



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica

ESTUDIOS DE REACTIVIDAD QUIMICA EN MICELAS REVERSAS DE MONOESTERES DE SACAROSA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

ANAKENNA DENNIS ORTEGA MORENO

Profesor Patrocinante:

Dr. Germán Günther Sapunar

Director de Tesis:

Dr. Germán Günther Sapunar

Santiago, Chile
2012

No pierdas tu esencia en cada acción que haces,
así tu huella quedará plasmada en este mundo.

AGRADECIMIENTOS

Al “profe” Germán. Por su tiempo, paciencia, dedicación, por tener siempre un lápiz y un papel a mano para explicarme algún fenómeno. Gracias por soportarme todos los días, y ser capaz de entenderme tanto en lo académico como en lo personal, por escucharme y siempre tener algo bueno (y no tan bueno) que decir. Gracias por ser un poco más que mi Director de Tesis y creer en mí.

Al Laboratorio de Cinética y Fotoquímica. A los profesores Antonio y Else y al Profesor Julio, por su ayuda en el desarrollo de mi tesis. A Pablito, Silvana, Renzo, Cristian y Cristian Poblete, por dejar que, al menos un día a la semana, pudiera escuchar mi música.

Al Laboratorio 407. Por adoptarme y regalarme tecitos. Por las conversaciones y salidas, que hacían más ameno el transcurso de la semana. A Monito por su simpatía y compartir conmigo su alegría de ser tío; al “profe Shago” por su preocupación, su caballerosidad y sus consejos; al “profe” Pedro por su constante preocupación, sus “interesantes” anécdotas, monólogos y buena compañía.

A todos los que compartieron conmigo, ayudándome en mi formación y en la distracción. Al “profe” Gerald por su cariño y por estar siempre dispuesto a escucharme y aconsejarme. A Nico Sarabia por soportar mis locuras, arrebatos y efusividades. A Manu por aceptarme como soy aunque a veces duela. A la Andreita, Daniel, Cristian, Jesús, Nico Lucho, Fabián, por incluirme en sus salidas y encuentros, y saludarme siempre con una sonrisa. A Javier y a Nancy, por levantarme el ánimo y por mostrarme la otra cara del trabajo.

A mis amigas. Ustedes fueron un pilar fundamental en este proceso. Paly y Kary, gracias por las risas, las anécdotas, esas conversaciones extrañas, las jornadas de estudio y organizaciones de cumpleaños. A la Catita, por aceptar la “convivencia” junto a mí, gracias por estar ahí para discutir de mis problemas de tesis y de la vida. A mí Pamecita, mi mejor amiga, mi cómplice y confidente, gracias por ser mi compañera de trabajo durante tanto tiempo, por soportarme y alegrarme con canciones; por tu tiempo, tus palabras y tu corazón; gracias por incluirme en tu vida y entrar a la mía.

A mi familia. A mi mamá y a mi papá, por permitirme siempre tomar mis propias decisiones y aceptarlas, por estar ahí los necesite o no, y por esas llamadas telefónicas insistentes casi a diario. Gracias por la formación que me han dado, por los consejos y los “¡vamos que se puede!”. A mis hermanos: “Borito”, gracias por la compañía y apoyo durante estos años, por permitirme ser tu hermana a mi manera, por las conversaciones triviales y las discusiones de la vida. “Pelaho”, gracias por hacerme reír y llorar al mismo tiempo, por forjarme la paciencia y dejar que te quiera sin vergüenza. Gracias a los cuatro por su apoyo incondicional.

A quien se llevó los mejores y peores momentos de este proceso. Patricio. Gracias por permitir que nuestros mundos se unieran. Por ayudarme a tomar mis decisiones y esforzarte en levantarme el ánimo cuando las cosas no resultaban bien. Gracias por tu alegría, por intentar robarme una sonrisa todos los días, por tu paciencia (que fue mucha) y por tus ideas para sacarme de la rutina. Gracias por entregarme tanto amor.

Finalmente, agradecer al Proyecto Fondecyt 1080412, por financiar el desarrollo de esta tesis.

INDICE

INDICE

INDICE DE TABLAS	III
INDICE DE FIGURAS	IV
RESUMEN	VI
SUMMARY	IX
1 INTRODUCCIÓN	1
2 MATERIALES	8
2.1 Reactivos	8
2.2 Solventes	9
2.3 Instrumentación	9
3 METODOS	11
3.1 Síntesis de Monoésteres de Sacarosa	11
3.2 Identificación de los Monoésteres de Sacarosa Sintetizados	12
3.3 Caracterización del “pool” Acuoso de Micelas Reversas	13
3.4 Determinación del Tamaño de Agregados Micelares	14
3.5 Estudios de Reactividad en el “pool” Acuoso de Micelas Reversas	15
3.5.1 Equilibrio Monómero/Dímero del Azul de Metileno	15
3.5.2 Reactividad del Oxígeno Molecular Singulete, $O_2(^1\Delta_g)$	18
3.5.2.1 Evaluación de la velocidad de consumo de DPBF por $O_2(^1\Delta_g)$	18
3.5.2.2 Evaluación de la constante de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$, por medidas resueltas en el tiempo	20
3.5.2.3 Evaluación indirecta del tiempo de vida del estado triplete excitado de la Rosa de Bengala	21
3.5.3 Estudio Cinético de la Reacción entre Hexacianoferrato III y Ioduro	23
3.5.4 Estudio Cinético de la Reacción entre N-Etilmaleimida y Ciclopentadieno	25
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 Síntesis de Monoésteres de Sacarosa	27
4.2 Caracterización del “pool” Acuoso de Micelas Reversas	27
4.3 Determinación del Tamaño de Agregados Micelares	29

4.4 Estudios de Reactividad en el “poo” Acuoso de Micelas Reversas	31
4.4.1 Equilibrio Monómero/Dímero del Azul de Metileno	31
4.4.2 Reactividad del Oxígeno Molecular Singulete, $O_2(^1\Delta_g)$	38
4.4.2.1 Evaluación de la velocidad de consumo de DPBF por $O_2(^1\Delta_g)$	38
4.4.2.2 Evaluación de la constante de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$, por medidas resueltas en el tiempo.	42
4.4.2.3 Evaluación indirecta del tiempo de vida del estado triplete excitado de la Rosa de Bengala	46
4.4.3 Estudio Cinético de la Reacción entre Hexacianoferrato III y Ioduro	48
4.4.4 Estudio Cinético de la Reacción entre N-Etilmaleimida y Ciclopentadieno	51
5. CONCLUSIÓN	54
6. BIBLIOGRAFÍA	56

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de dispersiones, según fase continua y fase dispersa.	2
Tabla 2. Rango de valores del Parámetro de Empaquetamiento de las moléculas de surfactante para varios tipos de agregados.	5
Tabla 3. Tamaños micelares de los monoésteres de sacarosa en función del largo de cadena alquílica del surfactante, desde R 0,7 a R 5,1.	30
Tabla 4. Tamaños micelares de MPS/CHCl ₃ , AOT/CHCl ₃ y AOT/Hep en función de la razón [H ₂ O]/[surfactante].	30
Tabla 5. Datos del equilibrio monómero-dímero de MB en medio acuoso a tres temperaturas, obtenidos por regresión no lineal según la ecuación 6.	33
Tabla 6. Coeficiente de extinción molar del monómero de MB (ϵ_M) y parámetros A y B de la expresión de Vant' Hoff. Determinados según la ecuación 41 para tres concentraciones de MB en agua.	34
Tabla 7. Tiempo de vida y constante de desactivación total del O ₂ (¹ Δ _g) en micelas reversas de MPS y AOT, entre R2 y R27.	43
Tabla 8. Constante de desactivación total (k_T^{DPBF}) y por solvente (k_d) en solución de AOT/CHCl ₃ y MPS/CHCl ₃ , a R creciente en ambos. Los valores tienen un error menor al 7%.	44
Tabla 9. Constante de desactivación total del oxígeno molecular singulete (k_T^{DPBF}) en presencia de DPBF, en solventes de diferente polaridad. ⁽⁴²⁾	44
Tabla 10. Constante de desactivación total del oxígeno molecular singulete (k_T^{ASTA}) en presencia de Astaxantina, en solventes de diferente polaridad.	45
Tabla 11. Constante de desactivación total de oxígeno molecular singulete en presencia de Asataxantina (k_T^{ASTA}), en soluciones de MPS/CHCl ₃ a R creciente. [ASTA] fue de 4,52x10 ⁻⁴ M.	46
Tabla 12. Coeficiente de extinción molar a 355nm (ϵ_{355}) del triioduro (I ₃ ⁻) en agua, AOT/CHCl ₃ y MPS/CHCl ₃ .	49
Tabla 13. Dependencia de las constantes cinéticas k_1 y k_3 en función de R en distintas microemulsiones, a temperatura constante de 25°C.	49
Tabla 14. Constante de velocidad experimental, k_{obs} , para la reacción entre NEM y CPD en CHCl ₃ y en microemulsiones de MPS/CHCl ₃ en función de la cantidad de agua (R), a 25°C. Error < 2% para todos las experiencias.	52
Tabla 15. Valores de k_{app} de la reacción entre NEM y CPD en CHCl ₃ y en microemulsiones de MPS/CHCl ₃ en función de la cantidad de agua (R), a 25°C. Errores < 6% para todos los valores.	52

Tabla 16. Constante de velocidad, k_{app} , para la reacción entre NEM y CPD en diferentes solventes, reportados por Meijer y Col⁽⁶⁸⁾. (a) determinado en esta memoria. 53

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de algunos surfactantes aniónicos, catiónicos, sin carga y zwitteriónicos.	4
Figura 2. Ejemplos de agregados micelares formados por moléculas de surfactante.	6
Figura 3. Esquema de reacción de la síntesis de monoésteres de sacarosa ⁽³³⁾ .	12
Figura 4. Esquema de Cromatografía en Capa Fina	13
Figura 5. Estructura química de la 8-hidroxi-1,3,6- pirenotrisulfonato de sodio, Piranina	13
Figura 6. Disociación de la piranina en estado basal y en estado excitado, en solución acuosa ⁽³⁵⁾ .	14
Figura 7. Equilibrio Monómero/dímero del Azul de Metileno.	15
Figura 8. Espectros de absorción del monómero (rojo) y dímero (negro) de MB.	15
Figura 9. Perfil temporal de la fosforescencia del $O_2(^1\Delta_g)$ en agua deuterada equilibrada con aire, con RB como sensibilizador. El crecimiento de la señal corresponde al tiempo del triplete de la RB (3,4 μ s) y el decaimiento, corresponde al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ (66 μ s).	22
Figura 10. Esquema de la reacción Diels – Alder entre ciclopentadieno (CPD) y N-etilmaleimida (NEM).	25
Figura 11. Espectro de emisión de la piranina desde el “pool” acuoso de micelas reversas de MPS/CHCl ₃ , a diferentes porciones de agua.	28
Figura 12. Razón de las intensidades de emisión de la piranina en función de la cantidad de agua en el “pool” acuso ([H ₂ O]/[surfactante]) de micelas reversas de monoésteres de sacarosa (a) comparada con el surfactante AOT (b).	28
Figura 13. (a) Absorbancia a 680nm.v/s [MB] total; (b) Absorbancia a 664nm v/s [MB] total, ambos en agua a diferentes temperaturas 15°C (negro), 25°C (rojo) y 35°C (azul).	32
Figura 14. Gráfico de absorbancia a 680nm v/s temperatura en agua, ajustados a la ecuación 41. [MB]=0,02 mM.	34
Figura 15. (a) Espectros de la curva de calibración de MB en MeOH. (b) Relación entre la Absorbancia y la concentración de MB a 25°C.	35
Figura 16. (a) Relación entre Absorbancia (680nm) y [MB] local, a 25°C. (b) Relación entre ϵ (680nm) y temperatura. Ambos en solución MDS/CHCl ₃ , a R 5,55 (negro) y a R 16,6 (azul).	36

Figura 17. (a) Relación entre Absorbancia (680nm) y [MB] local. (b) Relación entre $\epsilon(680\text{nm})$ y temperatura. Ambos en solución MES/ CHCl_3 , a R 5,55 (negro) y a R 16,6 (azul), a 25°C.	37
Figura 18. Razón entre las absorbancias monómero/dímero del MB v/s razón entre solución saturada de sacarosa y agua. A 25°C y a concentración constante de MB de 10mM.	38
Figura 19. Estructura química del 1,3-difenilisobenzofurano.	39
Figura 20. Concentración de DPBF en cloroformo versus tiempo. La pendiente corresponde a la velocidad de consumo/generación de oxígeno molecular singulete al ajustar los datos a una cinética de orden cero.	39
Figura 21. (a) Velocidad experimental de consumo/generación (v_f) de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, relativa a v_f a R=2, en micelas reversas de MPS (rojo) y AOT (negro), a distintos R. (b) Razón de la velocidad experimental de formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en MPS y AOT ($v_{\text{MPS}}/v_{\text{AOT}}$), en función del contenido de agua (R). Con RB como sensibilizador.	40
Figura 22. (a) Velocidad experimental de formación (v_f) de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, relativa a v_f a R=2, en micelas reversas de MPS (rojo) y AOT (negro), a distintos R. (b) Razón de la velocidad experimental de formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en MPS y AOT ($v_{\text{MPS}}/v_{\text{AOT}}$), en función del contenido de agua (R). Con MB como sensibilizador.	41
Figura 23. Velocidad de formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ v/s micelas reversas MCS (C_{10}), MLS (C_{12}), MMS (C_{14}), MPS (C_{16}), MES (C_{18}), con R entre 4,3 y 5,3. RB como sensibilizador.	42
Figura 24. Decaimiento de la emisión infrarroja del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, en cloroformo con un tiempo de vida de 187 μs (negro) y en cloroformo en presencia de DPBF con un tiempo de vida de 101 μs (rojo).	42
Figura 25. Estructura molecular del carotenoide astaxantina.	45
Figura 26. Tiempo de vida del estado excitado triplete de la Rosa de Bengala (τ_T), en función de la cantidad de agua en el "pool" acuoso de MPS (círculos). Además, se incluye τ_T en medio acuoso, 2,91 μs (línea).	47
Figura 27. (a) Superposición de los espectros absorción del KI (negro), I3- (rojo) y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (azul) en agua. (b) variación del espectro de absorción del I3- en H_2O (negro), CHCl_3 (rojo), MeOH (azul), AOT/ CHCl_3 (verde) y MPS/ CHCl_3 (rosado)	48
Figura 28. Dependencia de k_3 con el contenido de agua, R, en micelas reversas de MPS/ CHCl_3 (negro), AOT/ CHCl_3 (rojo) y AOT/Hep (azul), comparado con el valor obtenido en agua (línea recta).	50

RESUMEN

En los últimos años, la industria de los surfactantes ha comenzado a reemplazar las materias primas derivadas de la industria petroquímica por compuestos más amigables con el medio ambiente. Con esta premisa, se han desarrollado familias de surfactantes no iónicos derivados de diferentes azúcares, entre ellos los ésteres de sacarosa, cuya cabeza polar corresponde a una sacarosa y la cola hidrofóbica, a un ácido graso. Estos compuestos presentan baja toxicidad, son no alergénicos y fácilmente biodegradables.

El uso de estos surfactantes como agentes dispersantes para solubilizar agua y/o compuestos solubles en ella, en solventes orgánicos (microemulsiones), son de gran interés en procesos de extracción líquido-líquido de proteínas o minerales y en síntesis de nanopartículas. Una aplicación interesante de estos sistemas es como reactores a escala molecular, cuya funcionalidad depende del contenido de agua al interior del “pool” acuoso de la micela ($[H_2O]/[surfactante], R$). Este parámetro se utiliza para estudiar la capacidad del sistema como microrreactor, demostrándose que las propiedades del “pool” pueden influir positiva o negativamente en reacciones, equilibrios o síntesis que se desarrollen en él.

Desde el punto de vista tecnológico y medio ambiental, el empleo de las micelas reversas derivadas de la sacarosa como microrreactores presenta un gran número de ventajas. Sin embargo, su complicada purificación hace que el estudio de estos surfactantes sea limitado a utilizar mezclas de derivados (mono y poliésteres).

A partir de estos antecedentes, se realizó una modificación a la metodología propuesta por Vlahov y Col. para la síntesis de estos surfactantes, obteniendo una alta selectividad para el derivado monosustituido en la posición 6-O de la sacarosa, para cinco largos de cadena distintos derivados de ácidos grasos (cáprico (C10), láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) y esteárico (C18).)

Con los monoésteres sintetizados, se estudio la reactividad en el “pool” acuoso micelar y la influencia de la interfase en el comportamiento de distintos sistemas. Se correlacionó la estructuración de las moléculas de agua por la presencia de los grupos

hidroxilos de la sacarosa con las propiedades fluorescentes de la molécula piranina, observándose un cambio cuando R es mayor a 10, siendo este rango más amplio que el observado en micelas reversas de AOT (R=5), que es el surfactante al que más se hace referencia en la literatura. Se estudió si este cambio en la estructuración del agua y por consiguiente en la viscosidad del entorno, tienen un efecto importante en el equilibrio monómero/dímero del Azul de Metileno (MB), en la reactividad del oxígeno molecular singulete, $O_2(^1\Delta_g)$, y en cinéticas de reacciones al interior de la micela.

En presencia de micelas reversas de monoésteres de sacarosa, aumenta la velocidad experimental consumo/generación de $O_2(^1\Delta_g)$ con 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF) como desactivante, comparada con la observada en cloroformo. Además, la constante de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ por astaxantina aumenta en medio microheterogéneo, posiblemente debido a su localización en la interfase, consecuencia de su estructura química. Cuando se estudió la cinética de reacción entre yoduro y hexacianoferrato III, se observó un máximo en el valor de la constante cuando la estructuración del agua se comienza a parecer a la del agua pura (R=10). El tiempo de vida del estado triplete excitado de la Rosa de Bengala se ve afectado por el cambio de viscosidad del “pool” acuoso, ya que disminuye, en comparación con el obtenido en agua pura, a medida que la razón $[H_2O]/[surfactante]$ aumenta.

El equilibrio monómero/dímero del MB dentro del “pool” acuoso de micelas reversas de ésteres de sacarosa está desfavorecido, lo que es coincidente con lo observado por otros autores en alcoholes. Cuando se determinó la constante de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ utilizando DPBF, se observó un efecto negativo en micelas reversas, determinándose para la constante de velocidad es menor que el determinado en cloroformo. La reacción Diels-Alder entre ciclopentadieno y N-etilmaleimida, es levemente mayor en el sistema microheterogéneo que en cloroformo, lo cual indica que la interfase altamente estructurada estaría impidiendo la libre difusión del dienófilo.

En definitiva las micelas reversas de ésteres de sacarosa son sistemas adecuados para ser empleados como microrreactores, y la presencia de azúcar en la interfase da origen a un comportamiento físicoquímico diferente al de otros sistemas micelares.

SUMMARY

Chemical Reactivity Studies in Sucrose Monoesters Reverse Micelles

During the last years, surfactant industry has been replacing petrochemical raw material with environmental friendly materials. Several sugar derived families of surfactants are being tested, among them sucrose esters. The structure of this surfactant involves a polar head, sucrose moiety, highly substituted with hydroxyl groups and a hydrophobic chain derived from a fatty acid. These compounds have low toxicity, are hypoallergenic and they are easily biodegradable.

These surfactants are widely employed to disperse water or water-soluble molecules in organic solvents (microemulsion stabilization). They are also applied in catalysis enzymatic and nanoparticle synthesis. One of the most attractive uses for these compounds is as microreactors, with properties directly dependent on the amount and structure of water inside the micellar "pool".

From the technological and environmental point of view, the use of surfactants derived from sucrose have a lot of advantages, but, consequence of their complex purification they are usually employed as mixtures of mono and polyesters.

We proposed a modification to the stoichiometry of the synthetic methodology proposed by Vlahov et Al., affording the derivate monosubstituted in the position 6-O with a high selectivity. The five compounds with different alkyl chain length (capric (C10), lauric (C12), myristic (C14), palmitic (C16) and stearic (C18)) were obtained with yields around 20%.

Reactivity studies were performed to analyze the effect of the water structuration influenced by hydroxyl groups of sucrose in the micellar water "pool". Photophysical behaviour of pyranine, allows us to observe changes in water structuration when the ratio $[H_2O]/[surfactant]$, R, is above 10. This range is narrow for reverse micelle of AOT (the change is observed at R=5). The presence of sucrose moiety promotes a highly structured interface.

We studied how the structuration and the viscosity of micellar water “pool” affect: the methylene blue equilibrium monomer/dimer; the formation and reactivity of molecular singlet oxygen, $O_2(^1\Delta_g)$; and finally the reactivity of organic and inorganic compounds.

The presence of reversed micelles increases the $O_2(^1\Delta_g)$ consumption/generation rate with 1,3-diphenylisobenzofurane (DPBF) used as quencher, when compared with pure chloroform. Furthermore, the total deactivation rate constant of $O_2(^1\Delta_g)$ by astaxanthin (ASTA) increases in the presence of reverse micelles, because this water-soluble carotenoid is located in the interface. The kinetic study for the reaction between iodide and hexacyanoferrate III, shows a highest rate constant when water structuration resembles to pure water (R near 10). Additionally, Rose Bengal triplet state lifetime is affected by viscosity changes in the water “pool”, and oxygen solubility. Lifetime decreases when the ratio $[H_2O]/[surfactant]$ increases, reaching lower values than the one observed in pure water.

Methylene blue monomer/dimer equilibrium is hindered in the presence of sucrose ester reverse micelle, behaviour previously reported for this dye in alcoholic solution. The DPBF total quenching rate constant of $O_2(^1\Delta_g)$ is reduced in the presence of micelles. Diels-Alder reaction involving cyclopentadiene and N-ethylmaleimide, is disfavored referred to chloroform, because the highly structured interface inhibits reactants diffusion.

In summary, sucrose ester reverse micelles are promising systems to be employed as micro-reactors, the presence of sucrose moieties yields a highly structured interface, with particular physical chemical properties.

1 INTRODUCCIÓN

El estudio de interfases ha cambiado significativamente las últimas décadas, gracias a los avances en tecnología como el desarrollo de la microscopía de barrido, microscopía de fluorescencia, la refinación de métodos de difracción y dispersión, lo que ha permitido observar la interfase de diferentes sistemas con una alta precisión^(1, 2). Acompañado además, de un notorio incremento de los estudios en el área de micro y nanotecnología, ya que éstos se encuentran principalmente dominados por efectos superficiales más que por efectos gravitacionales o de inercia.

Cuando se aborda el estudio de un sistema compuesto por varias fases resulta frecuente que se ignoren las zonas de contacto entre ellas. Generalmente estas zonas o interfases están compuestas por un número muy pequeño de moléculas si se compara con el seno de las distintas fases y, por tanto, la aproximación de ignorar las interfases, desde este punto de vista, se puede justificar. Sin embargo, hay situaciones en que es la interfase la que determina el comportamiento y propiedades del sistema que se estudia. Por ejemplo, en procesos comunes como corrosión, limpieza (detergentes), lubricación, y procesos industriales como catálisis heterogénea⁽³⁾, procesos electroquímicos⁽⁴⁾, los procesos superficiales tienen un papel muy importante. Debe destacarse y mencionarse la trascendencia de las interfases en los sistemas biológicos, donde por ejemplo regulan el crecimiento y desarrollo de las células de los seres vivos, lo que ha llevado a intentar replicar estos sistemas para comprender mejor su funcionamiento y aplicarlo, por ejemplo, en la conversión de energía⁽⁵⁾, desarrollo de materiales⁽⁶⁾, salud⁽⁷⁾, protección del ambiente⁽⁸⁾, entre otros.

Una interfase es el área que separa dos fases inmiscibles entre sí. Si se consideran tres posibles fases: sólido, líquido y gas, se pueden obtener tres combinaciones de interfases distintas, sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Cuando hay dos líquidos inmiscibles entre sí (agua y aceite, por ejemplo), la interfase se llama líquido-líquido y la que separa dos sólidos es la interfase sólido-sólido. Como los gases son miscibles entre sí, la interfase gas-gas no existe.

Aunque cualquier interfase es susceptible de ser estudiada, en la última década las investigaciones se han enfocado en las interfases de los sistemas coloidales⁽⁹⁾. A menudo, interfase y coloides son tópicos que se discuten juntos. Un sistema coloidal es un sistema disperso, que a nivel macroscópico se observa uniforme, pero no lo es a escala microscópica, ya que una de las fases tiene dimensión en el orden de 1nm a 1µm, es decir, coexisten partículas sólidas o gotas de esta fase en la matriz de la otra. Existen diferentes tipos de dispersiones. La mayoría con aplicaciones importantes y nombres especiales que se resumen en la Tabla 1. Mientras hay sólo cinco tipos de interfases, se pueden distinguir 10 tipos de sistemas dispersos debido a que se discrimina entre fase continua y fase dispersa

Tabla 1. Tipos de dispersiones, según fase continua y fase dispersa⁽⁹⁾.

Fase Continua	Fase Dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Nubes, niebla
	Sólido	Aerosol	Polen, humo, polvo
Líquido	Gas	Espuma	Espuma de Afeitador, de Cerveza
	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
	Sólido	Suspensión	Pinturas, tintura
Sólido	Gas	Espuma sólida	Piedra Pómez
	Líquido	Gel	Jalea, queso, mantequilla
	Sólido	Suspensión solida	Concreto, piedra de rubí

Los coloides y las interfases están íntimamente relacionados, debido a la enorme área de superficie específica que presentan los coloides. La razón interfase/volumen es muy grande por lo que su comportamiento está determinado por las propiedades superficiales. La gravedad y la inercia son despreciables en estos casos, por esta razón los sistemas coloidales son dominados por los efectos de la interfase, más que por las propiedades de la fase continua. El comportamiento de los sistemas coloidales es dominado por fluctuaciones térmicas y el movimiento Browniano de las partículas⁽¹⁰⁾; esto lo distingue de la materia granular que está compuesta por elementos macroscópicos que dependen de su equilibrio termodinámico, y en los que la gravedad juega un papel significativo.

Un tipo de molécula habitualmente involucrada en sistemas coloidales y capaz de alterar las propiedades de la interface son los surfactantes. Se trata de moléculas anfifílicas solubles, llamadas anfifilos por su comportamiento dual en solución. Las moléculas anfifílicas están presentes en la vida diaria y son esenciales en muchos procesos industriales, como por ejemplo, su uso como limpiadores, detergentes, emulsiones para cremas en cosmética e industria farmacéutica y como agentes de flotación en la industria minera⁽¹¹⁾.

Las moléculas anfifílicas tienen una porción hidrofílica, que se caracteriza por poseer al menos un heteroátomo (N, O, S) lo que le confiere afinidad por solventes polares; y una porción hidrofóbica, que es afín con solventes orgánicos apolares y normalmente corresponde a una cadena hidrocarbonada. Hay distintos tipos de surfactantes dependiendo de las características de la cabeza polar. Hay surfactantes con carga negativa, aniónicos; con carga positiva, catiónicos; sin carga, no iónicos o neutros y con ambas cargas, anfóteros o zwitteriónicos (Figura 1). Los más frecuentemente empleados son los aniónicos y los neutros, ya que los catiónicos suelen presentar problemas de estabilidad, por su facilidad para biodegradarse. Los zwitteriónicos son costosos y por lo tanto sólo se usan en aplicaciones muy especiales y específicas⁽¹²⁾.

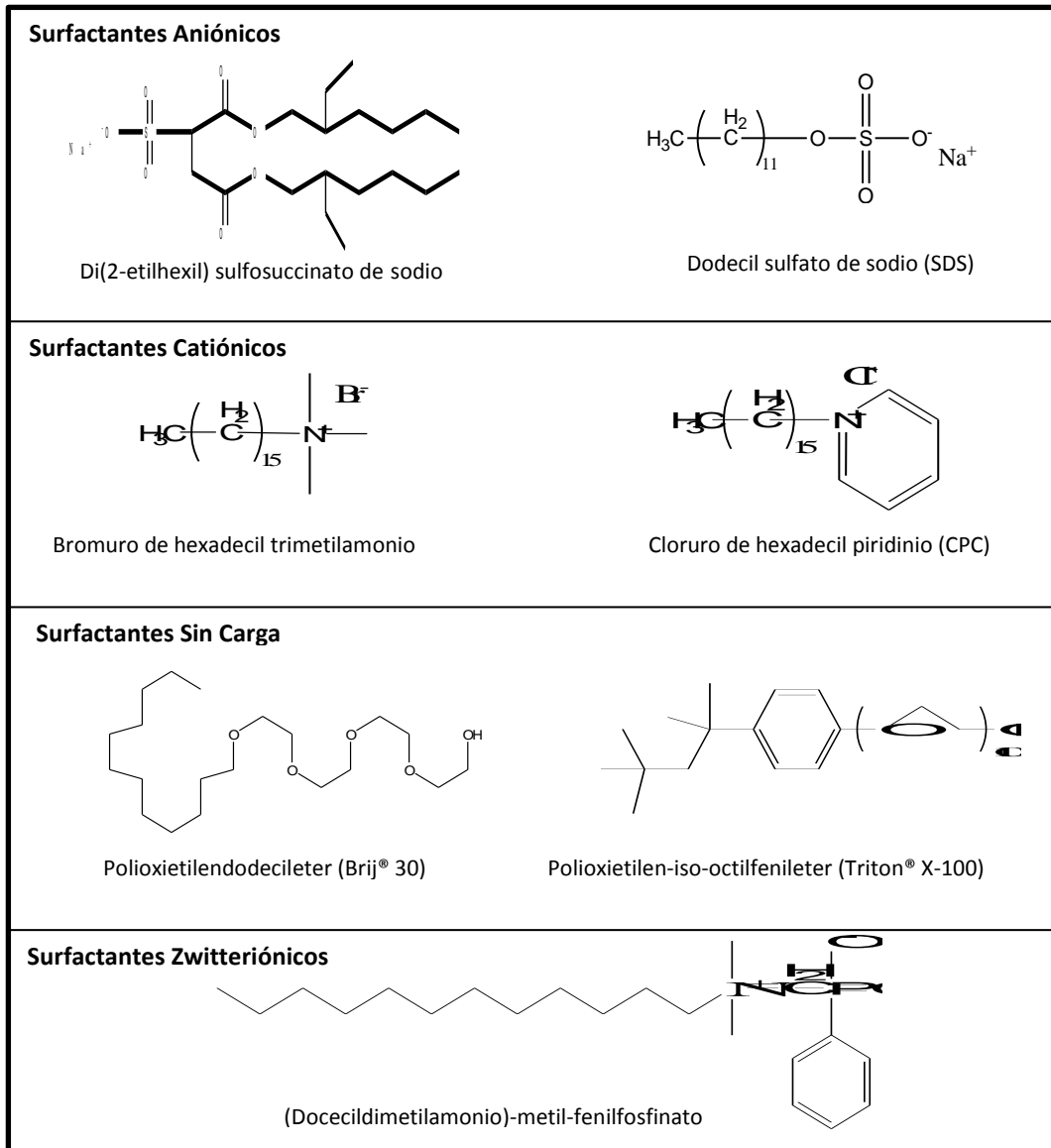
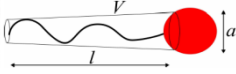







Figura 1. Estructura química de algunos surfactantes aniónicos, catiónicos, sin carga y zwitteriónicos.

Debido a la estructura química de las moléculas anfífilas (monómeros), en medio acuoso tienden a ubicarse en la interfase agua-aire, con su cadena hidrocarbonada orientada hacia la fase gaseosa y la cabeza polar hacia la fase acuosa, lo que provoca una disminución en la tensión superficial del solvente. Cuando la concentración de estas moléculas aumenta, saturando la interfase, moléculas adicionales deben solubilizarse en la fase acuosa. Este proceso es desfavorable energéticamente debido

a la presencia de grupos apolares en el anfifilo. A una determinada concentración en el seno de la solución, las interacciones hidrofóbicas entre estas moléculas se hacen más importantes que las interacciones hidrofílicas de las cabezas polares con las moléculas de agua, dando paso a la asociación espontánea de estas moléculas en solución como consecuencia del efecto hidrofóbico (control entrópico), generando microagregados de tamaño coloidal llamados micelas⁽¹³⁾. A la concentración en que se generan las micelas se le conoce como Concentración Micelar Crítica (CMC). El valor de este parámetro es característico para cada surfactante, ya que depende de la estructura de la molécula en cuestión⁽¹⁴⁾. La geometría de estos agregados depende de varios factores. Uno de ellos es el parámetro de empaquetamiento (surfactant packing parameter)⁽¹⁵⁾ que relaciona el volumen de la sección hidrofóbica con la longitud de la cadena apolar y el área de la cabeza polar (Tabla 2). Las geometrías de agregación más comunes son las esféricas, pero adicionalmente son posibles estructuras cilíndricas, bicapas abiertas o cerradas⁽⁹⁾ (ver Figura 2).

Tabla 2. Rango de valores del Parámetro de Empaquetamiento de las moléculas de surfactante para varios tipos de agregados⁽¹⁵⁾.

Monómero		
		
Parámetro de Empaquetamiento	V/al	
Micelas Esféricas	$V/al < 1/3$	
Micelas Cilíndricas	$1/3 < V/al < 1/2$	
Vesículas	$1/2 < V/al < 1$	
Bicapa Laminar	$V/al \sim 1$	
Micelas Reversas	$V/al > 1$	

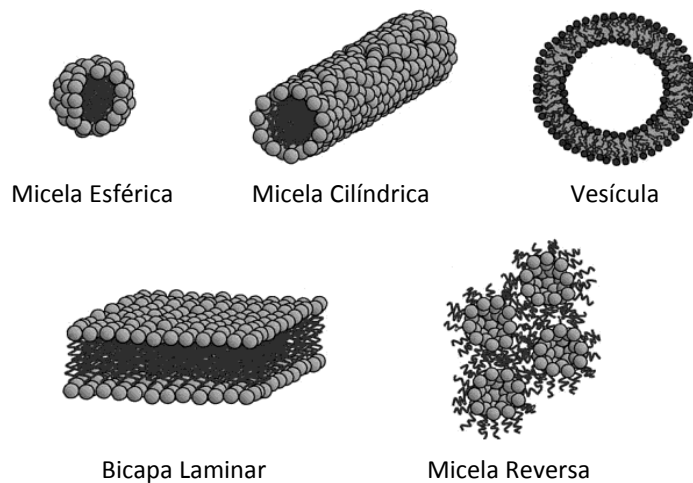


Figura 2. Ejemplos de agregados micelares formados por moléculas de surfactante.

La asociación de moléculas de surfactante en solventes no polares (solventes orgánicos), es consecuencia predominantemente de las interacciones dipolo-dipolo y de par iónico entre ellas⁽¹⁶⁾. Los coloides formados en este tipo de solventes se denominan micelas inversas (reversas) y/o microemulsiones agua en aceite (w/o) (Figura 2) y son utilizadas como agente dispersante para solubilizar agua y/o compuestos solubles en ella, en solventes orgánicos. Las estructuras formadas corresponden a una microgota de agua rodeada por una monocapa de moléculas de surfactante, con las cadenas hidrocarbonadas del compuesto anfifílico interactuando directamente con el solvente orgánico. Estos sistemas constan de tres zonas claramente diferenciables: una microfase acuosa interna (“pool” acuoso), la interfase formada por las moléculas de surfactante y la fase orgánica externa⁽⁹⁾.

Entre los surfactantes con la capacidad de formar micelas reversas se encuentran el 3,3-dimetil-1-butilsulfosuccinato de sodio⁽¹⁷⁾, di(n-octil)fosfinato de sodio⁽¹⁸⁾, CB-Span 85®⁽¹⁹⁾ y el di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio, AOT, que con solventes hidrocarbonados como medio dispersante es el más utilizado en los últimos años^(20, 21). El uso de las microemulsiones w/o es de interés en catálisis enzimática⁽²²⁾, extracción líquido-líquido de proteínas⁽²³⁾ o minerales⁽²⁴⁾, conversión de energía solar⁽²⁵⁾, síntesis de partículas micro o nanométricas⁽²⁶⁾, entre otras muchas aplicaciones. Una utilización

particularmente interesante de estos sistemas, es su utilización como reactores a escala molecular o microreactores, donde el tamaño del medio de solubilización y/o de reacción se puede variar simplemente variando el contenido de agua al interior de la micela⁽²⁷⁾. La relación entre la concentración de agua y la de surfactante, $[H_2O]/[surfactante]$ (R), es el parámetro que se utiliza para estudiar el efecto de la cantidad de agua en la actividad de estos microreactores, demostrándose que el “pool” acuoso puede acelerar o retardar las reacciones químicas dependiendo de la naturaleza y composición de las microemulsiones^(28, 29).

Desde hace algunos años, los científicos están enfocando sus investigaciones a trabajar con productos que sean más amigables con el medio ambiente⁽¹⁶⁾. En este ámbito, la industria de los surfactantes se está orientando cada vez más al uso de materias primas naturales, con el fin de remplazar los derivados de la actividad petroquímica. Una familia de surfactantes que se ha desarrollado con el propósito de contribuir a la química sustentable, son los ésteres de sacarosa. En el caso de estos compuestos, la cabeza polar corresponde a la molécula de sacarosa y la cola hidrofóbica deriva de un ácido graso. La composición de estos surfactantes les confiere propiedades importantes en su uso y degradación. Estos compuestos poseen una baja toxicidad, no son irritantes, son no alergénicos, resultan adecuados como emulsificantes y humectantes, y por sobre todo son totalmente biodegradables. Actualmente estos derivados tienen aplicaciones biológicas⁽³⁰⁾ y farmacéuticas⁽³¹⁾, pero debido a las dificultades de su purificación, se usan mezclas de monoésteres y diésteres de sacarosa y como consecuencia el número de estudios fisicoquímicos de sistemas constituidos por estos compuestos es acotado.

Desde el punto de vista tecnológico y medio ambiental, el empleo de las micelas reversas derivadas de la sacarosa como microreactores presenta un gran número de aplicaciones⁽³²⁾. A partir de estas consideraciones nuestro interés se centra en el estudio de las propiedades del agua del “pool” acuoso influenciada por los grupos hidroxilos de la sacarosa y su influencia en la fotofísica y reactividad de algunos sistemas.

2 MATERIALES

2.1 Reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis de los monoésteres de sacarosa fueron sacarosa (Merck) secada a 105°C previo a su uso; óxido di-n-butilestaño (Aldrich); cloruros de ácidos grasos: cloruro de decanoilo (Aldrich), cloruro de dodecanoilo (Merck), cloruro de tetradecanoilo (Aldrich), cloruro de hexadecanoilo (Merck) y cloruro de octadecanoilo (Aldrich); y trietilamina (Aldrich); todos sin purificación previa. Además, para algunos estudios de comparación se usó el surfactante dioctil sulfosuccinato de sodio, AOT, (Aldrich) sin purificación desde su origen.

Para el estudio de caracterización de la estructuración del agua en el “pool” acuoso de las micelas reversas se usó 8-hidroxi-1,3,6- pirenotrisulfonato de sodio (piranina, Aldrich) sin purificar.

Para la generación de oxígeno molecular singulete y los estudios cinéticos que lo involucran, se utilizaron como sensibilizadores azul de metileno (MB), rosa de bengala (RB), tetrafenilporfirina (TPP) y perinaftenona (PNF) y como desactivadores del oxígeno excitado, 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF) y astaxantina (ASTA), todos Aldrich, utilizados sin purificación previa.

En el estudio cinético de óxido-reducción, se utilizó iodo metálico (Merck), ioduro de potasio (Sigma-Aldrich) y hexacianoferrato (III) de potasio, $K_3[Fe(CN)_6]$, (Sigma-Aldrich), sin ningún tipo de tratamiento.

Para el estudio de la reacción Diels-Alder, se utilizó ciclopentadieno (obtenido por destilación de dicitropentadieno, Aldrich), y N-etilmaleimida, Aldrich, comercial con grado de pureza de 98%.

2.2 Solventes

Para la síntesis de los monoésteres de sacarosa se utilizaron los siguientes solventes, sin purificación previa: tolueno, n-heptano, acetona, éter de petróleo y dimetilformamida (DMF), p.a. Merck.

Para formar las micelas reversas en estudio se utilizó cloroformo, CHCl_3 , y n-heptano (Merck de calidad espectroscópica). Las determinaciones en medio homogéneo se realizaron en los siguientes solventes: cloroformo, agua deuterada, acetona, acetonitrilo, metanol y benceno, todos p.a Merck. El agua destilada se purificó en un equipo Mili-Q PLUS MILLIPORE.

2.3 Instrumentación

Para medir el tamaño micelar se utilizó el equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern, empleando celdas de cuarzo de espectrofotometría UV-Visible de 1 cm de paso óptico.

Los espectros de emisión de la piranina se determinaron en un Fluorímetro PCI ISS provisto de polarizadores y controlado por el programa VINCI.

Para las medidas espectrofotométricas (absorción y el seguimiento de las cinéticas en los estudios de reactividad) se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible ATI-Unicam UV4 controlado por el programa Vision. Para monitorear la reacción redox y Diels - Alder, se utilizó un espectrofotómetro Agilent 8453 con arreglo de diodo, controlado por el programa Chemstation. Se usaron celdas de cuarzo UV-Visible de 1; 0,5 y 0,1 cm de paso óptico, dependiendo de la absorbancia a medir.

Para el estudio del consumo de oxígeno molecular singulete resuelto en el tiempo, se utilizó como fuente de excitación un láser de Nd:Yag Continuum Surelite I 10Hz, con un ancho medio de pulso de 1ns, con dos dobladores de frecuencia que permiten utilizar longitudes de onda de 532 y 355 nm. La radiación emitida por el $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ pasa a través de un filtro de interferencia Spectrogon de 1270nm, para luego alcanzar un detector de

Germanio enfriado por nitrógeno líquido. La señal generada por el detector es adquirida por un osciloscopio Hewlett-Packard, modelo 54540A de 1Gsa/s y 500 MHz. El decaimiento es transferido a un computador DTK 486, donde se procesa la información con un programa escrito en un lenguaje G de Labview, desarrollado en el Laboratorio de Cinética y Fisicoquímica.

Para la evaluación del tiempo de vida del estado triplete del sensibilizador, se utilizó un sistema resuelto en el tiempo Fluotime 200 (Picoquant), que presenta la sensibilidad de un contador de fotones, y resolución en la escala de los picosegundos hasta milisegundos. La fuente excitación utilizada fue un láser de diodo Crylas con un ancho medio de pulso de 0,95ns, una frecuencia nominal de 1KHz y una energía de 26 μ J. La longitud de onda de excitación empleada fue 532nm. La respuesta a la excitación, emisión infrarroja de la muestra, es detectada por un fotomultiplicador NIR H10330A Hamamatsu enfriado a -60°C. La señal es procesada y adquirida con una tarjeta NanoHarp 200, con resolución temporal en el rango de los microsegundos. El decaimiento tratado con el programa FluoFit Pro.

Todas las experiencias y estudios se llevaron a cabo a temperatura controlada, empleando un baño termorregulado Fisons, HAAKE DC1, con control a la décima de grado.

3 METODOS

3.1 Síntesis de Monoésteres de Sacarosa

Se sintetizaron 5 monoésteres de sacarosa, diferenciados en el número de carbonos de la cadena alquílica. Se obtuvieron los derivados de los ácidos grasos cáprico (C10), láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) y esteárico (C18). La síntesis se realizó con el procedimiento propuesto por Vlahov y Col⁽³³⁾, en el cual la sacarosa es complejada para formar un acetal dibutilestánico, que mejora la nucleofilia del oxígeno enlazado al carbono 6 de la unidad de glucosa (6-O), para que la reacción de acilación subsiguiente, produzca el monoéster del OH 6 en forma estereo-regio selectiva.

El procedimiento general para la obtención de los monoésteres de sacarosa en la posición 6-O, implica una primera reacción con cantidades equimolares de sacarosa y óxido di-n-butilestano en metanol que, tras 3 horas de reflujo, genera el complejo mostrado en la Figura 3. Posteriormente, se elimina el solvente y se retira exhaustivamente el agua. El complejo se disuelve en DMF seca, en presencia de una cantidad equimolar de trietilamina. A esta solución enfriada, se le agrega el cloruro de ácido graso correspondiente en una relación 1:1, que genera el producto deseado después de 48 horas de agitación a temperatura ambiente. En esta memoria, se aplicó una variante al procedimiento, ya que la reacción propuesta por Vlahov generaba más de un monoéster e incluso poliésteres. Se aumentó la relación entre el complejo de sacarosa y el ácido graso, agregando dos veces más del primero, con el propósito de mantener la formación del acetal hasta que sea atacado por el ácido graso para formar el producto final deseado (Figura 3). Finalmente, el producto de interés se purifica por cromatografía en columna de sílice, utilizando fase móvil $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ con gradiente de polaridad desde 6:1 a 4:1.

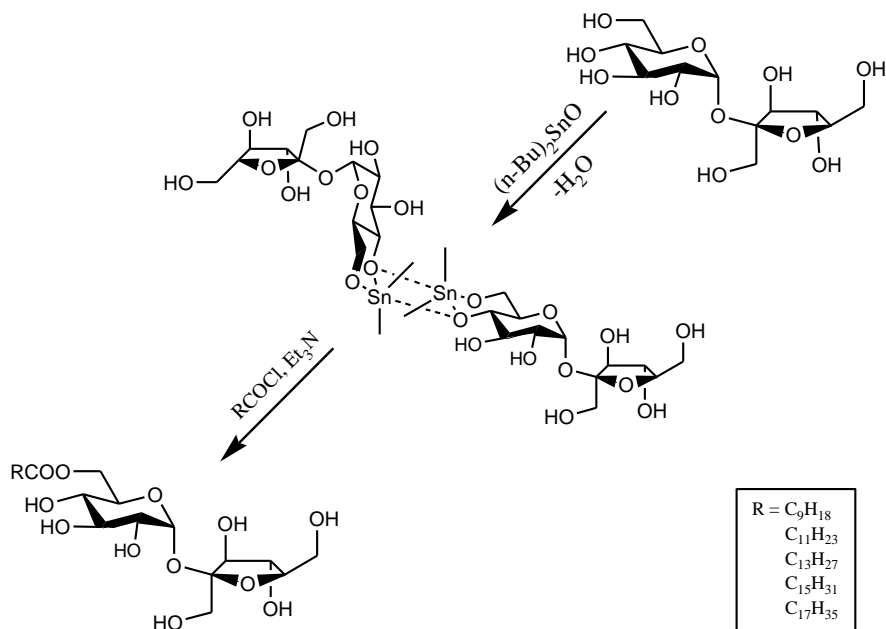


Figura 3. Esquema de reacción de la síntesis de monoésteres de sacarosa⁽³³⁾.

3.2 Identificación de los Monoésteres de Sacarosa Sintetizados

La caracterización espectroscópica de los monoésteres de sacarosa, fue realizada en trabajos previos⁽³⁴⁾, lo que permite la identificación del producto final utilizando cromatografía en capa fina (TLC) con estándares de monoésteres ya caracterizados, empleando placas de aluminio recubiertas con Silicagel 60 F₂₅₄ (Merk). La placa se revela con una solución de ácido sulfúrico en metanol al 20%. Las “manchas” producidas por la carbonización de los productos eluidos, se identifican por la constante R_f que mide la retención del compuesto a través de una relación de distancias, según lo siguiente

$$R_f = \frac{\text{distancia de la muestra desde el punto de aplicación}}{\text{distancia que recorre el eluyente}} = \frac{(b)}{(a)}$$

Lo cual se representa esquemáticamente en la Figura 4.

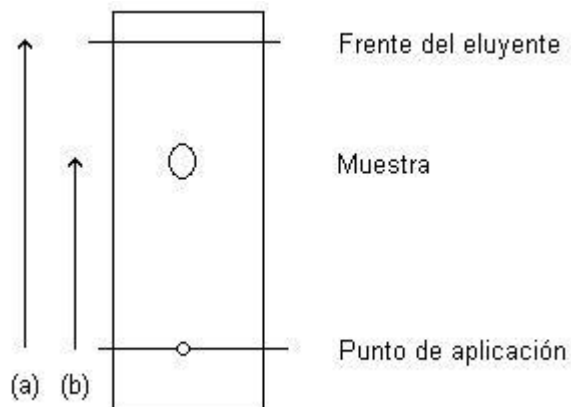


Figura 4. Esquema de Cromatografía en Capa Fina

El valor de R_f dependerá de varios factores, pero si se mantiene constante la polaridad de la fase móvil, la distancia de elución de la misma y la temperatura, se mantendrá constante el valor de R_f lo que permite la identificación de los monoésteres sintetizados y determinar la presencia de otros derivados de sacarosa.

3.3 Caracterización del “pool” Acuoso de Micelas Reversas

Se caracterizó el “pool” acuoso de las micelas reversas empleando como sonda fluorescente la piranina, cuya estructura química se muestra en la Figura 5.

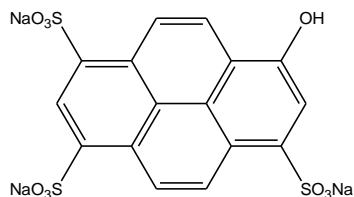


Figura 5. Estructura química de la 8-hidroxi-1,3,6- pirentrisulfonato de sodio, Piranina

Esta prueba fluorescente, en medio acuoso neutro, sufre disociación ácida del grupo 8-OH con un pK_a de 7,22⁽³⁵⁾, lo que implica que dependiendo del entorno en que se encuentre, se va a favorecer la especie protonada (PyOH) o desprotonada (PyO⁻), con máximos de absorción a 405nm para la forma ácida y a 460nm para la base conjugada. Cuando la piranina es excitada, su espectro de emisión muestra sólo un

máximo a 510nm, lo que significa que en solución se encuentra únicamente la especie desprotonada excitada, según el equilibrio de la Figura 6, esto se explica por el bajo pK_a (0,4) que posee en el estado excitado⁽³⁵⁾.

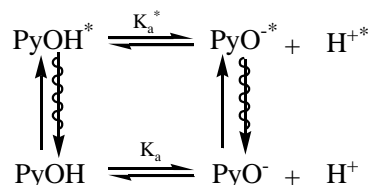


Figura 6. Disociación de la piranina en estado basal y en estado excitado, en solución acuosa⁽³⁵⁾.

En micelas reversas, el estado excitado de la piranina muestra dos bandas de emisión a 440nm y 510nm, correspondientes a las especies excitadas protonada (PyOH*) y desprotonada (PyO*), respectivamente. A medida que se aumenta la concentración de agua en el “pool” acuoso, la intensidad de la emisión en 510nm incrementa por sobre la de 440nm, indicando que la especie PyOH* es convertida a PyO*. En micelas reversas, la variación de las intensidades de las bandas de emisión de ambas especies, se relaciona con el grado de estructuración del agua en el “pool” acuoso.

3.4 Determinación del Tamaño de Agregados Micelares

En la presente memoria las medidas de tamaño micelar se realizaron en un equipo Zetasizer Nano ZS. Este sistema determina la dimensión de las partículas con un método directo que utiliza la Dispersión Dinámica de Luz (DLS), observando la difusión de las partículas que se mueven bajo el Movimiento Browniano, convirtiéndolo en una distribución de tamaño según la relación de Stokes-Einstein⁽³⁶⁾. La ventaja que posee este método es que se pueden medir soluciones muy diluidas, tanto de partículas sólidas como coloides de agregación, que posean un tamaño en el rango de los 0,3nm a los 10µm.

3.5 Estudios de Reactividad en el “pool” Acuoso de Micelas Reversas

3.5.1 Equilibrio Monómero/Dímero del Azul de Metileno

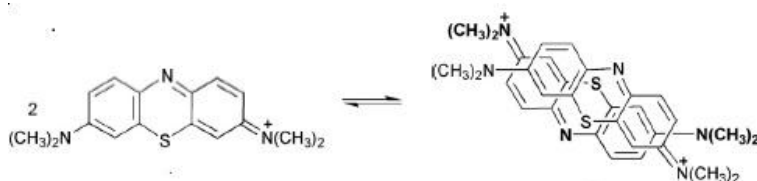


Figura 7. Equilibrio Monómero/dímero del Azul de Metileno.

El Azul de Metileno es una molécula catiónica que presenta al menos dos bandas de absorción en la región del espectro visible. Los máximos principales se ubican alrededor de 610nm y 660nm, las cuales han sido asignadas a las transiciones electrónicas del dímero y monómero, respectivamente^(37, 38) (Figura 8). Se sabe que el entorno (solvente u otras moléculas) tiene una fuerte influencia en el espectro UV-Visible de un compuesto, ya que puede provocar cambios en las transiciones electrónicas de la especie⁽³⁹⁾, y cambios en su estado de agregación (dímeros, trímeros, etc).

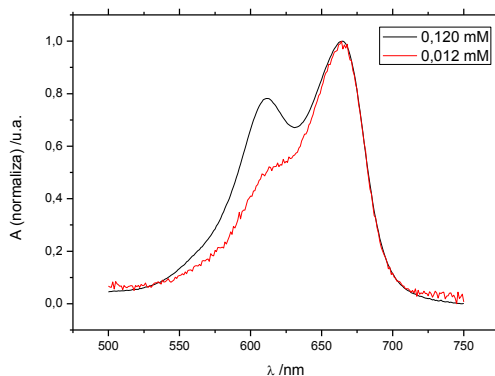


Figura 8. Espectros de absorción del monómero (rojo) y dímero (negro) de MB.

El equilibrio entre el monómero y dímero del azul de metileno, se ha estudiado para entender algunas propiedades de los solventes o de los sistemas microheterogéneos^(38, 40). Este último punto es el que se aplicó en esta memoria, basado en el siguiente modelo de equilibrio⁽³⁸⁾



$$C_{total} = [M] + 2[D] \quad (2)$$

donde M y D son el monómero y el dímero, respectivamente. C_{total} es la concentración total de azul de metileno en la solución, definiéndose la siguiente constante de equilibrio:

$$K = \frac{[D]}{[M]^2} \quad (3)$$

Utilizando las ecuaciones 2 y 3 se puede expresar la concentración del monómero en función de la concentración total del azul de metileno según la ecuación 4

$$[M] = \frac{1}{4K} (\sqrt{1 + 8KC_{total}} - 1) \quad (4)$$

y aplicando las ecuaciones 2 y 4 a la expresión de Beer-Lambert, se obtiene una ecuación no lineal que relaciona la absorbancia (A) y la concentración total de azul de metileno (C_{total}), en función de la constante de equilibrio (K) y los coeficientes de extinción molar del monómero (ϵ_M) y dímero (ϵ_D)

$$A = \frac{l}{4K} \left\{ \left(\epsilon_M - \frac{\epsilon_D}{2} \right) (\sqrt{1 + 8KC_{total}} - 1) + \frac{\epsilon_D C_{total}}{2} \right\} \quad (5)$$

Con el propósito de reducir el número de variables independientes, se puede llevar a cabo las medidas a la longitud de onda de 680 nm, donde, de acuerdo a estudios de deconvolución, la absorbancia del dímero es despreciable⁽⁴⁰⁾

$$A_{680} = \varepsilon_M l [M] = \frac{\varepsilon_M l}{4K} \{(\sqrt{1 + 8KC_{total}} - 1)\} \quad (6)$$

Estas ecuaciones describen el comportamiento en medio acuoso, pero en sistemas microheterogéneos la concentración se debe corregir por el volumen del agregado donde se localiza el colorante. En micelas reversas, la concentración total del azul de metileno (C_{total}) puede ser expresada en términos de la concentración “local” en cada compartimento de la solución, fase acuosa (w) y fase orgánica (o)^(38, 41)

$$C_{total} = C_w f_w + C_o f_o \quad (7)$$

donde C es la concentración en cada fase y f es la fracción en volumen de la fase respectiva. Si consideramos que el azul de metileno sólo se encuentra en la fase acuosa, la concentración local en el “pool” acuoso puede ser expresada en términos de la concentración total y la fracción en volumen, según las siguientes ecuaciones

$$f_w = \frac{V_w}{V_{total}} \quad (8)$$

$$C_w = \frac{C_{total}}{f_w} \quad (9)$$

Por lo tanto, la constante de equilibrio real para la dimerización de azul de metileno (${}^R K$), está dada por la concentración local del monómero y del dímero, la que se relaciona con la constante obtenida usando la concentración total (ecuación 3), a través de la fracción en volumen del “pool” acuoso, como se muestra en la ecuación 10

$${}^R K = \frac{[D]_w}{[M]_w^2} = \frac{[D]/f_w}{[M]/f_w^2} = \frac{[D]}{[M]^2} f_w = K f_w \quad (10)$$

De esta manera, los valores de K obtenidos al graficar las ecuaciones 5 y 6, se debe corregir multiplicándola por la fracción molar de agua (f_w).

Además, se puede estudiar la variación de la constante de equilibrio en función de la temperatura, lo que permite conocer el cambio de entalpía, ΔH , de la dimerización, a través de la pendiente del gráfico K v/s T^{-1} ⁽⁴⁰⁾.

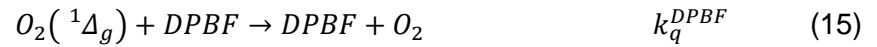
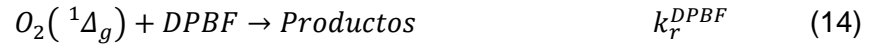
A partir de los parámetros calculados para el equilibrio (K , ϵ_M , ϵ_D , ΔH) se puede caracterizar el “pool” acuoso de las micelas reversas formadas por los diferentes monoésteres sintetizados.

3.5.2 Reactividad del Oxígeno Molecular Singlete, $O_2(^1\Delta_g)$

En esta memoria se utilizó como método de generación de $O_2(^1\Delta_g)$ la fotosensibilización, que se produce por transferencia de energía desde una especie excitada al oxígeno en estado basal. Dependiendo del medio y del estudio, se utilizaron como sensibilizadores azul de metileno (MB), rosa de bengala (RB), perinafteno (PNF) o tetrafenilporfirina (TPP). La absorbancia del colorante se mantuvo en alrededor de 0,4 u.a. en todas las experiencias realizadas.

3.5.2.1 Evaluación de la velocidad de consumo de DPBF por $O_2(^1\Delta_g)$

Para la evaluación de la velocidad de consumo de DPBF por $O_2(^1\Delta_g)$, se usó como fuente de irradiación una lámpara de xenón PTI de 100W y para seleccionar la longitud de onda requerida para excitar solamente al sensibilizador, se utilizó un monocromador PTI modelo 4033. La muestra se irradió directamente en una celda de cuarzo de 1 cm de paso, a temperatura controlada. El consumo del DPBF se monitoreó por espectrofotometría, observando la disminución de su banda de absorción a 416nm. Los datos se ajustan a una cinética de pseudo orden cero, donde la velocidad del consumo de DPBF es igual a la velocidad de generación de $O_2(^1\Delta_g)$. Debido a la alta velocidad de reacción de este derivado furánico frente al oxígeno excitado, la desactivación física es despreciable, luego todo el oxígeno excitado generado es “atrapado” por el DPBF (desactivación química)⁽⁴²⁾. En el siguiente esquema se muestran los principales procesos de generación y de consumo de $O_2(^1\Delta_g)$



Las ecuaciones 11 y 12 corresponden a la excitación del sensibilizador y a la generación de $O_2(^1\Delta_g)$, por transferencia de energía. La ecuación 13 da cuenta de la desactivación por el solvente de la especie excitada del oxígeno y las ecuaciones 14 y 15, están relacionadas con la desactivación química y física del $O_2(^1\Delta_g)$ por el DPBF; la combinación de ambas da cuenta de la desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$ por el DPBF (ecuación 16)

$$k_T^{DPBF} = k_r^{DPBF} + k_q^{DPBF} \quad (16)$$

En condiciones estacionarias, la concentración de oxígeno molecular singlete se mantiene constante en el tiempo y la expresión para la velocidad de consumo de sustrato se muestra en la ecuación 17

$$-\frac{d[DPBF]}{dt} = v_f \frac{k_r^{DPBF}[DPBF]}{k_\Delta + k_T^{DPBF}[DPBF]} \quad (17)$$

v_f corresponde a la velocidad de formación del $O_2(^1\Delta_g)$ (ecuaciones 11 y 12) y su magnitud depende de la cantidad de luz que absorbe el sensibilizador y de su rendimiento cuántico de generación de oxígeno excitado. Como la reacción del DPBF con el $O_2(^1\Delta_g)$ es mucho más rápida que la desactivación por el solvente ($k_\Delta \ll k_T^{DPBF}[DPBF]$) y además, los derivados del furano reaccionan mayoritariamente por la vía química⁽⁴²⁾, $k_T^{DPBF} \sim k_r^{DPBF}$, la velocidad de desaparición del DPBF es simplemente igual a la velocidad de generación de $O_2(^1\Delta_g)$

$$-\frac{d[DPBF]}{dt} = v_f \quad (18)$$

Esta ley de velocidad es integrada para dar la ecuación 19, donde $[DPBF]_t$ y $[DPBF]_0$ son a la concentración a tiempo t de irradiación y la concentración inicial de DPBF, respectivamente. La $[DPBF]_t$ se obtiene a través de la ley de Beer-Lambert para este compuesto ($[DPBF]_t = A_t/\varepsilon$), donde A_t es la absorbancia al tiempo t y ε es el coeficiente de extinción molar a 416nm, en el medio estudiado.

$$[DPBF]_t = -v_f t + [DPBF]_0 \quad (19)$$

3.5.2.2 Evaluación de la constante de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$, por medidas resueltas en el tiempo

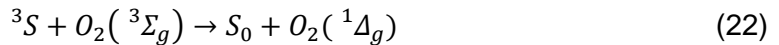
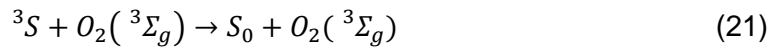
La determinación de la constante de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$, se realizó por mediciones resueltas en el tiempo. El decaimiento de la emisión del $O_2(^1\Delta_g)$ es registrado y ajustado a un decaimiento monoexponencial, donde la pendiente del gráfico del logaritmo natural de la intensidad versus el tiempo, corresponderá al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$, cuyo inverso es la constante de desactivación (k_D). Si se encuentra presente una especie (M) reactiva frente al $O_2(^1\Delta_g)$, se abre una nueva vía de consumo del $O_2(^1\Delta_g)$ y ahora k_D estará dada por

$$k_D = k_A + k_T^M[M] \quad (20)$$

donde k_T^M es la constante de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato M, y k_A es la constante de desactivación del oxígeno molecular singulete por el medio. Del tratamiento Stern-Volmer (ecuación 20), el intercepto debe coincidir con el valor del inverso del tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en el solvente utilizado, k_A , en ausencia de cualquier otra especie desactivante.

3.5.2.3 Evaluación indirecta del tiempo de vida del estado triplete excitado de la Rosa de Bengala

La generación de oxígeno molecular singulete por fotosensibilización, involucra fundamentalmente dos procesos, la formación de estados excitados del sensibilizador, singulete y/o triplete, y la posterior transferencia del exceso de energía a una molécula de oxígeno en estado basal. El oxígeno molecular en estado basal puede favorecer el cruce entre sistemas desde el estado singulete excitado al triplete del sensibilizador, pudiendo generarse además oxígeno molecular singulete, $O_2(^1\Delta_g)$, en el proceso. Como los tiempos de vida de los estados triplete suelen ser muy largos en comparación con los estados singulete, la interacción de ellos con oxígeno basal presenta una mayor probabilidad de ocurrencia⁽⁴³⁾. Los procesos involucrados en la desactivación por oxígeno del estado triplete del sensibilizador son los siguientes:



Como se muestra en la ecuación 22, el estado triplete puede generar oxígeno molecular singulete, Cuando el tiempo de vida del primer estado singulete excitado es del orden de unos pocos nanosegundos y/o la diferencia de energía entre el primer singulete excitado y el triplete del sensibilizador es menor que la energía requerida para generar oxígeno molecular singulete, la fotosensibilización involucrará exclusivamente la participación del estado triplete del sensibilizador⁽⁴⁴⁾. En este caso, el perfil temporal de la fosforescencia del $O_2(^1\Delta_g)$, $I(t)$, está dado por una expresión biexponencial⁽⁴⁵⁾, (ecuación 24)

$$I(t) = A \left(e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2} \right) \quad (24)$$

Donde A es una constante empírica, asociada a factores instrumentales y parámetros cinéticos, que incluye, entre otros, la concentración de oxígeno molecular en el medio y

la del sensibilizador en estado basal. Los términos exponenciales dan cuenta de las componentes asociadas al decaimiento y al crecimiento de la señal. La intensidad $I(t)$ es proporcional a la concentración de $O_2(^1\Delta_g)$, y los términos exponenciales deben corresponder al tiempo de vida del estado triplete del sensibilizador, τ_T , que es función de la concentración de oxígeno presente ($1/\tau_T = k_d^T + k_d^{O_2}[O_2(^3\Sigma_g)]$) y al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$, τ_d , que en ausencia de especies desactivantes será igual a τ_Δ . En la mayoría de los solventes equilibrados con aire $\tau_T < \tau_\Delta$; en este caso el término correspondiente al crecimiento en la ec 24, involucra el tiempo de vida del triplete del sensibilizador ($\tau_1 = \tau_T$) y el decaimiento, el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ ($\tau_2 = \tau_\Delta$)⁽⁴⁵⁾. Cuando el medio en estudio es agua o solventes en los que la desactivación por oxígeno es muy eficiente, provocando que los tiempos de vida de ambas especies excitadas sean similares, es necesario determinar a través de flash fotólisis, el tiempo de vida del triplete en el medio correspondiente, para asignar τ_1 y τ_2 .

El tiempo de vida del triplete del sensibilizador debe ser dependiente del entorno y, por lo tanto, en esta memoria, se estudiará cómo influye la estructuración del agua del “pool” acuoso micelar en el valor de τ_T . En la Figura 9, se muestra el perfil de fosforescencia del $O_2(^1\Delta_g)$ en agua deuterada equilibrada con aire, utilizando rosa de bengala como sensibilizador. Se observa que la curva de crecimiento corresponde al tiempo del triplete, $\tau_1 = \tau_T$, con un valor de $3,4\mu s$ y la curva de decaimiento corresponde al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$, ($\tau_2 = \tau_\Delta$), con un valor de $66\mu s$.

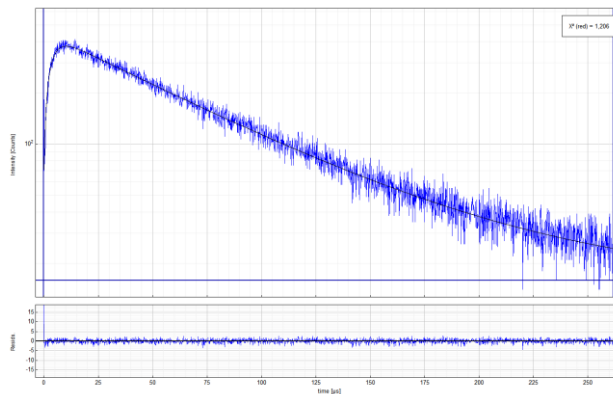
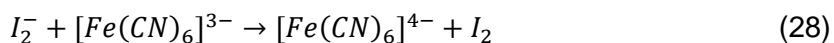
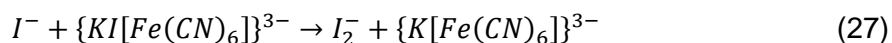
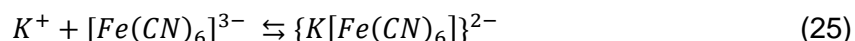


Figura 9. Perfil temporal de la fosforescencia del $O_2(^1\Delta_g)$ en agua deuterada equilibrada con aire, con RB como sensibilizador. El crecimiento de la señal corresponde al tiempo del triplete de la RB ($3,4\mu s$) y el decaimiento, corresponde al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ ($66\mu s$).

3.5.3 Estudio Cinético de la Reacción entre Hexacianoferrato III y Ioduro

La reacción redox entre el hexacianoferrato III de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$) y ioduro de potasio (KI), ha sido ampliamente estudiada para establecer su mecanismo^(46, 47) y la influencia del medio en la velocidad de reacción^(46, 48, 49) (estudios en soluciones acuosas, mezclas de solventes y en microemulsiones). El mecanismo propuesto⁽⁴⁹⁾ involucra 4 etapas; las dos primeras reversibles (K_1 y K_2 , 25 y 26 respectivamente) y la tercera corresponde a la etapa determinante de la velocidad (k , 27)



De acuerdo a estas consideraciones, se deduce la siguiente la ley de velocidad⁽⁴⁹⁾

$$v = k[I^-][\{KI[Fe(CN)_6]\}^{3-}] \quad (29)$$

Si se reemplaza $[\{KI[Fe(CN)_6]\}^{3-}]$ en términos de las ecuaciones 25 y 26

$$v = kK_1K_2[K^+][Fe(CN)_6]^{3-}[I^-]^2 \quad (30)$$

Si además se mantiene la concentración de ión potasio constante,

$$v = k'K_1K_2[Fe(CN)_6]^{3-}[I^-]^2 \quad (31)$$

$$\text{Con } k' = k[K^+] \quad (32)$$

La reacción es de primer orden con respecto a hexacianoferrato III y de segundo orden para ioduro. Para simplificar los cálculos, se trabajó a concentraciones altas de KI, estableciéndose condiciones de pseudo primer orden, cuya ley de velocidad es

$$-\frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = k_1[Fe(CN)_6^{3-}] \quad (33)$$

$$\text{Con } k_1 = k'K_1K_2[I^-]^2 \quad (34)$$

El avance de la reacción se sigue espectrofotométricamente, a través de la formación de I_2 , que en presencia de un exceso de ioduro, forma el ión triioduro (ecuación 35), monitoreada a 355nm.



Los resultados se ajustan a una expresión integrada de velocidad (ecuación 36), de la forma

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (36)$$

donde, a es la concentración inicial de $K_3[Fe(CN)_6]$ y x corresponde a la concentración de triioduro, obtenida a partir de la ley de Beer – Lambert, según

$$x = \frac{A_t}{\epsilon} \quad (37)$$

En la cual A_t es la absorbancia al tiempo t y ϵ es el coeficiente de extinción molar de I_3^- (a 355nm). El coeficiente de extinción de triioduro es dependiente del medio, y se observan diferencias entre medio acuoso y microemulsiones⁽⁴⁹⁾. Su magnitud en micelas reversas de monoésteres de sacarosa fue determinada experimentalmente.

3.5.4 Estudio Cinético de la Reacción entre N-Etilmaleimida y Ciclopentadieno

Las reacciones Diels – Alder son una poderosa herramienta sintética en química orgánica y constituyen una vía importante en la preparación de un gran número de anillos de seis miembros⁽⁵⁰⁾. Se han propuesto variadas modificaciones a las condiciones de este tipo de reacciones para aumentar su selectividad y su rendimiento, particularmente en medios acuosos. Normalmente, se necesita hacer reacciones entre reactantes de distinta solubilidad en agua y en solventes orgánicos, lo que ha incrementado el uso de sistemas microheterogéneos como reactores en este tipo de síntesis⁽⁵¹⁾.

La reacción Diels – Alder entre N-etilmaleimida (NEM) y ciclopentadieno (CPD), Figura 10, ha sido ampliamente estudiada en solución acuosa y en medios microheterogéneos⁽⁵¹⁾. Como consecuencia de la baja solubilidad del CPD en agua, se ha propuesto estudiar esta reacción en sistemas micelares, planteando que la reacción tiene lugar en el medio continuo y en la interfase⁽⁵¹⁾

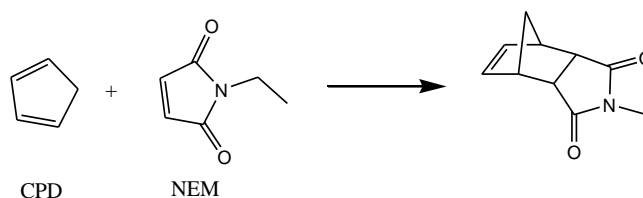


Figura 10. Esquema de la reacción Diels – Alder entre ciclopentadieno (CPD) y N-etilmaleimida (NEM).

La cinética para este tipo de reacciones, es de primer orden en ambos sustratos⁽⁵¹⁾, pero con el propósito de simplificar el estudio, se trabaja a concentraciones elevadas de CPD, estableciendo condiciones de pseudo primer orden para NEM (ecuación 38).

$$-\frac{d[NEM]}{dt} = k_{obs}[NEM] \quad (38)$$

La constante cinética (k_{obs}) se obtiene de la pendiente del gráfico de la ecuación 39, donde $[NEM]_0$ y $[NEM]_t$ son las concentraciones de NEM inicial y al tiempo t ,

respectivamente. Esta última se obtiene monitoreando la disminución de la absorbancia del dienófilo a 298nm

$$\ln \frac{[NEM]_0}{[NEM]_t} = k_{obs}t \quad (39)$$

Si se trabaja a varias concentraciones de CPD, se obtiene la constante bimolecular (k_{app}) de la pendiente del gráfico entre la k_{obs} y $[CPD]$, según la ecuación 40. Se ha reportado que, en micelas reversas k_{app} depende de la composición de la microemulsión⁽⁵¹⁾.

$$k_{obs} = k_{app}[CPD] \quad (40)$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de Monoésteres de Sacarosa

A través de la síntesis propuesta por Vlahov y Col.⁽³³⁾ descrita en la sección anterior, se obtuvieron los surfactantes 6-O caprilsacarosa (MCS), 6-O laurilsacarosa (MLS), 6-O miristilsacarosa (MMS), 6-O palmitilsacarosa (MPS) y 6-O estearilsacarosa (MES). Tras las modificaciones realizadas al método, los rendimientos de los 5 surfactantes se redujeron a valores de 22–30%, pero la selectividad por la posición 6-O, aumentó en forma significativa. La formación de diésteres, productos indeseados de la síntesis original, se redujo de manera importante, lo que permite realizar la purificación por cromatografía flash, disminuyendo el tiempo y la cantidad de fase móvil empleada. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Molinier y Col. bajo condiciones de Mitsunobu⁽⁵²⁾, que presenta una alternativa a la formación de monoésteres de sacarosa con el inconveniente de generar un diéster y dos derivados anhidros que hacen más difícil y costosa la purificación.

4.2 Caracterización del “pool” Acuoso de Micelas Reversas

La estructuración del agua del “pool” acuoso micelar, se estudió por medio del cambio de las bandas de emisión de la piranina. La Figura 11, muestra la variación del espectro de emisión de esta sonda, con el aumento del agua en micelas reversas de MPS. La banda a 440nm, correspondiente a la emisión del PyOH*, desaparece a medida de aumenta la concentración de agua, implicando que el ambiente que rodea a la sonda se comienza a parecer al agua pura, donde sólo se observa la banda de emisión a 510nm, correspondiente a la emisión de la base conjugada excitada.

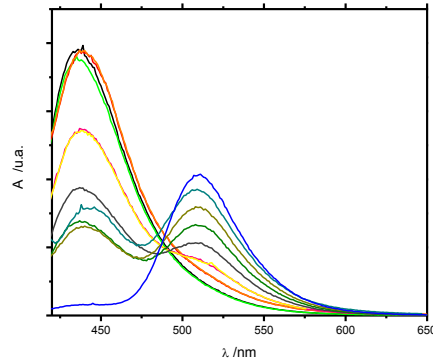


Figura 11. Espectro de emisión de la piranina desde el “pool” acuoso de micelas reversas de MPS/ CHCl_3 , a diferentes porciones de agua.

La Figura 12, muestra la variación de la razón entre las bandas de emisión de la piranina (I_{510}/I_{440}) con respecto al aumento de la concentración de agua, representada en función de la razón $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surfactante}]$, (R). Se observa un cambio en el comportamiento cuando R toma valores cercanos a 10 para las microemulsiones de todos los monoésteres de sacarosa estudiados (Figura 12a). Medidas equivalentes utilizando AOT, muestran un comportamiento similar, pero el quiebre ocurre a valores de R cercanos a 5 (Figura 12b), resultado concordante con lo reportado en bibliografía^(35, 53).

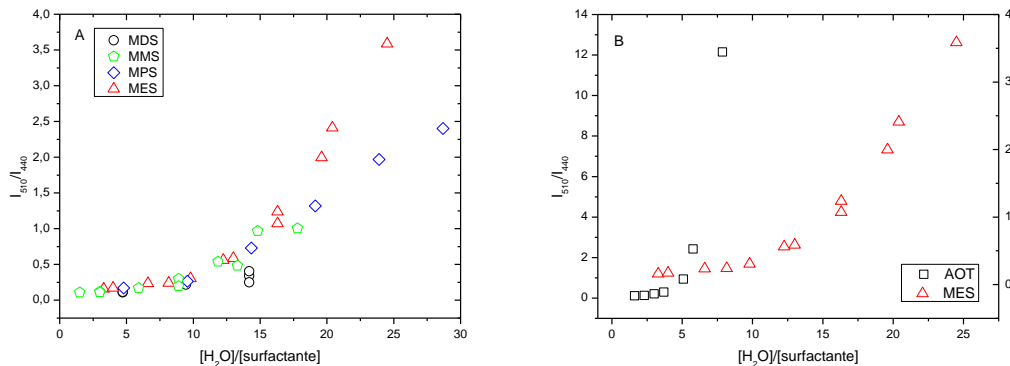


Figura 12. Razón de las intensidades de emisión de la piranina en función de la cantidad de agua en el “pool” acuoso ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surfactante}]$) de micelas reversas de monoésteres de sacarosa (a) comparada con el surfactante AOT (b).

Estos resultados responden a la estructuración del agua en el “pool” acuoso de las micelas reversas. A bajos valores de R ($R < 10$ para monoésteres de sacarosa y $R < 5$ para AOT) las moléculas de agua se encuentran muy cerca de la interfase micelar, pudiendo interactuar o enlazarse fuertemente a las cabezas polares del surfactante⁽⁵³⁾; como consecuencia, hay una alta estructuración del “pool” acuoso en estas condiciones. Zalauf y Col. proponen que esta estructura corresponde a moléculas de agua Tipo I⁽⁵⁴⁾. La gran viscosidad local y la ausencia de agua disponible que genera esta estructuración, no permite la completa disociación ácida de la piranina, observándose en el espectro de emisión la banda de la especie ácida (440nm, PyOH^*) predominar por sobre la banda de la base conjugada (510nm, PyO^{*-}). A medida que se aumenta la cantidad de agua en el “pool” ($R > 10$ para monoésteres de sacarosa y $R > 5$ para AOT), la viscosidad local disminuye y la proporción de agua “libre” aumenta, lo cual es definido por Zalauf y Col., como moléculas de agua Tipo II⁽⁵⁴⁾. La estructuración en este caso, es considerada casi idéntica a la del agua pura. El predominio de la banda de emisión a 510nm de la base conjugada de la piranina, confirma el entorno acuoso que se genera a R altos.

El amplio rango de concentración de agua en que se mantiene la estructuración en el “pool” acuoso de micelas reversas de monoésteres de sacarosa, en comparación con el acotado rango observado para las micelas reversas de AOT, puede deberse al gran número de grupos hidroxilos de la cabeza polar de la sacarosa, disponibles para interactuar, a través de enlaces puente de hidrógeno, con las moléculas de agua⁽⁵⁴⁾.

4.3 Determinación del Tamaño de Agregados Micelares

Como se mencionó en la sección 3.4, los tamaños micelares se determinaron utilizando un equipo Zetasizer Nano. Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 3 y 4. Se utilizaron soluciones de monoésteres de sacarosa en cloroformo de concentración alrededor de 10 mM, comparándolas con soluciones de dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) a la misma concentración, y a distintos valores de la razón $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surfactante}]$. Además, se determinaron los tamaños de micelas reversas de AOT en n-heptano 0,2M.

Tabla 3. Tamaños micelares de los monoésteres de sacarosa en función del largo de cadena alquílica del surfactante, desde R 0,7 a R 5,1.

[H ₂ O]/[surf]	Tamaño Micelar /nm				
	MCS	MLS	MMS	MPS	MES
0,7	-	-	-	3,20	-
1,6	3,18	1,95	2,49	3,31	-
3,3	-	-	-	-	4,25
4,5	4,28	-	-	-	-
5,1	-	-	-	4,15	11,93

En términos generales, en la Tabla 3 se observa una tendencia creciente en el tamaño micelar, a medida que aumenta el número de unidades metilénicas de la cadena alquílica del surfactante. Sin embargo, el surfactante de cadena más corta (MCS, C10) presenta un tamaño mayor a lo esperado aun cuando la cantidad de agua sea la misma. Este resultado es concordante con el comportamiento observado en experimentos en micelas directas de los mismos surfactantes para determinar números de agregación, en los cuales la tendencia en micelas de cadena corta (C8 y C10) es diferente a la los de cadena larga (C12, C14, C16 y C18)⁽³⁴⁾.

Tabla 4. Tamaños micelares de MPS/CHCl₃, AOT/CHCl₃ y AOT/Hep en función de la razón [H₂O]/[surfactante].

[H ₂ O]/[surf]	Tamaño Micelar /nm		
	MPS	AOT(CHCl ₃)	AOT (Hep)
0,7	3,20	44,56-	2,69
1,6	3,31	53,12	
5,1	4,15	-	3,12
8,2	4,72	97,65	4,81
9,9	144,20	-	-
11,1	189,30	110,80	5,28
14,3	232,70	-	-

Las dimensiones obtenidas para los agregados crecen a medida que se aumenta la cantidad de agua en “pool” acuoso (Tabla 4). Se observa para las micelas reversas de MPS, que hay un aumento brusco en el tamaño a R cercano a 10, valor que coincide con el cambio en la estructuración del agua determinado con piranina. A medida que aumenta la cantidad de agua, crece el tamaño del microagregado y hay más moléculas de solvente libres dentro del “pool”. Por otro lado, se obtuvieron tamaños de distintas magnitudes para el surfactante AOT en los dos solventes estudiados. Mientras en cloroformo, los tamaños aumentan considerablemente con R; en heptano, esto no ocurre, lo que concuerda con lo descrito en la literatura. El tamaño de AOT en heptano e isooctano, no se ve afectado ni por la proporción de agua ni por la concentración del surfactante⁽⁵⁵⁾. En cambio en cloroformo, se determinó que existe efecto tanto de la concentración de agua como de la concentración de AOT (a 30mM el tamaño es 128nm y a 60mM el tamaño es 242nm, en ambos casos para R=1,6).

¹4.4 Estudios de Reactividad en el “pool” Acuoso de Micelas Reversas

4.4.1 Equilibrio Monómero/Dímero del Azul de Metileno

Se realizaron mediciones del equilibrio monómero/dímero del MB en medio homogéneo para disponer de un patrón de comparación con el comportamiento en micelas reversas, y evidenciar las diferencias y similitudes del “pool” acuoso con los solventes puros.

Los medios homogéneos estudiados fueron agua (H₂O) y metanol (MeOH), en los cuales se realizaron curvas de calibración de MB a distintas temperaturas (15, 25 y 35°C). Los datos obtenidos se trataron con las ecuaciones 5 y 6 para determinar la constante de equilibrio (K) y los coeficientes de extinción molar del monómero (ϵ_M) y dímero (ϵ_D). En la Figura 13 se muestran los datos de absorbancia determinados en agua a las longitudes de onda de 680nm (fig 13a) y 664nm. (fig 13b), a las tres

temperaturas. Los resultados se ajustan a las expresiones propuestas para el equilibrio de dimerización por Severino y Col.⁽³⁸⁾

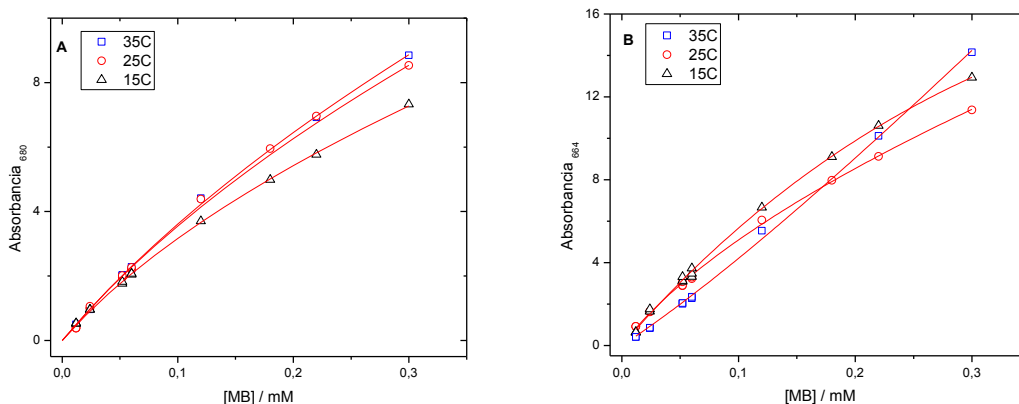


Figura 13. (a) Absorbancia a 680nm.v/s [MB] total; (b) Absorbancia a 664nm v/s [MB] total, ambos en agua a diferentes temperaturas 15°C (negro), 25°C (rojo) y 35°C (azul).

Los datos que se obtuvieron de las regresiones se resumen en la Tabla 5. Se observa que el tratamiento a las dos longitudes de onda, arroja valores para la constante de equilibrio similares, a temperatura fija. Los datos de K obtenidos a 664nm son parecidos a los reportados en bibliografía donde hay valores cercanos a $3,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ a 25°C ^(38, 56, 57). A medida que aumenta la temperatura, el valor de K disminuye hasta $1,07 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, estrechándose, también, su diferencia a las dos longitudes de onda, hasta llegar a valores iguales a 35°C , lo que estaría indicando que la dimerización no se favorece a temperaturas altas, y con la disminución de la contribución del dímero a la absorbancia, los valores de constante de dimerización coinciden a las dos longitudes de onda de trabajo.

Los valores de ϵ_M no muestran una dependencia directa con el aumento de la temperatura a 680nm. Este parámetro tiene un valor promedio de $42369 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, comparable con el valor de $54000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ reportado Zanocco y Col⁽⁴⁰⁾. Sin embargo, a 664nm, ambos coeficientes de extinción molar (ϵ_M y ϵ_D) varían directamente con el cambio de la temperatura. Las magnitudes obtenidas experimentalmente para los

coeficientes, son mayores a las reportadas en literatura, donde los valores para ϵ_M fluctúan entre 71500 y 95000 $M^{-1}cm^{-1}$ y para el ϵ_D , entre 1540 y 9060 $M^{-1}cm^{-1}$, a 25°C⁽³⁷⁾. Esta dependencia y sobrestimación del valor de la constante de equilibrio a 664nm puede deberse a la presencia de una tercera especie en solución, pudiéndose tratar del trímero involucrado en el equilibrio y cuyo espectro de absorción se recubre sin estar siendo considerado en el tratamiento de los datos.

Tabla 5. Datos del equilibrio monómero-dímero de MB en medio acuoso a tres temperaturas, obtenidos por regresión no lineal según la ecuación 6.

		$K / 10^3 (M^{-1})$	$\epsilon_M / 10^3 (M^{-1} cm^{-1})$	$\epsilon_D / 10^3 (M^{-1} cm^{-1})$
15°C	664nm	3,837	144,188	9,734
	680nm	2,002	41,349	0
25°C	664nm	2,649	160,943	18,184
	680nm	1,297	43,093	0
35°C	664nm	1,081	275,163	143,607
	680nm	1,069	42,665	0

Con los datos obtenidos de la constante de equilibrio a 680nm, se graficó el logaritmo natural de K versus el inverso de la temperatura y a partir de la pendiente se obtuvo un valor de entalpía de dimerización igual a -5,56 Kcal mol⁻¹, mientras que en literatura los valores fluctúan entre -7,6 y -13,9 Kcal mol⁻¹ (40). Esta diferencia, condujo a tratar los datos por medio de una variación de la ecuación 6 representada en la ecuación 41, donde se reemplazó la constante de equilibrio por la expresión linealizada de la ecuación de Vant' Hoff (ecuación 42), donde $B=\Delta H/R$ ($R=1,987 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$), con lo que la temperatura pasa a ser la variable independiente. Se trabajó a 3 concentraciones fijas de MB (0,02; 0,04; 0,06 mM) y se observó como cambia la absorbancia (680 nm) a medida que la temperatura aumentó desde 10 hasta 50°C. La Figura 14 muestra el ajuste de los datos a 0,02mM de MB,

$$A = \frac{\epsilon_M}{4} \left\{ \frac{\sqrt{1+8[MB]_0 e^{A-\frac{B}{T}}}-1}{e^{A+\frac{B}{T}}} \right\} \quad (41)$$

$$\ln k = A - B \frac{1}{T} \quad (42)$$

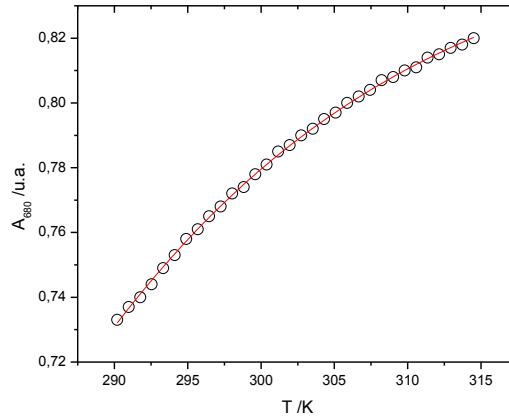


Figura 14. Gráfico de absorción a 680nm v/s temperatura en agua, ajustados a la ecuación 41. [MB]=0,02 mM.

Los resultados obtenidos a las 3 concentraciones, se resumen en la Tabla 6, donde se observa que el valor del coeficiente de extinción molar a 680nm está alrededor de $43600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, lo que concuerda con el valor obtenido por la ecuación 6. Con el promedio de B, se calculó la entalpía dando un valor de $-9,18 \text{ Kcal mol}^{-1}$, dentro del rango de valores de literatura mencionados anteriormente.

Tabla 6. Coeficiente de extinción molar del monómero de MB (ϵ_M) y parámetros A y B de la expresión de Vant' Hoff. Determinados según la ecuación 41 para tres concentraciones de MB en agua.

	$\epsilon_M / 10^3 (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	A	B / $10^3 (\text{K})$
0,020 mM	43,014	9,456	5,224
0,040 mM	43,762	7,071	4,463
0,060 mM	44,120	6,181	4,176

El segundo solvente escogido, a pesar de los antecedentes bibliográficos que descartan la dimerización⁽³⁹⁾, fue metanol, ya que podría generar un entorno similar al originado por la cabeza polar de los monoésteres de sacarosa. En este solvente, el

máximo de absorción del monómero se desplaza hacia el azul, ubicándose alrededor de 654nm. Los datos obtenidos a las mismas temperaturas trabajadas en agua, no se ajustan al modelo propuesto. No se observa formación del dímero a concentraciones de MB elevadas. Este comportamiento se puede observar en la Figura 15, donde la curva de calibración a 25°C responde a una relación lineal entre la absorbancia y la concentración total de MB ($\epsilon_{654} = 92950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y para $\epsilon_{680} = 19911 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Tafulo y Col, asignan las dos bandas observadas en el espectro de absorción del MB (en etanol, agua y mezcla de ambas), a transiciones electrónicas $n-\pi$ y $\pi-\pi^*$, descartando la existencia de un equilibrio monómero/dímero en todos los solventes y mezclas utilizados por los autores⁽³⁹⁾. Nuestros resultados muestran claramente, que en agua si se da el proceso de dimerización, y la explicación de Tafulo y Col. no es consistente con las observaciones experimentales.

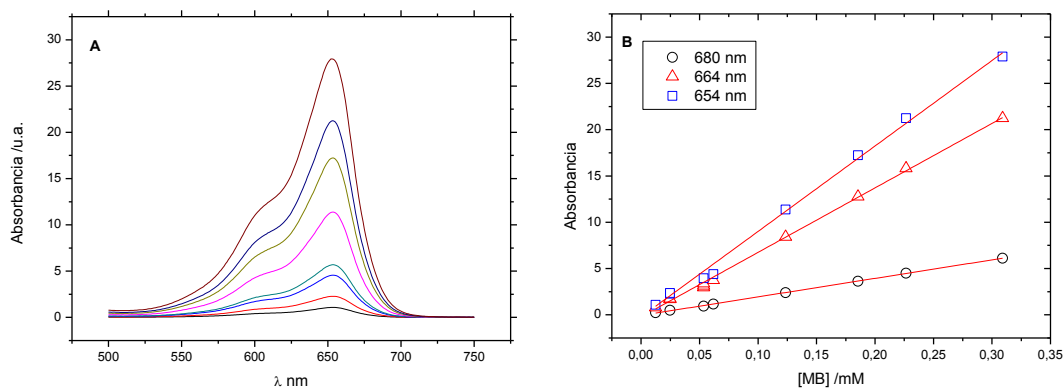


Figura 15. (a) Espectros de la curva de calibración de MB en MeOH. (b) Relación entre la Absorbancia y la concentración de MB a 25°C.

En micelas reversas de AOT se ha estudiado el equilibrio monómero/dímero del MB, determinándose valores para la constante de dimerización dependientes del contenido de agua⁽³⁸⁾. En esta memoria, se estudió el equilibrio con el surfactante sintetizado de cadena más corta, MCS (C10), (soluciones de $10,00 \pm 0,12 \text{ mM}$ en cloroformo), manteniendo la razón $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{MDS}]$ constante en cada conjunto de experiencias. Los datos ajustados con la ecuación 6, presentan la misma tendencia observada en metanol (Figura 16a) en todo el rango de R estudiado (de 5 a 18). Este resultado se

explica en términos de la ausencia de procesos de dimerización, por tanto no es posible determinar ninguna constante de equilibrio. Cuando se tratan los datos en función de la temperatura (ecuación 37), se observa que al aumentar la temperatura, la absorbancia disminuye (Figura 16b, en términos de ϵ), reafirmando la ausencia de un equilibrio de dimerización. Debe destacarse que el coeficiente de absorción molar medido a 680nm muestra dependencia importante con R, su valor es siempre menor que el determinado en agua pura. Cuando el agua se encuentra estructurada (R=5,5) el valor de ϵ es levemente menor que el observado en metanol ($\sim 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y cuando hay agua libre en el “pool” (R=16), su valor aumenta. Estos resultados indican que el colorante a cualquier proporción de agua, se encuentra interactuando con la interfase, y son consistentes con la ausencia de procesos de dimerización. Sin embargo, es importante mencionar que no podemos descartar que la temperatura altere la constante de reparto del MB entre las dos fases y/o el índice de refracción, reflejándose en el cambio en ϵ .

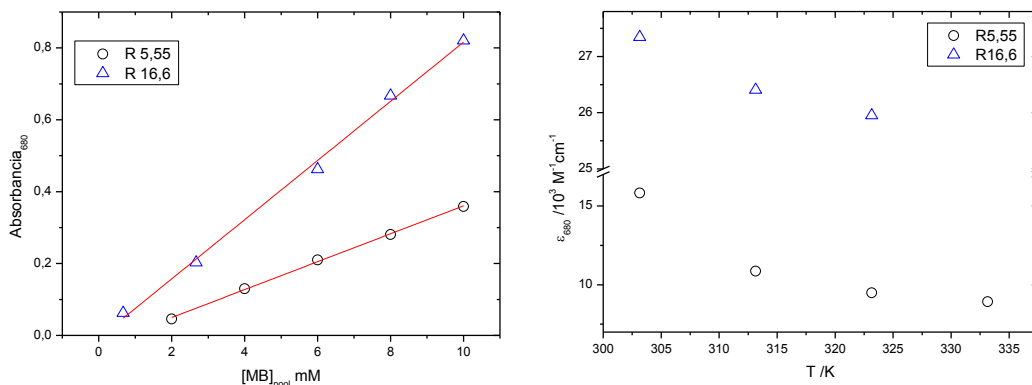


Figura 16. (a) Relación entre Absorbancia (680nm) y [MB] local, a 25°C. (b) Relación entre ϵ (680nm) y temperatura. Ambos en solución MDS/ CHCl_3 , a R 5,55 (negro) y a R 16,6 (azul).

Para estudiar el efecto del largo de cadena sobre el comportamiento, se utilizó el surfactante de cadena más larga, MES (C18). La dependencia de la absorbancia con la concentración de MB (Figura 17a), muestra la misma tendencia lineal mencionada anteriormente, asociada a la ausencia de reacciones de dimerización. Sin embargo, para la dependencia de la absorbancia con la temperatura, no se observa variación

mayor al 8% a R constante, reflejado en el valor constante del coeficiente de extinción molar a 680nm (Figura 17b). Como no se aprecia dimerización, ni en MDS ni en MES, la única especie en solución puede ser estudiada a través del valor del coeficiente de extinción molar, donde se observó que para MDS ϵ es función de la temperatura (Figura 16b), mientras que para MES no lo es (Figura 17b). Este comportamiento y el hecho de que los coeficientes de extinción sean menores para el surfactante de cadena más larga, señala que la porción hidrocarbonada modula alguna propiedad de la micela reversa o la ubicación de este colorante.

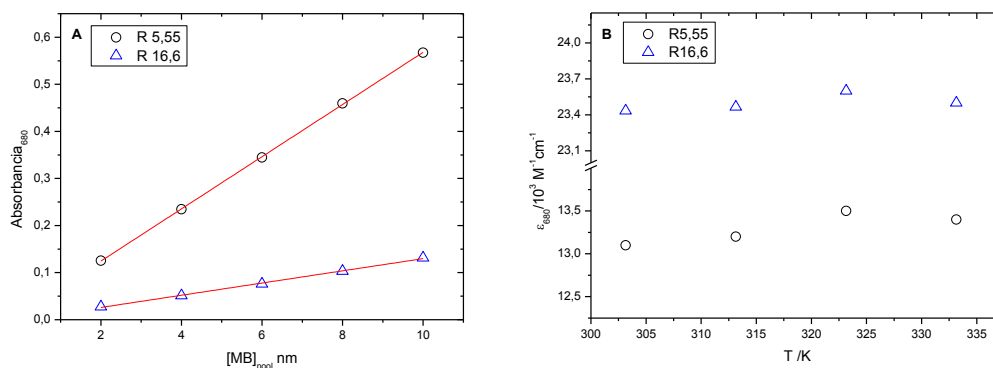


Figura 17. (a) Relación entre Absorbancia (680nm) y [MB] local. (b) Relación entre $\epsilon(680\text{nm})$ y temperatura. Ambos en solución MES/ CHCl_3 , a R 5,55 (negro) y a R 16,6 (azul), a 25°C.

El comportamiento descrito permite proponer que este derivado de la fenotiazina, interactúa fuertemente con las cabezas de la sacarosa de la interfase del sistema microheterogéneo. La proposición de Tafulo y Col, que asigna la existencia de dos bandas de absorción como consecuencia de estados electrónicos diferentes y no a la heterogeneidad del estado basal, permite explicar el comportamiento y aspecto del espectro de absorción en micelas reversas de monoésteres de sacarosa.

Para establecer la existencia de interacciones entre la molécula azul de metileno y las cabezas de sacarosa de la micela, se realizó una serie de experimentos para evaluar el cambio de la proporción monómero/dímero a través de la relación entre las principales bandas del espectro de absorción del colorante en función de la concentración de

sacarosa, en solución acuosa, manteniendo la concentración de MB (en el “pool” acuoso) y la temperatura constantes.

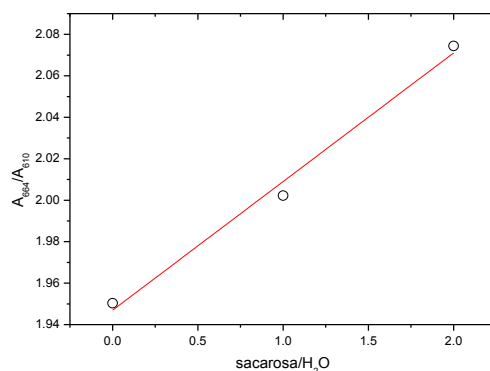


Figura 18. Razón entre las absorbancias monómero/dímero del MB v/s razón entre solución saturada de sacarosa y agua. A 25°C y a concentración constante de MB de 10mM.

Los resultados representados en la Figura 18, de la relación entre los máximos de absorbancia del Azul de Metileno (A_{664}/A_{610}) con respecto a la cantidad de sacarosa en solución, muestran una dependencia del equilibrio monómero/dímero con la presencia del azúcar. Cuando aumenta la concentración de azúcar, disminuye la proporción de dímero; tomando en cuenta que la concentración local de sacarosa en las micelas reversas es elevada, este efecto será considerable. La existencia de la interacción descrita entre el azul de metileno y la sacarosa, explicaría porque en micelas reversas de AOT se observa dimerización mientras que para las de ésteres de sacarosa, este equilibrio no produce.

4.4.2 Reactividad del Oxígeno Molecular Singulete, $O_2(^1\Delta_g)$

4.4.2.1 Evaluación de la velocidad de consumo de DPBF por $O_2(^1\Delta_g)$

La velocidad de consumo del oxígeno molecular singulete por 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF), compuesto cuya estructura química se muestra en la Figura 19, se determinó usando el método estacionario descrito en la sección 3.5.2.1.

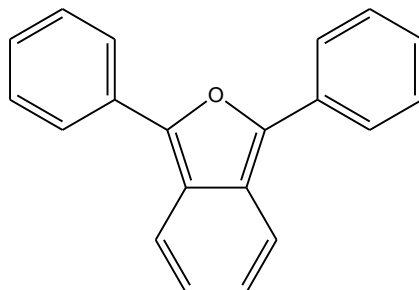


Figura 19. Estructura química del 1,3-difenilisobenzofurano.

Como el DPBF es un desactivante muy eficiente del $O_2(^1\Delta_g)$, su velocidad de consumo es igual a la velocidad con que se forma la especie excitada del oxígeno, es decir todo el $O_2(^1\Delta_g)$ formado reacciona inmediatamente con el sustrato (Figura 20). Para generar el $O_2(^1\Delta_g)$ se utilizó rosa de bengala o azul de metileno, ambos colorantes están incorporados en el “pool” acuoso de la micela, mientras que el DPBF es sólo soluble en la fase orgánica ($CHCl_3$). Se decidió emplear micelas reversas de AOT como modelo de comparación, pues este surfactante ha sido ampliamente empleado para estudiar diversos fenómenos en sistemas microheterogéneos^(58, 59).

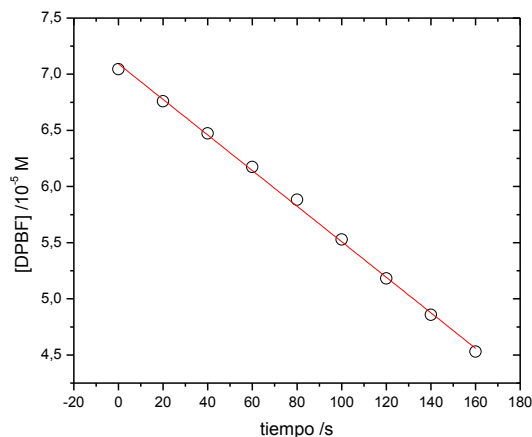


Figura 20. Concentración de DPBF en cloroformo versus tiempo. La pendiente corresponde a la velocidad de consumo/generación de oxígeno molecular singulete al ajustar los datos a una cinética de orden cero.

Para el tratamiento de los datos según la cinética descrita en la sección 3.5.2.1, es necesario determinar el coeficiente de absorción del DPBF en $CHCl_3$, obteniéndose un

valor de $(23171 \pm 2135) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este resultado es comparable con los valores reportados en literatura⁽⁶⁰⁾. Con micelas reversas de MPS y AOT ($10,00 \pm 0,15 \text{ mM}$), a valores crecientes de R (de 2 a 14) y manteniendo la absorbancia del sensibilizador alrededor de 0,4 u.a. en todas las experiencias, se determinó la velocidad experimental de consumo/generación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, v_f , a partir del tratamiento de los datos según la ecuación 19. Cuando se emplea RB como sensibilizador, el valor de v_f y su dependencia con el contenido de agua, es diferente para los dos tipos de micelas reversas estudiadas. Cuando se emplea AOT, se observa una dependencia directa de la magnitud de v_f con el aumento de R; mientras que para las micelas de MPS, se observa una leve fluctuación alrededor de $(3,08 \pm 0,07) \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ en el mismo rango de R. La Figura 21a muestra los valores de v_f determinados en micelas de MPS y AOT, relativos al valor experimental obtenido a R=2 respectivo. En la Figura 21b, se muestra como varía la relación de $v_{f\text{MPS}}/v_{f\text{AOT}}$ a medida que se aumenta la proporción de agua en las micelas, observando un cambio en la tendencia alrededor de R=10, coincidiendo con el cambio de estructuración de las moléculas de agua en el “pool” acuoso. A valores de $R > 10$, ambas microemulsiones tienen un valor de v_f similar ($v_{f\text{MPS}}/v_{f\text{AOT}} \sim 1$) lo que podría estar provocado por el cambio en el comportamiento del agua en el “pool” acuoso, ya que ésta se estaría asemejando al del agua pura en ambos microsistemas.

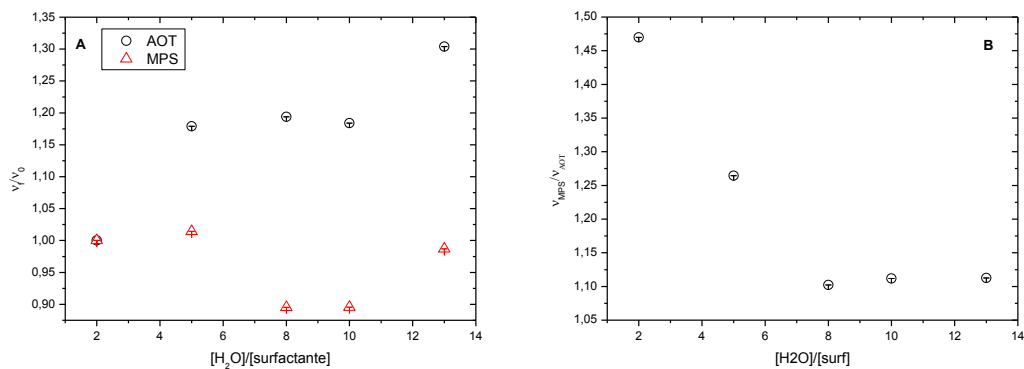


Figura 21. (a) Velocidad experimental de consumo/generación (v_f) de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, relativa a v_f a R=2, en micelas reversas de MPS (rojo) y AOT (negro), a distintos R. (b) Razón de la velocidad experimental de formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en MPS y AOT ($v_{f\text{MPS}}/v_{f\text{AOT}}$), en función del contenido de agua (R). Con RB como sensibilizador.

En la Figura 22, se muestra la dependencia de la velocidad experimental de consumo/generación cuando se utilizó MB como sensibilizador. En este caso v_f disminuye levemente en ambas microemulsiones (Figura 22a). El intervalo de valores de v_f a medida que se aumenta la porción de agua en MPS y AOT, tienen un promedio que es del orden de la velocidad experimental consumo/generación determinada en cloroformo a las mismas condiciones, $(1,75 \pm 0,15) \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$; lo que podría suponer que para este sensibilizador la v_f no se ve influenciada mayormente por el entorno micelar. Observando la dependencia de la relación entre las velocidades de ambas microemulsiones, v_{fMPS}/v_{fAOT} (Figura 22b), con el aumento de la cantidad de agua en el “pool” acuoso, existe un cambio de tendencia cuando el agua comienza a reestructurarse al asemejarse al agua pura. Esto se ve reflejado en los valores parecidos de v_f en ambas microemulsiones, donde nuevamente la relación v_{fMPS}/v_{fAOT} es cercana a 1, a concentraciones de agua mayores.

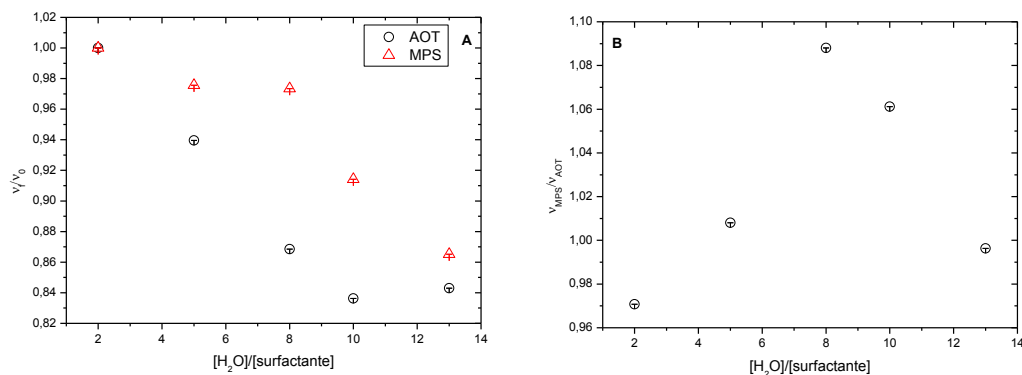


Figura 22. (a) Velocidad experimental de formación (v_f) de $O_2(^1\Delta_g)$, relativa a v_f a $R=2$, en micelas reversas de MPS (rojo) y AOT (negro), a distintos R . (b) Razón de la velocidad experimental de formación de $O_2(^1\Delta_g)$ en MPS y AOT (v_{MPS}/v_{AOT}), en función del contenido de agua (R). Con MB como sensibilizador.

Se estudió si el largo de cadena tiene alguna inferencia sobre la velocidad experimental de consumo/generación de $O_2(^1\Delta_g)$, utilizando RB como sensibilizador y manteniendo R entre 4,3 y 5,3. En la Figura 23, se muestran los valores de v_f para los 5 monoésteres sintetizados en esta memoria, los cuales fluctúan entre $(2,7 \text{ y } 3,3) \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$, mismo rango observado para MPS a distintas razones de $[H_2O]/[MPS]$. Sin embargo, sigue siendo un 40% mayor al valor determinado en $CHCl_3$, dado que no hay

un efecto significativo del largo de la cadena alquílica sobre la velocidad de consumo/generación, el efecto observado debe estar relacionado con la presencia de las cabezas de sacarosa en el “pool” acuoso.

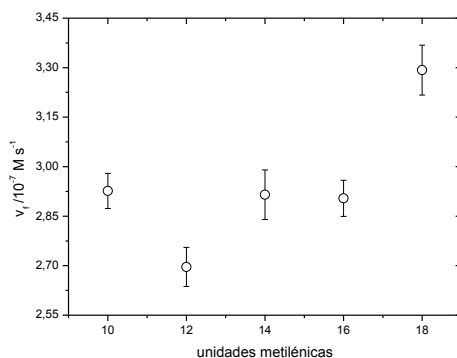


Figura 23. Velocidad de formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ v/s micelas reversas MCS (C_{10}), MLS (C_{12}), MMS (C_{14}), MPS (C_{16}), MES (C_{18}), con R entre 4,3 y 5,3. RB como sensibilizador.

4.4.2.2 Evaluación de la constante de desactivación total del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, por medidas resueltas en el tiempo.

Se utilizó la metodología resuelta en el tiempo descrita en la sección 3.4.2.2. para determinar la constante de desactivación total del oxígeno molecular singulete, a partir del decaimiento de la emisión del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, como se muestra en la Figura 24. Se utilizó rosa de bengala como sensibilizador.

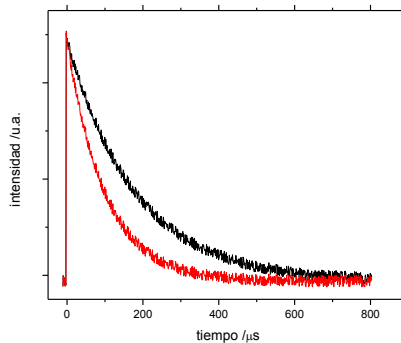


Figura 24. Decaimiento de la emisión infrarroja del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, en cloroformo con un tiempo de vida de $187\mu\text{s}$ (negro) y en cloroformo en presencia de DPBF con un tiempo de vida de $101\mu\text{s}$ (rojo).

Se estudió la influencia del aumento de la cantidad de agua en el “pool” acuoso de las micelas reversas de MPS y AOT. En la Tabla 7, se muestran los valores del tiempo de vida (τ) y de la constante de desactivación total ($k_D = 1/\tau$), a diferentes valores de la razón $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surf}]$. Los datos obtenidos muestran que, en el rango de trabajo, la influencia de la cantidad de agua no es apreciable, ya que todos los tiempos de vida están dentro del rango de τ en cloroformo puro, ($185 \pm 14\mu\text{s}$, valor obtenido previamente en el Laboratorio de Cinética y Fotoquímica⁽⁶¹⁾). Considerando el modelo propuesto por Rodgers y Col.⁽⁶²⁾ para sistemas bifásicos, este resultado es consistente, dadas las bajas fracciones de agua (menor al 20%, con respecto al total del volumen) con las que se puede trabajar con ésteres de sacarosa. En el caso del AOT en heptano no hay dificultad para realizar estudios donde la fracción de agua es largamente superior al 30%⁽⁶²⁾.

Tabla 7. Tiempo de vida y constante de desactivación total del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en micelas reversas de MPS y AOT, entre R2 y R27.

[H ₂ O]/[Surf]	AOT		MPS	
	τ (μs)	$k_D(\text{s}^{-1})$	τ (μs)	$k_D(\text{s}^{-1})$
2,2	188	5327	-	-
5,5	-	-	179	5582
8,3	191	5232	-	-
11,1	177	5650	177	5641
14,3	-	-	-	-
16,7	196	5082	214	4669
22,2	-	-	190	5255
27,7	-	-	197	5067

También, se estudió la variación de la constante de desactivación total cuando se agregó DPBF a las mismas soluciones microheterogéneas usadas anteriormente. Los resultados del tratamiento de Stern-Volmer (ecuación 20) incluidos en la Tabla 8, indican que el aumento de agua en el “pool” acuoso de los sistemas tiene poco efecto sobre k_T^{DPBF} , pero el entorno micelar provoca una disminución de la constante en ambos surfactantes con respecto al solvente puro. En AOT/ CHCl_3 el valor de k_T^{DPBF} que se obtuvo fue de $(1,83 \pm 0,32) \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y en MPS/ CHCl_3 , de $(1,28 \pm 0,39) \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}$

$^1\text{s}^{-1}$. En la literatura, la constante de desactivación total de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por DPBF en cloroformo es de $7,0 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (63).

Tabla 8. Constante de desactivación total (k_T^{DPBF}) y por solvente (k_Δ) en solución de AOT/ CHCl_3 y MPS/ CHCl_3 , a R creciente en ambos. Los valores tienen un error menor al 7%.

[H ₂ O]/[Surf]	AOT		MPS	
	$k_T^{DPBF}/10^8 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_\Delta(\text{s}^{-1})$	$k_T^{DPBF}/10^8 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_\Delta(\text{s}^{-1})$
2,2	2,20	5531	2,08	4997
5,5	1,67	5073	0,916	5332
8,3	2,10	5637	0,901	5331
11,1	1,88	5283	1,70	5114
14,3	1,31	5499	1,32	6033
16,6	-	-	1,23	5841
22,2	-	-	1,17	5692
27,7	-	-	0,942	5710

En literatura se ha reportado que el valor de k_T^{DPBF} depende levemente de la polaridad del solvente (Tabla 9)⁽⁴²⁾, con un valor de $2,6 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para hexano, magnitud cercana a lo obtenido en las dos microemulsiones estudiadas. Esta similitud en el valor de k_T^{DPBF} podría suponer que el DPBF se encontraría cercana a las cadenas hidrocarbonadas en la interfase micelar y no en el seno de la fase continua de la microemulsión.

Tabla 9. Constante de desactivación total del oxígeno molecular singulete (k_T^{DPBF}) en presencia de DPBF, en solventes de diferente polaridad.⁽⁴²⁾

Solvente	$k_T^{DPBF}/10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Solvente	$k_T^{DPBF}/10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Hexano	2,6	Acetona	6,4
Ciclohexano	4,5	Acetonitrilo	11,0
Metilciclohexano	3,7	Metanol	8,1
Tolueno	6,7		

Con el propósito de observar si el entorno micelar, efectivamente, tiene efecto sobre la constante de desactivación total de la especie excitada de oxígeno, se utilizó Astaxantina (ASTA) como desactivante, ya que por su estructura química (Figura 25)

se localizará en la interfase micelar, lo que implica que cualquier cambio en sus propiedades puede ser atribuido, a priori, al entorno de su localización.

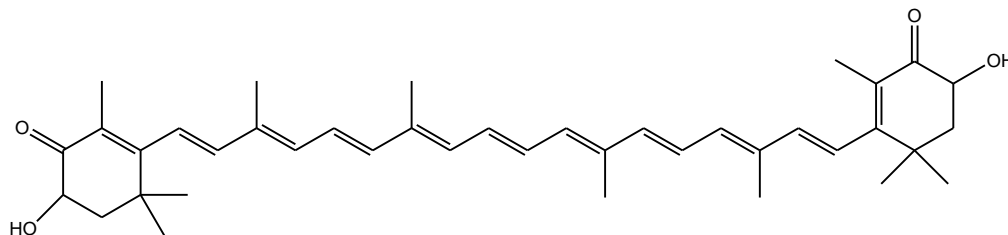


Figura 25. Estructura molecular del carotenoide astaxantina.

En primera instancia se observó la influencia del solvente sobre la constante de desactivación total (k_T^{ASTA}). La Tabla 10, muestra las variaciones de k_T^{ASTA} en 6 solventes de polaridad creciente. Para la generación de $O_2(^1\Delta_g)$ en benceno y cloroformo se usó perinaftenona, mientras que para los demás solventes se trabajó con rosa de bengala. Estos resultados muestran una clara dependencia de la desactivación con el medio en estudio.

Tabla 10. Constante de desactivación total del oxígeno molecular singlete (k_T^{ASTA}) en presencia de Astaxantina, en solventes de diferente polaridad.

Solvente	$k_T^{ASTA}/10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Solvente	$k_T^{ASTA}/10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Benceno	6,46	Acetonitrilo	5,53
Cloroformo	3,53	Metanol	4,48
Acetona	8,18	Agua Deuterada	0,045

En microemulsiones de MPS/ CHCl_3 $10,00 \pm 0,09$ mM, a diferentes razones de $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{MPS}]$, se usaron dos sensibilizadores: perinaftenona (PNF) y tetrafenilporfina (TPP), ambos solubles en distintos microambientes de la solución, PNF se distribuye en todas las fases (acuosa y orgánica) y TPP sólo en la orgánica. Esta diferencia en la localización del sensibilizador afecta los valores obtenidos de k_T^{ASTA} (Tabla 11), ya que se observa que al usar TPP la constante es un 40% menor que la obtenida con PNF. Con ambos sensibilizadores el medio microheterogéneo provoca un aumento en el valor de la constante de la astaxantina, comparado con los valores obtenidos en cloroformo y agua. La orientación de la astaxantina en la interfase podría depender del tamaño de las micelas reversas. Los resultados para k_T^{ASTA} obtenidos con PNF indican

que la ubicación de los centros reactivos no depende con el tamaño del agregado o estos se localizan en entornos similares sin importar las dimensiones de la micela. La magnitud de las constantes (para ambos sensibilizadores), implica que los centros reactivos de la astaxantina se encuentran en la interfase, alejados del cloroformo, ya que la constante es mayor a la observada en el solvente puro, y del agua, pues este solvente reduce drásticamente la constantes de velocidad de desactivación (Tabla 10). Sin embargo, con los resultados obtenidos con TPP, que genera $O_2(^1\Delta_g)$ desde el solvente orgánico, en función del contenido de agua del “pool” acuoso muestran un comportamiento complejo.

Tabla 11. Constante de desactivación total de oxígeno molecular singlete en presencia de Asataxantina (k_T^{ASTA}), en soluciones de MPS/ $CHCl_3$ a R creciente. [ASTA] fue de $4,52 \times 10^{-4}$ M.

[H ₂ O]/[MPS]	$k_T^{ASTA}/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
	PNF	TPP
1,02	10,50	5,30
3,79	10,10	-
8,5	9,96	-
9,02	-	6,07
11,1	9,22	-
17,02	10,63	6,84

4.4.2.3 Evaluación indirecta del tiempo de vida del estado triplete excitado de la Rosa de Bengala

A través del decaimiento de la fosforescencia del oxígeno molecular singlete (Figura 9), se evaluó indirectamente el tiempo de vida del estado triplete excitado del sensibilizador rosa de bengala. El decaimiento se ajustó a la ecuación 24, y en medio acuoso se obtuvo un valor para τ_1 de $2,92 \pm 0,08 \mu\text{s}$ que corresponde al tiempo de vida del triplete del sensibilizador, y para τ_2 un valor de $4,03 \pm 0,35 \mu\text{s}$ que concuerda con el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ reportado en literatura en agua⁽⁶⁴⁾.

En la Figura 26, se observa la dependencia del tiempo de vida del triplete del sensibilizador en función del contenido de agua del “pool” acuoso de micelas reversas

de MPS (~10mM), junto con el valor del estado excitado en agua representado por la línea recta. El tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en todas las experiencias fue de $180 \pm 13\mu s$, lo que concuerda con lo reportado en literatura, $185 \pm 14\mu s$ ⁽⁶¹⁾.

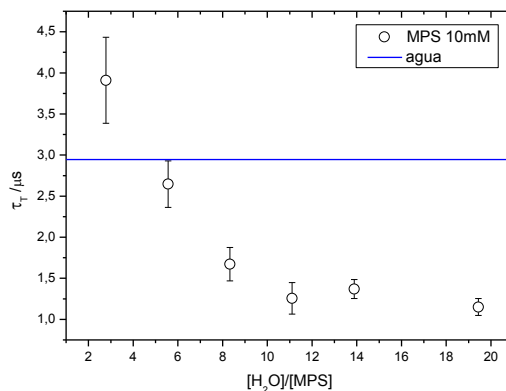


Figura 26. Tiempo de vida del estado excitado triplete de la Rosa de Bengala (τ_T), en función de la cantidad de agua en el “pool” acuoso de MPS (círculos). Además, se incluye τ_T en medio acuoso, $2,91\mu s$ (línea).

La dependencia de los valores de τ_T con el aumento del contenido de agua en el “pool” acuoso de MPS, es llamativa, ya que cabría esperar que sobre $R=10$ donde la estructuración del agua tiende a parecerse a la del agua pura, el tiempo de vida del triplete de la rosa de bengala sea cercano a $3\mu s$, valor determinado en agua pura, pero en cambio se presenta un plató cercano a $1,5\mu s$. El tiempo de vida del triplete de la rosa de bengala, desactivado por el oxígeno basal, dependerá entre otros factores, de la viscosidad del medio (que afecta la difusión del oxígeno) y de la concentración de oxígeno presente⁽⁴⁴⁾. El valor de τ_T cercano a $4\mu s$ a $R=2$, es alto en comparación con el tiempo determinado en agua pura, lo que podría estar provocado por una mayor viscosidad (medio estructurado), que limita la difusión del $O_2(^1\Delta_g)$ y alarga el tiempo de vida del triplete. En cambio, a $R>10$ el tiempo de vida es menor que el observado en agua, lo que implica una constante de desactivación del estado excitado de RB grande. Dado que la fluidez debería ser similar a la del agua pura, el menor tiempo de vida observado podría deberse a que la concentración local de oxígeno en la micela es diferente a la concentración en agua pura⁽⁶⁵⁾.

4.4.3 Estudio Cinético de la Reacción entre Hexacianoferrato III y Ioduro

El estudio cinético de la reacción entre hexacianoferrato III y ioduro, se monitoreo observando la aparición de la banda de absorción correspondiente al triioduro, formado a partir del iodo, producto de la reacción (ecuación 35). Se compararon los espectros de absorción del KI y del complejo $K_3[Fe(CN)_6]$ con el espectro del triioduro formado (Figura 27a). A 355nm existe contribución del $[Fe(CN)_6]^{3-}$, pero la formación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, cuyo espectro de absorción es similar, compensa el consumo, por lo que el cambio de absorbancia es atribuible completamente a la formación de triioduro. Se estudió el efecto del medio en el espectro de absorción del triioduro. Se trabajó en metanol y en los sistemas microheterogéneos a comparar (AOT/ $CHCl_3$ y MPS/ $CHCl_3$), observándose un pequeño desplazamiento ($\sim 6nm$) hacia longitudes de onda mayores respecto al agua, véase Figura 27b.

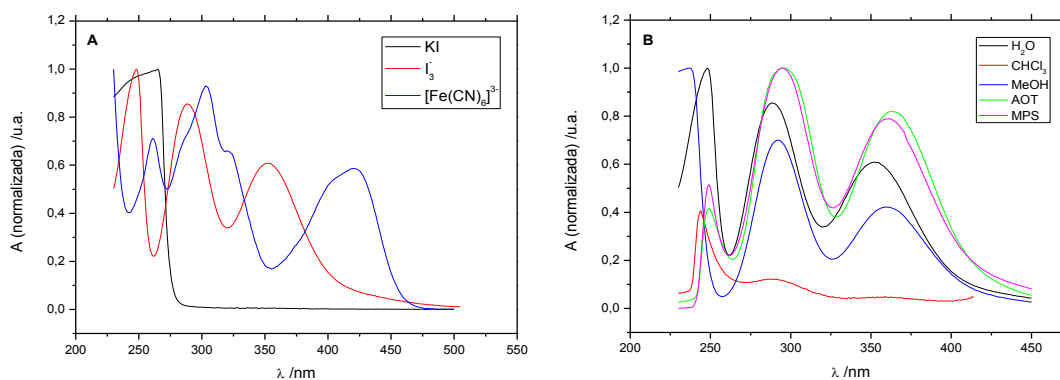


Figura 27. (a) Superposición de los espectros absorción del KI (negro), I_3^- (rojo) y $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (azul) en agua. (b) variación del espectro de absorción del I_3^- en H_2O (negro), $CHCl_3$ (rojo), MeOH (azul), AOT/ $CHCl_3$ (verde) y MPS/ $CHCl_3$ (rosado)

A pesar del leve desplazamiento del espectro, el estudio cinético se realizó a la misma longitud de onda en todos los medios (355nm). Se determinaron los coeficientes de extinción molar (ϵ) en agua pura, en AOT/ $CHCl_3$ y MPS/ $CHCl_3$. Estos datos se resumen en la Tabla 12, donde el valor obtenido en agua es concordante con el valor presentado en literatura de $28000 M^{-1}cm^{-1}$, pero los ϵ obtenidos en medio

microheterogéneo son menores que $22000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, valor que se usa para microemulsiones agua/aceite en la literatura⁽⁴⁹⁾. En el caso de las micelas reversas el coeficiente de extinción del triioduro, es prácticamente independiente de la razón $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surfactante}]$.

Tabla 12. Coeficiente de extinción molar a 355nm (ϵ_{355}) del triioduro (I_3^-) en agua, AOT/ CHCl_3 y MPS/ CHCl_3 .

	Agua	AOT/ CHCl_3	MPS/ CHCl_3
$\epsilon_{355} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	28200 \pm 887	17131 \pm 1773	20887 \pm 1695

En la Tabla 13 se resumen los datos del estudio cinético obtenido en medio acuoso y en las dos microemulsiones estudiadas (AOT/ CHCl_3 y MPS/ CHCl_3). Se muestra además el estudio realizado en AOT/heptano por Mukherjee y Col.⁽⁴⁹⁾ para facilitar la comparación. La constante cinética k_1 corresponde a la constante experimental definida por la ecuación 34 y obtenida según la ecuación 36. Además, se calcula la constante k_3 ($k'K_1K_2$) dividiendo k_1 por $[\text{I}]^2$. Para las experiencias en medio microheterogéneo, las concentraciones de surfactante (MPS y AOT), utilizadas fueron de alrededor de 10mM, mientras que de AOT en heptano fue de alrededor de 300mM. De acuerdo a la literatura, la cinética de la reacción no es dependiente de la concentración de surfactante⁽⁴⁹⁾.

Tabla 13. Dependencia de las constantes cinéticas k_1 y k_3 en función de R en distintas microemulsiones, a temperatura constante de 25°C.

$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surf}]$	MPS/ CHCl_3		AOT/ CHCl_3		AOT/Hep ⁽⁴⁹⁾	
	$k_1/10^{-5} (\text{s}^{-1})$	$k_3/10^{-3} (\text{M}^{-2}\text{s}^{-1})$	$k_1/10^{-5} (\text{s}^{-1})$	$k_3/10^{-3} (\text{M}^{-2}\text{s}^{-1})$	$k_1/10^{-5} (\text{s}^{-1})$	$k_3/10^{-3} (\text{M}^{-2}\text{s}^{-1})$
2,9	-	-	-	-	206 \pm 10	3,40 \pm 0,2
3,3	252 \pm 11	1,01	-	-	-	-
5,5	201 \pm 10	1,44	22 \pm 0,93	0,086	105 \pm 5	6,30 \pm 0,3
7,7	-	-	34 \pm 0,46	0,23	-	-
9,1	-	-	-	-	8,30 \pm 0,2	1,45 \pm 0,02
9,9	272 \pm 15	1,71	36 \pm 0,96	0,39	-	-
11,1	189 \pm 8	3,05	21 \pm 0,78	0,33	4,25 \pm 0,2	0,97 \pm 0,4
14,3	134 \pm 5	2,16	10 \pm 0,32	0,23	-	-
Agua ⁽⁴⁹⁾	2,8 \pm 0,1	0,34 \pm 0,02				
Agua	1,41 \pm 0,01	0,18				

La dependencia de los valores de k_1 con el contenido de agua y los valores de k_3 obtenidos, varían notablemente al cambiar de microsistema y de medio continuo (heptano a cloroformo). Dado que los valores de k_1 , por razones experimentales, involucran concentraciones diferentes de yoduro, es k_3 el parámetro que debe ser comparado, véase Figura 28. Para MPS/ CHCl_3 y AOT/Hep se observa un efecto catalítico importante, la velocidad de la reacción aumenta, como máximo 17 veces comparada con el valor determinado en medio acuoso para el éster de sacarosa y casi el doble para el AOT en heptano. En ambos casos el máximo coincide con la cantidad de agua correspondiente al punto de quiebre de la estructuración del agua. Llama la atención la ausencia de efecto catalítico en el caso de las micelas reversas de AOT en CHCl_3 . Los resultados observados se pueden relacionar directamente con la estructuración del agua en el “pool” acuoso interno y con el tamaño de los agregados micelares. Para micelas de AOT/ CHCl_3 , se determinaron tamaños grandes para los agregados, es decir habrá pocas unidades micelares con agua muy poco estructurada o similar al agua pura.

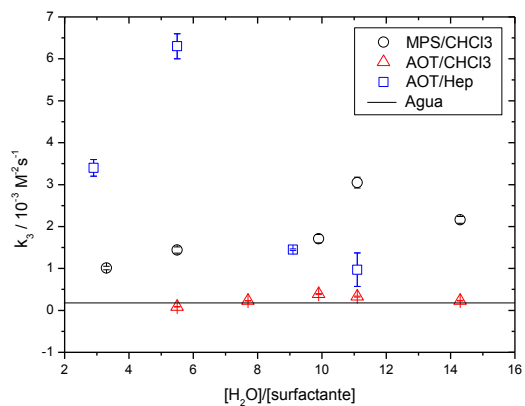


Figura 28. Dependencia de k_3 con el contenido de agua, R , en micelas reversas de MPS/ CHCl_3 (negro), AOT/ CHCl_3 (rojo) y AOT/Hep (azul), comparado con el valor obtenido en agua (línea recta).

4.4.4 Estudio Cinético de la Reacción entre N-Etilmaleimida y Ciclopentadieno

La reacción Diels–Alder entre la N-Etilmaleimida (NEM) y Ciclopentadieno (CPD), se estudió para determinar la influencia de la interfase micelar en la cinética de la reacción. El consumo del dienófilo, NEM, se observa por la disminución de su banda de absorción a 298nm, los datos experimentales se ajustan según la ecuación 39.

$$\ln \frac{[NEM]_0}{[NEM]_t} = k_{obs}t \quad (39)$$

Para realizar el tratamiento, es necesario determinar los coeficientes de absorción de la N-etilmaleimida en cloroformo y en la microemulsión (MPS/CHCl₃) a diferentes contenidos de agua. Se obtuvo para el medio homogéneo un valor de $838,49 \pm 28,11 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y para el sistema microheterogéneo, un valor de $796,82 \pm 13,59 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, para R=1,07 y $787,98 \pm 15,40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para R=14,3. Estos valores no presentan una variación superior al 2%, lo que nos permite considerar que el ϵ de N-etilmaleimida no cambia con el incremento de agua en el “pool” acuoso de la micela.

En la Tabla 14, se muestran los valores de la constante de velocidad experimental, k_{obs} , determinada a distintas concentraciones de MPS y de CPD, y con cantidades crecientes de agua en el sistema. Los resultados obtenidos muestran la dependencia esperada con la concentración de ciclopentadieno, que está incluida en el parámetro; sin embargo, no se observa una relación lineal con el incremento de R, lo que podría deberse a la baja solubilidad de CPD en medio acuoso, permitiendo que la reacción tenga lugar mayoritariamente en la interfase y en el medio continuo⁽⁵¹⁾.

Tabla 14. Constante de velocidad experimental, k_{obs} , para la reacción entre NEM y CPD en $CHCl_3$ y en microemulsiones de MPS/ $CHCl_3$ en función de la cantidad de agua (R), a 25°C. Error < 2% para todas las experiencias.

[MPS] mM	[CPD] mM	$k_{obs}/10^{-3} s^{-1}$				
		R 1,07	R 5,5	R 8,3	R 11,1	R 14,3
5	6,67	3,26	2,86	-	1,87	3,15
	13,07	5,81	5,09	-	4,57	5,23
	19,42	8,37	8,68	-	5,09	7,37
10	6,67	3,06	1,13	2,08	1,39	2,91
	13,07	4,53	1,73	2,55	3,93	5,39
	19,42	6,06	3,61	4,94	5,31	6,77
15	6,67	5,43	-	-	3,29	2,72
	13,07	6,14	2,62	-	5,72	4,71
	19,42	7,44	4,41	-	7,44	6,52

En estudios previos de Engberts y Col⁽⁵¹⁾ de esta reacción en AOT/Isooctano, se observó dependencia directa de la velocidad de la reacción con el aumento de la concentración de surfactante, lo que implica estudiar la variación de k_{obs} con la concentración de CPD, según la ecuación 40, donde la pendiente es la constante cinética bimolecular, k_{app} , que en $CHCl_3$ es de $0,185 \pm 0,004 M^{-1}s^{-1}$ mientras que en isooctano es de $0,028 M^{-1}s^{-1}$, mostrando que la reacción en el solvente clorado es un poco más rápida que en el solvente alquílico. Lo que también se traduce en los datos obtenidos en micelas reversas de MPS (Tabla 15), los cuales son mayores que los obtenidos en AOT/isooctano⁽⁵¹⁾. Sin embargo, la velocidad de reacción es sólo levemente superior a la que se determinó en el solvente puro, no hay un efecto catalítico significativo. Podemos suponer que la presencia de MPS en la interfase es un impedimento para esta reacción Diels–Alder.

Tabla 15. Valores de k_{app} de la reacción entre NEM y CPD en $CHCl_3$ y en microemulsiones de MPS/ $CHCl_3$ en función de la cantidad de agua (R), a 25°C. Errores < 6% para todos los valores.

[MPS]	$k_{app} / M^{-1} s^{-1}$				
	R 1,07	R 5,5	R 8,3	R 11,1	R 14,3
5mM	0,400	0,456	-	0,252	0,330
10mM	0,235	0,194	0,224	0,307	0,302
15mM	0,157	0,281	-	0,325	0,298

En la Tabla 16, se muestran los datos de la constante bimolecular para la reacción en diferentes solventes. La velocidad en agua es 120 veces mayor que en cloroformo y en etanol es alrededor de 2 veces mayor. El valor de k_{app} en etanol o propanol es similar a los valores obtenidos en micelas reversas de monoésteres de sacarosa. La presencia de micelas reversas favorece levemente la reacción comparada con cloroformo, resultado que podría racionalizarse en términos de una interfase micelar que impide la libre difusión de la N-etilmaleimida entre el “pool” acuoso y el medio continuo, y que el agua, al estar estructurada en esa región, no estabilizaría el complejo activado en forma eficiente⁽⁶⁶⁾.

Tabla 16. Constante de velocidad, k_{app} , para la reacción entre NEM y CPD en diferentes solventes, reportados por Meijer y Col⁽⁶⁶⁾. (a) determinado en esta memoria.

Solvente	$k_{app} / M^{-1} s^{-1}$	Solvente	$k_{app} / M^{-1} s^{-1}$
Isooctano	0,028	Etanol	0,354
Hexano	0,053	TFE	5,040
Propanol	0,411	Acetonitrilo	0,126
Cloroformo ^a	0,185	Agua	21,60

5. CONCLUSIÓN

La variación a la metodología propuesta por Vlahov y Col. para la síntesis de monoésteres de sacarosa arrojó un rendimiento menor al esperado, pero aumentó significativamente la selectividad, obteniendo casi exclusivamente el monómero de sacarosa en la posición 6-O, para los cinco tipos de los derivados de los ácidos grasos cáprico (C10), láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) y esteárico (C18).

La caracterización del “pool” acuoso micelar utilizando las propiedades fluorescentes de la molécula piranina, mostró que en micelas reversas de monoéster de sacarosa, la estructuración del “pool” acuoso se mantiene en un amplio rango de concentración de agua (hasta $R=10$) en comparación con el sistema micelar de AOT (hasta $R=5$), lo que es concordante con la alta concentración de grupos hidroxilos en el sistema, los que interaccionan con las moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno.

Los estudios de reactividad en el “pool” acuoso, demostraron que la estructuración del agua y la concentración de moléculas de sacarosa, que poseen un gran número de grupos hidroxilos, tienen un efecto importante en el equilibrio de reacciones o en propiedades de moléculas que se localicen en el “pool” acuoso. Se observó que para el equilibrio monómero/dímero del azul de metileno, la microemulsión de monoésteres de sacarosa impide el equilibrio entre ambas especies lo que es coincidente con lo observado por otros autores en alcoholes.

En los estudios de reactividad con oxígeno molecular singulete, $O_2(^1\Delta_g)$, el entorno micelar influye positivamente en la velocidad de consumo/generación de $O_2(^1\Delta_g)$ cuando se utiliza DPBF como desactivante, en comparación con lo estudiado en el solvente puro (cloroformo). Cuando se determinó la constante de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ a través de metodologías resueltas en el tiempo, el entorno micelar influye de manera diferente cuando se utiliza DPBF y ASTA como desactivantes, ya que ambos se localizarían en diferentes regiones de la microemulsión. En el primer caso se observa la disminución de la constante de desactivación total y no hay un efecto del aumento de la proporción de agua en la microemulsión. Sin embargo, cuando se utiliza

ASTA, tanto la cantidad de agua como el entorno micelar es favorable a la desactivación, en comparación con lo determinado en solventes puros. En el estudio del tiempo de vida del estado triplete excitado de la rosa de bengala, la viscosidad del "pool" acuoso afecta a la difusión del oxígeno, lo que se traduce en tiempos de vida del estado triplete relativamente largos a bajo contenido de agua ($4\mu\text{s}$) y tiempos de vida más cortos cuando el contenido de agua aumentó ($1,5\mu\text{s}$), en comparación al valor obtenido en agua pura ($2,92\ \mu\text{s}$).

Para los estudios cinéticos realizados, se observó un efecto catalítico para la reacción entre yoduro y hexacianoferrato III, que ocurre en "pool" acuoso de la micela reversa de monoésteres de sacarosa, observándose un máximo cuando la estructuración del agua se comienza a parecer a la del agua pura. En el caso del segundo sistema estudiado, reacción Diels-Alder entre ciclopentadieno y N-etilmaleimida, la velocidad de reacción en el sistema microheterogéneo es levemente superior en comparación a la obtenida en el solvente puro (cloroformo), la interfase altamente estructurada estaría impidiendo la libre difusión del dienófilo. Además, el agua cercana a la interfase micelar, no estaría libre para estabilizar el complejo activado de la reacción, pues se encuentra interaccionando con las moléculas de sacarosa de la interfase.

En definitiva las micelas reversas de ésteres de sacarosa son sistema interesantes para ser empleados como microrreactores, y la presencia de azúcar en la interfase da origen a un comportamiento físicoquímico diferente al de otros sistemas reversos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Bagatolli, L.; A; Sanchez, S.; A; Hazlett, T.; Gratton, E., Giant vesicles, laurdan, and two-photon fluorescence microscopy: Evidence of lipid lateral separation in bilayers. In *Biophotonics, Pt A*, 2003; Vol. 360, pp 481-500.
2. Gu, H.; Yang, Z.; Gao, J.; Chang, C. K.; Xu, B., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 127, (1), 34-35.
3. Park, S.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M., *Applied Catalysis A: General* **2000**, 200, 55-61.
4. Gerischer, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1975**, 58, (1), 263-274.
5. Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L., *Accounts of Chemical Research* **2000**, 34, (1), 40-48.
6. Tirrell, M.; Kokkoli, E.; Biesalski, M., *Surface Science* **2002**, 500, 61-83.
7. Hayward, J. A.; Chapman, D., *Biomaterials* **1984**, 5, (3), 135-142.
8. Vanderpool, R. A.; Buckley, W. T., *Analytical Chemistry* **1998**, 71, (3), 652-659.
9. Butt, H. J.; Graf, K.; Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*. second ed.; 2006.
10. Prasher, R.; Bhattacharya, P.; Phelan, P. E., *Physical Review Letters* **2005**, 94, (2), 025901.
11. Müller, P. U.; Akpo, C. C.; Stöckelhuber, K. W.; Weber, E., *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, 114-115, (0), 291-302.
12. Ottewill, R. H.; Rennie, A. R.; Laughlin, R. G.; Bunke, G. M., *Langmuir* **1994**, 10, (10), 3493-3499.
13. Paula, S.; Sues, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A., *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, (30), 11742-11751.
14. Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, 2004.
15. Nagarajan, R., *Langmuir* **2001**, 18, (1), 31-38.
16. Fontes Monteiro, *Química Sustentable*. Santa Fe, 2004.
17. Shi, Z.; Peterson, R. W.; Wand, A. J., *Langmuir* **2005**, 21, (23), 10632-10637.
18. Esalah, J. O.; Weber, M. E.; Vera, J. H., *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 218, (1), 344-346.
19. Liu, Y.; Dong, X.-Y.; Sun, Y., *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 290, (1), 259-266.
20. Furedi-Milhofer, H.; Kamishny, A.; Yano, J.; Aserin, A.; Garti, N., *Langmuir* **2003**, 19, (15), 5984-5990.
21. Vakurov, A.; Pchelintsev, N.; A; Forde, J.; Fagain, C.; O; Gibson, T.; Millner, P., *Nanotechnology* **2009**, 20, (29).
22. Tónova, K.; Lazarova, Z., *Biotechnology Advances* **2008**, 26, (6), 516-532.
23. Giovenco, S.; Verheggen, F.; Laane, C., *Enzyme and Microbial Technology* **1987**, 9, (8), 470-473.
24. Chiarizia, R.; Jensen, M. P.; Rickert, P. G.; Kolarik, Z.; Borkowski, M.; Thiyagarajan, P., *Langmuir* **2004**, 20, (25), 10798-10808.
25. Hilhorst, R.; Laane, C.; Veeger, C., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1982**, 79, (12), 3927-3930.

26. Ranjan, R.; Vaidya, S.; Thaplyal, P.; Qamar, M.; Ahmed, J.; Ganguli, A.; K, *Langmuir* **2009**, 25, (11), 6469-6475.
27. Pileni, M. P., *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, (27), 6961-6973.
28. Corsaro, G.; ; Smith, J.; K; , *Journal of Chemical Education* **1976**, 53, (9), 589-590.
29. Graciani, M.; D; Rodriguez, A.; Munoz, M.; Moya, M.; L, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2002**, 76, (1), 11-18.
30. Youan, B.; B; C; Hussain, A.; Nguyen, N.; T, *AAPS PharmSci* **2003**, 5, (2), article 22.
31. Ahsan, F.; Arnold, J.; J; Meezan, E.; Pillion, D.; J, *International Journal of Pharmaceutics* **2003**, 251, 195-203.
32. Dwars, T.; Paetzold, E.; Oehme, G., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (44), 7174-7199.
33. Vlahov, I.; R; Vlahova, P.; I; Lindhart, R.; J, *Journal of Carbohydrate Chemistry* **1997**, 16, (1), 1-10.
34. Becerra, N.; Toro, C.; Zanocco, A. L.; Lemp, E.; Günther, G., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 327, (1-3), 134-139.
35. Kondo, H.; Miwa, I.; Sunamoto, J., *Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, (24), 4826-4831.
36. Day, R. A.; Robinson, B. H.; Clarke, J. H. R.; Doherty, J. V., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, 75, 132-139.
37. Sutter, W. S. a. J. R., *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, (12), 1573 - 1576.
38. Severino, D.; Junqueira, H.; C; Gugliotti, M.; Gabrielli, D.; S; Baptista, M.; S, *Photochemistry and Photobiology* **2003**, 77, (5), 459-468.
39. Tafulo, P. A. R.; Queirás, R. B.; González-Aguilar, G., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, 73, (2), 295-300.
40. Zanocco, A.; Gunther, G.; Lemp, E.; A. Lissi, E., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1998**, (2), 319-324.
41. Quina, F. H.; Chaimovich, H., *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, (14), 1844-1850.
42. Lissi, E.; A; ; Encinas, M.; V; ; Lemp, E.; ; Rubio, A.; , *Chemical Reviews* **1993**, 93, (2), 699-723.
43. Wilkinson, F.; ; McGarvey, D.; J; ; Olea, A.; F; , *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, (14), 3762-3769.
44. Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, (1), 113-262.
45. Jimenez-Banzo, A.; Ragas, X.; Kapusta, P.; Nonell, S., *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, 7, (9), 1003-1010.
46. Indelli, A.; Guaraldi, G. C., *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 36-42.
47. Friedman, H. B.; Anderson, B. E., *Journal of the American Chemical Society* **1939**, 61, (1), 116-118.
48. Rodriguez, A.; Muñoz, E.; Jiménez, R.; Carmona, C.; Sánchez, F.; Burgess, J., *Transition Metal Chemistry* **1991**, 16, (1), 102-107.
49. Mukherjee, K.; Mukherjee, D. C.; Moulik, S. P., *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1997**, 70, 1245-1253.
50. Otto, S.; Engberts, J. B. F. N.; Kwak, J. C. T., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (37), 9517-9525.

51. Engberts, J.; Fernandez, E.; Garcia-Rio, L.; Leis, J. R., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, (11), 4111-4117.
52. Molinier, V.; Fitremann, J.; Bouchu, A.; Queneau, Y., *Tetrahedron Asym.* **2004**, 15, (11), 1753-1762.
53. Montenegro, M. A.; Nazareno, M. A.; Durantini, E. N.; Borsarelli, C. D., *Photochemistry and Photobiology* **2002**, 75, (4), 353-361.
54. Zulauf, M.; Eicke, H. F., *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, (4), 480-486.
55. Kinugasa, T.; Kondo, A.; Nishimura, S.; Miyauchi, Y.; Nishii, Y.; Watanabe, K.; Takeuchi, H., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 204, 193-199.
56. Ohline, S. M.; Lee, S.; Williams, S.; Chang, C., *Chemical Physics Letters* **2001**, 346, 9-15.
57. Lee, C.; Sung, Y. W.; Park, J. W., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, (5), 893-898.
58. Rodgers, M. A. J.; Lee, P. C., *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88, (16), 3480-3484.
59. DeVoe, R. J.; Sahyun, M. R. V.; Schmidt, E.; Sharma, D. K., *Canadian Journal of Chemistry* **1990**, 68, (4), 612-619.
60. Goslinski, T.; Osmalek, T.; Mielcarek, J., *Polyhedron* **2009**, 28, (17), 3839-3843.
61. Pizarro, N. Reacciones entre Oxígeno Molecular Singulete y diiminas cíclicas y acíclicas. Dependencia con el solvente y los sustituyentes. Universidad de Chile, Santiago, 2003.
62. Lee, P.; C; Rodgers, M.; A; C, *Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, (24), 4894-4898.
63. Usui, Y.; Tsukada, M.; Nakamura, H., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1978**, 51, (2), 379-384.
64. Rodgers, M. A. J.; Snowden, P. T., *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, (20), 5541-5543.
65. Rubin, B.; Timothy, R. R.; Toshihiro, T., *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1983**, 12, (2), 163-178.
66. Meijer, A.; Otto, S.; Engberts, J. B. F. N., *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, (24), 8989-8994.