

CH-FC
OC-Qu
722
1



CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS NEMÁTICOS. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA Y DINÁMICA MOLECULAR

Tesis

**Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Doctor en Química

Facultad De Ciencias

Por

Rodrigo Andrés Montecinos Escobar

Agosto, 2007

**Dr. Andres Olea Carrasco
Co-Director de Tesis**

**Dr. Boris Weiss-Lopez
Director de Tesis**



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

RODRIGO ANDRES MONTECINOS ESCOBAR

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 5 de Abril de 2007.

Director de Tesis:
Dr. Boris Weiss López

Co-Director de Tesis:
Dr. Andrés Olea Carrasco

Comisión de Evaluación de la Tesis

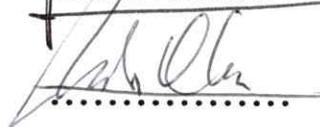
Dr. Ramiro Araya Maturana

Dr. Eduardo Lissi Gervaso

Dr. Claudio Saitz Barria

Dr. Eduardo Soto Bustamante

Dr. Danilo Gonzalez Nilo


.....

.....


.....

.....

.....

.....





**"Si tu intención es describir la verdad, hazlo con sencillez
y la elegancia déjasela al sastre"**

-A. Einstein



Rodrigo Montecinos Escobar ingresa a la Facultad de Ciencias de la “querida” Universidad de Chile en 1995, cursando la carrera de Licenciatura en Ciencias con mención en Química. En el año 2002, gana la beca de doctorado de Conicyt e ingresa al programa de Doctorado en Química de la misma facultad. En el año, 2006 gana la beca Conicyt de término de tesis. A la edad de 29 años dicta su primera cátedra de Química General en la Universidad Nacional Andrés Bello. En su corta carrera científica se cuentan ocho publicaciones en revistas científicas ISI, además, de la participación en numerosos congresos tanto nacionales, como internacionales.

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas quisiera agradecer a todas las personas e instituciones que de alguna forma me han ayudado a alcanzar esta meta.

En particular,

A Conicyt por las becas de doctorado y de término de tesis

A la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, la que por varios años se convirtió en mi segunda casa.

Al Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad Andrés Bello, por la cálida acogida que me han brindado.

A Hernan Ahumada G. por las valiosas discusiones a lo largo de esta tesis.

Al profesor Sergio Alegría Nuñez, por la amistad y las largas jornadas de aprendizaje frente al equipo de RMN.

Al Dr. Andrés Olea Carrasco, por la confianza, las enseñanzas y la oportunidad de desempeñarme como docente en el departamento de Ciencias Químicas de la Universidad Andrés Bello.

A mi profesor, director de tesis y amigo Dr Boris Weiss López, por la formación, las enseñanzas y la dedicación brindada durante todos estos años.

A mis Padres por el amor, la formación y la paciencia brindada durante toda mi vida.

Y a ti, compañera de mis días...



ÍNDICE DE MATERIAS



AGRADECIMIENTOS.....	iii
INDICE DE MATERIAS.....	iv
INDICE DE TABLAS.....	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	x
SUMMARY.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
1.2.- Cristales Líquidos Liotrópicos.....	3
1.3.- Cristales Líquidos Liotrópicos Nemáticos.....	7
1.4.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	10
1.4.1.- Interacción Dipolar y Cuadrupolar.....	10
1.5.- Espectroscopía de Fluorescencia.....	16
1.5.1.- Apagamiento de la Fluorescencia.....	18
1.6.- Simulaciones de Dinámica Molecular.....	24
1.7.- Planteamiento General del Problema.....	27
1.8.- Hipótesis.....	29
MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
2.1.- Síntesis de surfactantes.....	30
2.1.1.- Síntesis de TTAX.....	30
2.1.2.- Síntesis de 1,1-dideuterodecanol.....	31
2.2.- Preparación de las Mesofases.....	32
2.2.1.- Resonancia Magnética Nuclear.....	34
2.2.2.- Espectroscopía de Fluorescencia.....	34
2.2.2.1.- Mediciones de fluorescencia en estado estacionario.....	35
2.2.2.2.- Determinación de la constante de intercambio iónico.....	35

2.2.2.3.- Mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo.....	37
2.2.2.4.- Determinación del número de agregación.....	37
2.2.3.- Dinámica Molecular.....	37
 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	 41
3.1.- Primer Estudio: Estudio de la Estructura y Número de Agregación de un Cristal Líquido Discoidal.....	41
3.1.1.- Determinación del Número de Agregación a través de SSFQ.....	41
3.1.2.- Estimación Teórica del Número de Agregación y Estudio de la Estructura del Agregado.....	43
3.1.3.- Conclusiones del Primer Estudio.....	52
3.2.- Segundo Estudio: Propiedades de las mesofases de TTAC y TTAB en función de su composición.....	53
3.2.1.- Estudio teórico de la interfase de los cristales líquidos de TTAC y TTAB.....	73
3.2.2.- Estudio de la dinámica interna de los agregados.....	86
 CONCLUSIONES.....	 88
 Apéndices.....	 91
Apéndice I.- Resonancia Magnética Nuclear.....	91
Apéndice II.- Métodos Fotofísicos.....	99
Apéndice III.- Dinámica Molecular.....	102
 Espectros IR y RMN.....	 112
 BIBLIOGRAFÍA.....	 115



INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.- Parámetros de adquisición de espectros NMR.....	34
Tabla 2.2.- Cargas calculadas para TTA ⁺ y DeOH.....	38
Tabla 3.1.- Composición y energía de los sistemas calculados A, B y C.....	44
Tabla 3.2.- Composición, desdoblamientos cuadrupolares y números de agregación de las mesofases de TTAC.....	55
Tabla 3.3.- Composición, desdoblamientos cuadrupolares y números de agregación de las mesofases de TTAB.....	58
Tabla 3.4. Valores de ND, k, kq, kq/k.....	63
Tabla 3.5. Composición de las mesofases utilizadas en la determinación de la constante de intercambio iónico.....	69
Tabla 3.6. Conversión de los parámetros de Lennard-Jones desde OPLS a Gromos.....	74
Tabla 3.7. Coeficientes de difusión calculados para los sistemas D, E y F.....	77
Tabla 3.8. Valores para el primer máximo de la RDF y número acumulativo de especies para los sistemas D, E y F.....	82



INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1.- Estructura de una fase esméctica y una fase colestérica.....	3
Figura 1.1.2.- Estructura de una fase nemática.....	3
Figura 1.2.1.- Representación de una solución micelar isotrópica.....	5
Figura 1.2.2.- Representación de la fase lamelar y de la fase hexagonal.....	6
Figura 1.3.1.- Representación de un agregado discoidal y de un agregado calamítico.....	8
Figura 1.3.2.- Estructura de la unidad básica de un cristal líquido liotrópico nemático discoidal.....	9
Figura 1.4.1.- Representación de la interacción dipolar y cuadrupolar.....	11
Figura 1.4.2.- Diagrama de energía para un núcleo de deuterio ($I=1$) en un medio isotrópico y anisotrópico en presencia de un campo magnético externo.....	15
Figura 2.1.1.- Regiones exploradas para la mesofase de TTAC y TTAB.....	33
Figura 3.1.1.- Espectros de fluorescencia de pireno.....	42
Figura 3.1.2.- Gráfica de $\ln(I_0/I)$ vs [HDPC].....	42
Figura 3.1.3.- Dos vistas de la simulación del sistema gigante.....	44
Figura 3.1.4.- Visualización de los sistemas A, B y C a distintos tiempos.....	45
Figura 3.1.5.- Radios de giro para los sistemas A y B.....	47
Figura 3.1.6.- Energía potencial del sistema B, en función del tiempo.....	48
Figura 3.1.7.- División de las cadenas de DeOH y TTA ⁺ en tres segmentos.....	48
Figura 3.1.8.- Perfil de densidad de masa de los componentes del cristal líquido.....	49



Figura 3.1.9.- Distribución de distancias para la interacción de puente de hidrógeno.....	50
Figura 3.1.10.- Perfil de densidad de carga de los componentes del cristal líquido.....	51
Figura 3.2.1.- Texturas de mesofases obtenidas por microscopía de luz polarizada.....	53
Figura 3.2.2.- Espectro ^2H -RMN para la muestra 14 de la mesofase de TTAC	54
Figura 3.2.3.- Espectro ^2H -RMN para la muestra 49 de la mesofase de TTAB	56
Figura 3.2.4.- Ajuste del decaimiento de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo.....	60
Figura 3.2.5.- Gráfica del número de ocupación vs. Concentración de HDPC.....	61
Figura 3.2.6.- Constantes de constantes de velocidad de decaimiento vs. número de agregación	64
Figura 3.2.7.- Representación de un agregado discótico con una distribución heterogénea de los anfifilos	66
Figura 3.2.8.- Espectro ^{35}Cl -NMR de la muestra 9 de la mesofases de TTAC.....	67
Figura 3.2.9.- Espectro ^{81}Br -NMR de la muestra 43 de la mesofases de TTAB	68
Figura 3.2.10.- Valores de los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol vs. fracción molar de bromuro.....	70
Figura 3.2.11.- Gráfica de la Intensidad de Fluorescencia vs. concentración de bromuro	71
Figura 3.2.12.- Gráfica de $\ln(\theta_{\text{Br}^-}/\theta_{\text{Cl}^-})$ vs. $\ln([\text{Br}^-]_{\text{Libre}}/[\text{Cl}^-]_{\text{Libre}})$	71
Figura 3.2.13.- Ajuste de los parámetros del potencial de Lennard-Jones.....	73
Figura 3.2.14.- Cuadro de la simulación E después de 15 ns de trayectoria	75
Figura 3.2.15.-Perfiles de densidad de masa.....	76
Figura 3.2.16.- Perfiles de densidad de carga.....	79



Figura 3.2.17.- Función de Distribución Radial.....	81
Figura 3.2.18.- Vista de un agregado de TTAC y de TTAB.....	83
Figura 3.2.19.- Elementos diagonales del tensor de parámetros de Orden vs. Número de Carbono.....	85
Figura 3.2.20.- razón de las bandas III/I de pireno vs. Temperatura.....	87
Figura AI-1.- Momento magnético nuclear	91
Figura AI-2.- Efecto Zeeman.....	94
Figura AI-3.- Precesion del momento magnético en torno B_0	94
Figura AI-4.- Distribución de espines $\frac{1}{2}$ y vector magnetización.....	95
Figura AI-5.- FID y Espectro de RMN.....	98
Figura AII-2.- Diagrama de Jablonski	99
Figura AIII-1.- Potenciales enlazantes y no enlazantes de MD.....	104
Figura AIII-2.- Ilustración del cálculo PME para interacciones electrostáticas.....	107
Figura AIII-3.- Diagrama de vectores para el cálculo de parámetros de orden	111



RESUMEN

En esta tesis hemos llevado a cabo dos estudios. En el primer estudio hemos estudiado la estructura y el número de agregación de un cristal líquido formado por la mezcla de cloruro de tetradeciltrimetil amonio (TTAC)/decanol (DeOH)/NaCl/H₂O utilizando el apagamiento de la fluorescencia de pireno por cloruro de hexadecilpiridinio (HDPyC) y dinámica molecular (MD). El método de apagamiento de la fluorescencia en estado estacionario (SSFQ) nos entrega un número de agregación de 258 ± 25 unidades (DeOH + TTAC). La MD entrega un agregado estable de 240 unidades, el que fue estudiado en detalle. Se observa una gran polarización entre las cabezas de amonio y los cloruros. La cabeza de DeOH se encuentra, en promedio, 0,3 nm mas al interior que las cabezas de TTAC, formando puente de hidrógeno con el agua, ensanchando la interfase.

En el segundo, se estudia el efecto de la composición y el contraión sobre el tamaño y la dinámica de la interfase de un cristal líquido liotrópico preparado a partir de (TTAX)/ DeOH/HDO/NaX, con X=Cl⁻ y Br⁻, utilizando NMR y espectroscopía de fluorescencia. La dinámica de la interfase fue estudiada midiendo los desdoblamientos cuadrupolares de HDO (0.1% D₂O en H₂O) y 1,1-dideuterodecanol (20% 1,1-dideuterodecanol en DeOH) en 27 muestras para cada mesofase. Utilizando el método de apagamiento de la fluorescencia resuelta en el tiempo (TRFQ) se determinó el número de agregación, N_D, para 15 muestras de cada

mesofase. Los N_D de TTAC aumentan al incrementar la concentración de cada uno de los componentes, mientras que en la mesofase de TTAB no se aprecia correlación entre el tamaño y la composición. Los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol en TTAC son alrededor de 5 kHz mas pequeños que en TTAB, y el desdoblamiento cuadrupolar de HDO es observado solo en TTAB. Todos los resultados indican que la interfase de TTAC es más dinámica que la de TTAB. La constante de equilibrio para el intercambio de cloruro por bromuro fue estimada a través del apagamiento de la fluorescencia de pireno por bromuro. El valor de la constante, $K_{Br-/Cl-} = 13.2$, indica que existe una mayor afinidad de bromuro por la interfase. Para interpretar los resultados obtenidos, a nivel molecular, realizamos 3 simulaciones de 20 ns de MD para sistemas de TTAC/TTAB, el sistema (A) 100/0, el (B) 50/50 y (C) 0/100. El aumento de la concentración de cloruro incrementa el ancho de la interfase. El perfil de densidad de carga del sistema B muestra una mayor concentración de bromuro que de cloruro en la vecindad de las cabezas de amonio. La contribución de las repulsiones amonio-amonio a la energía electrostática en TTAC es de 291,7 kJ/mol y en TTAB es de 195,6 kJ/mol y la de amonio-haluro es de -6166 kJ/mol para TTAC y -6607 kJ/mol para TTAB obtenidas de los sistemas A y C, respectivamente. Los resultados están de acuerdo con una interfase de TTAB mas neutralizada. La función de distribución radial indica que existen alrededor de 13 moléculas de agua en la primera esfera de solvatación. Los elementos diagonales del tensor de parámetros de orden de los átomos de carbono en las cadenas de ambos anfifilos indican que los agregados de TTAB poseen un mayor grado de orden que en la mesofase de TTAC. Finalmente, utilizando la razón entre las bandas III y I del

espectro de pireno, se estima que este fluoróforo se localiza en la región de la interfase para ambos sistemas.

SUMMARY

In this thesis we have carried out two studies. In the first one, the structure and aggregation number of a discotic lyotropic liquid crystal made from tetradecyltrimethylammonium chloride (TTAC)/decanol (DeOH)/NaCl/H₂O, have been examined using fluorescence quenching of pyrene by hexadecylpyridinium chloride (HDPyC) and molecular dynamics (MD). The steady state fluorescence quenching (SSFQ) method gives an aggregation number of 258 ± 25 units (DeOH + TTAC). From the MD simulation predict a stable oblate aggregate of 240 units, it was studied in detail. A strong polarization between the ammonium headgroups and chloride ions is observed from the calculated trajectory. DeOH headgroups are located, on average, 0.3 nm more to the interior of the aggregate than the TTAC headgroup and contribute to widening the interface by forming H-bonds with water.

On the second one, counterion and composition effects on the size and interface dynamics of discotic nematic lyotropic liquid crystals made of (TTAX)/DeOH/HDO/NaX, with $X = \text{Cl}^-$ and Br^- , were investigated using NMR and fluorescence spectroscopies. The dynamics of the interface was examined measuring deuterium quadrupole splittings from HDO (0.1% D₂O in H₂O) and 1,1-dideuterodecanol (20% 1,1-dideuterodecanol in DeOH) in 27 samples of each liquid crystal. Aggregation numbers, N_D , from 15 samples of each mesophase were obtained using time-resolved fluorescence quenching (TRFQ). N_D of TTAC

increases with increasing concentration of all mesophase components, whereas TTAB shows no correlation between size and composition. The quadrupole splitting of decanol- d_2 in TTAC is about 5 kHz smaller than in TTAB, and the splitting of HDO is observed only in TTAB. All results are consistent with a more dynamic TTAC interface. Using quenching of pyrene by bromide, the equilibrium constant for the exchange of chloride by bromide was estimated. The affinity of the interface for bromide is much higher than for chloride ($K_{Br-/Cl-} = 13.2$). For a molecular level understanding of the experimental results, 20 ns Molecular Dynamics (MD) simulations were calculated for samples with TTAB/TTAC molar percent ratios 100/0 (A), 50/50 (B) and 0/100 (C). The increment in the concentration of chloride increases the width of the interface. The charge density profile of simulation B shows that the concentration of bromide is higher than the concentration of chloride in the vicinity the ammonium headgroups. The short range contribution to the electrostatic energy from the ammonium-ammonium repulsion is 291.7 kJ/mol for TTAC and 195.6 kJ/mol for TTAB, and the short range ammonium-halide interaction is -6166 kJ/mol for TTAC and -6607 kJ/mol for TTAB, from simulations A and C respectively. These results are in agreement with a more neutralized TTAB interface. The radial distribution function of the ammonium headgroup shows that there are 16 water molecules in the first solvation sphere. The diagonal elements of the order parameter tensor of the tail atoms of both surfactants indicate that the TTAB mesophase have a bigger degree of order than TTAC mesophase. Finally, from the III/I ratio from the pyrene fluorescence spectrum the localization of pyrene at the interface of both systems was estimated.

INTRODUCCION

Los cristales líquidos fueron descubiertos hace más de cien años (1888) por el botánico austriaco F. Reinitzer, quien encontró que algunos compuestos orgánicos derivados del colesterol parecían tener dos puntos de fusión. Más específicamente, observó que al calentar los cristales de estas sustancias a 145° C, el sólido se transformaba en un líquido turbio; pero éste a su vez, se convertía en un líquido totalmente claro y transparente precisamente a 179° C. Reinitzer también realizó el proceso inverso y enfrió el líquido transparente observando que exactamente a las mismas temperaturas anteriores ocurrían las transformaciones opuestas. Como además los cambios observados iban acompañados de absorción o emisión de calor, dependiendo de si la temperatura aumentaba o disminuía y, así mismo, como el volumen del sistema cambiaba en forma abrupta, Reinitzer concluyó que la sustancia en realidad exhibía dos cambios de fase sucesivas. Al poco tiempo de estas primeras observaciones el cristalógrafo alemán F. Lehmann descubrió que el líquido turbio intermedio entre los cristales y el líquido transparente, poseía propiedades ópticas y una estructura molecular muy parecida a la de un cristal sólido, y acuñó el nombre de "cristal líquido".

Los cristales líquidos corresponden a un estado de la materia intermedio entre las fases sólida y líquida. Son líquidos que presentan un mayor grado de orden que los líquidos ordinarios, pero mayor movilidad que los sólidos. Como no se trata de una fase

definida se les denomina mesofases. Estas mesofases se pueden clasificar, según su origen, en cristales líquidos termotrópicos y liotrópicos. Los cristales líquidos termotrópicos, se generan de la transición de fase de compuestos puros, desde el estado sólido al estado líquido mediante la aplicación de calor, esencialmente son compuestos con mas de un punto de fusión. Los cristales líquidos liotrópicos, se generan de la mezcla de dos o más sustancias, en la cual el compuesto principal lo constituye un anfifilo. Los otros compuestos que componen esta clase de cristales líquidos son por lo general agua, sales inorgánicas y alcoholes de cadena similar a la del anfifilo. Las estructuras o fases líquido-cristalinas de este tipo de sustancias, dependen de las concentraciones de los distintos componentes del sistema, la temperatura y la naturaleza del solvente.

Los cristales líquidos, además, pueden ser clasificados según el orden u orientación que presenten las moléculas o unidades que lo componen. De esta forma los cristales líquidos termotrópicos y liotrópicos pueden presentar tres tipos de fases: esméctica, colestérica y nemática. Las mesofases esmécticas se caracterizan por formar capas ordenadas paralelamente (Fig. 1.1.1a). Mediante la aplicación de calor, las moléculas se pueden mover en su capa, pero en general no presentan intercambio entre capas vecinas. La mesofase colestérica al igual que la esméctica forma capas, pero debido a la presencia de un centro quiral en las moléculas constituyentes, la orientación del eje director de una capa se va desplazando respecto a las capas vecinas, lo que produce que los vectores directores de cada capa describan una trayectoria helicoidal (Fig. 1.1.1b). Por otra parte, las estructuras formadas en las mesofase nemáticas, poseen solamente un cierto grado orientacional, y carecen del ordenamiento en capas definidas

(Khetrapal y col., 1975). La unidad estructural básica del cristal líquido puede ser una molécula, para el caso de los cristales líquidos termotrópicos, o un agregado molecular, para los cristales líquidos liotrópicos.

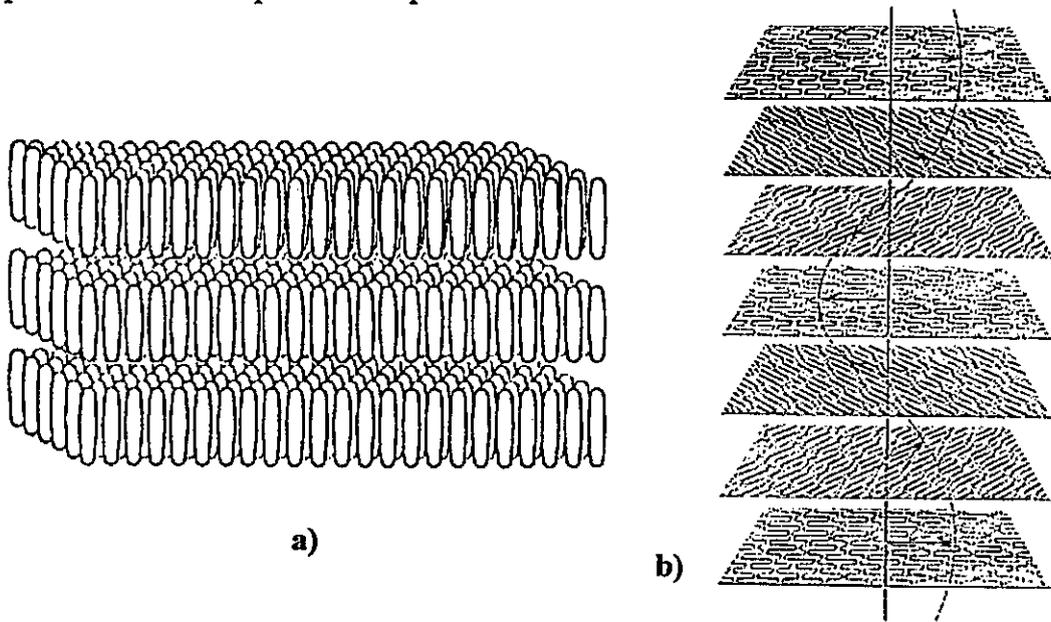


Figura 1.1.1. a. Estructura de una fase esméctica, se puede apreciar el ordenamiento en capas. **b.** Representación del orden de las fases colestéricas, la dirección del eje principal de las moléculas en cada capa se encuentra levemente desplazado respecto a las capas vecinas.

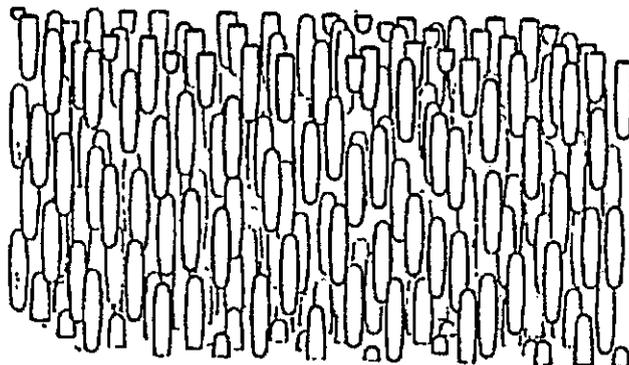


Figura 1.1.2. Representación de una fase nemática, se aprecia que los agregados están alineados, pero no poseen un orden en capas.

1.2.- Cristales Líquidos Liotrópicos

En los diagramas de fases de las mesofases liotrópicas, es posible observar una serie de estructuras generadas por el fenómeno de agregación de las moléculas, debido principalmente al efecto hidrofóbico (Tanford, 1980). Las estructuras que se forman dependen principalmente de las características y la concentración de las especies en solución. Cuando un anfifilo se disuelve en agua, las primeras estructuras en generarse, previas a las mesofases, son las micelas esféricas (Fig. 1.2.1), las cuales se forman por sobre la concentración micelar crítica (cmc) del detergente. En estas estructuras, las cabezas polares o hidrofílicas de los anfifilos se encuentran formando una superficie en contacto con el agua y los iones de la interfase, en tanto que las cadenas hidrofóbicas se encuentran hacia el interior del agregado. Estas estructuras en promedio esféricas presentan libre rotación en el medio. Debido a que esta solución microheterogénea no presenta un comportamiento líquido-cristalino, es llamada "solución micelar isotrópica" (IS).

Si se incrementa la concentración de detergente, comienzan a aparecer estructuras liotrópicas específicas con un orden estructural en las tres dimensiones del espacio, es decir, estructuras anisotrópicas relativamente viscosas. Estas soluciones altamente concentradas son las que presentan características de cristal líquido. Los agregados micelares contienen un gran número de monómeros dependiendo de las características del anfifilo, su concentración, la forma del agregado, la temperatura, y las características del solvente.

Para identificar las fases líquido-cristalinas, se han utilizado diversas técnicas

tales como, espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), difracción de neutrones y de rayos X, además de microscopia de luz polarizada. Estas técnicas han permitido establecer entre otras fases, la fase lamelar (L), hexagonal (H), esméctica, colestérica (Ch) y nemática (N). Todas estas fases presentan anisotropía.

En la fase lamelar (Fig. 1.2.2a), las moléculas de anfifilo se encuentran formando láminas o bicapas cuasi-infinitas, las cuales se encuentran separadas por agua intersticial (Khetrapal y col., 1975). El espesor de cada lámina o bicapa es aproximadamente igual a la longitud de dos moléculas de detergente, con sus cabezas polares enfrentando las moléculas de agua. La estructura lamelar esta ampliamente difundida en la naturaleza,

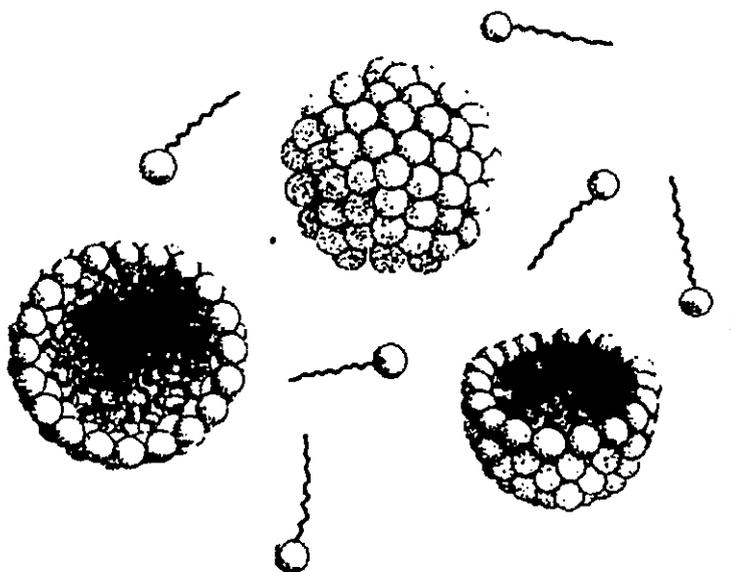


Figura 1.2.1. Representación de una solución micelar isotrópica (IS).

ya que es común encontrarla en diversas membranas celulares, tales como la membrana plasmática, la membrana nuclear y en el aparato de Golgi, así como en los cloroplastos. Dependiendo del tipo y concentración del anfifilo, también es posible formar agregados

cilíndricos, los cuales se encuentran ordenados formando empaquetamientos hexagonales (fig. 1.2.2b). Esta fase corresponde a la mesofase hexagonal, donde cada cilindro se encuentra separado del otro por agua intersticial.

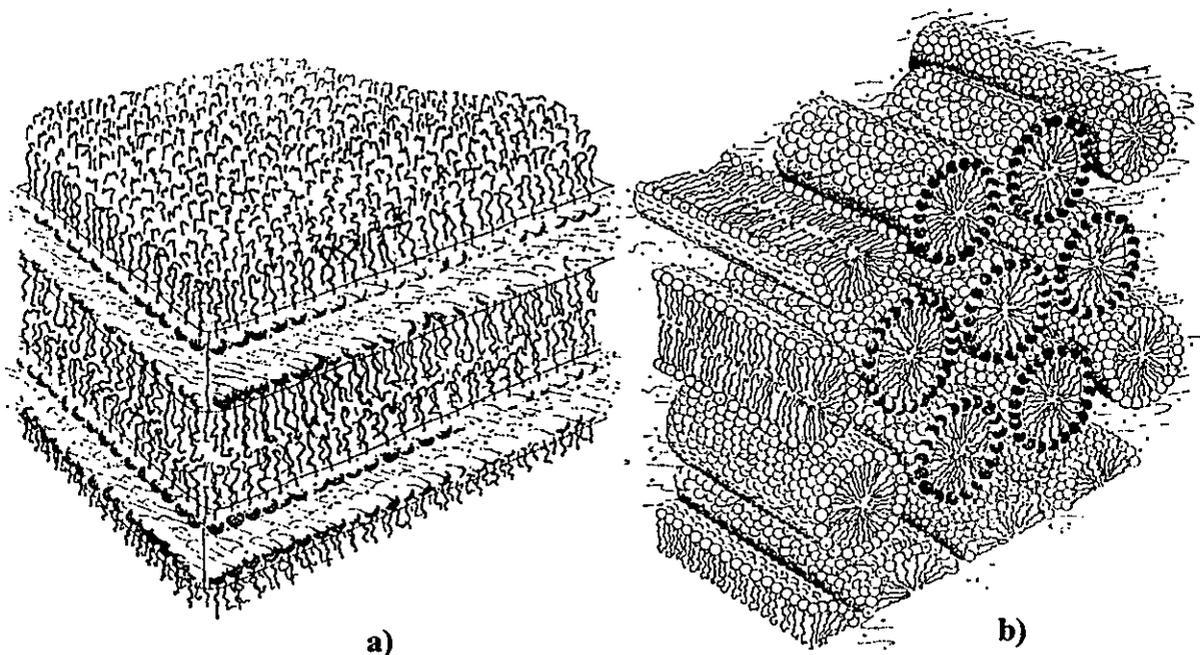


Figura 1.2.2. Representación esquemática de las fases anisotrópicas. **a.** Fase lamelar, formada por bicapas cuasi-infinitas y **b.** Fase hexagonal, formada por el empaquetamiento de micelas cilíndricas.

En todos estos agregados moleculares es posible distinguir claramente tres regiones. La primera región, consiste principalmente de cadenas alifáticas, las cuales poseen cierta movilidad. Esta región es altamente hidrofóbica y existe una baja probabilidad de encontrar moléculas de agua o iones en ella. La segunda región corresponde a la interfase, esta zona se caracteriza por tener una mayor rigidez que la región hidrofóbica y es conocida como la capa de Stern. En ella se encuentran las cabezas polares y/o cargadas de los anfífilos, además de los contraiones y las moléculas de agua, produciéndose fuertes interacciones electrostáticas entre las especies que la

componen. Es precisamente esta región la encargada de mantener el sistema en solución. La tercera región está formada por los iones solvatados y el solvente en el seno de la solución isotrópica.

1.3.- Cristales Líquidos Liotrópicos Nemáticos

Al agregar electrolitos y alcoholes alifáticos con largo de cadena similar al anfifilo, en la región del diagrama de fases en que existen las fases lamelar y hexagonal, es posible generar estructuras no esféricas de tamaño reducido. La adición de estos nuevos componentes provoca una transición desde estas fases hacia la mesofase nemática. Las nuevas estructuras conservan muchas características de la fase de la cual provienen. De esta forma, los agregados provenientes de la mesofase hexagonal, forman una fase que se conoce como cristal líquido calamítico (N_c) y sus agregados poseen simetría promedio prolato. Por otra parte, a partir de la mesofase lamelar se forma una fase conocida como cristal líquido nemático discoidal (N_d), en la cual el agregado posee, en promedio, simetría oblato. Ambas estructuras líquido-cristalinas presentan un ordenamiento del tipo nemático (Khetrapal y col., 1975), pues solo conservan orden orientacional. La figura 1.3.1 muestra ambos tipos de estructura líquido-cristalina. Una propiedad interesante de este tipo de agregados, es la capacidad de orientarse espontáneamente en presencia de un campo magnético externo. Este fenómeno ocurre debido a la anisotropía de la susceptibilidad diamagnética de los agregados, la cual se debe mayoritariamente a la interacción de los electrones de las cadenas alifáticas de los anfifilos que forman el agregado, con el campo magnético externo. Además para que se oriente, el tamaño del agregado debe ser relativamente reducido. Esta propiedad resulta

de gran utilidad para el estudio de estos sistemas y sustratos disueltos en ellos a través de la resonancia magnética nuclear (RMN), en los que el campo magnético es provisto por el espectrómetro de RMN. Desde que estas mesofases nemáticas orientadas fueron descritas por primera vez por Lawson y Flautt (Lawson y Flautt, 1967), se han realizado diversos estudios para entender su morfología (Gaemers y Bax, 2001) y comportamiento (Lee y col., 1980; Weiss-Lopez y col., 2001; Weiss-Lopez y col., 2000; Weiss-Lopez y col., 1997; Solgadi y col., 2004).

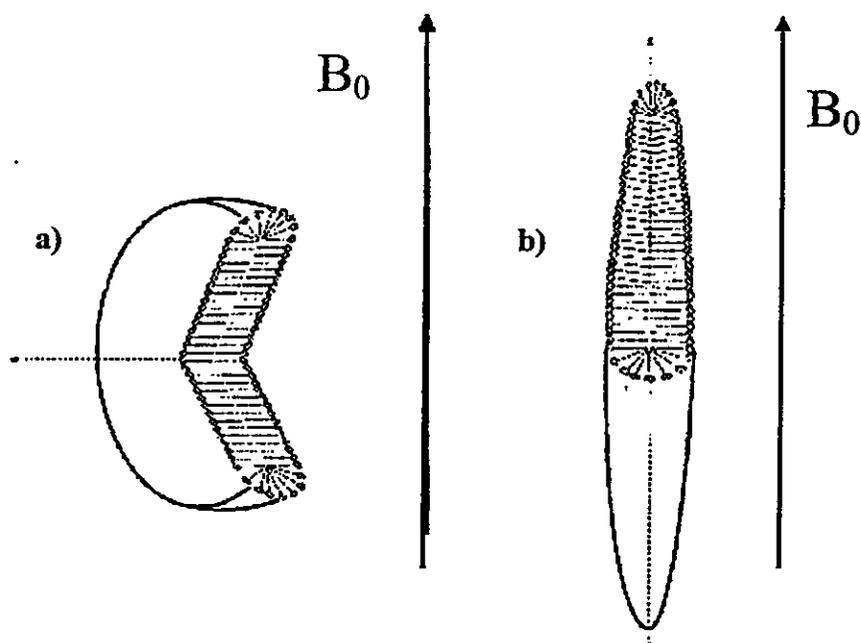


Figura 1.3.1. a. Agregado discoidal. b. Agregado calamítico. Ambos agregados se orientan en un campo magnético externo B_0 , de acuerdo a la figura.

Así, se llegó a determinar que los cristales líquidos discoidales se orientan en el campo magnético externo con el vector director del cristal (eje de simetría del oblató) perpendicular a la dirección del campo magnético externo (Fig. 1.3.1a), mientras que los cristales líquidos calamíticos lo hacen con el vector director (eje de simetría del prolato) paralelo al campo magnético (Fig. 1.3.1b) (Amaral y col., 1979).

Los cristales líquidos liotrópicos han tenido una importante aplicación en diversas y recientes investigaciones, por ejemplo, han sido utilizados en estudios para la síntesis de nanopartículas metálicas de tamaño controlado (Dellinger y Braun, 2001; Weiss y col., 2006), así como en la obtención de nanotubos de carbono orientados (Sousa y col., 2005). Además, han sido utilizados como portadores de fármacos, en estudios de liberación de droga prolongada en el tiempo (Boyd y col., 2006). Por otra parte, los agregados de los cristales líquidos liotrópicos nemáticos discoidales (Fig. 1.3.2) representan un modelo simple para muchas de las estructuras liquido-cristalinas encontradas en la naturaleza. El conocimiento de las propiedades estructurales de los agregados es de suma importancia en la determinación de las propiedades de los materiales nanoestructurados, y en su aplicabilidad como medios para orientar sustratos específicos para la determinación de interacciones intermoleculares y estructura (Tjandra y Bax, 1997).

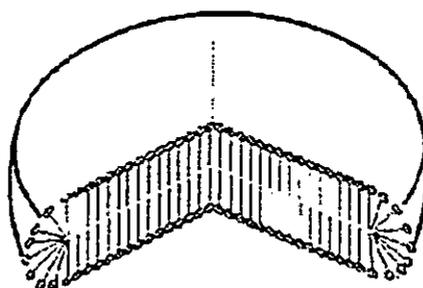


Figura 1.3.2. Estructura de la unidad básica de un cristal líquido liotrópico nemático discoidal.

En este trabajo de tesis se estudian las dependencias de las propiedades estructurales de los agregados de cristales líquidos liotrópicos nemáticos discoidales tales como el tamaño, su grado de orden y la rigidez de la interfase en función de la

composición y la naturaleza del contraión.

Para entender de mejor forma como se obtiene la información en el estudio de los cristales líquidos liotrópicos nemáticos discoidales a través de RMN, espectroscopía de fluorescencia y dinámica molecular, revisaremos algunos conceptos de cada técnica.

1.4.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Las bases físicas del fenómeno de resonancia magnética nuclear se describen en el apéndice I.

1.4.1.- Interacción Dipolar y Cuadrupolar

Los núcleos atómicos suelen ser tratados más adecuadamente como multipolos eléctricos, en vez de una distribución de cargas puntuales. Estos son descritos por:

$$\sum_i \epsilon_i r_i^n \quad (1.1)$$

donde r es la distancia a la carga ϵ_i desde el centro de gravedad eléctrico y n es el exponente que da cuenta del multipolo, por ejemplo, $n=1$ corresponde a un dipolo, $n=2$ corresponde a un cuadrupolo, $n=3$ corresponde a un octupolo, etc. Entre las interacciones nucleares más importantes están la interacción dipolar y la interacción cuadrupolar. Para entender el origen de estas interacciones debemos definir el "eje de interacción" (Fig. 1.4.1). En la interacción dipolar, el eje de interacción corresponde a la recta que une los dos dipolos magnéticos acoplados dipolarmente. Este eje forma un ángulo θ con el vector del campo magnético externo, B_0 (Fig. 1.4.1a). La interacción dipolar se observa en el espectro como un desdoblamiento de las señales de ambos

núcleos en interacción directa. Por otro lado, la interacción cuadrupolar se manifiesta entre un núcleo con momento cuadrupolar eléctrico ($I \geq 1$) y la gradiente del campo eléctrico en su vecindad. Esta gradiente define el eje de interacción, donde θ corresponde al ángulo formado entre la gradiente y vector de campo magnético externo (Fig. 1.4.1b). Para átomos con espín nuclear $I \geq 1$ que forman parte de una molécula, la gradiente de campo eléctrico es provista por los electrones que forman el enlace. Por ejemplo, para el caso de los átomos de carbono-deuterio (C-D), el eje de interacción es

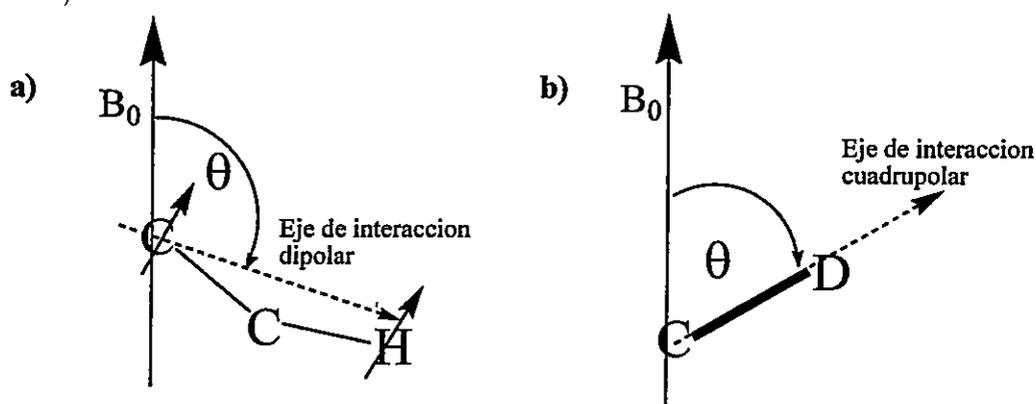


Figura 1.4.1. Representación de la interacción a. dipolar, que involucra el desplazamiento del eje de interacción entre dos núcleos dipolares ($I=1/2$) con respecto al vector B_0 y b. cuadrupolar, que involucra la dirección del gradiente de campo eléctrico con respecto a B_0 para un enlace C-D.

definido por la dirección de la gradiente, la que es provista por los electrones del enlace. En el caso de enlaces sigma C-D es prácticamente co-lineal con el eje del enlace. Si el enlace se encuentra fijo a la molécula, resulta de gran utilidad para el estudio de la orientación promedio de la molécula respecto a la dirección del campo magnético externo. La interacción cuadrupolar se manifiesta en el espectro RMN, como un

desdoblamiento ($\Delta\nu$) de la señal del núcleo observado. La magnitud de esta interacción depende de la libertad de movimiento y orientación promedio que tengan los núcleos en el medio y esta descrita por la expresión:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \frac{3}{8} \frac{e^2 Q q_{zz}}{h} \frac{(2m_I - 1)}{I(2I - 1)} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.2)$$

Para el caso en que los espines se encuentren en un medio uniaxialmente orientados, como es el caso de los cristales líquidos liotrópicos nemáticos discoidales la expresión se simplifica a

$$\Delta\nu = \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q_{zz}}{h} \frac{(2m_I - 1)}{I(2I - 1)} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.3)$$

donde el término $e^2 Q q_{zz} / h$ corresponde a la constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear, con el momento cuadrupolar (eQ) dado por e , la carga del protón y Q el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo; eq_{zz} corresponde a la gradiente de campo eléctrico, $q_{zz} = d^2 V / dz^2$ con V el potencial eléctrico. El término $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ representa el promedio sobre todas las orientaciones posibles del eje de interacción con respecto al campo magnético externo. En soluciones isotrópicas de baja viscosidad, el ángulo θ puede tomar todos los valores posibles con igual probabilidad, de modo que el valor promedio de $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ es igual a cero.

$$\begin{aligned} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle &= \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{1}{2} [\cos^3 \theta]_0^\pi + \frac{1}{2} [\cos \theta]_0^\pi = 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Por lo tanto estas interacciones no aparecen en el espectro de este tipo de soluciones. (Diehl y col., 1969). Desde el punto de vista del análisis estructural, esto resulta ser de

gran ventaja, ya que de no ser así se perdería toda la estructura hiperfina del espectro, y con esto toda la información estructural de las moléculas estudiadas. En el caso de que una molécula esté disuelta en una solución anisotrópica, ésta no podrá moverse con igual probabilidad en todas las direcciones del espacio y el valor promedio $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ sobre todas las orientaciones posibles será distinto de cero. De esta forma, los desdoblamientos dipolares y cuadrupolares, darán una medida de la orientación promedio y del grado de libertad del movimiento de la molécula.

La energía de cada uno de los diferentes estados de espín, para núcleos con $I \geq 1$ en presencia de un campo magnético esta dada por la siguiente expresión

$$E_T = \gamma B_0 \hbar m_I + h\nu_q (3 \cos^2 \theta - 1) (m_I^2 - \frac{1}{3} I(I+1)) (8\pi)^{-1} \quad (1.5)$$

El primer término en la ecuación corresponde a la energía de interacción Zeeman y el segundo término corresponde a la energía de interacción cuadrupolar.

Como vimos, en soluciones isotrópicas las interacciones dipolar y cuadrupolar promedian cero, lo que tiene como consecuencia que la diferencia de energía entre los diferentes estados de espín de un núcleo con $I \geq 1$ sea la misma, es decir, ambas transiciones tienen la misma energía. Esto produce que en el espectro se observe una única señal. En soluciones anisotrópicas las diferencias de energía entre los estados de espín no son iguales, lo que produce un desdoblamiento de la señal observada debido a las diferencias en las energías de transición entre los distintos estados (fig 1.4.2). Las expresiones de la energía para el caso particular $I=1$ son las siguientes:

$$E_T^{(m_I = \pm 1)} = \pm \gamma \hbar B_0 + \frac{1}{3} k \quad (1.6)$$

$$E_T^{(m_I=0)} = \frac{2}{3}k \quad (1.7)$$

Donde $k = h \nu_q (3\cos^2\theta - 1) (8\pi)^{-1}$. ν_q es la gradiente del campo eléctrico en la posición del núcleo estudiado. El desdoblamiento recibe el nombre de desdoblamiento cuadrupolar y su magnitud es función del grado de alineación del eje de interacción cuadrupolar y el vector de campo magnético. Es decir, la disminución de la movilidad de la especie estudiada incrementara el valor del desdoblamiento cuadrupolar. Este fenómeno es utilizado para el estudio de la dinámica re-orientacional, la movilidad de los agregados líquido-cristalinos y su interfase. Para ello se han utilizado como sondas, las moléculas deuteradas ($I=1$), tales como 1,1-dideuterodecanol y HDO, además de ^{81}Br , ^{35}Cl , (ambos núcleos con $I=3/2$). Todos asociados a la interfase del agregado líquido-cristalino.

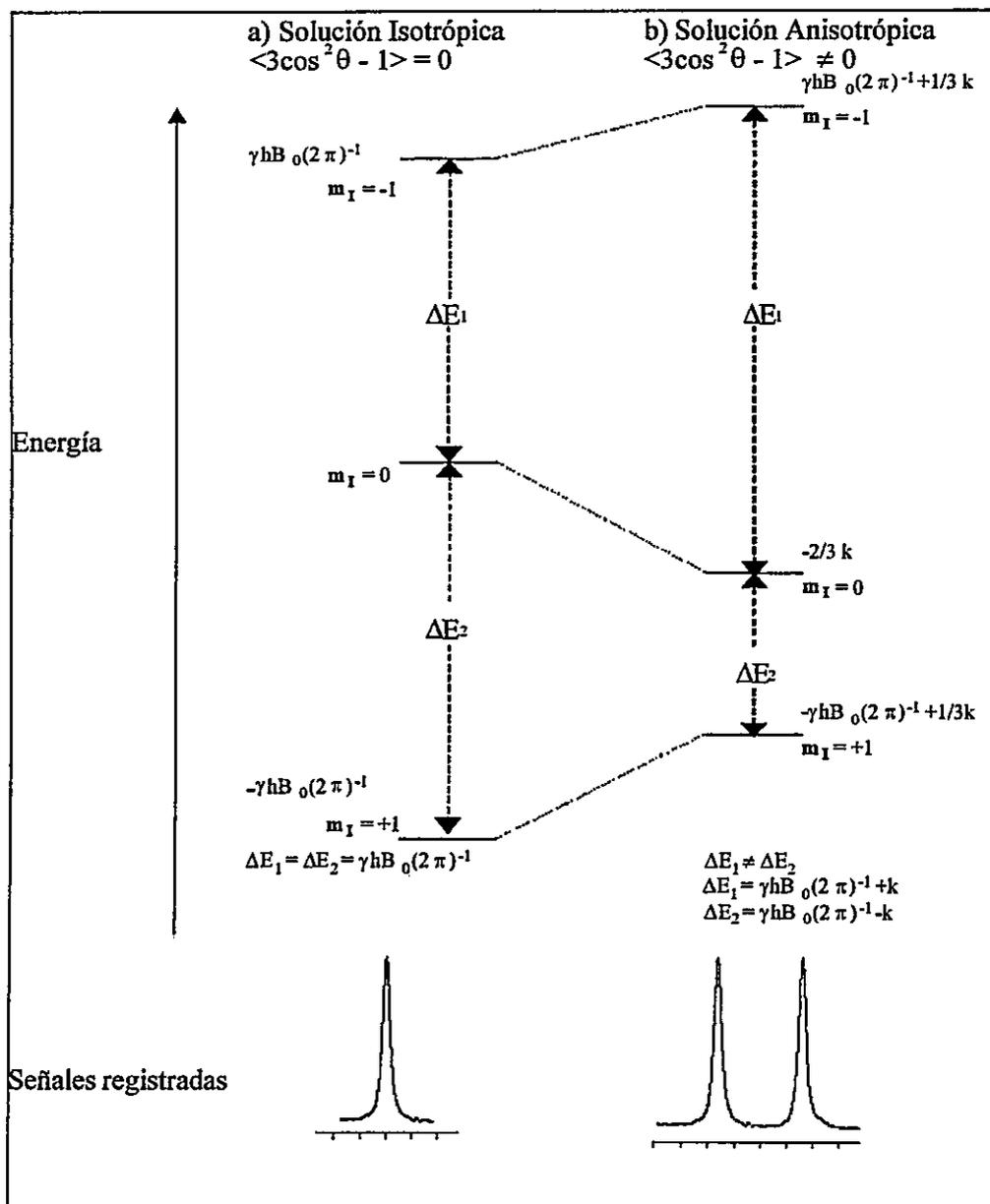


Figura 1.4.2. a. La diferencia entre niveles de energía para un núcleo de deuterio ($I=1$) en un medio isotrópico en presencia de un campo magnético externo B_0 . **b.** En una solución anisotrópica la energía de los niveles $m_I = -1, 0, +1$, varía haciendo diferente ΔE_1 de ΔE_2 .

1.5.- Espectroscopia de Fluorescencia

La fluorescencia es causada por la transición radiativa entre dos estados de la misma multiplicidad de espín electrónico, en particular, entre dos estados singlete (S). Ocurre con una constante de velocidad que se encuentra en el rango $k = 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Un fluoróforo o sonda fluorescente, posee dos características importantes que lo definen como tal: el rendimiento cuántico y el tiempo de vida fluorescente. El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_F) es definido como la velocidad de emisión desde S_1 respecto de la velocidad de despoblamiento de este estado excitado (véase apéndice II). El rendimiento cuántico está dado por la expresión:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{NR}} \quad (1.8)$$

donde k_F es la constante de velocidad para el proceso fluorescente y k_{NR} es la constante de velocidad que representa a todos los procesos no radiativos que despueblan el estado excitado. Los procesos no radiativos (véase apéndice II) son procesos de liberación de energía electrónica que no involucran la emisión de fotones. El rendimiento cuántico de un fluoróforo puede ser cercano a 1 si se cumple $k_F \gg k_{NR}$.

Por otra parte, si consideramos que $n(t)$ es igual al número de fluoróforos excitados en función del tiempo t , entonces el decaimiento de este número en función del tiempo está dado por la expresión:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(k_F + k_{NR})n(t) \quad (1.9)$$

que corresponde a una cinética de primer orden. Al integrar esta expresión se obtiene

$$n(t) = n_0 e^{-(k_0 t)} = n_0 e^{-(t/\tau)} \quad (1.10)$$

donde n_0 y $n(t)$ son el número de fluoróforos excitados existentes inmediatamente después de la excitación y al tiempo t , respectivamente. k_0 corresponde a la constante de decaimiento del número de fluoróforos en función del tiempo y τ es conocido como el tiempo de vida, y se define como el tiempo que le toma al número de fluoróforos excitados en decaer al valor $1/e$ o al 36,8% de la población original, por lo tanto, τ puede ser expresada como el inverso de la sumatoria de las constantes de velocidad de todos los procesos que desactivan el estado excitado. Sin embargo, como la intensidad de fluorescencia (I) es proporcional al número de fluoróforos, la ecuación puede ser reescrita como

$$I(t) = I_0 e^{-(t/\tau)} \quad (1.11)$$

donde I_0 e $I(t)$ corresponde a la intensidad a tiempo cero después de la excitación y la intensidad de fluorescencia al tiempo t , respectivamente.

Las diferencias en el tiempo de relajación entre los sistemas excitados electrónica y magnéticamente, se puede entender en términos de los coeficientes de emisión espontánea de Einstein (A_{ul}). El coeficiente de emisión espontánea de Einstein, es dado por la expresión (Hilborn, 1982):

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \langle \Psi_u | U | \Psi_l \rangle^2 \quad (1.12)$$

y su magnitud depende del cubo de la frecuencia. El tiempo de vida promedio de una sustancia fluorescente es del orden de los nanosegundos, lo que indica una importante contribución de la emisión espontánea en la relajación de los fluoróforos. En contraste, las frecuencias involucradas en la espectroscopía RMN, son del orden de las radiofrecuencias e implican un coeficiente de emisión espontánea de Einstein despreciable

frente a la emisión inducida en el fenómeno de resonancia magnética. Esto produce que el tiempo de relajación de los núcleos en RMN sea del orden de los milisegundos.

1.5.1.- Apagamiento de la Fluorescencia

El decrecimiento del tiempo de vida de fluorescencia o alternativamente la disminución en la intensidad de la fluorescencia de una sustancia, puede ser producido por la adición de una molécula que interactúa con el fluoróforo a través de procesos tales como reacción química, transferencia de energía, transferencia de carga, efecto de átomo pesado, etc. Estos procesos son denominados apagamientos de la fluorescencia, los que pueden ser estáticos o dinámicos.

El apagamiento estático puede ser producido por la transferencia de energía desde un donador (fluoróforo excitado) a una molécula aceptor ubicada en su entorno. La transferencia de energía no involucra la emisión de luz por parte del donador y ocurre a una distancia mayor que las distancias de colisión intermolecular. La velocidad de la transferencia de energía depende principalmente de tres factores, (a) la magnitud del solapamiento del espectro de emisión del fluoróforo excitado con el espectro de absorción del aceptor, (b) la orientación relativa del dipolo de transición de la molécula donador y la molécula aceptor, y (c) la distancia entre ambas moléculas. La velocidad de la transferencia de energía (k_T) desde un donador a un aceptor específico a una distancia fija, es descrita por la ecuación (Lakowicz, 1999):

$$k_T = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1.13)$$

donde τ_d es el tiempo de vida del donador en ausencia del aceptor, r es la distancia entre el

donor y el aceptor , y R_0 es la distancia característica llamada distancia de Förster y corresponde a la distancia a la cual el 50% de las moléculas donoras se desactiva por transferencia de energía.

Cuando el apagamiento estático es producido por la formación de un complejo en el estado fundamental, que no emite desde el estado excitado. La relación entre la intensidad de fluorescencia y la concentración de apagador, se deriva de la constante de equilibrio de formación del complejo:

$$K_s = \frac{[F-Q]}{[F][Q]} \quad (1.14)$$

donde $[F-Q]$ es la concentración de complejo y $[F]$ la concentración de fluoróforo no acomplejado. Como el complejo no emite desde el estado excitado, la fluorescencia sólo provendrá de fluoróforos no acomplejados. La expresión que relaciona la razón entre las intensidades de fluorescencia en ausencia y presencia de apagador y la concentración de apagador $[Q]$, es conocida como la ecuación de Stern-Volmer y es dada por la expresión:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s [Q] \quad (1.15)$$

donde F_0 y F corresponden a las intensidades de fluorescencia en ausencia y en presencia de apagador, respectivamente y K_s es la constante de asociación fluoróforo-apagador.

Por otra parte, el apagamiento ocurrido por la colisión entre el fluoróforo y un apagador, es llamado apagamiento colisional o dinámico (Lakowicz, 1999). En aquellos casos, en que el proceso de apagamiento es tan eficiente que ocurre en cada encuentro colisional, la velocidad del proceso queda determinada por la velocidad de difusión, y se

dice que el proceso es controlado por difusión.

El apagamiento dinámico o colisional se produce cuando un fluoróforo excitado es desactivado por contacto con alguna molécula en la solución. El apagamiento dinámico de la fluorescencia es descrito por la siguiente expresión:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = \frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1.16)$$

donde I_0 y I corresponden a la intensidad de fluorescencia en ausencia y en presencia de apagador; respectivamente; τ_0 es el tiempo de vida de la sustancia fluorescente en ausencia de apagador y τ es el tiempo de vida de la sustancia fluorescente en presencia de este; k_q es la constante de apagamiento bimolecular y $[Q]$ la concentración del apagador; K_{SV} corresponde a la constante de Stern-Volmer. Aunque las ecuaciones de Stern-Volmer 1.14 y 1.15 son matemáticamente idénticas, su similitud es solo aparente debido a que tienen su origen en procesos de apagamiento totalmente diferentes. De las gráficas de Stern-Volmer, F_0/F vs. $[Q]$, se espera un comportamiento lineal para ambos tipos de apagamiento. El apagamiento estático puede ser diferenciado del apagamiento dinámico por medio del comportamiento de ambos fenómenos frente a la temperatura, viscosidad y tiempos de vida fluorescente. El incremento en la temperatura generalmente disminuye la constante de asociación entre el apagador y el fluoróforo, lo que provoca un decrecimiento en el apagamiento estático, y por ende una disminución en la pendiente de la gráfica de Stern-Volmer, además, como la fluorescencia proviene de fluoróforos no acomplejados la razón τ_0/τ en este tipo de apagamiento será un valor constante igual a 1. Por otra parte, el aumento de la temperatura incrementa el coeficiente de difusión lo que provoca un aumento en el apagamiento colisional,

produciendo un incremento en la pendiente de la gráfica de Stern-Volmer, τ_0/τ vs. $[Q]$. Ocasionalmente, es posible que se presenten ambos tipos de apagamientos simultáneamente, lo que provoca que en las gráficas de Stern-Volmer se aprecie una desviación del comportamiento lineal.

En sistemas microheterogéneos, es muy importante conocer el tamaño de las estructuras formadas. En general éste está determinado por el número de agregación, el cual se define como el número promedio de moléculas de anfifilo que forma parte de un agregado. Entre los métodos utilizados para la determinación de este parámetro destaca un método fotofísico basado en el apagamiento de fluorescencia de un fluoróforo mediante una molécula desactivadora. Debido a que no hay descripciones sobre la determinación de número de agregación en cristales líquidos liotrópicos discoidales y considerando las similitudes estructurales entre estos agregados de cristal líquido y las micelas (Warr y col., 1986), se utilizaron las metodologías y derivaciones correspondientes a mediciones del número de agregación de micelas esféricas.

El modelo de apagamiento estático en micelas, SSQF, requiere que se satisfagan algunas condiciones tales como: a) el fluoróforo y el apagador Q deben residir exclusivamente en el agregado discoidal, b) la concentración de apagador debe ser menor que la concentración de agregados $[M]$ en la solución micelar (Almgren y col., 1986), estas condiciones se imponen para evitar posibles errores por efectos de migración intermicelar del fluoróforo o el apagador durante el experimento.

Si una cierta cantidad de fluoróforo se adiciona a una solución microheterogénea, en una cantidad tal que su concentración sea mucho menor que la concentración de

agregados, entonces se tendrá a lo más una molécula fluorescente por agregado. Si a este sistema se le agrega una concentración conocida de moléculas apagadoras [Q], éstas se distribuirán de manera que los agregados contengan cero, uno, dos o más moléculas de apagador. La distribución de las moléculas apagadoras es descrita por la función de distribución de Poisson (Turro y Yekta, 1978).

$$P_n = \left(\frac{\bar{n}^n}{n!} \right) e^{-\bar{n}} \quad \text{con} \quad \bar{n} = \frac{[Q]}{[M]} \quad (1.17)$$

Donde P_n es la probabilidad de encontrar n moléculas desactivadoras asociadas al agregado y \bar{n} corresponde al promedio de moléculas apagadoras en el agregado. La emisión de luz proviene solo de los fluoróforos asociados a las micelas que no contienen moléculas apagadoras, y por lo tanto la razón entre las intensidades de la fluorescencia en presencia y en ausencia de apagador, se relaciona con la probabilidad de encontrar agregados que contengan solo un fluoróforo y ninguna molécula desactivadora. La probabilidad en este caso esta dada por la expresión:

$$P_0 = \frac{I}{I_0} = e^{-\bar{n}} \quad (1.18)$$

reordenando, la disminución de la intensidad de fluorescencia en función de la concentración de apagador viene dado por la siguiente expresión

$$\frac{I_0}{I} = e^{\frac{[Q]}{[M]}} \quad (1.19)$$

donde $[M]$ representa la concentración de agregados, la que depende con la concentración macroscópica de anfifilo $[S]$. Luego, $[M]$ se puede relacionar con el número de agregación, N_S , a través de la expresión:

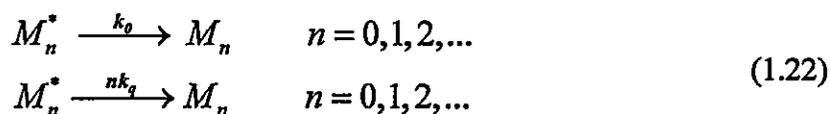
$$[M] = \frac{([S] - [\text{monómero libre}])}{N_s} \quad (1.20)$$

En el caso de las micelas, la concentración de monómero libre, en equilibrio con el agregado micelar, es igual a la concentración micelar crítica, cmc. El reemplazo de la ecuación (15) en la ecuación (14), nos entrega la expresión

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q] N_s}{[S] - \text{cmc}} \quad (1.21)$$

El número de agregación puede ser determinado de la pendiente del ajuste lineal de $\ln(I_0/I)$ vs. $[Q]$ con la concentración de anfifilos constante.

Por otro lado, el decaimiento de la intensidad de fluorescencia en las mediciones resueltas en el tiempo (TRFQ) para el par fluoróforo-apagador asociado al agregado (modelo fluoróforo inmóvil-apagador inmóvil) puede ser representado por los siguientes equilibrios:



donde, M_n^* corresponde a un agregado con un fluoróforo excitado en su interior y n es la cantidad de moléculas apagadoras asociados a él. La constante k_0 corresponde a la constante de decaimiento de la intensidad de fluorescencia en ausencia de apagador y k_q corresponde a la constante de apagamiento colisional bimolecular, la que es amplificada por n moléculas apagadoras en el interior del agregado. En ausencia de apagador, la intensidad de fluorescencia en función del tiempo es ajustada a un decaimiento monoexponencial con una constante de velocidad $k_0 = 1/\tau_0$, donde τ_0 es el tiempo de vida de la sonda fluorescente asociada al interior de la micela. La presencia de apagador

afecta la curva de decaimiento en función del tiempo. Si la distribución de apagadores sigue la distribución de Poisson (ec. 1.16), las curvas de decaimiento de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo, en presencia de apagador obedece la ecuación (Tachiya, 1982; Boens y Van der Auweraer, 2005):

$$I(t) = I(0) \exp(-k_0 t) - B(1 - \exp(-k_q t)) \quad (1.23)$$

Donde $I(0)$ y $I(t)$ son las intensidades a tiempo cero y al tiempo t después de la excitación; $B = [Q]/[M]$ es el número de ocupación que corresponde al número promedio de moléculas apagadoras dentro de la micela; k_0 y k_q son las constantes de decaimiento de fluorescencia en ausencia y en presencia de apagador. Así, el número de agregación (N_D) puede determinarse de la ecuación

$$N_D = \frac{B [S] - cmc}{[Q]} \quad (1.24)$$

Donde $[S]$ es la concentración total de surfactante, cmc es la concentración micelar crítica y $[Q]$ es la concentración de apagador.

La tercera técnica empleada en esta tesis es la Dinámica Molecular.

1.6.- Simulaciones de Dinámica Molecular (MD)

La dinámica molecular fue introducida (Alder y Wainwright, 1957; Alder y Wainwright, 1959) a fines de la década de los 50's para estudiar las interacciones de esferas duras. Luego, se llevó a cabo la primera simulación utilizando un potencial con parámetros físicos para argón líquido (Rahman, 1964). En 1974, se realizó la primera simulación de dinámica molecular de un sistema de agua líquida (Stillinger y Rahman, 1974). Desde entonces, se han implementado una serie de metodologías matemáticas,

además de una gran cantidad de parámetros y campos de fuerza utilizados en las simulaciones, los que, conjuntamente con el aumento de la capacidad de procesamiento computacional, han permitido estudiar sistemas altamente complejos, tal es el caso de estudios de estructura de proteínas solvatadas y su interacción con bicapas lipídicas (Lynch y Reggio, 2006; Johansson y Lindahl, 2006), así como también, estudios de sistemas líquido-cristalinos (Ahumada y col., 2005; Montecinos y col., 2004).

El método de Dinámica Molecular resuelve la ecuación de movimiento de Newton para un sistema de N átomos interactuantes:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (1.25)$$

donde la fuerza, F , puede ser expresada como el negativo de la derivada de la función potencial $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ con respecto a la posición,

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (1.26)$$

A partir de las posiciones iniciales de las partículas en el sistema, se calculan las fuerzas iniciales, ambas ecuaciones son resueltas simultáneamente, integrando la segunda ley de Newton dos veces para pequeños intervalos de tiempo, y aplicando la función potencial (véase Apéndice III) para obtener un desplazamiento. Este desplazamiento genera nuevas posiciones para las partículas, a las que nuevamente se aplica el potencial, iterando el ciclo. La iteración genera la llamada trayectoria de cada partícula del sistema. Esta trayectoria contiene toda la información acerca de las propiedades del sistema y describe su evolución en el tiempo. Sin embargo, uno desea obtener propiedades macroscópicas a partir de simulaciones microscópicas de un sistema, por ejemplo,

calcular la energía de interacción entre dos anfillos cargados o bien la distancia de interacción con un contraión. La conexión entre las simulaciones microscópicas y las propiedades macroscópicas es realizada por la mecánica estadística (McQuarrie, 2000), la que provee de expresiones matemáticas que relacionan una propiedad macroscópica con la distribución y el movimiento de átomos y moléculas en un sistema de N partículas. El estado termodinámico de un sistema, es definido por diversos parámetros, por ejemplo, el número de partículas, N , la presión, P , y la temperatura, T .

El estado microscópico de un sistema es definido por la posición q y momento p de todas las partículas que lo componen, las que pueden considerarse como coordenadas en un espacio multidimensional llamado espacio de fases. Para un sistema de N partículas, el espacio de fases tendrá $6N$ dimensiones. El estado del sistema microscópico es descrito por un único punto en el espacio de fases. Un colectivo es una colección de puntos en el espacio de fases que satisface las condiciones de un estado termodinámico particular, es decir, es una colección de todos los posibles sistemas que tienen diferentes estados microscópicos pero un idéntico estado termodinámico.

El colectivo mecano-estadístico utilizado en todas las simulaciones de esta tesis corresponde al Colectivo Isotérmico-Isobárico (colectivo NPT), el que se caracteriza por mantener constante el número de partículas, N , la presión, P , y la temperatura, T .

Debido a que la dinámica molecular genera una secuencia de estados microscópicos en función del tiempo y que los observables experimentales corresponden al promedio de los estados del colectivo, hemos utilizado la hipótesis ergódica. Esta hipótesis establece la equivalencia entre el promedio temporal de la propiedad A y el promedio termodinámico del colectivo.

$$\langle A \rangle_{colectivo} = \langle A \rangle_{tiempo} \quad (1.27)$$

Por cuanto es posible, calcular una serie de propiedades estadísticas tales como, funciones de distribución radial, orientación y distribución de especies en el agregado, etc. El intervalo de tiempo utilizado en la integración de la ecuación de movimiento de Newton y que resulta estable es del orden de 10^{-15} s (1 o 2 fs).

1.7.- Planteamiento General del Problema

Los cristales líquidos liotrópicos han tenido una importante aplicación en diversas y recientes investigaciones. Ellos han sido utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas de tamaño controlado (Dellinger y Braun, 2001; Weiss y col., 2006); estas nanopartículas han sido aplicadas en el desarrollo tanto de celdas fotovoltaicas (Kim y col., 2007) como en la amplificación de señales fluorescentes e infrarrojas de analitos a nivel de trazas (Zhang y col., 2007; Domke y col., 2007). Por otra parte, se han realizado estudios de síntesis de nanotubos de CuS utilizando sistemas líquido-cristalinos liótropos (Zhu y col., 2007), así como el estudio de nanotubos de carbono disueltos en cristales líquidos liótropos nemáticos proporcionando un medio orientado para el estudio de propiedades eléctricas, lubricantes, etc. (Lagerwall y col., 2007; Sousa y col., 2005). Adicionalmente, han sido utilizados como portadores de fármacos, en estudios de liberación de droga prolongada en el tiempo y en estudios conformacionales de proteínas (Boyd y col., 2006; Gaemers y Bax, 2001). Dentro de las diversas metodologías, la utilización de los cristales líquidos ha logrado subsanar uno de los mayores problemas experimentados en los procesos de obtención de las superficies

metálicas caracterizados por la baja reproducibilidad de tamaños de las nanopartículas. Muchas de las propiedades estudiadas en los trabajos encontrados en la literatura, presentan una clara dependencia con respecto a las propiedades estructurales de los agregados. Por esta razón, en este trabajo de tesis se propone estudiar las dependencias de las propiedades estructurales de los agregados de cristales líquidos liotrópicos nemáticos discoidales tales como el tamaño, su grado de orden y la rigidez de la interfase en función de la composición y la naturaleza del contraíón, a través de las técnicas descritas anteriormente.

El conocimiento del efecto de la concentración de cada uno de los constituyentes de cristal líquido sobre el tamaño de los agregados, el grado de rigidez de su interfase y su grado de orden nos permitirá conocer las variables que afectan la estructura de los agregados de cristal líquido liotrópico nemático discoidal para la potencial modulación del tamaño de nanotubos y de nanopartículas metálicas. Por otra parte, los agregados de estas mesofases (Fig. 1.3.2) representan un modelo simple para muchas de las estructuras líquido-cristalinas encontradas en la naturaleza. El conocimiento de la rigidez de la interfase y su grado de orden permitiría escoger el sistema líquido-cristalino adecuado para su utilización como solvente orientado en el estudio conformacional de macromoléculas y moléculas con interés farmacológico (Tjandra y Bax, 1997).

En este trabajo se estudian dos sistemas líquido-cristalinos preparados a partir de la mezcla de cloruro de tetradeciltrimetilamonio (TTAC) /NaCl/DeOH (15% v/v 1,1-dideuterodecanol)/ H₂O (0,1% v/v D₂O) y bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) /NaBr/DeOH (15% v/v DeOH-d₂)/ H₂O (0,1% v/v D₂O). Estos cristales líquidos liotrópicos corresponden al tipo nemático en los cuales la unidad básica del cristal es un

agregado con estructura discoidal (Amaral y col., 1979; de Melo y col., 2003).

1.8.- Hipotesis

Las propiedades fisico-químicas de los agregados de cristales líquidos liotrópicos nemáticos discoidales, tales como el tamaño, la rigidez de la interfase y su grado de orden son una función de la composición de la mezcla que conforma el cristal líquido.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de surfactantes

2.1.1. Síntesis de TTAX

Comenzamos por sintetizar las moléculas constituyentes de las mesofases. Los anfifilos, haluro de tetradecil trimetilamonio (TTAX), con $X = Cl^-$ y I^- , fueron preparados a través del método del xantato (Sepulveda y col., 1987), a partir de bromuro tetradeciltrimetilamonio (TTAB) obtenido de Aldrich. Para obtener etóxido de sodio, se depositaron 300 mL de etanol en un balón de 1000 mL, al cual se agregó la cantidad de 80,5 g de sodio metálico (3,5 moles), la mezcla se enfrió en un baño de agua, hielo y sal, manteniéndose a una temperatura no superior a $2^\circ C$ y con agitación constante. A esta solución se agregaron por goteo 200 mL de CS_2 . De la reacción se obtuvieron 466,3 g de etilxantato de sodio ($EtXa^-Na^+$) lo que representa un rendimiento del 97,5%. La sal es purificada mediante tres recristalizaciones a una temperatura máxima de $35^\circ C$ en una mezcla acetona-éter etílico, y posteriormente secada al vacío. El producto presentó el aspecto de un sólido amorfo de color amarillo intenso. La preparación de la sal poco soluble de etilxantato de tetradeciltrimetilamonio TTA^+-EtXa^- , ($K_{ps} = 1.9 \times 10^{-8}$), fue llevada a cabo mezclando 500 mL de una solución acuosa 2,78M de $EtXa^-Na^+$ (1,39 moles) a $2^\circ C$ y 1500 mL de una solución acuosa 0,88M de TTAB (1,32 moles), a una temperatura de $2^\circ C$. El producto fue filtrado a $2^\circ C$, obteniéndose 477,3g de TTA^+-EtXa^-

en forma de un sólido amarillo, con un 95,9% de rendimiento. El sólido fue disuelto en agua a 30 °C y llevado a 0°C, para precipitarlo nuevamente. El producto fue lavado repetidas veces con abundante agua a 2°C para arrastrar los iones Br⁻. Para la preparación de TTAC, se disolvieron 356 g de TTA⁺-EtXa⁻ en etanol y se agregó una solución acuosa concentrada de HCl, equivalente a un 5% de exceso en moles de HCl, provocando la hidrólisis ácida del EtXa⁻. Para la obtención de TTAI se utilizó el mismo procedimiento experimental reemplazando HCl por HI. Se obtuvieron 248 g de TTAC y 155 g de TTAI con un rendimiento de 97% y 96%, respectivamente. Luego de transcurrida la reacción, la solución fue evaporada al vacío para eliminar el solvente. Todos los anfifilos utilizados fueron recristalizados 3 veces desde una mezcla de acetato de etilo y etanol. La pureza de estos anfifilos fue corroborada por espectroscopía IR y mediciones de la cmc a través de la determinación de conductividad. Los valores obtenidos de cmc para TTAC, TTAB, fueron 6 mM y 3,5 mM, respectivamente. El anfifilo TTAI presentó muy baja solubilidad en agua, por lo que fue descartado para la preparación de las mesofases.

2.1.2. Síntesis de 1,1-dideuterodecanol

Una mezcla de 65 mL (0,337 moles) de ácido decanoico, 22 mL de etanol absoluto y 5 mL de ácido sulfúrico 98% m/v fueron calentados a temperatura de reflujo durante 2 horas. El crudo fue destilado, identificando la fracción de decanoato de etilo a 242°C. Se obtuvieron 53,6 g del ester (79,6%). El decanoato de etilo fue puesto en un embudo de decantación y fue lavado tres veces con 10 mL de una solución 5% m/v de

NaHCO₃, y luego dos veces con 10 mL de agua destilada, posteriormente fue secado con Na₂SO₄ anhidro. Para la obtención de 1,1-dideuterodecanol (decanol deuterado en el carbono alfa al grupo hidroxilo), 60 mL (0,258 moles) de decanoato de etilo fueron agregados gota a gota a una suspensión agitada de 41,75 g (0,995 moles) de LiAlD₄ en THF anhidro, bajo atmósfera de N₂. La mezcla fue mantenida en un baño agua-hielo-sal durante la adición del ester. El sistema se mantuvo con agitación durante 48 horas. La reacción fue terminada por adición, con agitación, de 15 mL de una mezcla 50% v/v etanol/agua. El 1,1-dideuterodecanol fue purificado por destilación recogiendo la fracción a 230°C. Se obtuvieron 37,4 g de 1,1-dideuterodecanol (91,7%). La pureza del producto fue determinada por espectroscopía de ¹H-RMN e IR.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 0,9 (t, 3H, CH₃), 1,2/1,4 (s, 16H, -CH₂-), 1,55 (t, 2H, β -CH₂-), 2,17 (s, 1H, OH), 3,48 (t, 2H, α CD₂).

IR (cm⁻¹), 3200-3550 (estiramiento O-H); 2853-2968 (estiramiento C-H); 1480 (flexión C-H, metileno); 1350 (flexión C-H, metilo); 1050 (flexión C-H metileno).

Para el estudio, a través de RMN, de las propiedades de las mesofases en función de la concentración, se preparó una solución 15% v/v de 1,1-dideuterodecanol en DeOH. Todas las muestras fueron disueltas en H₂O (0,1% v/v D₂O). Las texturas de las soluciones fueron obtenidas a través de microscopía de luz polarizada utilizando un microscopio MOTIC B3, con dos polarizadores cruzados.

2.2.- Preparación de las Mesofases

Las soluciones de mesofase fueron preparadas por simple pesada de sus componentes, seguido de mezclas y centrifugaciones sucesivas de estos hasta obtener un

crystal líquido de apariencia uniforme, la que fue analizada a través de polarizadores de luz orientados con un desplazamiento de 90° entre sí. Las soluciones de crystal líquido de TTAC tienen la siguiente composición general: TTAC/NaCl/DeOH (15% v/v DeOH-d₂)/ H₂O (0,1% v/v D₂O) = 0,610-0,638/0,931-1,034/0,231-0,252/27,78, en mmoles de cada componente. Por otro lado, las soluciones de crystal líquido de TTAB tienen la siguiente composición general: TTAB/ NaBr/DeOH(15% v/v DeOH-d₂)/ H₂O (0,1% v/v D₂O) = 0,610-0,638/0,931-1,034/0,220-0,241/27,78, en mmoles de cada componente. Las mesofases fueron preparadas independientemente para los estudios a través de RMN y espectroscopía de fluorescencia. Las micrografías fueron tomadas a las muestras preparadas para fluorescencia.

La figura 2.1.1 muestra las regiones del diagrama de fases estudiado para ambas mesofases. Las cantidades empleadas en la preparación de las mesofases de TTAC y TTAB son presentadas en la tabla 3.2 y en la tabla 3.3, respectivamente.

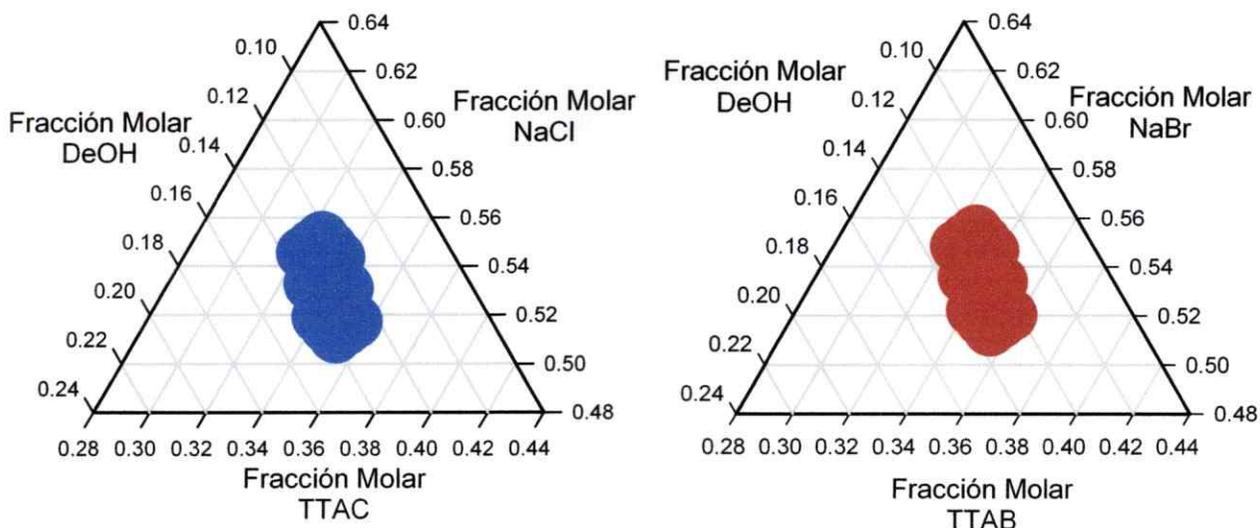


Figura 2.1.1. Regiones exploradas para la mesofase de TTAC (izquierda) y TTAB (derecha) en diagramas de fase de tres componentes. El agua se mantuvo constante en todas las muestras. El punto amarillo representa la muestra 14.

2.2.1.- Resonancia Magnética Nuclear.

Se prepararon 27 muestras para la mesofase de TTAC y 27 muestras para la mesofase de TTAB, 18 de las cuales corresponden a soluciones equimolares.

Las soluciones fueron depositadas en tubos de RMN de 5 mm y se dejaron estabilizar por 72 h a 25°C. Todos los espectros fueron obtenidos a 25°C en un espectrómetro Bruker Avance 400 utilizando una sonda inversa de banda ancha sintonizada a la frecuencia adecuada, los parámetros de adquisición de los espectros son presentados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros experimentales de adquisición de espectros RMN para diferentes núcleos.

Núcleo	Frecuencia	Pulso 90°	Ventana
² H	64,1 MHz	19 μs	25 kHz
³⁵ Cl	71,7 MHz	20 μs	35 kHz
⁷⁹ Br	100,2 MHz	15 μs	75 kHz
⁸¹ Br	108,0 MHz	15 μs	75 kHz

Se acumularon más de 4000 transientes por cada muestra, la señal fue almacenada en archivos de 32 kB.

2.2.2.- Espectroscopía de Fluorescencia.

La sonda fluorescente utilizada en todas las determinaciones fue pireno y como apagador se utilizó cloruro de hexadecilpiridinio (HDPC) (Rosenbluth y col., 1997; Weiss-Lopez y col., 1995). Se depositaron 5 μL de una solución de pireno 4*10⁻³M en un balón de 25 mL, después de la evaporación del solvente, se agregaron 5 mL de mesofase de TTAC. Esta solución dio origen a 6 muestras de mesofase, a 5 de las cuales

se les añadió alícuotas de una solución de HDPC 0,2M, que cubrieron el rango de $9 \cdot 10^{-4}$ a $8,2 \cdot 10^{-3}$ M. Las muestras fueron depositadas en celdas de cuarzo de 1,4 mL y equilibradas por 72 horas a 25°C.

2.2.2.1.- Mediciones de fluorescencia en estado estacionario

Los espectros de fluorescencia del pireno fueron registrados en un espectrofluorímetro SLM-Aminco SPF-500C, entre 350-500 nm, usando una longitud de onda de excitación de 337nm.

2.2.2.2.- Determinación de la constante de intercambio

Para la cuantificación de la afinidad entre la interfase y sus respectivos contraiones, se determinó la constante de equilibrio para el intercambio de cloruro por bromuro ($K_{Br/Cl}$). Para ello se utilizó la metodología y procedimiento experimental reportado por Lissi y col. (Lissi y col., 1989). El método se basa en el descenso de la intensidad de la fluorescencia de pireno con respecto a la concentración de bromuro presente como contraión, utilizando el modelo de intercambio iónico en pseudofases.

En este modelo se asume que el apagamiento de la fluorescencia de pireno observado se debe solamente a la presencia del ión bromuro, y que éste puede ser ajustado a la relación de Stern-Volmer en términos de la fracción promedio de bromuro asociado como contraión (θ_{Br}).

$$\frac{I_{ITAC}^0}{I} = 1 + K_{SV} \theta_{Br} \quad (2.1)$$

donde, I_{TTAC}^0 y I corresponden a la intensidad de fluorescencia de pireno en ausencia y en presencia de bromuro, respectivamente. K_{SV} es la constante de Stern-Volmer, la que esta definida por la expresión:

$$K_{SV} = \left(\frac{I_{TTAC}^0}{I_{TTAB}^0} \right) - 1 \quad (2.2)$$

donde I_{TTAB}^0 es la intensidad de fluorescencia de pireno en la mesofase TTAB pura.

La metodología asume además, que los agregados de TTAC y TTAB deben poseer grados de disociación iguales. Probablemente esto no se cumple, y los agregados de ambas fases posean distintos grados de asociación de sus respectivos contraiones. Sin embargo la alta concentración de sal usada en cada mesofase hace despreciable este efecto (Warr y col., 1986; Bales, 2001). Luego, la fracción promedio de asociación de cloruro está dada por la expresión:

$$\theta_{Cl} = 1 - \theta_{Br} \quad (2.3)$$

La concentración de los contraiones en el seno de la solución puede ser calculada como

$$[Br^-]_{Libre} = [Br^-]_{Total} - [TTAC]\theta_{Br^-} \quad (2.4)$$

$$[Cl^-]_{Libre} = [Cl^-]_{Total} - [TTAC]\theta_{Cl^-}$$

La constante de intercambio entre cloruro y bromuro en la superficie del agregado está dado por:

$$K_{Br^-/Cl^-} = \frac{\theta_{Br^-}[Cl^-]_{Free}}{\theta_{Cl^-}[Br^-]_{Free}} \quad (2.5)$$

El valor de la constante es obtenido del intercepto de la gráfica de $\ln(\theta_{Br^-}/\theta_{Cl^-})$ vs. \ln

$$([Br]_{Free}/[Cl]_{Free}).$$

2.2.2.3.- Mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo

Las mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo TRFQ se realizaron con un sistema que opera de la siguiente manera. Un láser de nitrógeno LSI, que proporciona pulsos de luz de menos de 5 ns de duración a una longitud de onda de 337,1 nm, es usado para excitar la muestra. La luz emitida es concentrada a través de un tren óptico que la dirige a un monocromador Oriel 77250 que permite seleccionar la longitud de onda de la emisión. La señal luminosa es transformada en una señal eléctrica por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu IP-28. Esta señal es luego amplificada, digitalizada, y registrada en función del tiempo en un osciloscopio Tektronik TDS 430A.

2.2.2.4.- Determinación del número de agregación

Todas las determinaciones del número de agregación fueron realizadas a través del método de apagamiento de fluorescencia resuelto en el tiempo (TRFQ). Se escogieron quince de las veintisiete muestras para estudiar el efecto de la composición sobre el tamaño y la interfase para cada sistema.

Para el estudio preliminar del número de agregación, se estudio la muestra 14 (véase tabla 3.2) a través del apagamiento de fluorescencia en estado estacionario (SSFQ).

2.2.3.- Dinámica Molecular.

Para los estudios empleando dinámica molecular, empezamos por calcular la conformación de mínima energía de las cadenas alifáticas totalmente extendidas y las

respectivas cargas de TTA⁺ y DeOH. Estos cálculos fueron realizados a nivel ab-initio con la base 6-31G* con el programa Gaussian 98 calculando las cargas con el ajuste Mers-Kollman (Besler y col., 1990). La tabla 2.2 muestra los resultados obtenidos para cada anfilo.

Tabla 2.2. Cargas de TTA⁺ y DeOH utilizadas en la simulación.

TTA ⁺	Carga	DeOH	carga
CH3	0.38	H	0.44
CH3	0.38	O	-0.74
CH3	0.38	C1	0.3
N	-0.58	C2	0
C1	0.31	C3	0
C2	0.13	C4	0
C3	0	C5	0
C4	0	C6	0
C5	0	C7	0
C6	0	C8	0
C7	0	C9	0
C8	0	C10	0
C9	0		
C10	0		
C11	0		
C12	0		
C13	0		
C14	0		

Para todos los sistemas estudiados, el cálculo de las trayectorias y el análisis de éstas, fueron llevados a cabo utilizando el paquete de programas GROMACS v 3.0, desarrollado por Berendsen y col. (Berendsen y col., 1995). Para las visualizaciones gráficas de los resultados se utilizó el programa VMD (Humphrey y col., 1996).

El campo de fuerzas empleado fue una combinación de dos potenciales. Los parámetros de GROMOS (Vangunsteren y Berendsen, 1990) se utilizaron para las interacciones entre los átomos enlazados, tales como estiramiento de enlaces, ángulos de

enlace, torsiones, y algunas de las interacciones de Lennard-Jones. Para las interacciones de van der Waals de las cadenas alifáticas, descritas por el potencial de Lennard-Jones se utilizó el campo de fuerza desarrollado por Berger y col. (Berger y col., 1997). En todas las simulaciones, se consideró a los átomos de hidrógeno de las cadenas alifáticas incluidos en el carbono respectivo, es decir, el metileno es un carbono con $m=14\text{g/mol}$ y para el metilo $m=15\text{g/mol}$. Es decir, tanto los metilos como los metilenos son representados como átomos unidos.

La energía potencial de la torsión de las cadenas es calculada a través de la función potencial de Ryckaert-Bellemans (Ryckaert y Bellemans, 1978). Para restringir la longitud de los enlaces de las cadenas alifáticas se utilizó el algoritmo de LINCS (Hess y col., 1997), y para restringir la estructura de las moléculas de agua se utilizó SETTLE (Miyamoto y Kollman, 1992). Para el cálculo de las interacciones electrostáticas en el espacio directo, así como también, para el cálculo del potencial de Lennard-Jones se utilizó un radio de corte de 1,4 nm. Las interacciones electrostáticas de largo alcance fueron calculadas utilizando el método de PME (Darden y col., 1993; Essmann y col., 1995). Las moléculas de agua fueron representadas por el modelo SPC (Berendsen y col., 1981). La lista del vecindario de cada especie fue actualizada cada 10 pasos de integración (20 fs). Para mantener los valores de presión y temperatura a 1 bar y 300 K, respectivamente, se utilizó el algoritmo de acoplamiento a un baño externo desarrollado por Berendsen y col. (Berendsen y col., 1984)(véase apéndice III), con una constante de tiempo de 0,1 ps y 1 ps, respectivamente. El tiempo de integración en todas las simulaciones fue de 2 fs. Todos los cálculos fueron realizados en un cluster de nodos duales con procesadores Pentium III de 1 GHz de capacidad de proceso. Para conocer

como se calculan algunas de las propiedades véase el Apéndice III.

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- Primer Estudio: Estudio de la Estructura y Número de Agregación de un Cristal Líquido Discoidal.(Montecinos y col., 2004)

El número de agregación (N_s) de la muestra N° 14 (véase tabla 3.2) fue estimado a través del método de apagamiento de la fluorescencia en estado estacionario. Paralelamente, se realizó la simulación a través de DM, de este sistema.

3.1.1.- Determinación del Número de Agregación a través de SSFQ

El número de agregación de la muestra 14 fue determinado usando SSFQ. Para esta determinación utilizamos la intensidad de la banda I del espectro de fluorescencia de pireno que aparece a 373 nm (fig. 3.1.1). Para la determinación de N_s se utilizó la metodología anteriormente descrita. Debido a que la cmc de las mesofases es presumiblemente menor que la cmc obtenida para el TTAC puro (0,006 M), este término se hace despreciable frente a la concentración total de anfifilos $[S]$ (1,73 M). Por lo tanto, el término cmc no es considerado en la ecuación 1.20.

La figura 3.1.2 muestra la gráfica de $\ln(I_0/I)$ vs $[HDPC]$. La pendiente de esta recta al ser multiplicada por la concentración de surfactante total nos entrega el número de agregación, N_s , en este caso igual a 258 ± 25 . La incerteza corresponde a todas las fuentes de error, incluyendo las experimentales.

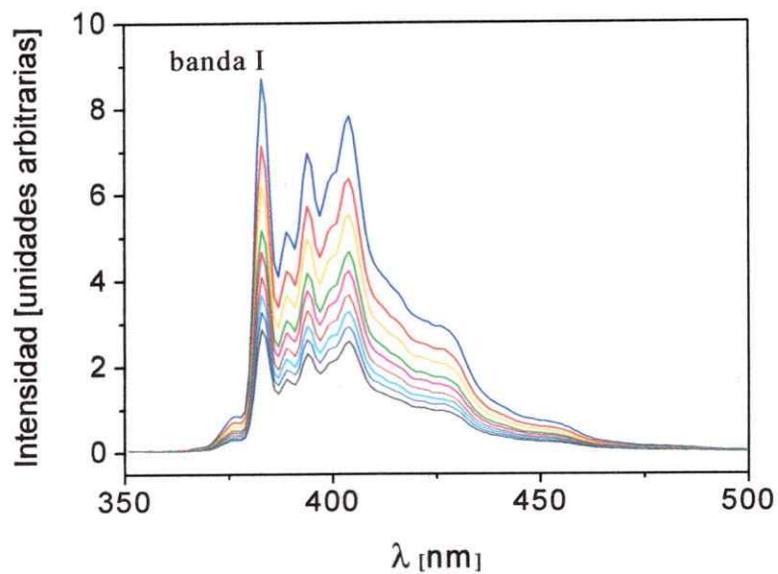


Figura 3.1.1. Espectros de fluorescencia de pireno obtenidos a diferentes concentraciones de apagador.

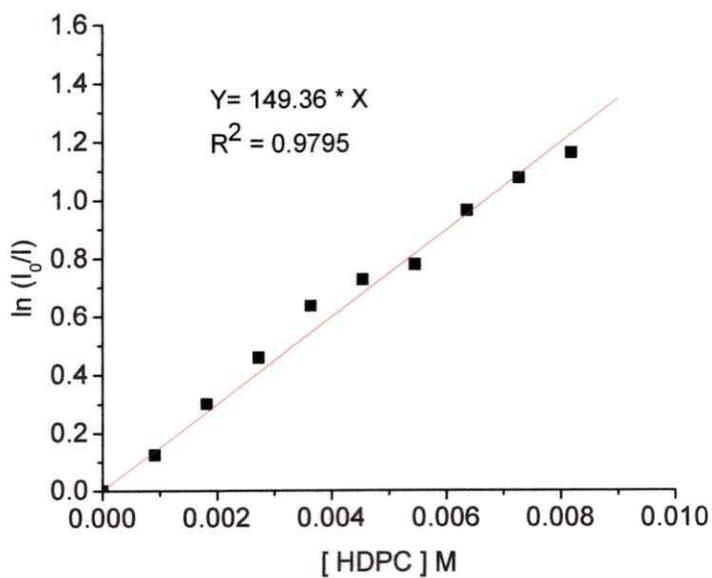


Figura 3.1.2. Gráfica de $\ln(I_0/I)$ vs [HDPC].

3.1.2.- Estimación Teórica del Número de Agregación y Estudio de la Estructura del Agregado.

A partir de las estructuras de TTA^+ y DeOH obtenidas empleando Gaussian 98 se generó una celda unitaria que contiene dos iones de TTA^+ y una molécula central de DeOH entre ambos TTA^+ . La celda unitaria fue multiplicada 8 veces en la dirección X y 24 veces en la dirección Y. La monocapa generada contiene 384 iones TTA^+ y 192 DeOH. Esta fue desplazada 1,7 nm en la dirección Z, copiada y rotada en 180° en torno al eje Y, para generar una bicapa. El sistema total fue conformado por 768 iones TTA^+ , 384 DeOH, 40589 moléculas de agua, 1152 Na^+ y 1920 Cl^- , los que fueron contenidos en una caja con condiciones de borde periódicas de $17,2 \times 17,2 \times 6,1 \text{ nm}^3$, con todos sus ángulos rectos. La figura 3.1.3a muestra el sistema "gigante" al comienzo de la simulación y en la figura 3.1.3b se muestra la estructura después de 12,5 ns de trayectoria. Dentro de los primeros 250 ps de simulación, los costados del agregado, inicialmente expuestos al agua, se cerraron espontáneamente para formar una superficie curva continua con los grupos polares orientados hacia el solvente. Pasados 2,0 ns de trayectoria, el sistema comenzó a mostrar claros signos de fraccionamiento, el que podría generar 4 o 5 agregados de similar tamaño entre sí y con simetría oblato. Este proceso fue acompañado de un continuo decrecimiento de la energía potencial. El análisis de los diferentes componentes de la energía potencial revela que la principal contribución al decrecimiento observado proviene de las interacciones de corta distancia del tipo Lennard-Jones y Coulómbica para $\text{TTA}^+-\text{TTA}^+$, TTA^+ -solvente, y DeOH-solvente. Esto parece razonable, considerando que los procesos de fraccionamiento aumentan la superficie de contacto entre las cabezas polares y el solvente, y además

incrementan la distancia promedio entre las cabezas de TTA⁺.

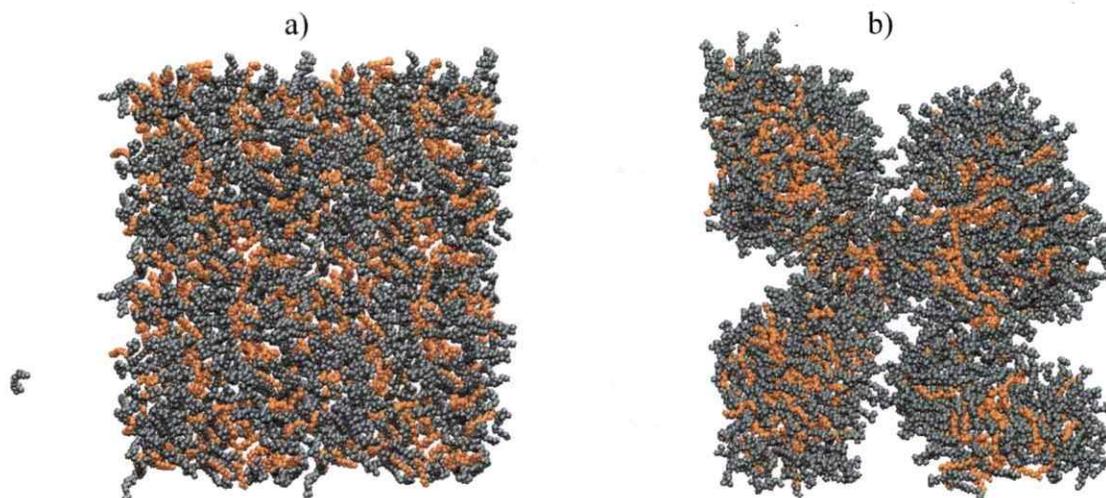


Figura 3.1.3. Sistema “gigante” **a.** Visto desde el eje Z a los 50 ps de trayectoria, y **b.** Visto desde el eje Z a los 12500 ps de trayectoria, se aprecia el fraccionamiento.

Para estimar un número de agregación teórico y obtener una descripción más detallada de la estructura del agregado, se construyeron tres sistemas más pequeños. Los sistemas fueron puestos en cajas de $5,9 \times 6,1 \times 5,6 \text{ nm}^3$, $7,6 \times 8,2 \times 6,2 \text{ nm}^3$, y $12,7 \times 12,2 \times 6,8 \text{ nm}^3$, para (A), (B) y (C), respectivamente, con condiciones de borde periódicas. La

Tabla 3.1. Composición de los sistemas simulados y energías obtenidas

	TTA ⁺	DeOH	Cl ⁻	Na ⁺	H ₂ O	E. Potencial (kJ)
Sistema A	84	42	216	132	4368	-3869,1
Sistema B	160	80	412	252	8320	-3995,6
Sistema C	320	160	823	503	16640	-3996,9

razón molar de todos los componentes fue mantenida constante en los tres sistemas. Para los sistemas A y B se calcularon trayectorias por un tiempo de 10 ns y se realizaron los análisis sobre los últimos 6 ns. Para el sistema C, solo se realizaron 6 ns de simulación

por razones que se detallan más adelante. La figura 3.1.4 muestra distintas perspectivas de los sistemas a tiempo cero y a los 10 ns de trayectoria para los sistemas A y B, y a los 6 ns de trayectoria para el sistema C. Para analizar la estabilidad de los agregados examinamos la energía potencial. Para hacer comparable los diferentes sistemas, que poseen la misma fracción molar para cada componente, los valores de energía son divididos por el número de unidades de TTA^+ .

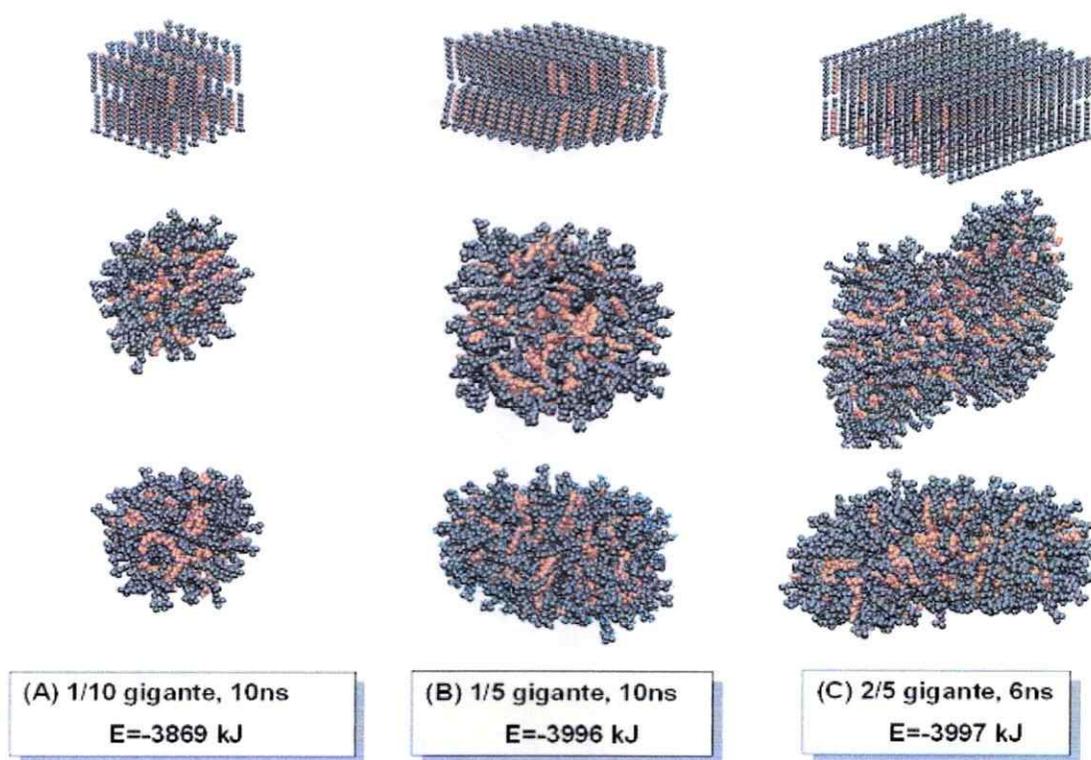


Figura 3.1.4. Apariencia de los sistemas A, B y C, y su energía a distintos tiempos de cálculo.

Los resultados presentados en la tabla 3.1, indican que los agregados B y C serían los más estables. Las diferencias de energías observadas entre B y C no permiten una conclusión inequívoca sobre cual sería el más estable, ya que no es posible

discriminar con diferencias de energía de 1 kJ entre sistemas tan grandes. Es muy probable que la muestra real contenga una polidispersidad de tamaños muy cercanos en energía.

En el agregado A, los bordes expuestos al solvente se cerraron después de 250 ps de simulación y la estructura evolucionó a un agregado con apariencia esférica. El agregado B, con similar configuración y costados expuestos al solvente, rápidamente cerró sus bordes formando una superficie curva continua y evolucionó a una simetría, en promedio, oblato. El agregado C, entre los 2 ns y 6 ns de simulación, mostró claros signos de deformación, similares a los que originaron el fraccionamiento de la simulación original. Considerando que la estructura del agregado C era una función del tiempo, su trayectoria fue calculada hasta los 6 ns y descartada para posteriores análisis.

Para corroborar la simetría de los agregados A y B, se calcularon los radios de giro, análogos al momento de inercia, R_gX , R_gY y R_gZ , a lo largo de los ejes principales de los agregados A y B en función del tiempo. La figura 3.1.5 muestra la gráfica de los radios de giro en función del tiempo para ambos sistemas. El sistema A evolucionó a una estructura que posee los tres radios de giro aproximadamente iguales, característico de una simetría esférica, es decir, presenta la estructura de una micela isotrópica. El sistema B, evolucionó a una estructura con $R_gZ > R_gX \cong R_gY$, que es característico de cuerpos con simetría oblato, la que permanece relativamente inalterada durante el tiempo de simulación. La evolución de los radios de giro del sistema C, no graficados en la figura 3.1.5, presentan los tres radios de giro distintos en función del tiempo, lo que da cuenta de la continua deformación del agregado en función del tiempo. Como se observa

en la figura 3.1.5, el sistema B mantiene una estructura prácticamente inalterada durante la simulación. La inspección visual de las trayectorias revela que la orientación del agregado dentro de la caja, permanece prácticamente invariable con el eje de simetría del oblató a lo largo del eje Z de la caja.

La estabilidad observada en el sistema B durante la simulación y la distribución anisotrópica de sus anfifilos, sugieren que el sistema está en equilibrio. Por lo tanto, el sistema B, compuesto por 240 moléculas de anfifilo, representa un modelo razonable del agregado y permite calcular propiedades estadísticas con cierta confianza. Además este número concuerda con el número de agregación obtenido a través de apagamiento de la fluorescencia.

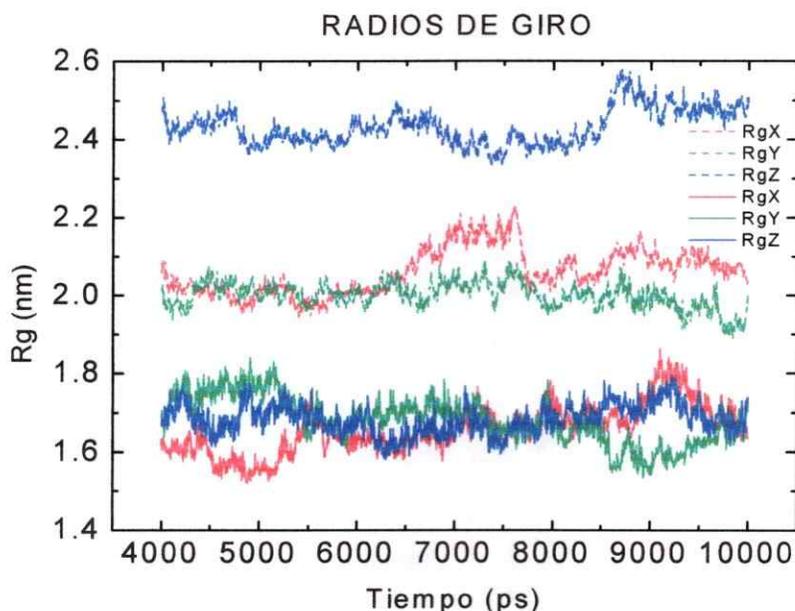


Figura 3.1.5. Representación de los radios de giro para el sistema A, en línea continua y el sistema B, en línea segmentada.

La figura 3.1.6, muestra la evolución en el tiempo de la energía potencial del sistema B, la fluctuación es alrededor de 0,5% de la energía total. Por lo tanto, hemos

empleado este sistema para una caracterización mas detallada de la unidad de cristal líquido.

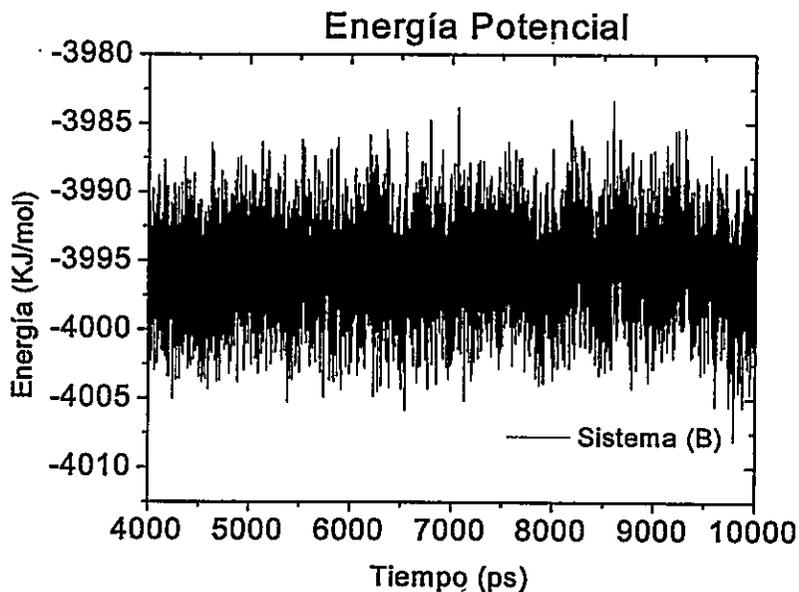


Figura 3.1.6. Evolución de la energía potencial del sistema B, en función del tiempo.

Para el estudio de la orientación y distribución de los anfifilos, TTA^+ y DeOH , en el agregado sus estructuras se dividieron en tres partes, como lo muestra la figura 3.1.7.

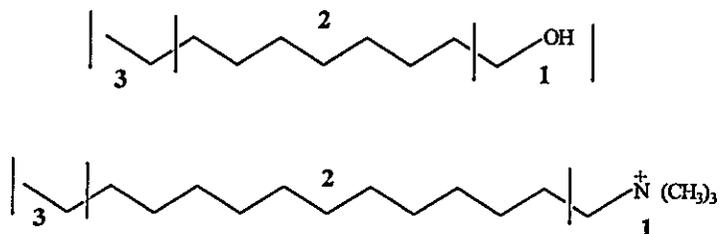


Figura 3.1.7. División de las cadenas de DeOH y TTA^+ en tres regiones para facilitar el análisis de los resultados.

Para el DeOH el primer fragmento, DEO1 , esta constituido por el grupo hidroxilo y el primer metileno; DEO2 es constituido por los metilenos C2 a C8 y DEO3 por C9 y C10.

Similarmente para TTA^+ el primer fragmento, AMN1, esta constituido por la cabeza de trimetilamonio y el primer metileno; AMN2 esta constituido por los metilenos C2 a C12 y AMN3 por C12 y C13.

La figura 3.1.8 muestra el perfil de densidad de masa de los componentes del agregado a lo largo de la normal a la superficie de la micela, es decir, el eje Z de la caja. Debido a que el sistema fue puesto al centro de la caja, este permanece completamente rodeado por iones y solvente. Esto produce que las densidades calculadas a lo largo de la normal a la superficie del agregado nunca decaigan a cero. Aún así, es posible estimar la orientación y distribución de los componentes del agregado.

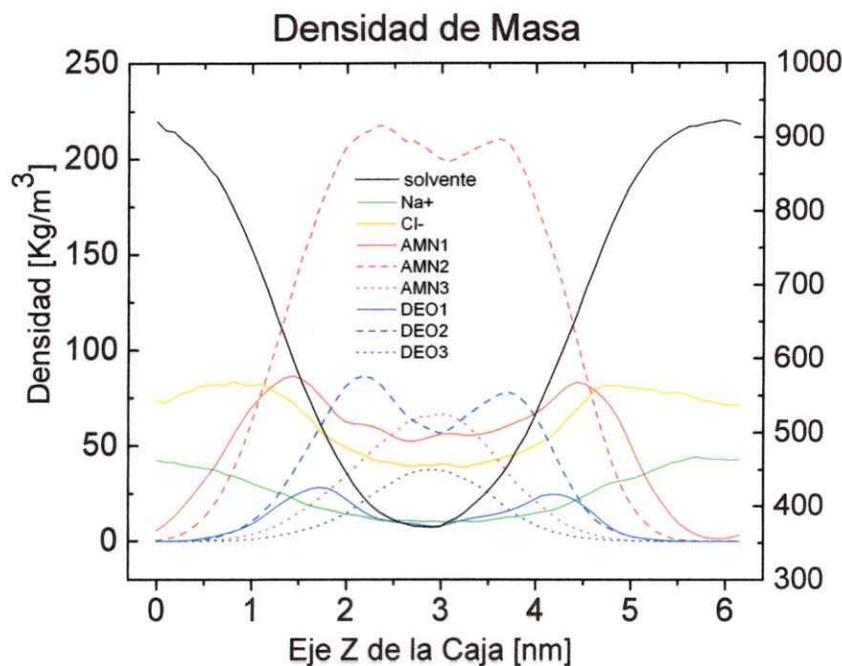


Figura 3.1.8. Perfil de densidad de los diferentes componentes del cristal líquido a lo largo de la normal a la superficie de la bicapa (eje Z).

Definiendo la interfase como la región comprendida entre el 10% y el 90% del máximo de la distribución de la densidad de H_2O (Tieleman y col., 2000), encontramos que su

espesor es de alrededor de 1,7 nm. El espesor de la zona hidrofóbica es de 1,4 nm. En la figura 3.1.8 se aprecia claramente que TTAC y DeOH constituyen la bicapa, con la cabeza polar expuesta al solvente y la cadena hidrofóbica hacia el interior. Además podemos notar que la cabeza del DeOH se encuentra, en promedio, 0,3 nm más al interior del agregado, aparentemente contribuyendo al ensanchamiento de la interfase por atracción de las moléculas de agua por el grupo OH. La figura 3.1.9 presenta la distribución de distancias entre el oxígeno del DeOH y los protones del agua. Se observa una distancia promedio referencial de 0,17 nm, evidencia de la existencia de un puente de hidrógeno.

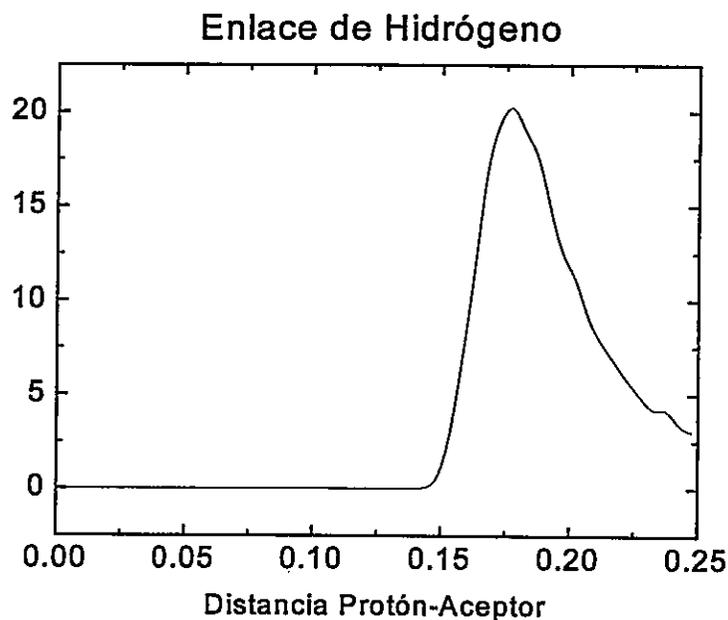


Figura 3.1.9. Distribución de distancias para la interacción de puente de hidrógeno

Calculamos la distancia de interacción entre la cabeza polar de TTA^+ y las moléculas de solvente a través de la función de distribución radial y realizamos la gráfica de número acumulativo la cantidad de moléculas asociadas a la cabeza de TTA^+ . Considerando la

distancia al primer máximo en la gráfica de la función de distribución radial, se aprecia que existen 16 moléculas de agua en la primera esfera de solvatación de la cabeza de TTA⁺.

La figura 3.1.8, también muestra que la densidad del ión sodio decrece cuando se aproxima a la región donde se ubica la cabeza de TTA⁺, mientras que la densidad del cloruro aumenta al aproximarse a la misma región, lo que es esperable por electrostática básica. La figura 3.1.10 muestra la distribución de cargas en función del eje Z de la caja. En este gráfico se observa claramente la polarización de los cloruros en la interfase, debido a las cabezas de TTA⁺. El modelo sugiere la existencia de una bicapa eléctrica de alrededor de 1 nm de ancho en la interfase, formada por trimetilamonios y cloruros.

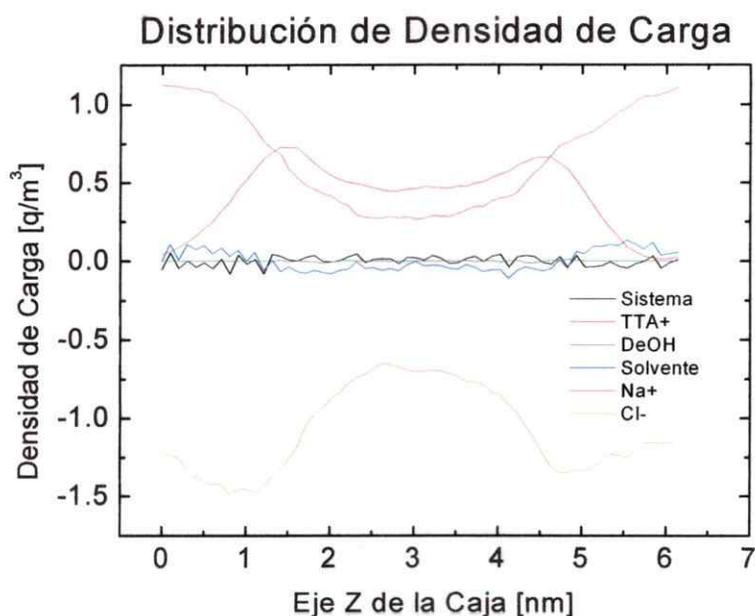


Figura 3.1.10. Perfil de distribución de las densidades de carga de cada especie con respecto al eje Z

3.1.3. Conclusiones del Primer Estudio

El experimento de apagamiento de fluorescencia entrega un número de agregación promedio de 258 ± 25 unidades. La dinámica molecular sugiere un límite mínimo mayor que 140 unidades (donde la estructura resulta esférica) para el agregado discoidal. Además, indica que un agregado de 240 moléculas resulta estable, lo que está en gran acuerdo con el número de agregación determinado por mediciones de fluorescencia. La dinámica molecular también predice la existencia de agregados de mayor tamaño, aunque su forma no está bien definida.

La muestra real probablemente posee una polidispersidad o distribución de tamaños de agregados de energía similar y el valor determinado experimentalmente es un promedio de ellos.

Finalmente, la simulación ubica la cabeza del DeOH, en promedio, 0.3 nm más al interior de la bicapa que las cabezas de trimetilamonio, formando puente de hidrógeno con las moléculas de solvente y posiblemente ensanchando la interfase.

3.2.- Segundo Estudio: Propiedades de las mesofases de TTAC y TTAB en función de su composición.

Para corroborar que las soluciones de TTAC y TTAB se encuentran en la misma fase, se analizaron las micrografías de las texturas de mesofases escogidas, orientadas en un campo magnético (1,5T) durante 3 horas. La figura 3.2.1 muestra las texturas para diferentes soluciones líquido-cristalinas.

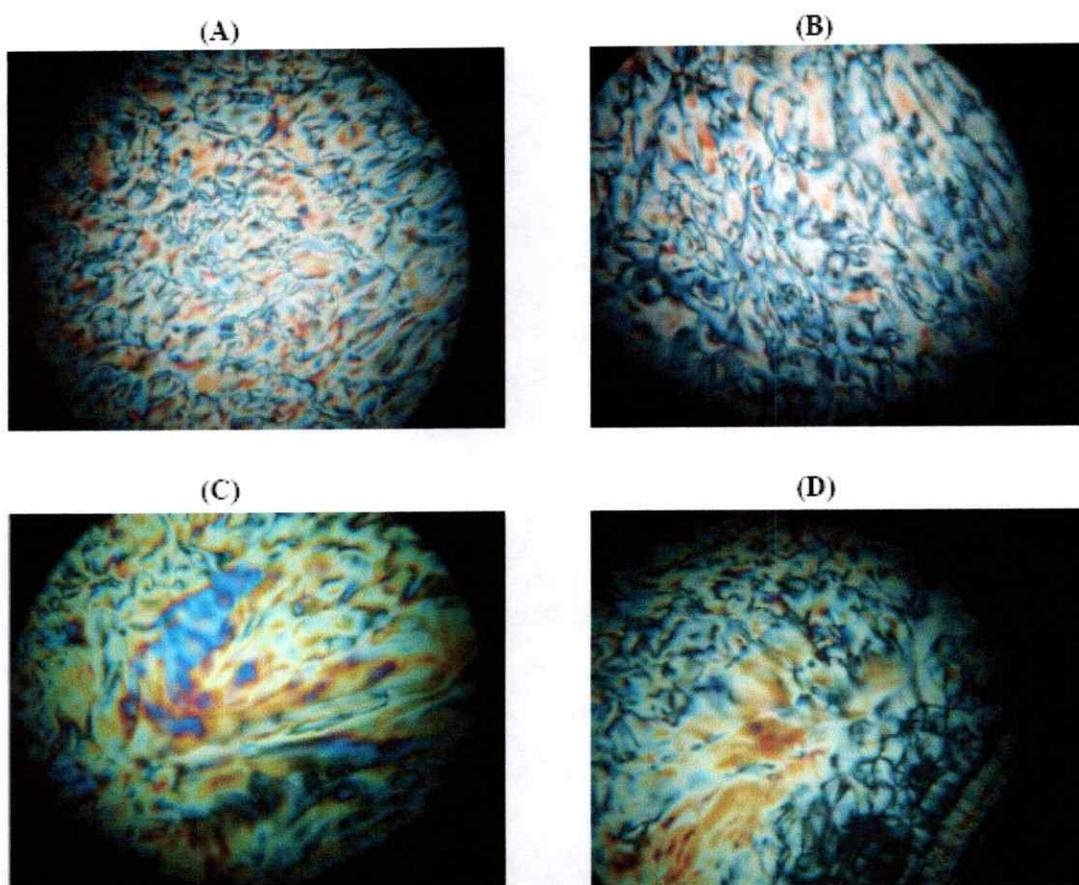


Figura 3.2.1. Texturas obtenidas por microscopía de luz polarizada de las muestras 1 y 27 para la mesofases de TTAC (A y B) y para las muestras 28 y 54 de la mesofase de TTAB (C y D). Las fotografías son obtenidas a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado.

El análisis de las texturas indica que cada mesofase se encuentra en la misma región

nemática de su diagrama de fases.

Las figuras 3.2.2 y 3.2.3 muestran los espectros ^2H -RMN para las muestras 14 y 49. El doblete externo corresponde al desdoblamiento cuadrupolar de 1,1-dideuterodecanol ($\Delta\nu_{\text{DeOH}}$) y la señal interna corresponde a la señal de HDO ($\Delta\nu_{\text{HDO}}$). Los valores de los desdoblamientos cuadrupolares fueron medidos directamente desde los espectros de RMN de las diferentes muestras. En las tablas 3.2 y 3.3 se presentan los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol para las 54 soluciones líquido-cristalinas preparadas a partir de TTAC y TTAB, además del desdoblamiento cuadrupolar de HDO para la fase de TTAB.

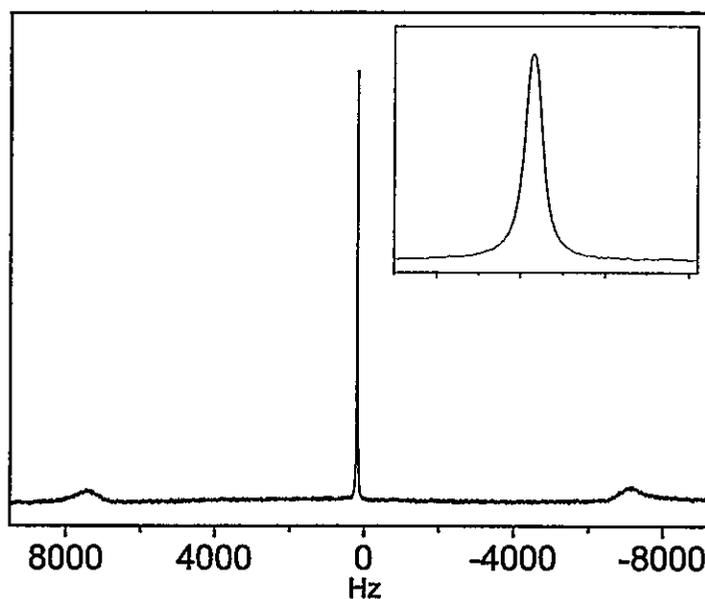


Figura 3.2.2. Espectro ^2H -RMN para la muestra 14 de la mesofase de TTAC. El inserto corresponde a la expansión de la señal de HDO.

De los datos de la tabla 3.2 podemos apreciar que al incrementar la concentración de DeOH, manteniendo constante el resto de los componentes del sistema, el valor de

Tabla 3.2. Composición, desdoblamientos cuadrupolares de ^2H y ^{35}Cl y números de agregación (N_D) de las muestras de TTAC. Ninguna de estas muestras presentó desdoblamientos de HDO. Los errores estimados en la medición del desdoblamiento de 1,1-dideuterodecanol y cloruro son ± 30 Hz. El error estimado en la determinación de N_D es ± 20 .

Muestra	Composición de la Mesofase ^a				Desdoblamiento		N_D^c
	TTAC	NaCl	DeOH	H ₂ O	dideuterodecanol	$^{35}\text{Cl}^d$	
1	0.611	0.931	0.231	27.8	12448	9125	280
2	0.611	0.931	0.241	27.8	14079	11525	316
3	0.611	0.931	0.252	27.8	15470	12820	345
4	0.611	0.983	0.231	27.8	12806	9479	---
5	0.611	0.983	0.241	27.8	14640	11215	---
6	0.611	0.983	0.252	27.8	15920	12808	---
7	0.611	1.034	0.231	27.8	14145	10693	314
8	0.611	1.034	0.241	27.8	15192	11398	351
9	0.611	1.034	0.252	27.8	16552	12885	374
10	0.624	0.931	0.231	27.8	10264	---	---
11	0.624	0.931	0.241	27.8	14537	---	---
12	0.624	0.931	0.252	27.8	15395	---	---
13	0.624	0.983	0.231	27.8	12266	8745	312
14	0.624	0.983	0.241	27.8	14551	10539	337
15	0.624	0.983	0.252	27.8	16447	12393	343
16	0.624	1.034	0.231	27.8	13293	---	---
17	0.624	1.034	0.241	27.8	15189	---	---
18	0.624	1.034	0.252	27.8	16205	---	---
19	0.638	0.931	0.231	27.8	14142	8712	293
20	0.638	0.931	0.241	27.8	12578	10452	338
21	0.638	0.931	0.252	27.8	12780	12219	358
22	0.638	0.983	0.231	27.8	12989	8180	---
23	0.638	0.983	0.241	27.8	13995	10381	---
24	0.638	0.983	0.252	27.8	14475	---	---
25	0.638	1.034	0.231	27.8	12339	9370	335
26	0.638	1.034	0.241	27.8	14231	10806	320
27	0.638	1.034	0.252	27.8	15783	12376	386

^a valores en mmoles.

^b valores en Hz

^c N_D corresponde al Número Agregación

^d valores corresponden a la medición de las señales más externas dividida por dos

$\Delta\nu_{\text{DeOH}}$ experimenta un aumento de entre 1000 y 3000 Hz. El mismo comportamiento es observado al incrementar la concentración de NaCl, donde el aumento de $\Delta\nu_{\text{DeOH}}$ fue de entre 500 y 3000 Hz.

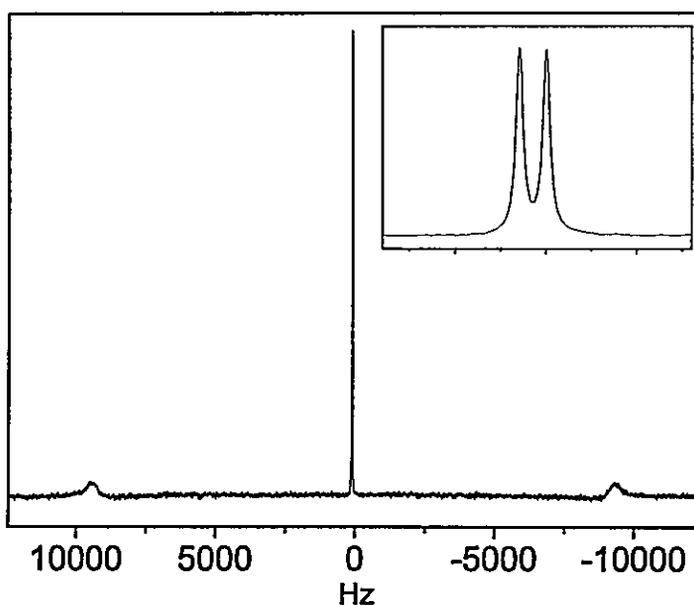


Figura 3.2.3. Espectro ^2H -RMN para la muestra 49 de la mesofase de TTAB. El inserto corresponde a la expansión de la señal de HDO, la que presenta desdoblamiento.

De los datos presentados en la tabla 3.3 podemos apreciar que al aumentar la concentración de DeOH, los $\Delta\nu_{\text{DeOH}}$ en la fase TTAB experimentaron un aumento de entre 100 y 900 Hz. Al incrementar la concentración de NaBr los $\Delta\nu_{\text{DeOH}}$ aumentan alrededor de 100 Hz.

Por otra parte, al aumentar la concentración de los anfifilos TTAC y TTAB en sus respectivas mesofases, se aprecia un descenso en los valores de $\Delta\nu_{\text{DeOH}}$ de entre 1000 y 2000 Hz.

En las figuras 3.2.2 y 3.2.3 se presentan las expansiones de la señal de HDO para

la fase de TTAC y TTAB, respectivamente. Ninguno de los espectros de las muestras de TTAC presentó desdoblamiento de la señal de HDO. Sin embargo, para la fase de TTAB todas presentaron desdoblamiento. Los valores de Δv_{HDO} para la mesofase TTAB son presentados en la tabla 3.3.

El aumento en los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol puede ser explicado a través de dos fenómenos: a) al incrementar la concentración de cada componente, aumentaría el tamaño del agregado disminuyendo su movimiento Browniano, es decir, disminuiría la movilidad del agregado como unidad o b) suponiendo que los átomos de deuterio de 1,1-dideuterodecanol están en o muy próximos a la capa de Stern, el aumento de Δv indicaría una rigidización de esta región en las mesofases enriquecidas en ambos componentes, o bien una combinación de ambos fenómenos. El descenso de Δv_{DeOH} producto del aumento de la concentración de los anfifilos TTAC y TTAB para las correspondientes mesofases, puede ser entendido en términos de un incremento de las interacciones electrostáticas repulsivas en la región de la interfase, provocando una mayor movilidad en dicha región, lo que no implica necesariamente una disminución del tamaño del agregado.

La observación del desdoblamiento de la señal de HDO solo para la mesofase de TTAB puede ser explicada a través de los dos fenómenos mencionados arriba, el tamaño del agregado se relaciona con la extensión de su superficie interfacial. La capa de Stern de la fase de TTAC acomodaría una menor cantidad de moléculas de agua orientadas que para la de TTAB, o las moléculas de agua asociadas a la interfase de TTAC presentarían una mayor movilidad que las asociadas a la interfase de TTAB, permitiendo

Tabla 3.3. Composición, desdoblamientos cuadrupolares de ^2H y números de agregación (N_D) de las muestras de TTAB. Los errores estimados en la medición del desdoblamiento de 1,1-dideuterodecanol y HDO son ± 30 Hz y ± 3 , respectivamente. El error estimado en la determinación de N_D es ± 30 .

Muestra	Composición de la Mesofase ^a				Desdoblamiento		N_D ^c
	TTAB	NaBr	DeOH	H ₂ O	dideuterodecanol	^2H -HDO	
28	0.611	0.931	0.22	27.8	19256	32	253
29	0.611	0.931	0.231	27.8	19578	32	219
30	0.611	0.931	0.241	27.8	20060	32	226
31	0.611	0.983	0.22	27.8	19214	34	---
32	0.611	0.983	0.231	27.8	20140	323	---
33	0.611	0.983	0.241	27.8	19748	36	---
34	0.611	1.034	0.22	27.8	19528	30	233
35	0.611	1.034	0.231	27.8	20096	34	227
36	0.611	1.034	0.241	27.8	20260	37	210
37	0.624	0.931	0.22	27.8	19032	29	---
38	0.624	0.931	0.231	27.8	19694	30	---
39	0.624	0.931	0.241	27.8	19514	30	---
40	0.624	0.983	0.22	27.8	19216	30	216
41	0.624	0.983	0.231	27.8	19438	32	246
42	0.624	0.983	0.241	27.8	20058	30	285
43	0.624	1.034	0.22	27.8	19136	29	---
44	0.624	1.034	0.231	27.8	20058	34	---
45	0.624	1.034	0.241	27.8	19684	36	---
46	0.638	0.931	0.22	27.8	18874	29	238
47	0.638	0.931	0.231	27.8	19366	30	257
48	0.638	0.931	0.241	27.8	19694	33	247
49	0.638	0.983	0.22	27.8	18828	29	---
50	0.638	0.983	0.231	27.8	20124	34	---
51	0.638	0.983	0.241	27.8	19466	32	---
52	0.638	1.034	0.22	27.8	19112	29	219
53	0.638	1.034	0.231	27.8	19396	33	242
54	0.638	1.034	0.241	27.8	19950	34	215

^a valores en mmoles.

^b valores en Hz

^c N_D corresponde al Número Agregación

que estas roten más libremente.

La comparación entre los desdoblamientos cuadrupolares de deuterio de 1,1-dideuterodecanol para muestras equimolares de TTAC y TTAB revela que los desdoblamientos cuadrupolares para la fase de TTAB son siempre mayores que los medidos para TTAC en alrededor de 5 kHz.

Como el carbono 1 (C1) se encuentra presumiblemente localizado en la región interna de la interfase, el desdoblamiento cuadrupolar de los átomos de deuterio enlazados a C1 refleja la dinámica de la interfase además de indicar el grado de alineamiento de la cabeza polar del DeOH con respecto al campo magnético.

Recordemos que la magnitud de los desdoblamientos cuadrupolares depende del grado de orden del agregado dado por su tamaño y/o la dinámica de su interfase. Las modificaciones en el tamaño cambian la frecuencia y la amplitud del movimiento del agregado como unidad, mientras que las variaciones en la dinámica interna de la interfase afectarían fuertemente el comportamiento dinámico de la cabeza de DeOH incluyendo C1. La observación del desdoblamiento de la señal de HDO solo para TTAB junto con el hecho de que los desdoblamientos cuadrupolares de DeOH son siempre alrededor de 5 kHz mas grandes que los presentados en la fase de TTAC, sugiere que las diferencias observadas se deben a un mayor tamaño del agregado de TTAB con respecto al de TTAC o que la interfase de TTAB se encuentra mucho mas estructurada que TTAC, o bien, ambos fenómenos.

Para discriminar entre los efectos de tamaño de los agregados y de rigidización de la capa de Stern, se escogieron 15 de las 27 soluciones de cada mesofase, a las cuales se estimó el número de agregación a través de TRFQ aplicando la metodología

anteriormente descrita. La figura 3.2.4 muestra el ajuste de la ecuación 1.23 al decaimiento de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo, el cual nos entrega entre otros parámetros el número de ocupación. La pendiente de la gráfica del número de ocupación vs. [HDPC] (fig. 3.2.5), al ser multiplicada por la concentración total de anfifilos (TTAX + DeOH) nos entrega el número de agregación. Los valores de N_D obtenidos para las muestras seleccionadas son presentados en la tabla 3.2 y tabla 3.3 para las mesofases de TTAC y TTAB, respectivamente. Por razones de estabilidad de las mesofases, todas las mediciones se realizaron sobre muestras no desgasadas y en presencia de aire. Los errores informados para cada mesofase corresponden a las diferencias observadas en el valor de N_D , entre dos determinaciones independientes para las muestras 1, 14 y 27 en los sistemas de TTAC y las muestras 28, 41 y 54 en los sistemas de TTAB.

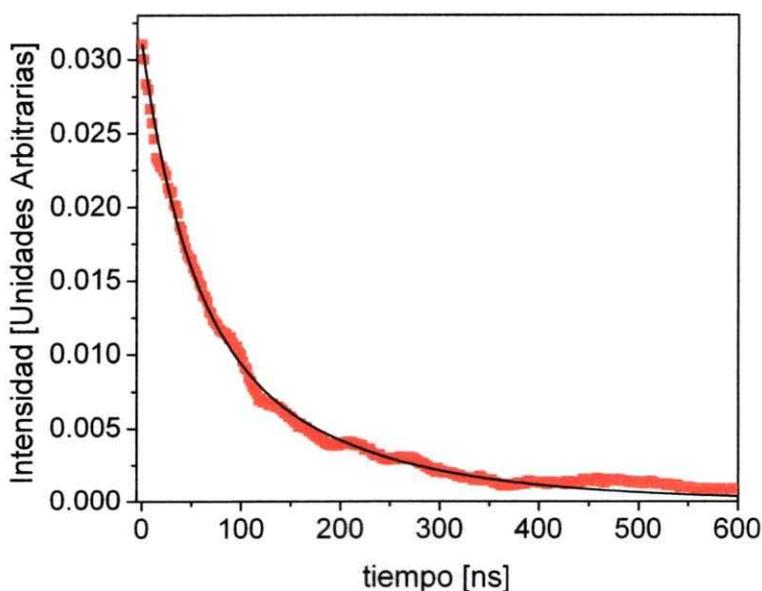


Figura 3.2.4. Ajuste del decaimiento de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo para la muestra 44. La línea negra corresponde al ajuste de la ecuación 1.23.

El número de agregación de la muestra 14 fue también determinado en el estudio anterior utilizando SSFQ, y el valor obtenido es notoriamente menor ($N_S=258\pm 25$). Esto comprueba el hecho de que las determinaciones a través de SSFQ subestiman el tamaño de los agregados en comparación a los determinados con TRFQ ($N_D=337\pm 20$) (Alargova y col., 1998).

Los datos presentados en la tabla 3.2 muestran que el incremento del 4% en la concentración de DeOH para todas las composiciones de la mesofase de TTAC inducen un aumento en N_D de aproximadamente 30 unidades. Probablemente, esto es provocado por la disminución de las repulsiones de las cabezas de amonio debido al efecto espaciador del DeOH entre las cabezas cargadas (Teixeira y col., 1999). El tamaño del agregado también aumenta al incrementar la fuerza iónica, posiblemente por la disminución del potencial eléctrico de la superficie micelar provocado por un

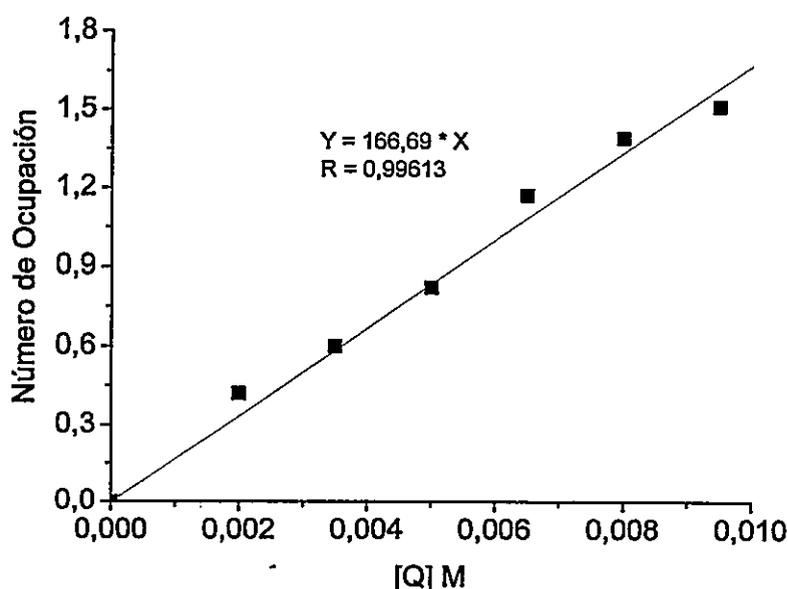


Figura 3.2.5. Gráfica del número de ocupación vs. Concentración de HDPC. La pendiente de la gráfica es multiplicada por la concentración de anfífilo total para obtener N_D . La determinación corresponde a la muestra 1.

más efectivo de las cargas de las cabezas de TTAC, disminuyendo sus repulsiones. De hecho, al aumentar la concentración de NaCl en un 12%, el número de agregación se incrementa en alrededor de 35 unidades. El incremento de la concentración de TTAC en un 4% produce un incremento de N_D en aproximadamente 12 unidades. Estos resultados sugieren que el aumento de Δv_{DeOH} en la fase de TTAC tendría su origen en el incremento de tamaño del agregado.

En la tabla 3.3 se enlistan los números de agregación determinados para las muestras escogidas de la mesofase TTAB. Para esta mesofase, no se aprecia correlación de los N_D con respecto a la composición. Aparentemente, el incremento en la concentración de cada componente no tendría efectos sobre el tamaño de los agregados para la fase TTAB. Las diferencias observadas en los N_D pueden ser atribuidas al error asociado a las mediciones debido al apagamiento de la fluorescencia de pireno por la alta concentración de bromuro en las soluciones.

De estos experimentos podemos apreciar que los agregados de TTAC aumentan su tamaño al incrementar la concentración de cada componente, mientras que para la fase de TTAB no se observa una tendencia clara entre el tamaño del agregado y su composición. Para corroborar la confiabilidad de los N_D obtenidos usando TRFQ, analizamos la relación entre N_D , las constantes de velocidad de decaimiento de la fluorescencia de pireno en ausencia de apagador ($k=1/\tau_0$), la constante de velocidad de apagamiento (kq), y la razón cinética (kq/k). En la tabla 3.4 y figura 3.2.6 se presentan los valores obtenidos de N_D , k , kq , y la razón cinética (kq/k) para las diferentes muestras estudiadas de las mesofases de TTAC y de TTAB.

Tabla 3.4. Valores de los números de agregación (N_D), las constantes de velocidad de decaimiento de la fluorescencia de pireno (k), de la constante de velocidad de apagamiento (kq), y la razón cinética (kq/k) para las mesofases de TTAC (izquierda) y TTAB (derecha).

Muestra	N_D	$10^{-6} k$ (s^{-1})	$10^{-6} kq$ (s^{-1})	kq/k	Muestra	N_D	$10^{-6} k$ (s^{-1})	$10^{-6} kq$ (s^{-1})	kq/k
1	280	4.8	9.5	1.98	28	253	6.1	10.6	1.74
2	316	4.8	8.2	1.71	29	219	6.1	11.1	1.82
3	345	4.9	7.5	1.53	30	226	6.1	10.4	1.70
7	314	4.8	8.2	1.71	34	233	6.2	10.3	1.66
8	351	5	7.3	1.46	35	227	6.2	10.1	1.63
9	374	5.1	6.8	1.33	36	210	6.0	11.0	1.83
13	312	4.8	8.1	1.69	40	216	6.0	11.3	1.88
14	337	4.8	7.6	1.58	41	246	6.0	11.0	1.83
15	343	4.9	7.5	1.53	42	285	6.2	9.9	1.60
19	293	4.9	8.9	1.82	46	238	6.1	10.1	1.66
20	338	5.2	7.6	1.46	47	257	6.1	10.0	1.64
21	358	5	7.1	1.42	48	247	6.0	10.9	1.82
25	335	5	7.7	1.54	52	219	6.1	11.3	1.85
26	320	4.9	8.1	1.65	53	242	6.0	11.7	1.95
27	386	5	6.6	1.32	54	215	6.0	11.4	1.90

Para la mesofase de TTAC, los resultados de k indican que el tiempo de vida se mantiene relativamente constante e independiente del tamaño del agregado, esto sugiere que el pireno alcanzaría un ambiente similar en todas las muestras de TTAC. La localización del pireno será analizado mas adelante a través del estudio de la polaridad de su entorno. Por otra parte y como es esperado, kq disminuye (Alargova y col., 1998), a medida que el N_D aumenta (fig. 3.2.6).

Para la mesofase de TTAB, los valores de k indican que el tiempo de vida del pireno en esta mesofase se mantiene relativamente constante y son menores que los observados para TTAC indicando que el pireno se encontraría cercano a la interfase. Sin embargo, los valores de kq no presentan correlación con el N_D corroborando el

comportamiento aleatorio observado en esta mesofase. Los valores de la razón cinética mayores que 1 ($k_q/k > 1$) nos indican que no habría migración de pireno o de HDPC entre los agregados. Además, da cuenta de lo inadecuado de utilizar el método SSFQ para sistemas líquido-cristalinos (Alargova y col., 1998).

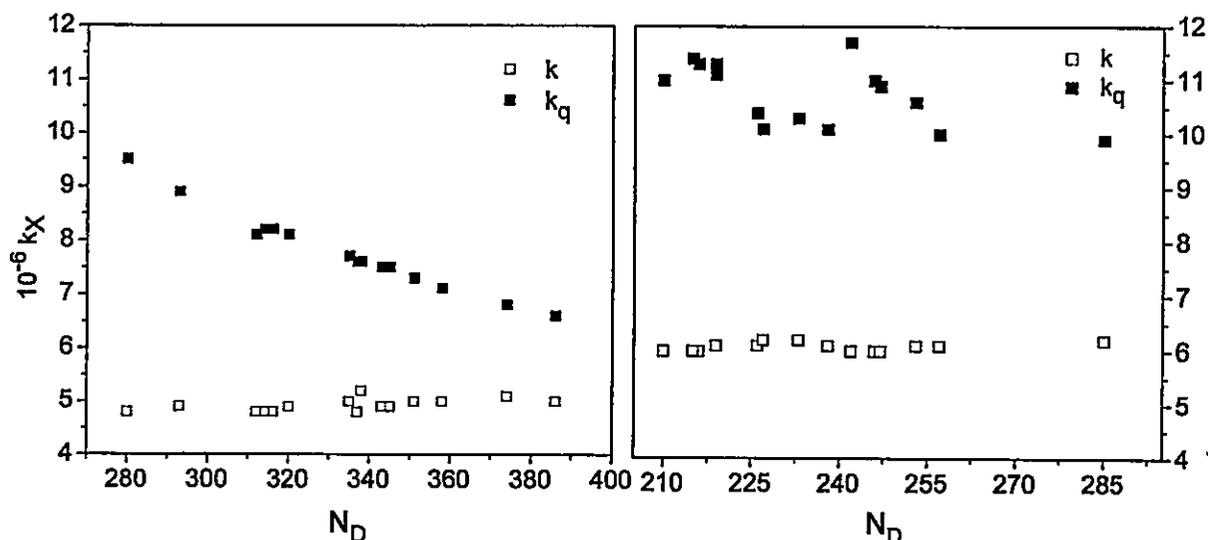


Figura 3.2.6. Constantes de constantes de velocidad de decaimiento de la fluorescencia de pireno (k), de la constante de velocidad de apagamiento (k_q) vs. número de agregación (N_D). Mesofase TTAC (Izquierda). Mesofase TTAB (Derecha).

La comparación de los valores de N_D entre ambas fases muestra que los números de agregación de la fase TTAB son, en promedio, 100 unidades más pequeños que para la fase de TTAC. Estos resultados son consistentes con las mediciones de viscosidad relativa (η/η_0) realizadas para las muestras 14 y 42. La fase de TTAC posee una viscosidad 2,1 veces mayor que la fase de TTAB.

Para intentar explicar la diferencia en tamaño entre los agregados de TTAC y TTAB, debemos analizar las fuerzas e interacciones involucradas en el fenómeno de la agregación, considerando que la mezcla de anfifilos (DeOH y TTAX) produce sistemas

de mayor tamaño que el encontrado para micelas esféricas, la explicación involucra conceptos aplicados a la estabilidad de vesículas y coloides. En general, la formación, el tamaño y la estabilidad de estos sistemas anfílicos dependen del valor de ΔG alcanzado por la estructura del agregado, dado por el balance entre el efecto hidrofóbico de las cadenas y las interacciones electrostáticas en la interfase. La estabilización de los agregados, vesículas, y bicapas infinitas, por lo tanto, puede ser discutida considerando tanto variables entrópicas, como entálpicas. La variable entrópica involucra dos fenómenos, (a) la movilidad traslacional de los agregados (entropía traslacional) y (b) la estabilización por efecto del movimiento torsional de los agregados, lo que provoca ondulaciones en la superficie micelar.

El hecho que los N_D para la mesofase de TTAB sean menores en 100 unidades que para TTAC y que la viscosidad presentada por TTAB sea 2,1 veces mas pequeña que TTAC, nos permite inferir que la mesofase de TTAB presentaría cierta estabilización por el efecto entrópico traslacional. Por otro lado, los pequeños tamaños obtenidos para los agregados de ambas mesofases, presentarían bastante rigidez con respecto al movimiento torsional, lo que descartaría el fenómeno ondulatorio en la superficie micelar.

La variable entálpica de agregados compuestos por la mezcla dos anfífilos se encuentra asociada a la curvatura de la superficie micelar (Safran y col., 1990) y se ha demostrado que la heterogeneidad de la mezcla de anfífilos es la responsable de la generación de esta curvatura (May y Ben-Shaul, 1995). En la figura 3.2.7 se aprecia que la curvatura de la superficie es provocada por la ubicación preferencial de los anfífilos

catiónicos sobre los bordes del agregado. Una estructura con un balance entre las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas y baja curvatura incrementará su tamaño.

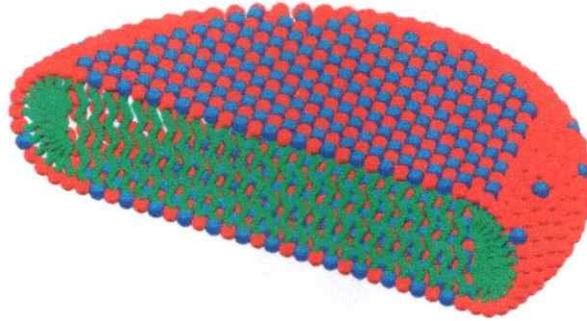


Figura 3.2.7. Representación de un agregado discótico con una distribución heterogénea de los anfifilos. Detergentes catiónicos (cabeza roja), detergentes neutros (cabeza azul).

Las constantes de disociación y los números de agregación observadas en micelas de CTAC y CTAB (Mata y col., 2005) indican una mayor neutralización de la superficie micelar y un mayor N_D para bromuro. La mayor neutralización de la interfase en la mesofase de TTAB produciría un número de agregación mayor, sin embargo, el menor tamaño en el sistema de TTAB y su inexistente correlación con el aumento de la concentración de DeOH y TTAB evidenciaría que existe una competencia entre la variable entrópica y la variable entálpica para esta mesofase. Para el sistema de TTAC, por otro lado, el incremento del tamaño con el aumento de la concentración de DeOH y TTAC, además de la menor neutralización de la superficie del agregado, indican que la estabilización en este sistema es netamente entálpica, donde debido a la menor neutralización de la superficie micelar por parte del cloruro, el decanol actuaría como un eficiente espaciador entre las cabezas de trimetilamonio aumentando el tamaño del agregado (Teixeira y col., 1999).

Los resultados y tendencias obtenidas indican que la principal causa en el

aumento de los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol y de HDO en la fase de TTAB es la mayor rigidez de la interfase. El tamaño relativo de este tipo de sistemas esta en acuerdo con los estudiados para cristales líquidos de SDS/DeOH/agua (Quist y col., 1992) y descarta el tamaño estimado a través de SAXS por Amaral y col. (Amaral y col., 1979).

El hecho de que la única diferencia entre las soluciones equimolares de ambas fases sea la naturaleza del contraíón, revela la importancia de las interacciones electrostáticas en la dinámica de los sistemas, particularmente en la interfase (Rathman y Scamehorn, 1986). Para investigar la afinidad entre la interfase y sus diferentes contraíones se midieron los espectros de ^{35}Cl -RMN ($I=3/2$) para TTAC y ^{81}Br -RMN ($I=3/2$) para TTAB. Las figuras 3.2.8 y 3.2.9 muestran los espectros obtenidos para ^{35}Cl -RMN y ^{81}Br -RMN, respectivamente.

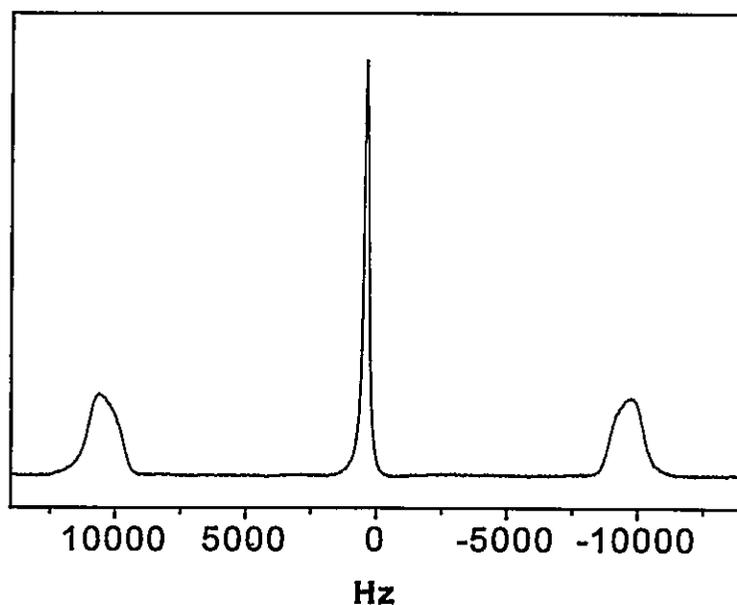


Figura 3.2.8. Espectro ^{35}Cl -RMN de la muestra 9 de la mesofases de TTAC. El desdoblamiento es medido directamente desde el espectro.

En el espectro de la figura 3.2.6 se observa la presencia de desdoblamiento cuadrupolar en ^{35}Cl -RMN lo que indicaría un grado de asociación del cloruro a la interfase. Los desdoblamientos de ^{35}Cl aumentan su valor con el incremento de la concentración de cada componente, lo que sería producido por el aumento en el tamaño del agregado de TTAC como se discutió anteriormente. Por otro lado, los espectros obtenidos para ^{81}Br -RMN (figura 3.2.9) consisten de una única banda con un ancho de aproximadamente 30 kHz. Este hecho podría explicarse a través de los mecanismos de relajación (véase apéndice I), ya que un núcleo cuadrupolar fuertemente asociado a la interfase permanecería orientado durante un importante lapso de tiempo, experimentaría una

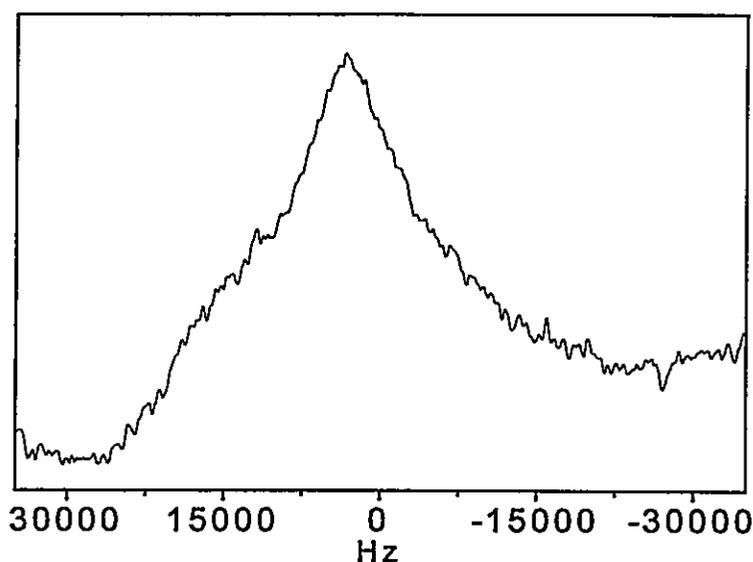


Figura 3.2.9. Espectro ^{81}Br -RMN de la muestra 43 de la mesofases de TTAB. Se aprecia una banda de alrededor de 30kHz de ancho.

relajación sumamente eficiente. El ^{81}Br al ser sometido a un fuerte campo eléctrico fluctuante y sus gradientes, se relajaría eficientemente, provocando que las señales en el espectro de ^{81}Br -RMN, no alcancen a resolverse. El fenómeno puede ser interpretado como señal inequívoca de que las diferencias presentadas en el comportamiento de los

desdoblamientos cuadrupolares para las mesofases de TTAC y TTAB en composición equimolar se deben fundamentalmente a la naturaleza del contraión. Para analizar el efecto del contraión sobre la superficie micelar de los sistemas, se prepararon 6 soluciones de las cuales cuatro correspondieron a mezclas de las fases TTAC-TTAB, y cuyas composiciones se presentan en la tabla 3.5. La figura 3.2.10 muestra los valores de desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol obtenidos para las seis soluciones en función de la fracción molar de bromuro. Podemos apreciar que cuando la fracción molar de bromuro es 0,5 el valor de ΔV_{DeOH} es prácticamente el igual al observado para la fase pura de TTAB. Este fenómeno sugiere que la afinidad del ion

Tabla 3.5. Composición de las mesofases utilizadas en la determinación de la constante de intercambio iónico.

%Cl-	DeOH	TTAC	NaCl	TTAB	NaBr
100	0,241	0,624	0,983	0	0
90	0,241	0,562	0,885	0,0624	0,0983
75	0,241	0,468	0,737	0,156	0,246
50	0,241	0,312	0,492	0,312	0,492
25	0,241	0,156	0,246	0,468	0,737
0	0,241	0	0	0,624	0,983

bromuro por la interfase es significativamente mayor que la presentada por el ion cloruro (Bunton y col., 1991; Soldi y col., 2000).

Para cuantificar la diferencia en la afinidad de bromuro y cloruro por la interfase se determinó la constante de intercambio iónico, $K_{Br-/Cl-}$ utilizando el efecto de apagador de la fluorescencia de pireno por parte del bromuro. La figura 3.2.11 muestra la intensidad de fluorescencia en función de la concentración de bromuro. A partir de estos

datos se calculó $K_{Br-/Cl-}$ según la metodología descrita anteriormente.

La figura 3.2.12 muestra la gráfica de $\ln(\theta_{Br}/\theta_{Cl})$ vs. $\ln([Br^-]_{Libre}/[Cl^-]_{Libre})$. El valor de la constante es obtenido del intercepto de esta gráfica. El valor de $K_{Br-/Cl-} = 13,2$ indica del ion cloruro. El valor obtenido esta en acuerdo con la mayor afinidad de bromuro por

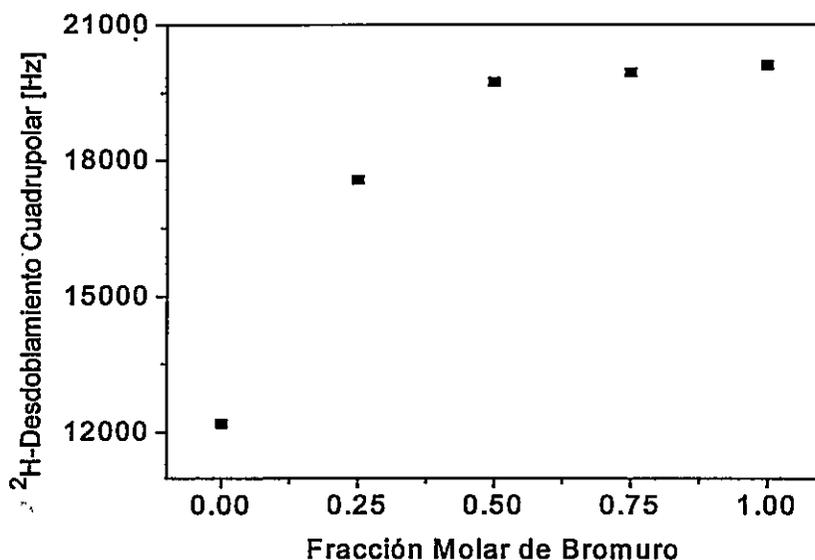


Figura 3.2.10. Valores de los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol en función del incremento de la fracción molar de bromuro.

que existe una mucho mayor afinidad del ion bromuro por la superficie micelar que la la interface encontrados para micelas de CTAX (Abuin y col., 1983) y vesículas de dioctadeciltrimetilamonio (Lissi y col., 1989), aunque en el valor de la encontrado de $K_{Br-/Cl-}$ para los agregados de cristal líquido es mayor que el observado para los sistemas mencionados. Estos resultados descartan estudios anteriores sobre sistemas líquido cristalinos preparados a partir de TTAX, donde se estableció una mayor afinidad de cloruro que de bromuro por la interfase. (Tracey, 1984; Tracey y Boivin, 1984).

Un posible origen para las diferencias observadas entre ambas mesofases es la

dimensión del radio iónico de cada contraión. El radio iónico de bromuro es alrededor de 0,14 Å mayor que el radio de cloruro. Lo que provoca que el potencial eléctrico de de bromuro sea más pequeño y su esfera de solvatación más difusa que la de

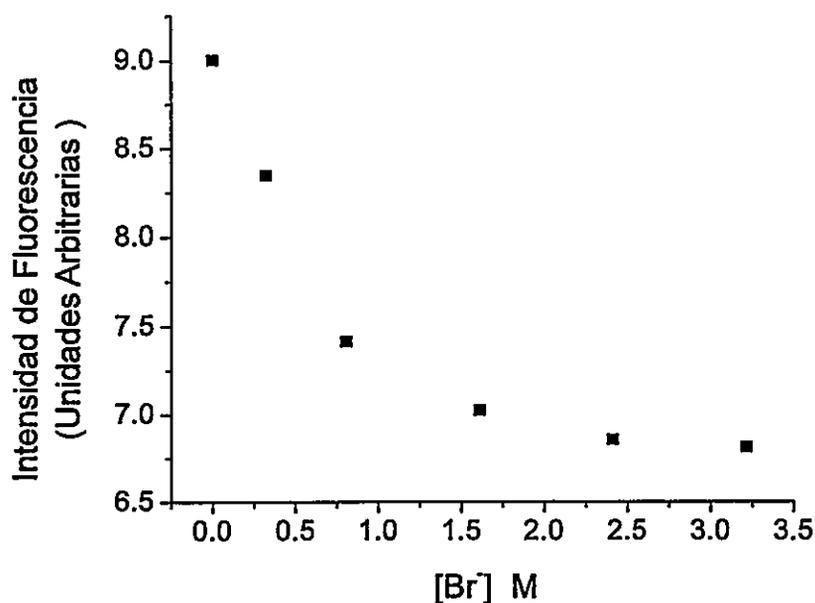


Figura 3.2.11. Gráfica de la Intensidad de Fluorescencia vs. concentración de bromuro.

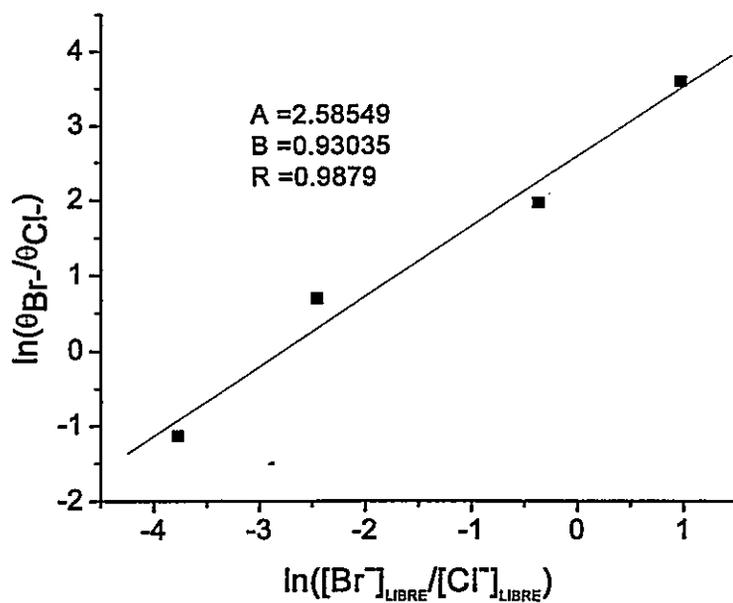


Figura 3.2.12. Gráfica de $\ln(\theta_{Br^-}/\theta_{Cl^-})$ vs. $\ln([Br^-]_{Libre}/[Cl^-]_{Libre})$

cloruro. En un estudio de espectroscopía fotoelectrónica sobre la energía de estabilización electrostática de haluros por clusters de agua de diversos tamaños, (Markovich, y col., 1994) se muestra que para clusters entre 1 y 6 moléculas de agua, la energía de estabilización electrostática del ion por el solvente es siempre mayor para cloruro que para bromuro. Además, la diferencia aumenta desde alrededor de 20kJ/mol para un cluster con una molécula de agua a aproximadamente 60 kJ/mol para un cluster de seis moléculas. Además, en un estudio de Westh y col. (Westh y col., 2006), en relación con la serie de Hofmeister, se encontró que el ion cloruro presenta un efecto cosmotrópico sobre la estructura del agua, es decir, las moléculas de agua se estructuran, mientras que el bromuro presenta un efecto caotrópico. De hecho, los resultados obtenidos en el estudio indican que el bromuro presenta una tendencia de escape desde el seno de la solución hacia la región de la interfase, sin embargo, el ion cloruro prefiere ser solvatado en la fase acuosa. Es decir, el cloruro prefiere las regiones con alta densidad de agua y el bromuro prefiere regiones con baja densidad de agua. Por consiguiente, el ion bromuro, solvatado más débilmente, se encontraría interactuando fuertemente con las cabezas cargadas de los anfifilos, neutralizando parcialmente las repulsiones electrostáticas entre las cabezas y por ende, disminuyendo el potencial eléctrico de la superficie micelar en la fase de TTAB. En la fase TTAC el menor grado de asociación de los cloruros produce una mayor repulsión entre las cabezas de amonio contribuyendo al incremento de la movilidad de la interfase. Estos efectos provocan que la interfase de TTAB sea más rígida que la interfase de TTAC. Además, una interfase más neutralizada genera un mayor campo eléctrico, el cual es capaz de alinear el momento dipolar eléctrico del agua lo que explicaría los desdoblamientos de HDO

observados solo para fase de TTAB.

Para dar una mejor interpretación a nivel molecular de los fenómenos en la interfase de estos sistemas se realizaron simulaciones computacionales a través de dinámica molecular.

3.2.1.- Estudio teórico de la interfase de los cristales líquidos de TTAC y TTAB.

Debido a que en el campo de fuerza (GROMOS) del paquete GROMACS no se encuentran disponibles los parámetros de Lennard-Jones de Br^- , fueron transferidos desde el potencial OPLS (Jorgensen y Tiradorives, 1988).

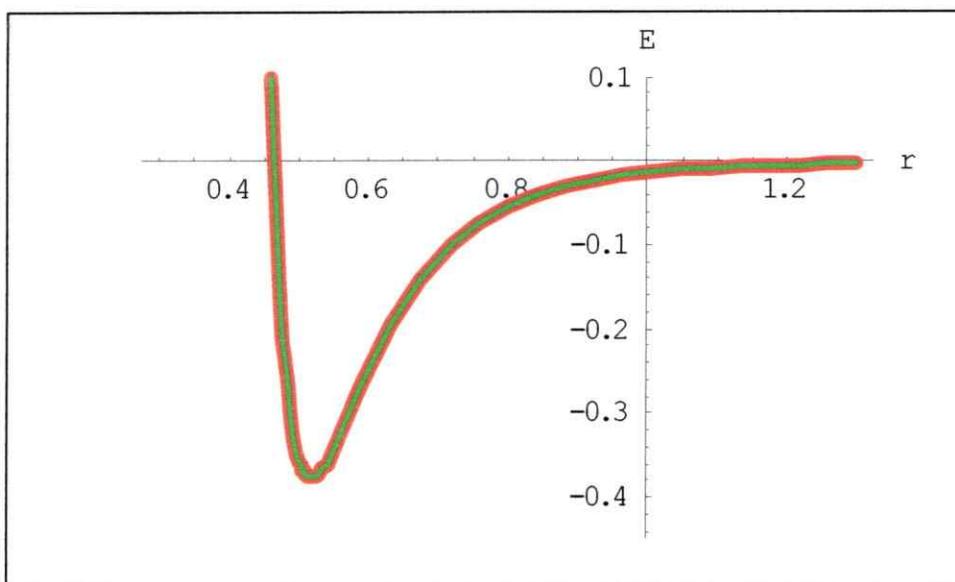


Figura 3.2.13. Ajuste de los parámetros del potencial de Lennard-Jones para la interacción $\text{Br}^-:\text{Br}^-$. En color rojo, la curva del potencial con los parámetros de OPLS, en verde, curva del potencial con los parámetros calculados para GROMOS.

La figura 3.2.13 muestra la gráfica comparativa entre los parámetros OPLS y los transferidos para GROMOS. La tabla 3.6, muestra los valores calculados para la interacción entre distintas especies.

Para obtener información detallada de los fenómenos observados se modelaron tres sistemas con porcentajes molares de 100% TTAB (simulación D), 50/50 TTAB/TTAC (simulación E) y 100% TTAC (simulación F). Los sistemas fueron representados como un fragmento del agregado, contenidos en caja rectangulares de $6,7 \times 7,4 \times 6,3 \text{ nm}^3$ con condiciones de borde periódicas en las tres direcciones del espacio. Para ello se tomó una caja preconstruida del sistema de TTAC constituida por 192 iones de TTA, 96 moléculas DeOH, 4192 moléculas de agua y 480 cloruros. Esta misma caja fue utilizada como punto de partida para la simulación F. Los otros dos sistemas se obtuvieron variando la caja anterior. Para el sistema E se reemplazaron 240 iones cloruro por bromuro y para el sistema D se reemplazaron los 480 cloruros por bromuro.

Tabla 3.6. Parámetros de bromuro obtenidos de OPLS y convertidos a campo de fuerza de GROMOS.

		Parámetros Bromuro	
		σ	ϵ
OPLS		0,462376	0,376812
Conversión a Gromos		C6	C12
Br-		0,014728	0,00014392
		Parámetros Bromuro para Gromos	
		C6	C12
Br-	Br-	0,014728	0,00014392
Br-	Cl-	0,014259	0,00012404
Br-	N ⁺	0,007023	0,00002385
Br-	CH _n	0,011739	0,00007207
Br-	OH	0,005901	0,00001513
Br-	O(agua)	0,006208	0,00001947
Br-	Na ⁺	0,0010302	0,00000174

Se calcularon 20 ns de trayectoria para los tres sistemas. La figura 3.2.14 muestra un cuadro de la simulación del sistema E a los 15 ns de trayectoria. Todos los cálculos y

análisis de propiedades se realizaron sobre los últimos 10 ns de trayectoria.

La figura 3.2.15a, 3.2.15b y 3.2.15c, muestran los perfiles de densidad de masa de todos los componentes a lo largo del eje Z de la caja, para el sistema D, E y F, respectivamente.

Para simplificar el análisis, los anfifilos TTA^+ y DeOH se dividieron en tres segmentos como lo muestra la figura 3.1.7. Las curvas en las gráficas de la figura 3.2.15 corresponden a la posición del centro de masa de cada segmento o ion. En la figura 3.2.15, se observa que al aumentar la concentración de cloruro, la distribución de DeOH y TTA^+ a lo largo del eje Z de la caja es más amplia. Este fenómeno se puede explicar a

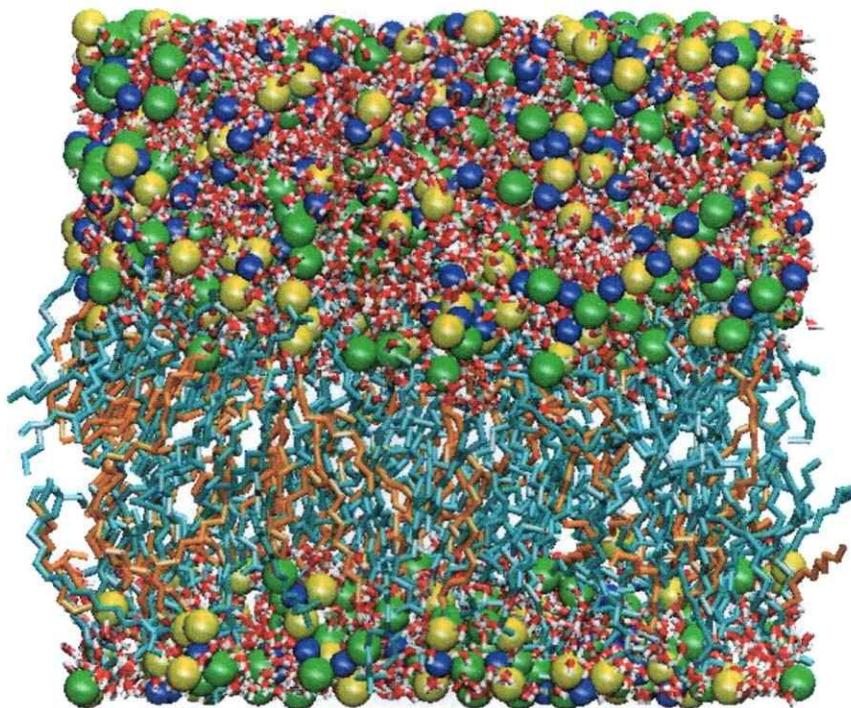
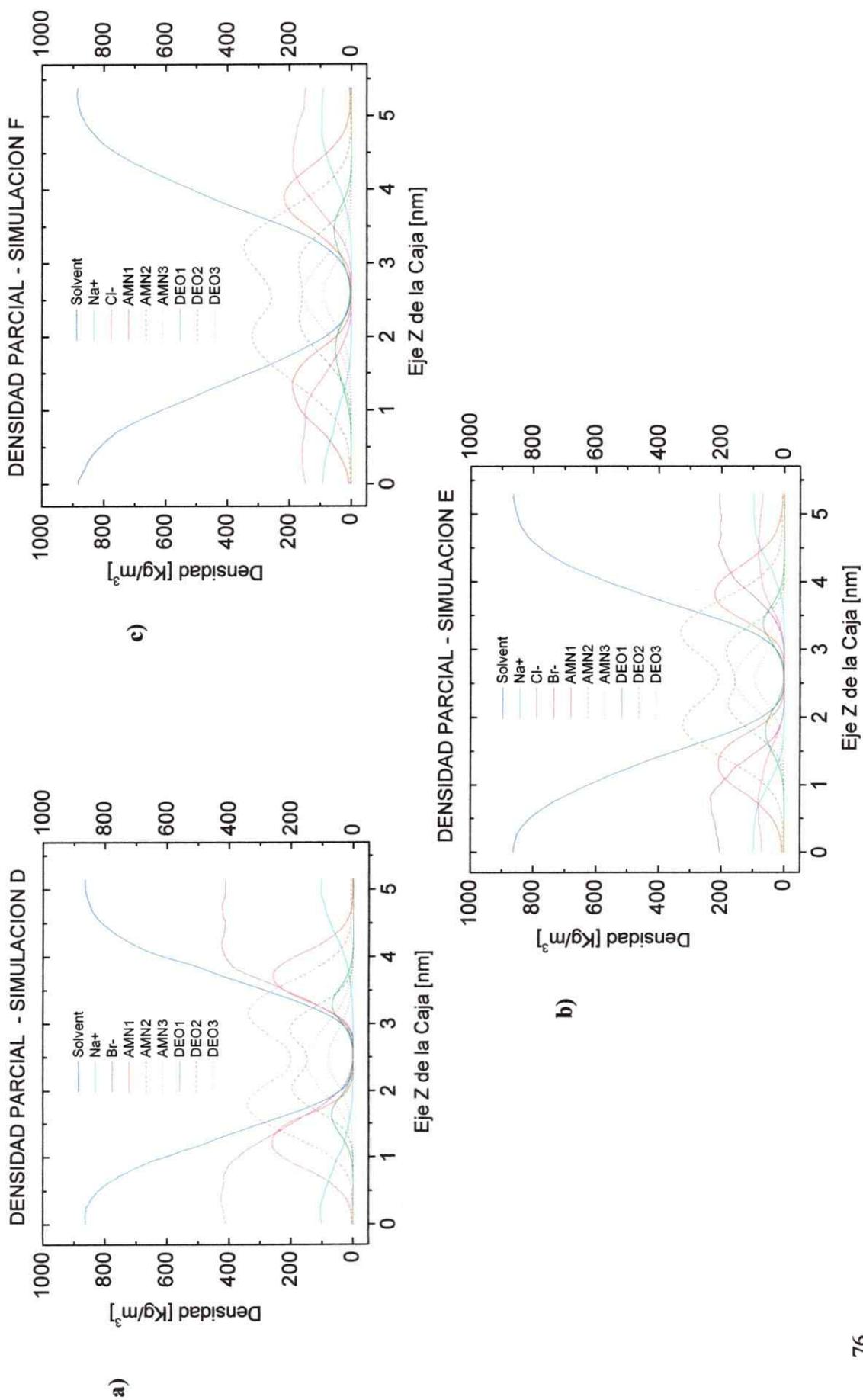


Figura 3.2.14. Cuadro de la simulación E después de 15 ns de trayectoria. Los iones TTA^+ son representados en color calipso y el DeOH en naranja; el cloruro en amarillo, el bromuro en verde y el sodio en azul. El oxígeno del agua es representado en rojo y los hidrógenos en blanco. Para facilitar la visualización, solo los iones Cl^- , Br^- y Na^+ son representados como esferas de van der Waals.

Figura 3.2.15. Perfiles de densidad parcial de más a lo largo del eje Z de la caja para cada componente en la simulación D, E y F. Para la definición de cada segmento véase el texto.



través de la repulsión que sufren entre sí las cabezas de trimetilamonio, lo que provocaría un ensanchamiento de la interfase. El ancho de la interfase fue medido de acuerdo a la definición anteriormente mencionada. Los resultados para el sistema D son 1,23 nm, para el sistema E 1,34 nm y para el sistema F 1,41 nm. Por lo tanto, el incremento de la concentración de cloruro aumenta la distribución de los anfifilos incrementando el ancho de la interfase. Consistentemente, la contribución de la repulsión electrostática de corto rango amonio-amonio a la energía total es 292 kJ/mol para TTAC y 196 kJ/mol para TTAB. Una mayor distribución de anfifilos no necesariamente significa que las moléculas se muevan mas rápido, sin embargo, los resultados de ^2H -RMN indican que el DeOH se encuentra notablemente más alineado con el campo magnético en la fase de TTAB. Esto sugiere una mayor dinámica de los anfifilos en la fase de TTAC, lo que es corroborado por los cálculos de los coeficientes de difusión traslacional. Los coeficientes de difusión de los fragmentos AMN1 y DEO1, a lo largo del eje Z de la caja, son calculados para los sistemas D, E y F, a través del desplazamiento cuadrático medio. La tabla 3.7 muestra los resultados del cálculo de los coeficientes de difusión en el eje Z.

Tabla 3.7. Coeficientes de difusión calculados para los sistemas D, E y F. Los valores corresponden al promedio sobre todos los segmentos AMN1 y DEO1.

Sistema	AMN1 [m^2 / s]	DEO1 [m^2 / s]
D	0,29 ($\pm 0,97$) $\cdot 10^{-11}$	0,22 ($\pm 0,61$) $\cdot 10^{-11}$
E	0,33 ($\pm 0,97$) $\cdot 10^{-11}$	0,26 ($\pm 0,65$) $\cdot 10^{-11}$
F	0,42 ($\pm 1,11$) $\cdot 10^{-11}$	0,41 ($\pm 1,0$) $\cdot 10^{-11}$

Aunque los errores estimados en el cálculo de los coeficientes de difusión son alrededor de tres veces el valor calculado, la tendencia presentada concuerda con las

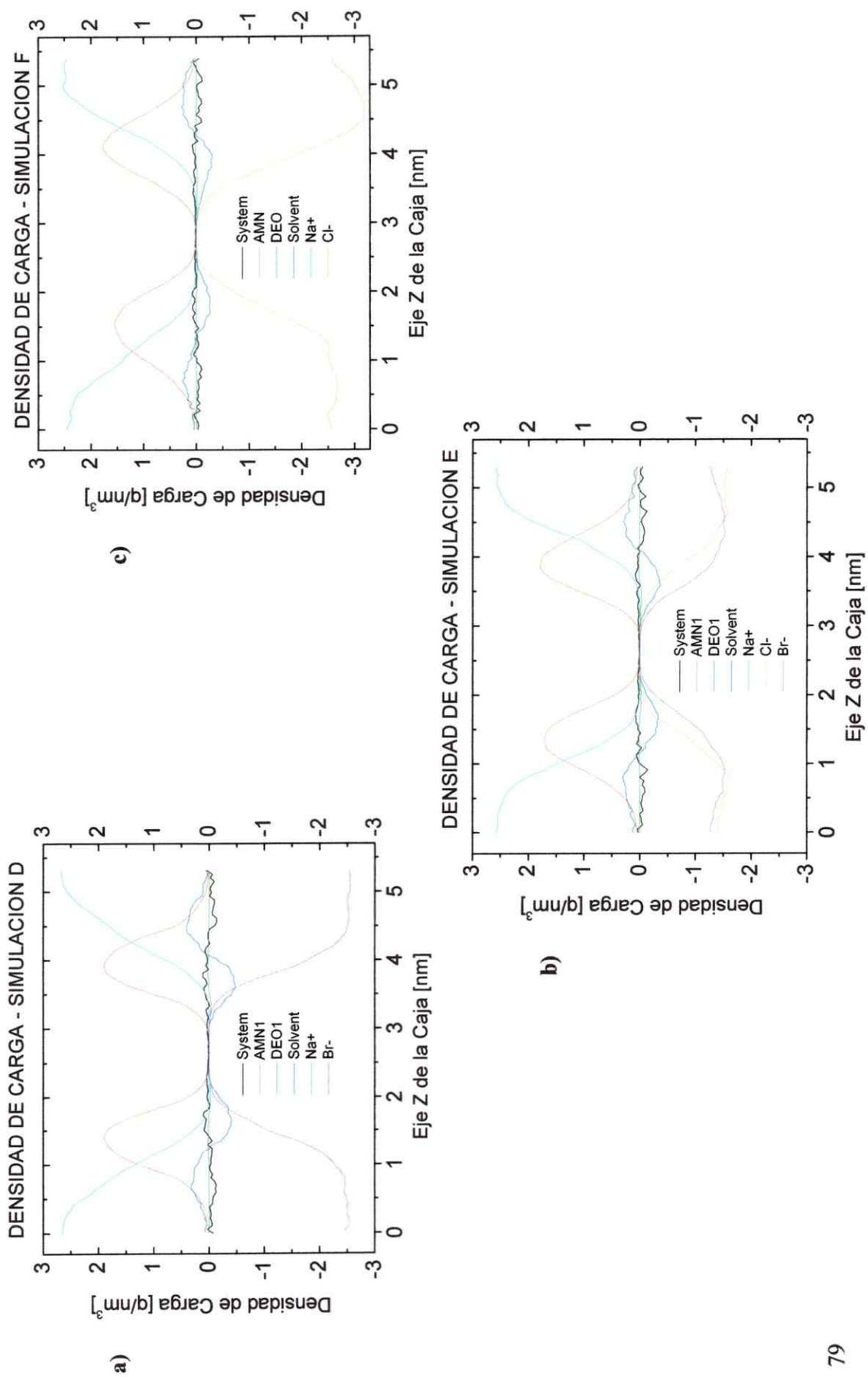
observaciones experimentales.

La diferencia entre las masas de Cl^- y Br^- nos impide un análisis riguroso de la distribución de ambos iones en la interfase, en la figura 3.2.15. Para ello, calculamos los perfiles de densidad de carga que nos entregan la información necesaria para este análisis. La figura 3.2.16a, 3.2.16b y 3.2.16c, muestra los perfiles de densidad de carga para los sistemas D, E y F a lo largo del eje Z de la caja. Los perfiles al igual que en el caso de la distribución de masas, muestran un ensanchamiento en la distribución de los anfilos al aumentar la concentración de Cl^- . De la figura 3.2.16b (simulación E) podemos observar una significativamente mayor proximidad de Br^- a la superficie.

Además, alrededor de 1 nm desde el centro de la bicapa, la densidad de carga de Br^- es aproximadamente 1 ion/nm^3 mientras que para Cl^- a la misma distancia es $0,5 \text{ ion/nm}^3$.

La contribución a la energía electrostática de corto rango para la interacción haluro-amonio es -6166 kJ/mol para cloruro (simulación F) y -6607 kJ/mol para bromuro (simulación D). Además en los perfiles de densidad de carga podemos observar el grado de polarización del solvente en la interfase. La molécula de agua posee un importante momento dipolar eléctrico el cual puede alinearse en presencia de un campo eléctrico. El grado de alineación depende entre otras variables, de la fuerza del campo eléctrico. Se observa que el dipolo del agua, como se espera, orienta su polo positivo hacia el haluro y el polo negativo hacia las cabezas de amonio. En la figura 3.2.16, se aprecia que el incremento de la concentración de Cl^- , disminuye la cantidad de moléculas de agua polarizadas, lo que es consistente con el incremento en la movilidad de las moléculas de solvente en la interfase. Esto explica el origen de las diferencias entre los ΔV_{HDO} presentes en ambas fases. Este fenómeno también explica las diferencias

Figura 3.2.16. Perfil de densidad de Carga a lo largo del eje Z para componentes seleccionados de la simulación D, E y F. Para la definición de cada segmento véase el texto.



observadas en los espectros RMN de ^{35}Cl y ^{81}Br , ya que un núcleo cuadrupolar en presencia de un fuerte campo eléctrico fluctuante y sus gradientes, experimenta una relajación sumamente eficiente, provocando que las señales en el espectro de ^{81}Br , no alcancen a resolverse.

Para examinar la estructura de la interfase en mayor detalle, calculamos la función de distribución radial (RDF) de AMN-Br^- , AMN-Cl^- , y AMN-Solvente . Las figuras 3.2.17a, 3.2.17b y 3.2.17c, muestran la gráfica de RDF y la gráfica del número acumulativo de especies (CN), calculadas tomando el átomo de nitrógeno como el origen de las coordenadas, para las simulaciones D, E y F.

La tabla 3.8 muestra los valores para el primer máximo de la RDF y el número de moléculas interactuando con el nitrógeno, obtenido de la gráfica de número acumulativo de especies (CN). El cálculo corresponde al primer máximo, para cloruro, bromuro y agua en las tres simulaciones. El máximo de la RDF permanece prácticamente constante en todas las simulaciones para ambos haluros. Sin embargo, los valores de CN difieren para las tres simulaciones. En la simulación D, el CN de AMN-Br^- , es de 0,66 mientras que en la simulación F, el CN de AMN-Cl^- es de 0,49. En la simulación E, el CN para Br^- es 0,40 y para cloruro 0,19. Además, la disponibilidad de moléculas de agua para solvatar las cabezas de amonio disminuye con el incremento en la concentración de cloruro.

Todos estos resultados confirman que la capa de Stern para TTAB posee un menor potencial eléctrico que el presentado por la fase de TTAC.

Figura 3.2.17. Función de distribución radial y gráfico acumulativo de especies, para la interacción amonio-bromuro, amonio-solvente y amonio-cloruro en las simulaciones D, E y F.

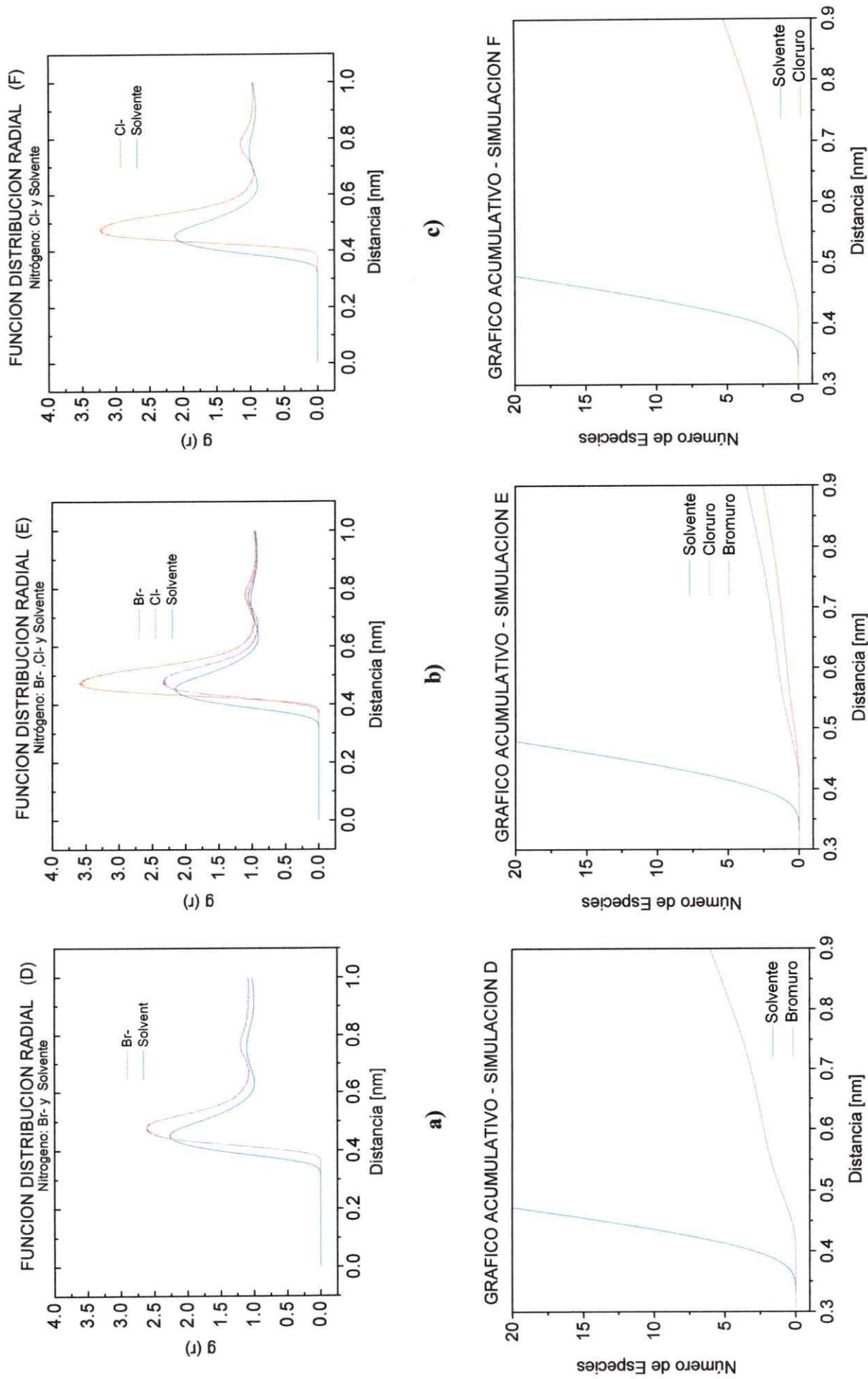


Tabla 3.8. Valores para el primer máximo de la RDF y número acumulativo de especies (CN) de amonio-bromuro, amonio-cloruro y amonio-solvente, en la simulación D, E y F.

Simulación	Origen ^a	Primer Máximo RDF (nm)			Número Acumulativo		
		Solvente	Cl ⁻	Br ⁻	Solvente	Cl ⁻	Br ⁻
D	N	0.452	---	0.475	13.9	---	0.660
E	N	0.452	0.476	0.474	13.1	0.187	0.403
F	N	0.453	0.476	---	13.0	0.490	---

^aN es el átomo de nitrógeno del grupo amonio y origen del sistema de coordenadas.

Adicionalmente, estudiamos el interior de un agregado de TTAC y de un agregado de TTAB. Para ello se calcularon los elementos diagonales del tensor de parámetros de orden (S), a lo largo de la cadena alifática de ambos constituyentes, relativos al eje Z de la caja. Se construyeron 2 sistemas compuestos por:

Sistema G.- 244 iones TTA⁺, 94 DeOH, 17150 moléculas de agua, 607 Na⁺ y 851 Cl⁻, los que fueron contenidos en una caja con condiciones de borde periódicas de 9,5 x 10,5 x 7,6 nm³, con todos sus ángulos rectos.

Sistema H.- 216 iones TTA⁺, 72 DeOH, 11208 moléculas de agua, 397 Na⁺ y 613 Cl⁻, los que fueron contenidos en una caja con condiciones de borde periódicas de 8,1 x 8,2 x 7,6 nm³, con todos sus ángulos rectos.

Ambas simulaciones corresponden a un agregado completo y no a un fragmento de bicapa y se calcularon trayectorias de 10 ns. La figura 3.2.18 muestra la estructura de los sistemas a los 8,5 ns. El análisis de la interfase empleando RDF entre las especies estudiadas, no presentó cambios importantes con respecto a los resultados obtenidos anteriormente.

Debido a que los átomos de hidrógeno de las cadenas no son representados explícitamente, sus posiciones son reconstruidas basándose en las posiciones de los átomos de carbono a lo largo de las cadenas. El parámetro de orden para el último

carbono de la cadena no puede ser calculado (Tieleman y col., 2000). La figura 3.2.19 muestra los elementos diagonales del tensor de parámetros de orden para TTA^+ y DeOH. Como se esperaba, los elementos $|S_{xx}|$ y $|S_{yy}|$ son más pequeños que $|S_{zz}|$, ya que los metilenos rotan más libremente en el plano XY. Para ambos sistemas, podemos observar un comportamiento similar de los TTA^+ , esto es los primeros dos metilenos muestran un alto grado de orden, seguido por un largo segmento de C_4 a C_{10} , con un valor levemente inferior pero con un orden constante, para finalmente decrecer progresivamente hacia el final de la cadena.

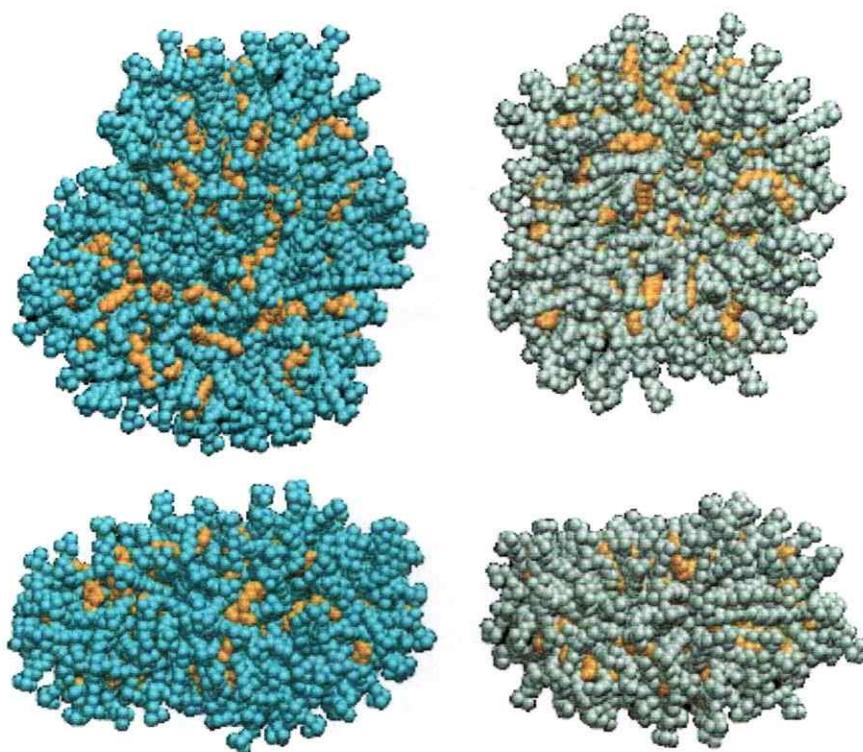


Figura 3.2.18. a. Apariencia del sistema G. b. Apariencia del sistema H. La vista superior corresponde a la visualización desde el eje Z e inferior es desde el plano XY, a los 8,5 ns de trayectoria.

En el caso de la mesofase de TTAC, los carbonos C_1 y C_2 del DeOH presentan

menor grado de orden que el observado entre C_3 y C_7 , hacia el final de la cadena, los últimos dos carbonos son aun menos ordenados. Para la mesofase de TTAB, C_1 y C_2 se presentan con un grado de orden mayor que el resto de la cadena, decreciendo su orden leve, pero progresivamente hasta C_7 para luego decaer abruptamente hacia el final de la cadena.

El reducido orden encontrado para C_1 y C_2 en la fase de TTAC, podría explicarse, como fue sugerido por la dinámica molecular en la primera parte del estudio, por las repulsiones de las cabezas de amonio, lo que aumenta la movilidad del enlace de puente de hidrógeno entre el DeOH y el solvente. Para el sistema de TTAB la explicación es dada por la alta rigidez de la interfase, produciendo una capa de Stern estructurada. Debemos notar que los parámetros de orden para la fase de TTAB son siempre mayores que los de TTAC, confirmando la hipótesis de una mayor rigidez de la interfase de TTAB que en la de TTAC. Los valores de los parámetros de orden calculados indican que ambos sistemas tendrían un alto grado de orden, aunque menor que los sistemas liquido cristalinos fosfolipídicos (Tieleman y col., 1997).

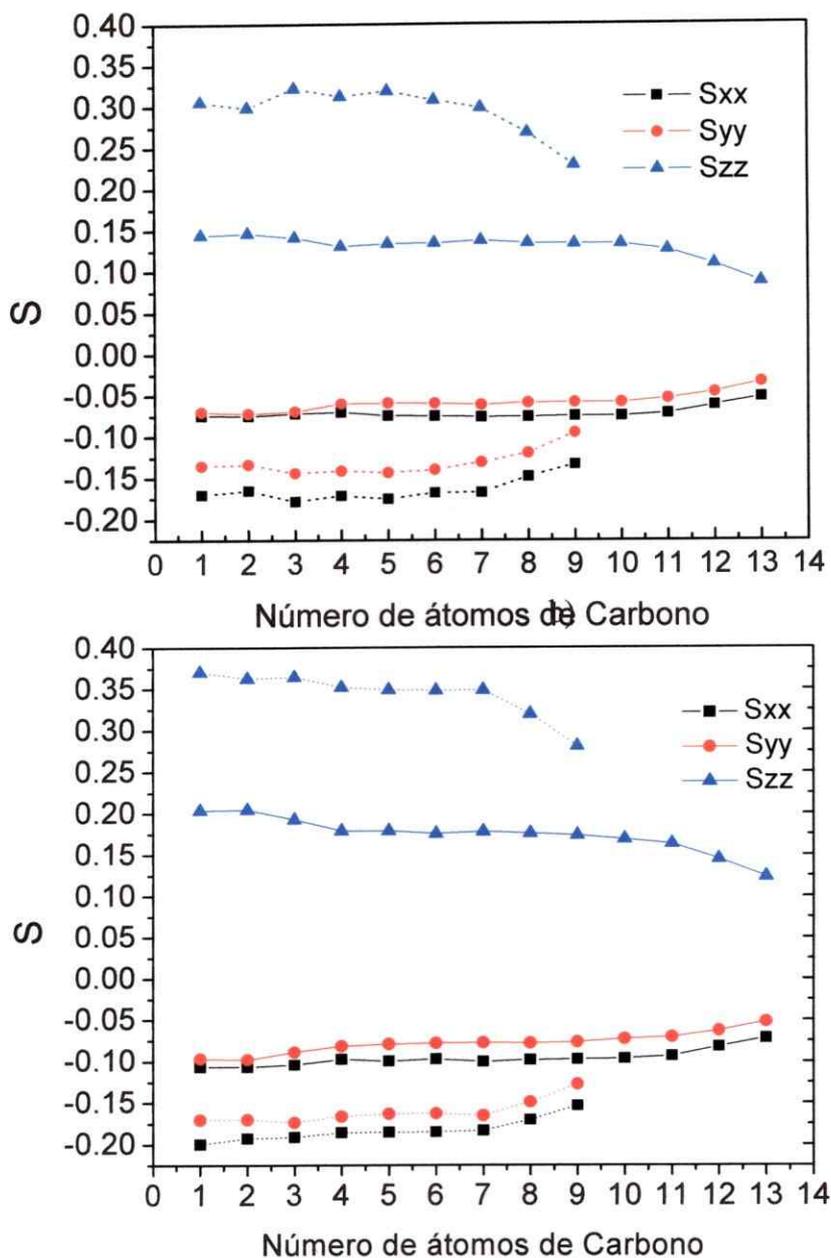


Figura 3.2.19. Gráfica de los elementos diagonales del tensor de parámetros de orden para (arriba) agregado de TTAC y (abajo), agregado de TTAB. Los símbolos unidos por puntos corresponden a los parámetros de orden de DeOH, los símbolos unidos por líneas corresponden a los parámetros de orden de TTA⁺.

3.2.2.- Estudio de la dinámica interna de los agregados

Finalmente, estudiamos la dinámica interna del agregado utilizando la estructura vibracional del espectro de fluorescencia de pireno como indicador del microentorno de la sonda. La micropolaridad del entorno de pireno en el agregado fue examinada empleando la razón entre las bandas vibrónicas III y I, con respecto a la temperatura (Kalyanasundaram y Thomas, 1977).

Para las mesofases de TTAC, sus componentes precipitan (punto de Kraft) bajo los 18°C, mientras que el observado para las mesofases de TTAB fue a los 16°C.

La figura 3.2.20 muestra la gráfica de la razón entre las bandas III/I del espectro de pireno con respecto a la temperatura. El comportamiento de la razón III/I para ambas mesofases, muestra que entre los 18°C y 23°C el pireno se encuentra en un ambiente polar relativamente constante. Luego, a partir de los 28°C, la razón III/I aumenta sostenidamente hasta los 50°C dando cuenta de un descenso en la polaridad del entorno del pireno.

El comportamiento constante en la primera parte de la curva, es decir, entre los 18°C y 23°C, probablemente se deba a la asociación entre el pireno y las cabezas de trimetilamonio (Abuin y Lissi, 1989). Esto sería provocado por la interacción catión- π entre el grupo polar de trimetilamonio y la nube π del anillo aromático, la cual mantiene al sistema aromático policíclico cercano a la interfase.

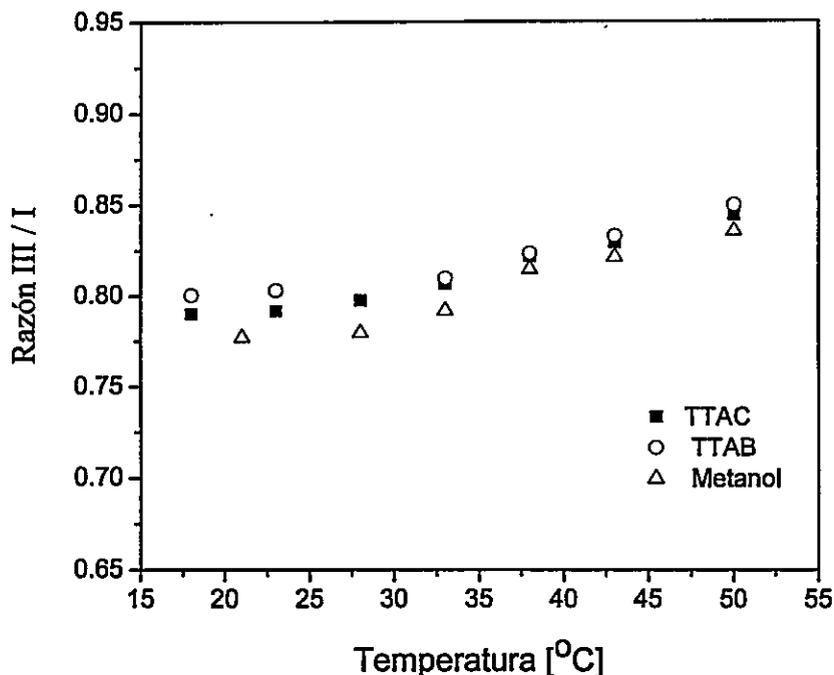


Figura 3.2.20. Comportamiento de la razón entre las banda III/I de pireno con respecto a la temperatura, para las mesofases de TTAC, TTAB y metanol.

El comportamiento observado a partir de los 28 °C puede ser explicado mediante dos fenómenos: a) La constante dieléctrica del agua disminuye con la temperatura, lo que provocaría una disminución en la polaridad del entorno del pireno cercano a la interfase y b) La energía entregada al sistema con el ascenso de la temperatura sería suficiente para romper la interacción catión- π , provocando que el pireno se incorpore más al interior micelar debido al efecto hidrofóbico.

Para discriminar entre los dos fenómenos se examinó el efecto de la temperatura sobre la razón III/I, para una muestra de pireno disuelto en metanol. La figura 3.2.18 muestra que la razón III/I para los dos sistemas líquido cristalinos presenta un comportamiento similar al observado en el metanol. En consecuencia, se comprueba que

el pireno se encuentra en una región muy cercana a la interfase debido a que su microentorno posee una polaridad similar a la del metanol. Además, se establece que la disminución de la polaridad del entorno del pireno al aumentar la temperatura es preponderantemente debida a la disminución del momento dipolar del medio.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados y las tendencias observadas podemos concluir que el aumento en la concentración de los distintos componentes en la mesofase de TTAC produce un incremento en el tamaño del agregado. A diferencia de lo anterior, el tamaño de los agregados en las mesofases de TTAB no presentan correlación con el incremento de la concentración de sus componentes. El número de agregación promedio de las mesofases estudiadas, están en el rango de 280 a 386 para la fase de TTAC y de 210 a 285 para la fase de TTAB. La muestra real probablemente posee una distribución de tamaños de agregados de energía similar y el valor determinado para cada muestra corresponde a un promedio. La determinación de la constante de intercambio $K_{Br-/Cl-}$ permite establecer que existe una mayor afinidad del ion bromuro por la interfase, que la observada para el cloruro. Esto produce un menor potencial eléctrico en la superficie micelar para la mesofase de TTAB, generando probablemente una bicapa eléctrica formada por las cabezas de anfifilo y los iones bromuro. Este campo eléctrico produce un alineamiento en el momento dipolar de las moléculas de agua, lo cual permite observar el desdoblamiento cuadrupolar de HDO y la ancha banda que presenta el espectro ^{81}Br -RMN para la mesofase de TTAB. El exceso de las repulsiones electrostáticas de TTAC introduce un factor que contribuye a aumentar la movilidad de la interfase, en acuerdo con lo observado con los desdoblamientos cuadrupolares de 1,1-dideuterodecanol y la señal de HDO.

En esta tesis se ha podido corregir estudios anteriores sobre el tamaño relativo (Amaral y col., 1979) de los agregados de cristal líquido liótropos nemáticos discoidales, además, de la afinidad del contraion (Cl^- y Br^-) por la interfase de tetradeciltrimetilamonio (Tracey, 1984; Tracey y Boivin, 1984).

Finalmente, este estudio ha permitido establecer que el sistema líquido-cristalino preparado a partir de TTAC representaría el mejor solvente para la síntesis de nanopartículas metálicas de diferentes tamaños. La orientación magnética de agregados de mayor tamaño en este sistema, además, permitiría la síntesis y orientación de nanotubos de mayor longitud. Por otra parte, las propiedades de orden y rigidez características de cada mesofase permitirán escoger el sistema más adecuado para el estudio conformacional de sustratos con interés biológico a través de RMN.

APENDICE I. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Las partículas elementales, tales como protones, electrones y neutrones, poseen propiedades básicas, tales como carga, masa y momento angular intrínseco o espín. El espín nuclear es el resultante de los momentos angulares de espín de los neutrones y protones que componen el núcleo (Harris, 1986). Un núcleo posee dos números cuánticos que describen sus propiedades magnéticas, I y m_I . I determina el valor del momento angular total de espín y su magnitud esta dada por

$$I = [I(I + 1)]^{1/2} \hbar \quad \text{A1.1}$$

donde I corresponde al número cuántico de espín nuclear y \hbar a la constante de Planck dividida en 2π . m_I corresponde a la proyección sobre el eje z del momento angular, I_z , que también se encuentra cuantizada.

$$I_z = m_I \hbar \quad \text{A1.2}$$

Como consecuencia del momento angular del espín nuclear se genera un momento magnético, μ , entorno al núcleo (Figura AI-1).

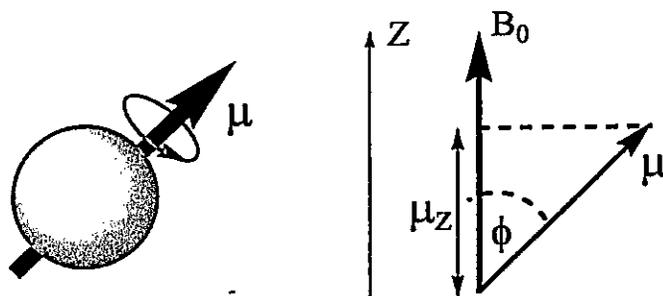


Figura AI-1. Un campo magnético es originado por el movimiento de una carga eléctrica. El momento angular de un espín nuclear genera un momento magnético en su entorno. Se muestra la proyección de μ sobre el eje Z (dirección del campo magnético).

El momento magnético de un núcleo es directamente proporcional a su momento angular y la constante de proporcionalidad es conocida como la razón magnetogírica, γ , que es característica para cada núcleo magnético.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad \text{A1.3}$$

El número cuántico de espín nuclear, I , puede tomar valores enteros o fraccionarios. El número de estados de espín nuclear disponibles para la partícula es igual a $(2I+1)$. El número cuántico magnético m_I , caracteriza a estos $(2I+1)$ estados y determina las posibles proyecciones del vector momento magnético con respecto al eje de cuantización, el eje Z . La energía de interacción mecano-clásica entre un momento magnético μ y un campo magnético externo B_0 , está dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -|\mu||B_0| \cos \theta \quad \text{A1.4}$$

donde θ corresponde al ángulo formado por el vector de momento y el vector de campo magnético. Si el campo magnético es aplicado en la dirección Z , la energía es dada por

$$E = -\mu_z B_0 \quad \text{A1.5}$$

La expresión mecano-cuántica para esta interacción resulta ser

$$E = -\gamma \hbar m_I B_0 \quad \text{A1.6}$$

En ausencia de un campo magnético externo, los estados de espín se encuentran degenerados. Al aplicar un campo magnético esta degeneración se rompe, separando los distintos niveles de energía, este fenómeno se denomina efecto Zeeman. La figura A1-2 muestra un esquema del efecto Zeeman para un núcleo con $I = \frac{1}{2}$.

El estado definido por el momento magnético de espín orientado paralelo al campo

magnético se denomina $|\alpha\rangle$, y corresponde al de menor energía, el estado definido por el espín antiparalelo al campo se denomina $|\beta\rangle$ y corresponde al estado excitado.

Como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg, la orientación del momento magnético nuclear en presencia de B_0 , no corresponde exactamente a una alineación del vector momento magnético con el campo magnético externo, sino a una precesión de éste en torno al vector del campo externo (fig. AI-3). La frecuencia de precesión de un núcleo magnético en un campo externo se denomina frecuencia de Larmor. La frecuencia de Larmor esta dada por la expresión

$$\nu = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi} \quad \text{AI.7}$$

donde σ corresponde a la constante de apantallamiento, la que depende del entorno electrónico que afecta a cada núcleo magnético en una molécula. El apantallamiento diferencial tiene como consecuencia que los núcleos en entornos magnéticos diferentes, presenten distintas señales en el espectro de RMN. Debido a este fenómeno es que podemos obtener la información estructural de las moléculas estudiadas. Es importante notar que la frecuencia de Larmor depende de la magnitud del campo magnético aplicado.

Las poblaciones de núcleos, en presencia de un campo magnético, se distribuyen en los distintos estados de espín disponibles, según la ley de distribución de Boltzmann. Para el caso de $I = 1/2$, a temperatura ambiente se encuentran ocupados ambos niveles $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$, con un pequeño exceso de población en el estado $|\alpha\rangle$ (fig. AI-4a). Este exceso de población en $|\alpha\rangle$ es causante de un vector magnetización macroscópica, M_z en la

muestra. Si generamos un sistema de coordenadas que rote a la frecuencia de Larmor, observaremos que el vector M permanece estacionario (fig. AI-4b). Este sistema de coordenadas es llamado el marco rotante.

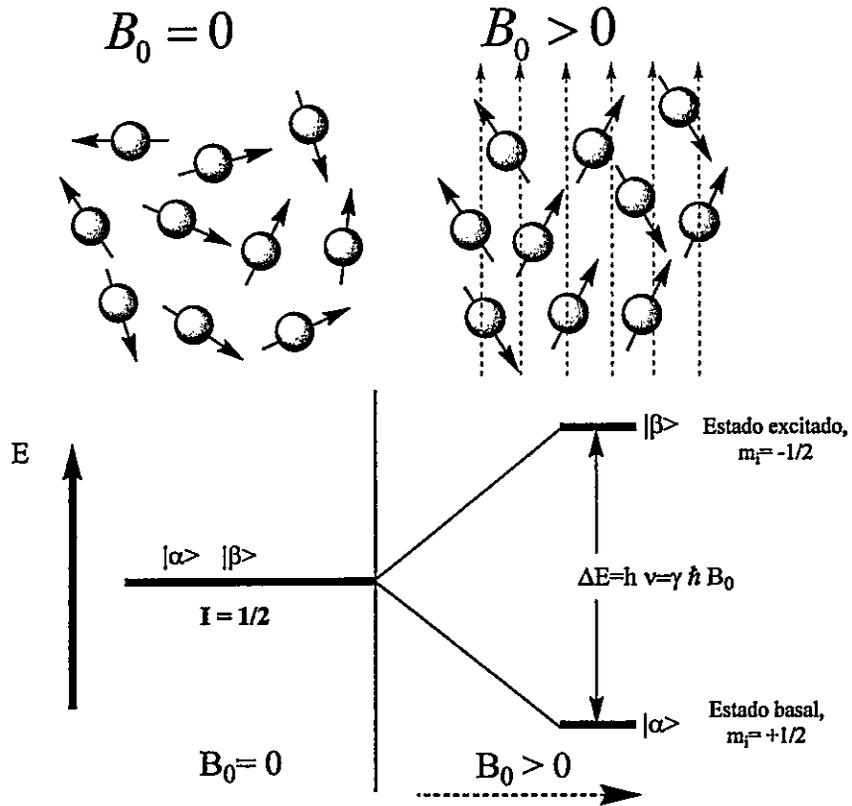


Figura AI-2. Efecto Zeeman. Desdoblamiento de los niveles de energía debido a la interacción de los momentos magnéticos con el campo magnético externo (B_0) para un núcleo $I = \frac{1}{2}$.

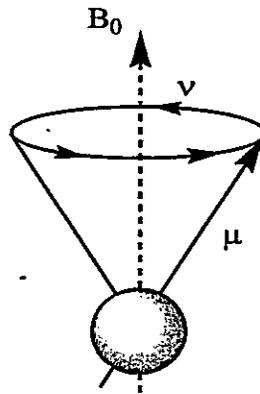


Figura AI-3. Precesión del momento magnético entorno al vector de campo magnético.

Si aplicamos un pulso de radiofrecuencia (rf) en el plano xy que posea una frecuencia igual a la frecuencia de Larmor, se cumple la "condición de resonancia" provocando una transición entre los distintos niveles de energía con lo que el vector de magnetización macroscópica es sacado de su posición de equilibrio en el eje Z, rompiéndose el equilibrio de las poblaciones de los estados de espín.

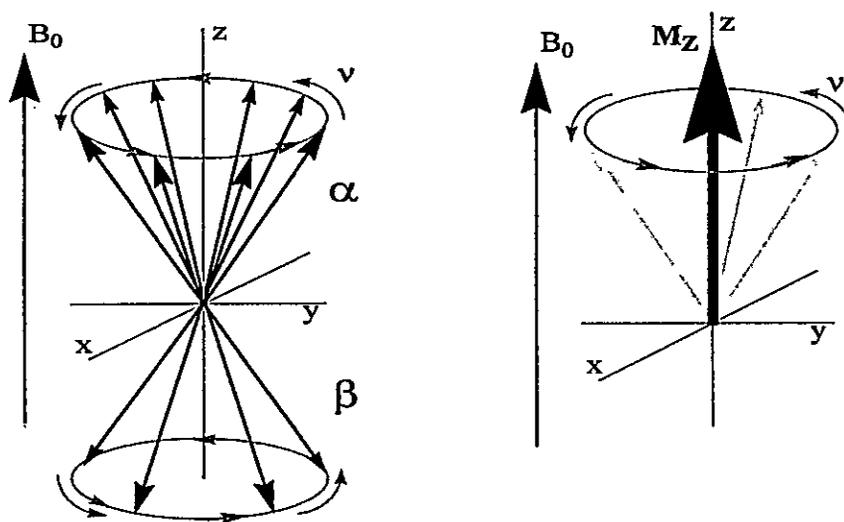


Figura AI-4. a. Distribución de la población de los espines $\frac{1}{2}$ en una muestra, b. Representación del vector de magnetización microscópica resultante, en el marco rotante.

El proceso mediante el cual las poblaciones retornan a su distribución de equilibrio es denominado relajación. En RMN existen dos procesos de relajación que aportan información sobre la dinámica del sistema, la relajación longitudinal y la relajación transversal. La relajación longitudinal corresponde al proceso mediante el cual el vector magnetización retorna a su posición de equilibrio en el eje Z. El tiempo que tarda M en volver a su posición de equilibrio después del pulso es llamado T1 o tiempo de relajación longitudinal.

En RMN la diferencia de energía entre los estados de espín nuclear es pequeña, por lo que existe un pequeño exceso de población en el estado de más baja energía. La pequeña diferencia de población se debe a que las frecuencias involucradas en esta espectroscopía son bajas. Por esta razón, el coeficiente de emisión espontánea de Einstein, desde el estado magnéticamente excitado hacia el estado fundamental, es prácticamente nulo en RMN. Debido a esto, el exceso de energía de los espines expuestos al pulso puede ser transferida a su estado fundamental solo por la interacción con las fluctuaciones del campo electromagnético local generado entorno al núcleo, con componentes perpendiculares oscilando a la frecuencia de Larmor. Las fluctuaciones locales del campo magnético son generadas por los movimientos moleculares producto de la agitación térmica de las partículas entorno al núcleo, siendo principalmente los movimientos rotacionales los que producen la distribución de frecuencias que relajan los núcleos excitados. Esta distribución de las frecuencias que oscilan a la frecuencia de Larmor produciendo la relajación es denominada densidad espectral. Los mecanismos dominantes en los procesos de relajación lo constituyen la relajación dipolar ($I=1/2$) y cuadrupolar ($I \geq 1$) (Keeler, 2005; Keeler, 2005). La relajación dipolar ocurre por la fluctuación del campo magnético producida por el movimiento entre dos núcleos acoplados por dipolos eléctricos a través del espacio (fig. 1.4.1A). La relajación cuadrupolar se produce por el movimiento de un núcleo con cuadrupolo eléctrico ($I \geq 1$) modula las componentes del tensor de acoplamiento cuadrupolar. Este mecanismo es el dominante en la relajación de núcleos con $I \geq 1$. Debido a que la relajación de los núcleos involucra la interacción con los alrededores, este proceso es también llamado relajación

espín-red.

Cada espín de la muestra contribuye a la dirección del vector de magnetización macroscópica en la dirección X, Y y Z. La suma de las contribuciones individuales al eje Z en el equilibrio da como resultado el vector M_z de la muestra. Como vimos después del pulso de rf, el vector M_z es sacado de su posición de equilibrio, lo que produce que el vector de magnetización ahora posea componentes en el plano XY o plano transversal. La magnetización en el plano XY presenta una fase con dirección definida, la que es llamada mecano-cuánticamente "coherencia".

La relajación transversal corresponde al proceso mediante el cual la magnetización transversal (en el plano XY) decae a 0, es decir, la relajación transversal destruye la coherencia debido a que desfasa el alineamiento de las contribuciones individuales en X e Y de cada espín en la muestra.

El desfase puede ser producido por las diferencias en la frecuencia de Larmor producida por los distintos entornos magnéticos que afectan a cada núcleo. El tiempo que tarda la magnetización en decaer a cero en el plano transversal (XY) después del pulso es llamado T2 o tiempo de relajación transversal. La importancia del tiempo de relajación transversal radica en su influencia sobre el ancho de línea a media altura que presentan las señales en el espectro de RMN. El ancho de la señal a media altura esta dada por la expresión:

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad \text{A1.8}$$

es decir, mientras mas eficiente el proceso de relajación el tiempo de relajación T2 será mas corto produciendo una línea más ancha.

El proceso de relajación es registrado por el espectrómetro, como un voltaje oscilante que decae en el tiempo y recibe el nombre de decaimiento libre de la inducción o FID. Aplicando la transformada de Fourier, que transforma una función matemática en el espacio directo a su espacio inverso, la FID es transformada del espacio tiempo a $1/\text{tiempo}$, es decir, el dominio de las frecuencias, generando así el espectro de frecuencias de resonancia magnética nuclear (fig. AI-5)

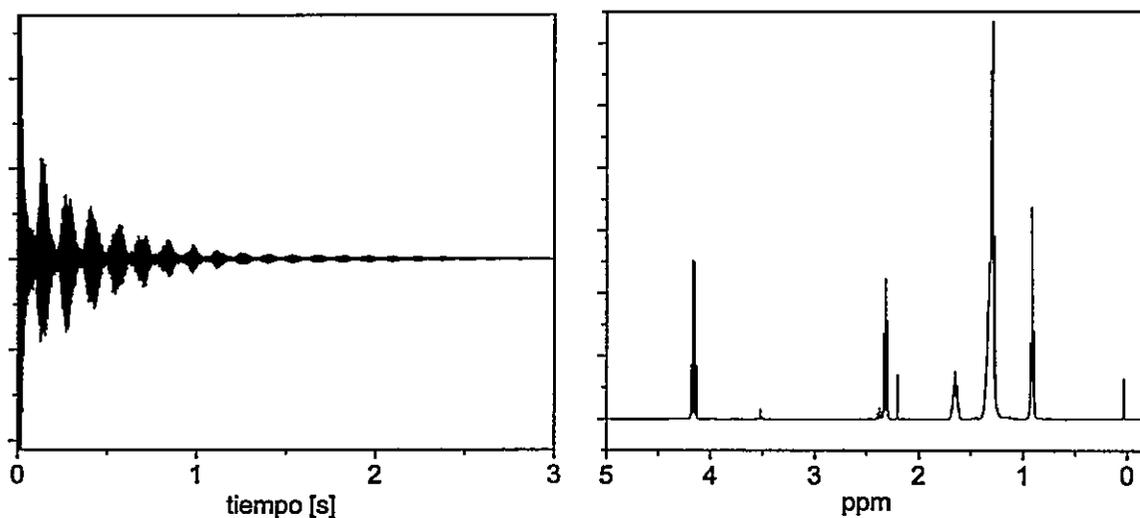


Figura AI-5. A la izquierda. FID; derecha. Espectro obtenido después de aplicar la transformada de Fourier.

APENDICE II. METODOS FOTOFISICOS

Los procesos fotofísicos pueden ser definidos como transiciones que interconvierten estados electrónicamente excitados en otros estados excitados, o bien, estados excitados en estado fundamental, estos procesos son representados comúnmente en el diagrama de Jablonski.(figura AII-1)

El estado fundamental, el primer y el segundo estado excitado son representados por S_0 , S_1 y S_2 , respectivamente. Un fluoróforo además de estar en un estado electrónico determinado puede encontrarse en un nivel vibracional (v). La absorción de luz de los estados son representados por líneas verticales segmentadas para ilustrar su naturaleza instantánea. La absorción ocurre en alrededor de 10^{-15} s, un tiempo muy corto para que haya un desplazamiento significativo de los núcleos (Principio de Franck-Condon).

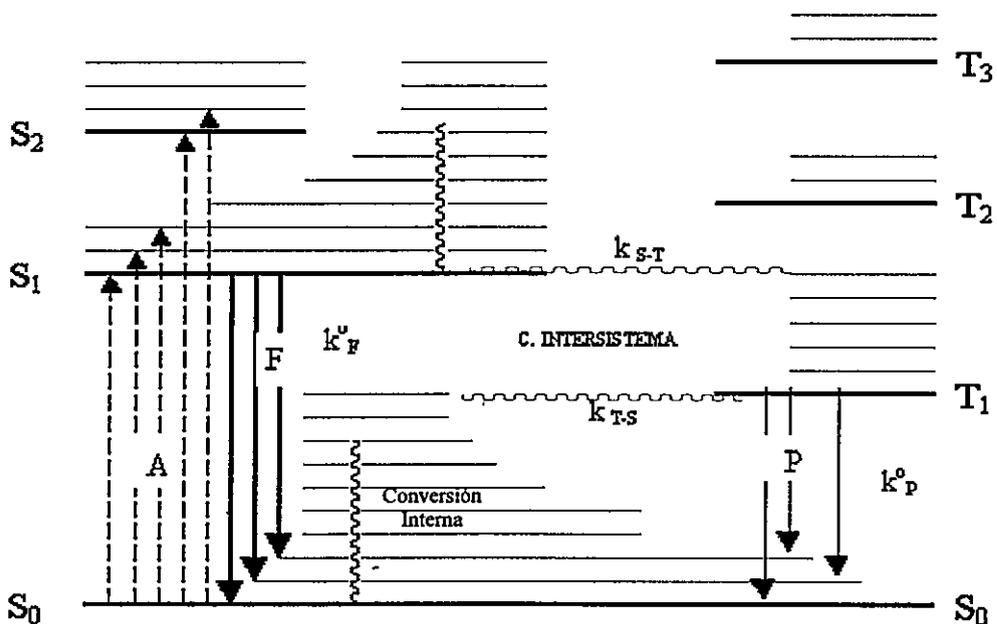


Figura AII-1. Diagrama de Jablonski

Los procesos de disipación de energía se pueden clasificar en radiativos y no radiativos: Los primeros, representados por una línea recta sólida en el diagrama de Jablonski., son conocidos como procesos luminiscentes y consisten en el paso de estados electrónicamente excitados al estado fundamental por la emisión de fotones. Los procesos luminiscentes los podemos dividir en dos tipos, fluorescencia y fosforescencia. La fluorescencia es causada por la transición radiativa entre dos estados de la misma multiplicidad de espín electrónico. Ocurre con una constante de velocidad que se encuentra en el rango $k = 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$. Por su parte, la fosforescencia corresponde a la transición radiativa entre dos estados de distinta multiplicidad, por lo que es mecano cuánticamente prohibida por espín. Esta ocurre con una constante de velocidad que se encuentra en el rango $k = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Además, existe un tercer proceso conocido como fluorescencia retardada. En este caso la fluorescencia ocurre en una escala de tiempo similar al de fosforescencia y el espectro obtenido coincide con el de fluorescencia ordinaria.

Las transiciones no radiativas entre estados electrónicos involucran la transformación de energía de excitación electrónica en energía vibracional. Estas transiciones ocurren entre estados vibracionales isoenergéticos, y se señalan con una línea ondulada en el diagrama de Jablonski. Si los estados electrónicos involucrados en la transición no radiativa son de igual multiplicidad de espín electrónico, el proceso se denomina "conversión interna". Este proceso es muy rápido para estados electrónicos superiores. La relajación térmica de los estados vibracionales superiores v' , es también rápida, por lo que la emisión ocurre desde $v'=0$, es decir, la transición radiativa es desde $S_1(v'=0) \rightarrow S_0(v=v)$ (regla de Kasha).

La transición no radiativa entre estados de distinta multiplicidad de espín electrónico se denomina, cruce entre sistemas. Dado que, para una misma configuración electrónica, la energía del estado triplete es siempre menor que la energía del estado singlete, la transición $T_1 \rightarrow S_1$ requiere de una activación térmica que lleve a T_1 a un nivel isoenergético en S_1 . Esta es la base de uno de los mecanismos que conduce a la fluorescencia retardada.

APENDICE III. DINAMICA MOLECULAR

En este tipo de simulaciones, los sistemas son sometidos a un campo de fuerza clásico descrito por la función de potencial, V . La función de potencial involucra interacciones interatómicas enlazantes y no enlazantes.

$$V(r) = V_{\text{Enlazantes}} + V_{\text{No-Enlazantes}} \quad \text{A3.1}$$

El primer término después de la igualdad, consta de otros tres términos:

$$V(r)_{\text{Enlazante}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{Enlace}} k_{ij}^b (r_{ij} - r_{ij}^o)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{Ángulo} \\ \text{de Enlace}}} k^\theta (\theta - \theta^o) + \sum_{\substack{\text{Ángulo} \\ \text{Dihédrico}}} k^\phi (1 + \cos(n\phi)) \quad \text{A3.2}$$

los cuales corresponden a los tres tipos de movimientos atómicos habituales. El primer término en la ecuación A3.2 es un potencial armónico que representa la interacción entre pares de átomos unidos covalentemente. El potencial del enlace depende del desplazamiento con respecto a longitud de enlace ideal, r_{ij}^o , es decir, el estiramiento y acortamiento del enlace. La constante de fuerza, k_{ij}^b , determina la fuerza del enlace. Los valores de longitud de enlace ideal y la constante de fuerza son específicos para cada tipo de enlace. El segundo término corresponde a un potencial armónico asociado a la desviación de los ángulos de enlace del valor ideal, θ^o . El tercer término representa el potencial del ángulo de torsión, el que da cuenta de la existencia de barreras estéricas rotacionales entre átomos separados por tres enlaces incluyendo interacciones 1,4. Estas interacciones están asociadas a los ángulos dihédricos, los que son descritos por un potencial periódico modulado por una función coseno. En ocasiones se debe incluir un cuarto término a la función de potencial:

$$V(\varphi) = \sum_{\substack{\text{Dihedrico} \\ \text{Impropio}}} k^{\varphi} (\varphi - \varphi^{\circ}) \quad \text{A3.3}$$

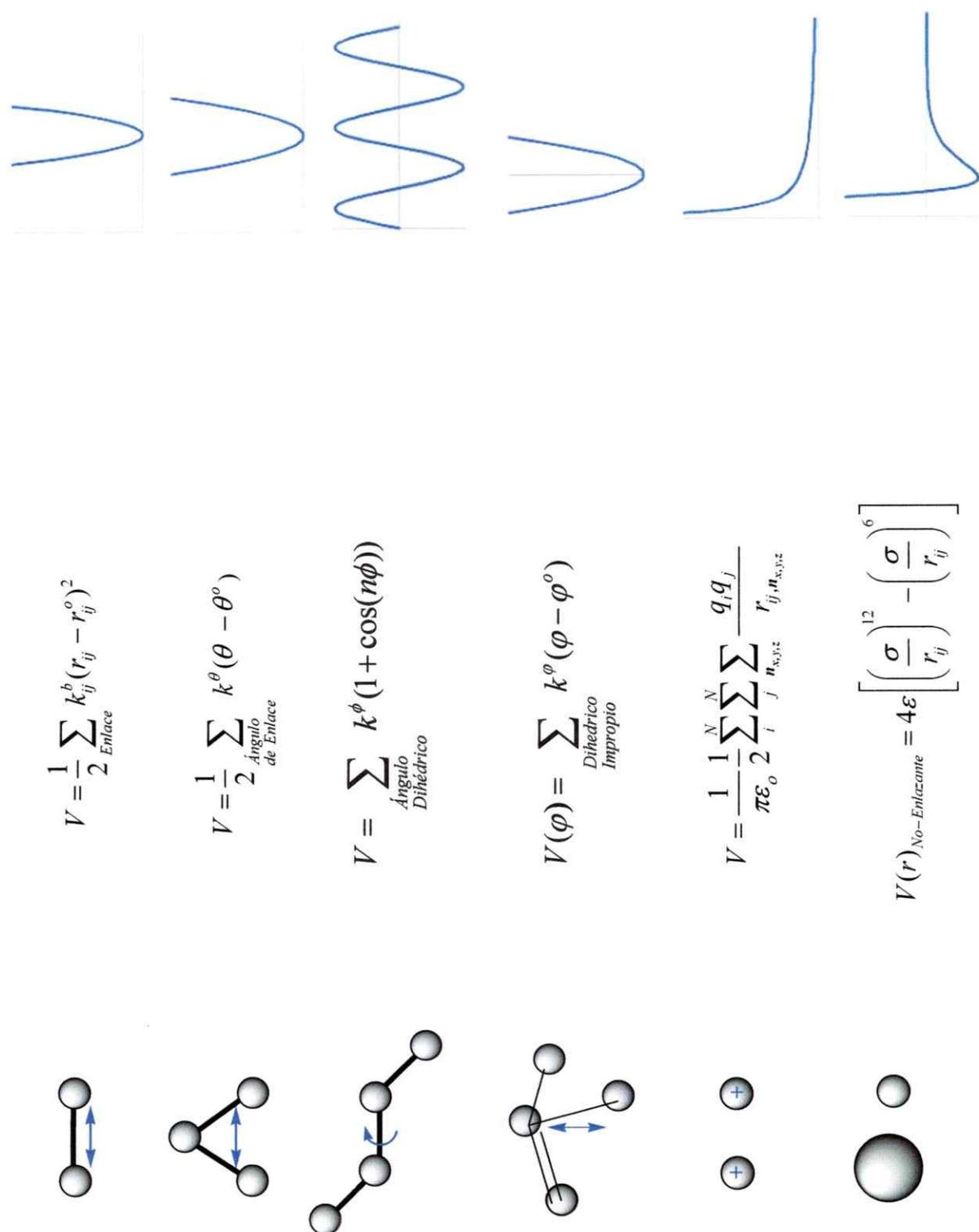
Este potencial armónico permite mantener la geometría planar de grupos y moléculas que contienen átomos de carbono con hibridación sp^2 como en los anillos aromáticos y grupos carbonilo, además evita la inversión óptica en moléculas quirales.

Por otra parte, las interacciones interatómicas no enlazantes son descritas por la expresión:

$$V(r)_{\text{No-Enlazante}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{q_i q_j}{r_{ij, n_x, n_y, n_z}} \quad \text{A3.4}$$

el primer término de la ecuación A3.4, es el llamado potencial de Lennard-Jones que describe las interacciones de Van der Waals entre pares de átomos y corresponde a un balance entre fuerzas de dispersión de London o atractivas y fuerzas repulsivas. Las interacciones de Van der Waals entre moléculas se manifiestan como dipolo-dipolo, ión-dipolo, dipolo-dipolo inducido y en moléculas apolares dipolo inducido-dipolo inducido. Esta última interacción tiene su origen en el movimiento electrónico y molecular. Debido a los diferentes modos vibracionales, la distribución de las nubes electrónicas de las moléculas sufren una deformación con respecto a la geometría de los núcleos, lo que genera dipolos eléctricos por pequeños periodos de tiempo. Estos dipolos no permanentes interactúan molecularmente induciendo dipolos eléctricos en las moléculas vecinas produciendo una fuerza atractiva. Por otra parte, las fuerzas repulsivas se presentan por la interacción electrostáticas de las nubes electrónicas. Ambas interacciones son iguales a cero para distancias muy largas, sin embargo, las fuerzas

Figura AIII-1. Representación de los enlaces e interacciones atómicas a través de potenciales mecano-clásicos



atractivas son de mas largo rango que las repulsivas que predominan a cortas distancias (r^6). Estos fenómenos se manifiestan con un mínimo de energía potencial a la distancia óptima de interacción entre los pares de átomos del sistema. La distancia de interacción óptima y que corresponde al mínimo de energía es aproximadamente igual a la suma de los radios de Van der Waals de ambos átomos (fig. AIII-1).

Potencial de Coulomb

El segundo término en la ecuación A3.4, corresponde a la interacción electrostática clásica entre pares de átomos, representada por el potencial de Coulomb, donde ϵ_0 representa la constante dieléctrica del medio y r_{ij} es la distancia entre dos átomos cargados q_i y q_j . Sin embargo, esta expresión presenta el problema de tener una convergencia muy lenta. Para acelerar el proceso de cómputo, se utiliza el método de Partícula-Red de Ewald (PME), que expande una suma de convergencia lenta en dos sumas de rápida convergencia.

PME

La manera habitual de minimizar los efectos de borde de un sistema es aplicar condiciones de borde periódicas. Los átomos y moléculas del sistema simulado son puestos en una caja tridimensional de dimensiones determinadas. Esta caja es replicada por el programa en todas las direcciones del espacio, lo que permite que no haya errores por el efecto de condiciones de borde en el sistema. Las interacciones electrostáticas para sistemas con condiciones de borde periódicas, son calculadas a través del modelo

llamado PME. El método consiste en dividir la interacción coulombica en un término de corto alcance y otro de largo alcance. La idea es convertir una ecuación de sumas de lenta convergencia y alto costo computacional, en dos sumas de rápida convergencia.

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{f(r)}{r}}_{\text{rango corto}} + \underbrace{\frac{1-f(r)}{r}}_{\text{rango largo}} \quad \text{A3.5}$$

De este modo, la primera suma realizada en el espacio real, equivale físicamente a rodear cada carga puntual en el sistema por una distribución neutralizante de las cargas de igual magnitud y signo contrario, esta distribución corresponde habitualmente a una distribución gaussiana. Este término, responsable de las interacciones de corto alcance, converge rápidamente. El segundo término compensa la distribución neutralizante del primer término a través de una distribución imaginaria de cargas de signo opuesto a las del espacio real. Esta suma se realiza en el espacio recíproco y converge más rápido que la suma original. De manera similar, el potencial en el espacio directo (V_{dir}) y el espacio recíproco (V_{rec}), son representados en la ecuación A3.5 y A3.6, respectivamente.

$$V_{dir} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^N \sum_{n_x, n_y, n_z} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\beta r_{ij,n})}{r_{ij,n_x, n_y, n_z}} \quad \text{A3.6}$$

La suma en el espacio directo evalúa el radio de corte explícitamente, donde la función de error (erfc) decae mucho más rápido que la función $1/r$, es decir, que la contribución al potencial electrostático entre un átomo en una posición dada solo depende de sus vecinos más cercanos, despreciando la contribución de los átomos más distantes. El término V_{rec} o potencial en el espacio recíproco describe las interacciones coulombicas a larga distancia a través de la expresión:

$$V_{rec} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0 V} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{m_{x,y,z}} \frac{\exp(-(\pi m/\beta)^2 + 2\pi i m \cdot (r_i - r_j))}{m^2} \quad A3.7$$

La figura AIII-2 ilustra el espacio directo y el espacio recíproco en el cálculo de las interacciones coulómbicas.

$$V_{Coulomb} = \underbrace{V_{dir}}_{\substack{\text{Espacio} \\ \text{Directo}}} + \underbrace{V_{rec}}_{\substack{\text{Espacio} \\ \text{Recíproco}}}$$

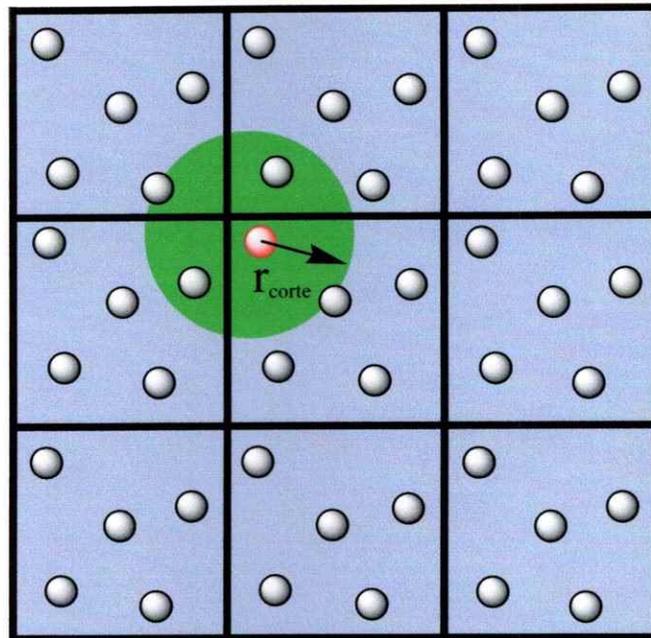


Figura AIII-2. Ilustración sobre la aplicación del modelo de PME para el cálculo de las interacciones electrostáticas; en verde, el espacio directo; en azul, el espacio recíproco.

La amplitud de la gaussiana se escoge lo suficientemente grande para que muchos de los términos en el espacio real sean despreciables por encima del radio de corte y lo suficientemente pequeña para que se reduzca el número de términos en el espacio recíproco.

Energía Potencial

La energía potencial total es calculada a partir de todas las contribuciones de la función potencial, tales como las Coulómbicas, de Lennard-Jones y términos enlazantes. La energía potencial de cada tipo de interacción es calculada cada vez que se calcula las fuerzas en el sistema.

Energía Cinética

La energía cinética total para un sistema de N-partículas está dada por la expresión:

$$E_K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad \text{A3.8}$$

La temperatura del sistema es dada por la energía cinética a través de la expresión:

$$E_K = \frac{1}{2} N_{df} kT \quad \text{A3.9}$$

donde T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann y N_{df} corresponde al número de grados de libertad.

Presión

La presión es calculada como la diferencia entre la energía cinética del sistema, E_K y el virial, Θ a través de la expresión

$$P = \frac{2}{V} (E_K - \Theta) \quad \text{A3.10}$$

donde V es el volumen de la caja que contiene el sistema en estudio.

Control de Temperatura y de Presión

En el paquete de programas Gromacs existe una variedad de algoritmos disponibles para controlar la temperatura del sistema. El utilizado en esta tesis corresponde al algoritmo de Berendsen. El efecto del algoritmo es corregir las desviaciones, con una cinética de primer orden, donde la temperatura del sistema se acopla a un baño térmico externo de capacidad infinita y a una temperatura T_0 de acuerdo a la expresión:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad \text{A3.11}$$

esta expresión muestra que la desviación de la temperatura decae a T_0 exponencialmente con una constante de tiempo τ .

El algoritmo de control de la presión sigue el mismo principio que el de temperatura, es decir, el sistema es sometido a un baño a presión constante.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad \text{A3.12}$$

Ambos algoritmos tienen la ventaja de cortos tiempos de acoplamiento en procesos de equilibrio.

La información contenida en la trayectoria de los sistemas es analizada con diversos programas y algoritmos, por ejemplo, a partir de los cálculos de los radios de giro (R_g) es posible conocer la simetría promedio de los agregados en función del tiempo. El cálculo de los R_g es realizado a través de la expresión:

$$R_g = \left(\frac{\sum_i \|r_i\|^2 m_i}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{A3.13}$$

donde r_i es el radio del agregado y m_i es la masa del agregado, ambas con respecto a cada dirección del espacio.

Las funciones de distribución radial (RDF), son calculadas utilizando la expresión:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho B(r) \rangle}{\langle \rho B \rangle_{local}} \quad A3.14$$

Por otra parte, en el cálculo de los coeficientes de difusión la ecuación empleada corresponde al desplazamiento cuadrático medio:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t+t_0) - r(t_0)]^2 \rangle}{6t} \quad A3.15$$

El interior del agregado puede ser estudiado a través del tensor de parámetros de orden (S). Los elementos del tensor S_{ij} se relacionan con la movilidad y orientación promedio de las especies a través de la expresión:

$$S_{ij} = \langle 3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \delta_{ij} \rangle \quad A3.16$$

donde $i, j = X, Y, Z$; δ es el delta de kronecker ($\delta_{ij} = 0$, si $i \neq j$ o $\delta_{ij} = 1$, si $i = j$). θ en este caso, es el ángulo formado por el eje Z de la caja (que coincide con la normal de la bicapa) y el eje molecular constituido por los grupos CH_2 C_{n-1} y C_{n+1} , para S_{zz} . Para S_{yy} se considera el vector perpendicular a Z contenido en el plano (C_{n-1} , C_n , C_{n+1}). Para S_{xx} se considera el vector perpendicular a Z y a Y. La figura AIII-3 ilustra el sistema utilizado para el cálculo de los parámetros de orden.

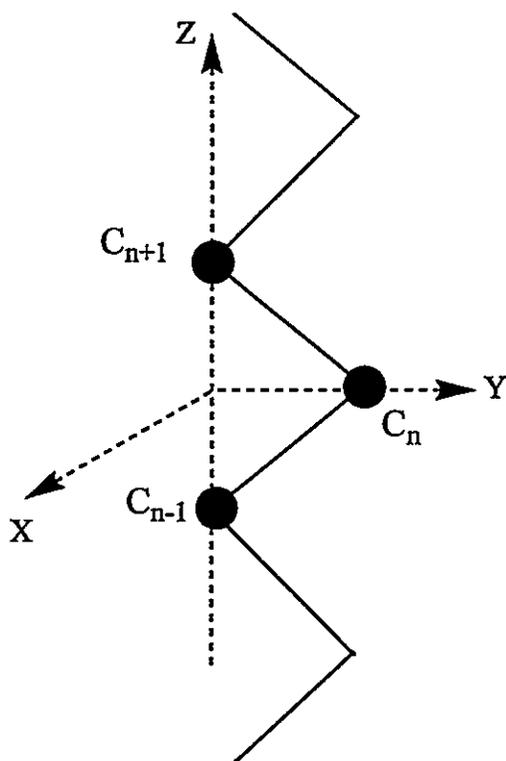
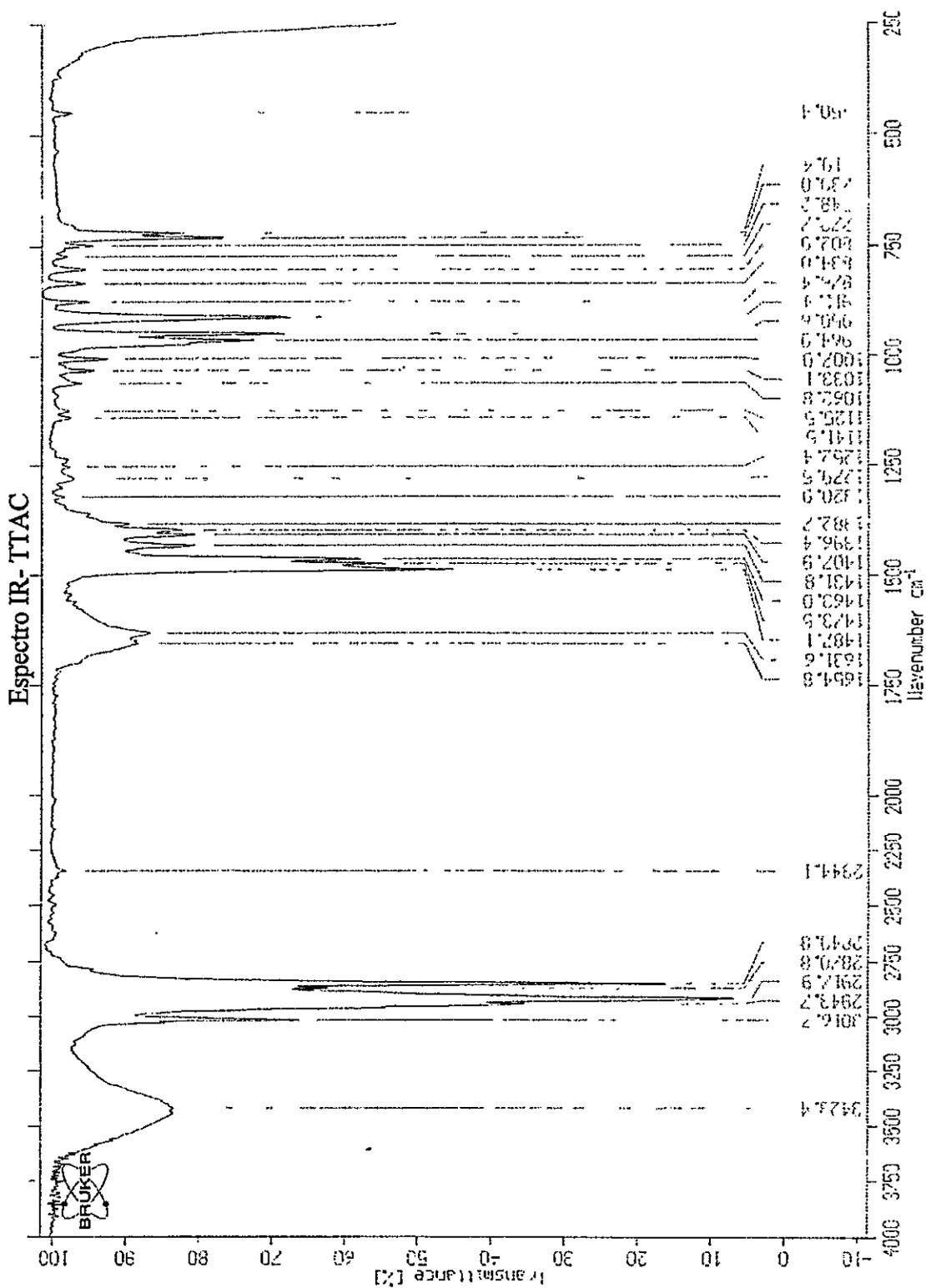


Figura AIII-3. Representación de las cadenas alifáticas de los anfillos y de los vectores en X, Y y Z, para el cálculo de los parámetros de orden.

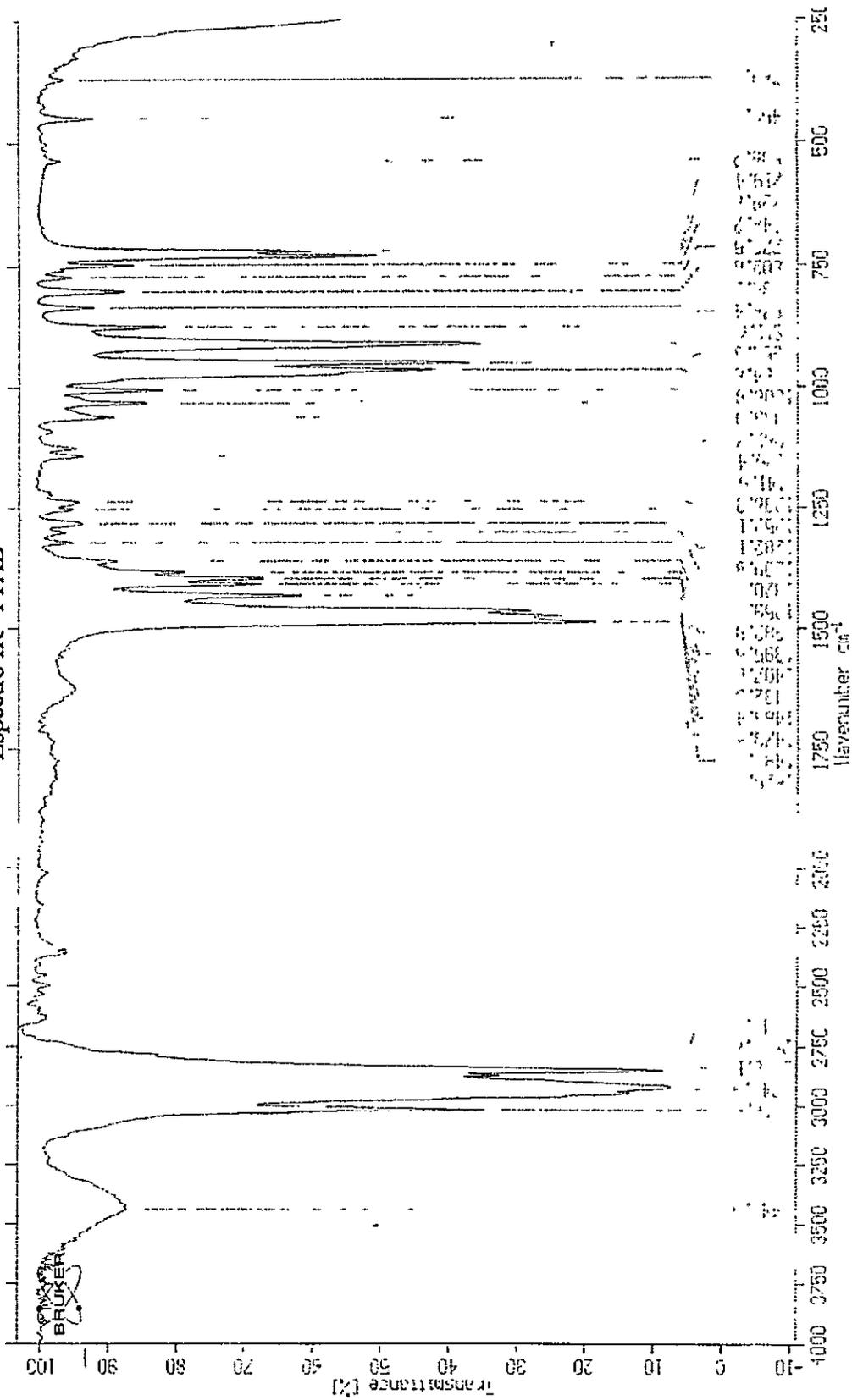
Debido a que θ puede tomar los valores desde 0° hasta 90° , los elementos diagonales del tensor S pueden tomar valores entre +1 y -0.5. Debemos notar que la traza del tensor S debe ser igual a cero ($S_{xx}+S_{yy}+S_{zz}=0$).

APENDICE IV. ESPECTROS IR Y RMN



Boris Weiss TOMA CI. B. Weiss U de Chile. Pellet KBr
 H. Scholz
 HSAG7MY.D 7/ 5/2003 14:15:31

Espectro IR- TTAB

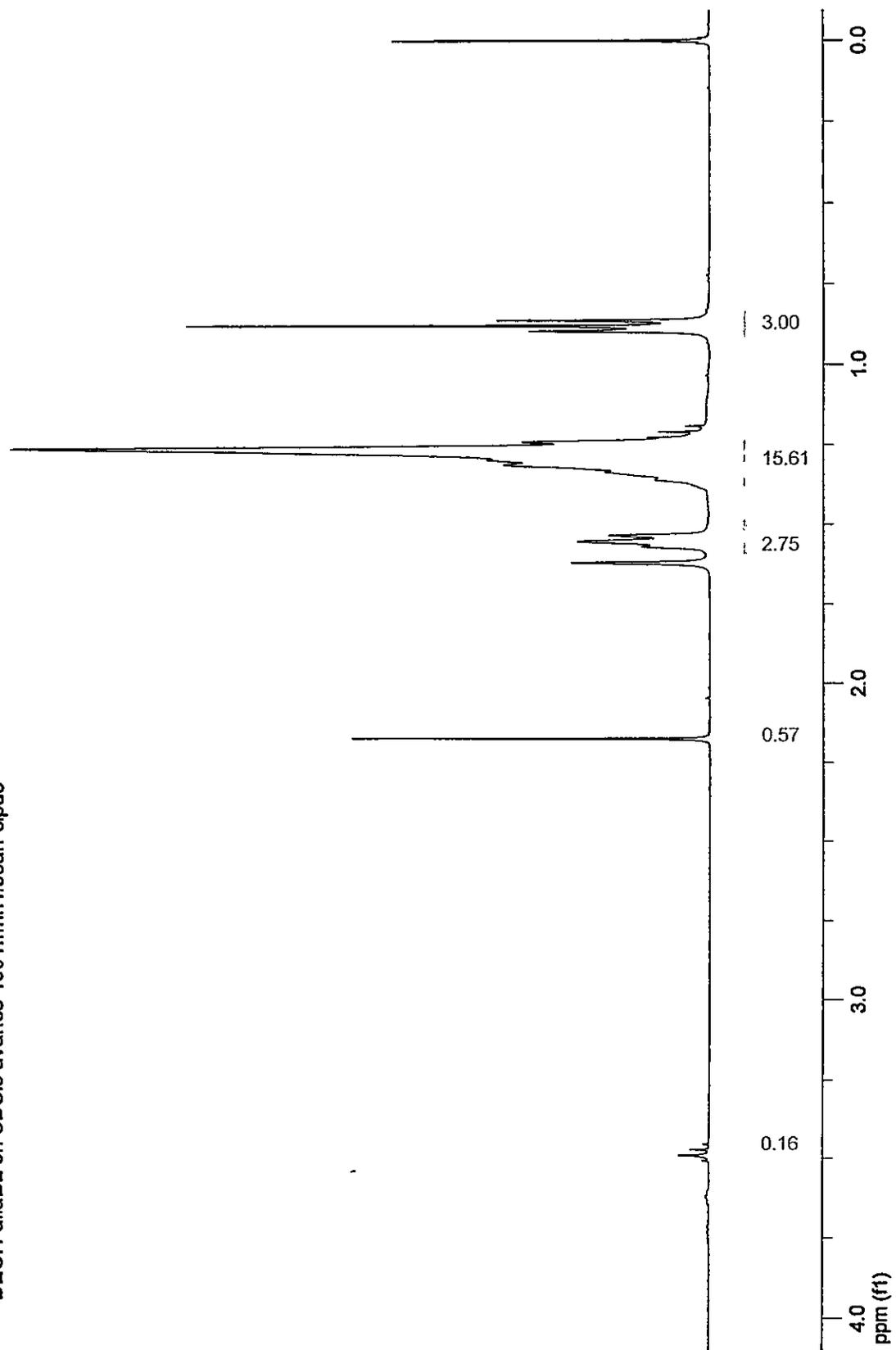


Goris Weiss IOTMA Br. B. Weiss U de Chile. Pellet KBr

H. Scholz

HSA07MY.1 7/ 5/2003 14:23:30

DEOH-alfaD2 en CDCl3 avance 400 rnmh1/sean-cipuc



BIBLIOGRAFIA

- Abuin, E., Lissi, E.A., Bianchi, N., Miola, L., Quina, F.H.1983. Quenching of Aromatic Hydrocarbon Fluorescence by Counterions in Aqueous Micellar Solution. Relationship to Ion Exchange. *J.Phys.Chem.* 87: 5166-5172.
- Abuin, E.B. y Lissi, E.A.1989. The Interaction Between Pyrene and Tetraalkylammonium Salts. *Bol.Soc.Chil.Quim.* 34: 59-62.
- Ahumada, H., Montecinos, R., Tieleman, D.P., Weiss-Lopez, B.E.2005. Orientation and dynamics of benzyl alcohol and benzyl alkyl ethers dissolved in nematic lyotropic liquid crystals. H-2 NMR and molecular dynamics simulations. *J.Phys.Chem.A.* 109: 6644-6651.
- Alargova, R.G., Kochijashky, I.I., Sierra, M.L., Zana, R.1998. Micelle aggregation numbers of surfactants in aqueous solutions: A comparison between the results from steady-state and time-resolved fluorescence quenching. *Langmuir.* 14: 5412-5418.
- Alder, B.J. y Wainwright, T.E.1959. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *J.Chem.Phys.* 31: 459-466.
- Alder, B.J. y Wainwright, T.E.1957. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J.Chem.Phys.* 27: 1208-1209.
- Almgren, M., Lofroth, J.E., van Stam, J.1986. Fluorescence Decay Kinetics in Monodisperse Confinements with Exchange of Probes and Quenchers. *J.Phys.Chem.* 90: 4431-4437.
- Amaral, L., Pimentel, A., Tavares, M., Vanin, J.1979. Study of a magnetically oriented lyotropic mesophase. *J.Chem.Phys.* 71: 2940-2945.
- Bales, B.L.2001. A Definition of the Degree of Ionization of a Micelle Based on its Aggregation Number. *J.Phys.Chem.B.* 105: 6798-6804.

- Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W.F., Dinola, A., Haak, J.R. 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J.Chem.Phys.* 81: 3684-3690.
- Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., Vangunsteren, W.F., Hermans, J., 1981. Interaction models for water in relation to protein hydration. *Intermolecular forces.*; Reidel Dordrecht Company: The Netherlands.
- Berendsen, H.J.C., Vanderspoel, D., Vandrunen, R. 1995. Gromacs - A Message-Passing Parallel Molecular-Dynamics Implementation. *Comp.Phys Commun.* 91: 43-56.
- Berger, O., Edholm, O., Jahnig, F. 1997. Molecular dynamics simulations of a fluid bilayer of dipalmitoylphosphatidylcholine at full hydration, constant pressure, and constant temperature. *Biophys.J.* 72: 2002-2013.
- Besler, B.H., Merz, K.M., Kollman, P.A. 1990. Atomic Charges Derived from Semiempirical Methods. *J.Comp.Chem.* 11: 431-439.
- Boens, N. y Van der Auweraer, M. 2005. Identifiability of models for fluorescence quenching in aqueous micellar systems. *Chemphyschem.* 6: 2352-2358.
- Boyd, B.J., Whittaker, D.V., Khoo, S.M., Davey, G. 2006. Hexosomes formed from glycerate surfactants - Formulation as a colloidal carrier for irinotecan. *Int.J.Pharm.* 318: 154-162.
- Bunton, C.A., Nome, F., Quina, F.H., Romsted, L.S. 1991. Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces. *Acc.Chem.Res.* 24: 357-364.
- Darden, T., York, D., Pedersen, L. 1993. Particle Mesh Ewald - An N.Log(N) Method for Ewald Sums in Large Systems. *J.Chem.Phys.* 98: 10089-10092.
- de Melo, A.A., Laverde, A., Fujiwara, F.Y. 2003. Observation of two biaxial nematic mesophases in the tetradecyltrimethylammonium bromide/decanol/water system. *Langmuir.* 19: 1127-1132.
- Dellinger, T.M. y Braun, P.V. 2001. BiOCl nanoparticles synthesized in lyotropic liquid crystal nanoreactors. *Scripta mater.* 44: 1893-1897.

- Diehl, P., Khetrpal, C., Jones, R., 1969. Nuclear Magnetic Resonance: Basic Principles and Progress.; 1st. Edition; Springer-Verlag: Germany, Vol. 1.
- Domke, K.F., Zhang, D., Pettinger, B.2007. Tip-enhanced raman spectra of picomole quantities of DNA nucleobases at Au(111). J. Am. Chem. Soc. 129: 6708-6713.
- Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M.L.1995. The Origin of the Hydration Interaction of Lipid Bilayers from Md Simulation of Dipalmitoylphosphatidylcholine Membranes in Gel and Liquid-Crystalline Phases. Langmuir. 11: 4519-4531.
- Gaemers, S. y Bax, A.2001. Morphology of three lyotropic liquid crystalline biological NMR media studied by translational diffusion anisotropy. J.Am.Chem.Soc. 123: 12343-12352.
- Harris, R., 1986. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View; 2nd. Edition; Longman Scientific & Technical: England.
- Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H.J.C., Fraaije, J.G.E.M.1997. LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations. J.Comp.Chem. 18: 1463-1472.
- Hilborn, R.C.1982. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. Am.J.Phys. 50: 982-986.
- Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K.1996. VMD: Visual molecular dynamics. J.Molec.Graph. 14: 33-38.
- Johansson, A.C.V. y Lindahl, E.2006. Amino-acid solvation structure in transmembrane helices from molecular dynamics simulations. Biophys.J. 91: 4450-4463.
- Jorgensen, W.L. y Tiradorives, J.1988. The Opls Potential Functions for Proteins - Energy Minimizations for Crystals of Cyclic-Peptides and Crambin. J.Am.Chem.Soc. 110: 1657-1666.
- Kalyanasundaram, K. y Thomas, J.K.1977. Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of micellar Systems. J.Am.Chem.Soc. 99: 2039-2044.

Keeler, J., 2005. *Understanding NMR Spectroscopy*; 1st. Edition; John Wiley & Sons: United Kingdom.

Khetrpal, C., Kunwar, A., Tracey, A., Diehl, P., 1975. *Nuclear Magnetic Resonance: Basic Principles and Progress*; 2nd. Edition; Springer-Verlag: Germany, Vol. 9.

Kim, S.S., Jo, J., Chun, C., Hong, J.C., Kim, D.Y. 2007. Hybrid solar cells with ordered TiO₂ nanostructures and MEH-PPV. *J. Photochem. Photobiol. A-Chemistry*. 188: 364-370.

Lagerwall, J., Scalia, G., Haluska, M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Giesselmann, F. 2007. Nanotube Alignment Using Lyotropic Liquid Crystals. *Adv. Mat.* 19: 359-364.

Lakowicz, J.R., 1999. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2nd. Edition; Kluwer Academic/Plenum Press: New York.

Lawson, K.D. y Flautt, T.J. 1967. Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases. *J. Am. Chem. Soc.* 89: 5489-5491.

Lee, Y., Reeves, L.W., Tracey, A.S. 1980. Studies in membrane processes. IX. The bilayer structure in mixed dodecanoate/decyltrimethylammonium micelles of a novel type II mesophase. *Can. J. Chem.* 58: 110-123.

Lissi, E.A., Abuin, E.B., Zanocco, A., Backer, C.A., Whitten, D.G. 1989. Bromide Chloride Counterion Exchange at the Surfaces of Dioctadecyldimethylammonium Vesicles. *J. Phys. Chem.* 93: 4886-4890.

Lynch, D.L. y Reggio, P.H. 2006. Cannabinoid CB1 receptor recognition of endocannabinoids via the lipid bilayer: molecular dynamics simulations of CB1 transmembrane helix 6 and anandamide in a phospholipid bilayer. *J. Comp.-Aid. Molec. Des.* 20: 495-509.

Mata, J., Varade, D., Bahadur, P. 2005. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta*. 428: 147-155.

- May, S. y Ben-Shaul, A.1995. Spontaneous Curvature and Thermodynamic Stability of Mixed Amphiphilic Layers. *J.Chem.Phys.* 103: 3839-3848.
- McQuarrie, D., 2000. Statistical mechanics; 2nd. Edition; University Science Books: USA.
- Miyamoto, S. y Kollman, P.A.1992. Settle - An Analytical Version of the Shake and Rattle Algorithm for Rigid Water Models. *J.Comp.Chem.* 13: 952-962.
- Montecinos, R., Ahumada, H., Martinez, R., Olea, F.A., raya-Maturana, R., Aliste, M.P., Tieleman, D.P., Weiss-Lopez, B.E.2004. Structure and aggregation number of a lyotropic liquid crystal: A fluorescence quenching and molecular dynamics study. *Langmuir.* 20: 5703-5708.
- Quist, P.O., Halle, B., Furo, I.1992. Micelle Size and Order in Lyotropic Nematic Phases from Nuclear-Spin Relaxation. *J. Chem. Phys.* 96: 3875-3891.
- Rahman, A.1964. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys.Rev.* 136: A405-A411.
- Rosenbluth, H., Weiss-Lopez, B., Olea, A.F.1997. Thermodynamic and kinetic study of the interaction between alkylpyridinium ions and pyrene derivatives in aqueous solution. *Photochem.Photobiol.* 66: 802-809.
- Ryckaert, J.P. y Bellemans, A.1978. Molecular dynamics of liquid alkanes. *Faraday Discuss.Chem.Soc.* 66: 95-106.
- Safran, S.A., Pincus, P., Andelman, D.1990. Theory of Spontaneous Vesicles Formation in Surfactants Mixtures. *Science.* 248: 354-356.
- Sepulveda, L., Cabrera, W., Gamboa, C., Meyer, M.1987. A new and rapid method for preparing long-chain alkyltrimethylammonium salts with a variety of counterion. *J.Coll.Int.Sci.* 117: 460-463.
- Soldi, V., Keiper, J., Romsted, L.S., Cuccovia, I.M., Chaimovich, H.2000. Arenediazonium Salts: New probes of the interfacial compositions of association colloids. 6.Relationships between interfacial counterion and water concentrations

and surfactant headgroup size, sphere-to-rod transitions, and chemical reactivity in cationic micelles. *Langmuir*. 16: 59-71.

Solgadi, A., Meddour, A., Courtieu, J. 2004. Enantiomeric discrimination of water soluble compounds using deuterium NMR in a glucopon/buffered water/n-hexanol chiral lyotropic liquid crystal. *Tetrahedron-Asym*. 15: 1315-1318.

Sousa, M.E., Chan, C., Jian, K.Q., Gao, Y.M., Hurt, R.H., Crawford, G.P., Yang, N. 2005. Novel carbon nanotubes based on disk-rod assemblies of lyotropic liquid crystals. *Molec.Crist.Liq.Cryst*. 435: 767-776.

Stillinger, F.H. y Rahman, A. 1974. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J.Chem.Phys*. 60: 1545-1557.

Tachiya, M. 1982. Kinetics of quenching of luminescent probes in micellar systems. II. *J.Chem.Phys*. 76: 340-348.

Tanford, C., 1980. *The Hydrophobic Effect*; 2nd. Edition; John Wiley & Sons Inc.: New York.

Teixeira, C.V., Itri, R., do Amaral, L.Q. 1999. Decanol effect on micellar structure and phase transitions. *Langmuir*. 15: 936-939.

Tieleman, D.P., Marrink, S.J., Berendsen, H.J.C. 1997. A computer perspective of membranes: molecular dynamics studies of lipid bilayer systems. *Biochim.Biophys.Acta-Rev.Biomem*. 1331: 235-270.

Tieleman, D.P., van der Spoel, D., Berendsen, H.J.C. 2000. Molecular Dynamics Simulations of Dodecylphosphocholine Micelles at Three Different Aggregate Sizes: Micellar Structure and Chain Relaxation. *J.Phys.Chem.B*. 104: 6380-6388.

Tjandra, N. y Bax, A. 1997. Direct measurement of distances and angles in biomolecules by NMR in a dilute liquid crystalline medium. *Science*. 278: 1111-1114.

Tracey, A.S. 1984. The interactions of the chloride and bromide ions in nematic lyotropic liquid crystalline solution. *Can.J.Chem*. 62: 2167-

- Tracey, A.S. y Boivin, T.L.1984. Interactions of Alkali Metal and Halide Ions in Lyotropic Liquid Crystalline Solution. *J.Phys.Chem.* 88: 1017-1023.
- Turro, N.J. y Yekta, A.1978. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J.Am.Chem.Soc.* 100: 5951-5952.
- Vangunsteren, W.F. y Berendsen, H.J.C.1990. Computer-Simulation of Molecular-Dynamics - Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition in English.* 29: 992-1023.
- Warr, G., Grieser, F., Evans, D.1986. Determination of micelle size and polydispersity by fluorescence quenching. *J.Chem.Soc., Farad.Trans.1.* 82: 1829-1838.
- Weiss, V., Thiruvengadathan, R., Regev, O.2006. Preparation and characterization of a carbon nanotube-lyotropic liquid crystal composite. *Langmuir.* 22: 854-856.
- Weiss-Lopez, B., Gamboa, C., Tracey, A.S.1995. Location and average alignment of alkylpyridinium ions in cationic nematic lyomesophases. *Langmuir.* 11: 4844-4847.
- Weiss-Lopez, B.E., Azocar, M., Montecinos, R., Cassels, B.K., raya-Maturana, R.2001. Differential incorporation of L- and D-N-acyl-1-phenyl-d(5)-2-aminopropane in a cesium N-dodecanoyl-L-alaninate cholesteric nematic lyomesophase. *Langmuir.* 17: 6910-6914.
- Weiss-Lopez, B.E., Mino, G., raya-Maturana, R., Tracey, A.S.2000. Average orientation and location of benzyl alcohol-d(5) and alkyl benzyl-d(5) ethers in anionic nematic lyotropic liquid crystals. *Langmuir.* 16: 4040-4044.
- Weiss-Lopez, B.E., Saldano, D., raya-Maturana, R., Gamboa, C.1997. Average orientation of benzyl-d(5) alkyl ethers in cationic nematic lyomesophases. *Langmuir.* 13: 7265-7269.
- Westh, P., Kato, H., Nishikawa, K., Koga, Y.2006. Toward understanding the Hofmeister series. 3. Effects of sodium halides on the molecular organization of H₂O as probed by 1-propanol. *J.Phys.Chem.A.* 110: 2072-2078.

Zhang, Y.X., Aslan, K., Previte, M.J.R., Geddes, C.D.2007. Metal-enhanced fluorescence from copper substrates. Appl. Phys. Lett. 90:

Zhu, Y., Guo, X., Jin, J., Shen, Y., Guo, X., Ding, W.2007. Controllable Synthesis of CuS Nanotubes and Nanobelts Using Lyotropic Liquid Crystals Templates. J.Mat.Sci. 42: 1042-1045.