacción $\text{Na}^+ - [\text{AOT}]^-$ inducida por la fuerte interacción entre los mismos iones del líquido iónico ($\text{bmim}^+ - \text{TfAc}^-$) en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, compromete en ambos casos los electrones de la interfaz de AOT, lo que se refleja en la disminución en la capacidad donora de electrones de estos sistemas en comparación con la de la micela inversa a $W_s = 0$.

Efecto de la cantidad de líquido iónico encapsulado (W_s):

En las Figuras 96 y 97 se muestran los espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] respectivamente, variando el contenido de líquido iónico y manteniendo constante la concentración de AOT a 0,02 M y de molécula prueba $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3}$ M.

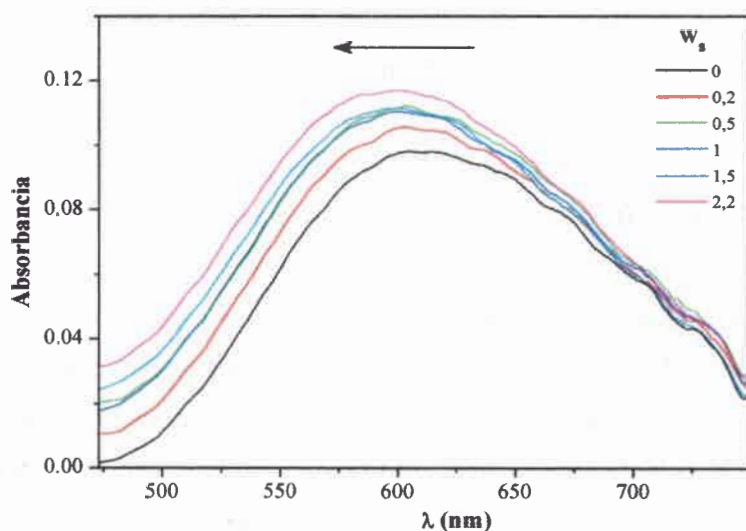


Figura 96. Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$, variando W_s . $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{AOT}] = 0.02 \text{ M}$.

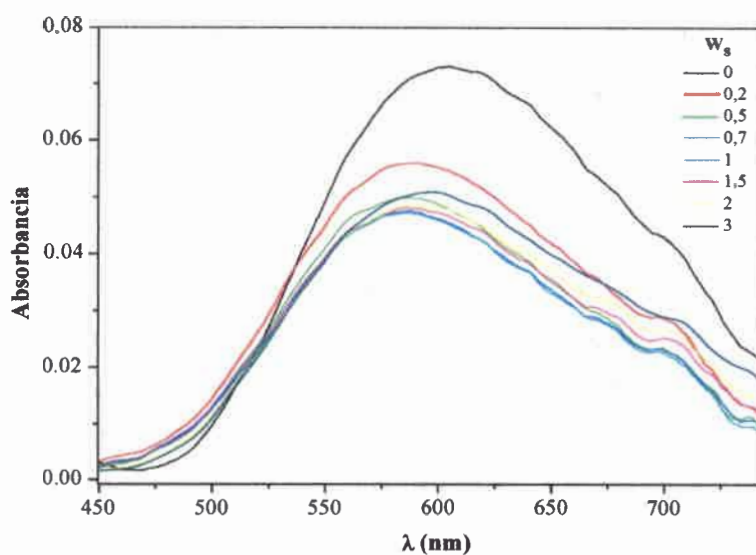


Figura 97 Espectros de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$, variando W_s . $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{AOT}] = 0.02 \text{ M}$.

En la Figura 96 se observa que el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno se desplaza constantemente hacia menores longitudes de onda con el aumento de W_s . Por otro lado, en la Figura 97 se observa un comportamiento atípico, en este caso el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno se desplaza inicialmente hacia longitudes de onda menores al aumentar el W_s , y luego por encima de $W_s = 1$ la tendencia se invierte y los máximos de absorción se desplazan hacia mayores longitudes de onda.

Es importante notar que los espectros de absorción del complejo en micelas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno y de [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno no presentan puntos isobésticos (Figuras 96 y 97), indicando que el complejo en ambos sistemas se localiza dentro del agregado micelar y no se reparte entre la interfaz micelar y el solvente polar encapsulado. En la Figura 98 se muestra el desplazamiento de los valores de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno y en [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno al aumentar el contenido de líquido iónico.

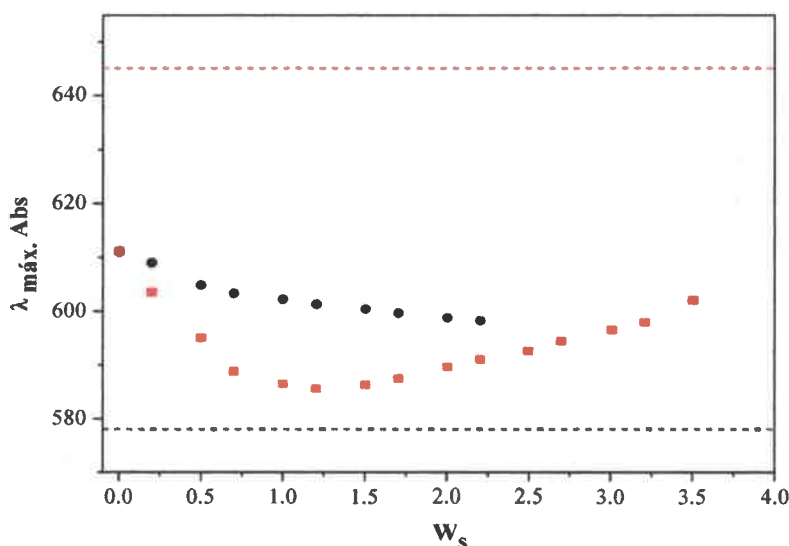


Figura 98. Cambios en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando (●) [bmim][TfO] y (■) [bmim][TfAc] al variar W_s . Los valores de Cu- $\lambda_{\text{máx}}$ en [bmim][TfO] puro (---) y [bmim][TfAc] puro (---) están incluidos para efectos de comparación. $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{AOT}] = 0.02$ M.

En la Figura 98 se observa que al aumentar el contenido de líquido iónico en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno y de [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en ambos sistemas se desplaza constantemente hacia su valor en el líquido iónico puro [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] respectivamente, aunque, cabe señalar que en ninguno de los casos inclusive al máximo W_s que soporta cada sistema, el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo alcanza dicho valor. Estos resultados muestran que el complejo dentro de estos agregados con el aumento del contenido de líquido iónico se desplaza, desde la interfaz micelar hacia el centro polar donde las propiedades que se sienten se asemejan a las del líquido iónico puro pero no llegan a ser iguales. En dicha figura, se observa para el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno el continuo desplazamiento del valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo hacia menores longitudes de onda con el aumento de W_s . Por ejemplo, el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en este sistema se desplaza desde 611 nm a $W_s = 0$ hasta 598 nm a $W_s = 2.2$ (máximo W_s que soporta el sistema). La disminución en la capacidad donora de electrones que reflejan estos resultados puede explicarse considerando la interacción $\text{bmim}^+ \text{-AOT}^-$ que se observó mediante FT-IR, esta interacción compromete los electrones de AOT en la interfaz a $W_s = 0$, al aumentar el contenido de líquido iónico dicha interacción se debilita favoreciendo la interacción del complejo con el anión TfO^- lejos de la interfaz donde adopta la estructura neutra penta-coordinada ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{TfO})]$) que refleja principalmente la capacidad donora de electrones de [bmim][TfO] encapsulado.

Por otro lado, en la Figura 98 se observa un comportamiento particular o atípico para el complejo en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, en este caso el máximo de absorción del complejo se desplaza inicialmente hacia longitudes de onda menores desde 611 nm a $W_s = 0$ hasta 586 nm a $W_s = 1$ y luego se desplaza nuevamente pero ahora hacia longitudes de onda mayores hasta 602 nm a $W_s = 3,5$ (máximo W_s que soporta el sistema). La disminución en la capacidad donora de electrones que se siente el complejo inicialmente hasta $W_s = 1$, puede explicarse considerando un aumento en la fuerza de interacción $\text{bmim}^+ \text{-TfAc}^-$ del líquido iónico puro luego del confinamiento que se observó mediante FT-IR. La ausencia de un intercambio iónico en esta interfaz en presencia de [bmim][TfAc] induce un aumento en la interacción $\text{Na}^+ \text{-AOT}^-$ que compromete los electrones de la cabeza polar del surfactante, disminuyendo

consecuentemente su disponibilidad en comparación con el sistema a $W_s = 0$. Tal como se mencionó a $W_s > 1$ el máximo de absorción del complejo se desplaza a longitudes de onda mayores hacia el valor del complejo en [bmim][TfAc] puro, al aumentar el contenido de líquido iónico en este sistema la interacción $\text{bmim}^+ - \text{TfAc}^-$ disminuye y el complejo se desplaza hacia el corazón polar donde interacciona con el ion TfAc^- y adopta la estructura neutra penta-coordinada ($[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{TfAc})]$) que refleja la capacidad donora de electrones de [bmim][TfAc] encapsulado, que resulta similar al valor obtenido en micelas de AOT a $W_s = 0$.

III.2.3.1.2. Micelas inversas de BHDC.

Del mismo modo que se empleó el complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas en micelas inversas de AOT encapsulando líquidos iónicos, se empleó en micelas de BHDC a $W_s = 0$, encapsulando [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] a $W_s = 1$. En la Figura 99 se muestran los desplazamientos del valor de $\lambda_{\text{máx}}$ del complejo en estos sistemas al variar la concentración de BHDC, todos los estudios se realizaron manteniendo constante el W_s y la concentración de la molécula prueba $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

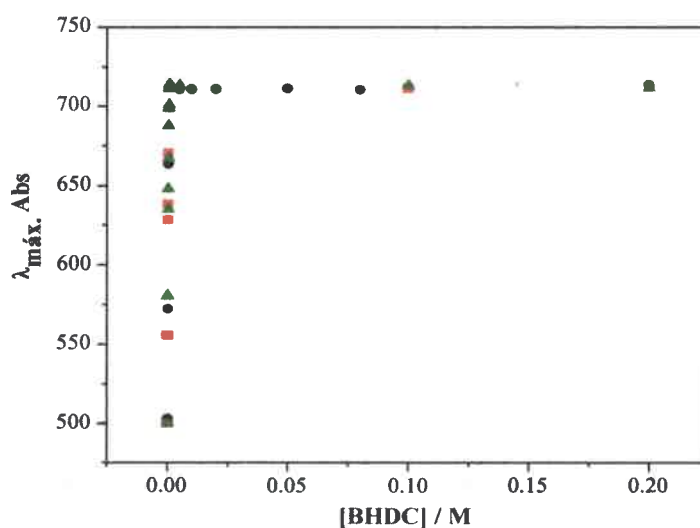


Figura 99. Desplazamientos del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en micelas inversas de BHDC/clorobenceno (●) a $W_s = 0$, encapsulando (■) [bmim][TfO] y (▲) [bmim][TfAc] a $W_s = 1$, variando la concentración de BHDC.

Los resultados que se presentan en la Figura 99 muestran que en todos los sistemas estudiados el máximo de absorción del complejo se desplaza hacia longitudes de onda mayores al aumentar la concentración de BHDC, desde 500 nm a [BHDC] = 0 M (clorobenceno puro) hasta aproximadamente 710-712 nm a [BHDC] \approx CMC (ver Tabla 8) donde permanece constante hasta la máxima concentración de BHDC evaluada. Estos resultados muestran que una vez formada la micela el complejo no sensa la presencia del líquido iónico. Como se discutió anteriormente en la introducción estudios previos del complejo [Cu(acac)(tmen)]⁺ en medio homogéneo³¹⁵ y micelar,²⁶⁴ han demostrado que el complejo en presencia de un anión de capacidad donora de electrones alta como el ion Cl⁻ ($\beta = 0.95^{499}$) es coordinado fácilmente formando la estructura neutra penta-coordinada ([Cu(acac)(tmen)Cl]) (Figura 29a) que absorbe alrededor de 708-710 nm. El ion Cl⁻ en dicha estructura no puede ser desplazado de la esfera de coordinación del cobre por ningún otro ion presente en el sistema a excepción del agua, que presenta en medio homogéneo y en micelas inversas un comportamiento peculiar tal como se observó en el capítulo I, por lo que la insensibilidad del complejo en estos sistemas (en presencia de los aniones TfO⁻ y TfAc⁻) se atribuye principalmente a la formación de la estructura [Cu(acac)(tmen)Cl] en la interfaz una vez formada la micela.

Considerando entonces que en micelas inversas de BHDC el complejo se coordina con el ion Cl⁻ formando una estructura insensible a las propiedades del microentorno a todas las concentraciones de surfactante, su empleo como molécula prueba en estos sistemas resulta ineficiente. Por lo que, para solucionar dicho inconveniente y continuar la caracterización de los nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos se empleó la molécula prueba HC, la cual tal como se describió en la introducción es altamente sensible a la polaridad /polarizabilidad (π^*) y al mismo tiempo a la capacidad donora de electrones (β),³¹¹ y además se conoce de estudios previos que su sensibilidad no se altera en sistemas formados por AOT o BHDC.¹²⁷

III.2.3.2. Estudios espectroscópicos empleando la molécula prueba HC.

Estudios previos en micelas inversas^{127, 311} han mostrado que la molécula HC a concentraciones mayores a 10⁻⁵ M se agrega en solventes de baja capacidad donora de electrones como clorobenceno ($\beta = 0.07$),⁵⁰⁰ solvente empleado en la preparación de los

sistemas micelares estudiados en este capítulo. Si bien es conocido el efecto que tienen las micelas inversas desagregando moléculas,⁴⁹³ para garantizar la forma monomérica de HC en los sistemas estudiados a concentración de surfactante menor al valor de la CMC (ver Tabla 8) se empleó en todos los casos una concentración de HC igual a 3×10^{-6} M. A continuación se presentan los resultados obtenidos en micelas inversas de AOT y de BHDC a $W_s = 0$ y encapsulando [bmim][TfO] y [bmim][TfAc] a $W_s = 1$, empleando técnicas de absorción y emisión en estado estacionario para evaluar el comportamiento de HC en los diferentes microentornos. Cabe decir nuevamente que debido a la diferencia en la naturaleza de AOT y de BHDC los resultados encontrados en estos sistemas se discuten por separado.

III.2.3.2.1. Micelas inversas de AOT.

Efecto de la concentración de surfactante en micelas inversas de AOT/clorobenceno a $W_s = 0$:

En las Figuras 100 y 101 se presentan respectivamente los espectros de absorción y de emisión de HC en micelas inversas de AOT al variar la concentración de surfactante.

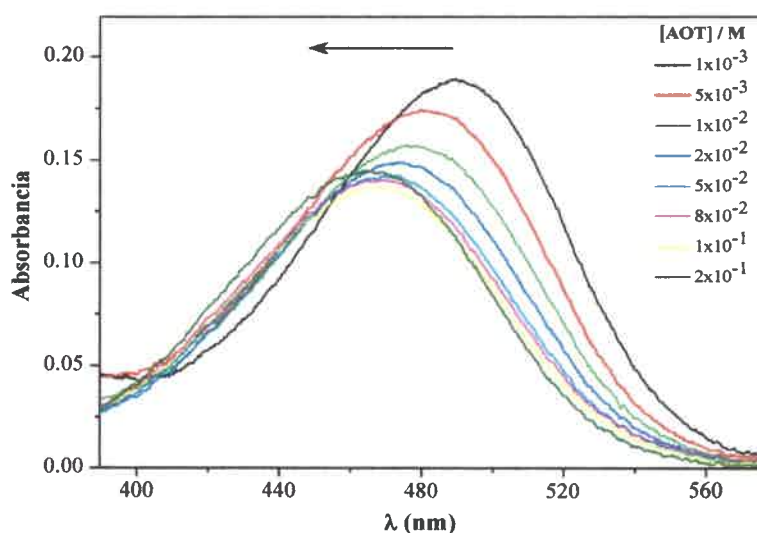


Figura 100. Espectros de absorción de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno variando la concentración de AOT. $W_s = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M.

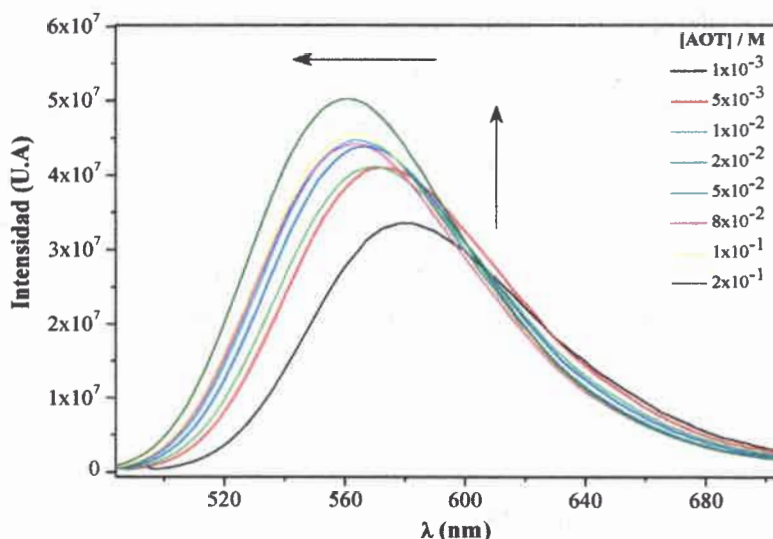


Figura 101. Espectros de emisión de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno variando la concentración de AOT a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs.}}$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

En la Figura 100 se observa el desplazamiento de la banda de absorción de HC a longitudes de onda menores, asimismo en los espectros de emisión de HC (Figura 101) se observa que la banda de emisión también se desplaza a longitudes de onda menores al aumentar la concentración de AOT, además se observa que la intensidad de la banda en los espectros de emisión aumenta con la concentración de AOT indicando que HC en este sistema no experimenta procesos de inactivación. Es importante destacar que HC en este sistema no experimenta reparto entre la interfaz micelar y el solvente orgánico ya que en los espectros de absorción (Figura 100) y en los de emisión (Figura 101) se observa una única banda y ningún punto isosbético (o isoemisivo), además, la ausencia de un hombro centrado aproximadamente a 590 nm en absorción y a 695 nm en emisión característico de la molécula agregada,³¹¹ indica que HC en micelas de AOT/clorobenceno se encuentra en su forma monomérica. En la Figura 102 se muestran los desplazamientos en el valor de los máximos de absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en micelas de AOT al variar la concentración de surfactante.

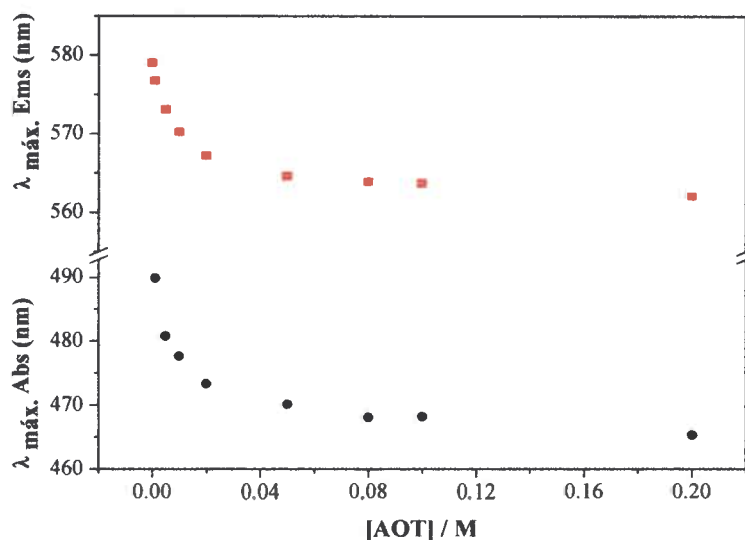


Figura 102. Cambios en los máximos de (●) absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de (■) emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno al variar la concentración de AOT a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs}}$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

En la Figura 102 se observa que los máximos de absorción y de emisión de HC se desplazan hacia longitudes de onda menores, el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC se desplaza 36 nm desde 501 nm en clorobenceno puro hasta 465 nm en la micela inversa de AOT ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$) y el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC se desplaza 16 nm desde 578 nm en clorobenceno puro hasta 562 nm en la micela inversa de AOT ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$).

Se conoce que en medio homogéneo la banda de absorción de HC presenta un desplazamiento hipsocrómico cuando la polaridad (π^*) aumenta y cuando la capacidad donora de electrones (β) disminuye ($\uparrow \pi^*$ y $\downarrow \beta$) mientras que, su banda de emisión presenta un desplazamiento hipsocrómico con la disminución de la polaridad y el aumento en la capacidad donora de electrones ($\downarrow \pi^*$ y $\uparrow \beta$) (ver Ecuación 19 y 20).³¹¹ En este sentido, resulta impensado el hecho que en el sistema AOT/clorobenceno (Figura 102) los espectros de emisión se desplacen hipsocromicamente cuando los antecedentes indican que al aumentar la polaridad del entorno los espectros de absorción y de emisión se deberían desplazar en direcciones opuestas, por lo tanto y considerando que la polaridad de los sistemas micelares efectivamente aumenta con el aumento de la concentración de surfactante.^{3, 127} Los resultados obtenidos revelan que

en este sistema existe un efecto diferente que domina la fotofísica de HC además de la polaridad.^{127, 311} Resultados similares han sido publicados previamente para el sistema AOT/benceno¹²⁷ y para explicar estos resultados los autores se basaron en el hecho que la carga positiva de HC en el estado fundamental se localiza en el átomo de nitrógeno del anillo piridinio (Figura 31) e interacciona con la carga negativa del grupo sulfonato de AOT a través de interacciones electrostáticas. Luego de la excitación, la carga positiva de HC se desplaza desde el átomo de nitrógeno del anillo piridinio hacia el átomo de nitrógeno del grupo anilinio (Figura 31) alejándose de la carga negativa del grupo sulfonato de AOT y acercándose al grupo éster, donde sensa un entorno de menor polaridad pero de mayor capacidad donora de electrones.³¹¹ Cabe señalar que el microentorno donador de electrones que sensa HC en este sistema luego de la excitación, estabiliza su carga positiva sobre el átomo de nitrógeno del grupo anilinio y favorece su emisión desde un estado de transferencia de carga (CT, *Charge Transfer*) (Figura 32). En este sentido, los resultados obtenidos en la Figura 102 para el sistema AOT/clorobenceno pueden explicarse bajo estas mismas consideraciones, donde el desplazamiento hipsocrómico en el valor de $\lambda_{\text{máx.Emi}}$ de HC en el sistema se atribuye al aumento en la capacidad donora de electrones que sensa HC luego de la excitación debido a su interacción con el grupo éster de la cabeza polar de AOT (entorno menos polar y más donador de electrones).

Efecto de la concentración de surfactante en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando [bmim][TfO] y [bmim][TfAc]:

Para la caracterización fisicoquímica de las propiedades de micelas inversas de AOT en presencia de líquidos iónicos se evaluó el efecto que tiene el aumento en la concentración de surfactante sobre el comportamiento espectroscópico de HC. En la Figura 103 se muestran los desplazamientos de los valores de $\lambda_{\text{máx.Abs}}$ y de $\lambda_{\text{máx.Emi}}$ de HC en micelas inversas de AOT encapsulando [bmim][TfO] al aumentar la concentración de surfactante.

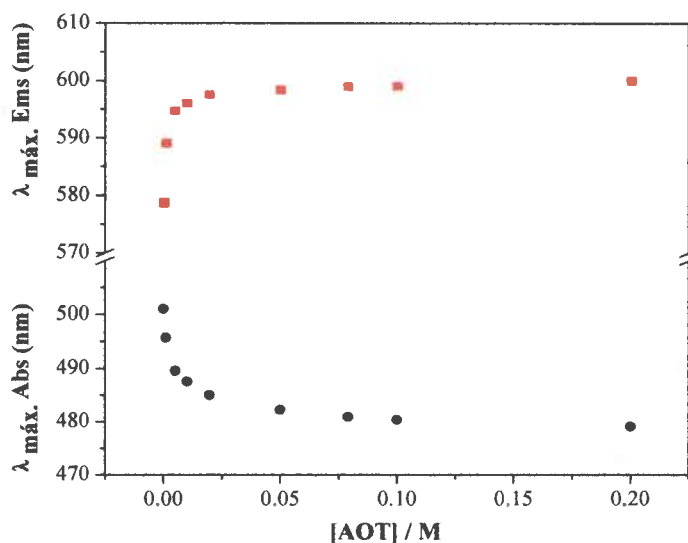


Figura 103. Cambios en los máximos de (●) absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de (■) emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno al variar la concentración de AOT. $W_s = 1$ y $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{máx. Abs}}$.

En la Figura 103 se observa que al aumentar la concentración de AOT el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC se desplaza hipsocrómicamente 25 nm, desde 501 nm en clorobenceno puro hasta 476 nm en la micela inversa de AOT ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$) encapsulando [bmim][TfO], mientras que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC se desplaza batocrómicamente 22 nm desde 578 nm en clorobenceno puro hasta 600 nm en la micela inversa de AOT ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$) encapsulando [bmim][TfO]. Además, se observa que por encima del valor de la CMC, HC no presenta cambios por absorción ni por emisión indicando que una vez formado el agregado micelar HC se localiza en la interfaz sin repartirse con la fase orgánica.

Comparando el comportamiento de HC en micelas inversas de AOT a $W_s = 0$ y encapsulando [bmim][TfO] a $W_s = 1$ (Figuras 102 y 103) se observa que los cambios en los valores máximos de emisión de HC en estos sistemas son diferentes. El desplazamiento hipsocrómico del valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en el sistema AOT/clorobenceno a $W_s = 0$ se atribuyó al aumento en la capacidad donora de electrones que sensa HC luego de la excitación debido a su interacción con el grupo éster de la cabeza polar de AOT, en este caso, el desplazamiento batocrómico del valor

de $\lambda_{\text{máx.Emi}}$ de HC en el sistema [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno muestra que HC en este sistema luego de la excitación no interacciona con el grupo éster de AOT, debido probablemente a que la fuerte interacción entre el catión bmim^+ del líquido iónico ([bmim][TfO]) y la cabeza polar de AOT que se observó empleando FT-IR desplaza la molécula HC hacia la interfaz polar, lejos del grupo éster de AOT. No obstante, los cambios observados en los valores de $\lambda_{\text{máx.Emi}}$ de HC en ambos sistemas al aumentar la concentración de AOT, sugieren que HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando [bmim][TfO] así como a $W_s = 0$ emite desde el estado CT (Figura 32), indicando que también en micelas inversas de [bmim][TfO]/AOT/clorobenceno debido principalmente a la presencia del anión TfO^- en la interfaz polar, existe la disponibilidad de electrones suficiente para estabilizar su carga luego de la excitación.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para HC en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, en la Figura 104 se muestran los desplazamientos en el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ y de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en este sistema al aumentar la concentración de AOT.

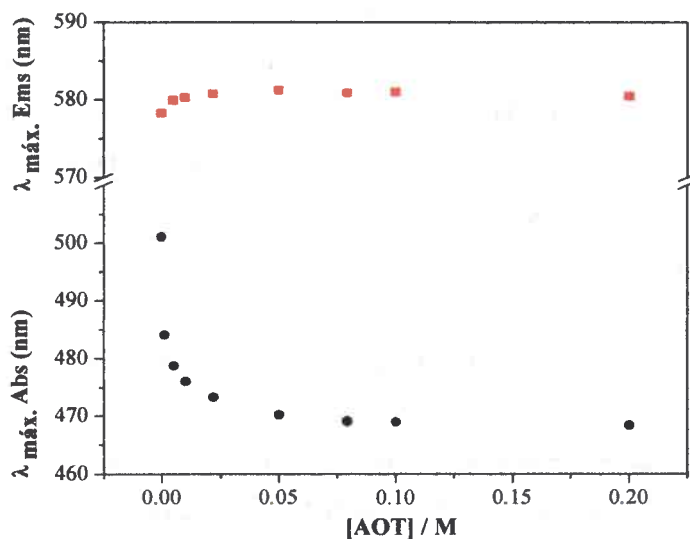


Figura 104. Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de [bmim][TfAc]/AOT/Clorobenceno al variar la concentración de AOT. $W_s=1$ [HC] = 3×10^{-6} M, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{máx. Abs}}$.

En la Figura 104 se observa que al aumentar la concentración de AOT desde 0 hasta 0,2 M el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC se desplaza hipsocromicamente 33 nm, desde 501 nm en clorobenceno puro hasta 468 nm en la micela inversa de AOT ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$) encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$, mientras que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC solo se desplaza batocromicamente 3 nm desde 578 nm en clorobenceno puro hasta 581 nm en la micela inversa de AOT ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$) encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$. Por encima del valor de la *CMC*, HC no presenta cambios por absorción ni por emisión indicando que una vez formado el agregado micelar HC se localiza en la interfaz sin repartirse con la fase orgánica tal como se observó en micelas inversas de AOT a $W_s = 0$ y encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$. En la Figura 104 se observa que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en micelas inversas de AOT encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ se desplaza batocromicamente al igual que en el sistema encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ (Figura 103), indicando que $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ en este sistema perturba tal como lo hace $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ la interacción entre HC y AOT. No obstante, resulta muy llamativo que el desplazamiento en el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en presencia de $[\text{bmim}][\text{TfA}]$ sea mínimo (3 nm en comparación a 22 nm observados en presencia de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$), ya que se conoce que tanto la banda de absorción como la de emisión sensan cambios en las propiedades del microentorno.⁵⁰¹ En consecuencia, se esperaría entonces que al aumentar la concentración de AOT en el sistema se observaran desplazamientos no solo en el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC sino también en el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC, como se observó en el sistema encapsulando $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ (Figura 103). Para tratar de explicar este inusual comportamiento es necesario recordar que HC puede emitir desde diferentes estados excitados dependiendo de la capacidad donora de electrones del microentorno (Figura 32).^{127, 501} Se conoce que un entorno poco dador de electrones desestabiliza el estado de transferencia de carga de HC, ya que la molécula en este entorno no puede solvatar su carga positiva luego de la excitación, pasando de un estado fundamental más polar a un estado excitado mucho menos polar, el estado localmente excitado (LE) que resulta ser casi insensible a los cambios en la micropolaridad del entorno. En este sentido, es posible decir que los resultados en presencia de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ (Figura 104) sugieren que HC se localiza en un microentorno poco donador de electrones donde solo puede emitir desde LE insensible a los cambios en la polaridad. Estos resultados resultan lógicos considerando que, como se observó en los resultados empleando FT-IR el

confinamiento de [bmim][TfAc] en micelas inversas de AOT favorece más la interacción del líquido iónico y del surfactante con sí mismos que entre ellos, en este sentido, es posible decir que un aumento en la interacción [bmim][TfAc] y Na[AOT] luego del confinamiento compromete los electrones del anión TfAc⁻ y de la cabeza polar de AOT en la interfaz micelar, generando un microentorno poco donador de electrones donde HC no logra estabilizar su carga luego de la excitación y solo puede emitir desde el estado excitado LE.

A modo de resumen en la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos empleando la molécula HC para la caracterización de micelas inversas de AOT, en dicha tabla se presentan los valores de $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}$ y de $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}$ de HC, así como sus respectivos desplazamientos al aumentar la concentración de AOT desde 0 hasta 0,2 M. Del mismo modo se incluye el estado excitado desde el cual emite la molécula en cada sistema.

Tabla 11. Posición del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}$) y de emisión ($\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}$) de HC en los diferentes sistemas evaluados a [AOT] = 0,2 M y [HC] = 3×10^{-6} M.

Sistema	$\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}} \text{ (nm)}^a$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}^b$	$\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}} \text{ (nm)}^a$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}^c$	Estado excitado de emisión
AOT/clorobenceno $W_s = 0$	465	36	562	16	CT
[bmim][TfO]/AOT/clorobenceno $W_s = 1$	476	25	600	22	CT
[bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno $W_s = 1$	468	33	581	3	LE

^a [AOT] = 0,2 M; ^b $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}(\text{Clbz } 501 \text{ nm}) - \lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}([\text{AOT}] = 0,2\text{M})$; ^c $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}(\text{Clbz } 578 \text{ nm}) - \lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}([\text{AOT}] = 0,2\text{M})$

A continuación se presentan los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento espectroscópico de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno al variar la concentración de surfactante y manteniendo constante el parámetro W_s .

III.2.3.2.2. Micelas inversas de BHDC.

Efecto de la concentración de surfactante en micelas inversas de BHDC/clorobenceno a $W_s = 0$.

En las Figuras 105 y 106 se presentan respectivamente los espectros de absorción y de emisión de HC en micelas inversas de BHDC, al variar la concentración de surfactante. En la Figura 105 se observa el desplazamiento hipsocrómico de la banda de la absorción de HC al aumentar la concentración de BHDC. Por otro lado, en la Figura 106 no se observan desplazamientos importantes de la banda de emisión de HC, solo se observa un aumento en su intensidad lo que significa que HC en este sistema no experimenta procesos de inactivación. Es importante destacar que HC en este sistema no experimenta reparto entre la interfaz micelar y el solvente orgánico ya que en los espectros de absorción (Figura 105) y en los de emisión (Figura 106) se observa una única banda y ningún punto isosbético (o isoemisivo), además, la ausencia de un hombro centrado aproximadamente a 590 nm en absorción y a 695 nm en emisión característico de la molécula agregada,³¹¹ indica que HC en micelas de BHDC/clorobenceno se encuentra en su forma monomérica.

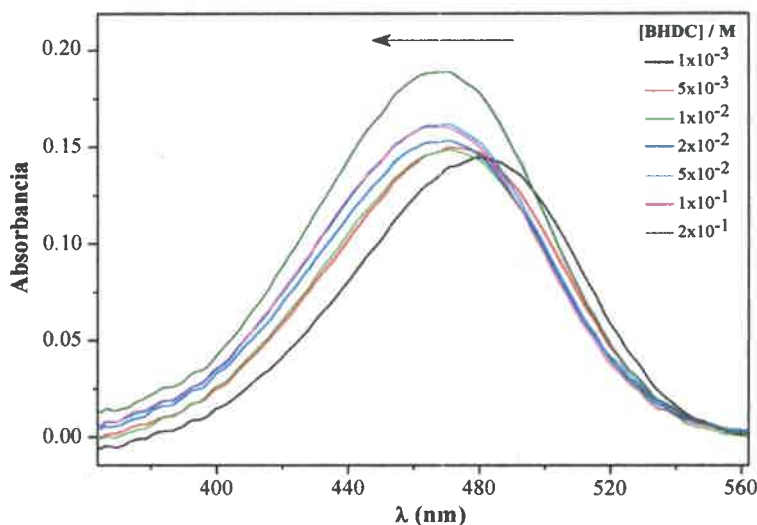


Figura 105. Espectros de absorción de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC. $W_s = 0$. $[HC] = 3 \times 10^{-6}$ M.

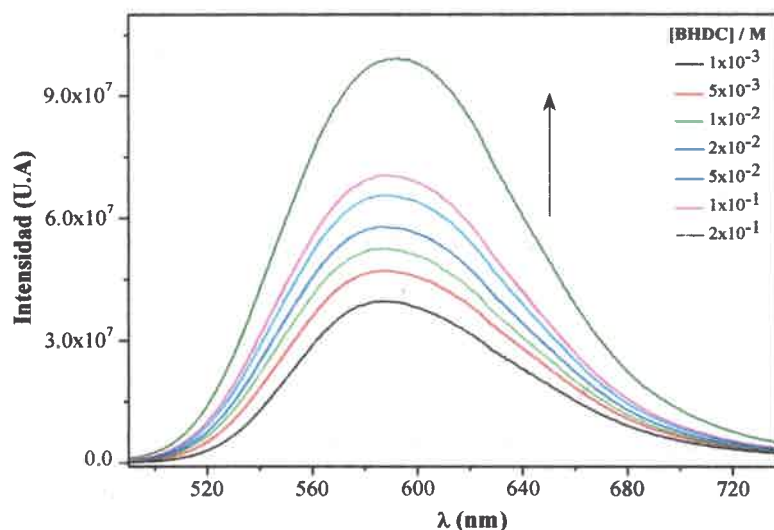


Figura 106. Espectros de emisión de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC a $W_s = 0$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs}}$. Abs. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

En la Figura 107 se muestran los desplazamientos en el valor de los máximos de absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$) y de emisión ($\lambda_{\text{máx. Emi}}$) de HC en micelas de BHDC al variar la concentración de surfactante. En esta figura se observa que al aumentar la concentración de BHDC el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC se desplaza hipsocromicamente 34 nm, desde 501 nm en clorobenceno puro hasta 467 nm en la micela inversa de BHDC ($[\text{BHDC}] = 0,2 \text{ M}$), mientras que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC solo se desplaza batocromicamente 6 nm, desde 578 nm en clorobenceno puro hasta 584 nm en la micela inversa de BHDC ($[\text{BHDC}] = 0,2 \text{ M}$).

Los resultados que se muestran en la Figura 107, presentan un comportamiento similar al observado previamente por *Quintana y colaboradores*,¹²⁷ en el sistema BHDC/benceno, y al observado anteriormente en el sistema $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$, aunque en este último caso la estructura química de cabeza polar del surfactante es diferente.

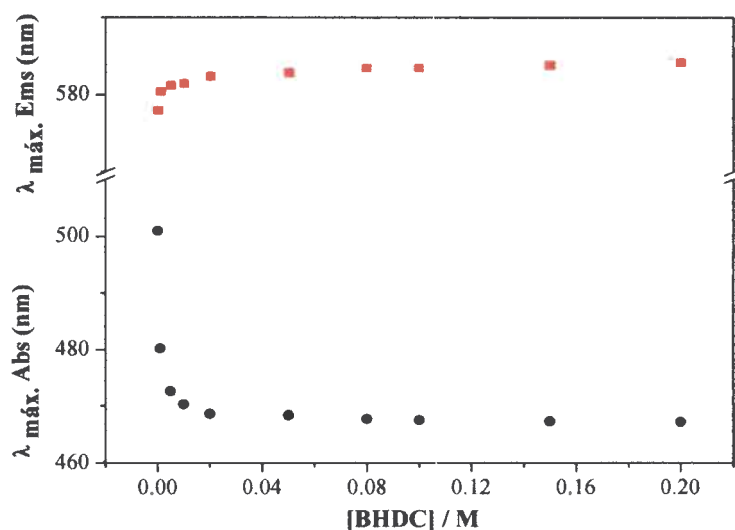


Figura 107. Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de BHDC/Clorobenceno variando la concentración de BHDC a $W_s=0$ y excitando a $\lambda_{m\acute{a}x. Abs. [HC]} = 3 \times 10^{-6} M$.

Para explicar el comportamiento de HC en este sistema es necesario considerar tal como en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno, los diferentes estados excitados desde los cuales puede emitir HC (Figura 32). Ahora bien, el sistema BHDC/clorobenceno a $W_s = 0$ es un sistema que no tiene capacidad donora de electrones pero sí una alta polaridad.¹²⁷ Parece ser entonces que HC en la interfaz de este sistema no puede trasladar su carga positiva luego de la excitación como lo hace en medio homogéneo y en micelas inversas de AOT/clorobenceno, ya que si esto ocurriese la estructura de HC tendría su carga positiva muy cerca de la carga positiva de BHDC, donde no podría ser solvatada (debido a la poca capacidad donora de electrones del entorno). En otras palabras, la poca capacidad donora de electrones de la interfaz BHDC/clorobenceno desestabiliza el estado de transferencia de carga de HC, por lo que la emisión de HC en este sistema ocurre principalmente desde el estado LE (figura 32), que resulta insensible a los cambios de la micropolaridad del entorno, como también se observó en el sistema [bmim][TfAc]/AOT/clorobenceno.

Efecto de la concentración de surfactante en micelas inversas de BHDC/clorobenceno encapsulando [bmim][TfO] y [bmim][TfAc].

Para la caracterización fisicoquímica de las propiedades de micelas inversas de BHDC en presencia de líquidos iónicos se evaluó el efecto que tiene el aumento en la concentración de surfactante sobre el comportamiento espectroscópico de HC. En la Figura 108 se muestran los desplazamientos de los valores de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ y de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en micelas inversas de BHDC encapsulando [bmim][TfO] al aumentar la concentración de surfactante.

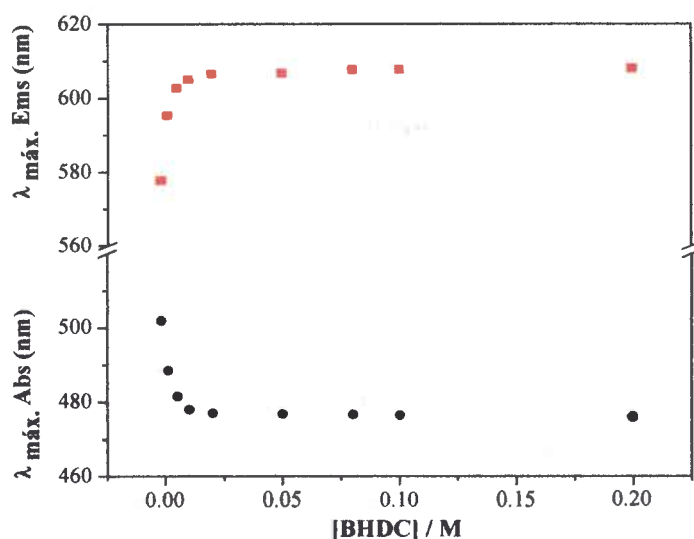


Figura 108. Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de [bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC a $W_s = 1$ y excitando a $\lambda_{\text{máx. Abs}}$. $[\text{HC}] = 3 \times 10^{-6}$ M.

En la Figura 108 se observa que al aumentar la concentración de BHDC el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC se desplaza hipsoquímicamente 25 nm, desde 501 nm en clorobenceno puro hasta 476 nm en la micela inversa de BHDC ($[\text{BHDC}] = 0,2$ M), mientras que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC se desplaza batocromicamente 30 nm, desde 578 nm en clorobenceno puro hasta 608 nm en la micela inversa de BHDC ($[\text{BHDC}] = 0,2$ M), además, se observa que por encima del valor de la CMC, HC no presenta cambios por absorción ni por emisión indicando que una vez formado el agregado micelar HC se localiza en la interfaz sin repartirse con la fase orgánica. En esta figura se observa que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en micelas inversas de BHDC encapsulando

[bmim][TfO] al igual que en el sistema a $W_s = 0$ (Figura 107) se desplaza batocromicamente, aunque la magnitud de estos desplazamientos son diferentes en cada sistema 30 nm en el sistema encapsulando [bmim][TfO] y 6 nm para el sistema a $W_s = 0$. La gran diferencia entre el valor del desplazamiento de $\lambda_{\text{máx.Emi}}$ de HC en estos sistemas al aumentar la concentración de BHDC, sugiere que en presencia del líquido iónico ([bmim][TfO]), el estado excitado de HC muestra una clara sensibilidad al aumento en la polaridad de la interfaz, que no muestra en el sistema a $W_s = 0$, por lo que es posible pensar que HC en micelas inversas de [bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno emite desde el estado CT y no desde el estado LE como lo hace en el sistema a $W_s = 0$. Para que HC en un medio emita desde el estado excitado CT, necesita que a su alrededor exista la disponibilidad de electrones suficiente para solvatar su carga luego de la excitación. Los resultados obtenidos empleando FT-IR mostraron que al encapsular [bmim][TfO] en micelas inversas de BHDC se favorece en la interfaz micelar el intercambio iónico entre estas especies, por lo que es posible decir que el anión TfO⁻ en este sistema aporta a la interfaz un entorno donador de electrones, que explicaría porqué HC en este sistema puede solvatar su carga positiva luego de la excitación, y emitir desde el estado CT.

Estos resultados son muy interesantes, ya que cuando se encapsula en micelas inversas de BHDC agua¹²⁷ en lugar de [bmim][TfO], el agua a pesar de ser un solvente donador de electrones, no modifica las propiedades de la interfaz a $W_s = 0$, es decir, el agua en este sistema a diferencia de [bmim][TfO] no genera en la interfaz un entorno donador de electrones.¹²⁷ En la Figura 109 se muestran los desplazamientos de los valores de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ y de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC en micelas inversas de BHDC encapsulando [bmim][TfAc] al aumentar la concentración de surfactante. En esta figura se observa que al aumentar la concentración de BHDC el valor de $\lambda_{\text{máx. Abs}}$ de HC se desplaza hipsocromicamente 33 nm, desde 501 nm en clorobenceno puro hasta 468 nm la micela inversa de BHDC ([BHDC] = 0,2 M), mientras que el valor de $\lambda_{\text{máx. Emi}}$ de HC se desplaza batocromicamente solo 5 nm, desde 578 nm en clorobenceno puro hasta 583 nm la micela inversa de BHDC ([BHDC] = 0,2 M).

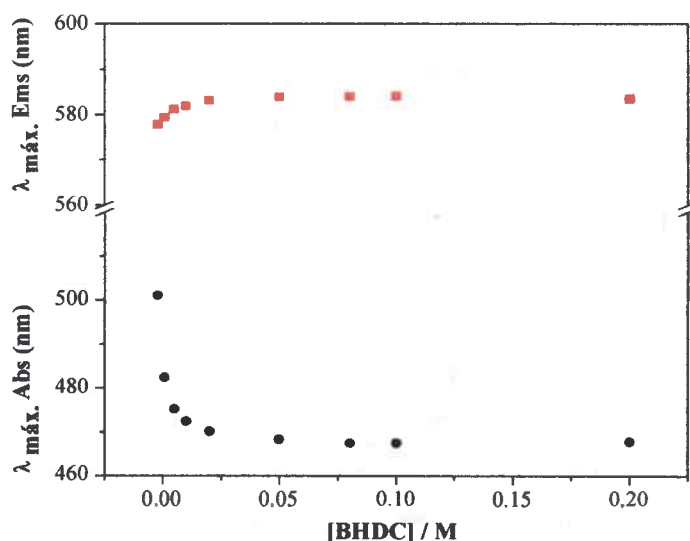


Figura 109. Cambios en los máximos de (●) absorción y de (■) emisión de HC en micelas inversas de [bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC a $W_s=0$ y excitando a $\lambda_{m\acute{a}x. Abs. [HC]} = 3 \times 10^{-6}$ M.

Los resultados en presencia de [bmim][TfAc] (Figura 109) muestran que por encima del valor de *CMC*, HC no presenta cambios por absorción ni por emisión indicando que una vez formado el agregado micelar HC se localiza en la interfaz sin repartirse con la fase orgánica.

Los resultado de HC en micelas inversas de BHDC a $W_s = 0$, mostraron que la interfaz de este sistema tiene alta polaridad, pero no tiene la suficiente capacidad donora de electrones para estabilizar el estado CT de HC, por lo que la emisión en este sistema ocurre principalmente desde LE. Comparando los desplazamientos en el valor de $\lambda_{m\acute{a}x.Emi}$ de HC en micelas inversas de BHDC encapsulando [bmim][TfAc] (5 nm) y a $W_s = 0$ (6 nm) se observa que los resultados son similares, en otras palabras HC en presencia de [bmim][TfAc] también emite desde estado LE. Los resultados empleando FT-IR mostraron que al encapsular [bmim][TfAc] en este sistema, se favorece más la interacción del líquido iónico y del surfactante con sí mismos que entre ellos, por lo que un aumento en la interacción [bmim][TfAc] luego del confinamiento, compromete los electrones del anión TfAc⁻ en la interfaz micelar, generando un microentorno poco donador de electrones donde HC no logra estabilizar su carga luego de la excitación y solo puede emitir desde el estado LE.

En la Tabla 12 se resumen los resultados obtenidos empleando la molécula HC para la caracterización de micelas inversas de BHDC, en dicha tabla se presentan los valores de $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}$ y de $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}$ de HC, así como sus respectivos desplazamientos al aumentar la concentración de BHDC desde 0 hasta 0,2 M. Del mismo modo se incluye el estado excitado desde el cual emite la molécula en cada sistema.

Tabla 12. Posición del máximo de absorción y de emisión de HC en los diferentes sistemas evaluados a [BHDC] = 0,2 M y [HC] = 3×10^{-6} M.

Sistema	$\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}} \text{ (nm)}^a$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}^b$	$\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}} \text{ (nm)}^a$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}^c$	Estado excitado de emisión
BHDC/clorobenceno $W_s = 0$	467	34	584	6	LE
[bmim][TfO]/BHDC/clorobenceno $W_s = 1$	476	25	608	30	CT
[bmim][TfAc]/BHDC/clorobenceno $W_s = 1$	468	33	583	5	LE

^a [AOT] = 0,2 M; ^b $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}(\text{Clbz } 501 \text{ nm}) - \lambda_{\text{máx.}}^{\text{Abs}}([\text{AOT}] = 0,2\text{M})$; ^c $\lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}(\text{Clbz } 578 \text{ nm}) - \lambda_{\text{máx.}}^{\text{Emi}}([\text{AOT}] = 0,2\text{M})$

Finalmente es importante notar que los todos los resultados obtenidos empleando como molécula prueba HC permiten por primera vez establecer, que no solo el tipo de surfactante tiene efectos sobre las propiedades de los solventes encapsulados sino que también las propiedades de dicho solvente son muy importantes a la hora de favorecer o no su interacción con el surfactante.

III.2.3.3. Estudio del corrimiento del máximo de emisión de HC al cambiar la longitud de onda de excitación (Red-Edge Excitation Shifts, REES).

El estudio del corrimiento de los espectros de emisión de una molécula prueba fluorescente a medida que se mueve la longitud de onda de excitación al rojo de la banda de absorción (REES), puede utilizarse para monitorear directamente el microentorno y la dinámica del solvente en torno a dicho fluoróforo en un medio restringido de movimiento como son por ejemplo las micelas inversas. Para poder

estimar la magnitud de *REES*, generalmente se realiza la diferencia entre el máximo de emisión al excitar al máximo de la banda de absorción y el máximo correspondiente al excitar al rojo de la banda de absorción tal como se describió en la introducción (Ecuación 18).

Con el propósito de conocer el efecto que tiene el tipo de líquido iónico ([bmim][TfO] y [bmim][TfAc]) encapsulado en micelas inversas de AOT y de BHDC sobre la microviscosidad de la interfaz de en cada uno de estos sistemas, se evaluó el *REES* de la molécula prueba HC. Los resultados obtenidos en micelas inversas de AOT y de BHDC al aumentar la concentración de surfactante, se muestran respectivamente en las Figuras 110 y 111. El valor de *REES* se calculó utilizando la Ecuación 18 excitando a 550 nm y al máximo de la banda de absorción ($\lambda_{\text{máx. Abs}}$).

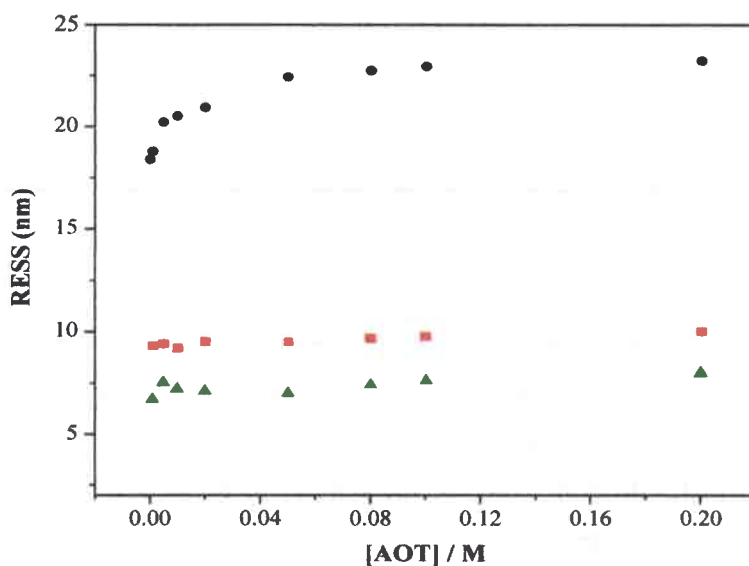


Figura 110. Valores del REES de HC en micelas inversas de AOT/clorobenceno variando la concentración de AOT a (●) $W_s = 0$, encapsulando (■) [bmim][TfO] y (▲) [bmim][TfAc] a $W_s = 1$. [HC] = 3×10^{-6} M.

En la Figura 110 se observa que el valor del *REES* de *HC* en micelas inversas de AOT a $W_s=0$ aumenta desde 18 a 24 nm al aumentar la concentración de AOT, estos valores son anormalmente altos y no se pueden explicar considerando solamente la ubicación de la molécula prueba en un entorno rígido de movimiento.¹¹⁸ Se conoce que valores por encima de 10 nm son muy elevados para fenómenos usuales de relajación de

solvente y se cree entonces que en la micela de AOT son producto de un efecto diferente que domina dicho comportamiento, además de la rigidez. Investigaciones previas en micelas inversas de AOT/benceno, han propuesto que la interacción electrostática entre la carga positiva de la molécula HC y la cabeza polar negativa de AOT, es la responsable de tal magnitud de *REES*.

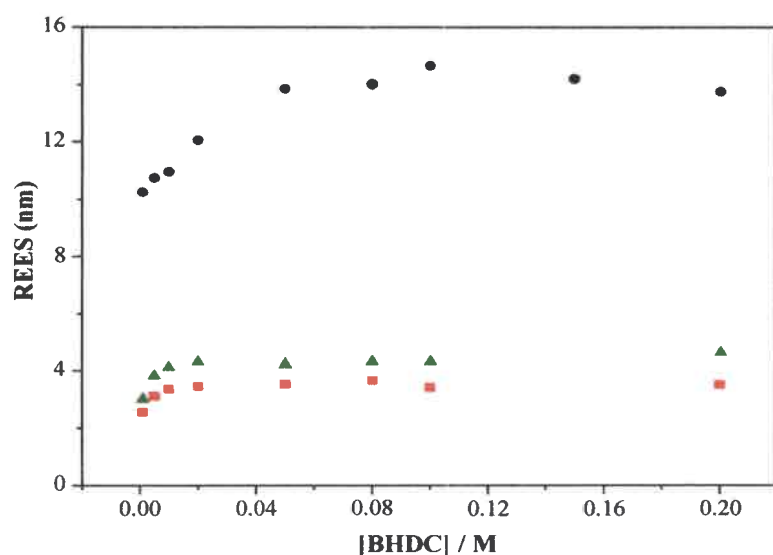


Figura 111. Valores del REES de HC en micelas inversas de BHDC/clorobenceno variando la concentración de BHDC a (●) $W_s = 0$, encapsulando (■) [bmim][TfO] y (▲) [bmim][TfAc] a $W_s = 1$. [HC] = 3×10^{-6} M.

Por otro lado, en micelas de AOT encapsulando líquidos iónicos la magnitud del *REES* es muy diferente, esta permanece casi inalterada alrededor de 10 nm para [bmim][TfO] y 8 nm para [bmim][TfAc] al aumentar la concentración de surfactante. Dichos valores indican que el líquido iónico dentro de la micela disminuye la interacción HC-AOT, además analizando dichos valores se observa que [bmim][TfO] rigidiza ligeramente más la interfaz de AOT en comparación con [bmim][TfAc], debido posiblemente a que el anión TfO⁻ interacciona más que el anión TfAc⁻ con AOT en la interfaz luego del confinamiento.

En la Figura 111, se observa que el valor del *REES* de HC en micelas inversas de BHDC a $W_s = 0$ aumenta desde 11 a 14 nm al aumentar concentración de BHDC, dichos valores indican que la interfaz de este sistema, es un microentorno poco fluido.

Sin embargo, al encapsular ya sea [bmim][TfO] o [bmim][TfAc] la magnitud del *REES* disminuye notablemente y permanece prácticamente constante alrededor de 4 nm para [bmim][TfO] y 5 nm para [bmim][TfAc]. Estos bajos valores indican claramente que la presencia de líquido iónico en micelas inversas de BHDC fluidiza de manera importante la interfaz micelar de estos sistemas.

CAPÍTULO III

II.3. EMPLEO DE MICELAS INVERSAS ENCAPSULANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO NANOREACTORES.

Las propiedades singulares de los líquidos iónicos han dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como medios de reacción, estos pueden solvatar un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas y además en muchos casos actúan como catalizadores haciendo los procesos más eficientes.^{5, 185-187, 190, 192, 268, 270, 276, 400}

En los capítulos anteriores se presentaron las micelas inversas como sistemas que ofrecen la posibilidad de modificar y controlar las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos encapsulados. En este sentido, las propiedades únicas observadas en estos sistemas pueden afectar significativamente el desarrollo de una reacción. Para determinar la eficiencia de estos nuevos sistemas micelares como medios de reacción en este capítulo se estudiaron dos tipos de reacción. Primero se evaluó el efecto de micelas inversa de AOT y de BHDC encapsulando agua y una mezcla del líquido iónico [bmim][TfO]-agua en la eficiencia catalítica de la enzima fosfatasa alcalina en hidrolisis enzimática de 1-naftil fosfato de sodio, la reacción se muestra en la Figura 43. Y segundo se evaluó el efecto de micelas inversas de BHDC encapsulando los líquidos iónicos [bmim]Cl y [bmim][BF₄] sobre la nucleofilicidad del ion cloruro en la reacción de sustitución nucleofílica alifática de trifluorometilsulfonato de dimetil-4-nitrofenilsulfonio, la reacción se muestra en la Figura 46. Cabe decir que este último estudio se realizó durante una estancia doctoral en el laboratorio de reactividad y catálisis de la Universidad de Santiago de Compostela en España, por este motivo los sistemas estudiados son diferentes a los caracterizados en esta tesis, no obstante estos sistemas han sido previamente estudiados en nuestro grupo.¹⁷²

II.3.1. Hidrolisis enzimática.

Últimamente el empleo de biocatalizadores (enzimas) en la industria química se ha convertido en una alternativa muy atractiva respecto a los métodos químicos

convencionales, ya que funcionan bajo condiciones suaves de pH y temperatura, son más eficientes y menos contaminantes. Estas razones entre otras han hecho de los biocatalizadores un tema de investigación muy interesante, sin embargo cuando su empleo se restringe a su medio natural acuoso, su utilidad y alcance está limitado, lo que ha iniciado un creciente interés en la utilización de solventes no acuosos en reacciones biocatalíticas. Entre los solventes sustitutos del agua más interesantes se encuentran los líquidos iónicos, estos debido a sus propiedades solubilizan una gran variedad de sustratos y en su mayoría no afectan la estructura tridimensional de las enzimas. No obstante, el desarrollo de una hidrólisis enzimática necesita esencialmente de presencia agua, además, es bien conocido que independientemente del medio utilizado para desarrollar una reacción biocatalizada, la expresión de la actividad catalítica de la enzima necesita del mantenimiento de su estructura tridimensional, para lo cual requiere la presencia de un contenido mínimo o crítico de agua que le permite al biocatalizador adoptar la conformación activa. En general se ha comprobado y aceptado que se requiere aproximadamente un valor de 0.2 g de agua/g de proteína,⁵⁰² no obstante, este valor depende mucho del tipo de enzima y del solvente empleado, para la enzima fosfatasa alcalina en líquido iónico puro (nitrato de etilamonio) se ha determinado necesita 20% v/v de agua.⁴⁰²

Hidrólisis de 1-naftil fosfato de sodio utilizando la enzima fosfatasa alcalina:

Inicialmente se evaluó la actividad enzimática de la fosfatasa alcalina (AP) en agua y diferentes mezclas de [bmim][TfO]:agua, y se encontró que estos medios AP necesita como mínimo 5 % v/v de agua para ser activa. Por otro lado, en medio micelar el comportamiento es muy diferente, en este caso, solo se observa actividad de la enzima empleando un porcentaje de agua mayor o igual al 50% v/v. Considerando estos resultados, a continuación se presentan los medios de reacción seleccionados para el desarrollo de este estudio.

Medios Homogéneos: agua y mezcla [bmim][TfO]:agua (50%).

Medios Micelares: micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulando agua y mezcla de [bmim][TfO]:agua (50%).

Para determinar la estabilidad de la estructura tridimensional de la enzima AP en los diferentes medios homogéneos y micelares estudiados, se evaluó por espectroscopia de emisión la fluorescencia del triptófano (principal grupo fluorescente de las proteínas), ya que se conoce su fluorescencia en la estructura tridimensional de la enzima presenta una intensidad de fluorescencia mucho mayor y máximo de emisión a una longitud de onda menor que el triptófano libre (enzima desnaturalizada),^{503, 504} los resultados obtenidos se muestran en la Figura 112.

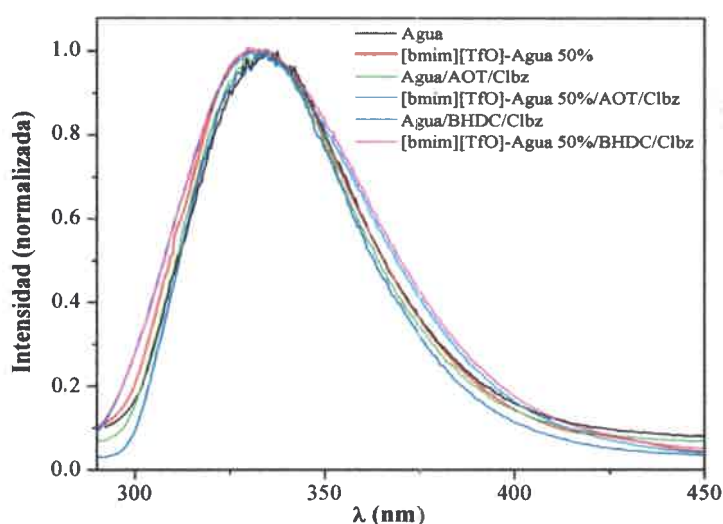


Figura 112. Espectros de emisión normalizados de AP en diferentes medios excitando a 280 nm. $[AP] = 1 \times 10^{-8}$ M, $[Surfactante] = 0,1$ M y $W_s = 3$

En la Figura 112 se observa que todos los espectros provenientes de la emisión del triptófano de AP en los diferentes sistemas presentan un valor de $\lambda_{m\acute{a}x.Emi}$ alrededor de 330 nm. Considerando que el triptófano libre tiene un máximo de emisión a 350 nm es posible decir que ninguno de los sistemas evaluados induce sobre la estructura de la enzima cambios conformacionales o desnaturalización.

Por otro lado, se conoce que las micelas inversas acuosas no tienen ningún efecto catalítico intrínseco sobre la hidrólisis de 1-naftil fosfato de sodio (1-NP),^{431, 437} pero no se conoce el efecto que tiene el líquido iónico [bmim][TfO], por lo tanto se evaluó su estabilidad de 1-NP en los medios homogéneo y micelares que contienen [bmim][TfO], para ello se siguió la aparición del producto de la hidrólisis de 1-NP, 1-naftolato (a pH

básico) que absorbe a 336 nm (Figura 43). En la Figura 113, se presentan los espectros de absorción del avance de la reacción de hidrolisis de 1-NP en la mezcla de [bmim][TfO]:agua (50%). Espectros similares se obtuvieron para la reacción en micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulado la mezcla [bmim][TfO]:agua (50%) a $W_s = 3$ y concentración de surfactante igual a 0,1 M (ver Figuras 16 y 17 del APENDICE).

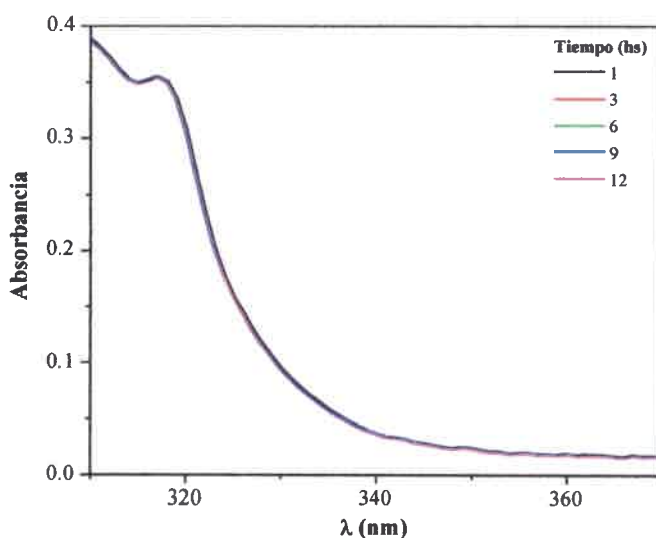


Figura 113. Espectros de absorción de 1-NP en la mezcla [bmim][TfO]:agua 50 % v/v en ausencia de AP. [1-NP] = 8×10^{-6} M y T = 37 °C.

En la Figura 113, y en las Figuras 16 y 17 del APENDICE se observa que no existe variación apreciable de los espectros de absorción con el tiempo, indicando que en ausencia de AP, 1-NP en estos medios es estable (no se hidroliza).

II.3.1.1. Medio homogéneo

En la Figura 114 se presenta los espectros de absorción del avance de la reacción de hidrolisis de 1-NP en agua, allí se observa claramente la disminución en la absorbancia de la banda del sustrato 1-NP a 285 nm y al mismo tiempo un aumento en la absorbancia de la banda del producto 1-naftolato a 336 nm con el tiempo.

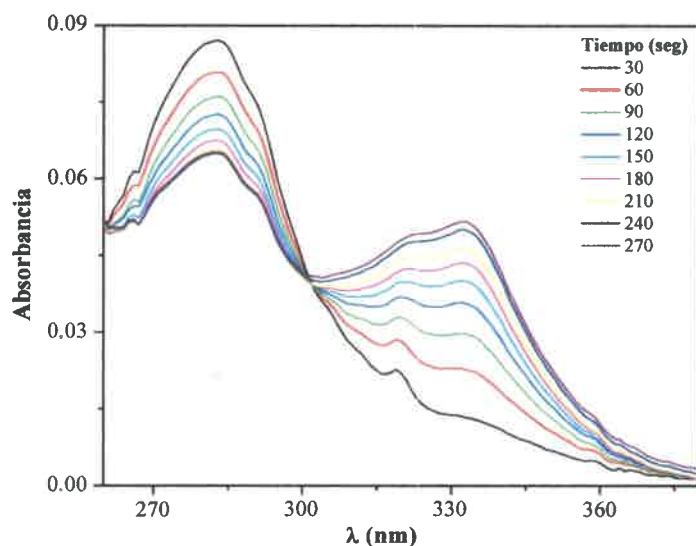


Figura 114. Espectros de absorción de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en agua. [1-NP] = 8×10^{-6} M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37 °C.

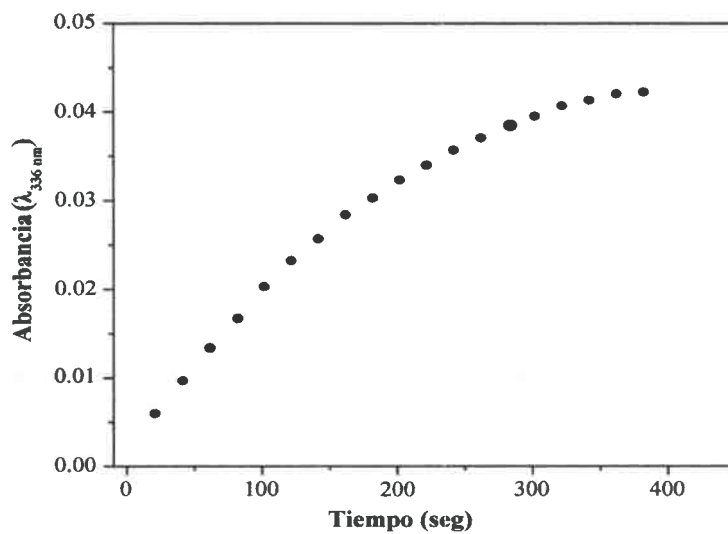


Figura 115. Cambios en el valor de la absorbancia a 336 nm en función del tiempo para la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en agua. [1-NP] = 8×10^{-6} M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37°C.

Para determinar los parámetros cinéticos de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP (k_{cat} y K_M) por ejemplo en agua, primero se construye a partir de la Figura 114 un gráfico de la intensidad de absorción a 336 nm en función del tiempo (Figura 115), al dividir estos valores (Figura 115) por el coeficiente de absortividad molar (ϵ) de 1-naftolato (Tabla 1 del APENDICE) se obtiene el grafico de velocidad para la reacción (Figura 116).

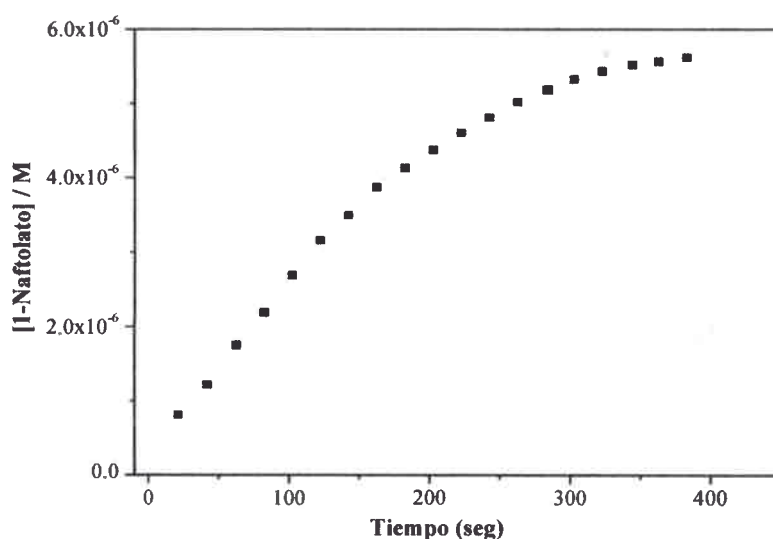


Figura 116. Concentración del producto 1-naftolato a diferentes tiempos de reacción en agua. $[1-NP] = 8 \times 10^{-6}$ M. $[AP] = 1 \times 10^{-8}$ M. $T = 37$ °C.

En la Figura 116 se observa que la velocidad de la reacción en agua ocurre en un tiempo moderado donde es posible medir toda la curva de reacción y ajustar los datos a una ecuación no lineal, sin embargo, este comportamiento no ocurre siempre, sobre todo en medios donde las reacciones son muy lentas. Para normalizar los estudios de cinética enzimática usualmente se analizan entonces las velocidades iniciales de reacción, para lo cual se determinó la pendiente en la zona lineal (valores iniciales de tiempo) del gráfico de velocidad (Figura 116). Ahora, para establecer las constantes cinéticas de la reacción se construye un gráfico de los valores de la velocidad inicial (V_0) a diferentes concentraciones de sustrato ($[1-NP]$) manteniendo constante la concentración de enzima, el ajuste no lineal empleando la Ecuación 43 de estos valores permite hallar el valor de k_{cat} y K_M . En las Figuras 117 y 118 se muestran los valores de la velocidad

inicial (V_0) en función de la concentración de sustrato ($[1\text{-NP}]$) para la reacción en agua y en mezcla de $[\text{bmim}][\text{TfO}]$:agua (50%) respectivamente.

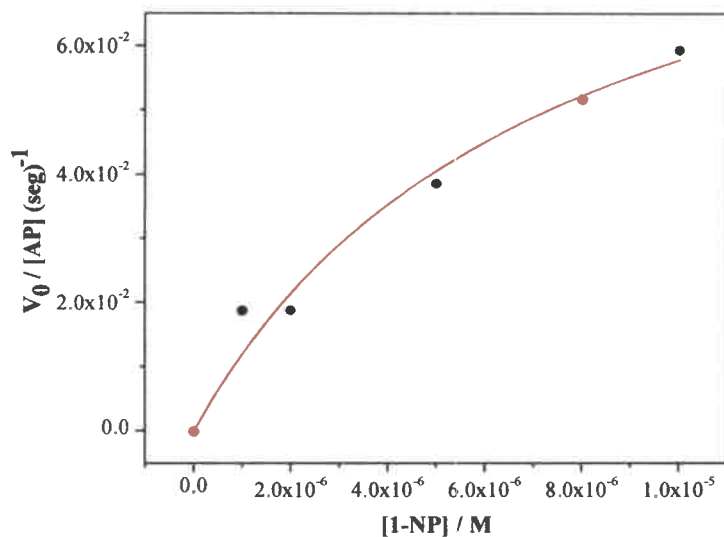


Figura 117. Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en agua. $[1\text{-NP}] = 2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ M. $[AP] = 1 \times 10^{-8}$ M. $T = 37$ °C. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.

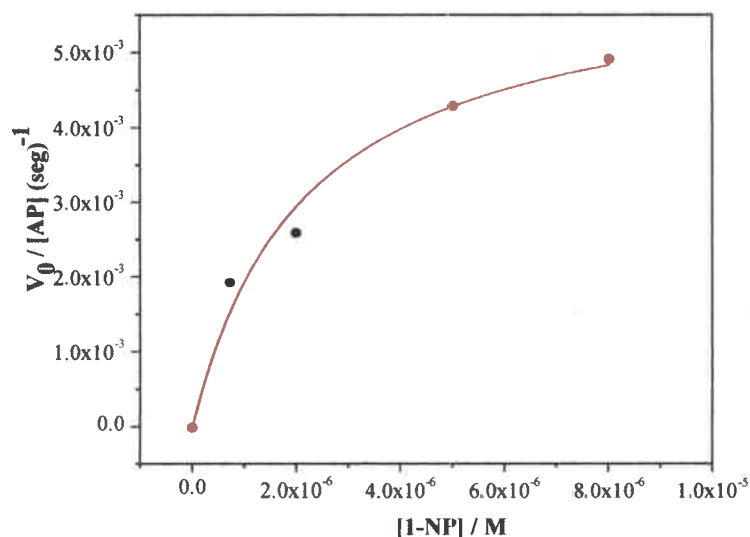


Figura 118. Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en la mezcla $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ -agua 50% v/v. $[1\text{-NP}] = 2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ M. $[AP] = 1 \times 10^{-8}$ M. $T = 37$ °C. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.

En las Figuras 117 y 118 se observa que AP en agua y en la mezcla [bmim][TfO]-agua (50%) se comporta como un enzima saturable que sigue el modelo de reacción propuesto por *Michaelis y Menten* (cinética Michaeliana), donde a bajas concentraciones de 1-NP la velocidad inicial de la reacción es directamente proporcional a la concentración de sustrato, mientras que a altas concentraciones de 1-NP sus sitios activos se saturan y la velocidad de la reacción alcanza su valor máximo ($V_{\text{máx}}$) que resulta independiente de la concentración de 1-NP. En la Tabla 13 se muestran los valores de las constantes cinéticas k_{cat} y K_M para la hidrolisis de 1-NP catalizada por AP en medio homogéneo.

Tabla 13. Resumen de los parámetros cinéticos experimentales de la hidrolisis de 1-NP catalizada por AP en medio homogéneo.

Medio	k_{cat} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$	K_M (M) $\times 10^{-7}$	k_{cat}/K_M ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Agua	2156 ± 109	1557 ± 79	13847
Mezcla [bmim][TfO]-agua (50%)	669 ± 35	2959 ± 195	2261

Como se observa en dicha tabla la eficiencia catalítica de AP dada por la relación k_{cat}/K_M en agua es aproximadamente 6 veces más alta que en la mezcla de [bmim][TfO]:agua (50%). La disminución en la eficiencia de AP en la mezcla de solventes puede atribuirse a una probable solvatación preferencial de AP por el líquido iónico [bmim][TfO], el cual probablemente desplaza las moléculas de agua alrededor de los sitios activos de la enzima perturbando su capa de hidratación, esencial para su actividad.

Con el propósito de determinar la eficiencia de las micelas inversas encapsulando líquidos iónicos como medios de reacción para hidrolisis enzimática, se evaluó el efecto del tipo de surfactante, el tipo y la cantidad de solvente encapsulado en micelas inversas sobre los parámetros cinéticos de la reacción catalizada por AP. El sustrato 1-NP y la enzima AP utilizados en esta reacción (Figura 43), son compuestos hidrofílicos insolubles en solventes orgánicos, que se asume que en micelas inversas se localizan en el interior micelar y no se reparten con el medio externo. En este sentido, se conoce que la enzima AP en medios micelares se encuentra completamente asociada a la micela,⁵⁰⁵⁻

⁵⁰⁷ además, varios estudios en micelas inversas han mostrado que sustratos similares a 1-NP se solubilizan exclusivamente en la micela.^{431, 437} No obstante, para confirmar dichas afirmaciones se determinaron los parámetros cinéticos de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de AOT y de BHDC encapsulando agua a $W_0 = 10$ y variando la concentración de surfactante (Tabla 2 del APENDICE). Los resultados mostraron que al aumentar la concentración de surfactante, el valor de la eficiencia catalítica no varía significativamente, demostrando que 1-NP y AP se solubiliza exclusivamente en el interior micelar y que la reacción por lo tanto solo ocurre en esta pseudofase. De manera que los valores de las constantes cinéticas experimentales, determinados en micelas inversas son comparables con los valores obtenidos en medios homogéneos sin necesidad de emplear correcciones.

II.3.1.2. Medio micelar

En el capítulo II se estudió la formación de micelas inversas encapsulando [bmim][TfO] puro, pero la mezcla binaria [bmim][TfO]:agua nunca se ha estudiado en sistemas organizados. Por lo tanto, con el fin de evaluar la encapsulación de esta mezcla y determinar el efecto que esta tiene sobre el tamaño de la micelas en comparación con solventes puros como el agua y el líquido iónico [bmim][TfO], se determinaron empleando DLS los diámetros aparentes (d_{app}) de micelas inversas encapsulando la mezcla binaria a $W_s = 3$ (máximo valor que soporta el sistema) y agua a $W_0 = 3$ y 10, los estudios se realizaron en ausencia y en presencia de enzima (AP) para evaluar si esta tiene algún efecto sobre el tamaño micelar.

Tabla 14. Diámetro aparente (d_{app}) de los diferentes sistemas micelares con y sin enzima (AP). [surfactante] = 0.1 M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 25 °C.

Sistema	d_{app} (nm)	
	Sin enzima	Con enzima
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 3$	2.8 ± 0.4	3.1 ± 0.3
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 10$	4.7 ± 0.3	4.5 ± 0.1
[bmim][TfO]:agua (50%)/AOT/clorobenceno $W_s = 3$	3.3 ± 0.1	3 ± 0.1
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 3$	3.5 ± 0.3	3.9 ± 0.5
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 10$	8.7 ± 0.3	9 ± 0.2
[bmim][TfO]:agua (50%)/BHDC/clorobenceno $W_s = 3$	4.5 ± 0.2	4.3 ± 0.2

Los resultados en la Tabla 14 sugieren que la mezcla [bmim][TfO]:agua (50%) se encapsula efectivamente en micelas inversas de AOT y de BHDC y que la presencia de la enzima en estos sistemas así como en los sistemas acuosos no tiene ningún efecto importante sobre el tamaño de los mismos. Es interesante observar que el tamaño de estos sistemas (d_{app}) se acerca más a los valores obtenidos encapsulando agua en lugar de [bmim][TfO] puro (Figuras 77 y 79) al mismo W_s , sugiriendo que probablemente cuando la mezcla se encapsula en micelas inversas de AOT y de BHDC, el agua interacciona con la interfaz y [bmim][TfO] se desplaza hacia el corazón polar de la micela, tal como se ha observado que ocurre con otros tipos de mezclas en micelas inversas.⁵⁰⁸

Micelas inversas de AOT:

Como se comentó en la introducción de micelas inversas de AOT, se conoce que estas tienen un comportamiento muy particular con respecto al pH en el interior de las mismas.^{129, 130, 132, 133} En general los estudios han encontrado que independientemente del pH de la solución encapsulada en estas micelas, la forma no ionizada, por ejemplo de los fenoles¹³³ es la especie más estable, mostrando que las micelas inversas de AOT actúan como un sistema amortiguador del pH que impide la ionización.⁴³⁷ En este sentido, para evaluar la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de AOT se siguió la aparición de una banda a 327 nm correspondiente al 1-naftol. En la Figura 119 se presentan los espectros de absorción del avance de la reacción de hidrólisis de 1-NP en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando agua a $W_s = 3$ y concentración de AOT igual a 0,1 M. Allí, se observa que no existe variación apreciable de los espectros de absorción con el tiempo, indicando que en este sistema la reacción no se produce. Teniendo en cuenta que la enzima en este sistema no está desnaturalizada (Figura 112), la ausencia de actividad catalítica solo puede atribuirse a las propiedades únicas de esta interfaz micelar que inhiben la ionización de moléculas localizadas en este microentorno tal como ha sido reportado por diferentes autores.^{430, 431, 437} En este sentido, y considerando que el pH juega un papel primordial en la actividad enzimática de AP, la ausencia de reacción a bajos W_0 sugiere que la interfaz de micelas de AOT genera alrededor de la enzima un entorno neutro (evidenciado por la

presencia de 1-naftol) no propicio para su actividad considerando que su pH óptimo es mayor que siete.

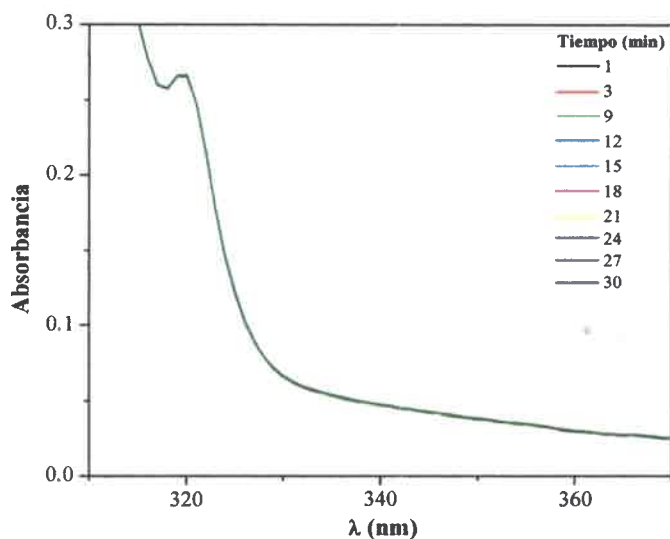


Figura 119. Espectros de absorción de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de agua/AOT/clorobenceno a $W_s = 3$ y $[AOT] = 0,1$ M. $[1-NP] = 8 \times 10^{-6}$ M, $[AP] = 1 \times 10^{-8}$ M y $T = 37$ °C.

Con el propósito de evaluar el efecto que tiene la cantidad de agua encapsulada sobre las propiedades de la misma y sobre la actividad catalítica de AP en micelas inversas de AOT/clorobenceno, se evaluó la reacción a $W_0 = 10$ y a concentración de AOT igual a 0.1 M.

Al aumentar el contenido de agua encapsulada en este sistema se encontró que la reacción si ocurre, en la Figura 120 se muestran los valores de la velocidad inicial (V_0) en función de la concentración de sustrato ($[1-NP]$) para la reacción en micelas inversas de agua/AOT/clorobenceno a $W_0 = 10$, en esta figura se observa que la actividad catalítica de AP en este sistema describe un comportamiento típico de *Michaelis* y *Menten*, de los valores representados en esta figura y empleando la Ecuación 43 se obtuvieron los valores de las constantes catalíticas $k_{cat} = 2 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K_M = 78 \pm 4 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $k_{cat}/K_M = 264$.

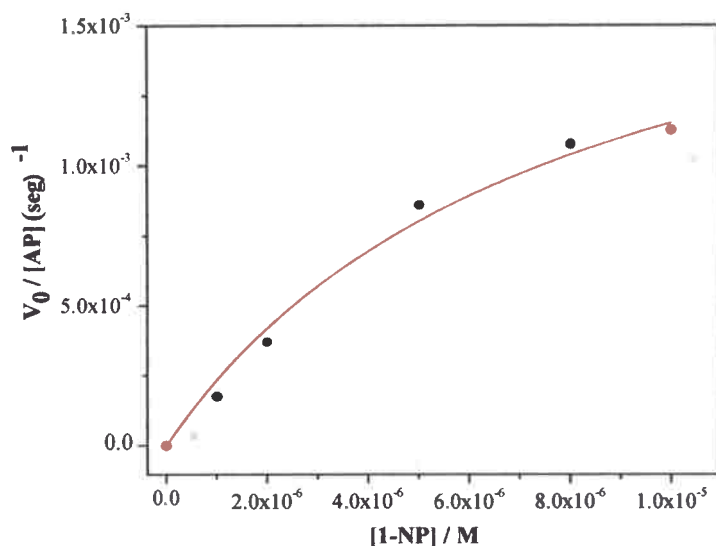


Figura 120. Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de agua/AOT/clorobenceno a $W_0 = 10$, $[AOT] = 0.1 \text{ M}$, $[1\text{-NP}] = 2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[AP] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.

Se conoce que a $W_0 = 10$ todas las cabezas polares de AOT se encuentra solvatadas y además existen moléculas de agua libre con propiedades similares a las del agua pura.³ En este sentido, y debido a posibles repulsiones electrostáticas entre la enzima y la carga negativa de la cabeza polar de AOT, es probable que AP en este medio se localice lejos de la interfaz donde puede ser solvatada por moléculas de agua con propiedades similares al agua pura, las cuales le brindan un entorno más adecuado para su actividad. Estos resultados coinciden con los publicados anteriormente usando micelas de AOT/isooctano^{431, 437} en los cuales se ha encontrado que solo a W_0 mayor o igual a 10 AP tiene actividad catalítica.

Para estudiar el efecto que tiene la presencia del líquido iónico [bmim][TfO] en medio micelar sobre la actividad catalítica de AP, se evaluó la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de AOT/clorobenceno encapsulando la mezcla [bmim][TfO]:agua (50%) a $W_s = 3$ (máximo que soporta el sistema) y concentración de AOT igual a 0,1 M, en la Figura 121 se presenta los espectros de absorción del avance de la reacción de hidrólisis de 1-NP en dicho sistema.

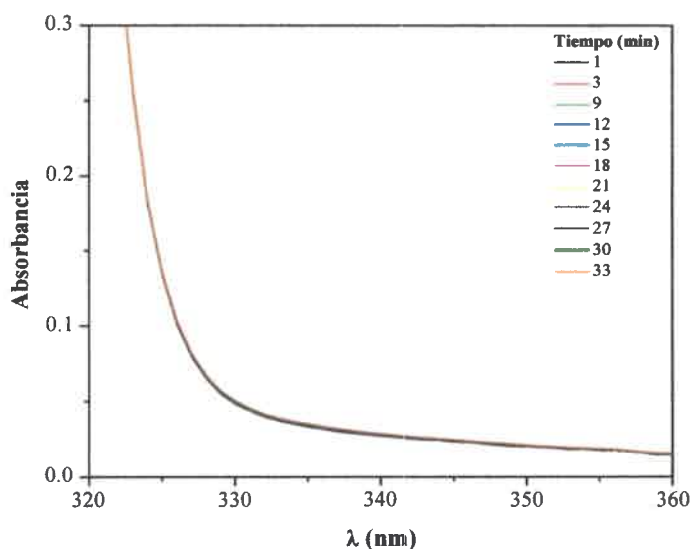


Figura 121. Espectros de absorción de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de [bmim][TfO]-agua (50%)/AOT/clorobenceno a $W_s = 3$, $[AOT] = 0.1$ M, $[1-NP] = 8 \times 10^{-6}$ M. $[AP] = 1 \times 10^{-8}$ M. $T = 37$ °C.

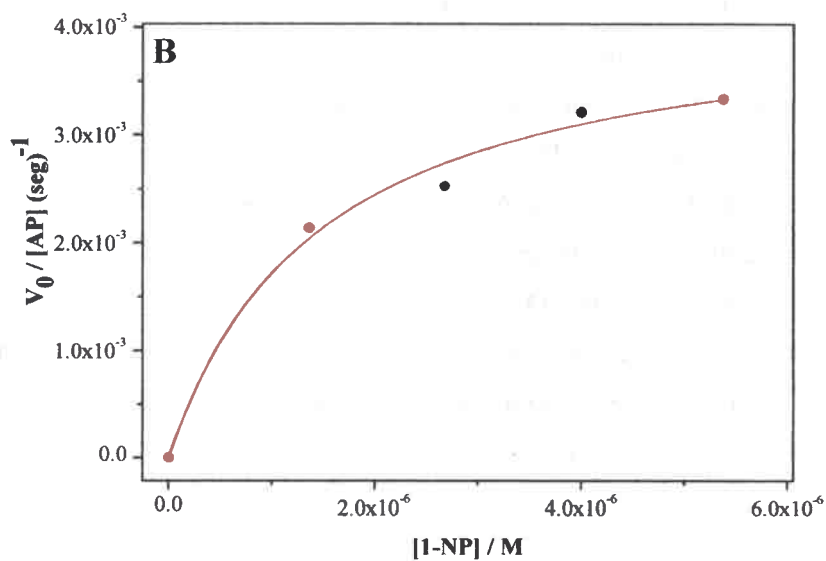
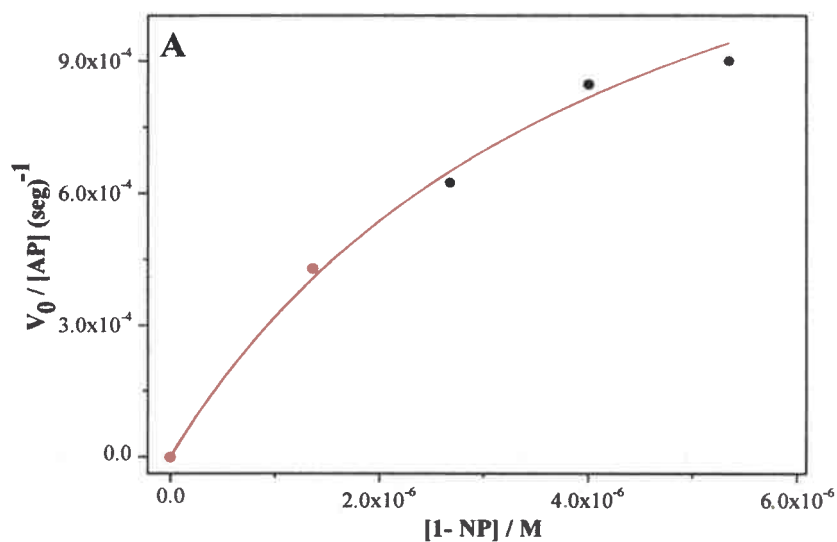
En la Figura 121 se observa que no existe variación apreciable de los espectros de absorción con el tiempo, indicando que en este sistema la reacción no se produce. Teniendo en cuenta que la enzima en este sistema no está desnaturalizada (Figura 112), este comportamiento similar al encontrado en el sistema agua/AOT/clorobenceno a $W_0 = 3$ sugiere que el líquido iónico [bmim][TfO] dentro de la micela no genera ningún efecto sobre la actividad catalítica de AP, y por lo tanto los resultados en este sistema también pueden entenderse considerando las propiedades de amortiguadoras de pH en el interior de las micelas inversas de AOT.

Con el propósito de evaluar el efecto del tipo de surfactante sobre la eficiencia catalítica del enzima AP, a continuación se muestran los resultados obtenidos empleando micelas inversas de BHDC.

Micelas inversas de BHDC:

Al estudiar la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de BHDC/clorobenceno se encontró que en este sistema la reacción ocurre en todos los casos evaluados, encapsulando agua o la mezcla [bmim][TfO]:agua. En la Figura 122 A, B y C, se muestran los valores de la velocidad inicial (V_0) en función de la

concentración de sustrato ($[1\text{-NP}]$) para la reacción en micelas inversas de BHDC a concentración de surfactante 0,1 M y encapsulando agua a $W_0 = 3$, a $W_0 = 10$ y la mezcla $[\text{bmim}][\text{TfO}]:\text{agua}$ (50%) a $W_s = 3$ respectivamente.



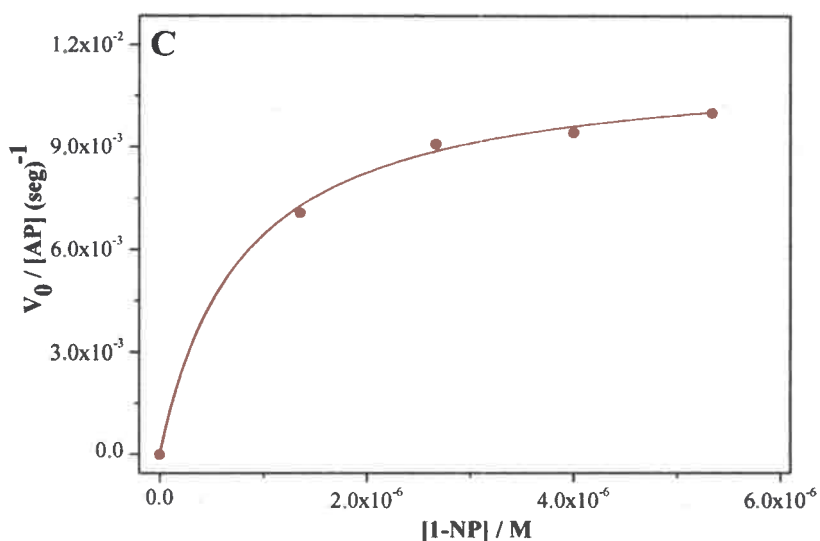


Figura 122. Efecto de la concentración analítica de 1-NP sobre la velocidad inicial de hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de: A) agua/ BHDC/ clorobenceno a $W_0 = 3$, B) agua/ BHDC/ clorobenceno a $W_0 = 10$ y C) [bmim][TfO]:agua(50%)/ BHDC/ clorobenceno a $W_0 = 3$, [BHDC] = 0,1 M, [1-NP] = $1 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-6}$ M. [AP] = 1×10^{-8} M. T = 37 °C. La línea continua representa el ajuste según la Ecuación 43.

Los resultados en micelas inversas de BHDC, muestran que en todos los sistemas estudiados AP describe un comportamiento típico de *Michaelis y Menten*, de los valores representados en cada una de las figuras anteriores y empleando la Ecuación 43 se obtuvieron los valores de las constantes catalíticas para la reacción en cada sistema, en la Tabla 15 se muestran estos valores.

Tabla 15. Parámetros cinéticos experimentales de la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP en micelas inversas de BHDC.

Medio	k_{cat} (s^{-1}) $\times 10^{-3}$	K_M (M) $\times 10^{-7}$	k_{cat}/K_M ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 3$	2 ± 0.1	42 ± 2	392
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 10$	4 ± 0.2	15 ± 0.5	2887
[bmim][TfO]:agua (50 %)/BHDC/clorobenceno $W_s = 3$	12 ± 0.7	8 ± 0.4	14657

Los resultados obtenidos usando micelas inversas de BHDC como nanoreactores (Tabla 15) muestran como efectivamente al aumentar la cantidad de agua encapsulada

(W_0) desde 3 a 10, la eficiencia catalítica de AP aumenta aproximadamente 8 veces, asimismo los resultados muestran que al encapsular la mezcla [bmim][TfO]-agua (50%) la eficiencia de AP aumenta aproximadamente 40 veces en comparación con el mismo sistema pero en ausencia del líquido iónico. Estos resultados estarían mostrando que la presencia de [bmim][TfO] en este sistema genera un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica de AP. Asimismo, el notable aumento en la eficiencia de la enzima en este sistema, estaría mostrando que es posible que el confinamiento de la mezcla [bmim][TfO]:agua en micelas inversas de BHDC, induzca sobre AP una solvatación preferencial por parte del agua que no se observa en medio homogéneo. Por otro lado, considerando la posible atracción electrostática entre AP y la carga positiva de la cabeza polar de BHDC, la enzima en micelas inversas de BHDC se localizaría preferencialmente en la interfaz micelar, en este sentido y considerando la solvatación preferencial de AP en micelas inversas de [bmim][TfO]-agua (50%)/BHDC/clorobenceno antes mencionada, es posible sugerir que en este sistema las moléculas de agua se localizan en la interfaz y el líquido iónico en el centro de la micela, confirmando lo sugerido anteriormente por los datos de DLS. De este modo en la Figura 123 se propone una representación gráfica de la localización de los solventes y de la enzima en el interior del sistema [bmim][TfO]-agua (50%)/BHDC/clorobenceno.

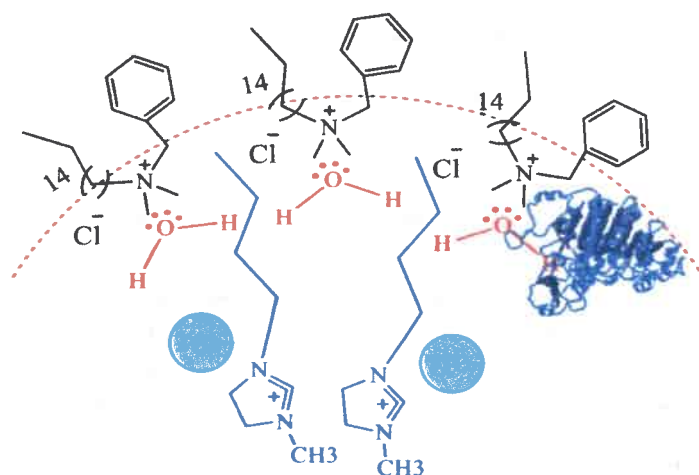


Figura 123. Representación aproximada de la ubicación de los diferentes solventes en micelas inversas de [bmim][TfO]-agua (50%)/BHDC/clorobenceno.

Para realizar una comparación general de los resultados obtenidos tanto en medio homogéneo como micelar, en la Tabla 16 se presenta un resumen de los valores de la eficiencia catalítica en todos los medios evaluados.

Tabla 16. Eficiencia catalítica (k_{cat}/K_M) de AP en la hidrolisis enzimática de 1-NP en medio homogéneo y micelar.

	$k_{cat}/K_M(M^{-1} s^{-1})$
Medio Homogéneo	
Agua	13847
Mezcla [bmim][TfO]:agua (50%)	2261
Micelas Inversas	
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 3$	No Reacción
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 10$	264
[bmim][TfO]:agua (50%) /AOT/ clorobenceno $W_S = 3$	No Reacción
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 3$	392
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 10$	2887
[bmim][TfO]:agua (50%)/BHDC/clorobenceno $W_S = 3$	14657

De los resultados obtenidos se puede observar que efectivamente el confinamiento en micelas inversas presenta un importante efecto en la actividad catalítica de la enzima AP. Además, se observa la importancia del tipo de surfactante que forma el agregado micelar en la actividad o inactividad de la enzima. En la Tabla 16 se observa que en agua la presencia [bmim][TfO] disminuye la eficiencia de la AP 6 veces en comparación con el agua pura, debido a la solvatación preferencial de AP por el líquido iónico. En micelas inversas acuosas de AOT y de BHDC es interesante ver que al aumentar la cantidad de agua aumenta la eficiencia de la enzima, por ejemplo en micelas inversas de AOT la eficiencia aumenta de 0 a 264 $M^{-1} s^{-1}$ al aumentar el contenido acuoso desde $W_0 = 3$ a $W_0 = 10$, asimismo manteniendo la cantidad de agua en el sistema constante por ejemplo a $W_0 = 10$, se puede aumentar la eficiencia de AP 10 veces solo cambiando el surfactante AOT por BHDC. Por otro lado, cuando en lugar de agua se encapsula en la micelas inversas la mezcla [bmim][TfO]:agua, en la Tabla 16 se observa que en micelas inversas de AOT la presencia del líquido iónico no tiene ningún efecto sobre la eficiencia de AP, mientras que en micelas inversas de BHDC la

presencia del líquido iónico genera un efecto sinérgico, en este caso la eficiencia de la enzima supera los resultados obtenidos en micelas acuosas de AOT y de BHDC a $W_0 = 3$ y 10, y lo que es aún más interesante supera el valor obtenido en agua pura (medio homogéneo), además, aumenta la eficiencia de AP 6 veces en comparación con la eficiencia de esta en la mezcla [bmim][TfO]:agua en medio homogéneo. Estos resultados son muy interesantes ya que demuestran el efecto que tienen las micelas inversas para inducir sobre AP procesos de solvatación preferencial opuestos a los observados en medio homogéneo. Finalmente los resultados presentados en esta sección muestran la eficiencia de las micelas inversas generando microambientes únicos que permiten el control de las propiedades de los solventes y de reacciones en la que se involucran moléculas biológicas como enzimas.

II.3.2. Sustitución nucleofílica.

Las reacciones de sustitución nucleofílica sobre todo del tipo S_N2 son un componente importante de la síntesis orgánica, con frecuencia muchos de los compuestos que se utilizan en estas reacciones presentan complicaciones referidas a su solubilidad. En este sentido una de las opciones más interesantes es el uso de micelas inversas como nanoreactores, ya que su interfaz permite la reacción entre compuestos de polaridades opuestas, especialmente aquellas micelas que encapsulan líquidos iónicos resultan muy interesantes debido a las propiedades que estos le atribuyen a la interfaz tal como se observó en el capítulo anterior.

Antes de empezar los estudios cinéticos, se evaluó la estabilidad del sustrato trifluorometilsulfonato de dimetil-4-nitrofenilsulfonio comúnmente llamado sulfonio o S^+ en los diferentes medios a estudiar. Teniendo en cuenta que dicho sustrato es muy poco soluble en tolueno su estabilidad se evaluó en [bmim][BF₄] por 24 horas y se encontró que el sulfonio es estable en el tiempo y no presenta signos de reacción en este solvente. Los resultados de este estudio se dividen en dos partes principalmente 1) reacción en medio homogéneo ([bmim][BF₄] y tolueno) y 2) reacción en medio micelar donde se emplearon tres sistemas diferentes (i) micelas inversas de BHDC/tolueno a $W_s = 0$, (ii) micelas inversas de BHDC/tolueno encapsulando [bmim]Cl y (iii) micelas inversas de BHDC/tolueno encapsulando [bmim][BF₄]). Para el medio micelar en el sistema (i) y (ii) el ion Cl⁻ es el único anión presente en el medio y este es aportado al

sistema por el surfactante en el sistema (i) y por el surfactante y el líquido iónico en el sistema (ii). En el sistema (iii) el ion Cl^- es aportado por el surfactante. En todos los casos, la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ (Figura 46) se estudió bajo condiciones de pseudo-primer orden, es decir, empleando una concentración de nucleófilo (Cl^-) mucho mayor en relación al sustrato sulfonio.

II.3.2.1. Medio homogéneo

Líquido iónico [bmim][BF_4] puro:

Con el propósito de estudiar el efecto del líquido iónico [bmim][BF_4] sobre la nucleofilicidad del ion Cl^- , se evaluó el efecto de la concentración del ion Cl^- en [bmim][BF_4] puro empleando como fuente de iones Cl^- el líquido iónico [bmim]Cl. En la Figura 124 se presentan los espectros de absorción del avance de la reacción de sustitución nucleofílica alifática sobre sustrato sulfonio en [bmim][BF_4] puro.

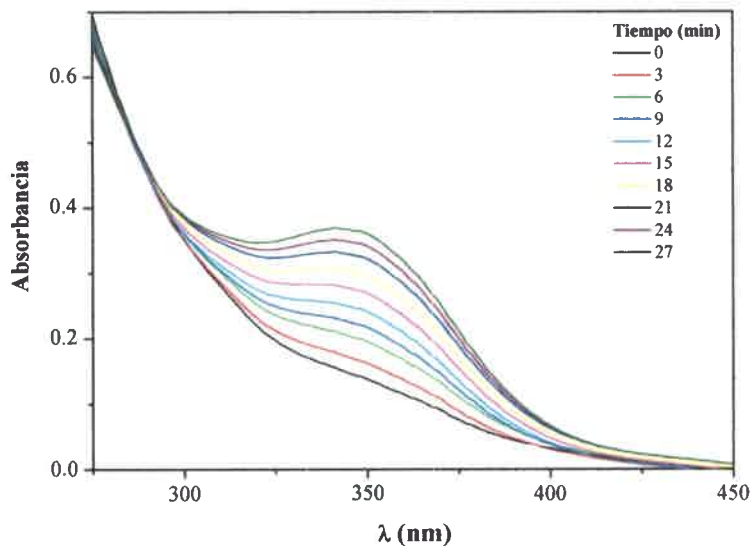


Figura 124. Espectros de absorción de la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ entre Cl^- y S^+ en [bmim][BF_4] puro. $[\text{Cl}^-] = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$. $[\text{S}^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 124 se observa la aparición de una nueva banda a 345 nm correspondiente al producto metil-4-nitrofenilsulfuro, el aumento en la absorbancia de dicha banda con el tiempo evidencia el progreso de la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ en este medio. En la

Figura 125 se muestra a modo de ejemplo los cambios en el valor de la absorbancia a 345 nm, empleando una concentración de nucleófilo (Cl^-) igual a 4×10^{-2} M.

Mediante el ajuste no lineal de los valores que se muestran en la Figura 125 se obtiene el valor de la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k_{obs}) a una determinada concentración de nucleófilo.

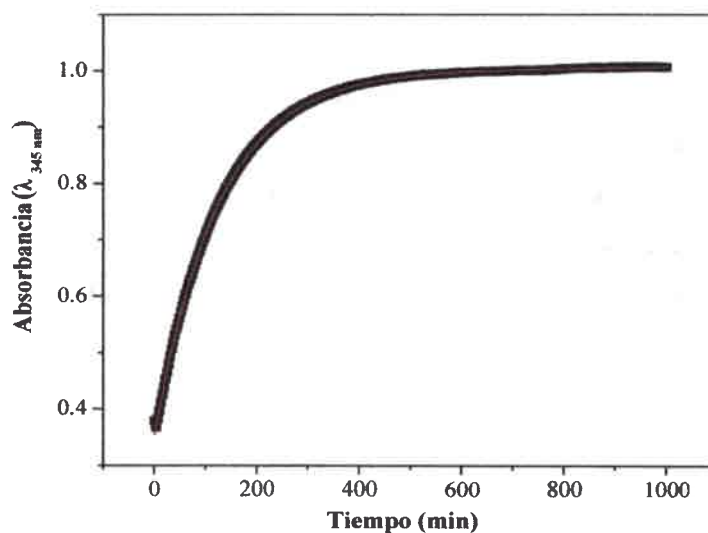


Figura 125. Cambios en el valor de la absorbancia a 345 nm en función del tiempo para la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ entre Cl^- y S^+ en $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$. $[\text{Cl}^-] = 4 \times 10^{-2}$ M. $[\text{S}^+] = 5 \times 10^{-5}$ M y $T = 35$ °C. (—) corresponde al ajuste no lineal.

En la Figura 126 se presentan los valores de k_{obs} obtenidos empleando diferentes concentración del nucleófilo cloruro ($[\text{Cl}^-]$) en el líquido iónico $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ puro. Como se observa en esta figura los valores de k_{obs} en $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ puro aumentan linealmente con el aumento en la concentración del ion Cl^- desde 1.5×10^{-2} hasta 1.4 M. A partir de la pendiente de los valores en esta figura se obtiene el valor de la constante de velocidad bimolecular $k_2 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

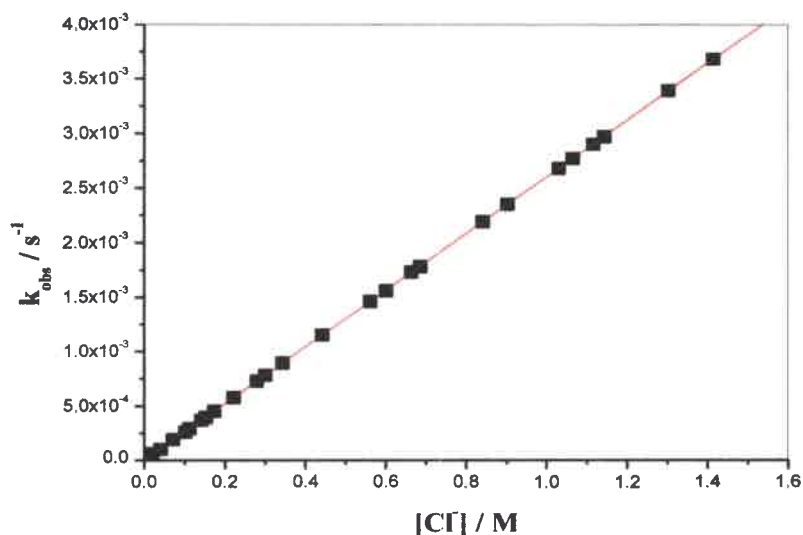


Figura 126. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en $[bmim][BF_4]$ a $35^\circ C$. $[S^+] = 5 \times 10^{-5} M$. (—) corresponde al ajuste lineal.

Se conoce que a diferencia de los solventes moleculares, los líquidos iónicos presentan una débil interacción entre sus iones, que controla la formación de pares iónicos. En este sentido la linealidad de los resultados en la Figura 126 y los bajos valores de k_{obs} en comparación con los publicados en solventes moleculares,⁴⁴⁶ sugieren que la reacción en este medio se desarrolla vía iones libres solvatados, que es una vía de reacción considerablemente menos reactiva que la vía que involucra formación de pares iónicos y que rige el mecanismo de reacción en solvente moleculares. Estos resultados coinciden con los reportados previamente por *Hallett y colaboradores*,⁴⁴⁶ para la misma reacción utilizando como solvente líquidos iónicos como $[bmim][TfO]$, $[bmim][N(Tf)_2]$, $[mmbim][N(Tf)_2]$, $[bmpy][TfO]$ y $[bmpy][N(Tf)_2]$.

De los resultados, es posible decir que $[bmim][BF_4]$ se comporta como un solvente “súper disociante” y en consecuencia, los iones Cl^- en $[bmim][BF_4]$ están perfectamente disponibles (no asociados) para actuar como nucleófilos.

Tolueno puro:

Considerando que el líquido iónico $[bmim]Cl$ empleado en la experiencia anterior como fuente de iones cloruro es insoluble en tolueno, en esta experiencia se empleó como fuente en iones Cl^- el surfactante BHDC. Con el propósito de asegurar la forma

monomérica del surfactante en este solvente, todos los ensayos se realizaron a concentraciones de BHDC menores a su *CMC* en tolueno (1×10^{-2} M).⁹¹ En la Figura 127 se muestra el efecto de la concentración de nucleófilo Cl^- en la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ del sulfonio en tolueno.

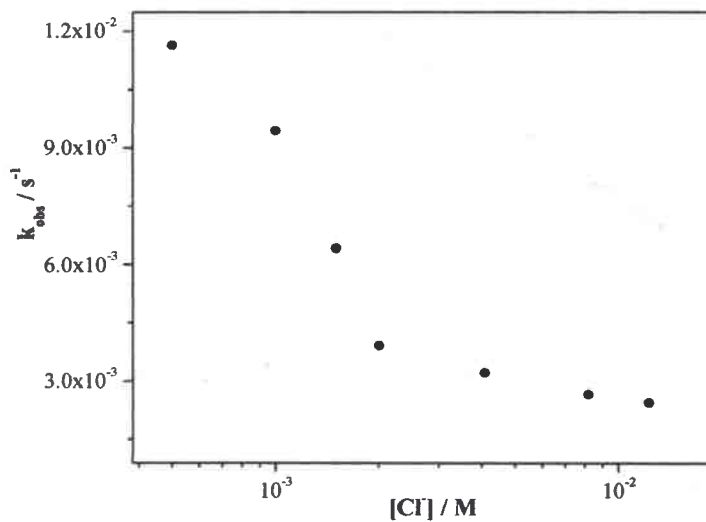


Figura 127. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- para la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ entre Cl^- y S^+ en tolueno a $35\text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{S}^+] = 5 \times 10^{-5}$ M.

A diferencia de los resultados obtenidos en $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ puro (Figura 126), en tolueno los valores de k_{obs} no presentan una tendencia lineal, además disminuyen al aumentar la concentración de nucleófilo (Cl^-). Este comportamiento puede atribuirse a que la reacción en este medio se desarrolla vía formación de pares iónicos,⁴⁴⁶ en este sentido, la disminución en el valor de k_{obs} con la concentración del nucleófilo, puede atribuirse a la formación de un par iónico entre el ion Cl^- y la cabeza polar del surfactante BHD^+ , que afecta la disponibilidad de iones Cl^- en el medio de reacción y explica la disminución en los valores de k_{obs} .

II.3.2.2. Medio micelar

Micelas inversas de BHDC/tolueno a $W_s = 0$:

En la Figura 128 se muestran los valores de k_{obs} obtenidos en micelas inversas de BHDC/tolueno al aumentar la concentración de nucleófilo, en este caso iones Cl^- provenientes del surfactante BHDC.

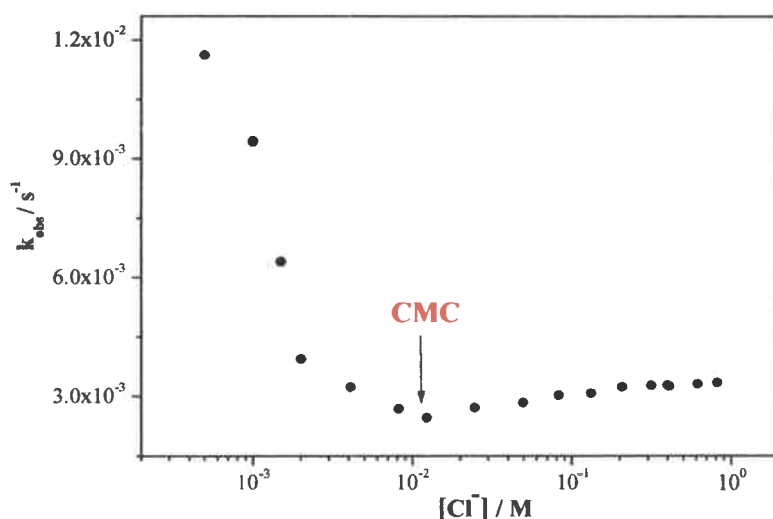
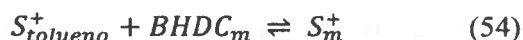


Figura 128. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de BHDC/tolueno a $W_s = 0$, antes y después de la CMC. $[S^+] = 5 \times 10^{-5}$ M. $T = 35^\circ C$.

Como se observa en la Figura 128 para concentraciones de BHDC por encima del valor de CMC , k_{obs} permanece prácticamente constante al aumentar la concentración de Cl^- (BHDC), opuesto observado a concentraciones de BHDC por debajo del valor de CMC . Cuando la micela inversa de BHDC se forma en tolueno ($[BHDC] > CMC$) la disponibilidad de Cl^- (provenientes del surfactante) disminuye debido a la probable formación del par iónico BHD^+-Cl^- en la interfaz micelar y esta disponibilidad de iones Cl^- resulta aparentemente independientemente de la concentración de BHDC. Para interpretar este comportamiento experimental es necesario determinar cuantitativamente los valores de las constantes de velocidad en este sistema, para ello se propone un modelo cinético en base al modelo de la pseudofase. En micelas inversas de BHDC, el sulfonio debido a su baja solubilidad en tolueno puede incorporarse dentro de la micela

superando la repulsión electrostática entre este y la cabeza polar catiónica de BHDC, por lo tanto la reacción ocurriría principalmente en la interfaz micelar según el equilibrio que se muestra en la Ecuación 54.



Donde $S_{tolueno}^0$ y S_m^0 representan al sulfonio en tolueno y en la micela inversa respectivamente. $BHDC_m$ representa la micela inversa de BHDC. Convencionalmente para agregados micelares la concentración de surfactante micelizado ($[BHDC]_m$) se calcula empleando la Ecuación 55, y considerando el balance de masa para S^+ (Ecuación 56), la constante de partición del sustrato (K_m) se define según la Ecuación 57.

$$[BHDC]_m = [BHDC]_{tot} - CMC \quad (55)$$

$$[S^+]_{tot} = [S^+]_{tolueno} + [S^+]_m \quad (56)$$

$$K_m = \frac{[S^+]_m}{[S^+]_{tolueno}[BHDC]_m} \quad (57)$$

Ahora, la velocidad global de la reacción puede escribirse como la suma de la velocidad en tolueno y en las micelas inversas (Ecuación 58).

$$v = k'_{tolueno}[S^+]_{tolueno} + k'_m[S^+]_m \quad (58)$$

Donde $[S^+]_{tolueno}$ y $[S^+]_m$ son las concentraciones del sulfonio en tolueno y en micelas inversas referidas al volumen total, y $k'_{tolueno}$ y k'_m son los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden en tolueno y en micelas inversas respectivamente. Del mismo modo la constante de velocidad de pseudo-primer orden k'_m puede escribirse como el producto de la constante bimolecular k_2^m y la concentración local del reactivo en exceso ($[Cl^-]$)^{459, 509, 510} (Ecuación 59).

$$k'_m = k_2^m [Cl^-]_m^m \quad (59)$$

Donde $[Cl^-]_m^m$ es la concentración del ion Cl^- en micelas inversas referida al volumen de la interfaz micelar (V_m), además, $[Cl^-]_m^m$ puede escribirse como el producto

entre β (fracción de carga neutralizada del surfactante) y la concentración de surfactante referida al volumen de la interfaz micelar ($[BHDC]_m^m$) (Ecuación 60)

$$k'_m = k_2^m \beta [BHDC]_m^m \quad (60)$$

La concentración de surfactante referida al volumen de la interfaz micelar ($[BHDC]_m^m$) puede escribirse en concentraciones referidas al volumen total de la micela ($[BHDC]_m$), considerando la fracción del volumen molar ocupado por la pseudofase, \bar{V}_{tot}/\bar{V}_m como se muestra en la Ecuación 61.

$$k'_m = k_2^m \beta \frac{\bar{V}_{tot}}{\bar{V}_m} [BHDC]_m \quad (61)$$

La concentración de surfactante $[BHDC]_m$ puede escribirse como concentración de surfactante referida al volumen total del sistema $[BHDC]$ considerando simplemente el volumen molar de la pseudofase como se muestra en la Ecuación 62.

$$\frac{\bar{V}_{tot}}{\bar{V}_m} = \frac{1}{\bar{V}_{BHDC} [BHDC]} \quad (62)$$

Donde \bar{V}_{BHDC} corresponde al volumen molar de BHDC. Considerando la Ecuación 62 ahora la Ecuación 61 puede reescribirse como:

$$k'_m = k_2^m \beta \frac{1}{\bar{V}_{BHDC}} \quad (63)$$

Una vez formadas las micelas inversas de BHDC, se considera que la velocidad de reacción en tolueno es igual al valor de k_{obs} en la CMC k_{obs}^{CMC} ($2.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Considerando las Ecuaciones 54 al 63, la concentración del sulfonio en la micela inversa puede escribirse como:

$$[S^+]_m = \frac{K_m [BHDC]_m}{1 + K_m [BHDC]_m} [S^+]_{tot} \quad (64)$$

Y k_{obs} se puede expresarse como:

$$k_{obs} = k_{obs}^{CMC} + \frac{k_2^m \beta}{\bar{V}_{BHDC}} \frac{K_m [BHDC]_m}{1 + K_m [BHDC]_m} \quad (65)$$

Con el propósito de presentar los resultados de una forma más clara, la Ecuación 65 puede reescribirse así:

$$k_{obs} - k_{obs}^{CMC} = \frac{k_2^m \beta K_m [BHDC]_m}{\bar{V}_{BHDC} (1 + K_m [BHDC]_m)} \quad (66)$$

Los valores experimentales obtenidos en micelas inversas de BHDC/tolueno a $[BHDC] > CMC$ se analizaron empleando la Ecuación 66, los resultados se presentan en la Figura 129.

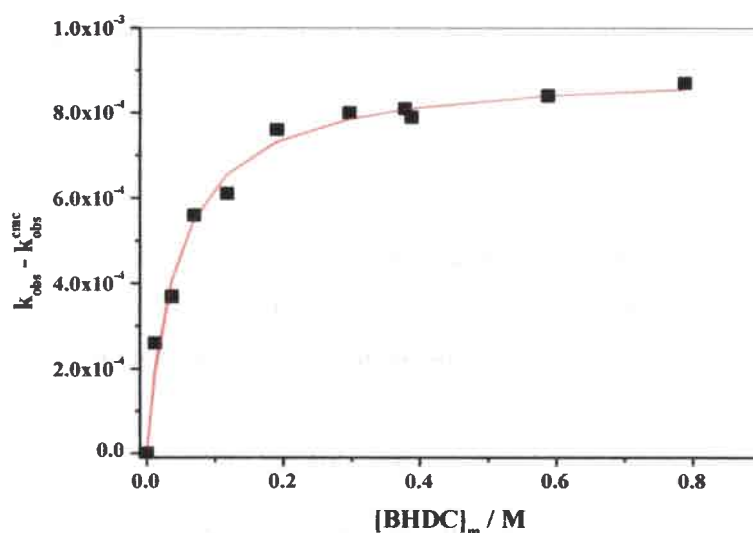


Figura 129. Representación gráfica de la Ecuación 66 ($k_{obs} - k_{obs}^{CMC}$ en función de la concentración de BHDC micelizado).

Del ajuste no lineal de los valores \bar{V} presentados en la Figura 129 y usando $\bar{V}_{BHDC} = 0.420 \text{ M}^{-1}$ se obtiene el valor de la constante de asociación del sulfonio a las micelas de BHDC $K_m = 22.4 \text{ M}^{-1}$ y el producto de la constante de velocidad bimolecular por la fracción de carga micelar neutralizada $k_2^m \beta = 3.95 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para obtener el valor de k_2^m es necesario conocer β . El parámetro β presenta valores entre 0 y 1, si su valor es cercano a 1 la cantidad de iones libres es muy baja. Considerando que en micelas inversas de BHDC la disponibilidad de iones Cl^- libres para reaccionar disminuye una vez se forma la micela inversa, el valor de β puede considerarse cercano a 1 y que dicho valor permanece prácticamente constante después de la formación de la micela, en este caso particular se empleó un valor de $\beta = 0,96$ tal como fue determinado previamente por otros autores.^{511, 512} Empleando dicho valor se encontró que el valor de la constante de velocidad bimolecular para la reacción en las

micelas inversas de BHDC/tolueno es $k_2^m \approx 4.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 35°C. Como se observa este valor es menor que el valor de k_2 obtenido para la misma reacción en [bmim][BF₄] puro a 35°C ($k_2 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Estos resultados demuestran que la nucleofilicidad del ion cloruro en micelas inversas disminuye debido a una fuerte interacción entre el ion cloruro y la cabeza polar del surfactante que compromete su disponibilidad para reaccionar.

Se conoce que la velocidad de la reacción estudiada en esta sección disminuye al aumentar la polaridad del medio,^{446, 483} sin embargo, es interesante notar que los resultados obtenidos en esta experiencia no pueden ser explicados considerando esta propiedad, ya que se sabe que la interfaz de micelas inversas de BHDC a $W_s = 0$ es menos polar que el líquido iónico [bmim][BF₄] puro²⁹⁰ y en este sentido es de esperarse mayor reactividad en la interfaz micelar que en el líquido iónico, opuesto a lo encontrado en esta experiencia. Por lo que, de los resultados es posible decir que en micelas de BHDC/tolueno la reactividad depende principalmente del grado de asociación del par iónico BHD⁺-Cl⁻ y no de la polaridad del microentorno.

Micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno a $W_s > 0$:

Teniendo en cuenta que es la primera vez que se forma un sistema micelar donde el solvente polar encapsulado es un líquido iónico sólido a temperatura ambiente ([bmim]Cl), es necesario determinar si el mismo es encapsulado efectivamente en micelas inversas de BHDC/tolueno, para ello se empleó DLS, en la Figura 130 se muestran los diámetros hidrodinámicos aparentes (d_{app}) obtenidos en micelas inversas de BHDC/tolueno al adicionar diferentes cantidades de [bmim]Cl y a concentración de surfactante igual a 0,05 M. Como se observa en esta figura el tamaño de las micelas aumenta al aumentar el contenido de líquido iónico, mostrando que [bmim]Cl es efectivamente encapsulado por el surfactante formando micelas inversas, asimismo, el hecho que el tamaño de las micelas aumente con el parámetro W_s sugiere que el líquido iónico se localiza en la interfaz micelar de BHDC interaccionando posiblemente con el surfactante.^{4, 171}

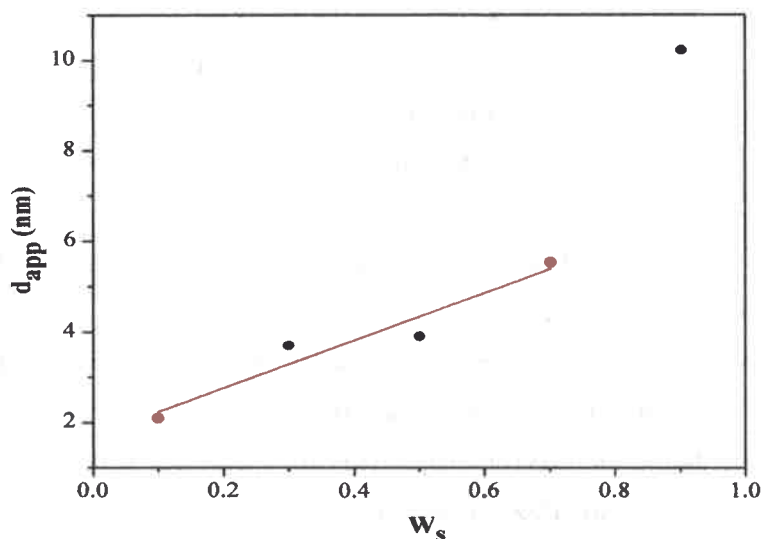


Figura 130. Diámetros hidrodinámicos aparentes de micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno variando W_s . [BHDC] = 0.05 M y $T = 25^\circ\text{C}$.

Una vez confirmada la formación del sistema micelar [bmim]Cl/BHDC/tolueno se evaluaron sus propiedades como medio de reacción. En la Figura 131 se presentan los valores de k_{obs} obtenidos para la reacción S_N2 sobre el sulfonio en micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno al aumentar la concentración de nucleófilo (Cl^-). Cabe decir, que en este caso tanto el surfactante BHDC como el líquido iónico encapsulado [bmim]Cl aportan iones cloruro al sistema, y por lo tanto la concentración de nucleófilo varía al cambiar la concentración de BHDC y/o el parámetro W_s .

De los valores que se muestran en la Figura 131 se observa principalmente que los valores de k_{obs} obtenidos para la reacción S_N2 sobre el sulfonio en micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno son independientes de la concentración de iones Cl^- y que dichos valores son similares al valor obtenido en micelas inversas a $W_s = 0$ (BHDC/tolueno), pero mayores que el valor obtenido en [bmim][BF_4] puro.

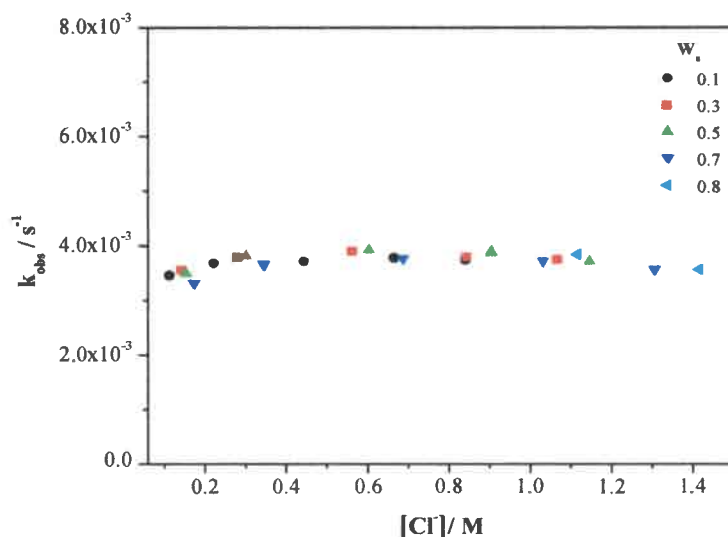


Figura 131. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- ($[bmim]Cl$ + $[BHDC]$) para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de $[bmim]Cl/[BHDC]$ /tolueno variando W_s . $[S^+] = 5 \times 10^{-5} M$ y $T = 35^\circ C$.

Para este sistema, se considera que la reacción ocurre en el interior de la micela, además es posible asumir que el sulfonio dentro de la micela puede distribuirse entre el líquido iónico del centro polar ($[bmim]Cl$) y la interfaz micelar, por lo tanto la constante de distribución $K_{[bmim]Cl \rightarrow i}$ se define como:

$$K_{[bmim]Cl \rightarrow i} = \frac{[S^+]_i}{[S^+]_{[bmim]Cl}} W_s \quad (67)$$

En esta ecuación las concentraciones están referidas al volumen total y a W_s . Es importante en este punto hacer una diferenciación entre micelas inversas formadas por dos componentes y por tres componentes, en el primer caso ($BHDC$ /tolueno a $W_s = 0$), la concentración de surfactante puede variarse manteniendo prácticamente constante la concentración del solvente externo (tolueno) y por lo tanto la constante de partición del sulfonio (K_m) puede obtenerse empleando la Ecuación 57. Sin embargo en el segundo caso ($[bmim]Cl/[BHDC]$ /tolueno) no es posible variar la concentración de surfactante manteniendo constante la concentración de los demás componentes del sistema,⁴⁵⁴ y por lo tanto la constante de distribución en este sistema ($K_{[bmim]Cl \rightarrow i}$) se expresa como una relación molar (Ecuación 67). No obstante, la equivalencia entre las constantes de

distribución mencionadas puede obtenerse considerando la concentración del solvente externo (tolueno) en las micelas inversas formadas por dos componentes de la siguiente forma $K_m[\text{tolueno}] = K_{[\text{bmim}]\text{Cl} \rightarrow i}$.

La concentración del sulfonio en el líquido iónico y en la interfaz micelar puede expresarse como:

$$[S^+]_{[\text{bmim}]\text{Cl}} = \frac{W_s[S^+]_{\text{tot}}}{K_{[\text{bmim}]\text{Cl} \rightarrow i} + W_s} \quad (68)$$

$$[S^+]_i = \frac{K_{[\text{bmim}]\text{Cl} \rightarrow i}[S^+]_{\text{tot}}}{K_{[\text{bmim}]\text{Cl} \rightarrow i} + W_s} \quad (69)$$

En este sistema el sulfonio puede reaccionar con los iones cloruro presentes en $[\text{bmim}]\text{Cl}$ (donde $k_2^{[\text{bmim}]\text{Cl}}$ es la constante de velocidad bimolecular real en $[\text{bmim}]\text{Cl}$) y con los presentes en la interfaz (donde k_2^i es la constante de velocidad bimolecular real en la interfaz micelar). La velocidad global de la reacción está dada por la Ecuación 70.

$$v = k'_{[\text{bmim}]\text{Cl}}[S^+]_{[\text{bmim}]\text{Cl}} + k'_i[S^+]_i \quad (70)$$

Donde $k'_{[\text{bmim}]\text{Cl}}$ y k'_i son constantes de velocidad de pseudo-primer orden en el líquido iónico y en la interfaz micelar respectivamente. Estas constantes pueden expresarse en función de las constantes de velocidad bimolecular reales teniendo en cuenta las concentraciones locales y los volúmenes de las pseudofases tal como se muestra en la Ecuación 71 y 72.

$$k'_{[\text{bmim}]\text{Cl}} = \frac{k_2^{[\text{bmim}]\text{Cl}}}{\bar{V}_{[\text{bmim}]\text{Cl}}[\text{BHDC}]W_s} [\text{Cl}]_{[\text{bmim}]\text{Cl}} \quad (71)$$

$$k'_i = \frac{k_2^{[\text{bmim}]\text{Cl}}}{\bar{V}_{\text{BHDC}}[\text{BHDC}]} [\text{Cl}]_i \quad (72)$$

Donde \bar{V}_{Li} es el volumen molar del líquido iónico $[\text{bmim}]\text{Cl}$. Considerando la Ecuación 71 y 72, k_{obs} puede reescribirse como:

$$k_{obs} = \left\{ \frac{k_2^{[bmim]Cl}}{\bar{V}_{[bmim]Cl}[BHDC]} [Cl^-]_{[bmim]Cl} + \frac{k_2^i K_{[bmim]Cl \rightarrow i}}{\bar{V}_{BHDC}} [Cl^-]_i \right\} \frac{1}{K_{[bmim]Cl \rightarrow i} + W_s} \quad (73)$$

Teniendo en cuenta que en este sistema micelar el único anión presente es el ion cloruro, que proviene de la disociación del surfactante (BHDC) y del líquido iónico ([bmim]Cl), se puede considerar que la concentración de iones cloruro asociados a la interfaz es igual al producto de la fracción de carga neutralizada del surfactante (β) por la concentración total de surfactante (considerando que todo el surfactante se encuentra en la interfaz).

$$[Cl^-]_i = \beta[BHDC]_i = \beta[BHDC]_{tot} \quad (74)$$

Asimismo, la concentración total de iones cloruro en el líquido iónico puede escribirse como la concentración de líquido iónico ([bmim]Cl) = W[BHDC]) más los iones cloruro provenientes de la disociación del surfactante así:

$$[Cl^-]_{[bmim]Cl} = [BHDC]_i W_s + (1 - \beta)[BHDC]_i = (1 - \beta + W_s)[BHDC]_{tot} \quad (75)$$

Reemplazando la Ecuación 75 en la Ecuación 73 se obtiene:

$$k_{obs} = \left\{ \frac{k_2^{LI}}{\bar{V}_{[bmim]Cl}} (1 - \beta + W_s) + \frac{k_2^i K_{[bmim]Cl \rightarrow i}}{\bar{V}_{BHDC}} \beta \right\} \frac{1}{K_{[bmim]Cl \rightarrow i} + W_s} \quad (76)$$

La Ecuación 76 predice que la constante de velocidad (k_{obs}) es independiente de la concentración de BHDC tal y como se encontró experimentalmente (Figura 131). Estos resultados permiten redefinir el análisis de los valores, considerando que la reacción solo se desarrolla en el líquido iónico del centro polar de la micela, de manera que la Ecuación 76 puede reescribirse como:

$$k_{obs} = \frac{k_2^{[bmim]Cl}}{\bar{V}_{[bmim]Cl}} \frac{(1 - \beta + W_s)}{K_{[bmim]Cl \rightarrow i} + W_s} + \frac{k_2^i K_{[bmim]Cl \rightarrow i}}{\bar{V}_{BHDC}} \frac{\beta}{K_{[bmim]Cl \rightarrow i} + W_s} \quad (77)$$

Considerando que el sulfonio tiene carga positiva al igual que la cabeza polar de BHDC y que además es poco soluble en tolueno, se puede asumir que el mismo se localiza principalmente en el líquido iónico ([bmim]Cl) del centro de la micela y por lo tanto $K_{[bmim]Cl \rightarrow i} \ll W_s$ de esta manera la Ecuación 77 puede reescribirse como:

$$k_{obs} = \frac{k_2^{[bmim]Cl} (1-\beta+W_s)}{\bar{V}_{[bmim]Cl} W_s} + \frac{k_2^i K_{[bmim]Cl \rightarrow i} \beta}{\bar{V}_{BHDC} W_s} \quad (78)$$

Ahora considerando que el valor de β es aproximadamente 0,96 se asume que $(1 - \beta + W_s) \approx W_s$ y por lo tanto la Ecuación 78 se reescribe como:

$$k_{obs} = \frac{k_2^{[bmim]Cl}}{\bar{V}_{[bmim]Cl}} + \frac{k_2^i K_{[bmim]Cl \rightarrow i} \beta}{\bar{V}_{BHDC} W_s} \approx \frac{k_2^{[bmim]Cl}}{\bar{V}_{[bmim]Cl}} + \frac{k_2^{[bmim]Cl} K_{[bmim]Cl \rightarrow i}}{\bar{V}_{BHDC} W_s} \quad (79)$$

Como $K_{[bmim]Cl \rightarrow i} \ll W_s$, $(K_{[bmim]Cl \rightarrow i}/W_s) \ll 1$ el segundo término de la Ecuación 79 se simplificar obteniendo la Ecuación 80.

$$k_{obs} \approx k_2^{[bmim]Cl} / \bar{V}_{[bmim]Cl} \quad (80)$$

Ahora, considerando que $\bar{V}_{[bmim]Cl} = 0,157 M^{-1}$ y que el valor de k_{obs} es aproximadamente igual a $3,7 \times 10^{-3} s^{-1}$ (Figura 131), empleando la Ecuación 80 se obtiene que $k_2^{[bmim]Cl} \approx 5,8 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$. A continuación en la Tabla 17 se resumen los valores de las constantes de velocidad bimolecular obtenidas hasta el momento en los diferentes medios evaluados.

Tabla 17. Valores de las constantes de velocidad bimolecular (k_2) obtenidas en los diferentes medios evaluados.

Medio	Constante de velocidad bimolecular
[bmim][BF ₄] puro	$k_2 = 2,50 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$
Micelas inversas de BHDC/tolueno ($W_0 = 0$)	$k_2^m \approx 4,1 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$
Micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno	$k_2^{[bmim]Cl} \approx 5,8 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$

De la Tabla 17, es interesante observar que el valor de la constante de velocidad bimolecular en micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno es similar al obtenido en micelas inversas de BHDC/tolueno a $W_s = 0$. Estos resultados son consistentes con la idea de que la reacción se desarrolla principalmente en el líquido iónico del centro polar de la micela en el sistema [bmim]Cl/BHDC/tolueno, ya el valor de la constante de velocidad bimolecular referida al líquido iónico dentro de la micela es casi igual al valor observado en la interfaz en el sistema a $W_s = 0$, pero en este caso a diferencia del

sistema a $W_s = 0$ la concentración de sulfonio en la interfaz micelar es mucho menor que en el líquido iónico encapsulado debido a la repulsión electrostática entre el sulfonio y la cabeza polar del surfactante. Asimismo, en la Tabla 17, se observa que el valor de la constante de velocidad bimolecular en [bmim]Cl/BHDC/tolueno es aproximadamente 4 veces menor que el valor obtenido en el líquido iónico [bmim][BF₄], sugiriendo que el confinamiento disminuye la capacidad nucleofílica del ion cloruro, ya que considerando que la polaridad del líquido iónico [bmim]Cl ($\pi^* = 1,13$) es ligeramente mayor que la de [bmim][BF₄] ($\pi^* = 0,96$) se esperaría que k_2 en [bmim]Cl fuese menor que en [bmim][BF₄], pero la diferencia entre los valores obtenidos resulta muy grande para atribuirse únicamente a este hecho y por lo tanto se sugiere que el ion cloruro en micelas inversas de [bmim]Cl/BHDC/tolueno interacciona fuertemente con bmim^+ y/o BHD^+ (cabeza polar del surfactante) generando un entorno donde su disponibilidad para reaccionar es muy baja.

Micelas inversas de [bmim][BF₄]/BHDC/tolueno a $W_s > 0$:

En este sistema la presencia del líquido iónico [bmim][BF₄] a diferencia de [bmim]Cl en el sistema anterior no aporta iones cloruro al entorno, por lo que en este la única fuente de iones Cl⁻ es surfactante BHDC. En la Figura 132 se muestran los valores de k_{obs} obtenidos en micelas inversas de [bmim][BF₄]/BHDC/tolueno al aumentar la concentración de nucleófilo (BHDC). En esta figura se observa que los valores de la constante de velocidad observada (k_{obs}) depende de la composición del sistema ([BHDC] y/o W_s), a diferencia de lo observado en el sistema [bmim]Cl/BHDC/tolueno. Como se observa en esta figura, los valores de k_{obs} aumentan ligeramente al aumentar la concentración de iones Cl⁻ (BHDC), pero el efecto que se observa es mucho menor al que se esperaría considerando el aumento de la concentración de BHDC. Sin embargo, al aumentar el contenido de [bmim][BF₄] en la micela (W_s) se observa una clara disminución en los valores de k_{obs} tal como se observa en la Figura 133.

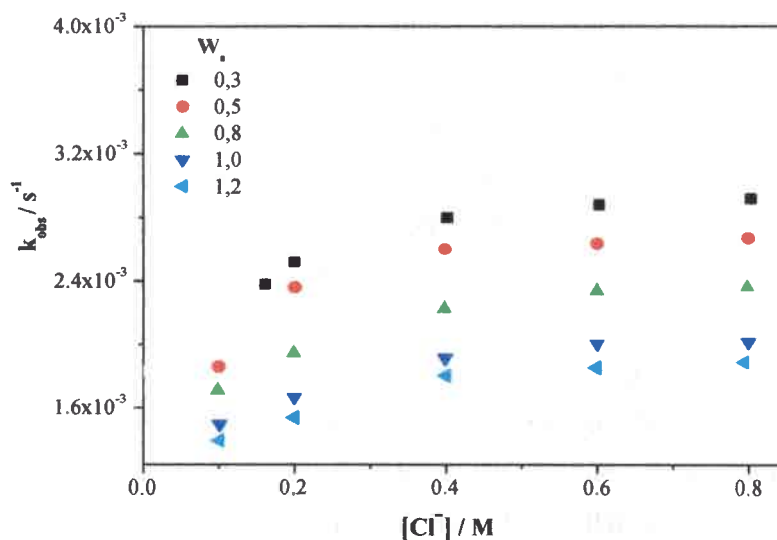


Figura 132. Valores de k_{obs} en función de la concentración de Cl^- (BHDC) para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de [bmim][BF₄]/BHDC/tolueno variando W_s . $[S^+] = 5 \times 10^{-5}$ M. $T = 35^\circ C$.

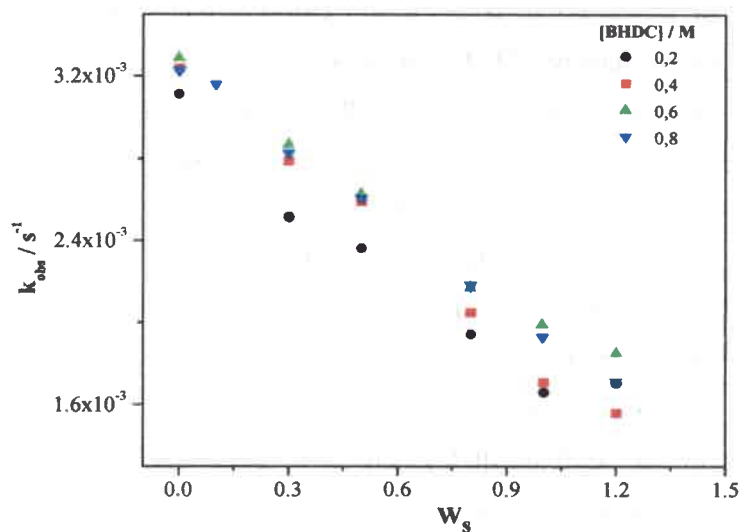
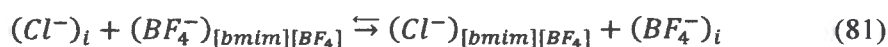


Figura 133. Valores de k_{obs} en función de W_s para la reacción S_N2 entre Cl^- y S^+ en micelas inversas de [bmim][BF₄]/BHDC/tolueno. $[S^+] = 5 \times 10^{-5}$ M. $T = 35^\circ C$.

Como se observar en la Figura 133, k_{obs} disminuye al aumentar W_s como consecuencia de la dilución de los iones Cl^- . Sin embargo, el efecto de la dilución es

menor del esperado, ya que para $[BHDC] = 0,8 \text{ M}$, el valor de k_{obs} disminuye aproximadamente a la mitad al aumentar el valor de W_s desde 0,1 hasta 1,2. Es importante notar que en este mismo intervalo de W_s la concentración de $[bmim][BF_4]$ se ha multiplicado por 12 desde 0,08 M a $W_s = 0,1$ hasta 0,96 M a $W_s = 1,2$, este aumento en la concentración de $[bmim][BF_4]$ implica una dilución de 12 veces en la concentración local de iones Cl^- , lo que consecuentemente generaría una disminución en el valor de k_{obs} de aproximadamente de 12 veces y no solamente de la mitad. Bajo estas condiciones la poca disminución del valor de k_{obs} al aumentar el contenido de $[bmim][BF_4]$ puede explicarse considerando un equilibrio de intercambio iónico entre la interfaz y el centro polar de la micela inversa, donde los iones Cl^- procedentes del surfactante se intercambiarán con los iones BF_4^- provenientes del líquido iónico. Al aumentar la concentración de $[bmim][BF_4]$ manteniendo constante la concentración de surfactante, se aumenta la relación molar $[BF_4^-]/[Cl^-]$ y consecuentemente habrán más iones Cl^- que se desplazan al centro polar de la micela, por lo que la disminución en la concentración de iones Cl^- es menor de la esperada en función de los cambios de volumen.

En el sistema $[bmim]Cl/BHDC/\text{tolueno}$ se encontró que la reacción ocurre exclusivamente en el líquido iónico del centro de la micela inversa debido principalmente a la repulsión electrostática entre el sulfonio y la cabeza polar del surfactante BHDC en la interfaz micelar. Del mismo modo, en micelas inversas de $[bmim][BF_4]/BHDC/\text{tolueno}$ es posible plantear un esquema reactivo similar. En la Ecuación 81 se propone un equilibrio de intercambio iónico donde los iones Cl^- que se encuentran en la interfaz micelar son desplazados por los iones BF_4^- procedentes de líquido iónico en el centro de la micela.



En este caso la velocidad de la reacción está por la Ecuación 82:

$$v = k'_{[bmim][BF_4]} [S^+]_{[bmim][BF_4]} \quad (82)$$

Desarrollando un tratamiento matemático similar al presentado anteriormente para el sistema $[bmim]Cl/BHDC/\text{tolueno}$, se obtienen las Ecuaciones 83, 84 y 85.

$$[S^+]_{[bmim][BF_4]} = \frac{W_s[S^+]_{tot}}{K_{[bmim][BF_4] \rightarrow i} + W_s} \quad (83)$$

$$k'_{[bmim][BF_4]} = \frac{k_2^{[bmim][BF_4]}}{\bar{V}_{[bmim][BF_4]}[BHDC]W_s} [Cl^-]_{[bmim][BF_4]} \quad (84)$$

$$k_{obs} = \frac{1}{\bar{V}_{[bmim][BF_4]}[BHDC]} \frac{k_2^{[bmim][BF_4]}}{K_{[bmim][BF_4] \rightarrow i} + W_s} [Cl^-]_{[bmim][BF_4]} \quad (85)$$

Asumiendo que en este sistema también $K_{[bmim][BF_4] \rightarrow i} \ll 1$, entonces la Ecuación 85 puede reescribirse como:

$$k_{obs}[BHDC]W_s = \frac{k_2^{[bmim][BF_4]}}{\bar{V}_{[bmim][BF_4]}} [Cl^-]_{[bmim][BF_4]} \quad (86)$$

La disociación del surfactante, sin embargo en el sistema $[bmim][BF_4]/BHDC$ /tolueno la situación es un poco más compleja. En este caso la única fuente de iones Cl^- es el BHDC, pero estos se intercambian con el anión del líquido iónico $[bmim][BF_4]$. Por lo tanto para calcular $[Cl^-]_{[bmim][BF_4]}$ en este sistema, es necesario considerar el equilibrio de intercambio iónico propuesto en la Ecuación 81.

La constante del equilibrio del intercambio iónico se define considerando las concentraciones locales de las especies tal como se muestra en la Ecuación 87.

$$K_{BF_4}^{Cl^-} = \frac{[Cl^-]_{[bmim][BF_4]} [BF_4^-]_i}{[Cl^-]_i [BF_4^-]_{[bmim][BF_4]}} = \frac{[Cl^-]_{[bmim][BF_4]} [BF_4^-]_i}{[Cl^-]_i [BF_4^-]_{LI}} \quad (87)$$

Realizando el balance de masa que muestra en las Ecuaciones 88, 89 y 90.

$$[BF_4^-]_{tot} = W_s[BHDC] = [BF_4^-]_{LI} + [BF_4^-]_i \quad (88)$$

$$[Cl^-]_{tot} = [BHDC] = [Cl^-]_{LI} + [Cl^-]_i \quad (89)$$

$$\beta[BHDC] = [BF_4^-]_i + [Cl^-]_i \quad (90)$$

En micelas inversas de $[bmim]Cl/BHDC$ /tolueno la concentración del ion Cl^- en $[bmim]Cl$ ($[Cl^-]_{[bmim]Cl}$) se calculó según la Ecuación 75. En el sistema $[bmim][BF_4]/BHDC$ /tolueno la situación es un poco más compleja debido al proceso de

intercambio iónico, en este caso para determinar la concentración del ion Cl^- $[bmim][BF_4]$ es necesario considerar las Ecuaciones 87 - 90, de las cuales se obtiene la Ecuación 91.

$$(1 - k_{BF_4}^{Cl^-})([Cl^-]_{[bmim][BF_4]})^2 + \{[(1 - \beta) + (1 - \beta + W_s)K_{BF_4}^{Cl^-}][BHDC]\}[Cl^-]_{[bmim][BF_4]} - K_{BF_4}^{Cl^-}(1 - \beta + W_s)[BHDC]^2 = 0 \quad (91)$$

Resolviendo la Ecuación 91 se puede determinar la concentración de iones Cl^- del centro polar de la micela inversa, no obstante, para ello se necesita conocer el valor de la constante de equilibrio de intercambio iónico ($K_{BF_4}^{Cl^-}$). Para determinar el valor de esta constante se empleó para cada composición del sistema (para cada valor de W y $[BHDC]$) un proceso iterativo en el cual se supone un valor para la constante de equilibrio de intercambio, ($K_{BF_4}^{Cl^-}$), y se calcula la concentración de iones Cl^- en el centro polar de la micela inversa ($[Cl^-]_{[bmim][BF_4]}$). Luego, con los valores calculados se verifica la efectividad de la ecuación de velocidad (Ecuación 86). En este sentido, la representación de $(k_{obs}[BHDC]W_s)$ en función de $[Cl^-]_{[bmim][BF_4]}$ debe corresponder a una línea recta sin ordenada y cuya pendiente corresponde a la velocidad bimolecular de la reacción en el líquido iónico ($k_2^{[bmim][BF_4]}/\bar{V}_{[bmim][BF_4]}$). Ahora bien, para realizar el proceso de iteración se tomó como válido solo el valor de la constante de intercambio iónico que permite obtener los valores de $[Cl^-]_{[bmim][BF_4]}$ con los cuales se obtiene la mejor representación lineal. Para realizar el proceso iteración se consideró el valor de la fracción de carga neutralizada (β) igual a 0,96 y el mejor ajuste se obtuvo empleando $K_{BF_4}^{Cl^-} = 0,025$, los resultados del proceso se muestran a continuación en la Figura 134.

Ahora, mediante un ajuste lineal de los valores en la Figura 134 se obtiene de la pendiente el valor de $k_2^{[bmim][BF_4]}/\bar{V}_{[bmim][BF_4]} = 0,0125$. Considerando que el valor del volumen molar del $[bmim][BF_4]$ se puede obtener a partir de su densidad, se obtiene que $\bar{V}_{LI} = 0,187 M$ y por lo tanto que $k_2^{[bmim][BF_4]} = 2,33 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$. Este valor resulta similar al obtenido previamente para la reacción en $[bmim][BF_4]$ puro, verificando la validez del tratamiento realizado.

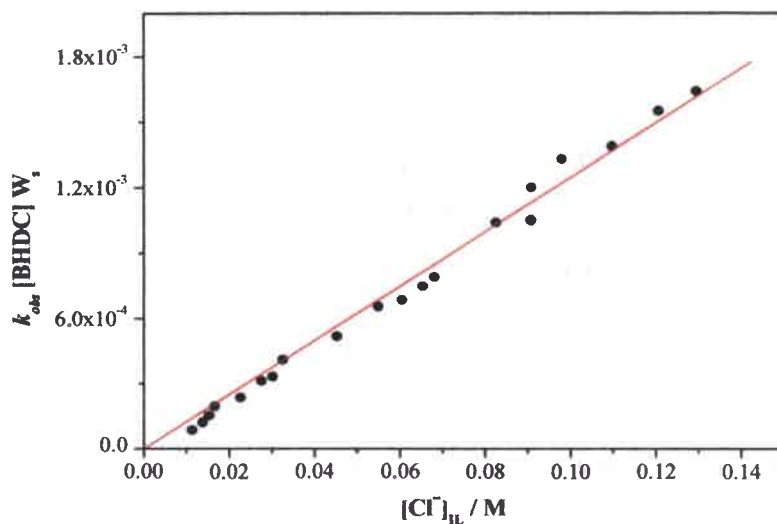


Figura 134. Representación gráfica de la Ecuación 86 ($k_{obs}[BHDC]W_s$ en función de $[Cl^-]_{IL}$).

El valor obtenido para la constante de equilibrio ($K_{BF_4^-}^{Cl^-} = 0,025$) indica que inicialmente los iones Cl^- prefieren localizarse en la interfaz micelar interaccionando con el surfactante BHDC. Cabe decir que, si bien el valor de la constante de intercambio es pequeño, las altas concentraciones de $[bmim][BF_4^-]$ y de BHDC hacen que el intercambio tenga lugar en una extensión apreciable. Por ejemplo, para valores de W_s alrededor de 0.50 existe el doble de iones Cl^- que de BF_4^- , favoreciendo que aproximadamente el 13% de los iones Cl^- se desplacen hacia el centro polar de la micela inversas desplazando a su vez hacia la interfaz los iones BF_4^- . Para mostrar mejor el efecto que tiene el aumento del contenido de $[bmim][BF_4^-]$ sobre la segregación de los iones en la micela, a continuación empleando la Ecuación 91 y los valores de $\beta = 0,96$ y de $K_{BF_4^-}^{Cl^-} = 0,025$ se calculó la concentración de iones Cl^- presentes en la interfaz y en el centro polar de la micela inversa para cada W_s . En la Figura 135 se muestran los resultados obtenidos. Tal como se observa en esta figura el porcentaje de iones Cl^- en la interfaz micelar disminuye al aumentar el valor de W_s y consecuentemente el porcentaje de iones Cl^- en centro de la micela inversa aumenta.

Una vez determinado el porcentaje de iones Cl^- en la interfaz y en el centro de la micela en función del W_s , se puede calcular la concentración de los iones BF_4^- en las mismas pseudofases, en la Figura 136 se muestran los resultados obtenidos.

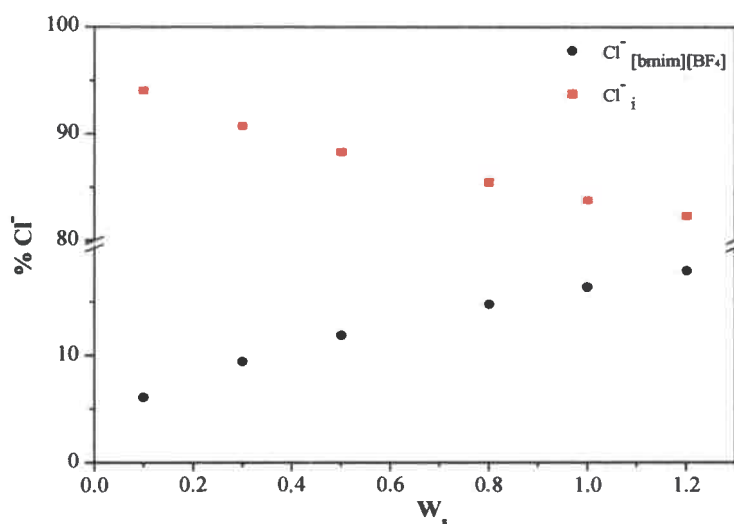


Figura 135. Porcentaje estimado según la Ecuación 91 de la concentración total de iones Cl^- en la interfaz y en el centro de micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{BF}_4]/\text{BHDC}/\text{tolueno}$ en función de W_s .

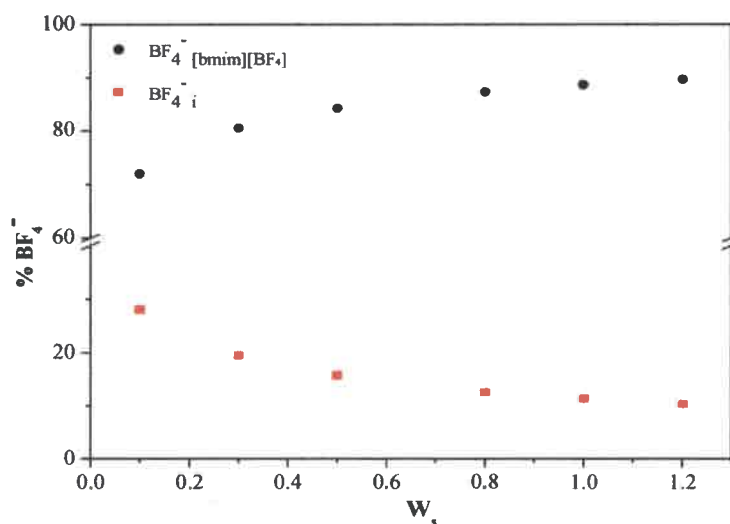


Figura 136. Porcentaje estimado según la Ecuación 91 de la concentración total de iones BF_4^- en la interfaz y en el centro de micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{BF}_4]/\text{BHDC}/\text{tolueno}$ en función de W_s .

De la Figura 136 es importante notar que el porcentaje de iones BF_4^- en la interfaz micelar disminuye al aumentar el valor de W_s . Por ejemplo, al aumentar el W_s desde 0,1 a 1,2 el porcentaje de iones BF_4^- que se encuentran en la interfaz micelar como contraiones del surfactante disminuye desde 40 hasta 10 %. Estos resultados coinciden con los publicados previamente en micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{BF}_4]/\text{BHDC}/\text{benceno}$ empleando técnicas de FT-IR y RMN^{172, 290} en los cuales se propuso que la estructura de $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ en el interior micelar esta considerablemente afectada por la interacción electrostática entre el ion BF_4^- y la cabeza polar de BHDC a bajos W_s .

Los resultados obtenidos a partir del modelo de intercambio iónico propuestos en esta sección, demuestran que $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ encapsulado en micelas inversas de BHDC afecta de una manera diferente la disponibilidad de iones Cl^- en comparación al medio homogéneo. En este caso se encontró que una fuerte interacción entre el líquido iónico y el surfactante en la interfaz micelar modifica significativamente la distribución (segregación) de los iones en la interfaz micelar, controlando en función de la cantidad de $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (W_s) la disponibilidad de iones Cl^- en el microentorno. A continuación en la Figura 137 se muestra una representación gráfica del modelo de intercambio iónico propuesto para este sistema.

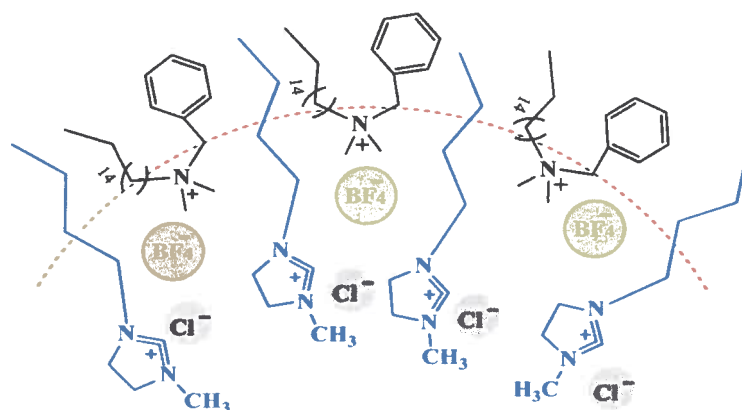


Figura 137. Representación gráfica de la segregación de los iones bmim^+ y BF_4^- en $[\text{bmim}][\text{BF}_4]/\text{BHDC}/\text{tolueno}$.

Finalmente los resultados encontrados en esta sección han mostrado el efecto que tiene el tipo de líquido iónico encapsulado y el parámetro W_s sobre la nucleofilicidad del ion cloruro en la reacción de sustitución nucleofílica alifática del sulfonio. Los

resultados obtenidos han demostrado por primera vez que en confinamiento las interacciones iónicas entre la cabeza polar del surfactante y su contraión modifican significativamente el comportamiento de los líquidos iónicos como solventes, mostrando la versatilidad de estos nuevos sistemas organizados como medios de reacción con propiedades únicas que pueden controlarse fácilmente.

III. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis se sintetizó el complejo $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ y se caracterizó su solvatocromismo en medio homogéneo utilizando *Kamlet* y *Taft*. Se encontró que dicha molécula es exclusivamente sensible a la capacidad donora de electrones del entorno y resulta muy útil en la caracterización de sistemas que involucran iones. Por primera vez se caracterizó el comportamiento fisicoquímico de este complejo en micelas inversas de AOT y de BHDC en ausencia y en presencia de agua, de los resultados obtenidos se concluyó que las propiedades del agua encapsulada dependen el tipo de interacción entre el agua y el surfactante. Así, en micelas inversas de BHDC el agua y el surfactante interaccionan vía ion dipolo, comprometiendo los pares de electrones libres del agua y consecuentemente generando en la interfaz de este sistema moléculas de agua *no donoras de electrones*. En micelas inversas de AOT la interacción entre el agua y el surfactante es vía puente de hidrogeno, en este caso las moléculas de agua poseen sus pares de electrones libres, disponibles para interaccionar, generando en la interfaz de este sistema moléculas de agua con *alta capacidad donora de electrones*, inclusive mayor a la del agua pura.

Con respecto a la formación de nuevos sistemas micelares encapsulando líquidos iónicos, se sintetizaron dos líquidos iónicos con diferentes capacidades donoras de electrones $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ y se evaluó la posibilidad de encapsularlos como solventes sustitutos del agua en micelas inversas de AOT y BHDC. En este sentido, se determinaron las condiciones óptimas para la formación de los nuevos sistemas (solvente orgánico, concentración de surfactante, máximo Ws), utilizando DLS se confirmó que ambos líquidos iónicos se encapsulan micelas inversas de AOT y BHDC, y se determinaron parámetros importantes de las micelas inversas como CMC, d_{app} , y N_{ag} . Mediante el uso de espectroscopia FT-IR se estudiaron los cambios en la estructura del líquido iónico encapsulado en comparación a su estructura como solvente puro, y se determinaron las interacciones que rigen en la interfaz de cada sistema formado. Se encontró que el líquido iónico $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ a pesar de tener mayor capacidad donora de electrones que $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ interacciona muy poco con la interfaz de AOT y de BHDC en comparación con $[\text{bmim}][\text{TfO}]$. Usando moléculas prueba como $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ y HC se concluyó que $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ y $[\text{bmim}][\text{TfAc}]$ disminuyen la

capacidad donora de electrones de la interfaz de micelas inversas de AOT a $W_s = 0$, además se encontró que [bmim][TfO] en micelas inversas de AOT genera un entorno menos polar y más dador de electrones en comparación a [bmim][TfAc]. Por otro lado, en micelas inversas de BHDC se encontró que solo [bmim][TfO] le confiere a dicho sistema propiedades dadores de electrones, ya que en el caso de [bmim][TfAc] las propiedades del microentorno encontradas no varían significativamente en comparación a las del sistema a $W_s = 0$. En resumen, los resultados encontrados muestran la particularidad de estos nuevos sistemas micelares, demostrando la importancia que tiene no solo del tipo de surfactante, sino, también el tipo de solvente polar encapsulado sobre el control de las propiedades de la interfaz micelar.

Por último, aplicando el conocimiento adquirido en la caracterización de estos sistemas organizados, se investigó la influencia que los mismos tienen sobre una dada reacción, para ello se evaluaron dos tipos de reacciones diferentes como son la hidrólisis enzimática y la sustitución nucleofílica alifática.

Utilizando la hidrólisis de 1-NP catalizada por AP se determinó el efecto que tienen el confinamiento de mezclas de solventes como [bmim][TfO]:agua en micelas inversas de AOT y BHDC sobre la eficiencia catalítica de la enzima (AP). Se encontró que efectivamente el confinamiento en micelas inversas presenta un importante efecto en la actividad catalítica de la enzima. Además, se observó la importancia del tipo de surfactante que forma el agregado micelar en la actividad o inactividad de la misma, demostrando la eficiencia de las micelas inversas generando microambientes únicos que permiten el control de las propiedades de los solventes encapsulados particularmente mezclas de solventes y de los procesos de solvatación preferencial.

Utilizando la reacción de sustitución nucleofílica alifática entre el ion Cl^- y el sulfonio, se evaluó el efecto que tienen las micelas inversas de BHDC encapsulando los líquidos iónicos [bmim]Cl y [bmim][BF₄] sobre la nucleofilicidad del ion Cl^- . Se estableció que en micelas inversas de BHDC a $W_s = 0$ la nucleofilicidad del ion Cl^- depende exclusivamente de la interacción entre el ion Cl^- y la cabeza polar del surfactante, mientras que en presencia de líquidos iónicos el comportamiento depende de las especies iónicas involucradas. En presencia de solo iones Cl^- se encontró que la nucleofilicidad de este depende de su interacción con los cationes en la micela, mientras que cuando en la micela existe un ion diferente como por ejemplo BF₄⁻, en este caso la

nucleofilicidad del ion Cl^- está condicionada por un equilibrio de intercambio iónico que produce la segregación de los iones y modifica su distribución en la interfaz. Estos resultados permitieron determinar el efecto que tienen las micelas para controlar las propiedades nucleofílicas de los iones en la interfaz, determinando que la nucleofilicidad de un ion en micelas inversas no depende solamente de su concentración local, sino que involucra procesos más complejos como la formación de pares iónicos y la segregación de los mismos en el microentorno.

Finalmente, todos los conocimientos adquiridos en este trabajo de tesis representan una base teórica importante para el diseño de nuevos medios de reacción que involucran líquidos iónicos, modificando sus características, mediante el empleo de diferentes líquidos iónicos o mezclas como solvente polar, variando la concentración y el tipo de surfactante o el W del sistema en cuestión. Por todo lo mencionado, estos sistemas organizados constituyen una interesante y promisoría línea de investigación, particularmente en lo que concierne a reacciones enzimáticas y sustituciones nucleofílicas.

IV. APENDICE

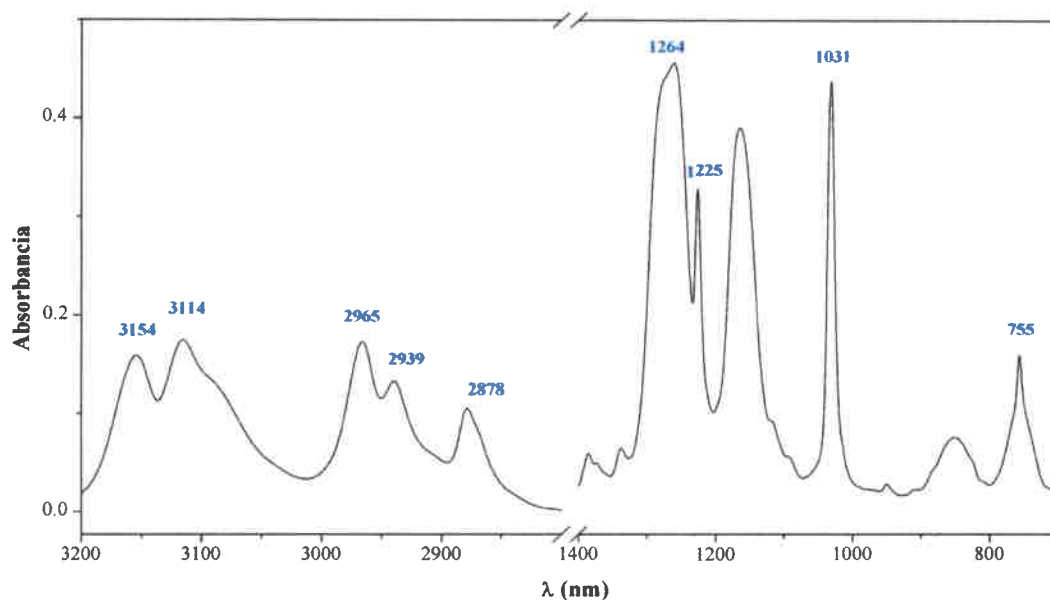


Figura 1. Espectro FT-IR de [bmim][TfO] sintetizado.

IR (puro) $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3154 (aromatic C-H str., m), 3155 (aromatic C-H str., m), 2965 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H str. asym., m), 2939 (NCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H str. asym., m), 2878 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H str. sym., m), 1573 (aromatic C-C str., m), 1466 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H def., asym., m), 1261 (CF₃, C-F str. sym., s), 1225 (SO₃, S-O str. asym., m), 1163 (aromatic C-H in plane def., s), 1032 (SO₃, S-O str. sym., s), 850 (aromatic C-H out of plane def., w), 756 (CF₃, C-F def., m).⁵¹³

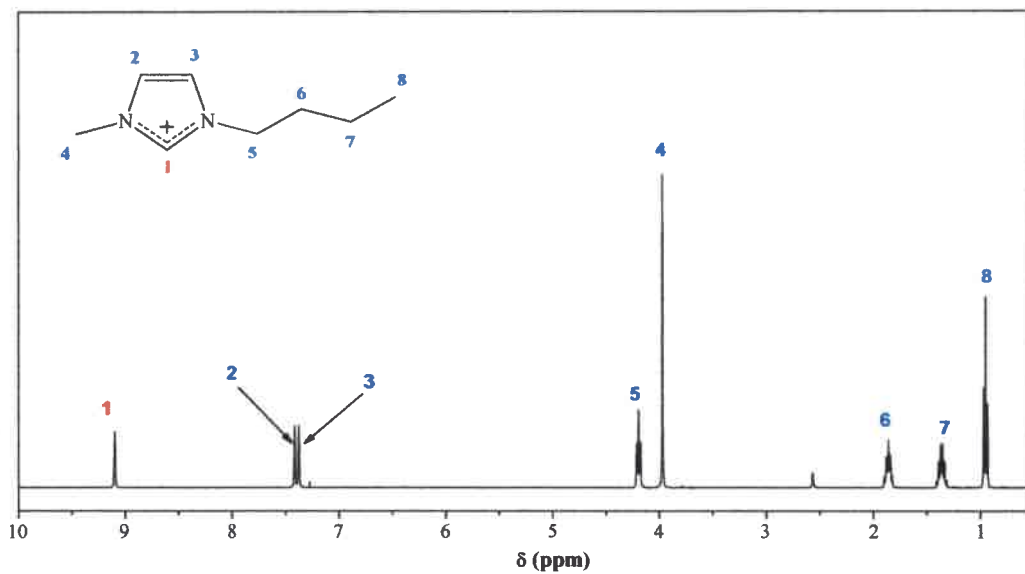


Figura 2. Espectro ^1H RMN de [bmim][TfO] puro sintetizado.

^1H RMN δ_{H} (usando capilar interno con CDCl_3 δ/ppm relativo a TMS): 0.87 (3H, t, J 7.30 Hz, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.30 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.80 (2H, m, J 7.67 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.91 (3H, s, NCH_3), 4.14 (2H, t, J 7.42 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.37 (1H, s, $\text{C}(5)\text{H}$), 7.39 (1H, s, $\text{C}(4)\text{H}$), 9.00 (1H, s, $\text{C}(2)\text{H}$).⁴⁸⁴

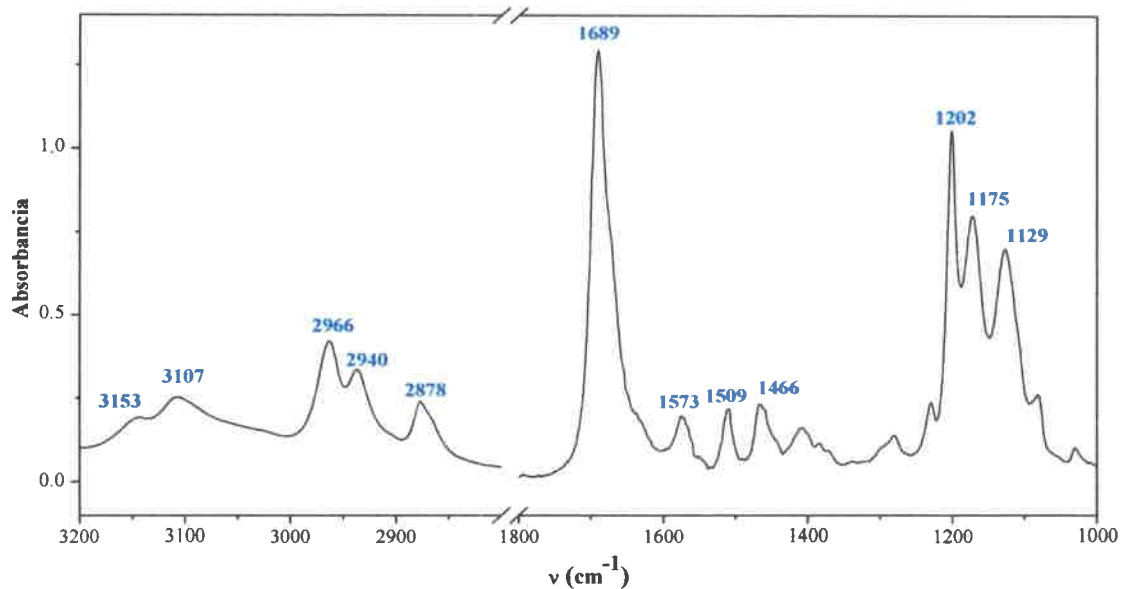


Figura 3. Espectro FT-IR de [bmim][TfA] sintetizado.

IR (puro) $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3153 (aromatic C-H str., m), 3107 (aromatic C-H str., m), 2966 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H str. asym., m), 2940 (NCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H str. asym., m), 2878 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H str. sym., m), 1573 (aromatic C-C str., m), 1466 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃ C-H def., asym., m), 1202 (ν FCF, s), 1175 (aromatic C-H in plane def., m), 1129 (ν CF₃, s), 829 (ν CC, m), 1689 (δ OCO, m).⁵¹⁴

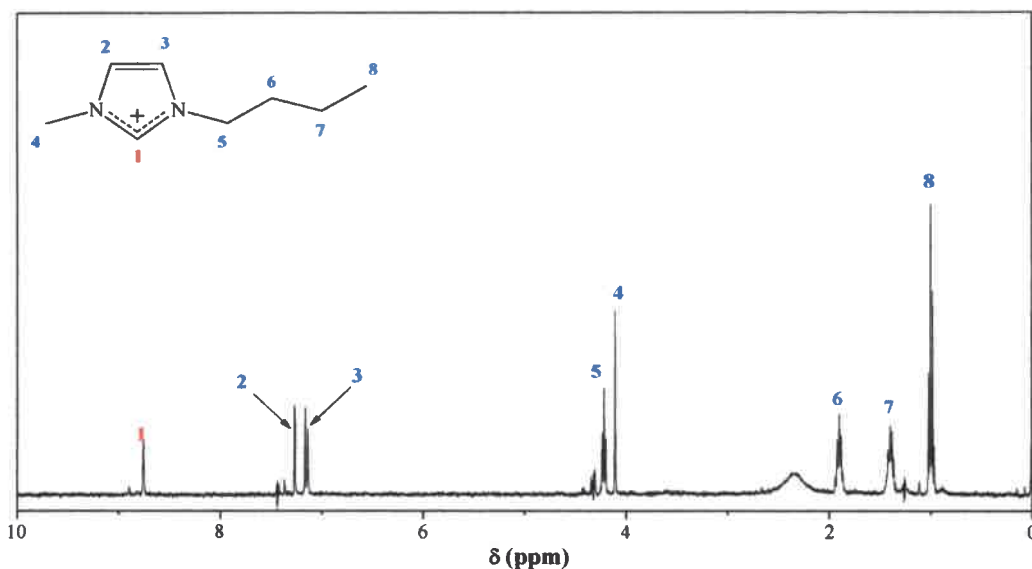


Figura 4. Espectro H^1 RMN de [bmim][TfA] puro sintetizado.

1H NMR δ_H (usando capilar interno con $CDCl_3$ δ /ppm relativo a TMS): 0.93 (3H, m, $NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.35 (2H, m, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.93 (2H, m, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 4.11 (3H, s, NCH_3), 4.39 (2H, s, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 7.04 (1H, s, $C(5)H$), 7.15 (1H, s, $C(4)H$), 8.87 (1H, s, $C(2)H$).⁵¹⁵

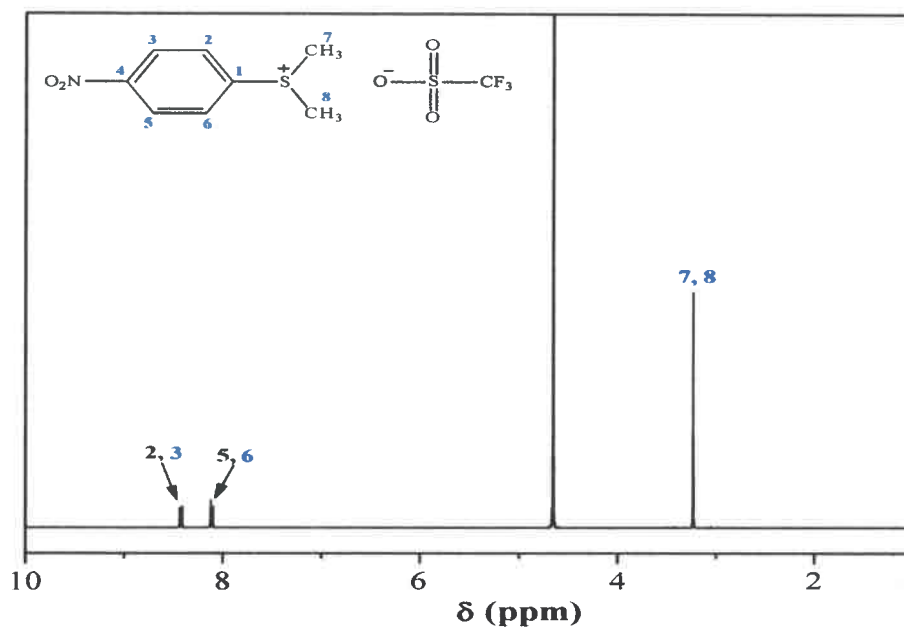


Figura 5. Espectro H¹ RMN de [P-NO₂PhS-(CH₃)₂][TfO] (S⁺) sintetizado.

¹H RMN δ_H(D₂O): 8,47; 8,18 (4H, 2d, CH-2,3,5,6), 3,28 (6H, s, -S-CH₃)⁴⁸⁴

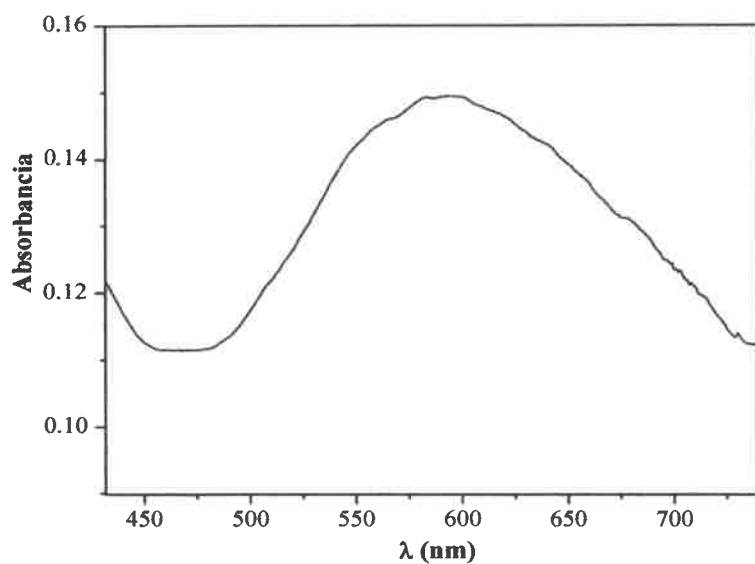


Figura 6. Espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ en solución ≈ 6.59 M de NaCl en agua, $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ = 1 \times 10^{-3}$ M.

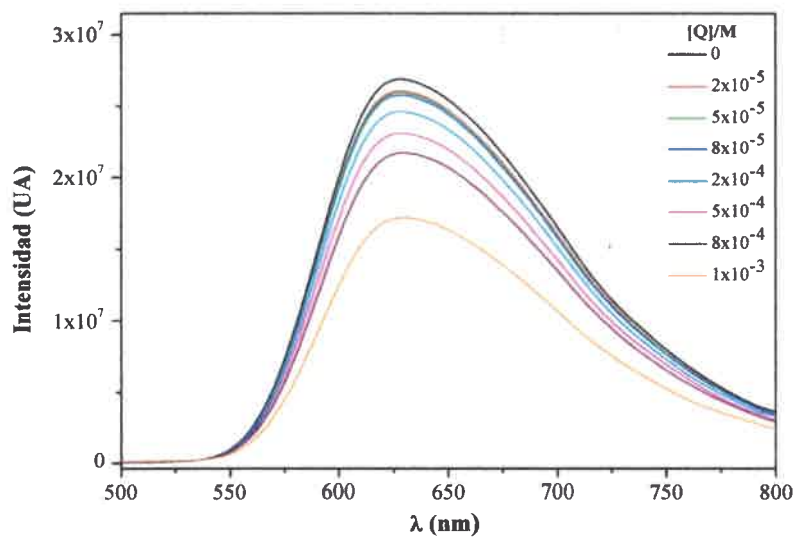


Figura 7. Espectros de emisión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas de $[\text{bmim}][\text{TfA}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$ variando la concentración de metil viológeno (Q). $[\text{AOT}] = 0,1$ M y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2} = 3 \times 10^{-5}$ M.

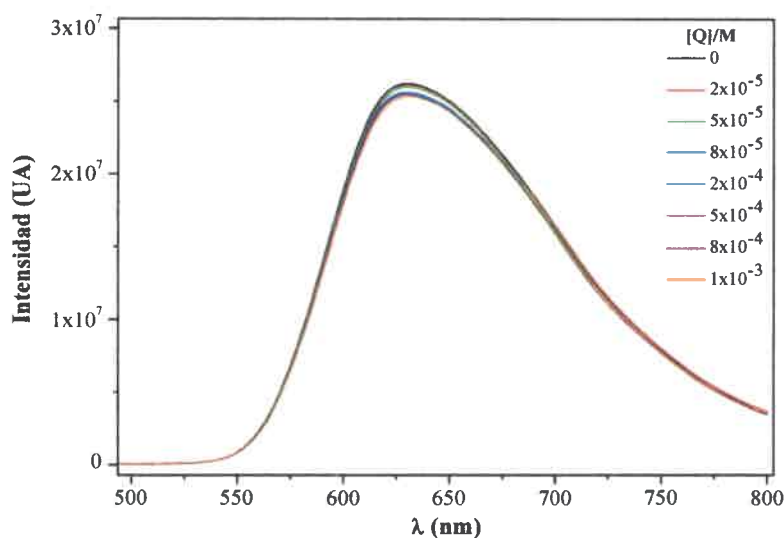


Figura 8. Espectros de emisión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$ variando la concentración de metil viológeno (Q). $[\text{BHDC}] = 0,1 \text{ M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

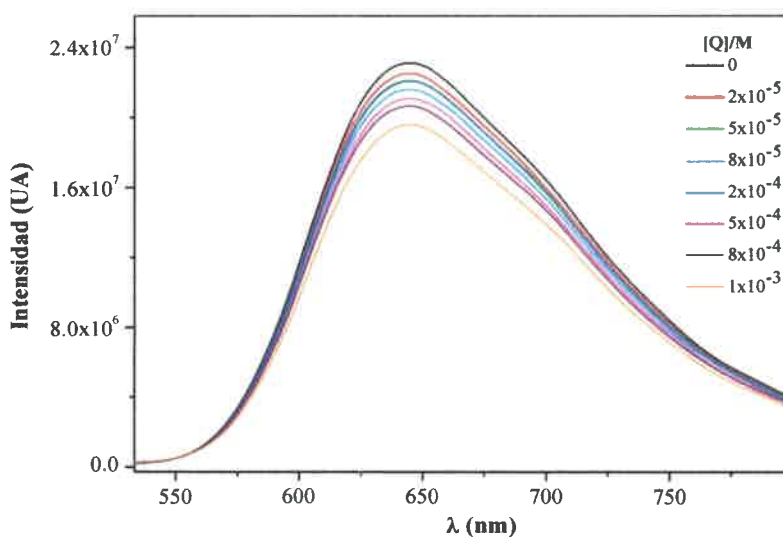


Figura 9. Espectros de emisión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas de $[\text{bmim}][\text{TfA}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ a $W_s = 1$ variando la concentración de metil viológeno (Q). $[\text{BHDC}] = 0,1 \text{ M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

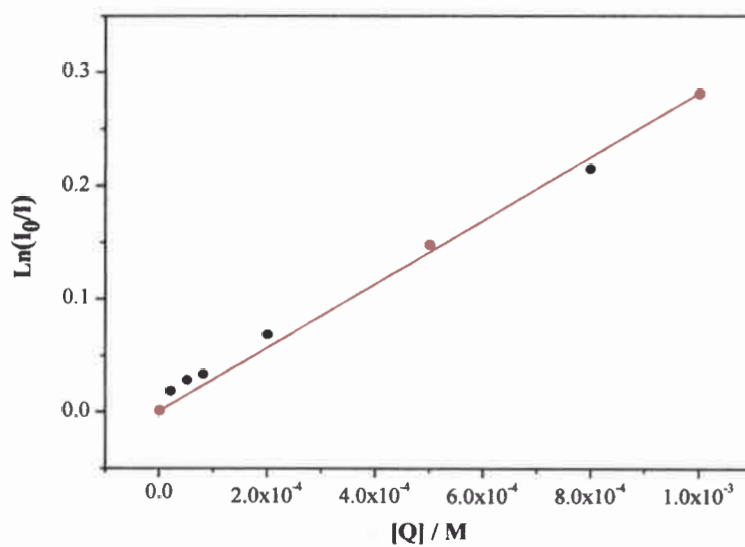


Figura 10. $\text{Ln}(I_0/I)$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{AOT}/\text{clorobenceno}$ en función de la concentración de metil viológeno (Q) a $W_s = 1$. $[\text{AOT}] = 0,1 \text{ M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

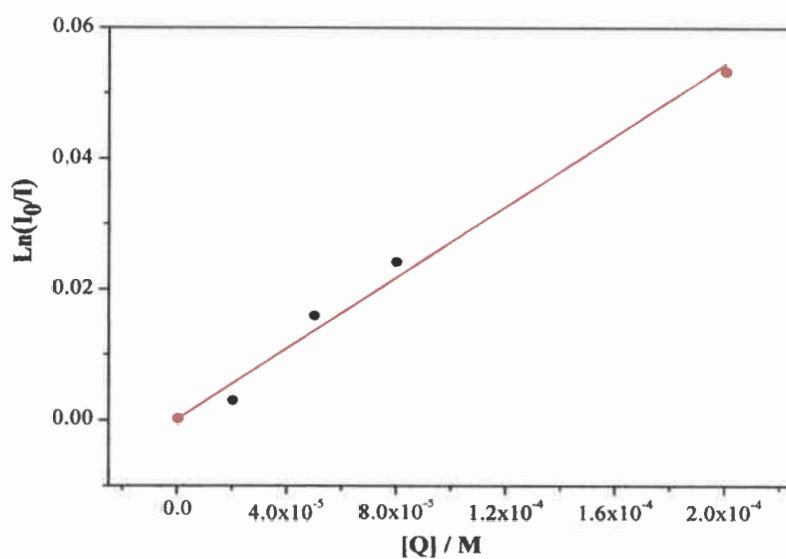


Figura 11. $\text{Ln}(I_0/I)$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ en función de la concentración de metil viológeno (Q) a $W_s = 1$. $[\text{BHDC}] = 0,1 \text{ M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

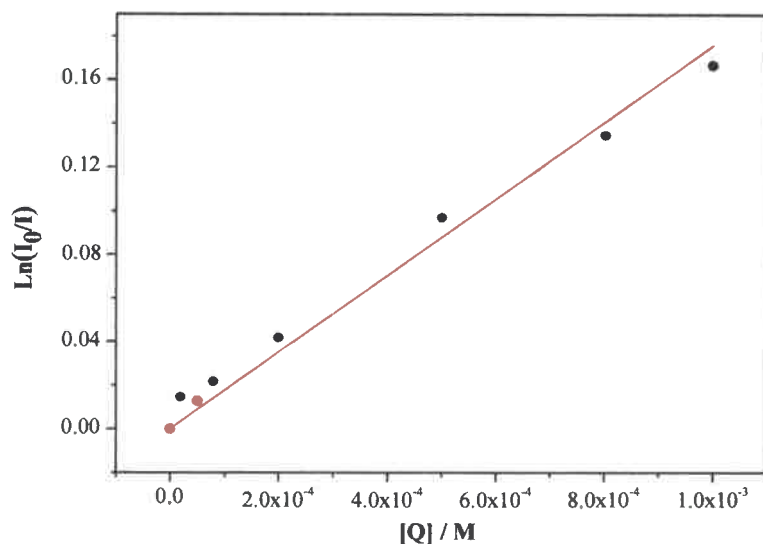


Figura 12. Ln (I_0/I) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ en micelas de $[\text{bmim}][\text{TfAc}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ en función de la concentración de metil viológeno (Q) a $W_s=1$. $[\text{BHDC}] = 0,1 \text{ M}$ y $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

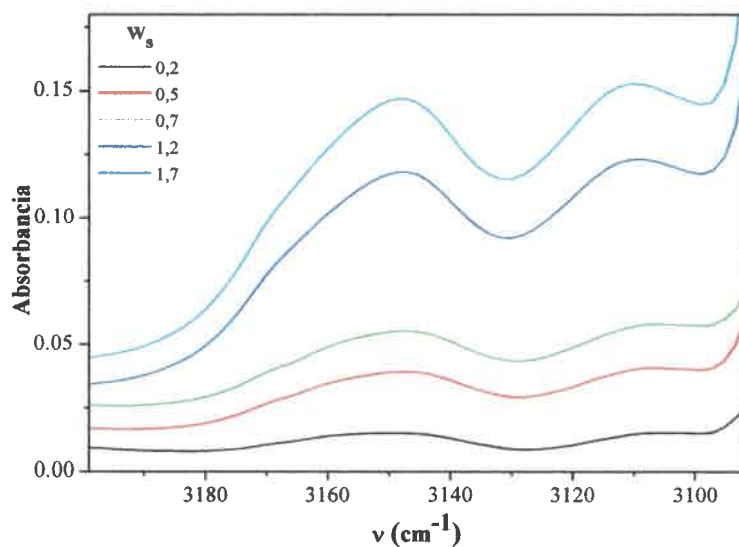


Figura 13. Espectros FT-IR de micelas inversas de $[\text{bmim}][\text{TfO}]/\text{BHDC}/\text{clorobenceno}$ a diferentes valores de W_s , en la región de $3100\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. $[\text{AOT}] = 0.02 \text{ M}$

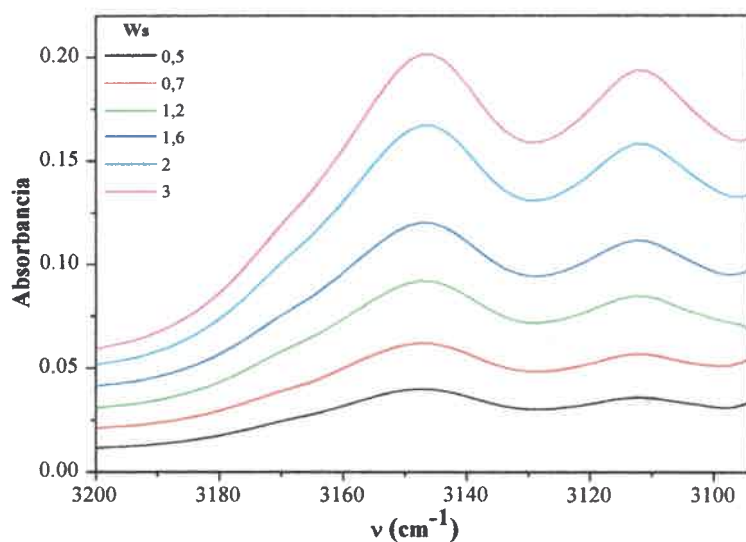


Figura 14. Espectros FT-IR de micelas inversas de [bmim][TfA]/AOT/clorobenceno a diferentes valores de W_s , en la región de 3100-3200 cm^{-1} . [AOT] = 0.02 M.

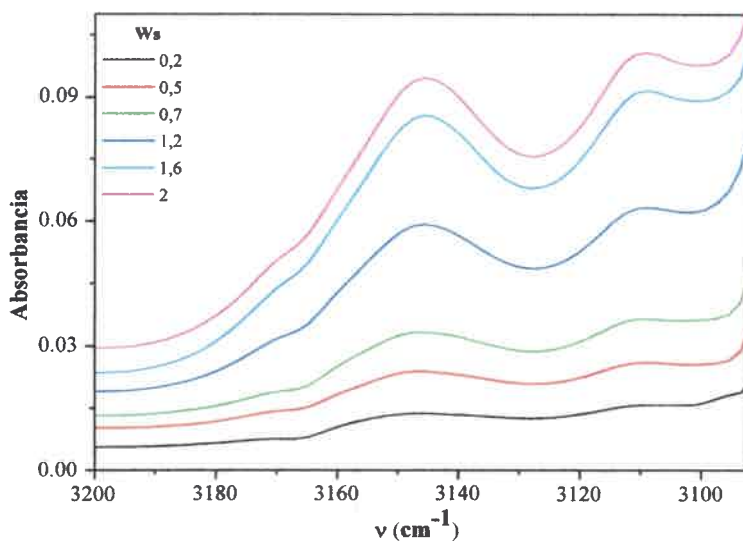


Figura 15. Espectros FT-IR de micelas inversas de [bmim][TfA]/BHDC/clorobenceno a diferentes valores de W_s , en la región de 3100-3200 cm^{-1} . [AOT] = 0.02 M.

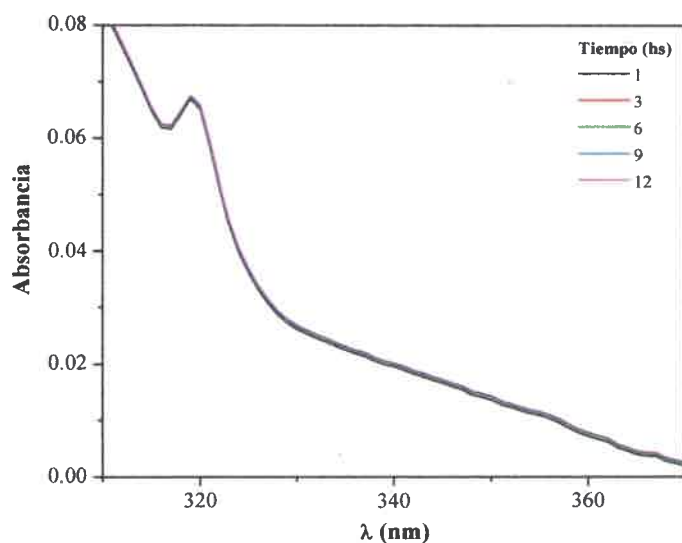


Figura 16. Espectros de absorción de 1-NP en micelas inversas de AOT encapsulando la mezcla [bmim][TfO]:agua 50 % v/v en ausencia de AP. $[1\text{-NP}] = 8 \times 10^{-6}$ M y $T = 37$ °C.

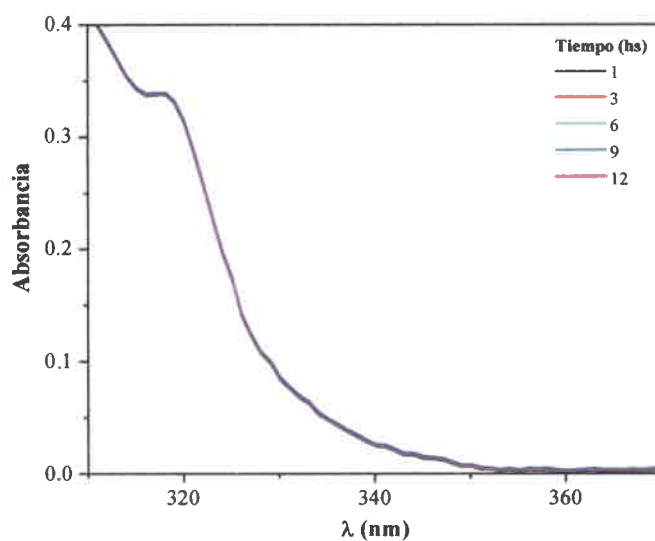


Figura 17. Espectros de absorción de 1-NP en micelas inversas de BHDC encapsulando la mezcla [bmim][TfO]:agua (50%) en ausencia de AP. $[1\text{-NP}] = 8 \times 10^{-6}$ M y $T = 37$ °C.

Tabla 1. Valores de absorptividad molar (ϵ) para el producto de la hidrólisis de 1-NP (1-naftolato) en diferentes medios.

Medio	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
Agua	7351
Mezcla [bmim][TfO]:Agua 50 %	2384
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 3$	7332*
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 10$	7320*
[bmim][TfO]:agua 50 %/AOT/clorobenceno $W_s = 3$	2265*
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 3$	7387
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 10$	7362
[bmim][TfO]:agua 50 %/BHDC/clorobenceno $W_s = 3$	2342

* ϵ para 1-naftol ($\lambda_{m\acute{a}x}$ Abs 327 nm)

Tabla 2. Eficiencia catalítica experimental de AP en la hidrólisis de 1-NP en medio micelar variando la concentración de surfactante.

Sistema	[Surfactante]/M	k_{cat}/K_M ($M^{-1} s^{-1}$)
Agua/AOT/clorobenceno $W_0 = 10$	0,02	120
	0,1	121
Agua/BHDC/clorobenceno $W_0 = 10$	0,02	2887
	0,1	2889

V. GLOSARIO

°C: grados centígrados.
 μ : momento dipolar.
 μ_e : momento dipolar del estado excitado.
 μ_g : momento dipolar del estado fundamental.
 μL : microlitros.
A: absorbancia.
Å: angström.
 A_{max} : absorbancia máxima.
AN: número aceptor.
CT: estado excitado de transferencia de carga.
CMC: concentración crítica micelar.
D: constante dieléctrica.
 D_0 : coeficiente de difusión traslacional.
 d_{app} : diámetro hidrodinámico aparente.
 d_h : diámetro hidrodinámico.
DLS: Dispersión dinámica de luz.
DN: número donador.
E.E: estado excitado.
E.F: estado fundamental.
 E_e : energía en el estado excitado.
 E_g : energía en el estado fundamental.
fs: femtosegundos.
FT-IR: espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.
g: gramos.
hs: horas.
 k_2 : constante de velocidad bimolecular.
 k_{cat} : constante catalítica.
 k_e : constante de especificidad o eficiencia.
 K_M : constante de *Michaelis y Menten*.
 k_{obs} : constante de velocidad observada.
 k_s : constante de velocidad de relajación del solvente.
KTSCM: método de comparación solvatocrómica de *Kamlet y Taft*.
LE: estado excitado localmente excitado.
LSER: correlaciones de energía libre.
M: concentración molar.
min: minutos.
mL: mililitros.
MLCT: transferencia de carga metal – ligando.
mM: concentración milimolar.
 N_{ag} : Número de agregación.
nm: nanómetros.
o/w: micelas solvente no polar – agua.
OM: orbital molecular.
P: parámetro de empaquetamiento.
pH: potencial hidrógeno.

ps: picosegundos.
q: carga eléctrica.
Re: relajación del solvente en el estado excitado.
REES: red-edge excitation shifts.
Rg: relajación del solvente en el estado fundamental.
R_h: radio hidrodinámico.
RLM: regresión lineal múltiple.
RMN: resonancia magnética nuclear.
R_w: radio del corazón polar.
s: segundos.
S⁺: dimetil-4-nitrofenil sulfonio.
S₀: estado singlete fundamental.
S₁: primer estado singlete excitado.
SANS: dispersión de neutrones a bajos ángulos.
SAXS: dispersión de rayos-x a bajos ángulos.
S_n: estado singlete excitado.
S_N1: sustitución nucleofílica unimolecular.
S_N2: sustitución nucleofílica bimolecular.
S_NAr: sustitución nucleofílica aromática.
T₁: estado triplete.
TICT: transferencia de carga por rotación intramolecular.
UV-VIS: espectroscopia de absorción ultravioleta – visible.
UV-VIS-NIR: espectroscopia de absorción ultravioleta – visible- infrarrojo cercano.
v₀: velocidad inicial.
V_{máx}: velocidad máxima.
w/o: micelas agua – solvente no polar.
W₀: Relación molar agua / surfactante.
W_s: Relación molar solvente polar / surfactante.
α: parámetro empírico que mide la capacidad del solvente para donar puente de hidrógeno y/o de aceptar electrones en la escala de *Kamlet y Taft*.
β: parámetro empírico que mide la capacidad del solvente para aceptar puente de hidrógeno y/o de donar electrones en la escala de *Kamlet y Taft*.
δ⁻: densidad de carga negativa.
δ⁺: densidad de carga positiva.
η: índice de refracción.
λ: longitud de onda.
λ_{Abs}: longitud de onda de absorción.
λ_{Emi}: longitud de onda de emisión.
λ_{exc}: longitud de onda de excitación .
ν_{Cal}: frecuencia calculada.
ν_{Obs}: frecuencia observada.
π*: parámetro empírico que mide polaridad/polarizabilidad del solvente en la escala de *Kamlet y Taft*.
ρ: densidad.
1/τ: tiempo de vida de fluorescencia.
τ: tiempo de vida de la molécula en el estado excitado.
ν_{Abs}: frecuencia de absorción.
ν_{Emi}: frecuencia de emisión.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Lehn, J.-M., Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science* **2002**, *295* (5564), 2400.
2. Lehn, J.-M., From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (2), 151.
3. Silber, J. J.; Biasutti, A.; Abuin, E.; Lissi, E., Interactions of small molecules with reverse micelles. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *82* (1–3), 189.
4. Correa, N. M.; Silber, J. J.; Riter, R. E.; Levinger, N. E., Nonaqueous Polar Solvents in Reverse Micelle Systems. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (8), 4569.
5. Khupse, N. D.; Kumar, A., Ionic liquids: New materials with wide applications. *Indian Journal of Chemistry - Sect. A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical* **2010**, *49A*, 635.
6. Mehta, S. K.; Kaur, K., Ionic liquid microemulsions and their technological applications. *Indian Journal of Chemistry - Sect. A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical* **2010**, *49A*, 662.
7. Yue, C.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T.-F., Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, *163* (3), 99.
8. Shinoda, K., The significance and characteristics of organized solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89* (11), 2429.
9. Biermann, C. J., 21 - Colloid and Surface Chemistry. In *Handbook of Pulping and Papermaking (Second Edition)*, Academic Press: San Diego, 1996; pp 421.
10. Manne, S.; Patterson, L. K., Micelles. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, Editor-in-Chief: Robert, A. M., Ed. Academic Press: New York, 2003; pp 661.
11. Moroi, Y., *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*. Springer US: 2013.
12. Baszkin, A.; Norde, W., *Physical Chemistry of Biological Interfaces*. Taylor & Francis: 1999.
13. Norde, W., *Colloids and Interfaces in Life Sciences*. Taylor & Francis: 2003.
14. Bréchingnac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M., *Nanomaterials and Nanochemistry*. Springer-Verlag Berlin Herdelberg: New York, 2007.
15. Lee, Y. S., *Self-Assembly and Nanotechnology Systems: Design, Characterization, and Applications*. John Wiley and Sons, Inc: Honoken New Jersey, 2012.
16. Volkov, A. G., *Interfacial Catalysis*. Taylor & Francis: 2002.
17. Garcia-Rio, L.; Leis, J. R., Microemulsion-promoted changes of reaction mechanisms: solvolysis of substituted benzoyl chlorides. *Chemical Communications* **2000**, (6), 455.
18. Izquierdo, C.; Casado, J.; Rodriguez, A.; Moyá, M. L., Microemulsions as a medium in chemical kinetics, II. The $I^- + S_2O_8^{2-}$ and crystal Violet + OH^- reactions in different surfactant/oil/water microemulsions. *International Journal of Chemical Kinetics* **1992**, *24* (1), 19.
19. Biasutti, M. A.; Abuin, E. B.; Silber, J. J.; Correa, N. M.; Lissi, E. A., Kinetics of reactions catalyzed by enzymes in solutions of surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *136* (1–2), 1.

20. Butt, H. J.; Graf, K.; Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley: 2006.
21. Imae, T., *Advanced Chemistry of Monolayers at Interfaces: Trends in Methodology and Technology*. Elsevier Science: 2007.
22. Evans, D. F.; Ninham, B. W., Molecular forces in the self-organization of amphiphiles. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90* (2), 226.
23. House, J. E., Chapter 6 - Dipole Moments and Intermolecular Interactions. In *Inorganic Chemistry (Second Edition)*, James, H., Ed. Academic Press: 2013; pp 169.
24. Ben-Naim, A., *Molecular Theory of Water and Aqueous Solutions Part II: The Role of Water in Protein Folding, Self-Assembly and Molecular Recognition*. © World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: 2011.
25. Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J., Solubilization and reactivity in organized media. In *Química Sustentable*, EdicionesUNL: Santa Fe, Argentina, 2004.
26. Turk, A.; Meislich, H.; Brescia, F.; Arents, J., 10 - Intermolecular forces. In *Introduction to Chemistry*, Academic Press: 1968; pp 166.
27. Reichardt, C.; Welton, T., *Solvents and Solvent effects in Organic Chemistry*. Fourth Edition ed.; WILEY-VCH: 2011.
28. Liang, Y.; Hilal, N.; Langston, P.; Starov, V., Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science* **2007**, *134–135* (0), 151.
29. Park, S.-J.; Seo, M.-K., Chapter 1 - Intermolecular Force. In *Interface Science and Technology*, Soo-Jin, P.; Min-Kang, S., Eds. Elsevier: 2011; Vol. Volume 18, pp 1.
30. Atkins, P.; de Paula, J., *Physical Chemistry*. W. H. Freeman: 2009.
31. Israelachvili, J. N., 6 - Van der Waals Forces. In *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press: San Diego, 2011; pp 107.
32. Israelachvili, J. N., 3 - Strong Intermolecular Forces: Covalent and Coulomb Interactions. In *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press: San Diego, 2011; pp 53.
33. Israelachvili, J. N., 4 - Interactions Involving Polar Molecules. In *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press: San Diego, 2011; pp 71.
34. Israelachvili, J. N., 5 - Interactions Involving the Polarization of Molecules. In *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press: San Diego, 2011; pp 91.
35. Israelachvili, J. N., 8 - Special Interactions: Hydrogen-Bonding and Hydrophobic and Hydrophilic Interactions. In *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press: San Diego, 2011; pp 151.
36. Maréchal, Y., 1 - The Hydrogen Bond: Formation, Thermodynamic Properties, Classification. In *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 3.
37. Moldoveanu, S. C.; David, V., Chapter 4 - Intermolecular Interactions. In *Essentials in Modern HPLC Separations*, Serban, M.; Victor, D., Eds. Elsevier: 2013; pp 115.
38. Scheiner, S., The Pnicogen Bond: Its Relation to Hydrogen, Halogen, and Other Noncovalent Bonds. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *46* (2), 280.
39. Ahmed, M.; Jelsch, C.; Guillot, B.; Lecomte, C.; Domagała, S., Relationship between Stereochemistry and Charge Density in Hydrogen Bonds with Oxygen Acceptors. *Crystal Growth & Design* **2012**, *13* (1), 315.

40. Stillwell, W., Chapter 3 - Water and the Hydrophobic Effect. In *An Introduction to Biological Membranes*, Elsevier: San Diego, 2013; pp 29.
41. Myers, D., *Surfactant Science and Technology*. Third Edition ed.; Jhon Wiley and Sons Inc.: Hoboken New Jersey, 2006.
42. Rodnikova, M. N., A new approach to the mechanism of solvophobic interactions. *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *136* (3), 211.
43. Laia, C. A. T.; López-Cornejo, P.; Costa, S. M. B.; d'Oliveira, J.; Martinho, J. M. G., Dynamic Light Scattering Study of AOT Microemulsions with Nonaqueous Polar Additives in an Oil Continuous Phase. *Langmuir* **1998**, *14* (13), 3531.
44. Djeghaba, Z.; Deleuze, H.; De Jeso, B.; Messadi, D.; Maillard, B., Enzymes in organic synthesis VII: enzymatic acylation of amines. *Tetrahedron Letters* **1991**, *32* (6), 761.
45. Fendler, J. H., Interactions and reactions in reversed micellar systems. *Accounts of Chemical Research* **1976**, *9* (4), 153.
46. Uskoković, V.; Drogenik, M., Reverse micelles: Inert nano-reactors or physico-chemically active guides of the capped reactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2007**, *133* (1), 23.
47. Mehta, S. K.; Bhasin, K. K.; Chauhan, R.; Dham, S., Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic behavior of dodecyltrimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *255* (1-3), 153.
48. Tan, C. H.; Huang, Z. J.; Huang, X. G., Rapid determination of surfactant critical micelle concentration in aqueous solutions using fiber-optic refractive index sensing. *Analytical Biochemistry* **2010**, *401* (1), 144.
49. Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley: 2012.
50. Pletnev, M. Y., 1. Chemistry of surfactants. In *Studies in Interface Science*, V.B. Fainerman, D. M.; Miller, R., Eds. Elsevier: 2001; Vol. Volume 13, pp 1.
51. Lin, I. J., Hydrophilic-hydrophobic properties of long-chain ionic surfactants. In *Colloid and Interface Science*, Milton, K., Ed. Academic Press: 1976; pp 431.
52. Miller, C. A.; Neogi, P., *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects, Second Edition*. Taylor & Francis: 2007.
53. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72* (0), 1525.
54. Aswal, V. K.; Goyal, P. S., Dependence of the size of micelles on the salt effect in ionic micellar solutions. *Chemical Physics Letters* **2002**, *364* (1-2), 44.
55. Huibers, P. D. T.; Jacobs, P. T., The Effect of Polar Head Charge Delocalization on Micellar Aggregation Numbers of Decylpyridinium Salts, Revisited. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *206* (1), 342.
56. Aswal, V. K., Effect of the Hydrophilicity of Aromatic Counterions on the Structure of Ionic Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (48), 13323.
57. Bales, B. L.; Tiguida, K.; Zana, R., Effect of the Nature of the Counterion on the Properties of Anionic Surfactants. 2. Aggregation Number-Based Micelle Ionization Degrees for Micelles of Tetraalkylammonium Dodecylsulfates. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (39), 14948.

58. Thongngam, M.; McClements, D. J., Influence of pH, Ionic Strength, and Temperature on Self-Association and Interactions of Sodium Dodecyl Sulfate in the Absence and Presence of Chitosan. *Langmuir* **2004**, *21* (1), 79.
59. Tran, C. D.; Yu, S., Near-infrared spectroscopic method for the sensitive and direct determination of aggregations of surfactants in various media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *283* (2), 613.
60. Broxton, T. J.; Christie, J. R.; Dole, A. J., Micellar catalysis of organic reactions. Part 35. Kinetic determination of the critical micelle concentration of cationic micelles in the presence of additives. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1994**, *7* (8), 437.
61. Alargova, R. G.; Kochijashky, I. I.; Sierra, M. L.; Zana, R., Micelle Aggregation Numbers of Surfactants in Aqueous Solutions: A Comparison between the Results from Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Quenching. *Langmuir* **1998**, *14* (19), 5412.
62. Goon, P.; Manohar, C.; Kumar, V. V., Determination of Critical Micelle Concentration of Anionic Surfactants: Comparison of Internal and External Fluorescent Probes. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *189* (1), 177.
63. Kang, K.-H.; Kim, H.-U.; Lim, K.-H., Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *189* (1-3), 113.
64. Murphy, A.; Taggart, G., A comparison of predicted and experimental critical micelle concentration values of cationic and anionic ternary surfactant mixtures using molecular-thermodynamic theory and pseudophase separation theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *205* (3), 237.
65. Yaseen, M.; Lu, J. R.; Webster, J. R. P.; Penfold, J., Adsorption of single chain Zwitterionic phosphocholine surfactants: Effects of length of alkyl chain and head group linker. *Biophysical Chemistry* **2005**, *117* (3), 263.
66. Jiang, N.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Yan, H.; Thomas, R. K., Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *286* (2), 755.
67. Kjellin, U. R. M.; Reimer, J.; Hansson, P., An investigation of dynamic surface tension, critical micelle concentration, and aggregation number of three nonionic surfactants using NMR, time-resolved fluorescence quenching, and maximum bubble pressure tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *262* (2), 506.
68. Shi, Y.; Luo, H. Q.; Li, N. B., Determination of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance Rayleigh scattering method without any probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *78* (5), 1403.
69. Prazeres, T. J. V.; Beija, M.; Fernandes, F. V.; Marcelino, P. G. A.; Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G., Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *381* (0), 181.
70. Kumar, B.; Tikariha, D.; Ghosh, K. K.; Barbero, N.; Quagliotto, P., Effect of polymers and temperature on critical micelle concentration of some gemini and monomeric surfactants. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *62* (0), 178.
71. Pileni, P., *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*. Elsevier Science Limited: 1989.

72. Pérez-Rodríguez, M.; Prieto, G.; Rega, C.; Varela, L. M.; Sarmiento, F.; Mosquera, V., A Comparative Study of the Determination of the Critical Micelle Concentration by Conductivity and Dielectric Constant Measurements. *Langmuir* **1998**, *14* (16), 4422.
73. Eicke, H. F.; Parfitt, G. D., *Interfacial Phenomena in Apolar Media*. M. Dekker: 1987.
74. Pisárčik, M.; Devínsky, F.; Lacko, I., Aggregation number of alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants determined by static light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *172* (1-3), 139.
75. Chiappisi, L.; Lazzara, G.; Gradzielski, M.; Milioto, S., Quantitative Description of Temperature Induced Self-Aggregation Thermograms Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Langmuir* **2012**, *28* (51), 17609.
76. Turro, N. J.; Yekta, A., Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100* (18), 5951.
77. Pileni, M. P., Reverse micelles as microreactors. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (27), 6961.
78. Tan, T. T. Y.; Liu, S.; Zhang, Y.; Han, M. Y.; Selvan, S. T., 5.14 - Microemulsion Preparative Methods (Overview). In *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Editors-in-Chief: David, L. A.; Gregory, D. S.; Gary, P. W., Eds. Academic Press: Amsterdam, 2011; pp 399.
79. Fendler, J. H.; Fendler, E. J., Chapter 11 - Catalysis in Macromolecular and Related Systems. In *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press: 1975; pp 386.
80. Fendler, J. H., *Membrane mimetic chemistry: characterizations and applications of micelles, microemulsions, monolayers, bilayers, vesicles, host-guest systems, and polyions*. Wiley: 1982.
81. Nandi, N.; Bhattacharyya, K.; Bagchi, B., Dielectric Relaxation and Solvation Dynamics of Water in Complex Chemical and Biological Systems. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (6), 2013.
82. Levinger, N. E.; Swafford, L. A., Ultrafast Dynamics in Reverse Micelles. *Annual Review of Physical Chemistry* **2009**, *60* (1), 385.
83. Fayer, M. D.; Levinger, N. E., Analysis of Water in Confined Geometries and at Interfaces. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2010**, *3* (1), 89.
84. Bardez, E.; Vy, N. C.; Zemb, T., Counterion-driven sphere to cylinder transition in reverse micelles: a small angle x-ray scattering and conductometric study. *Langmuir* **1995**, *11* (9), 3374.
85. Caboi, F.; Capuzzi, G.; Baglioni, P.; Monduzzi, M., Microstructure of Ca-AOT/Water/Decane w/o Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (49), 10205.
86. Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J., Micropolarity of Reversed Micelles: Comparison between Anionic, Cationic, and Nonionic Reversed Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *184* (2), 570.
87. Mantegazza, F.; Degiorgio, V.; Giardini, M. E.; Price, A. L.; Steytler, D. C.; Robinson, B. H., Transient Electric Birefringence Study of Rod-Shaped Water-in-Oil Microemulsions. *Langmuir* **1998**, *14* (1), 1.

88. Hollamby, M. J.; Tabor, R.; Mutch, K. J.; Trickett, K.; Eastoe, J.; Heenan, R. K.; Grillo, I., Effect of Solvent Quality on Aggregate Structures of Common Surfactants. *Langmuir* **2008**, *24* (21), 12235.
89. Abuin, E.; Lissi, E.; Duarte, R.; Silber, J. J.; Biasutti, M. A., Solubilization in AOT-Water Reverse Micelles. Effect of the External Solvent. *Langmuir* **2002**, *18* (22), 8340.
90. D'Angelo, M.; Fioretto, D.; Onori, G.; Santucci, A., Micellar interactions in water-in-oil microemulsions. *Journal of Molecular Structure* **1996**, *383* (1–3), 157.
91. Agazzi, F. M.; Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., Solvent Blends Can Control Cationic Reversed Micellar Interdroplet Interactions. The Effect of n-Heptane:Benzene Mixture on BHDC Reversed Micellar Interfacial Properties: Droplet Sizes and Micropolarity. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (42), 12076.
92. Agazzi, F. M.; Rodriguez, J.; Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., PRODAN Dual Emission Feature To Monitor BHDC Interfacial Properties Changes with the External Organic Solvent Composition. *Langmuir* **2013**, *29* (11), 3556.
93. Zulauf, M.; Eicke, H. F., Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83* (4), 480.
94. Ueda, M.; Schelly, Z. A., Mean aggregation number and water vapor pressure of AOT reverse micellar systems determined by controlled partial pressure-vapor pressure osmometry (CPP-VPO). *Langmuir* **1988**, *4* (3), 653.
95. El Seoud, O. A., Reversed Micelles and water-in-oil microemulsions: formation and some relevant properties. In *Organized Assemblies in Chemical Analysis*, Hinze, W. L., Ed. JAI Press Inc. : London, 1994; Vol. 1.
96. Goto, A.; Yoshioka, H.; Manabe, M.; Goto, R., NMR Spectroscopic Study on the Dissolution of Water in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate/Toluene Solution. *Langmuir* **1995**, *11* (12), 4873.
97. Sechler, T. D.; DelSole, E. M.; Deák, J. C., Measuring properties of interfacial and bulk water regions in a reverse micelle with IR spectroscopy: A volumetric analysis of the inhomogeneously broadened OH band. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *346* (2), 391.
98. Hasegawa, M.; Sugimura, T.; Suzaki, Y.; Shindo, Y.; Kitahara, A., Microviscosity in Water Pool of Aerosol-OT Reversed Micelle Determined with Viscosity-Sensitive Fluorescence Probe, Auramine O, and Fluorescence Depolarization of Xanthene Dyes. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (8), 2120.
99. Lissi, E.; Abuin, E.; Espinoza, C.; Rubio, M. A., Partitioning and Hydration Equilibria of .alpha.-Diketones in Micellar Solutions. *Langmuir* **1994**, *10* (4), 1071.
100. Borsarelli, C. D.; Braslavsky, S. E., Nature of the Water Structure inside the Pools of Reverse Micelles Sensed by Laser-Induced Optoacoustic Spectroscopy†. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (31), 6036.
101. Cassin, G.; Badiali, J. P.; Pileni, M. P., AOT Reverse Micelles: Depletion Model. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (34), 12941.
102. Vedamuthu, M.; Singh, S.; Robinson, G. W., Accurate Mixture-Model Densities for D2O. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (34), 8591.
103. Maitra, A.; Jain, T. K.; Shervani, Z., Interfacial water structure in lecithin—oil—water reverse micelles. *Colloids and Surfaces* **1990**, *47* (0), 255.
104. Novaki, L. P.; Seoud, O. A. E., A Fourier Transform Infrared Study on the Structure of Water Solubilized by Reverse Aggregates of Sodium and Magnesium

Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates in Organic Solvents. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 202 (2), 391.

105. Hou, M. J.; Kim, M.; Shah, D. O., A light scattering study on the droplet size and interdroplet interaction in microemulsions of AOT—oil—water system. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 123 (2), 398.

106. Maitra, A., Determination of size parameters of water-Aerosol OT-oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88 (21), 5122.

107. Tanford, C., Micelle shape and size. *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, 76 (21), 3020.

108. Chapter 1 Physicochemical properties of surfactants used in the definition of hydrophile-lipophile balance. In *Studies in Interface Science*, Pyotr, M. K., Ed. Elsevier: 2000; Vol. Volume 9, pp 4.

109. Biais, J.; Barthe, M.; Clin, B.; Lalanne, P., The pseudophase model for microemulsions: Phase diagrams in pseudo-phase space. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, 102 (2), 361.

110. Pileni, M.-P.; Zemb, T.; Petit, C., Solubilization by reverse micelles: Solute localization and structure perturbation. *Chemical Physics Letters* **1985**, 118 (4), 414.

111. Leodidis, E. B.; Hatton, T. A., Amino acids in AOT reversed micelles. 1. Determination of interfacial partition coefficients using the phase-transfer method. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94 (16), 6400.

112. De, T. K.; Maitra, A., Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents. *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, 59 (0), 95.

113. Moulik, S. P.; Paul, B. K., Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, 78 (2), 99.

114. Luisi, P. L.; Straub, B. E., *Reverse micelles: biological and technological relevance of amphiphilic structures in apolar media*. Plenum Press: 1984.

115. Borsarelli, C. D.; Cosa, J. J.; Previtali, C. M., Interface effect on the properties of exciplexes formed between pyrene derivatives and N,N-dimethylaniline in reversed micelles. *Langmuir* **1993**, 9 (11), 2895.

116. Hauser, H.; Haering, G.; Pande, A.; Luisi, P. L., Interaction of water with sodium bis(2-ethyl-1-hexyl) sulfosuccinate in reversed micelles. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93 (23), 7869.

117. Chowdhary, J.; Ladanyi, B. M., Molecular Dynamics Simulation of Aerosol-OT Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (45), 15029.

118. Hof, M.; Lianos, P.; Laschewsky, A., An Amphiphilic Hemicyanine Dye Employed as a Sensitive Probe of Water in Reverse AOT Micelles. *Langmuir* **1997**, 13 (8), 2181.

119. Lang, J.; Jada, A.; Malliaris, A., Structure and dynamics of water-in-oil droplets stabilized by sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92 (7), 1946.

120. Eastoe, J.; Robinson, B. H.; Heenan, R. K., Water-in-oil microemulsions formed by ammonium and tetrapropylammonium salts of Aerosol OT. *Langmuir* **1993**, 9 (11), 2820.

121. Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P., Structural study of divalent metal bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate aggregates. *Langmuir* **1991**, 7 (11), 2620.

122. Eicke, H.-F.; Rehak, J., On the Formation of Water/Oil-Microemulsions. *Helvetica Chimica Acta* **1976**, 59 (8), 2883.

123. Li, Q.; Weng, S.; Wu, J.; Zhou, N., Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/n-Heptane and Water/NaDEHP/n-Heptane Systems. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (17), 3168.
124. Bey Temsamani, M.; Maeck, M.; El Hassani, I.; Hurwitz, H. D., Fourier Transform Infrared Investigation of Water States in Aerosol-OT Reverse Micelles as a Function of Counterionic Nature. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (18), 3335.
125. MacDonald, H.; Bedwell, B.; Gulari, E., FTIR spectroscopy of microemulsion structure. *Langmuir* **1986**, *2* (6), 704.
126. Kenez, P. H.; Carlstroem, G.; Furo, I.; Halle, B., Counterion spin relaxation in microemulsion droplets. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (23), 9524.
127. Quintana, S. S.; Moyano, F.; Falcone, R. D. o.; Silber, J. J.; Correa, N. M., Characterization of Multifunctional Reverse Micelles' Interfaces Using Hemicyanines as Molecular Probes. II: Effect of the Surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (19), 6718.
128. Hirose, Y.; Yui, H.; Sawada, T., The Ultrafast Relaxation Dynamics of a Viscosity Probe Molecule in an AOT-Reversed Micelle: Contribution of the Specific Interactions with the Local Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (26), 9070.
129. Hasegawa, M., Buffer-like Action in Water Pool of Aerosol OT Reverse Micelles. *Langmuir* **2001**, *17* (5), 1426.
130. Biswas, S.; Bhattacharya, S. C.; Bhowmik, B. B.; Moulik, S. P., Absorption and Emission Characteristics of 7-Hydroxycoumarin and 1-Hydroxypyrene-3,6,8-trisulfonate in Water/Oil Microemulsion with Reference to the Determination of the Interfacial and Bulk pH of the Water Pool. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *244* (1), 145.
131. Fujii, H.; Kawai, T.; Nishikawa, H.; Ebert, G., Determination of pH in reversed micelles. *Colloid Polym Sci* **1982**, *260* (7), 697.
132. Baruah, B.; Roden, J. M.; Sedgwick, M.; Correa, N. M.; Crans, D. C.; Levinger, N. E., When Is Water Not Water? Exploring Water Confined in Large Reverse Micelles Using a Highly Charged Inorganic Molecular Probe. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (39), 12758.
133. Silva, O. F.; Fernández, M. A.; Silber, J. J.; de Rossi, R. H.; Correa, N. M., Inhibited Phenol Ionization in Reverse Micelles: Confinement Effect at the Nanometer Scale. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (1), 124.
134. Salabat, A.; Eastoe, J.; Mutch, K. J.; Tabor, R. F., Tuning aggregation of microemulsion droplets and silica nanoparticles using solvent mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *318* (2), 244.
135. Myakonkaya, O.; Eastoe, J.; Mutch, K. J.; Rogers, S.; Heenan, R.; Grillo, I., Control over Microemulsions with Solvent Blends. *Langmuir* **2009**, *25* (5), 2743.
136. Michaels, M. A.; Sherwood, S.; Kidwell, M.; Allsbrook, M. J.; Morrison, S. A.; Rutan, S. C.; Carpenter, E. E., Quantitative model for prediction of hydrodynamic size of nonionic reverse micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *311* (1), 70.
137. Vasquez, V. R.; Williams, B. C.; Graeve, O. A., Stability and Comparative Analysis of AOT/Water/Isooctane Reverse Micelle System Using Dynamic Light

- Scattering and Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (12), 2979.
138. Salaniwal, S.; Cui, S. T.; Cummings, P. T.; Cochran, H. D., Self-Assembly of Reverse Micelles in Water/Surfactant/Carbon Dioxide Systems by Molecular Simulation. *Langmuir* **1999**, *15* (16), 5188.
139. Faeder, J.; Ladanyi, B. M., Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (5), 1033.
140. Faeder, J.; Albert, M. V.; Ladanyi, B. M., Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles: A Comparison between Sodium and Potassium Counterions. *Langmuir* **2003**, *19* (6), 2514.
141. Rosenfeld, D. E.; Schmuttenmaer, C. A., Dynamics of the Water Hydrogen Bond Network at Ionic, Nonionic, and Hydrophobic Interfaces in Nanopores and Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *115* (5), 1021.
142. Longhi, G.; Fornili, S. L.; Liveri, V. T.; Abbate, S.; Rebecani, D.; Ceraulo, L.; Gangemi, F., Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate self-aggregation in vacuo: molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (18), 4694.
143. Senapati, S.; Chandra, A., Dielectric Constant of Water Confined in a Nanocavity. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (22), 5106.
144. Senapati, S.; Berkowitz, M. L., Molecular Dynamics Simulation Studies of Polyether and Perfluoropolyether Surfactant Based Reverse Micelles in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (47), 12906.
145. Senapati, S.; Berkowitz, M. L., Computer Simulation Studies of Water States in Perfluoro Polyether Reverse Micelles: Effects of Changing the Counterion†. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (45), 9768.
146. Allen, R.; Bandyopadhyay, S.; Klein, M. L., C12E2 Reverse Micelle: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir* **2000**, *16* (26), 10547.
147. Abel, S.; Waks, M.; Marchi, M.; Urbach, W., Effect of Surfactant Conformation on the Structures of Small Size Nonionic Reverse Micelles: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir* **2006**, *22* (22), 9112.
148. Rodriguez, J.; Laria, D.; Guardia, E.; Marti, J., Dynamics of water nanodroplets and aqueous protons in non-ionic reverse micelles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (10), 1484.
149. McNeil, R.; Thomas, J. K., Benzylhexadecyldimethylammonium chloride in microemulsions and micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, *83* (1), 57.
150. Novaira, M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J.; Correa, N. M., New Insights on the Photophysical Behavior of PRODAN in Anionic and Cationic Reverse Micelles: From Which State or States Does It Emit? *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (4), 748.
151. Costa, S. M. B.; Aires de Barros, M. R.; Conde, J. P., Porphyrin—quinone excited state interactions in reversed micelles. *Journal of Photochemistry* **1985**, *28* (2), 153.
152. Silva, O. F.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; de Rossi, R. H.; Fernández, M. A., Supramolecular Assemblies Obtained by Mixing Different Cyclodextrins and AOT or BHDC Reverse Micelles. *Langmuir* **2014**.
153. Laia, C. A. T.; Brown, W.; Almgren, M.; Costa, S. M. B., Temperature and Composition Dependence of the Structure of Isooctane/AOT Microemulsion L2 Phases

- with Glycerol and Formamide: A Light Scattering Study†. *Langmuir* **2000**, *16* (23), 8763.
154. Fletcher, P. D. I.; Galal, M. F.; Robinson, B. H., Structural study of aerosol-OT-stabilised microemulsions of glycerol dispersed in n-heptane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80* (12), 3307.
155. Fletcher, P. D. I.; Galal, M. F.; Robinson, B. H., Structural study of microemulsions of glycerol stabilised by cetyltrimethylammonium bromide dispersed in heptane + chloroform mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1985**, *81* (9), 2053.
156. El Seoud, O. A.; Correa, N. M.; Novaki, L. P., Solubilization of Pure and Aqueous 1,2,3-Propanetriol by Reverse Aggregates of Aerosol-OT in Isooctane Probed by FTIR and ¹H NMR Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (6), 1847.
157. Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J., Micropolarity of Reverse Micelles of Aerosol-OT in n-Hexane. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *172* (1), 71.
158. Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J., Properties of AOT Aqueous and Nonaqueous Microemulsions Sensed by Optical Molecular Probes. *Langmuir* **2000**, *16* (7), 3070.
159. Silber, J. J.; Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Abuin, E.; Lissi, E.; Campodonico, P., Exploratory Study of the Effect of Polar Solvents upon the Partitioning of Solutes in Nonaqueous Reverse Micellar Solutions. *Langmuir* **2003**, *19* (6), 2067.
160. Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J., The use of acridine orange base (AOB) as molecular probe to characterize nonaqueous AOT reverse micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *296* (1), 356.
161. Laia, C. A. T.; Costa, S. M. B., Rotational Friction in AOT Microemulsions: Relevance of Hydrodynamic and Dielectric Contributions to Microviscosities Probed by Fluorescent Bis[4-(dimethylamino)phenyl] Squaraine. *Langmuir* **2002**, *18* (5), 1494.
162. Correa, N. M.; Levinger, N. E., What Can You Learn from a Molecular Probe? New Insights on the Behavior of C343 in Homogeneous Solutions and AOT Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (26), 13050.
163. Correa, N. M.; Pires, P. A. R.; Silber, J. J.; El Seoud, O. A., Real Structure of Formamide Entrapped by AOT Nonaqueous Reverse Micelles: FT-IR and ¹H NMR Studies. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (44), 21209.
164. Durantini, A. M.; Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., Effect of the Constrained Environment on the Interactions between the Surfactant and Different Polar Solvents Encapsulated within AOT Reverse Micelles. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (12), 2034.
165. Novaira, M.; Moyano, F.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J.; Correa, N. M., An Example of How to Use AOT Reverse Micelle Interfaces to Control a Photoinduced Intramolecular Charge-Transfer Process. *Langmuir* **2008**, *24* (9), 4637.
166. Moore, S. A.; Palepu, R. M., Fluorometric investigations on the transition from reverse micelles to microemulsions in non-aqueous microemulsions. *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *135* (1-3), 123.
167. Riter, R. E.; Kimmel, J. R.; Undiks, E. P.; Levinger, N. E., Novel Reverse Micelles Partitioning Nonaqueous Polar Solvents in a Hydrocarbon Continuous Phase. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (41), 8292.

168. Mehta, S. K.; Kawaljit, Phase diagram and physical properties of a waterless sodium bis(2-ethylhexylsulfosuccinate)- ethylbenzene-ethyleneglycol microemulsion: An insight into percolation. *Physical Review E* **2002**, *65* (2), 021502.
169. Mehta, S. K.; Kawaljit; Bala, K., Phase behavior, structural effects, and volumetric and transport properties in nonaqueous microemulsions. *Physical Review E* **1999**, *59* (4), 4317.
170. Ray, S.; Moulik, S. P., Dynamics and Thermodynamics of Aerosol OT-Aided Nonaqueous Microemulsions. *Langmuir* **1994**, *10* (8), 2511.
171. Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., What are the factors that control non-aqueous/AOT/n-heptane reverse micelle sizes? A dynamic light scattering study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (47), 11096.
172. Falcone, R. D.; Baruah, B.; Gaidamauskas, E.; Rithner, C. D.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Crans, D. C.; Levinger, N. E., Layered Structure of Room-Temperature Ionic Liquids in Microemulsions by Multinuclear NMR Spectroscopic Studies. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (24), 6837.
173. Adhikari, A.; Sahu, K.; Dey, S.; Ghosh, S.; Mandal, U.; Bhattacharyya, K., Femtosecond Solvation Dynamics in a Neat Ionic Liquid and Ionic Liquid Microemulsion: Excitation Wavelength Dependence. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (44), 12809.
174. Chakrabarty, D.; Seth, D.; Chakraborty, A.; Sarkar, N., Dynamics of Solvation and Rotational Relaxation of Coumarin 153 in Ionic Liquid Confined Nanometer-Sized Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (12), 5753.
175. Gao, Y. a.; Zhang, J.; Xu, H.; Zhao, X.; Zheng, L.; Li, X.; Yu, L., Structural Studies of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/ p-Xylene Ionic Liquid Microemulsions. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (7), 1554.
176. Pramanik, R.; Ghatak, C.; Rao, V. G.; Sarkar, S.; Sarkar, N., Room Temperature Ionic Liquid in Confined Media: A Temperature Dependence Solvation Study in [bmim][BF₄]/BHDC/Benzene Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (19), 5971.
177. Gao, Y.; Hilfert, L.; Voigt, A.; Sundmacher, K., Decrease of Droplet Size of the Reverse Microemulsion 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/Triton X-100/Cyclohexane by Addition of Water. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (12), 3711.
178. Gao, Y.; Li, N.; Hilfert, L.; Zhang, S.; Zheng, L.; Yu, L., Temperature-Induced Microstructural Changes in Ionic Liquid-Based Microemulsions. *Langmuir* **2009**, *25* (3), 1360.
179. Pramanik, R.; Sarkar, S.; Ghatak, C.; Setua, P.; Sarkar, N., Effect of polymer, poly(ethylene glycol)(PEG-400), on solvent and rotational relaxation of coumarin-480 in an ionic liquid containing microemulsions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (15), 3878.
180. Martino, A.; Kaler, E. W., Phase Behavior and Microstructure of Nonaqueous Microemulsions. 2. *Langmuir* **1995**, *11* (3), 779.
181. Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. J., *Chemistry In Alternative Reaction Media*. Wiley: 2005.
182. Fletcher, P. D. I.; Robinson, B. H., Effect of organised surfactant systems on the kinetics of metal-ligand complex formation and dissociation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80* (9), 2417.

183. Durantini, A. M.; Darío Falcone, R.; Silber, J. J.; Mariano Correa, N., More Evidence on the Control of Reverse Micelles Sizes. Combination of Different Techniques as a Powerful Tool to Monitor AOT Reversed Micelles Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (14), 3818.
184. Gordon, C. M., New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222* (1–2), 101.
185. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L., Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *182–183* (0), 419.
186. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (21–24), 2459.
187. Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E., Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today* **2002**, *74* (1–2), 157.
188. Zhao, H.; Malhotra, S. V., Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis. *Aldrichimica Acta* **2002**, *35* (3), 75
189. Park, S.; Kazlauskas, R. J., Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology. *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, *14* (4), 432.
190. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications* **2001**, (23), 2399.
191. Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, *99* (8), 2071.
192. Yang, Z.; Pan, W., Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology* **2005**, *37* (1), 19.
193. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R., Ionic Liquids. *Clean Products and Processes* **1999**, *1* (4), 223.
194. Smirnova, N. A.; Safonova, E. A., Ionic liquids as surfactants. *Russ. J. Phys. Chem.* **2010**, *84* (10), 1695.
195. Crescenzo, A. D.; Aschi, M.; Canto, E. D.; Giordani, S.; Demurtas, D.; Fontana, A., Structural modifications of ionic liquid surfactants for improving the water dispersibility of carbon nanotubes: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (23), 11373.
196. Brown, P.; Butts, C. P.; Eastoe, J.; Grillo, I.; James, C.; Khan, A., New cationic surfactants with ionic liquid properties. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *395* (0), 185.
197. Brown, P.; Butts, C. P.; Eastoe, J.; Fermin, D.; Grillo, I.; Lee, H.-C.; Parker, D.; Plana, D.; Richardson, R. M., Anionic Surfactant Ionic Liquids with 1-Butyl-3-methylimidazolium Cations: Characterization and Application. *Langmuir* **2012**, *28* (5), 2502.
198. Zech, O.; Thomaier, S.; Bauduin, P.; Rück, T.; Touraud, D.; Kunz, W., Microemulsions with an Ionic Liquid Surfactant and Room Temperature Ionic Liquids As Polar Pseudo-Phase. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *113* (2), 465.
199. Fliieger, J.; Siwek, A.; Pizoń, M.; Czajkowska-Żelazko, A., Ionic liquids as surfactants in micellar liquid chromatography. *Journal of Separation Science* **2013**, *36* (9–10), 1530.
200. Blesic, M.; Marques, M. H.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N.; Lopes, A., Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. *Green Chemistry* **2007**, *9* (5), 481.
201. Villa, C. C.; Moyano, F.; Ceolin, M.; Silber, J. J.; Falcone, R. D.; Correa, N. M., A Unique Ionic Liquid with Amphiphilic Properties That Can Form Reverse Micelles

- and Spontaneous Unilamellar Vesicles. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (49), 15598.
202. Yue, X.; Chen, X.; Li, Q., Comparison of Aggregation Behaviors of a Phytosterol Ethoxylate Surfactant in Protic and Aprotic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (31), 9439.
203. Long, P.; Chen, J.; Wang, D.; Hu, Z.; Gao, X.; Li, Z.; Hao, J., Influence of Counterions on Micellization of Tetramethylammonium Perfluorononanoic Carboxylate in 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (26), 7669.
204. Banerjee, C.; Kundu, N.; Ghosh, S.; Mandal, S.; Kuchlyan, J.; Sarkar, N., Fluorescence Resonance Energy Transfer in Microemulsions Composed of Tripled-Chain Surface Active Ionic Liquids, RTILs, and Biological Solvent: An Excitation Wavelength Dependence Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (32), 9508.
205. Andújar-Matalobos, M.; García-Río, L.; López-García, S.; Rodríguez-Dafonte, P., Polarity of the interface in ionic liquid in oil microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *363* (1), 261.
206. Cheng, S.; Han, F.; Wang, Y.; Yan, J., Effect of cosurfactant on ionic liquid solubilization capacity in cyclohexane/TX-100/1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *317* (1–3), 457.
207. Cheng, S.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Han, B., Novel microemulsions: ionic liquid-in-ionic liquid. *Chemical Communications* **2007**, (24), 2497.
208. Eastoe, J.; Gold, S.; Rogers, S. E.; Paul, A.; Welton, T.; Heenan, R. K.; Grillo, I., Ionic Liquid-in-Oil Microemulsions. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (20), 7302.
209. Gao, H.; Li, J.; Han, B.; Chen, W.; Zhang, J.; Zhang, R.; Yan, D., Microemulsions with ionic liquid polar domains. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6* (11), 2914.
210. Gao, Y.; Han, S.; Han, B.; Li, G.; Shen, D.; Li, Z.; Du, J.; Hou, W.; Zhang, G., TX-100/Water/1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Microemulsions. *Langmuir* **2005**, *21* (13), 5681.
211. Gao, Y.; Wang, S.; Zheng, L.; Han, S.; Zhang, X.; Lu, D.; Yu, L.; Ji, Y.; Zhang, G., Microregion detection of ionic liquid microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *301* (2), 612.
212. Gao, Y. a.; Li, N.; Zheng, L.; Bai, X.; Yu, L.; Zhao, X.; Zhang, J.; Zhao, M.; Li, Z., Role of Solubilized Water in the Reverse Ionic Liquid Microemulsion of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/Benzene. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (10), 2506.
213. Gao, Y. a.; Li, N.; Zheng, L.; Zhao, X.; Zhang, J.; Cao, Q.; Zhao, M.; Li, Z.; Zhang, G., The Effect of Water on the Microstructure of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/Benzene Ionic Liquid Microemulsions. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (9), 2661.
214. Harrar, A.; Zech, O.; Hartl, R.; Bauduin, P.; Zemb, T.; Kunz, W., [emim][etSO₄] as the Polar Phase in Low-Temperature-Stable Microemulsions. *Langmuir* **2011**, *27* (5), 1635.

215. Harrar, A.; Zech, O.; Klaus, A.; Bauduin, P.; Kunz, W., Influence of surfactant amphiphilicity on the phase behavior of IL-based microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *362* (2), 423.
216. Kunz, W.; Zemb, T.; Harrar, A., Using ionic liquids to formulate microemulsions: Current state of affairs. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, *17* (4), 205.
217. Li, J.; Zhang, J.; Gao, H.; Han, B.; Gao, L., Nonaqueous microemulsion-containing ionic liquid [bmim][PF₆] as polar microenvironment. *Colloid Polym Sci* **2005**, *283* (12), 1371.
218. Li, N.; Gao, Y. a.; Zheng, L.; Zhang, J.; Yu, L.; Li, X., Studies on the Micropolarities of bmimBF₄/TX-100/Toluene Ionic Liquid Microemulsions and Their Behaviors Characterized by UV-Visible Spectroscopy. *Langmuir* **2006**, *23* (3), 1091.
219. Li, N.; Zhang, S.; Zheng, L.; Gao, Y. a.; Yu, L., Second Virial Coefficient of bmimBF₄/Triton X-100/ Cyclohexane Ionic Liquid Microemulsion as Investigated by Microcalorimetry. *Langmuir* **2008**, *24* (7), 2973.
220. Liu, J.; Cheng, S.; Zhang, J.; Feng, X.; Fu, X.; Han, B., Reverse Micelles in Carbon Dioxide with Ionic-Liquid Domains. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (18), 3313.
221. Lü, H.; An, X.; Shen, W., Critical Behavior of a Microemulsion with an Ionic Liquid. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53* (3), 727.
222. Lü, H.; An, X.; Shen, W., Coexistence curves of ionic liquid in oil microemulsions of {[bmim][BF₄];TX-100;cyclohexane} with various molar ratio of [bmim][BF₄] to T-X100 in the critical region. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *48* (0), 48.
223. Pramanik, R.; Sarkar, S.; Ghatak, C.; Rao, V. G.; Setua, P.; Sarkar, N., Microemulsions with Surfactant TX100, Cyclohexane, and an Ionic Liquid Investigated by Conductance, DLS, FTIR Measurements, and Study of Solvent and Rotational Relaxation within this Microemulsion. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (22), 7579.
224. Pramanik, R.; Sarkar, S.; Ghatak, C.; Setua, P.; Rao, V. G.; Sarkar, N., Effect of water on the solvent relaxation dynamics in an ionic liquid containing microemulsion of 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate/TritonX-100/cyclohexane. *Chemical Physics Letters* **2010**, *490* (4-6), 154.
225. Qiu, Z.; Texter, J., Ionic liquids in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008**, *13* (4), 252.
226. Rao, V. G.; Banerjee, C.; Ghosh, S.; Mandal, S.; Kuchlyan, J.; Sarkar, N., A Step toward the Development of High-Temperature Stable Ionic Liquid-in-Oil Microemulsions Containing Double-Chain Anionic Surface Active Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (24), 7472.
227. Rao, V. G.; Ghosh, S.; Ghatak, C.; Mandal, S.; Brahmachari, U.; Sarkar, N., Designing a New Strategy for the Formation of IL-in-Oil Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (9), 2850.
228. Rao, V. G.; Mandal, S.; Ghosh, S.; Banerjee, C.; Sarkar, N., Aggregation Behavior of Triton X-100 with a Mixture of Two Room-Temperature Ionic Liquids: Can We Identify the Mutual Penetration of Ionic Liquids in Ionic Liquid Containing Micellar Aggregates? *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (47), 13868.
229. Rao, V. G.; Mandal, S.; Ghosh, S.; Banerjee, C.; Sarkar, N., Ionic Liquid-in-Oil Microemulsions Composed of Double Chain Surface Active Ionic Liquid as a

Surfactant: Temperature Dependent Solvent and Rotational Relaxation Dynamics of Coumarin-153 in [Py][TF2N]/[C4mim][AOT]/Benzene Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (28), 8210.

230. Rojas, O.; Tiersch, B.; Rabe, C.; Stehle, R.; Hoell, A.; Arlt, B.; Koetz, J., Nonaqueous Microemulsions Based on N,N'-Alkylimidazolium Alkylsulfate Ionic Liquids. *Langmuir* **2013**, *29* (23), 6833.

231. Sasmal, D. K.; Mojumdar, S. S.; Adhikari, A.; Bhattacharyya, K., Deuterium Isotope Effect on Femtosecond Solvation Dynamics in an Ionic Liquid Microemulsion: An Excitation Wavelength Dependence Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (13), 4565.

232. Seth, D.; Sarkar, S.; Sarkar, N., Dynamics of Solvent and Rotational Relaxation of Coumarin 153 in a Room Temperature Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Octyl Sulfate, Forming Micellar Structure. *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7085.

233. Wang, F.; Zhang, Z.; Li, D.; Yang, J.; Chu, C.; Xu, L., Dilution Method Study on the Interfacial Composition, Thermodynamic Properties, and Structural Parameters of the [bmim][BF4] + Brij-35 + 1-Butanol + Toluene Microemulsion. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56* (8), 3328.

234. Wei, J.; Su, B.; Liang, R.; Xing, H.; Bao, Z.; Yang, Q.; Yang, Y.; Ren, Q., Ionic liquid bmimCl/formamide mixture as the polar phase of nonaqueous microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *414* (0), 82.

235. Wei, J.; Su, B.; Liang, R.; Xing, H.; Bao, Z.; Yang, Y.; Ren, Q., Effect of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate on the Properties of Water + Triton X-100 + Hexanol + Cyclohexane Microemulsions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57* (4), 1274.

236. Wei, J.; Su, B.; Xing, H.; Bao, Z.; Yang, Y.; Ren, Q., Effect of ionic liquids on temperature-induced percolation behavior of AOT microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *396* (0), 213.

237. Wei, J.; Su, B.; Yang, J.; Xing, H.; Bao, Z.; Yang, Y.; Ren, Q., Water Solubilization Capacity and Volume-Induced Percolation of Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate Microemulsions in the Presence of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56* (9), 3698.

238. Zech, O.; Thomaier, S.; Kolodziejewski, A.; Touraud, D.; Grillo, I.; Kunz, W., Ionic Liquids in Microemulsions—A Concept To Extend the Conventional Thermal Stability Range of Microemulsions. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (3), 783.

239. Zheng, Y.; Eli, W.; Li, G., FTIR study of Tween80/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/toluene microemulsions. *Colloid Polym Sci* **2009**, *287* (7), 871.

240. Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W., Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids. *Chemical Communications* **2003**, (19), 2444.

241. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Nakashima, K.; Goto, M., Formation of Reverse Micelles in a Room-Temperature Ionic Liquid. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (5), 689.

242. Hao, J.; Zemb, T., Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2007**, *12* (3), 129.

243. He, Y.; Li, Z.; Simone, P.; Lodge, T. P., Self-Assembly of Block Copolymer Micelles in an Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (8), 2745.
244. Gao, Y.; Li, N.; Zhang, S.; Zheng, L.; Li, X.; Dong, B.; Yu, L., Organic Solvents Induce the Formation of Oil-in-Ionic Liquid Microemulsion Aggregations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (5), 1389.
245. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Nakashima, K.; Goto, M., Water-in-ionic liquid microemulsions as a new medium for enzymatic reactions. *Green Chemistry* **2008**, *10* (5), 497.
246. Pramanik, R.; Sarkar, S.; Ghatak, C.; Rao, V. G.; Sarkar, N., Ionic Liquid Containing Microemulsions: Probe by Conductance, Dynamic Light Scattering, Diffusion-Ordered Spectroscopy NMR Measurements, and Study of Solvent Relaxation Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (10), 2322.
247. Dobler, D.; Schmidts, T.; Klingenhöfer, I.; Runkel, F., Ionic liquids as ingredients in topical drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics* **2013**, *441* (1–2), 620.
248. Liang, C.-H.; Ho, W.-Y.; Yeh, L.-H.; Cheng, Y.-S.; Chou, T.-H., Effects of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium ionic liquids on the physicochemical characteristics and cytotoxicity of phosphatidylcholine vesicles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *436* (0), 1083.
249. Kundu, K.; Bardhan, S.; Saha, S. K.; Paul, B. K., Water solubilization, conductivity and structural characteristics of single and mixed surfactant water-in-oil microemulsions in absence and presence of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *361* (0), 237.
250. Zhang, W.; He, L.; Gu, Y.; Liu, X.; Jiang, S., Effect of Ionic Liquids as Mobile Phase Additives on Retention of Catecholamines in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Analytical Letters* **2003**, *36* (4), 827.
251. Qu, J.; Truhan, J. J.; Dai, S.; Luo, H.; Blau, P. J., Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribol Lett* **2006**, *22* (3), 207.
252. Xiaohua, X.; Liang, Z.; Xia, L.; Shengxiang, J., Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography: Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *519* (2), 207.
253. Beyaz, A.; Oh, W. S.; Reddy, V. P., Ionic liquids as modulators of the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2004**, *35* (2), 119.
254. Behera, K.; Om, H.; Pandey, S., Modifying Properties of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide with External Additives: Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bromide versus Cosurfactant n-Hexyltrimethylammonium Bromide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *113* (3), 786.
255. Lü, H.; An, X.; Yu, J.; Song, X., Diels-Alder Reaction in microemulsions with ionic liquid. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2012**, *25* (12), 1210.
256. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Goto, M., Biocatalysis in Water-in-Ionic Liquid Microemulsions: A Case Study with Horseradish Peroxidase. *Langmuir* **2008**, *25* (2), 977.
257. Setua, P.; Pramanik, R.; Sarkar, S.; Ghatak, C.; Rao, V. G.; Sarkar, N.; Das, S. K., Synthesis of silver nanoparticle in imidazolium and pyrrolidinium based ionic liquid reverse micelles: A step forward in nanostructure inorganic material in room temperature ionic liquid field. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, *162* (1), 33.

258. Zhao, M.; Zheng, L.; Bai, X.; Li, N.; Yu, L., Fabrication of silica nanoparticles and hollow spheres using ionic liquid microemulsion droplets as templates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *346* (1–3), 229.
259. Xue, L.; Zhao, Y.; Yu, L.; Sun, Y.; Yan, K.; Li, Y.; Huang, X.; Qu, Y., Choline acetate enhanced the catalytic performance of *Candida rugosa* lipase in AOT reverse micelles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *105* (0), 81.
260. O'Connor, C. J.; Fendler, E. J.; Fendler, J. H., Catalysis by reversed micelles in nonpolar solvents. Trans-cis isomerization of bis(oxalato)diaquochromate(III). *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96* (2), 370.
261. Levashov, A. V.; Klyachko, N. L., Micellar enzymology: methodology and technique. *Russian Chemical Bulletin* **2001**, *50* (10), 1718.
262. Carvalho, C. M. L.; Cabral, J. M. S., Reverse micelles as reaction media for lipases. *Biochimie* **2000**, *82* (11), 1063.
263. Falcone, R. D.; Biasutti, M. A.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Lissi, E.; Abuin, E., Effect of the Addition of a Nonaqueous Polar Solvent (Glycerol) on Enzymatic Catalysis in Reverse Micelles. Hydrolysis of 2-Naphthyl Acetate by α -Chymotrypsin. *Langmuir* **2004**, *20* (14), 5732.
264. Blach, D.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Falcone, R. D., Interfacial water with special electron donor properties: Effect of water-surfactant interaction in confined reversed micellar environments and its influence on the coordination chemistry of a copper complex. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *355* (1), 124.
265. Hallett, J. P.; Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (5), 3508.
266. Renner, R., Ionic liquids: An industrial cleanup solution. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35* (19), 410A.
267. Short, P. L., Out of the ivory tower. *Chemical & Engineering News Archive* **2006**, *84* (17), 15.
268. Zhao, Q.; Anderson, J. L., 2.11 - Ionic Liquids. In *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, Editor-in-Chief: Janusz, P., Ed. Academic Press: Oxford, 2012; pp 213.
269. Kirchner, B.; Clare, B., *Ionic Liquids*. Springer: 2009.
270. Mell, A.; Kragl, U., 2.73 - Ionic Liquids. In *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, Editor-in-Chief: Murray, M.-Y., Ed. Academic Press: Burlington, 2011; pp 999.
271. Freemantle, M., *An Introduction to Ionic Liquids*. Royal Society of Chemistry: 2010.
272. Gorman, J., Faster, better, cleaner?: New liquids take aim at old-fashioned chemistry. *Science News* **2001**, *160* (10), 156.
273. Thomas, P.; Marvey, B., C18:1 Methyl Ester Metathesis in [bmim][X] Type Ionic Liquids. *International Journal of Molecular Sciences* **2009**, *10* (11), 5020.
274. Zhao, H.; Xia, S.; Ma, P., Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, *80* (10), 1089.
275. Zhang, S.; Lu, X.; Zhou, Q.; Li, X.; Zhang, X.; Li, S., *Ionic Liquids:: Physicochemical Properties*. Elsevier Science: 2009.
276. Chiappe, C.; Pieraccini, D., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2005**, *18* (4), 275.

277. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J., Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72* (12), 2275
278. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Pitner, W. R.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D., Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. *Green Chemistry* **2002**, *4* (5), 407.
279. Mirzaei, Y. R.; Twamley, B.; Shreeve, J. n. M., Syntheses of 1-Alkyl-1,2,4-triazoles and the Formation of Quaternary 1-Alkyl-4-polyfluoroalkyl-1,2,4-triazolium Salts Leading to Ionic Liquids. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (26), 9340.
280. Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y., Synthesis of Chiral Ionic Liquids from Natural Amino Acids. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *68* (2), 591.
281. Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H., Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/AlEt_xCl_{3-x} (x = 0, 1) Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34* (4), 1149.
282. Sitze, M. S.; Schreiter, E. R.; Patterson, E. V.; Freeman, R. G., Ionic Liquids Based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman Scattering and ab Initio Calculations. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (10), 2298.
283. Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Welton, T., Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, (17), 2639.
284. Hitchcock, P. B.; Lewis, R. J.; Welton, T., Vanadyl complexes in ambient-temperature ionic liquids. The first x-ray crystal structure of a tetrachlorooxovanadate(IV) salt. *Polyhedron* **1993**, *12* (16), 2039.
285. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (13), 965.
286. Chakraborty, A.; Seth, D.; Chakraborty, D.; Setua, P.; Sarkar, N., Dynamics of Solvent and Rotational Relaxation of Coumarin 153 in Room-Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Confined in Brij-35 Micelles: A Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (49), 11110.
287. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Goto, M., Ionic liquid based microemulsion with pharmaceutically accepted components: Formulation and potential applications. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *352* (1), 136.
288. Rojas, O.; Koetz, J.; Kosmella, S.; Tiersch, B.; Wacker, P.; Kramer, M., Structural studies of ionic liquid-modified microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *333* (2), 782.
289. Rabe, C.; Koetz, J., CTAB-based microemulsions with ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *354* (1-3), 261.
290. Falcone, R. D. o.; Correa, N. M.; Silber, J. J., On the Formation of New Reverse Micelles: A Comparative Study of Benzene/Surfactants/Ionic Liquids Systems Using UV-Visible Absorption Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *Langmuir* **2009**, *25* (18), 10426.
291. Ferreyra, D. D.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Falcone, R. D., The effect of different interfaces and confinement on the structure of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide entrapped in cationic and anionic reverse micelles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (10), 3460.

292. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer: 2007.
293. Barltrop, J. A.; Coyle, J. D., *Principles of photochemistry*. John Wiley & Sons: 1975.
294. Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C., *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. University Science Books: 2009.
295. Amis, E. S.; Hinton, J. F., Chapter 2 - General concepts of solvation. In *Solvent Effects on Chemical Phenomena*, Academic Press: 1973; pp 6.
296. Dodsworth, E. S.; Hasegawa, M.; Bridge, M.; Linert, W., 2.27 - Solvatochromism. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Editors-in-Chief: , J. A. M.; Meyer, T. J., Eds. Pergamon: Oxford, 2003; pp 351.
297. Suppan, P.; Ghoneim, N., *Solvatochromism*. Royal Society of Chemistry: 1997.
298. Russell, J.; Cohn, R., *Solvatochromism*. Book on Demand: 2012.
299. Chaudhuri, T., *Solvatochromism, Molecular and Ionic Recognition: Photophysical Aspect*. LAP Lambert Academic Publishing: 2013.
300. Stratt, R. M.; Maroncelli, M., Nonreactive Dynamics in Solution: The Emerging Molecular View of Solvation Dynamics and Vibrational Relaxation. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (31), 12981.
301. Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W., Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chemical Reviews* **2003**, *103* (10), 3899.
302. Reichardt, C., Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* **1994**, *94* (8), 2319.
303. Kosower, E. M., The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (13), 3253.
304. Shorter, J., *Correlation analysis in organic chemistry: an introduction to linear free-energy relationships*. Clarendon Press: 1973.
305. Casassas, E.; Domínguez, N.; Fonrodona, G.; de Juan, A., Factor analysis applied to the study of the effects of solvent composition and nature of the inert electrolyte on the protonation constants in dioxane—water mixtures. *Analytica Chimica Acta* **1993**, *283* (1), 548.
306. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W., The solvatochromic comparison method. 6. The .pi.* scale of solvent polarities. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99* (18), 6027.
307. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W., Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, .pi.*, .alpha., and .beta., and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48* (17), 2877.
308. Taft, R.; Abboud, J.-L.; Kamlet, M.; Abraham, M., Linear solvation energy relations. *J Solution Chem* **1985**, *14* (3), 153.
309. Geddes, C. D.; Lakowicz, J. R., *Reviews in Fluorescence 2005*. 2007.
310. Noro, S.-i.; Yanai, N.; Kitagawa, S.; Akutagawa, T.; Nakamura, T., Binding Properties of Solvatochromic Indicators [Cu(X)(acac)(tmen)] (X = PF₆⁻ and BF₄⁻, acac⁻ = Acetylacetonate, tmen = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine) in Solution and the Solid State. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (16), 7360.
311. Moyano, F.; Quintana, S. S.; Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., Characterization of Multifunctional Reverse Micelles' Interfaces Using Hemicyanines

- as Molecular Probes. I. Effect of the Hemicyanines' Structure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (13), 4284.
312. Sone, K.; Fukuda, Y., Solvatochromism of transition metal complexes with organic ligands in donor and acceptor solvents. In *Reviews in Inorganic Chemistry*, 1990; Vol. 11, p 123.
313. Sone, K.; Fukuda, Y., Thermochromic and Chromotropic Phenomena of Cobalt(II) Chloride Solutions and Related Systems. In *Inorganic Thermochromism*, Springer Berlin Heidelberg: 1987; Vol. 10, pp 13.
314. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. John Wiley & Sons: 2009.
315. Linert, W.; Jameson, R. F.; Taha, A., Donor numbers of anions in solution: the use of solvatochromic Lewis acid-base indicators. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, (21), 3181.
316. Linert, W.; Taha, A., Spectroscopic, thermodynamic and quantum mechanical studies on solvatochromic mixed ligand copper(ii)-chelates. *Journal of Coordination Chemistry* **1993**, *29* (4), 265.
317. Sone, K.; Fukuda, Y., Effects of Nonaqueous Solvents on the Electronic Spectra of Mixed Copper (II) Chelates. In *Ions and molecules in solution*, Tanaka, N.; Ohtaki, H.; Tamamushi, R., Eds. Elsevier: 1983; p 251.
318. Sandström, M.; Persson, I.; Persson, P., A Study of Solvent Electron-Pair Donor Ability and Lewis Basicity Scales. *Acta Chemica Scandinavica* **1990**, *44*, 653.
319. Soukup, R. W.; Sone, K., (Acetylacetonato)(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)copper(II) Tetraphenylborate as a Solvent Basicity Indicator. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, *60* (6), 2286.
320. Fukuda, Y.; Yasuhira, M.; Sone, K., Studies on Mixed Chelates. XIV. Influences of Solvent Polarity, and of Substituent Groups in β -Diketonate Ligands, on the Electronic Spectra of 5-Coordinated Mixed Copper(II) Chelates in Organic Solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, *58* (12), 3518.
321. Spange, S.; Reuter, A.; Linert, W., Cu(tmen)(acac)⁺ as an Ultraviolet-Visible Spectroscopic Probe for the Surface Hydrogen Bond Accepting Ability of Anions Adsorbed to Silica and Chemically Functionalized Silicas. *Langmuir* **1998**, *14* (13), 3479.
322. Soukup, R. W.; Schmid, R., Metal complexes as color indicators for solvent parameters. *Journal of Chemical Education* **1985**, *62* (6), 459.
323. Meinershagen, J. L.; Bein, T., Solvatochromism of a Copper(II) (Tetramethylethylenediamine)-(acetylacetonate)⁺ Complex Encapsulated in EMT Zeolite Cages. *Advanced Materials* **2001**, *13* (3), 208.
324. Fukuda, Y.; Sone, K., Studies on Mixed Chelates. I. Mixed Copper(II) Chelates with N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine and a Bidentate Ligand. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1972**, *45* (2), 465.
325. Persson, I., Solvation and complex formation in strongly solvating solvents. *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *58* (8), 1153.
326. Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R., Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2001**, (4), 433.
327. Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T., Solvent-solute interactions in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (13), 2790.

328. Gutmann, V., *The donor-acceptor approach to molecular interactions*. Plenum Press: 1978.
329. Migron, Y.; Marcus, Y., Two reintroduced solvatochromic indicators for hydrogen bond donation and acceptance. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1991**, *4* (5), 310.
330. Linert, W., Mechanistic and structural investigations based on the isokinetic relationship. *Chemical Society Reviews* **1994**, *23* (6), 429.
331. Linert, W.; Fukuda, Y.; Camard, A., Chromotropism of coordination compounds and its applications in solution. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *218* (0), 113.
332. Marcus, Y., The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. *Chemical Society Reviews* **1993**, *22* (6), 409.
333. Loew, L. M.; Simpson, L.; Hassner, A.; Alexanian, V., An unexpected blue shift caused by differential solvation of a chromophore oriented in a lipid bilayer. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (18), 5439.
334. Ephardt, H.; Fromherz, P., Fluorescence of amphiphilic hemicyanine dyes without free double bonds. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (17), 4540.
335. Hübener, G.; Lambacher, A.; Fromherz, P., Anellated Hemicyanine Dyes with Large Symmetrical Solvatochromism of Absorption and Fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (31), 7896.
336. Kuhn, B.; Fromherz, P., Anellated Hemicyanine Dyes in a Neuron Membrane: Molecular Stark Effect and Optical Voltage Recording. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (31), 7903.
337. Fromherz, P., Monopole-Dipole Model for Symmetrical Solvatochromism of Hemicyanine Dyes. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (18), 7188.
338. Strehmel, B.; Seifert, H.; Rettig, W., Photophysical Properties of Fluorescence Probes. 2. A Model of Multiple Fluorescence for Stilbazolium Dyes Studied by Global Analysis and Quantum Chemical Calculations†. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (12), 2232.
339. Rei, A.; Hungerford, G.; Ferreira, M. I. C., Probing Local Effects in Silica Sol-Gel Media by Fluorescence Spectroscopy of p-DASPMI. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (29), 8832.
340. Ephardt, H.; Fromherz, P., Anilinopyridinium: solvent-dependent fluorescence by intramolecular charge transfer. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (18), 6792.
341. Lusk, A. L.; Bohn, P. W., Spatial and Spectral Heterogeneity in Fluorescence from Monolayers of 4-(4-(Dihexadecylamino)styryl)- N-methylpyridinium Iodide. *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9131.
342. Zhai, J.; Huang, C.-H.; Wei, T.-X.; Yu, A.-C.; Zhao, X.-S., The second harmonic generation and the photoelectric property studies on a new dye, (E)-N-octadecyl-4-[2-(4-dimethylaminophenyl) enamine] pyridinium iodide. *Solid State Communications* **1999**, *109* (12), 733.
343. Lunkenheimer, K.; Laschewsky, A., Adsorption properties of soluble surface active stilbazium dyes at the air-water interface. In *Trends in Colloid and Interface Science VI*, Helm, C.; Lösche, M.; Möhwald, H., Eds. Steinkopff: 1992; Vol. 89, pp 239.
344. Stathatos, E.; Lianos, P.; Laschewsky, A., Photophysical Properties of an Amphiphilic Cationic Hemicyanine Dye in Solution and Adsorbed on a TiO₂ Mesoporous Film. *Langmuir* **1997**, *13* (2), 259.

345. Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J., *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning: 2008.
346. Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Holler, F. J.; Anzures, M. B., *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning Latin America: 2008.
347. Lassègues, J.-C.; Grondin, J.; Cavagnat, D.; Johansson, P., New Interpretation of the CH Stretching Vibrations in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (23), 6419.
348. Noack, K.; Schulz, P. S.; Paape, N.; Kiefer, J.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A., The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (42), 14153.
349. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D., *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition*. 2005.
350. Dieter, K. M.; Dymek, C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S., Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (9), 2722.
351. Tait, S.; Osteryoung, R. A., Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23* (25), 4352.
352. Katsyuba, S. A.; Dyson, P. J.; Vandyukova, E. E.; Chernova, A. V.; Vidiš, A., Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate. *Helvetica Chimica Acta* **2004**, *87* (10), 2556.
353. Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dölle, A.; Carper, W. R., Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C2-4MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (35), 13177.
354. Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S., Surface Characterization of 1-Butyl-3-methylimidazolium Br⁻, I⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, SCN⁻, CH₃SO₃⁻, CH₃SO₄⁻, and (CN)₂N⁻ Ionic Liquids by Sum Frequency Generation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (10), 4756.
355. Palomar, J.; Ferro, V. R.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., Computational Approach to Nuclear Magnetic Resonance in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *111* (1), 168.
356. Katsyuba, S. A.; Zvereva, E. E.; Vidiš, A.; Dyson, P. J., Application of Density Functional Theory and Vibrational Spectroscopy Toward the Rational Design of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *111* (2), 352.
357. Jeon, Y.; Sung, J.; Seo, C.; Lim, H.; Cheong, H.; Kang, M.; Moon, B.; Ouchi, Y.; Kim, D., Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (15), 4735.
358. Ghaffari, A.; Behzad, M.; Pooyan, M.; Amiri Rudbari, H.; Bruno, G., Crystal structures and catalytic performance of three new methoxy substituted salen type nickel(II) Schiff base complexes derived from meso-1,2-diphenyl-1,2-ethylenediamine. *Journal of Molecular Structure* **2014**, *1063* (0), 1.
359. Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Mikami, M., Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C2-H with anions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (34), 4780.

360. Golding, J. J.; MacFarlane, D. R.; Spiccia, L.; Forsyth, M.; Skelton, B. W.; White, A. H., Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide. *Chemical Communications* **1998**, (15), 1593.
361. Köddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R., Ion-Pair Formation in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a Function of Temperature and Concentration. *ChemPhysChem* **2006**, 7 (9), 1944.
362. Lassègues, J.-C.; Grondin, J.; Cavagnat, D.; Johansson, P., Reply to the "Comment on 'New Interpretation of the CH Stretching Vibrations in Imidazolium-Based Ionic Liquids'". *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 114 (1), 687.
363. Wulf, A.; Fumino, K.; Ludwig, R., Comment on "New Interpretation of the CH Stretching Vibrations in Imidazolium-Based Ionic Liquids". *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 114 (1), 685.
364. Wulf, A.; Fumino, K.; Ludwig, R., Spectroscopic Evidence for an Enhanced Anion-Cation Interaction from Hydrogen Bonding in Pure Imidazolium Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (2), 449.
365. Katsyuba, S. A.; Griaznova, T. P.; Vidiš, A.; Dyson, P. J., Structural Studies of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate in Dichloromethane Using a Combined DFT-NMR Spectroscopic Approach. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (15), 5046.
366. Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M., How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (39), 19593.
367. Suthanthiraraj, S. A.; Kumar, R.; Paul, B. J., Vibrational spectroscopic and electrochemical characteristics of poly (propylene glycol)-silver triflate polymer electrolyte system. *Ionics* **2010**, 16 (2), 145.
368. Alía, J. M.; Edwards, H. G. M., Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy* **2000**, 24 (2), 185.
369. Bernson, A.; Lindgren, J., Free ions and ion pairing/clustering in the system $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{PPO}$. *Solid State Ionics* **1993**, 60 (1-3), 37.
370. Bernson, A.; Lindgren, J., Ion aggregation and morphology for poly (ethylene oxide)-based polymer electrolytes containing rare earth metal salts. *Solid State Ionics* **1993**, 60 (1-3), 31.
371. Gonçalves, M. C.; de Zea Bermudez, V.; Ostrovskii, D.; Carlos, L. D., Cationic and anionic environments in mono-urethanesil hybrids doped with magnesium triflate. *Solid State Ionics* **2004**, 166 (1-2), 103.
372. Bishop, A. G.; MacFarlane, D. R.; McNaughton, D.; Forsyth, M., FT-IR Investigation of Ion Association in Plasticized Solid Polymer Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (6), 2237.
373. Burba, C. M.; Rocher, N. M.; Frech, R., Hydrogen-Bonding and Ion-Ion Interactions in Solutions of Triflic Acid and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triflate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (33), 11453.
374. Frech, R.; Chintapalli, S.; Bruce, P. G.; Vincent, C. A., Crystalline and Amorphous Phases in the Poly(ethylene oxide)- LiCF_3SO_3 System. *Macromolecules* **1999**, 32 (3), 808.

375. Gejji, S. P.; Hermansson, K.; Tegenfeldt, J.; Lindgren, J., Geometry and vibrational frequencies of the lithium triflate ion pair: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (44), 11402.
376. Sun, Z. H.; Sun, W. M.; Chen, C. T.; Zhang, G. H.; Wang, X. Q.; Xu, D., l-Arginine trifluoroacetate salt bridges in its solid state compound: The low-temperature three dimensional structural determination of l-arginine bis(trifluoroacetate) crystal and its vibrational spectral analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *83* (1), 39.
377. Cabaço, M. I.; Besnard, M.; Danten, Y.; Coutinho, J. A. P., Solubility of CO₂ in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-trifluoro Acetate Ionic Liquid Studied by Raman Spectroscopy and DFT Investigations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (13), 3538.
378. Deacon, G. B.; Phillips, R. J., Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, *33* (3), 227.
379. Mishra, S.; Ledoux, G.; Jeanneau, E.; Daniele, S.; Joubert, M.-F., Novel heterometal-organic complexes as first single source precursors for up-converting NaY(Ln)F₄ (Ln = Yb, Er, Tm) nanomaterials. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (5), 1490.
380. Mishra, S.; Zhang, J.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Luneau, D.; Jeanneau, E., The Interplay between Yttrium and Barium or Copper Trifluoroacetates and N-Methyldiethanolamine: Synthesis of a Heterometallic Y₃Cu Trifluoroacetate Complex and a Homometallic Ba-TFA 1D Polymer. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007* (4), 602.
381. Lungwitz, R.; Friedrich, M.; Linert, W.; Spange, S., New aspects on the hydrogen bond donor (HBD) strength of 1-butyl-3-methylimidazolium room temperature ionic liquids. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32* (9), 1493.
382. Lungwitz, R.; Spange, S., A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32* (3), 392.
383. Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T., Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3* (23), 5192.
384. Podgoršek, A.; Macchiagodena, M.; Ramondo, F.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H., Glycine in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate and Trifluoroacetate Ionic Liquids: Effect of Fluorination and Hydrogen Bonding. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (7), 1753.
385. Zhang, Q.-G.; Wang, N.-N.; Wang, S.-L.; Yu, Z.-W., Hydrogen Bonding Behaviors of Binary Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoroacetate and Water/Methanol. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (38), 11127.
386. Ltd., M. I., Basics of lighth scattering.
387. Koppel, D. E.; Schaefer, D. W., Scaled photocount correlation of non-Gaussian scattered light. *Applied Physics Letters* **1973**, *22* (1), 36.
388. Bloor, D.; Wyn-Jones, E., *The structure, dynamics, and equilibrium properties of colloidal systems*. Kluwer Academic Publishers: 1990.
389. Myers, D., *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. Wiley: 1991.

390. Stepankova, V.; Bidmanova, S.; Koudelakova, T.; Prokop, Z.; Chaloupkova, R.; Damborsky, J., Strategies for Stabilization of Enzymes in Organic Solvents. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (12), 2823.
391. Menger, F. M.; Portnoy, C. E., Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (18), 4698.
392. Khan, M. N., *Micellar Catalysis*. Taylor & Francis: 2006.
393. Sreekumari, D. S., *Biochemistry*. Jaypee Brothers, Medical Publishers: 2008.
394. Randolph, T. W.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M.; Wilke, C. R., Enzymatic catalysis in a supercritical fluid. *Biotechnol Lett* **1985**, *7* (5), 325.
395. Rastogi, S. C., *Biochemistry*. Tata McGraw-Hill: 2003.
396. Schomburg, D.; Schomburg, I.; Chang, A., *Springer Handbook of Enzymes*. Springer: 2003.
397. Nelson, D. D. L.; Lehninger, A. L.; Cox, M. M., *Lehninger Principles of Biochemistry*. W.H. Freeman: 2013.
398. Chang, R., *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences*. University Science Books: 2000.
399. Cowan Don, A.; Plant Adrian, R., Biocatalysis in Organic Media. In *Biocatalysis at Extreme Temperatures*, American Chemical Society: 1992; Vol. 498, pp 86.
400. van Rantwijk, F.; Madeira Lau, R.; Sheldon, R. A., Biocatalytic transformations in ionic liquids. *Trends in Biotechnology* **2003**, *21* (3), 131.
401. Zhao, H., Methods for stabilizing and activating enzymes in ionic liquids—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2010**, *85* (7), 891.
402. Magnuson, D.; Bodley, J.; Evans, D. F., The activity and stability of alkaline phosphatase in solutions of water and the fused salt ethylammonium nitrate. *J Solution Chem* **1984**, *13* (8), 583.
403. Kumar, A.; Venkatesu, P., Overview of the Stability of α -Chymotrypsin in Different Solvent Media. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (7), 4283.
404. Gorman, L. A. S.; Dordick, J. S., Organic solvents strip water off enzymes. *Biotechnology and Bioengineering* **1992**, *39* (4), 392.
405. Ball, P., Water as an Active Constituent in Cell Biology. *Chemical Reviews* **2007**, *108* (1), 74.
406. Kvittingen, L., Some aspects of biocatalysis in organic solvents. *Tetrahedron* **1994**, *50* (28), 8253.
407. Torres, E.; Siminovich, B.; Barzana, E.; Vazquez-Duhalt, R., Thermodynamic hydrophobicity of aqueous mixtures of water-miscible organic solvents predicts peroxidase activity. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **1998**, *4* (3), 155.
408. Halling, P. J., Thermodynamic predictions for biocatalysis in nonconventional media: Theory, tests, and recommendations for experimental design and analysis. *Enzyme and Microbial Technology* **1994**, *16* (3), 178.
409. Rogers, A.; Gibon, Y., Enzyme Kinetics: Theory and Practice. In *Plant Metabolic Networks*, Schwender, J., Ed. Springer New York: 2009; pp 71.
410. Peretó, J.; Barrachina, C., *Fundamentos de bioquímica*. Publicacions de la Universitat de València: 2007.
411. Zalatan, J. G.; Fenn, T. D.; Herschlag, D., Comparative Enzymology in the Alkaline Phosphatase Superfamily to Determine the Catalytic Role of an Active-Site Metal Ion. *Journal of Molecular Biology* **2008**, *384* (5), 1174.
412. Coleman, J. E., Structure and Mechanism of Alkaline Phosphatase. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* **1992**, *21* (1), 441.

413. Xie, C.; Lu, R.; Huang, Y.; Wang, Q.; Xu, X., Effects of ions and phosphates on alkaline phosphatase activity in aerobic activated sludge system. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (10), 3394.
414. Mercado-Mercado, G.; Duarte-Muñoz, N. L.; Álvarez-Parrilla, E.; De La Rosa, L. A.; Wall-Medrano, A., Fosfatasa alcalina (E.C.3.1.3.1): bioquímica y aplicaciones en las ciencias biomédicas, ecológicas y alimentarias. *Tecnociencia Chihuahua* **2012**, *6* (2), 112
415. Boyer, P. D., *The Enzymes*. Elsevier Science: 1972.
416. Fosset, M.; Chappellet-Tordo, D.; Lazdunski, M., Intestinal alkaline phosphatase. Physical properties and quaternary structure. *Biochemistry* **1974**, *13* (9), 1783.
417. Ochiai, E. I., *Bioinorganic Chemistry: A Survey*. Elsevier Science: 2010.
418. Lissi, E. A.; Abuin, E. B., A General Treatment for Meaningful Comparison of Rate Parameters of Enzyme-Catalyzed Reactions in Aqueous and Reverse Micellar Solutions. *Langmuir* **2000**, *16* (26), 10084.
419. Aguilar, L. F.; Abuin, E.; Lissi, E., A Procedure for the Joint Evaluation of Substrate Partitioning and Kinetic Parameters for Reactions Catalyzed by Enzymes in Reverse Micellar Solutions: I. Hydrolysis of 2-Naphthyl Acetate Catalyzed by Lipase in Sodium 1,4-Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate (AOT)/Buffer/Heptane. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2001**, *388* (2), 231.
420. Barbaric, S.; Luisi, P. L., Micellar solubilization of biopolymers in organic solvents. 5. Activity and conformation of α -chymotrypsin in isooctane-AOT reverse micelles. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (14), 4239.
421. Das, P. K.; Srilakshmi, G. V.; Chaudhuri, A., Experimental Probing of Water and Counterion Concentrations inside a Reversed Micelle Water-Pool: An Overlooked Parameter in Micellar Enzymology?†. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 981.
422. Fletcher, P. D. I.; Robinson, B. H.; Freedman, R. B.; Oldfield, C., Activity of lipase in water-in-oil microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1985**, *81* (11), 2667.
423. Parida, S.; Parida, G. R.; Maitra, A. N., Studies on the catalytic activity of horseradish peroxidase hosted in Aerosol OT reverse micelles containing cholesterol. *Colloids and Surfaces* **1991**, *55* (0), 223.
424. Das, S.; Mozumdar, S.; Maitra, A., Activity and Conformation of Yeast Alcohol Dehydrogenase (YADH) Entrapped in Reverse Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *230* (2), 328.
425. Ramírez-Silva, L.; T. Ferreira, S.; Nowak, T.; Tuena de Gómez-Puyou, M.; Gómez-Puyou, A., Dimethylsulfoxide promotes K⁺-independent activity of pyruvate kinase and the acquisition of the active catalytic conformation. *European Journal of Biochemistry* **2001**, *268* (11), 3267.
426. Carvalho, C. M. L.; Cabral, J. M. S.; Aires-Barros, M. R., Kinetics and modelling of transesterification reactions catalysed by cutinase in AOT reversed micelles. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **1998**, *5* (1-4), 361.
427. Burova, T. V.; Grinberg, N. V.; Grinberg, V. Y.; Rariy, R. V.; Klivanov, A. M., Calorimetric evidence for a native-like conformation of hen egg-white lysozyme dissolved in glycerol. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology* **2000**, *1478* (2), 309.
428. Moyano, F.; Setien, E.; Silber, J. J.; Correa, N. M., Enzymatic Hydrolysis of N-Benzoyl-L-Tyrosine p-Nitroanilide by α -Chymotrypsin in DMSO-Water/AOT/n-

- Heptane Reverse Micelles. A Unique Interfacial Effect on the Enzymatic Activity. *Langmuir* **2013**, 29 (26), 8245.
429. Ohshima, A.; Narita, H.; Kito, M., Phospholipid reverse micelles as a milieu of an enzyme reaction in an apolar system. *J Biochem.* **1983**, 93 (5), 1421
430. Gonnelli, M.; Strambini, G. B., Protein dynamical structure by tryptophan phosphorescence and enzymatic activity in reverse micelles. 2. Alkaline phosphatase. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92 (10), 2854.
431. Gupta, S.; Mukhopadhyay, L.; Moulik, S. P., Kinetics in microemulsion medium 2. Hydrolysis of p-nitrophenyl phosphate with alkaline phosphatase in w/o microemulsion medium using the surfactant AOT. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1994**, 3 (4), 191.
432. Chang, G.-G.; Shiao, S.-L., Possible kinetic mechanism of human placental alkaline phosphatase in vivo as implemented in reverse micelles. *European Journal of Biochemistry* **1994**, 220 (3), 861.
433. Chang, G.-G.; Huang, T.-M.; Huang, S.-M.; Chou, W.-Y., Dissociation of Pigeon-Liver Malic Enzyme in Reverse Micelles. *European Journal of Biochemistry* **1994**, 225 (3), 1021.
434. Huang, T. M.; Hung, H. C.; Chang, T. C.; Chang, G. G., Solvent kinetic isotope effects of human placental alkaline phosphatase in reverse micelles. *Biochem J.* **1998**, 330 (1), 267
435. Nametkin, S. P.; Kabanov, A. V.; Kliachko, N. L.; Levashov, A. B., Alkaline phosphatase in reverse micelles of surfactants in organic solvent. *Bioorg Khim* **1991**, 17 (5), 606
436. Nametkin, S. N.; Kabanov, A. V.; Levashov, A. V., Alkaline phosphatase from calf intestinal mucosa in reversed micelle systems: modulation of enzyme membrane activity by pH variation. *Biochem Mol Biol Int.* **1993**, 29 (1), 103
437. Hung, H.-C.; Huang, T.-M.; Chang, G.-G., Reverse micelles as a model system with which to study leaving group effects on alkaline phosphatase-catalysed hydrolysis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, (12), 2757.
438. Chang, G. G.; Huang, T. M.; Hung, H. C., Reverse micelles as life-mimicking systems. *Proc Natl Sci Counc Repub China B.* **2000**, 24 (3), 89.
439. Kragl, U.; Eckstein, M.; Kaftzik, N., Enzyme catalysis in ionic liquids. *Current Opinion in Biotechnology* **2002**, 13 (6), 565.
440. López-Pastor, M.; Domínguez-Vidal, A.; Ayora-Cañada, M. J.; Lendl, B.; Valcárcel, M., Enzyme kinetics assay in ionic liquid-based reaction media by means of Raman spectroscopy and multivariate curve resolution. *Microchemical Journal* **2007**, 87 (2), 93.
441. Ingold, C., *Structure and mechanism in organic chemistry*. Cornell University Press: 1969.
442. Hughes, E. D.; Ingold, C. K., 55. Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part IV. A discussion of constitutional and solvent effects on the mechanism, kinetics, velocity, and orientation of substitution. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1935**, (0), 244.
443. Cooper, K. A.; Dhar, M. L.; Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; MacNulty, B. J.; Woolf, L. I., 417. Mechanism of elimination reactions. Part VII. Solvent effects on rates and product-proportions in uni- and bi-molecular substitution and elimination reactions of alkyl halides and sulphonium salts in hydroxylic solvents. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, (0), 2043.

444. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley: 2006.
445. Bruckner, R., *Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms*. Elsevier Science: 2001.
446. Hallett, J. P.; Liotta, C. L.; Ranieri, G.; Welton, T., Charge Screening in the SN2 Reaction of Charged Electrophiles and Charged Nucleophiles: An Ionic Liquid Effect. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (5), 1864.
447. García-Río, L.; Leis, J. R.; Iglesias, E., Influence of Water Structure on Solvolysis in Water-in-Oil Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (32), 12318.
448. García-Río, L.; Leis, J. R.; Moreira, J. A., Reactivity in Water/Oil Microemulsions. Influence of Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/Isooctane/Water Microemulsions on the Solvolysis Mechanism of Substituted Benzoyl Chlorides. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (42), 10325.
449. García-Río, L.; Leis, J. R.; Mejuto, J. C., Solvolysis of Benzoyl Halides in AOT/Isooctane/Water Microemulsions. Influence of the Leaving Group. *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3190.
450. Zakharova, L. Y.; Kudryavtseva, L. A.; Shagidullina, R. A.; Valeeva, F. G., The factors determining the micellar effects on nucleophilic substitution reactions. *Journal of Molecular Liquids* **2001**, *94* (1), 79.
451. Fendler, J. H.; Fendler, E. J., Chapter 6 - Micellar Effects on Organic Equilibria and Nucleophilic Substitution Reactions. In *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Fendler, J. H.; Fendler, E. J., Eds. Academic Press: 1975; pp 194.
452. Pereira, R. d. R.; Zanette, D.; Nome, F., Application of the pseudophase ion-exchange model to kinetics in microemulsions of anionic detergents. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (1), 356.
453. O'Connor, C. J.; Fendler, E. J.; Fendler, J. H., Dramatic rate enhancement of the aqutation of the tris(oxalato)chromate(III) anion by surfactant solubilized water in benzene. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95* (2), 600.
454. García-Río, L.; Leis, J. R.; Pena, M. E.; Iglesias, E., Transfer of the nitroso group in water/AOT/isooctane microemulsions: intrinsic and apparent reactivity. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (13), 3437.
455. Leis, J. R.; Mejuto, J. C.; Pena, M. E., Comparison between the kinetics of the alkaline fading of carbocation dyes in water/sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate/isooctane microemulsions and in homogeneous media. *Langmuir* **1993**, *9* (4), 889.
456. García-Río, L.; Mejuto, J. C.; Perez-Lorenzo, M., Modification of reactivity by changing microemulsion composition. Basic hydrolysis of nitrophenyl acetate in AOT/isooctane/water systems. *New Journal of Chemistry* **2004**, *28* (8), 988.
457. García-Río, L.; Leis, J. R.; Mejuto, J. C., Pseudophase Approach to Reactivity in Microemulsions: Quantitative Explanation of the Kinetics of the Nitrosation of Amines by Alkyl Nitrites in AOT/Isooctane/Water Microemulsions†. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (26), 10981.
458. García-Río, L.; Herves, P.; Mejuto, J. C.; Perez-Juste, J.; Rodriguez-Dafonte, P., Comparative study of nitroso group transfer in colloidal aggregates: micelles, vesicles and microemulsions. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27* (2), 372.
459. García-Río, L.; Mejuto, J. C.; Pérez-Lorenzo, M., Microheterogeneous Solvation for Aminolysis Reactions in AOT-Based Water-in-Oil Microemulsions. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11* (15), 4361.

460. Holmberg, K., Organic reactions in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8* (2), 187.
461. Oh, S.-G.; Kizling, J.; Holmberg, K., Microemulsions as reaction media for the synthesis of sodium decyl sulfonate 1: Role of microemulsion composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *97* (2), 169.
462. Ninham, B. W.; Yaminsky, V., Ion Binding and Ion Specificity: The Hofmeister Effect and Onsager and Lifshitz Theories. *Langmuir* **1997**, *13* (7), 2097.
463. Kabalnov, A.; Olsson, U.; Wennerstroem, H., Salt Effects on Nonionic Microemulsions Are Driven by Adsorption/Depletion at the Surfactant Monolayer. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (16), 6220.
464. Häger, M.; Currie, F.; Holmberg, K., Organic Reactions in Microemulsions. In *Colloid Chemistry II*, Antonietti, M., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2003; Vol. 227, pp 53.
465. Bode, G.; Lade, M.; Schomäcker, R., The Kinetics of an Interfacial Reaction in Microemulsions with Excess Phases. *Chemical Engineering & Technology* **2000**, *23* (5), 405.
466. Valiente, M.; Rodenas, E., Reverse cetyltrimethylammonium bromide micelles in alkanols: influence on the basic hydrolysis of crystal violet. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (8), 3368.
467. Munoz, E.; Gomez-Herrera, C.; Graciani, M. d. M.; Moya, M. L.; Sanchez, F., Kinetics of the oxidation of iodide by persulphate in AOT-oil-water microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87* (1), 129.
468. Tang, S.-S.; Chang, G.-G., Nucleophilic aromatic substitution of glutathione and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene in reverse micelles. A model system to assess the transition-state stabilization in glutathione transferase catalyzed conjugation. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60* (19), 6183.
469. Durantini, E. N.; Borsarelli, C. D., Kinetics and mechanism of the reaction of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with hydroxide ion in 'water in oil' microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, (4), 719.
470. Liou, J.-Y.; Huang, T.-M.; Chang, G.-G., Reverse micelles as a catalyst for the nucleophilic aromatic substitution between glutathione and 2,4-dinitrochlorobenzene. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1999**, (10), 2171.
471. Correa, N. M.; Durantini, E. N.; Silber, J. J., Catalysis in Micellar Media. Kinetics and Mechanism for the Reaction of 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene with n-Butylamine and Piperidine in n-Hexane and AOT/n-Hexane/Water Reverse Micelles. *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64* (16), 5757.
472. Correa, N. M.; Durantini, E. N.; Silber, J. J., Influence of Anionic and Cationic Reverse Micelles on Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction between 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene and Piperidine. *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65* (20), 6427.
473. Correa, N. M.; Durantini, E. N.; Silber, J. J., Non-aqueous reverse micelles media for the S_NAr reaction between 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene and piperidine. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2006**, *19* (12), 805.
474. Lancaster, N. L.; Salter, P. A.; Welton, T.; Young, G. B., Nucleophilicity in Ionic Liquids. 2.1 Cation Effects on Halide Nucleophilicity in a Series of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (25), 8855.

475. Lancaster, N. L.; Welton, T., Nucleophilicity in Ionic Liquids. 3.1 Anion Effects on Halide Nucleophilicity in a Series of 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (18), 5986.
476. Lancaster, N. L.; Welton, T.; Young, G. B., A study of halide nucleophilicity in ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2001**, (12), 2267.
477. Crowhurst, L.; Falcone, R.; Lancaster, N. L.; Llopis-Mestre, V.; Welton, T., Using Kamlet-Taft Solvent Descriptors To Explain the Reactivity of Anionic Nucleophiles in Ionic Liquids. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (23), 8847.
478. Crowhurst, L.; Lancaster, N. L.; Pérez Arlandis, J. M.; Welton, T., Manipulating Solute Nucleophilicity with Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (37), 11549.
479. Illner, P.; Begel, S.; Kern, S.; Puchta, R.; van Eldik, R., Fast Substitution Reactions of Pt(II) in Different Ionic Liquids. Reactivity Control by Anionic Components†. *Inorganic Chemistry* **2008**, *48* (2), 588.
480. Creary, X.; Willis, E. D.; Gagnon, M., Carbocation-Forming Reactions in Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (51), 18114.
481. Yutaka, F., Chromotropic substances and their applications. *Trends in Inorganic Chemistry* **1999**, *Volume 6* 19
482. Tummino, P. J.; Gafni, A., Determination of the aggregation number of detergent micelles using steady-state fluorescence quenching. *Biophysical Journal* **1993**, *64* (5), 1580.
483. Fernández, E.; García-Río, L.; Rodríguez-Dafonte, P., Degree of counterion binding on water in oil microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316* (2), 1023.
484. Ranieri, G.; Hallett, J. P.; Welton, T., Nucleophilic Reactions at Cationic Centers in Ionic Liquids and Molecular Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *47* (3), 638.
485. Myers, R. H., *Classical and Modern Regression With Applications*. Duxbury/Thompson Learning: 1990.
486. Fukuda, Y., *Inorganic Chromotropism: Basic Concepts and Applications of Colored Materials*. Springer: 2007.
487. Crans, D. C.; Rithner, C. D.; Baruah, B.; Gourley, B. L.; Levinger, N. E., Molecular Probe Location in Reverse Micelles Determined by NMR Dipolar Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (13), 4437.
488. Peyrelasse, J.; Boned, C., Study of the structure of water/Aerosol OT/dodecane systems by time domain dielectric spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89* (2), 370.
489. Li, Q.; Li, T.; Wu, J.; Zhou, N., Comparative Study on the Structure of Water in Reverse Micelles Stabilized with Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate or Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *229* (1), 298.
490. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö., A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *43* (1), 150.
491. Wu, J.; Zhang, J.; Zheng, L.; Zhao, X.; Li, N.; Dong, B., Characterization of lyotropic liquid crystalline phases formed in imidazolium based ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *336* (1–3), 18.

492. Debnath, S.; Das, D.; Dutta, S.; Das, P. K., Imidazolium Bromide-Based Ionic Liquid Assisted Improved Activity of Trypsin in Cationic Reverse Micelles. *Langmuir* **2010**, *26* (6), 4080.
493. Gutierrez, J. A.; Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., C343 behavior in benzene/AOT reverse micelles. The role of the dye solubilization in the non-polar organic pseudophase. *Dyes and Pigments* **2012**, *95* (2), 290.
494. Akhter, M. S.; Alawi, S. M., A comparison of micelle formation of ionic surfactants in formamide, in N-methylformamide and in N,N-dimethylformamide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *219* (1–3), 281.
495. Holz, M.; Rau, C. K., Preferential solvation of Na⁺ in aqueous mixtures of simple amides. Application of the D₂O-H₂O isotope effect to ²³Na⁺ nuclear magnetic relaxation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1982**, *78* (6), 1899.
496. Grand, D.; Dokutchaev, A., Does the Interfacial Potential Control the Charge Separation Efficiency in Reverse Micellar Media? *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (16), 3181.
497. Gorski, N.; Ostanevich, Y. M., Inverted Micelles in a Ternary System AOT-Water-Benzene as Studied by Small-Angle Neutron Scattering. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1990**, *94* (7), 737.
498. Jada, A.; Lang, J.; Zana, R.; Makhloufi, R.; Hirsch, E.; Candau, S. J., Ternary water in oil microemulsions made of cationic surfactants, water, and aromatic solvents. 2. Droplet sizes and interactions and exchange of material between droplets. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (1), 387.
499. Lungwitz, R.; Strehmel, V.; Spange, S., The dipolarity/polarisability of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as function of anion structure and the alkyl chain length. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34* (6), 1135.
500. Marcus, Y., The effectiveness of solvents as hydrogen bond donors. *J Solution Chem* **1991**, *20* (9), 929.
501. Moyano, F.; Silber, J. J.; Correa, N. M., On the investigation of the bilayer functionalities of 1,2-di-oleoyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine (DOPC) large unilamellar vesicles using cationic hemicyanines as optical probes: A wavelength-selective fluorescence approach. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *317* (1), 332.
502. Daniel, R. M.; Dunn, R. V.; Finney, J. L.; Smith, J. C., The role of dynamics in enzyme activity *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* **2003**, *32* (1), 69.
503. Hammes, G. G., *Physical Chemistry for the Biological Sciences*. Wiley: 2007.
504. Albani, J. R., *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies: Absorption and Fluorescence Studies*. Elsevier Science: 2011.
505. Fenoll, J.; Jourquin, G.; Kauffmann, J.-M., Fluorimetric determination of alkaline phosphatase in solid and fluid dairy products. *Talanta* **2002**, *56* (6), 1021.
506. Bansal-Mutalik, R.; Gaikar, V. G., Purification and Concentration of Alkaline Phosphatase by Selective Permeabilization of Escherichia coli Using Reverse Micellar Solutions. *Biotechnology Progress* **2003**, *19* (6), 1713.
507. Bansal-Mutalik, R.; Gaikar, V. G., Mass Transfer Studies of Cell Permeabilization and Recovery of Alkaline Phosphatase from Escherichia coli by Reverse Micellar Solutions. *Biotechnology Progress* **2004**, *20* (4), 1121.

508. Durantini, A. s. M.; Falcone, R. D.; Silber, J. J.; Correa, N. M., A New Organized Media: Glycerol:N,N-Dimethylformamide Mixtures/AOT/n-Heptane Reversed Micelles. The Effect of Confinement on Preferential Solvation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (19), 5894.
509. García-Río, L.; Mejuto, J. C.; Pérez-Lorenzo, M., First Evidence of Simultaneous Different Kinetic Behaviors at the Interface and the Continuous Medium of w/o Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *110* (2), 812.
510. García-Río, L.; Mejuto, J. C.; Pérez-Lorenzo, M., Simultaneous Effect of Microemulsions and Phase-Transfer Agents on Aminolysis Reactions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (38), 11149.
511. Bunton, C. A.; Savelli, G., Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Gold, V.; Bethell, D., Eds. Academic Press: 1987; Vol. Volume 22, pp 213.
512. Bunton, C. A.; Nome, F.; Quina, F. H.; Romsted, L. S., Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24* (12), 357.
513. Johnston, D. H.; Shriver, D. F., Vibrational study of the trifluoromethanesulfonate anion: unambiguous assignment of the asymmetric stretching modes. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32* (6), 1045.
514. Berney, C. V., Spectroscopy of CF₃CO₂ compounds. V. Vibrational spectra and structure of solid trifluoroacetic acid. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95* (3), 708.
515. Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; De Souza, R. F.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S., Electrochemical Behavior of Vitreous Glass Carbon and Platinum Electrodes in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoroacetate. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13* (1), 106

U.N.R.C
Biblioteca Central



73180

73180