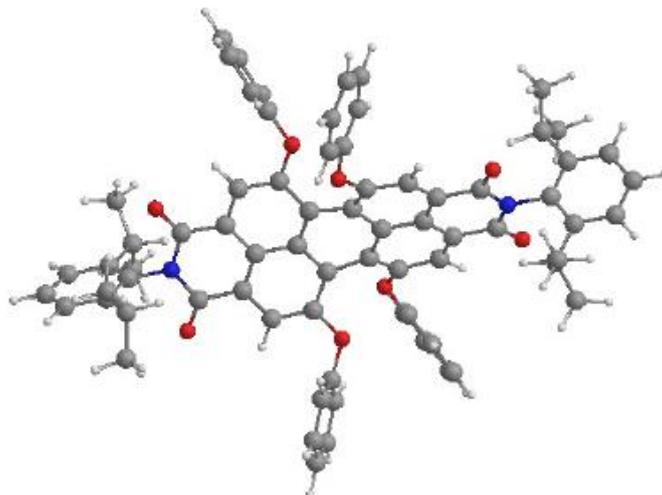




UNIVERSITA' degli Studi di PALERMO
FACOLTA' di SCIENZE MM.FF.NN.
DOTTORATO di RICERCA in SCIENZE CHIMICHE
CHIM/02 CICLO XXIII



Sintesi e caratterizzazione di nuovi sistemi
fotoluminescenti nanostrutturati

Tesi di Dottorato

Dott. Marco Passarello

Tutor

Prof. Vincenzo Turco Liveri

Dedicata ad un Grande Professore ma soprattutto ad una Grande Persona
Al Prof. Roberto Triolo
[1941-2012]

“Non lo dimenticherò!”

Indice:

1. Introduzione.....	4
1.1 Chimica Supramolecolare.....	4
1.2 Tensioattivi.....	5
2. Scopo della Tesi.....	14
2.1 Molecole Fluorescenti.....	14
3. Parte Sperimentale.....	16
3.1 Spettroscopia UV-VIS,IR, fluorescenza e tempi di rilassamento.....	16
3.2 Dicroismo Circolare Elettronico e Vibrazionale.....	16
4. Risultati e Discussioni.....	22
4.1 Studio IR,NIR e VCD su soluzioni di (S) e (R)-metil lattato in presenza di un tensioattivo.....	22
4.2 Caratterizzazione Spettroscopica di nanocomposti formati da ROT-300 confinata in tensioattivi funzionalizzati.....	38
4.3 Indagine teorica e sperimentale su sistemi di ROT-300 disciolta in solventi chirali.....	47
4.4 Indagine Chimico-Fisica su micelle inverse anidre e contenenti acqua di (1R,2S)-Dodecil(2-Idrossi-1-Metil-2-FenilEtil)Dimetilammonio Bromuro.....	60
5. Conclusioni.....	65
Bibliografia.....	67
Elenco delle Pubblicazioni e Poster a Congresso.....	71

1. Introduzione.

1.1 Chimica Supramolecolare

La Chimica supramolecolare riguarda le strutture formate dall'associazione di due o più molecole; quando le strutture tra queste hanno una composizione ben definita vengono chiamate Supramolecole, altrimenti Aggregati Supramolecolari.

Le strutture supramolecolari sono presenti in molti sistemi sia naturali che artificiali e le interazioni che danno origine ad esse sono di tipo non-covalente come le interazioni ioniche, il legame ad idrogeno e le forze di Van der Waals; che possono anche essere presenti contemporaneamente.

Questi legami sono molto importanti per definire molte delle proprietà delle sostanze come la costante dielettrica, la temperatura di ebollizione etc., e proprio il fatto che essi siano più deboli e meno specifici dei legami covalenti è la principale differenza tra le molecole e le strutture supramolecolari. Questi aggregati mostrano delle proprietà che non sono la somma di quelle delle molecole da cui sono costituiti ma vengono da proprietà emergenti da un complesso bilancio tra forze attrattive e repulsive sia tra le molecole costituenti che quelle del solvente. I sistemi supramolecolari si formano spontaneamente a partire dalle molecole che li costituiscono tramite auto aggregazione e modificando la struttura delle molecole costituenti è possibile ottenere sistemi con organizzazione diversa; le molecole costituenti tuttavia devono possedere delle caratteristiche comuni come delle deboli interazioni tra di esse e qualche forma di complementarietà geometrica poiché i fattori sterici (rappresentativi di forze repulsive) rivestono un'importanza notevole e l'associazione tra di esse deve essere reversibile cioè la forza delle interazioni che li tengono insieme deve essere comparabile con quelle che tendono a disgregarle.

Un altro fattore importante per l'auto aggregazione è l'ambiente di reazione; di solito la creazione di strutture supramolecolari avviene in soluzione oppure ad un interfaccia ed affinché ciò sia possibile i componenti devono potersi muovere nel sistema, magari tramite aiuto di agitazione termica, poiché di importanza cruciale risulta l'effetto delle interazione con il solvente.

Negli esseri viventi le interazioni di tipo non covalente rivestono una notevole importanza, come nel ripiegamento delle proteine. Molte strutture di interesse biologico sono di tipo supramolecolare come le membrane biologiche, la struttura quaternaria delle proteine o l'accoppiamento nelle doppia elica di DNA. Quindi un aspetto molto importante delle strutture supramolecolari artificiali è il loro utilizzo come sistemi biomimetici. Questi offrono molteplici vantaggi come la loro stabilità e semplicità e fanno sì che le conoscenze acquisite tramite lo studio di un sistema modello possono essere poi trasferite nello studio dei sistemi biologici.

Le tipiche strutture supramolecolari hanno dimensioni nell'intervallo fra i nanometri e i micrometri e la più semplice forma di queste strutture è quella in cui una molecola (host) lega una seconda molecola (guest) tramite interazioni non covalenti per formare una supramolecola.

La molecola host è in genere di grosse dimensioni o può essere costituito da più molecole ed avere esso stesso una struttura supramolecolare e presenta una cavità in grado di accogliere il guest. Il guest invece può essere una specie molto semplice come uno ione inorganico o una molecola più complessa e naturalmente la sua interazione con la molecola host implica una disposizione complementare dei siti di legame delle due molecole.

1.2 Tensioattivi

I tensioattivi sono molecole anfifiliche costituite da uno o più gruppi idrofili e da una o più catene idrofobe. La coesistenza di parti polari e apolari le rende capaci, in linea di principio, di sciogliersi tanto in solventi idrofili che idrofobi e, in condizioni opportune, di associarsi a formare un' ampia varietà di aggregati supramolecolari aventi specifiche forme e dimensioni, diversi tempi di vita media e tutti caratterizzati dalla presenza di domini polari e apolari separati spazialmente. Una rappresentazione schematica di alcune delle tipiche strutture formate da tensioattivi è mostrata in Fig. 1. Chiaramente, la formazione di questi aggregati dipende non soltanto dalla struttura della molecola anfifilica, ma anche da fattori quali la natura del solvente, la composizione, la temperatura, la presenza di additivi.[1]

Ad esempio la repulsione tra le teste del tensioattivo tende a far assumere agli aggregati una forma che minimizzi tali interazioni, compatibilmente con gli altri vincoli energetici presenti nel sistema.

Quando questa forza di repulsione domina nel sistema, gli aggregati assumono una forma sferica che garantisce la massima distanza possibile tra le teste.

Il raggio massimo che tali strutture possono avere non può superare la massima lunghezza della molecola di tensioattivo perché se si superasse questo limite vi sarebbe un buco al centro del cuore micellare, quindi la crescita della struttura oltre ad un certo numero di aggregazione porta alla deformazione della stessa.

Un altro parametro importante per la curvatura di questi aggregati è il parametro di impacchettamento che ne determina la struttura e si può definire come:

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

Dove v ed l_c sono rispettivamente il volume e la lunghezza della parte idrofoba mentre a_0 è l'area occupata da una testa polare; il rapporto v/l_c costituisce la sezione media della parte idrofoba.

La curvatura può essere determinata cambiando la tipologia del tensioattivo e quindi intervenire sui parametri geometrici v e l_c , oppure cambiando le condizioni del solvente influenzando quindi sui fattori di repulsione dei gruppi di testa che determinano il valore di a_0 . [2]

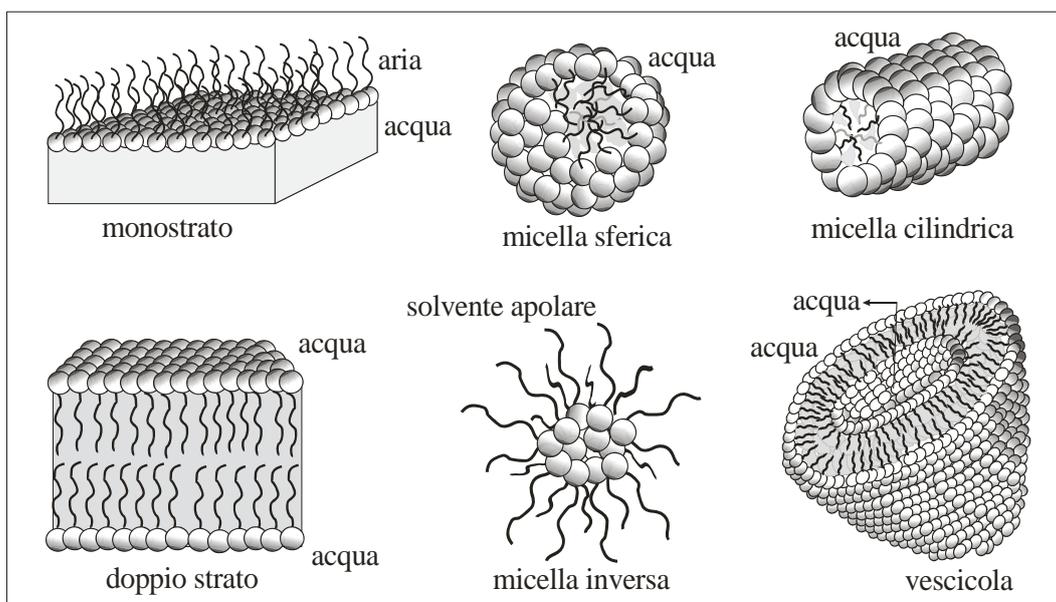


FIG. 1. Rappresentazione di alcune strutture organizzate formate dai tensioattivi.

Le micelle inverse sono una delle più interessanti strutture formate da alcuni tensioattivi quando vengono disciolti in un solvente apolare ad una concentrazione superiore alla cosiddetta concentrazione micellare critica (cmc). Esse sono aggregati globulari al cui interno sono disposti i gruppi di testa del tensioattivo, che in tal modo determinano la loro stabilità, mentre le catene alchiliche costituiscono lo strato idrofobo esterno. I segmenti di catena prossimi ai gruppi di testa sono meno mobili di quelli lontani dal cuore micellare [3] e per evitare l'esistenza di spazi vuoti energeticamente sfavoriti e come conseguenza delle interazioni intermolecolari, le molecole di tensioattivo tendono ad impacchettarsi ed a preferire certe conformazioni. [4]

In ambienti apolari, il solvente svolge il ruolo secondario di mezzo disperdente, poiché sono le interazioni attrattive tra le teste polari del tensioattivo a causare, in realtà, l'autoaggregazione. Ciò rappresenta una significativa differenza rispetto ai sistemi micellari formati in soluzione acquosa per i quali l'acqua svolge un ruolo importante nella stabilizzazione degli aggregati.

Mentre le varie interazioni responsabili della formazione e della stabilità di aggregati di molecole di tensioattivo sono di natura diversa a seconda del mezzo solvente utilizzato (polare o apolare), la trattazione termodinamica relativa al processo di associazione non dipende dalle particolari

interazioni intermolecolari che hanno luogo e, dunque, i modelli che si utilizzano nel caso di soluzioni acquose possono essere adoperati anche per soluzioni micellari in mezzi apolari.

Dal punto di vista termodinamico, l'associazione delle molecole di tensioattivo nei solventi apolari è il risultato del bilanciamento tra un termine entalpico e un termine entropico entrambi negativi. Si ipotizza che al primo contribuiscano interazioni attrattive di van der Waals, dipolo-dipolo, ione-dipolo e la formazione di legami ad idrogeno tra i gruppi di testa del tensioattivo. Il termine entropico negativo, che si oppone al processo di aggregazione, nasce invece dal passaggio delle molecole di tensioattivo dallo stato monomero allo stato micellare ed è legato alla parziale perdita di gradi di libertà traslazionali e rotazionali.[5]

Poiché le interazioni che stabilizzano le micelle sono dell'ordine di kT , va inoltre tenuto in considerazione che gli aggregati micellari sono entità dinamiche in rapido equilibrio, come mostra la Figura 2.

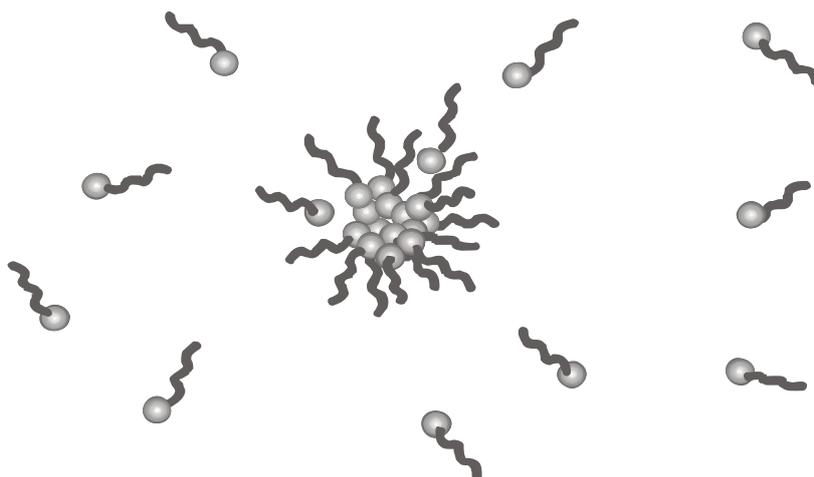


FIG. 2. Rappresentazione schematica dell'equilibrio tra micelle inverse e monomeri del tensioattivo.

In particolare, la dinamica di tali strutture è caratterizzata da un'ampia varietà di processi, quali moti conformazionali e diffusivi delle molecole di tensioattivo all'interno della micella, fluttuazioni di forma dell'intero aggregato, scambi di molecole di tensioattivo tra il solvente e l'aggregato, collassi strutturali che portano alla dissoluzione della micella e viceversa, diffusione e rotazione dell'intero aggregato e, infine, collisioni intermicellari (Figura 3).[6-8]

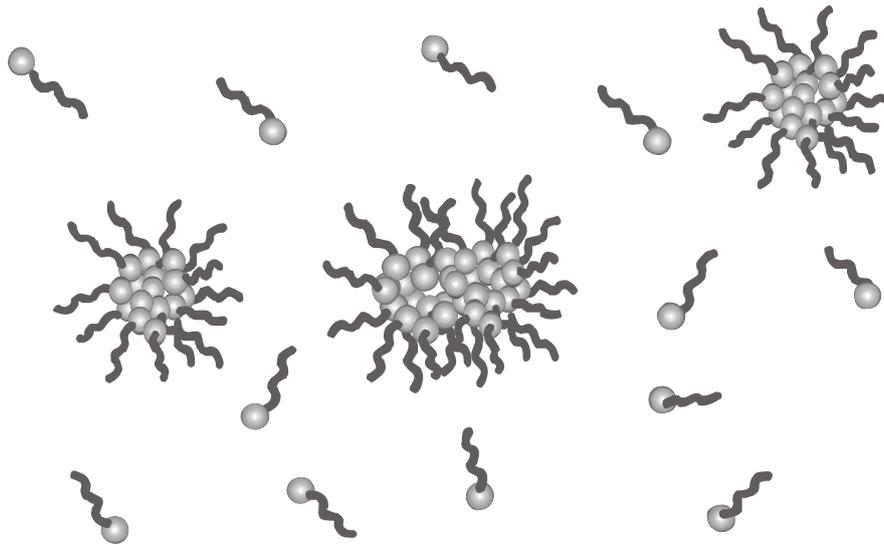


FIG. 3. Rappresentazione di un processo di collisione intermicellare e scambio di materiale.

Quest'ultimo processo è di particolare importanza in quanto responsabile dello scambio di materiale tra micelle in processi reattivi e del raggiungimento e mantenimento dello stato di equilibrio termodinamico tra i vari aggregati.

La peculiarità delle soluzioni di micelle inverse, che le rende oggetto di molti studi, è la loro capacità di solubilizzare un gran numero di sostanze ioniche, polari, apolari e anfifiliche grazie alla coesistenza di una molteplicità di domini: il solvente apolare, la regione idrofoba orientata formata dalle catene alchiliche del tensioattivo, la regione idrofila interna alle micelle formata dai gruppi di testa. Così, come viene mostrato in Figura 4:

- le sostanze ioniche, quelle polari ed alcune anfifiliche (con carattere prevalentemente idrofilo) vengono intrappolate nel cuore micellare;
- la maggior parte delle molecole anfifiliche vengono principalmente solubilizzate tra le code idrocarburiche del tensioattivo e le teste polari "costrette" ad orientarsi opportunamente nel cosiddetto strato di palizzata;
- le molecole apolari ed alcune anfifiliche (con carattere prevalentemente lipofilo) possono essere solubilizzate tanto nel solvente apolare che nello strato idrocarburico idrofobo delle micelle.

Acqua, soluzioni acquose e liquidi altamente polari hanno ricevuto maggiore attenzione come soluti all'interno del cuore micellare.

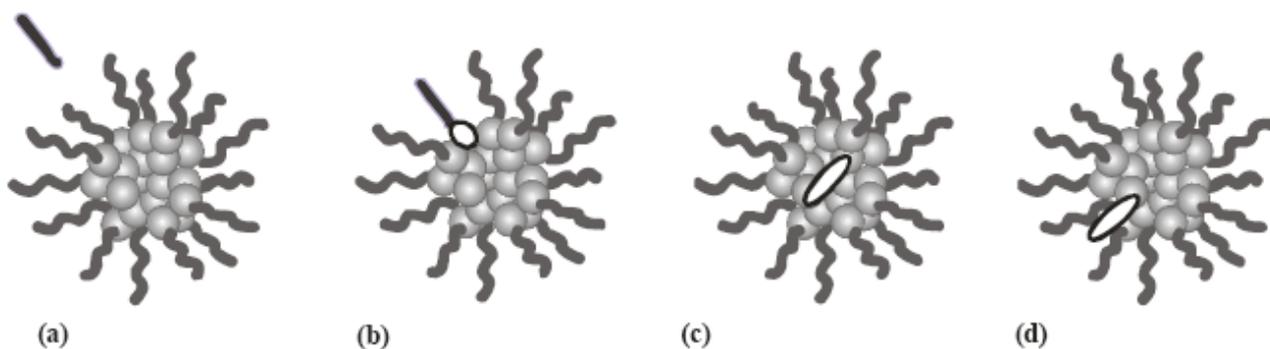


FIG. 4. Possibili siti di solubilizzazione nelle soluzioni di micelle inverse (a,apolare ; b,anfifilico; c e d ionico o polare).

Aumentando la concentrazione delle specie solubilizzate è possibile ottenere la formazione spontanea di cluster di sostanze idrofile confinate nel cuore micellare oppure distribuzioni random o localizzate di sostanze anfifiliche nella regione di palizzata. La solubilizzazione di quantità finite di sostanze opportunamente scelte permette di generare interessanti aggregati supramolecolari. La Figura 5 mostra diversi modelli di confinamento di quantità discrete di solubilizzato in micelle.

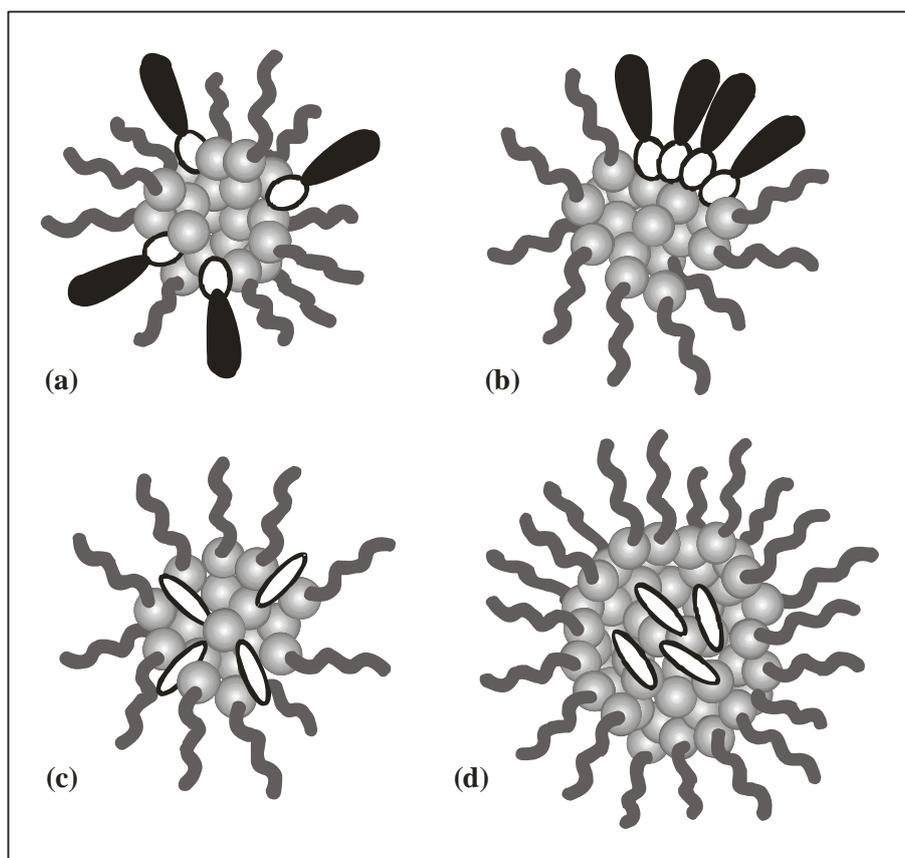


Fig.5 Modelli di confinamento di quantità finite di sostanze anfifiliche (a, b) e polari (c, d) in micelle inverse.

E' interessante sottolineare che, in linea di principio, le proprietà delle sostanze confinate all'interno delle micelle inverse sono diverse da quelle delle molecole isolate o allo stato massivo e queste proprietà possono essere opportunamente modulate, modificando alcuni parametri esterni come il valore del rapporto molare soluto/tensioattivo (R), la temperatura, la concentrazione di tensioattivo o aggiungendo additivi.[9]

Per esempio, le proprietà dell'acqua localizzata nel cuore delle micelle inverse differiscono da quelle dell'acqua pura influenzando così anche il comportamento chimico di eventuali altre molecole ospiti. [10] Un ulteriore esempio è dato dalla solubilizzazione di enzimi e cellule in soluzioni di micelle inverse che non solo non determina una perdita della loro attività biologica ma, spesso, questa ne risulta esaltata.[10]

Anche la solubilizzazione di sali inorganici o di specifici composti organici idrofili in soluzioni di micelle inverse è stata ampiamente studiata per applicazioni industriali come la catalisi, la lubrificazione e il trasporto mirato di macromolecole.[11,12]

La solubilizzazione di specifici reagenti in soluzioni di micelle inverse costituisce inoltre il punto di partenza per effettuare reazioni chimiche in ambiente confinato, con ricadute di interesse teorico e/o tecnologico. Questo perché a causa della dinamica micellare e dell'enorme area interfacciale, molecole localizzate in siti differenti possono frequentemente venire a contatto e reagire. In molti casi è stato osservato che le velocità e i meccanismi di reazione deviano grandemente rispetto alle stesse reazioni in sistemi omogenei a piccola scala come conseguenza della distribuzione inhomogenea dei reattivi, effetti orientazionali e catalisi micellare. Sfruttando la capacità dei tensioattivi di aderire fortemente alla superficie di fasi solide, un particolare impiego delle soluzioni di micelle inverse in questo campo è stato nella sintesi di nanoparticelle di dimensioni controllate e di nanomateriali.[13-15]

E' stato inoltre riportato che irradiando con luce ultravioletta o raggi X una soluzione di micelle inverse contenenti acrilammide, è possibile realizzare una polimerizzazione finemente controllata in ambiente confinato.[16]

I tensioattivi che sono stati investigati durante il lavoro di dottorato e che sono in grado di dare luogo alla formazione di micelle inverse sferiche se disciolti in solventi apolari sono quattro.

Il primo di essi è il bis (2-etilesil) solfosuccinato di sodio (NaDEHSS). Esso forma micelle altamente monodisperse a concentrazioni superiori a $4 \cdot 10^{-4}$ M (cmc), aventi numero di aggregazione medio di circa 23, raggio pari a circa 15 Å.

La sua struttura è mostrata in Figura 6.[17-19]

Nel caso del NaDEHSS è stato osservato che la dinamica conformazionale di segmenti di catena vicini ai gruppi di testa è più lenta di quelli più esterni ed il tempo di vita media di un monomero in

una micella è di circa 10^{-6} s mentre quello di una micella di circa 10^{-3} s. Il motivo principale per cui l'NaDEHSS è uno dei tensioattivi più noti risiede nel fatto che in un ampio campo di concentrazioni dà luogo in ambienti apolari a soluzioni micellari stabili senza la necessità dell'uso di un cotensioattivo.[20]

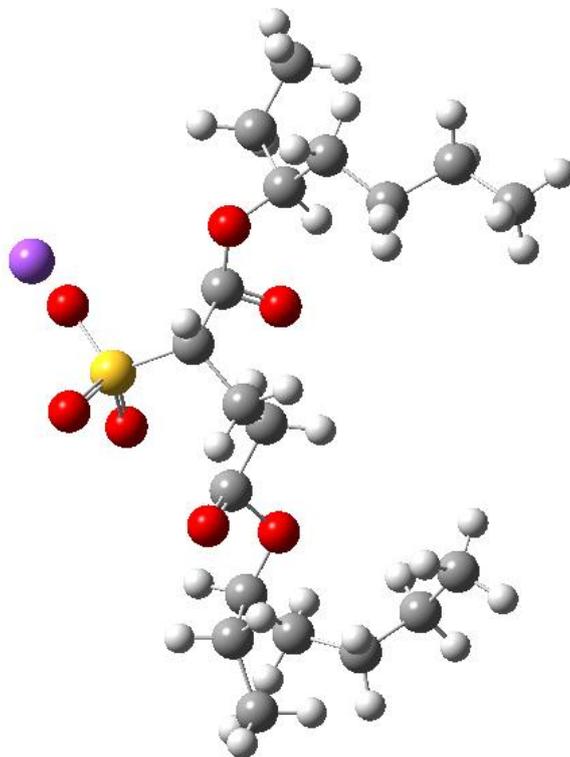


FIG. 6. Rappresentazione schematica della struttura del bis (2-etilesil) solfosuccinato di sodio (NaDEHSS).

Il secondo tensioattivo che è stato investigato durante questi tre anni è l'acido bis(2-etilesil)fosforico (HDEHP), la cui struttura è riportata in Figura 7.

Esso è un tensioattivo non ionico a doppia catena insolubile in acqua, utilizzato frequentemente per l'estrazione di ioni metallici da soluzioni acquose.[21,22]

Gli aspetti termodinamici e cinetici di questa reazione sono stati ampiamente studiati mentre è stata dedicata poca attenzione alle proprietà auto-assemblanti e al comportamento acido dell'HDEHP.

E' stato ipotizzata l'esistenza di dimeri dell'HDEHP in modo tale da spiegare la cinetica della reazione di estrazione del metallo.[22,23]

Mentre sono state effettuate delle misure di scattering di luce, per poter acquisire informazioni sull'aggregazione dell'acido in n-eptano e in presenza di acqua, che hanno suggerito la formazione di micelle inverse di HDEHP.[21]

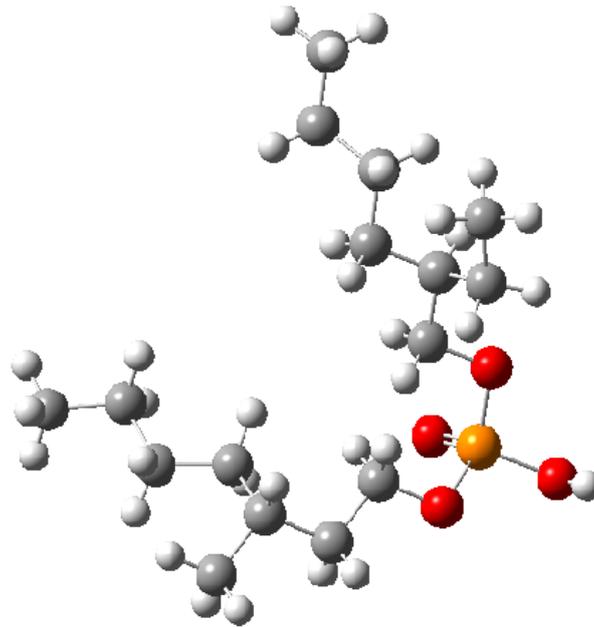


Fig.7. Rappresentazione schematica della struttura dell'acido bis(2-etiesil)fosforico (HDEHP).

Il terzo tensioattivo utilizzato in questo studio è la bis(2-etiesil)ammina (BEEA), la cui struttura è mostrata in Figura 8.

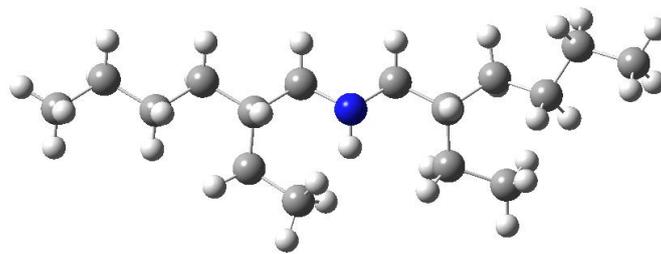


Fig.8. Rappresentazione schematica della struttura della bis(2-etiesil)ammina (BEEA).

La BEEA è un'ammina secondaria che viene normalmente utilizzata per la fabbricazione di coloranti, emulsionanti, insetticidi, additivi per lubrificanti, ausiliari di polimerizzazione, additivi per carburanti e come inibitore di corrosione ed erbicidi.

Il quarto tensioattivo su cui è cominciata un'ampia indagine, non ancora ultimata, durante l'ultimo anno di dottorato, è il (1R,2S)-Dodecil(2-Idrossi-1-Metil-2-FenilEtil)Dimetilammonio Bromuro (DMEB).

E' un tensioattivo cationico a singola catena la cui struttura molecolare, mostrata in Figura 9, è caratterizzata da un gruppo di testa chirale e biologicamente attivo (è presente una carica positiva sulla porzione efedrina con un azoto di ammonio quaternario legato con un legame covalente con una catena idrofobica a dodici atomi di carbonio).

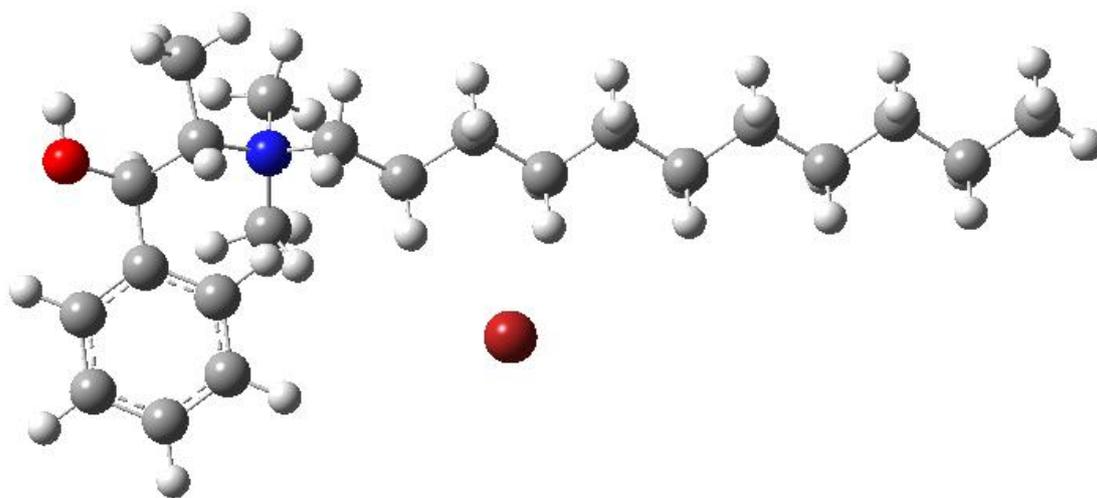


Fig.9. Rappresentazione schematica della struttura del (1R,2S)-Dodecil(2-Idrossi-1-Metil-2-FenilEtil)Dimetilammonio (DMEB).

Queste caratteristiche strutturali, unite alla capacità di formare micelle dirette e vescicole giganti in acqua [24,25] sono state sfruttate per la realizzazione di templanti per materiali sol-gel mesoporosi, [26,27] il riconoscimento e la separazione di miscele racemiche, [28-30] e la sintesi di composti chirali. [31,32]

Tuttavia, fino ad ora non è stato effettuato nessun tentativo di indagare sulle capacità di auto-assemblaggio di questo tensioattivo in solventi apolari e in questa tesi di dottorato verranno riportate alcune informazioni di base sulla struttura delle micelle inverse formate dal DMEB in CCl_4 e sulla loro capacità di confinare acqua nel loro interno.

2. Scopo della tesi

Lo scopo principali di questa tesi di dottorato è quello di preparare e investigare, tramite varie tecniche spettroscopiche, alcuni sistemi scelti opportunamente e in grado di manifestare proprietà ottiche esotiche. Questi sistemi sono di norma ottenuti combinando i tensioattivi di cui si è discusso nella sezione precedente con molecole fluorescenti.

In particolare, obiettivo dello studio è quello di indurre chiralità su una molecola achirale attraverso l'ambiente che la circonda, sia in presenza che in assenza di tensioattivo.

2.1 Molecole Fluorescenti.

Le molecole fluorescenti utilizzate in questo studio sono due noti coloranti, “Lumogen F red” ; N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbossidiimide (ROT-300) e “Lumogen F Orange 240” N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbossidiimide (Orange-240) , le cui strutture sono riportate, rispettivamente, in Fig.10 e in Fig.11.

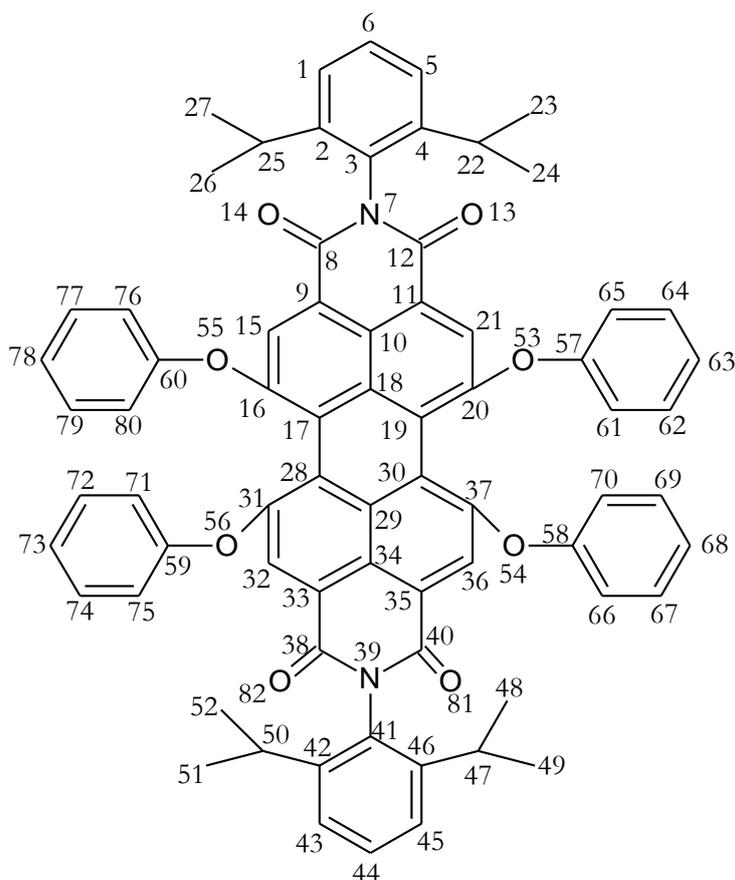


Fig.10. Rappresentazione della struttura molecolare della molecola ROT-300.(numerata tramite un software standard)

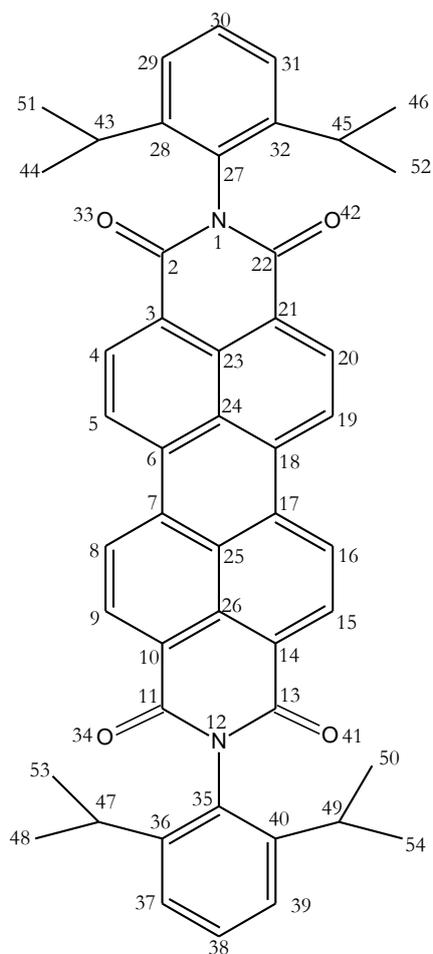


Fig.11. Rappresentazione della struttura molecolare della molecola Orange-240.(numerata tramite un software standard)

La ROT-300 e l'Orange-240 sono state ottenute da Kremer Pigmente nel laboratorio BASF in Germania. Queste molecole sono state scelte perché caratterizzate da un'elevata stabilità chimica, forte luminescenza e da una resa quantica di fluorescenza prossima ad 1. La ROT-300, date le sue peculiari proprietà, è già stata confinata in diverse matrici non-tensioattive solide e liquide allo scopo di produrre laser o concentratori solari.[33,34]

3. Parte sperimentale

3.1 Spettroscopia UV-Visibile, Infrarossa, fluorescenza e tempi di rilassamento

Gli spettri UV-VIS-NIR (registrati presso il Dipartimento di Chimica “Stanislao Cannizzaro”, Università degli studi di Palermo) dei campioni investigati sono stati registrati nell'intervallo di lunghezze d'onda 200-2200 nm con uno spettrometro Perkin Elmer (Lambda 900), usando cuvette in quarzo suprasil.

Gli spettri FT-IR (registrati presso il Dipartimento di Chimica “Stanislao Cannizzaro”, Università degli studi di Palermo) di tutti i campioni liquidi sono stati registrati nella regione spettrale da 900 a 4000 cm^{-1} usando uno spettrometro Perkin-Elmer (Spectrum BX) e una cella munita di finestre in CaF_2 .

Gli spettri di Fluorescenza e tempi di rilassamento (registrati presso il Dipartimento di Chimica “Stanislao Cannizzaro”, Università degli studi di Palermo) di tutti i campioni sono stati registrati usando lo spettrometro FluoroMax Horiba Jobin Yvon usando cuvette in quarzo.

3.2 Dicroismo Circolare elettronico e vibrazionale

Il dicroismo circolare (CD), è la differenza di assorbimento da parte di una sostanza chirale della luce polarizzata circolarmente a sinistra e a destra.

Le molecole chirali, pure o in soluzione, sono otticamente attive cioè hanno la proprietà di ruotare il piano di polarizzazione della luce linearmente polarizzata. Quando un fascio di luce monocromatica linearmente polarizzata attraversa un campione di una sostanza chirale, il piano di polarizzazione della luce uscente dal campione forma un angolo con quello della radiazione incidente diverso da zero.

Tale angolo α , misurato in gradi, (positivo se la rotazione avviene in senso orario, a destra, negativo se in senso antiorario, a sinistra, rispetto ad un osservatore verso cui si propaga l'onda) viene detto rotazione ottica. Esso dipende dallo spessore attraversato e dalla concentrazione di sostanza otticamente attiva ivi contenuta. La dipendenza della rotazione ottica dalla frequenza della radiazione incidente è detta Dispersione Ottica Rotatoria (ORD).

C'è una stretta relazione tra gli spettri ORD e CD poiché la luce polarizzata linearmente è la somma delle due componenti, sinistrorsa e destrorsa, di uguale intensità polarizzate circolarmente. Tenendo conto di ciò si può dimostrare che i due spettri sono legati l'uno all'altro da relazioni matematiche

note come trasformazioni di Kramers-Kronig, che permettono di ottenere l'uno dalla conoscenza dell'altro e viceversa.[35]

La radiazione elettromagnetica è descritta come il propagarsi, lungo una data direzione, di un campo elettrico e/o uno magnetico perpendicolari tra loro e alla direzione di propagazione.

La radiazione emessa dalle sorgenti più comuni presenta il vettore campo elettrico oscillante lungo tutte le direzioni perpendicolari tra loro e perpendicolari entrambi alla direzione di propagazione. Quando la radiazione luminosa passa attraverso un filtro polaroid, per esempio, solo una delle infinite direzioni possibili del vettore campo elettrico è selezionata; tale luce è detta polarizzata linearmente poiché il vettore campo elettrico oscilla in una ben determinata direzione perpendicolare a quella di propagazione.

Una radiazione linearmente polarizzata può essere vista come composta dalla somma di due onde polarizzate circolarmente, a destra e a sinistra, di uguale frequenza ed ampiezza.(Figura 12)

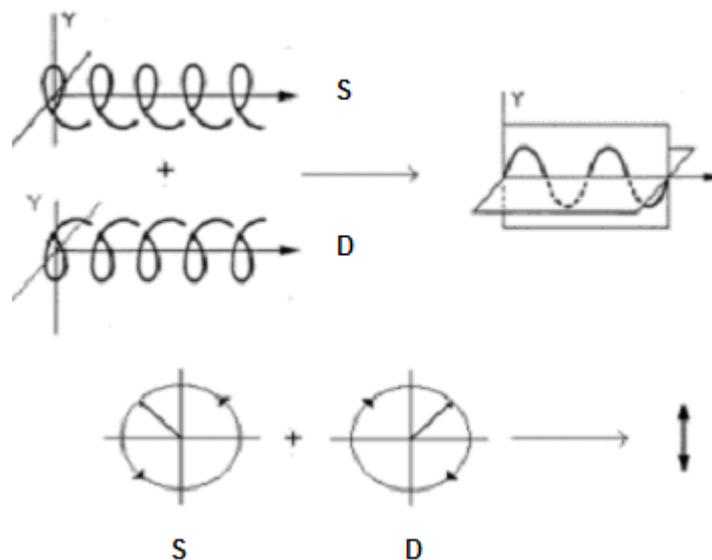


Fig.12. La luce polarizzata linearmente può essere descritta come la somma in fase di due componenti circolarmente polarizzate: la luce circolarmente polarizzata destra (LCPD) e la luce circolarmente polarizzata sinistra (LCPS).

Una sostanza risulta otticamente attiva se interagisce in modo diverso con luce polarizzata circolarmente a destra e a sinistra.

In particolare, la rotazione ottica deriva da velocità diverse, e quindi da indici di rifrazione diversi, per la propagazione di luce polarizzata circolarmente a sinistra e a destra (birifrangenza circolare). Se il campo elettrico è polarizzato lungo z all'entrata del campione, all'uscita la fase dell'onda destrógira è maggiore della fase di quella levógira, se la prima è più veloce della seconda. I vettori campo elettrico E_L ed E_R delle due onde descrivono, come mostrato in Figura 13a, due circonferenze

con lo stesso raggio, ma dato lo sfasamento il vettore somma darà una luce ancora linearmente polarizzata, ma con direzione diversa rispetto a quella che aveva in ingresso: l'angolo α tra le due direzioni di polarizzazione lineare è la rotazione ottica.

Se in corrispondenza di determinate frequenze (lunghezze d'onda) la sostanza otticamente attiva assorbe, non assorbirà allo stesso modo le due componenti circolari, quindi all'uscita dal campione le due componenti circolari E_L ed E_R (Figura 13b) avranno intensità diverse: il vettore somma anziché oscillare lungo una retta descriverà un'ellisse. L'asse maggiore b di quest'ellisse risulta ruotato di α rispetto alla direzione di polarizzazione iniziale, l'asse minore è tanto maggiore quanto maggiore è la differenza tra l'assorbimento levogiro e quello destrogiro (dicroismo circolare). Questo è il motivo per cui si parla in questo caso di radiazione polarizzata ellitticamente.

Il dato sperimentale fornito dagli spettrofotometri per dicroismo circolare è l'ellitticità (indicata con θ , di solito misurata in mdeg) è definita come arco della tangente del rapporto tra gli assi minore e maggiore dell'ellisse; è proporzionale alla differenza tra assorbanza della componente destra e sinistra mediante costanti memorizzate nel software dello spettropolarimetro.

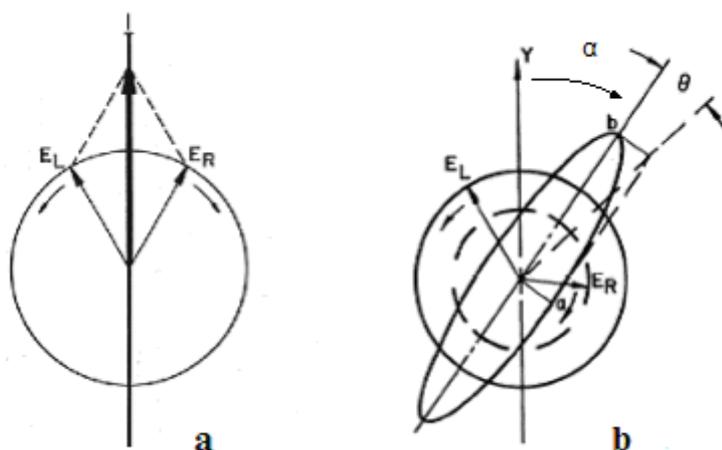


Fig.13.

a) Fascio di luce linearmente polarizzata in entrata nel campione costituito dalle componenti levogira (E_L) e destrogira (E_R) in uguale misura.

b) All'uscita dal campione otticamente attivo ed in presenza di assorbimento, le due componenti polarizzate circolarmente avranno, in questo caso, non solo una differenza di fase, ma anche diversa ampiezza. Nel ricombinarsi, danno origine a luce polarizzata ellitticamente, cioè il vettore campo elettrico risultante, nella sua proiezione su un piano perpendicolare alla direzione di propagazione, descrive un'ellisse.

Riportando l'ellitticità θ in funzione della lunghezza d'onda della radiazione si ottiene il tipico spettro di dicroismo circolare (CD), caratterizzato da bande positive e negative a seconda del

diverso assorbimento delle due componenti circolari; uno spettro CD è particolarmente informativo perché ha un aspetto caratteristico a seconda della molecola in esame. Se eseguito sulle macromolecole biologiche permette di ottenere informazioni sulla loro struttura secondaria e terziaria.

La radiazione proveniente dalla sorgente viene resa monocromatica da un monocromatore nella maggior parte dei casi a reticolo, viene polarizzata linearmente (polarizzatore) e passa poi attraverso un modulatore fotoelastico che genera alternativamente luce polarizzata circolarmente a sinistra e a destra con una frequenza di modulazione di 50 kHz (AC). La radiazione così modulata passa attraverso il campione ed è rivelata dal fotomoltiplicatore. Il segnale risultante, anch'esso modulato alla stessa frequenza e diviso dal software dello strumento per la trasmittanza del campione (segnale DC), fornisce la differenza di assorbimento delle due componenti polarizzate circolarmente, a quella lunghezza d'onda oppure l'ellitticità. Variando la lunghezza d'onda si ottiene lo spettro CD. Come dato contemporaneamente viene registrata la componente continua (DC) in maniera da registrare lo spettro di assorbimento o la trasmittanza. [25] Il dato di assorbimento è importante e va sempre controllato perché un assorbimento troppo alto può generare distorsioni sullo spettro CD.

Gli spettropolarimetri CD sono sempre monoraggio, quindi è necessario registrare con una misura indipendente lo spettro del bianco (solvente) e sottrarlo al dato CD e di assorbimento.

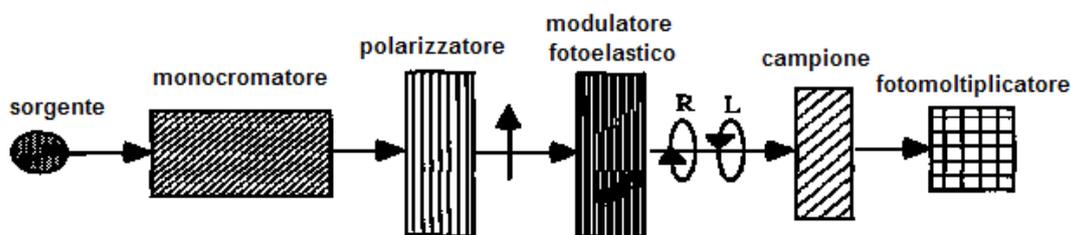


Fig.14.Struttura dello strumento utilizzato

Nella regione UV-VIS si usa come sorgente una lampada allo Xeno, più potente delle lampade usate nei comuni spettrofotometri (al deuterio) ma con il problema di numerose righe di emissione ad alte λ . Inoltre lo strumento va flussato con azoto perché i vapori che escono dalla porosità del vetro della lampada trasformano l'ossigeno in ozono il quale rovina l'ottica dello strumento; l'azoto ha anche la caratteristica di assorbire meno luce rispetto al vapore acqueo presente nell'aria.

Nella regione medio-IR si usano sorgenti di ceramica, la tecnica CD corrispondente (detta VCD) è sensibile all'orientazione reciproca dei gruppi di una molecola e fornisce informazioni strutturali tridimensionali.

Questa tecnica ha molte più limitazioni strumentali e di campionamento rispetto alla tecnica ECD, come avere rivelatori meno sensibili o il fatto che la maggior parte dei solventi utilizzati nel VCD presentano forti bande di assorbimento nel range spettrale di interesse.

Il fattore g (il rapporto tra $\Delta A/A$) è circa 10^{-3} per la tecnica ECD e circa 10^{-5} per la tecnica VCD.

Gli spettri VCD di enantiomeri possono essere simulati tramite calcoli ab initio, consentendo così l'identificazione delle configurazioni assolute di piccole molecole in soluzione (a volte anche allo stato solido). Un metodo di calcolo quantistico, usato per simulare spettri VCD, derivante dalla proprietà chirali di piccole molecole organiche, è quello basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT).

Gli spettri VCD (effettuati presso il Dipartimento di Scienze Biomediche e Biotecnologiche, Università di Brescia) nella regione del medio-IR sono stati ottenuti utilizzando celle munite di finestre di BaF_2 usando uno spettrometro FT-IR JASCO FVS4000, mostrato in Figura 15. Le caratteristiche di questo strumento sono la facilità nello scambiare i rivelatori (MCT e InSb) tramite scatole ottiche, un importante strumento per poter passare dal range $2000-900\text{ cm}^{-1}$ (rivelatore MCT) al range $2000-4000\text{ cm}^{-1}$ (rivelatore InSb); una serie di filtri per migliorare la precisione e la sensibilità spettrale.



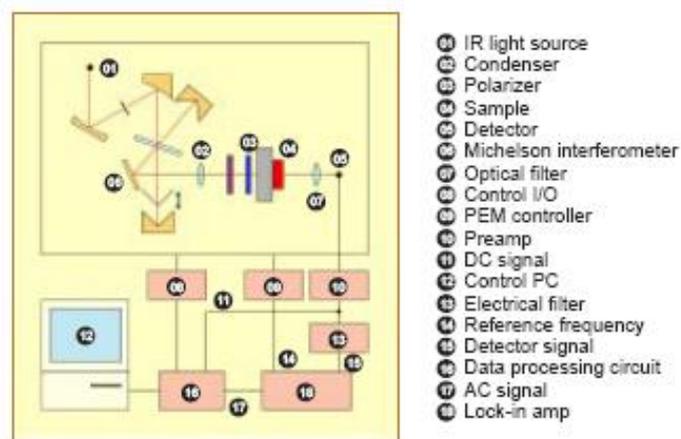


Fig.15. Foto e schema dello spettrometro FT-IR JASCO FVS4000.

Gli spettri ECD (effettuati presso il Dipartimento di Scienze Biomediche e Biotecnologiche, Università di Brescia) sono stati ottenuti utilizzando una cuvetta di quarzo suprasil, usando uno spettrometro JASCO 815SE, mostrato in Figura 16, che copre il range spettrale 800-180 nm.



Fig.16. Foto dello spettrometro JASCO 815SE.

4. Risultati e Discussioni

4.1 Studio IR,NIR e VCD su soluzioni di (S) e (R)-metil lattato in presenza di un tensioattivo.

Per poter comprendere ed approfondire le interazioni tra il lattato e il tensioattivo scelto (AOT) sono stati registrati spettri FT-IR e VCD di (S) e (R)-metil lattato (SML e RML) puri e in soluzione a concentrazione diverse di CCl₄ e DMSO, utili per analizzare gli spettri FT-IR e VCD di micelle inverse di (S) e (R)-metil lattato in presenza di AOT/ CCl₄.

E' stata osservata una certa tendenza del metil lattato ad interagire con l'AOT ma non altrettanto definita come osservato per sistemi analoghi di dimetil tartrato.

La scelta di investigare nella regione NIR e di utilizzare la tecnica del VCD nasce dal fatto di voler monitorare la prima banda di overtone dell'OH stretching del metil lattato, specialmente nelle regioni spettroscopiche dove il gruppo OH non è coinvolto in legami ad idrogeno con altre molecole.

Per interpretare e riprodurre i dati di assorbimento NIR e NIR VCD per le soluzioni diluite e per avere una migliore comprensione sul comportamento di sistemi aggregati di metil lattato sono stati effettuati anche calcoli DFT.

L'(S) e (R)-metil lattato (riportati anche come (L) e (D)-metil lattato in altre nomenclature in relazione alla gliceraldeide) sono stati studiati tramite misure VCD [37-41] e anche recentemente Losada et al. [42] hanno analizzato, tramite calcoli DFT,le interazioni tra il metil lattato e poche molecole di acqua, spiegando così i cambiamenti spettrali notati in misure VCD tra soluzioni di metil lattato e acqua e soluzioni dove il solvente è CCl₄.

Su questi sistemi sono state impiegate anche altre tecniche legate ai fenomeni di riconoscimento chirale.[43]

Era stato effettuato uno studio simile svolto tramite tecniche FT-IR,mid-IR VCD e NMR,sul dimetil tartrato in soluzioni di due tensioattivi come l'AOT e la Lecitina di sodio in solventi apolari.[44,45]

Lo scopo di questa indagine è quello di svelare la natura e la composizione degli aggregati presenti nelle soluzioni lattato/AOT/CCl₄.

Le strutture molecolari dei due enantiomeri del metil lattato sono riportate nella seguente Figura 17.

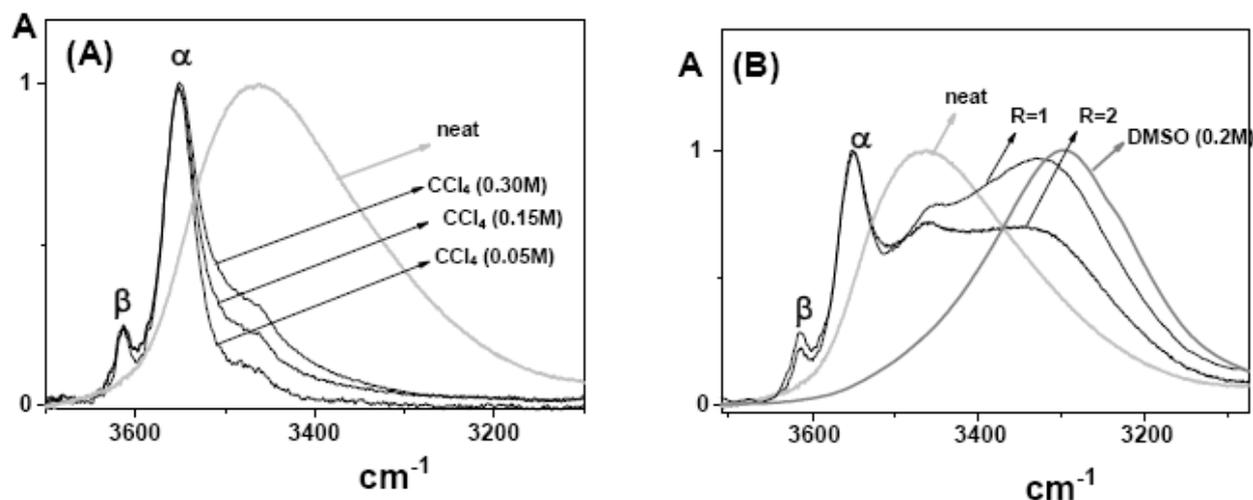


Fig.18. Pannello A: Spettri normalizzati relativi alla banda di stretching OH di SML puro; SML/ CCl_4 a tre concentrazioni. Pannello B: Spettri normalizzati di SML puro, SML/DMSO- d_6 0,2M ; SML/AOT/ CCl_4 a R=1 e R=2.

La forma della banda centrata a circa 3470 cm^{-1} che si trova nello stato liquido puro e nelle soluzioni a tre componenti, assegnata allo stretching del gruppo OH è determinata dalla formazione di dimeri, trimeri intermolecolari di SML.

A 3470 cm^{-1} anche in soluzione di CCl_4 si osserva una spalla delle altre bande.

La banda centrata a circa 3305 cm^{-1} relativa alla soluzione SML/DMSO somiglia alla componente centrata a bassi numeri d'onda delle bande relative alle soluzioni di SML/AOT/ CCl_4 e viene assegnata allo stretching del gruppo OH perturbato dalla formazione di associazioni intermolecolari S-ML/ SO_3^- (o dal solo legame S=O nella soluzione in DMSO- d_6). Ciò significa che l'AOT compete, tramite la sua testa polare, alla formazione di legami tra le varie molecole di SML.

Successivamente si può notare che per le soluzioni di SML/ CCl_4 , così come per le soluzioni miste con il tensioattivo l'esistenza di una forte banda di assorbimento centrata a circa 3550 cm^{-1} (chiamata α in Figura 18) associata allo stretching del gruppo OH della molecola isolata che forma legami ad idrogeno intramolecolari $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$. [47]

Un'altra banda meno intensa è centrata a circa 3600 cm^{-1} (chiamata β in Figura 18) che sarà attribuita allo stretching del gruppo OH della singola molecola di metil lattato con il gruppo OH coinvolto nella formazione di legami ad idrogeno intramolecolari $\text{OH}\cdots\text{OCH}_3$. [47]

In conclusione si può affermare che in presenza di micelle inverse di AOT, molecole di SML singole o associate, disperse nel solvente CCl_4 coesistono con quelle confinate negli aggregati micellari.

Gli altri tipi di esperimenti spettroscopici sono stati eseguiti per fornire ulteriori dettagli su queste due tipologie di associazioni molecolari.

Inoltre, poiché i contributi spettrali dovuti alle interazioni tra l'SML e il gruppo SO_3^- della testa polare del tensioattivo sono osservati a più bassi numeri d'onda rispetto a quelli dovuti alle interazione tra le molecole di SML allo stato liquido puro, si può affermare che i legami ad idrogeno SML/AOT sono più forti di quelli SML/SML.

Le frequenze delle bande osservate sono riportate in tabella 1 insieme ai dati della banda di primo overtone dell'OH.

$\nu_{\text{obs}} (\text{cm}^{-1}) \Delta\nu = 1$	$\lambda_{\text{obs}} (\text{nm}) \Delta\nu = 2$	$\nu_{\text{obs}} (\text{cm}^{-1}) \Delta\nu = 2$	$\nu_{\text{pred}} (\text{cm}^{-1}) \Delta\nu = 1$
ν_γ	1381 br.	7236	7170 (1394 nm) $\nu_\alpha + \nu_\beta$
$\nu_\beta = 3617$	1415	7067	7058 (1417 nm) $2\nu_\alpha$
$\nu_\alpha = 3553$	1442	6935	6930 (1443 nm) $2\nu_\beta$
$\nu = 3473$			6770 (1477 nm) 2ν
CCl_4 (0.9 M)	1379 br. 1418 1444	7252 7052 6925	
Neat	1374 br. 1445	7278 6020	
with AOT			
ν_γ	1377 br.	7262	7162 (1396 nm) $\nu_\alpha + \nu_\beta$
$\nu_\beta = 3618$	1416	7062	7059 (1417 nm) $2\nu_\beta$
$\nu_\alpha = 3544$	1443	6930	6911 (1447 nm) $2\nu_\alpha$

Tab.1. valori delle lunghezze d'onda (nm) e frequenza (cm^{-1}) relative alla banda overtone di stretching del gruppo OH per le soluzioni 0,1M e 0,9M e in presenza di tensioattivo: un confronto è previsto con le frequenze previste dagli spettri IR riportati in Figura 16 e $\chi = 88.6 \text{ cm}^{-1}$.

Le interazioni del gruppo C=O del SML possono essere investigate esaminando la banda relativa al C=O stretching centrata a circa 1740 cm^{-1} mostrata in Figura 19.

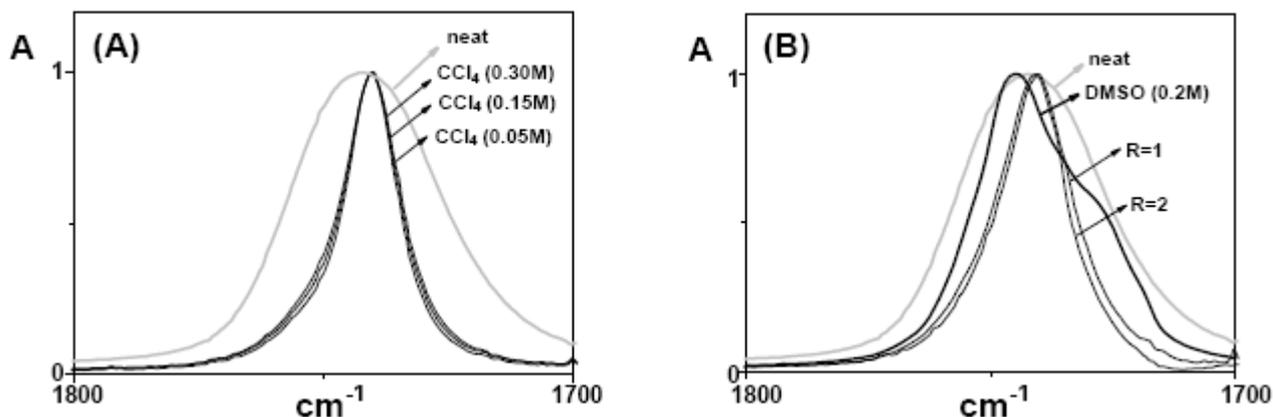


Fig.19. Pannello A: Spettri normalizzati relativi alla banda di stretching C=O di SML puro; SML/ CCl_4 a tre concentrazioni. Pannello B: Spettri normalizzati di SML puro, SML/DMSO- d_6 0,2M ; SML/AOT/ CCl_4 a R=1 e R=2.

Si può notare un allargamento della banda quando si passa dall' SML liquido puro alla soluzione in CCl_4 , un blue shift a 1745 cm^{-1} (con una FWHH di 36 cm^{-1}) e un ulteriore blue shift per la soluzione in DMSO di 6 cm^{-1} con un evidente spalla crescente a 1729 cm^{-1} (come osservato in precedenza per il tartrato) [45]

Qualche allargamento di banda (circa 15 cm^{-1} FWHH) si nota anche in presenza di AOT.

L'analisi delle bande relative allo stretching del gruppo C=O e del gruppo OH suggerisce che le molecole di SML sono in parte legate tramite legami ad idrogeno inter molecolari con altre molecole di SML ed in parte legate alla testa polare del tensioattivo.

Infine la banda relativa allo stretching simmetrico del gruppo SO_3^- dell'AOT (mostrata in Figura 20) presenta uno spostamento verso frequenze più basse all'aumentare della concentrazione di SML insieme ad un aumento di intensità.

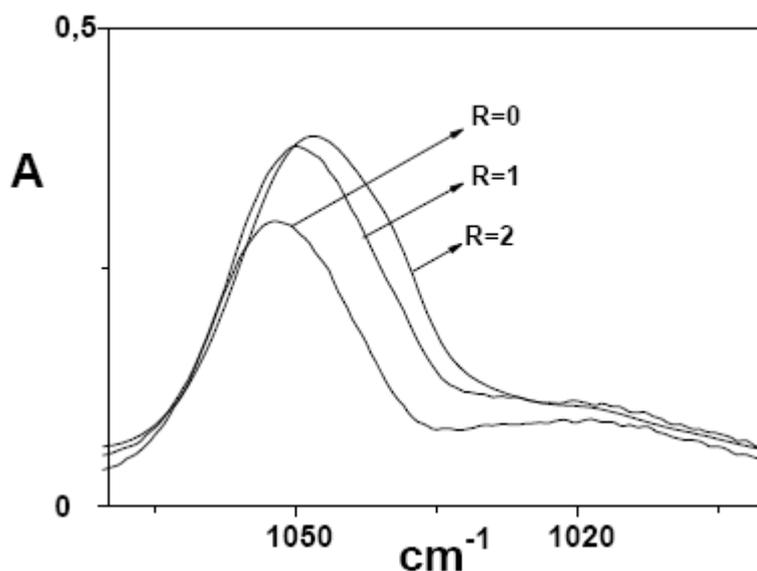


Fig.20. Spettri relativi alla banda di stretching del gruppo SO_3^- dell'AOT in soluzioni di AOT/ CCl_4 e SML/ AOT/ CCl_4 R=1 e R=2.

Il comportamento di questa banda, simile a quello visto per quantità di acqua confinate all'interno di questo tensioattivo [48] indica che all'aumentare della concentrazione di SML un numero crescente di gruppi SO_3^- è coinvolto nelle interazioni tra l'SML e l'AOT.

Spettri VCD nella regione del medio-IR

In Figura 21 è riportato il confronto tra gli spettri IR e VCD relativi alle soluzioni di RML e SML in CCl_4 (pannello a) nella regione spettrale $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$; relativi alle soluzioni lattato/AOT/ CCl_4 R=1 e R=2 nello stesso range (pannelli b e c). Lo spettro relativo alla soluzione AOT/ CCl_4 è stato sottratto.

Per maggior capacità di confronto sono mostrati anche gli spettri relativi alle soluzioni di RML e SML in DMSO-d_6 (pannello d).

In tutti i casi gli spettri VCD delle specie *R* e *S* sono immagini speculari, entro il margine di errore sperimentale, mentre gli spettri IR sono uguali.

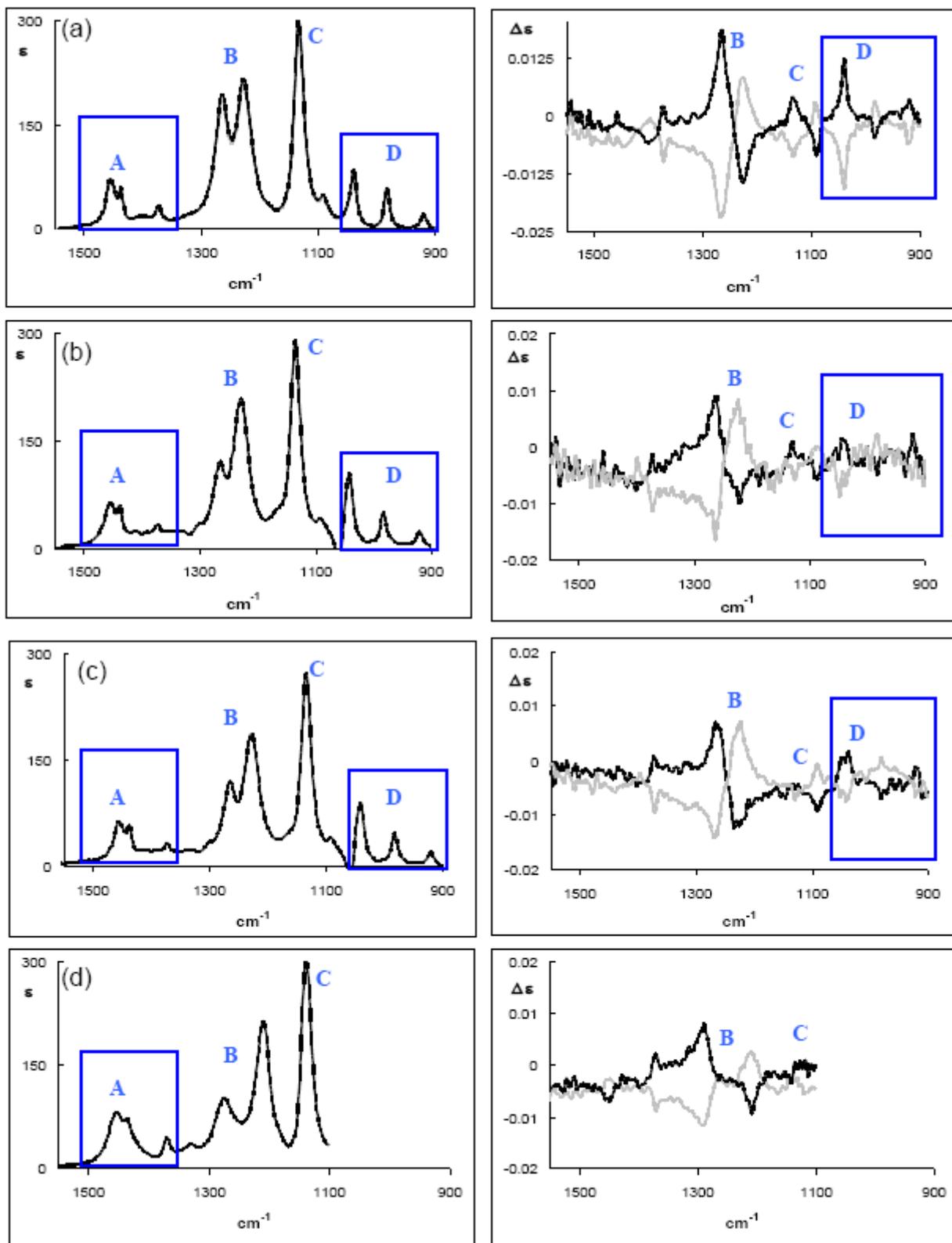


Fig.21. Spettri IR (pannelli di sinistra) di SML e spettri VCD (pannello di destra) di RML (traccia nera) e SML (traccia grigia) in: (a) soluzione di CCl_4 0,2M ; (b) soluzione micellare a $R = 1$; (c) soluzione micellare a $R = 2$; (d) soluzione di DMSO 0,2 M.

Si possono osservare dei cambiamenti nel comportamento degli spettri IR e VCD relativi al RML e SML in presenza di AOT rispetto alle soluzioni in CCl_4 , ma questi non sono così drastici come per le soluzioni di dimetil tartrato nelle stesse condizioni. [44,45]

Mentre si notano cambiamenti più marcati nelle soluzioni in DMSO-d_6 (in ogni caso gli spettri VCD di RML e SML sono immagini speculari accettabili).

Prima di tutto notiamo che gli spettri mostrati in Figura 21 sono tutti simili, fatta eccezione per la regione etichettata B, dove le due bande centrate a circa 1267 e 1230 cm^{-1} hanno un'intensità quasi uguale a quelle relative alle soluzioni in CCl_4 , mentre hanno intensità molto diverse negli altri tre casi: nelle soluzioni in DMSO-d_6 le due bande sono ancora più separate, la componente a circa 1230 cm^{-1} si sposta a circa 1213 cm^{-1} , mentre quella a circa 1267 cm^{-1} si sposta a circa 1278 cm^{-1} .

Le regioni etichettate A, C e D non mostrano significativi cambiamenti per quanto riguarda gli spettri IR, ad eccezione della banda centrata a circa 1042 cm^{-1} nella regione D che cambia d'intensità a causa della perturbazione dovuta allo stretching del gruppo SO_3^- dell'AOT; nelle soluzioni in DMSO-d_6 la zona relativa allo stretching del gruppo S=O non è visibile poiché in quella zona l'assorbanza è troppo elevata.

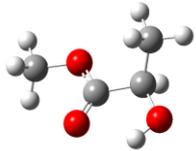
Gli spettri VCD mostrano cambiamenti paralleli, in altre parole nella regione B l'intensità della banda tra 1267 e 1230 cm^{-1} cambia ma in modo opposto rispetto agli spettri IR. Le due bande VCD relative alla soluzione in DMSO-d_6 sono ancora più separate in frequenze e cambiano in misura maggiore quando è presente l'AOT. Infine, l'intensità della banda VCD in corrispondenza alla banda IR centrata a circa 1042 cm^{-1} diminuisce: questo è dovuto ai cambiamenti introdotti dal gruppo SO_3^- del tensioattivo, monitorato prima tramite gli spettri IR.

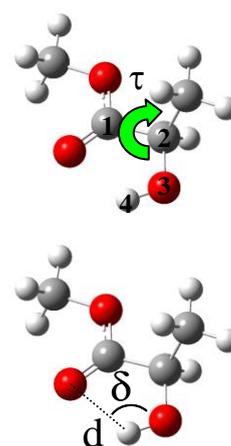
Si può concludere dicendo che esiste una forte interazione tra l'SML (o RML) e i gruppi S=O del DMSO e un'interazione molto più debole tra l'SML l'AOT questo perché ci sono alcune molecole di lattato che interagiscono con il tensioattivo e altre invece no.

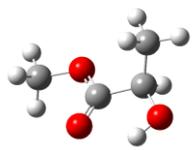
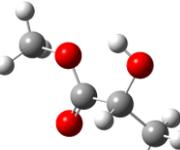
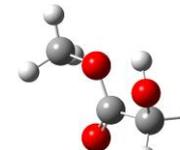
Al fine di chiarire l'origine nei cambiamenti osservati negli spettri mid-IR abbiamo eseguito dei calcoli ab-initio.

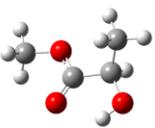
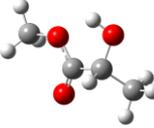
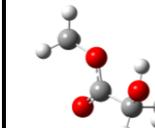
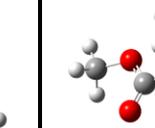
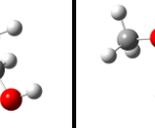
In passato sono stati effettuati calcoli HF e DFT per sistemi ML nel vuoto [37-42] e per complessi $\text{ML} + \text{H}_2\text{O}$. [42]

Abbiamo ripetuto i calcoli per la molecola isolata e abbiamo ottenuto, in accordo con la letteratura [37-42] che il conformero maggiormente popolato (circa il 90% della popolazione) mostra un legame ad idrogeno interno tra i gruppi OH e C=O . Esistono due altri conformeri con il legame tra il gruppo OH e l'atomo di ossigeno del gruppo OCH_3 (vedi tabella 2), leggermente inclinato su ciascuno dei due lati del piano O-C-C .

Molecola Isolata	 1	 2	 3
χ (cm ⁻¹)	89.0	86.2	85.6
ω_{Gaussian} (cm ⁻¹)	3738.2	3821.6	3814.5
ω_0 (cm ⁻¹)	3742.7	3827.4	3822.6
APT(H)	0.2747	0.2092	0.1931
dAPT(H)/dz _{HO}	0.0907	-0.1872	-0.1801
Popolazioni (% basat e sul ΔE)	92.4	4.2	3.4
Popolazioni (% basat e sul ΔG)	91.6	4.7	3.7
τ_{OC1C2O3} (°)	4.75	-22.92	29.91
$\tau_{\text{CO}\cdots\text{HO}}$ (°)	1.24	16.42	-16.33
τ_{C1C2O3H4} (°)	-2.93	36.93	-44.56
$\delta_{\text{O}\cdots\text{H-O}}$ (°)	117.71	109.14	106.17
d _{H\cdotsO} (Å)	2.085	2.154	2.227



IEF-PCM-CCl ₄	 1	 2	 3
Popolazioni (% basate sul ΔE)	89	6	5
Popolazioni (% basat e sul ΔG)	88	7	5
τ_{OC1C2O3} (°)	4.70	-21.04	-30.1
$\tau_{\text{CO}\cdots\text{HO}}$ (°)	0.89	19.45	-19.25
τ_{C1C2O3H4} (°)	-3.18	37.96	-48.12
$\delta_{\text{O}\cdots\text{H-O}}$ (°)	117.96	108.06	103.91
d _{H\cdotsO} (Å)	2.08	2.16	2.26

IEF-PCM-DMSO					
	1	2	3	4	5
Popolazioni (% basate sul ΔE)	78	9	9	3	1
Popolazione (% basate sul ΔG)	77	11	8	3	1
$\tau_{OC_1C_2O_3}$ ($^\circ$)	4.64	-16.76	29.31	16.86	20.36
$\tau_{CO\cdots HO}$ ($^\circ$)	0.91	28.31	-25.96		
$\tau_{C_1C_2O_3H_4}$ ($^\circ$)	-3.12	43.03	-55.76	178.84	179.10
$\delta_{O\cdots H-O}$ ($^\circ$)	118.30	103.58	98.43		
$d_{H\cdots O}$ (\AA)	2.07	2.22	2.35		

Tab.2. caratteristiche elettriche e geometriche del SML calcolate tramite Gaussian09 con il metodo DFT. [46] Calcoli per la molecola isolata (sopra), per la molecola in CCl_4 (al centro) e in DMSO (in basso).

Abbiamo verificato tramite l'approccio PCM-IEF che sia in CCl_4 che in DMSO si ottengono gli stessi conformeri ma con fattori di popolazione abbastanza diversi. I calcoli per il caso del DMSO indicano la presenza di due nuovi conformeri (4 e 5) senza legame ad idrogeno intramolecolare, ma il loro contributo alla popolazione totale rimane molto basso (4%).

Gli spettri IR e VCD sperimentali e calcolati per le soluzioni di lattato in CCl_4 e in DMSO- d_6 sono mostrati in Figura 22.

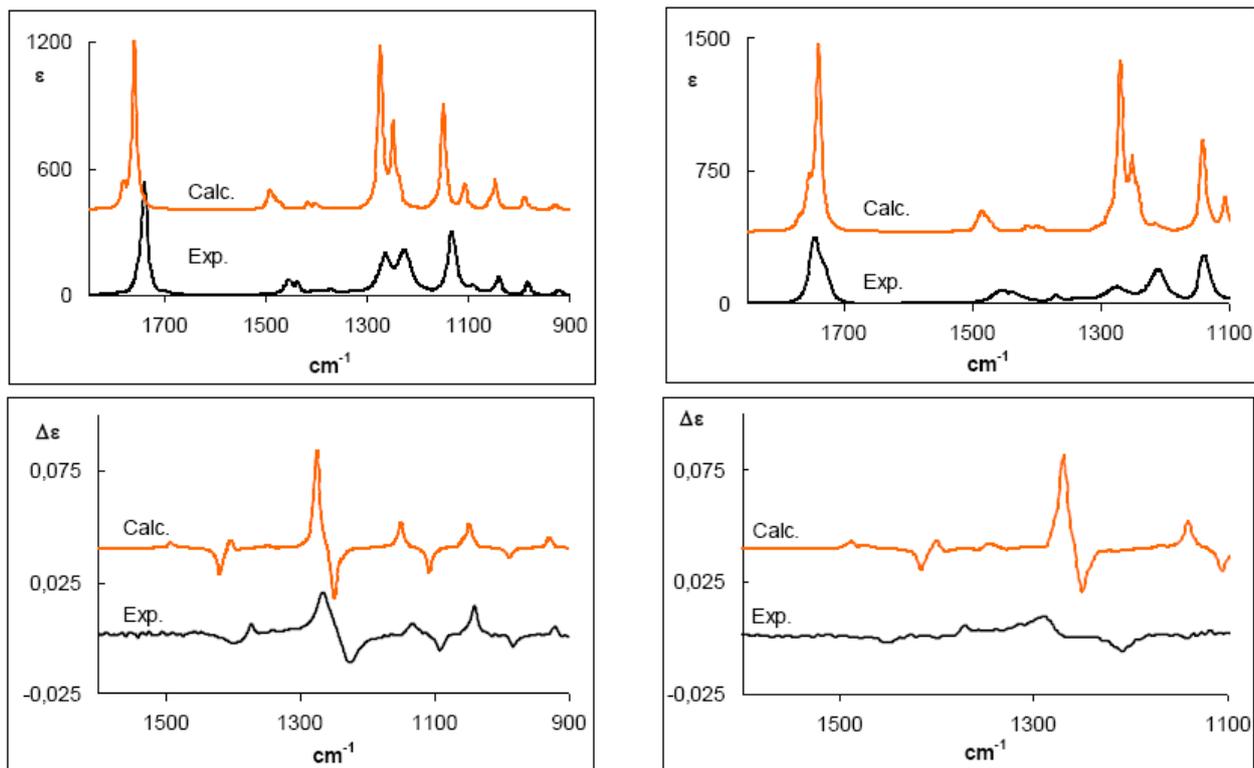


Fig.22. Spettri IR (pannelli superiori) sperimentale e calcolati e spettri VCD (pannelli inferiori) sperimentali e calcolati di RML in CCl_4 (pannello a sinistra) e in DMSO (pannello a destra). Per gli spettri calcolati (tramite metodo DFT) è stata presentata solo la somma ponderata.

Gli spettri IR e VCD calcolati per la soluzione di lattato in CCl_4 sono in buon accordo con il dato sperimentale tranne che per i segnali IR centrati a circa 1249 e 1274 cm^{-1} che, negli spettri calcolati, sono troppo intensi.

Per quanto riguarda la soluzione di lattato in DMSO-d_6 , gli spettri IR e VCD calcolati non riescono a riprodurre gli spettri sperimentali nella zona tra $1100\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$.

Sappiamo però che il DMSO non può essere modellizzato con l'approssimazione di campo medio ma le molecole di DMSO devono essere piazzate vicino a quelle di SML, come indicato da Polavarapu per questo tipo di sistemi.[39,49]

Infine, è interessante notare la NORMAL MODE ANALYSIS dei risultati dei calcoli DFT che permette di capire che le regioni B e D (in cui si verificano cambiamenti negli spettri IR e VCD) coinvolgono sempre il bending del gruppo OH.

Spetti di assorbimento NIR e NIR-VCD

In Figura 23 (pannello di sinistra) vengono riportati gli spettri sovrapposti NIR e NIR-VCD di SML e RML liquidi puri e in soluzione 0,1M e 0,9M in CCl_4 e in soluzione micellare ML/AOT/ CCl_4 a $R=2$, (pannello di destra) nella regione spettrale (1300-1600 nm) corrispondente alla regione di overtone del primo stretching del gruppo OH.

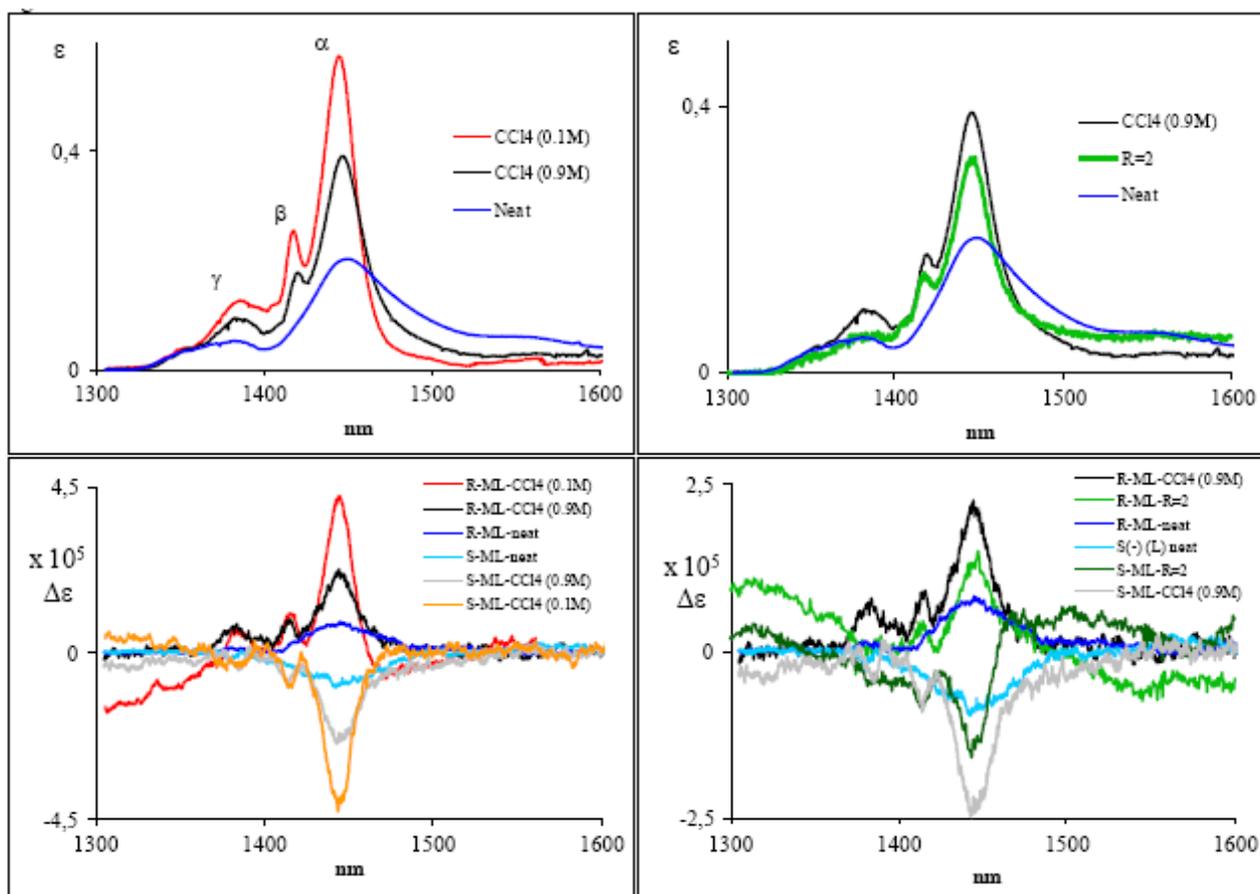


Fig.23. Spettri di assorbimento sperimentali NIR(in alto) e sovrapposti NIR-VCD(in basso) di SML e RML liquidi puri e in soluzione 0,1M e 0,9 M in CCl_4 e in soluzione micellare [ML]/[AOT]/ CCl_4 a $R=2$ nella regione 1300-1600 nm.

Questa regione contiene la banda di primo overtone dello stretching del gruppo OH della molecola monometrica e si possono assegnare i due picchi principali centrati a circa 1410 e 1440 nm ai tre OH-stretching relativi ai conformeri più popolati.

Più precisamente si assegna il picco più intenso (che noi chiamiamo α) centrato a circa 1440 nm, sia per lo spettro NIR che per lo spettro NIR-VCD, allo stretching del gruppo OH legato tramite legami intra molecolari al C=O (vedere tabella 2).

L'altro picco molto meno intenso (che noi chiamiamo β) centrato a circa 1410 nm è assegnato allo stretching del gruppo OH per il legame del gruppo OH negli altri due stati conformazionali (vedere tabella 2).

La banda centrata a circa 1377 nm (che noi chiamiamo γ) che compare in tutte le soluzioni comprese nelle soluzioni micellari può essere dovuta ad uno stato di combinazione.

Infatti, come riportato nella tabella 1, i due picchi precedenti α e β correlano con le bande α e β della Figura 18 attribuite alla molecola isolata e si presentano a frequenze circa doppie di quelle corrispondenti nello spettro IR; in effetti bisogna anche considerare il valore di anarmonicità $\chi = 88,6 \text{ cm}^{-1}$ (calcolato recentemente per il borneolo). [50,51]

Anche per il ML allo stato liquido puro c'è qualche contributo della molecola isolata negli spettri NIR-VCD, qui e negli altri casi il segno della banda VCD non cambia.

E' interessante discutere meglio i dati riportati in tabella 1.

Come detto, nelle Figure 18a e 18b osserviamo, per la molecola monometrica, lo stesso pattern sia per la banda relativa allo stretching fondamentale del gruppo OH che per quella di overtone, quindi si può fare la stessa assegnazione fatta nella regione fondamentale ricostruendo la legge di Birge-Sponer [52] che lega il centro della banda di overtone dello stretching del gruppo OH come funzione del centro della banda di stretching fondamentale del gruppo OH; cioè se chiamiamo ν_1 la frequenza della banda fondamentale e ν_2 la frequenza della prima banda di overtone corrispondente, abbiamo [53]

$$\nu_1 = \omega_0 - 2\chi$$

$$\nu_2 = 2\omega_0 - 6\chi \quad \text{per i conformeri } \alpha \text{ e } \beta$$

Concludiamo pertanto: $\nu_2 = 2\nu_1 - 2\chi$.

Infatti, assumendo $\chi = 88,6 \text{ cm}^{-1}$ si ottiene, tramite il valore osservato di ν_1 , il valore di ν_2 , riportato in tabella, che si confronta bene con il suo valore sperimentale.

Inoltre, aggiungendo i valori di ν_1 e ν_2 all'equazione $\nu_{1\alpha} + \nu_{1\beta} = \omega_{0\alpha} - 2\chi + \omega_{0\beta} - 2\chi$, si ottiene un valore di frequenza non troppo lontana da quella della banda centrata a circa 1382 nm (1394 nm) rendendo così l'assegnazione dello stato di combinazione più plausibile.

Al fine di rendere quest'analisi non solo empirica, abbiamo deciso di effettuare calcoli per ricavare i parametri anarmonici meccanici ed elettrici, come presentati per l'OH stretching del borneolo [51] in tre stati conformazionali che ci permette di arrivare ad una previsione degli spettri IR, NIR e VCD.

In tabella 2 sono riportati, per tutti e tre i conformeri, il parametro anarmonico meccanico χ , la frequenza armonica ω_0 (ricavati dai nostri calcoli Gaussian09) [50,51] e i due parametri elettrici (armonico ed anarmonico) chiamati $(\partial\mu/\partial q)$ ($\text{APT}_z(\text{H})$) e $(\partial^2\mu/\partial q^2)$ ($\partial\text{APT}_z(\text{H})/\partial q$) ($q = z_{\text{OH}}$).

E' interessante notare che per quanto riguarda il primo conformero, che presenta un legame ad idrogeno interno $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (vedere tabella 2) ω_0 ha il valore più piccolo e la derivata seconda di μ è positiva (quest'ultimo parametro calcolato è negativo per tutti i conformeri ed è negativo per tutti i conformeri del borneolo dove non è presente legame ad idrogeno). [51]

Dal comportamento dei componenti APT e AAT in funzione della lunghezza del legame OH (z lungo OH, y nel piano COH, x perpendicolare allo stesso piano COH) si ottiene:

- 1) Il momento di dipolo elettrico del gruppo OH lungo la componente z per il conformero che presenta legame ad idrogeno $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ è diverso dal legame OH funzione del momento di dipolo elettrico degli altri due conformeri. (vedere tabella 2). Le funzioni per gli ultimi due conformeri sono più simili a quelle del borneolo.
- 2) Il comportamento del componente x del AAT è interessante: si nota che per il primo conformero il suo valore è più alto in valore assoluto, ciò implica una vasta circolazione di carica nel piano (y,z) che si trova vicino al piano definito dal set di atomi $\text{COH}\cdots\text{O}=\text{C}$.

L'uso di questi parametri ci consente di produrre gli spettri calcolati e mostrati in Figura 24 dove si assegnano bande Lorenziane per le transizioni vibrazionali fondamentali ($\Delta v = 1$) e di overtone ($\Delta v = 2$) per i tre conformeri, portando forze rotazionali calcolate uguali alle aree delle bande, queste ultime centrate alle frequenze calcolate e con larghezze di banda determinate empiricamente: 20 cm^{-1} per $\Delta v = 1$ e 40 cm^{-1} per $\Delta v = 2$.

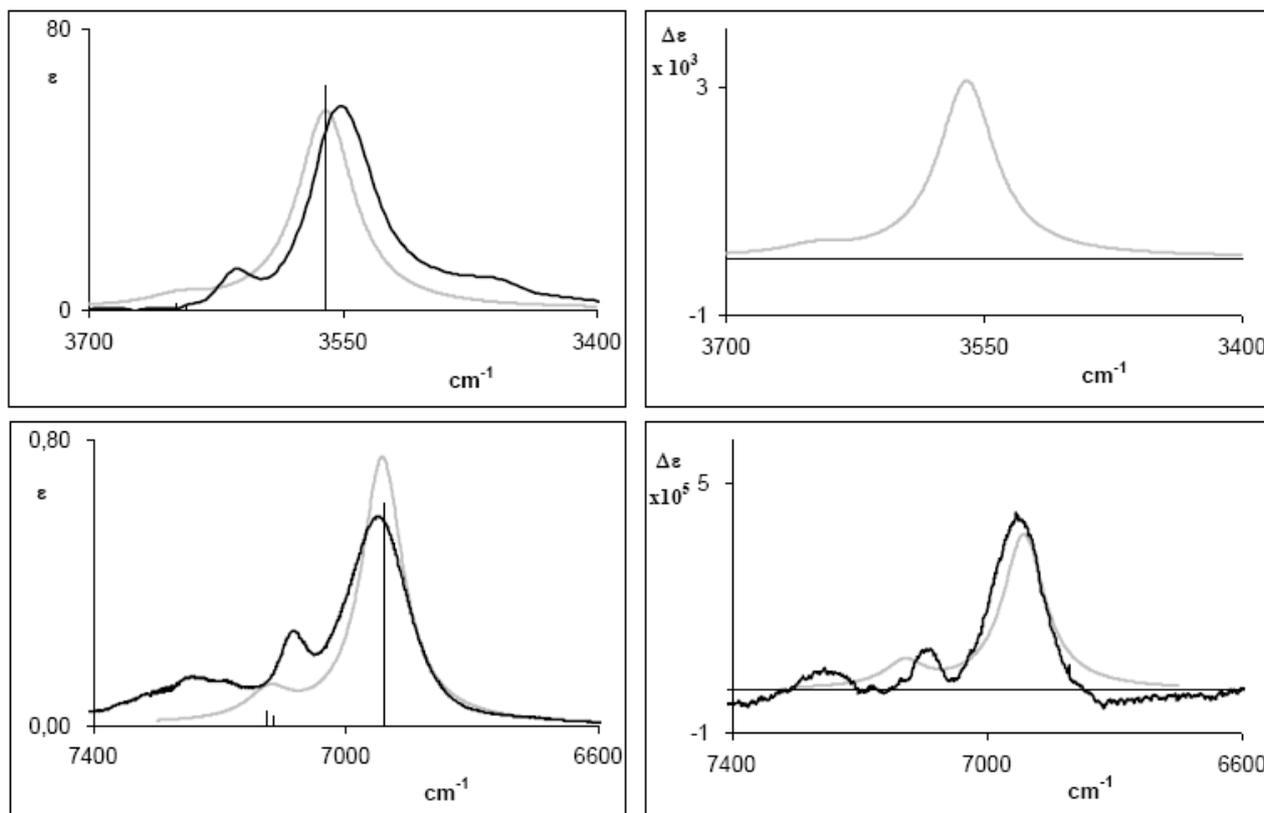


Fig.24. Spettri di assorbimento sovrapposti IR e NIR (pannello di sinistra) e IR-VCD e NIR-VCD (pannello di destra) sperimentali (traccia nera) e calcolati (traccia grigia) di RML nelle sue tre conformazioni: $\Delta\nu = 1$ (in alto), $\Delta\nu = 2$ (in basso).

Larghezza di banda: 20cm^{-1} HWHM per $\Delta\nu = 1$ e 40cm^{-1} per $\Delta\nu = 2$. Le barre verticali sono proporzionali al dipolo e alla forza rotazionale calcolati nella migliore approssimazione anarmonica e sono ponderate rispetto alle popolazioni. I dati sperimentali sono riferiti alle soluzioni 0,1M in CCl_4 .

In questa Figura riportiamo la media ponderata (usando i pesi statistici nel vuoto della tabella 2) per i tre conformeri e vengono confrontati con gli spettri sperimentali IR e VCD corrispondenti.

Come si può vedere si ottengono risultati soddisfacenti per il calcolo degli spettri IR $\Delta\nu = 1$ e NIR $\Delta\nu = 2$ sia di assorbimento che VCD.

Da questi risultati possiamo assegnare definitivamente i due picchi IR, NIR e VCD che abbiamo chiamato α e β ai modi normali dello stretching del gruppo OH dei tre conformeri per la molecola isolata, uno con un forte legame ad idrogeno interno.

Dopo aver completamente caratterizzato il comportamento dello stretching del gruppo OH per la molecola isolata, concludiamo affermando che questo comportamento diminuisce progressivamente

passando dal monomero alle soluzioni in CCl_4 e in presenza di tensioattivo, ma non è completamente perso.

Osserviamo che, per quanto riguarda gli spettri NIR e NIR-VCD, i dati relativi ai sistemi ternari ML/AOT/ CCl_4 sono più simili ai dati relativi alle soluzioni di ML in CCl_4 0,9M, tranne per la banda centrata a circa 1380 nm che è somiglia di più alla banda osservata per il campione liquido puro.

Sulla base di questi risultati traiamo delle conclusioni simili a quelle ottenuti nei punti a) e b), ovvero che alcune molecole di ML interagiscono con molecole di AOT, altre invece interagiscono con altre molecole di ML mentre alcune rimangono isolate; e che quindi le molecole isolate sono presenti sia nelle soluzioni di CCl_4 che nei sistemi ternari.

Conclusioni

In questa parte di lavoro abbiamo caratterizzato le molecole di SML e RML in soluzione di CCl_4 e ne abbiamo studiato le interazioni con micelle inverse di AOT disperse nello stesso solvente utilizzando tre tecniche spettroscopiche: la spettroscopia FT-IR, VCD nella regione del mid-IR e NIR.

Per il campione in soluzione abbiamo potuto effettuare dei calcoli che hanno messo in evidenza l'esistenza di diversi conformeri del metil lattato che continuano ad esistere anche in presenza di tensioattivo.

Infine tutte le tecniche qui utilizzate consentono di affermare che le molecole di ML interagiscono con il tensioattivo in un numero limitato, le molecole rimanenti rimangono isolate o, in misura maggiore, interagiscono con altre molecole di metil lattato.

4.2 Caratterizzazione Spettroscopica di nanocompositi formati da ROT-300 confinata in tensioattivi funzionalizzati

Sono stati preparati nuovi materiali fotoluminescenti confinando la ROT-300 all'interno dei tensioattivi: bis(2-etilesil) solfosuccinato funzionalizzato con ioni metallici ($M(AOT)_n$; $M = Na^+$, Co^{2+} , Er^{3+} , Yb^{3+}), bis (2-etilesil) ammina (BEEA), acido bis(2-etilesil)ortofosforico (HDEHP) e in una miscela BEEA/HDEHP 1:1. Questi sistemi sono stati studiati tramite spettroscopia di assorbimento UV-Visibile, fluorescenza e tempi di decadimento della fluorescenza.

Si è dapprima effettuato uno studio volto a scegliere le matrici da utilizzare per esaltare le proprietà della molecola fluorescente da confinare. I mezzi disperdenti investigati sono stati: il bis(2-etilesil) solfosuccinato di sodio, l'acido bis(2-etilesil)ortofosforico (HDEHP), la N-metilformammide (NMF), la bis(2-etilesil)ammina (BEEA) e la miscela 1:1 di HDEHP/BEEA. [53]

I risultati sperimentali mostrano che le bande di assorbimento e di fluorescenza, tipiche della ROT-300, subiscono spostamenti quando la molecola è confinata rispetto a quando essa è dispersa nel solvente organico. L'analisi dei dati porta ad attribuire questo effetto principalmente al congelamento del movimento diffusivo della molecola di colorante quando viene intrappolata nei cristalli liquidi, mentre effetti secondari possono essere causati dalla interazione con i gruppi polari del tensioattivo. Questi nuovi materiali luminescenti nanostrutturati possono essere sfruttati come laser o concentratori solari, in particolare si nota l'istaurarsi di emissione spontanea amplificata (ASE), al di sopra di una soglia di eccitazione di 725 mJ/cm^2 del sistema ROT-300/HDEHP aumentando l'energia di eccitazione sotto pompaggio ottico a 532 nm.

I tensioattivi utilizzati sono stati scelti per elaborare il possibile ruolo svolto dai loro gruppi di testa sulle proprietà elettroniche del soluto confinato all'interno della micella. Inoltre la sostituzione del contro ione sodio, dal noto tensioattivo NaAOT, con metalli di transizione e lantanidi potrebbe conferire maggiore funzionalità ai sistemi micellari e la formazione di cristalli liquidi con maggiore luminescenza e un intrappolamento più selettivo.

I cristalli liquidi citati possono essere ottenuti per semplice evaporazione del solvente organico (normalmente n-eptano) facente parte della microemulsione di partenza.

In molti casi le fasi esagonali ottenute sono state caratterizzate.[54]

Spetti UV-VIS

Lo spettro di assorbimento della ROT-300 in n-eptano puro ($[ROT-300] = 0,6 \cdot 10^{-4} M$), mostrato in Fig.25, presenta due bande caratteristiche principali dovute alle transizioni elettroniche S_0-S_1 e S_0-S_2 che cadono rispettivamente tra 460-600 nm e 380-460 nm. La struttura della banda relativa alla transizione S_0-S_1 riflette i moti vibrazionale dello scheletro del perilene.[34]

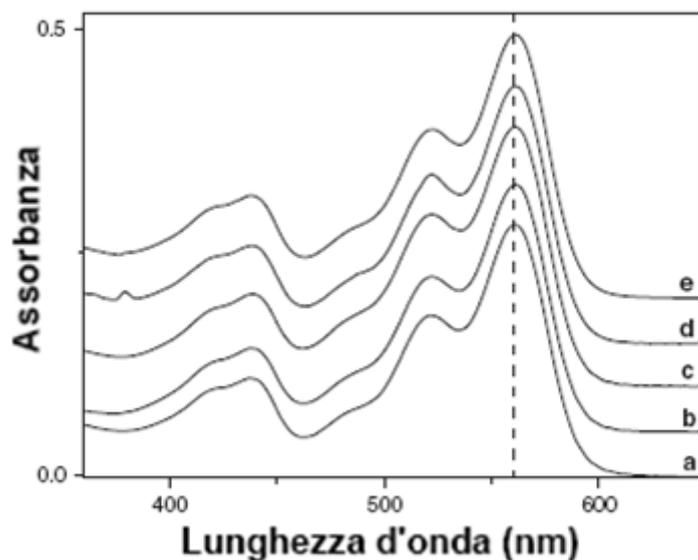


Fig.25. Spettro di assorbimento della ROT-300 ($0,6 \cdot 10^{-4} M$) in n-eptano,(a); in varie soluzioni micellari 0,1M $M(AOT)_n/n$ -eptano: Na(AOT)/n-eptano,(b); Co(AOT)₂/n-eptano,(c); Er(AOT)₃/n-eptano,(d) e YB(AOT)₃/n-eptano,(e).

La posizione (λ_{max}) e il coefficiente di estinzione molare (ϵ_s) al massimo delle due bande sono riportate in tabella 3.

Questi valori sono in accordo con quelli riportati in letteratura per la ROT-300 disciolta in un analogo solvente apolare. (cicloesano: S_0-S_1 : $47100 M^{-1} cm^{-1}$, 556.0 nm; S_0-S_2 : $16900 M^{-1} cm^{-1}$, 439.0 nm).[34]

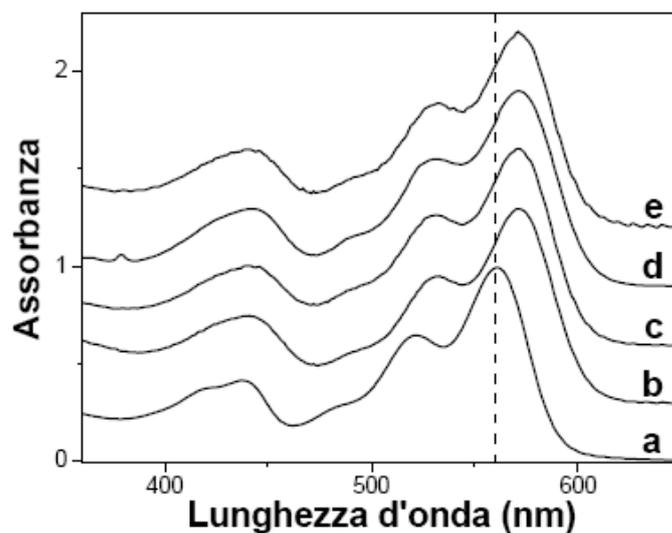
Dall'analisi della Figura 25 si nota che non sono rilevabili significativi spostamenti delle bande, ma solo alcuni cambiamenti dell'intensità delle stesse rispetto a quelle relative alla soluzione di ROT-300 disciolta in eptano.

Questo può essere interpretato ipotizzando che, dato il carattere idrofobico della ROT-300, essa è preferenzialmente disciolta nel mezzo apolare.

Campione	S ₀ -S ₁		S ₀ -S ₂	
	ϵ_s (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)	ϵ_s (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)
a				
ROT-300/eptano	47000	560,8	18333	437,2
ROT-300/NaAOT/eptano	46167	561,1	15500	437,9
ROT-300/Co(AOT) ₂ /eptano	48667	560,9	17333	438,8
ROT-300/Er(AOT) ₃ /eptano	47833	561,1	18000	438,2
ROT-300/Yb(AOT) ₃ /eptano	49167	561,3	19167	437,4
b				
ROT-300/NaAOT	-	571,0	-	440,5
ROT-300/Co(AOT) ₂	-	571,1	-	441,0
ROT-300/Er(AOT) ₃	-	571,2	-	442,2
ROT-300/Yb(AOT) ₃	-	571,6	-	440,6
c				
ROT-300/HDEHP	-	567,6	-	438,8
ROT-300/BEEA	-	565,7	-	440,3
ROT-300/BEEA/HDEHP	-	569,0	-	439,3

Tab.3. Posizione (λ_{max}) e coefficiente di estinzione molare (ϵ_s) al massimo della banda dei sistemi formati dalla ROT-300 nelle (a) soluzioni micellari, (b) cristalli liquidi di tensioattivi, (c) HDEHP, BEEA e BEEA/HDEHP 1:1 per le transizioni S₀-S₁ e S₀-S₂.

a



b

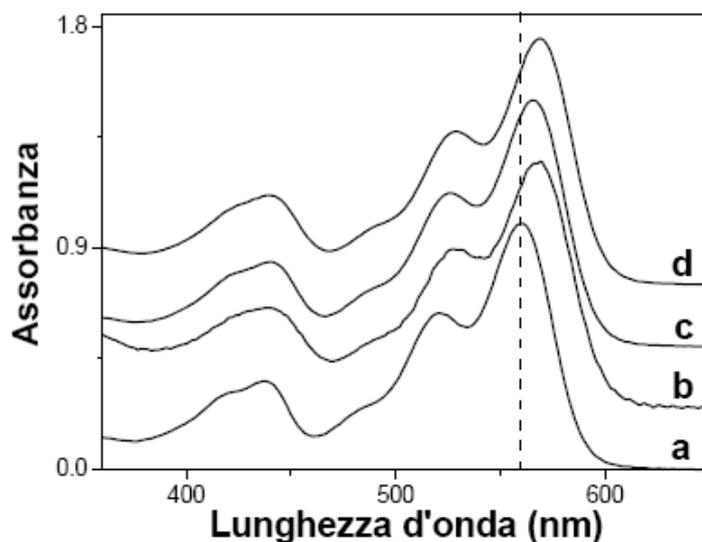


Fig.25 a . Spettro di assorbimento normalizzato della ROT-300 in n-eptano (a), e in cristalli liquidi di NaAOT (b), Co(AOT)_2 (c), Er(AOT)_3 (d), Yb(AOT)_3 (e).

b Spettro di assorbimento normalizzato della ROT-300 in n-eptano (a), HDEHP (b), BEEA (c) e una miscela di HDEHP/BEEA 1:1 (d).

La Figura 25 mostra lo spettro di assorbimento dei cristalli liquidi della ROT-300 ottenuti dall'evaporazione dell'eptano dalle soluzioni sopra descritte ; e si nota un red-shift delle bande quando la ROT-300 è confinata in questi ambienti.

Questo è mostrato nella Figura 25a e b dove sono raccolti gli spettri normalizzati alla stessa altezza del picco più intenso. Ai fini di un miglior confronto viene mostrato anche lo spettro della ROT-300 disciolta in eptano. Le posizioni al massimo delle due bande tipiche sono raccolte nella tabella 3b.

Vale anche la pena notare che per i composti ROT-300/M(AOT)_n , si osserva un red-shift di circa 10 nm della transizione elettronica S_0-S_1 e di circa 4 nm di quella S_0-S_2 (vedi Fig.25a). Tale effetto è attribuibile al confinamento della ROT-300 nella matrice microeterogenea. L'assenza di contributi specifici dovuti alla natura del tensioattivo indica che la ROT-300 è localizzata preferenzialmente nei domini apolari della struttura esagonale bidimensionale tipica di questi sistemi.[54,55]

Così, il verificarsi del red-shift potrebbe essere attribuito ai cambiamenti coinvolti dal passaggio dallo stato liquido a quello solido che comporta il congelamento dei gradi di libertà traslazionali della ROT-300 a causa del suo intrappolamento nei cristalli liquidi del tensioattivo. Come mostrato in Fig.25b, nel caso della ROT-300 confinata in HDEHP, BEEA e miscele 1:1 di BEEA/HDEHP, si

può invece notare un red shift che dipende dalla natura del sistema. Ciò può essere attribuito a effetti secondari dovuti alla natura rispettivamente acido e basica di HDEHP e BEEA.[56,57]

Spettri di Fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza della ROT-300 in n-eptano e nelle soluzioni tensioattivo/eptano sono mostrati in Figura 26.

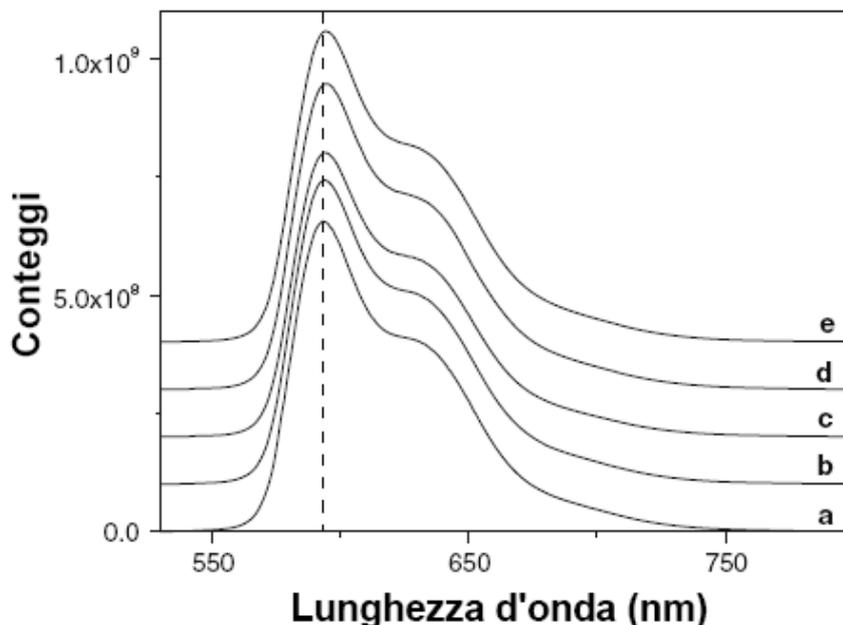


Fig.26. Spettro di Fluorescenza della ROT-300 ($0,6 \cdot 10^{-4} M$) in n-eptano, (a); in varie soluzioni micellari 0,1M $M(AOT)_n/n$ -eptano: Na(AOT)/n-eptano, (b); Co(AOT)₂/n-eptano, (c); Er(AOT)₃/n-eptano, (d) e Yb(AOT)₃/n-eptano, (e).

La banda di fluorescenza mostra una relazione speculare per la transizione elettronica S_0-S_1 . Inoltre si può osservare che la banda di fluorescenza è influenzata in modo trascurabile dalla presenza delle micelle inverse. Questo, coerentemente con quanto visto dall'analisi degli spettri UV-VIS, conferma che la ROT-300 è preferenzialmente localizzata nel mezzo apolare.

Nella Figura 27a si confrontano gli spettri di fluorescenza della ROT-300 in n-eptano con quelli dei cristalli liquidi $M(AOT)_n$, mentre nella Figura 27b con quelli dei sistemi ROT-300/HDEHP, ROT-300/BEEA e ROT-300/HDEHP/BEEA con rapporto HDEHP/BEEA 1:1.

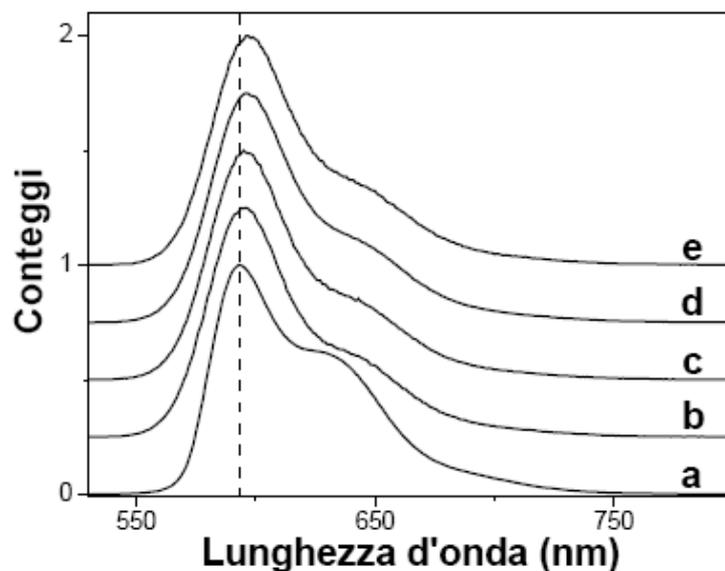


Fig.27a. Spettro di fluorescenza della ROT-300 in n-eptano (a) e in cristalli liquidi di Na(AOT) (b), Co(AOT)₂ (c), Er(AOT)₃ (d) e Yb(AOT)₃ (e).

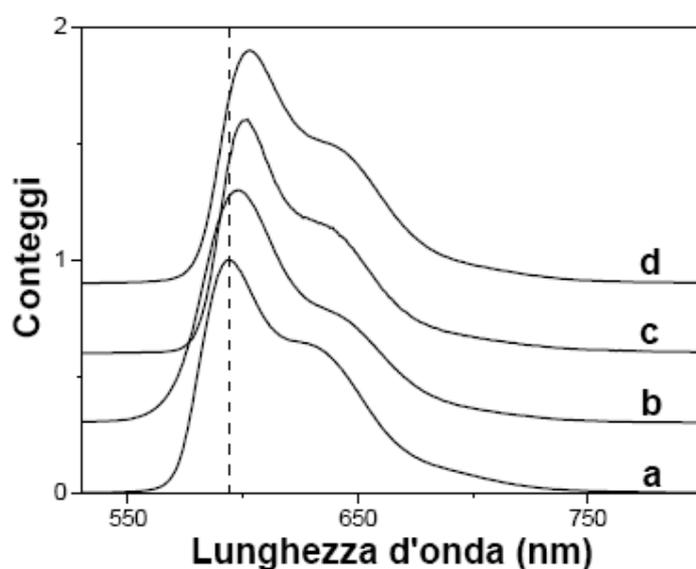


Fig.27b. Spettro di fluorescenza della ROT-300 in n-eptano (a) in HDEHP (b), BEEA (c) e una miscela di HDEHP/BEEA 1:1 (d).

Osservando questi spettri si nota che l'assenza di effetti specifici dovuti alla natura del tensioattivo conferma che la ROT-300 è localizzata nei domini apolari del tensioattivo; mentre, la depressione della spalla implica che il confinamento della molecola di ROT-300 determina un aumento della probabilità di diseccitazione non radiativa del colorante. Anche quando la ROT-300 è dispersa nell'HDEHP, BEEA e nella miscela 1:1 di HDEHP/BEEA, si nota un red shift di 4-9 nm della banda, mentre la depressione del contributo centrata a 620 nm è assente.

Quest'ultimo effetto può essere spiegato ipotizzando che la depressione della spalla implica che il confinamento della ROT-300 nel tensioattivo coinvolge l'apertura di un canale di diseccitazione non radiativa del colorante.

Ulteriori approfondimenti sull'ambiente percepito dalla ROT-300 sono stati perseguiti attraverso il monitoraggio del tempo di rilassamento della fluorescenza. Si è visto che questi spettri possono essere descritti in termini di due funzioni di decadimento esponenziale dove, in accordo con la letteratura, la componente più veloce è caratterizzata da un tempo di rilassamento piuttosto costante di circa 0,2 ns e può essere attribuito allo scattering del campione.[58-60]

La seconda componente, attribuibile alla ROT-300 eccitata, produce i tempi di rilassamento che sono mostrati nella tabella 4.

Campione	τ (ns)
ROT-300/n-eptano	6,94 \pm 0,02
ROT-300/ Na(AOT)/n-eptano	6,81 \pm 0,02
ROT-300/ Co(AOT) ₂ /n-eptano	6,72 \pm 0,02
ROT-300/ Er(AOT) ₃ /n-eptano	6,83 \pm 0,02
ROT-300/ Yb(AOT) ₃ /n-eptano	6,86 \pm 0,02
ROT-300/ Na(AOT)	6,15 \pm 0,02
ROT-300/ Co(AOT) ₂	1,27 \pm 0,01
ROT-300/ Er(AOT) ₃	4,40 \pm 0,01
ROT-300/ Yb(AOT) ₃	6,96 \pm 0,01
ROT-300/HDEHP	6,40 \pm 0,02
ROT-300/BEEA	3,90 \pm 0,12
ROT-300/HDEHP/BEEA 1:1	5,10 \pm 0,01

Tab.4.tempi di rilassamento della fluorescenza per sistemi ROT-300/tensioattivi.

Il tempo di rilassamento della ROT-300 in n-eptano (6,94ns) è confrontabile con il valore teorico in cicloesano (7,55ns).

Inoltre, i tempi di decadimento sono influenzati in maniera trascurabile dalla presenza delle micelle inverse. Al contrario apportando alcune modifiche al sistema specifico si ottiene una diminuzione dei tempi di rilassamento, come si nota dall'analisi della tabella 2 per i campioni formati dai cristalli liquidi e dai sistemi con HDEHP e BEEA.

Emissione Spontanea Amplificata

E' stato effettuato uno studio preliminare sulla potenziale applicazione del sistema ROT-300/HDEHP come mezzo laser, in particolare sono stati raccolti gli spettri di fluorescenza di questo sistema aumentando l'energia di eccitazione sotto pompaggio ottico a 532 nm, che sono mostrati in Figura 28.

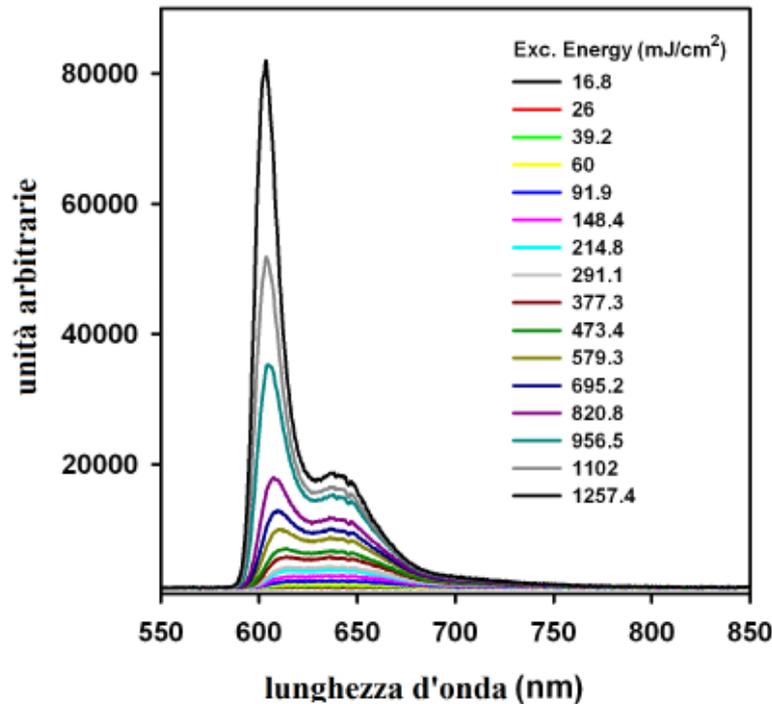


Fig. 28. Spettri di Fluorescenza del sistema ROT-300/HDEHP aumentando l'energia di eccitazione.

Come evidenziato dalla Figura 29, tracciando l'intensità di fluorescenza al massimo della banda in funzione dell'energia di eccitazione, è interessante notare un cambiamento drammatico della pendenza, concomitante con un restringimento dello spettro di emissione sopra una soglia di eccitazione di circa 725 mJ/cm²: interpretiamo ciò come l'istaurarsi di emissione spontanea amplificata (ASE), cosa che rende questo sistema un interessante candidato come mezzo laser attivo.[61]

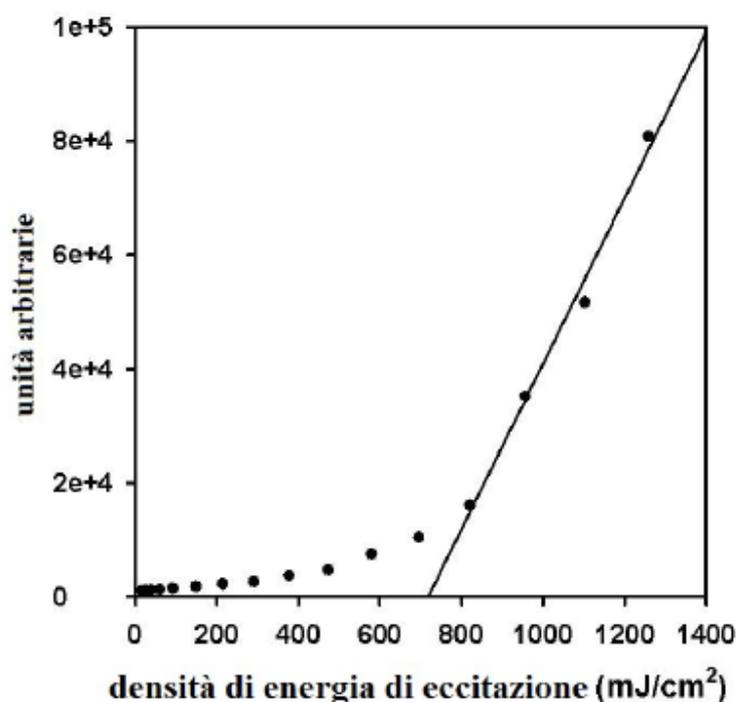


Fig. 29. Intensità di fluorescenza al massimo della banda in funzione dell'energia di eccitazione.

Conclusioni

In questa parte di lavoro è stata effettuato uno studio dettagliato sulle proprietà ottiche di sistemi costituiti dalla ROT-300 confinata in alcuni derivati metallici di tensioattivi quali il bis(2-etilesil)solfo succinato, bis(2-etilesil)ammina e bis(2-etilesil) fosforico, tramite spettroscopia di assorbimento e di fluorescenza.

Sono stati notati effetti spettrali trascurabili quando la ROT-300 viene disciolta nelle soluzioni di micelle inverse di questi tensioattivi rispetto a quando essa è disciolta in n-eptano, mentre è stato notato un significativo red-shift quando il colorante è confinato nei cristalli liquidi di tensioattivo, formati per semplice evaporazione del solvente organico.

Questo comportamento è stato attribuito al congelamento dei gradi di libertà traslazionali della ROT-300, mentre alcuni effetti potrebbero derivare dalle interazioni con la testa polare del tensioattivo, specialmente nel caso di acidità o basicità della stessa.

Le molecole di colorante conservano le loro proprietà ottiche nella matrice tensioattivo e, in particolare, è presente un guadagno ottico, come mostrato dalla comparsa di ASE.[61]

Dato che i sistemi basati sui tensioattivi sono in grado di organizzare la distribuzione spaziale del colorante nei loro nano domini ed i materiali risultanti possono essere facilmente lavorati per la formazione di pellicole trasparenti su sostegni adeguati, si può dire che questi sono potenzialmente interessanti per la progettazione di nuovi materiali luminescenti come laser, amplificatori ottici o concentratori solari. [62]

4.3 Indagine teorica e sperimentale su sistemi di ROT-300 disciolta in solventi chirali.

Sono stati registrati, a diverse temperature, gli spettri di Dicroismo Circolare Elettronico (ECD) della ROT-300 disciolta in quattro solventi chirali. I calcoli DFT permettono di identificare due conformeri enantiomerici ed egual energia della ROT-300, le cui popolazioni sono ovviamente uguali mentre nei solventi chirali un enantiometro prevale. Sono state calcolate anche grandezze termodinamiche coinvolte nella preferenza chirale.

La dipendenza degli spettri chiroottici dal solvente è stato il tema di numerosi studi che hanno coinvolto tecniche come la Rotazione Ottica (OR), la Rotazione Ottica di Dispersione (ORD) [63-65] il Dicroismo Circolare Elettronico (ECD) [66-69] e il Dicroismo Circolare Vibrazionale (VCD).[70-71]

Nei casi citati di ECD e VCD, sono stati monitorati due effetti : il cambiamento di intensità e lo spostamento in numero d'onda delle bande ECD e VCD di molecole chirali in diversi solventi.

Si è osservato che in casi di solventi polari si assiste ad un effetto di induzione di asimmetria sul solvente da parte della molecola chirale.[71,72]

La ROT-300 è stata sciolta in molti solventi chirali, ovvero : (-)-dietil tartrato e (+)-dietil tartrato; (R)-(+)-metil lattato e (S)-(-)-metil lattato; (R)-(-)-carvone e (S)-(+)-carvone; (R)-(+)-fenil etanolo e (S)-(-)-fenil etanolo.

Le strutture molecolari di questi solventi sono riportate,rispettivamente,nelle figure 30,17,31 e 32.

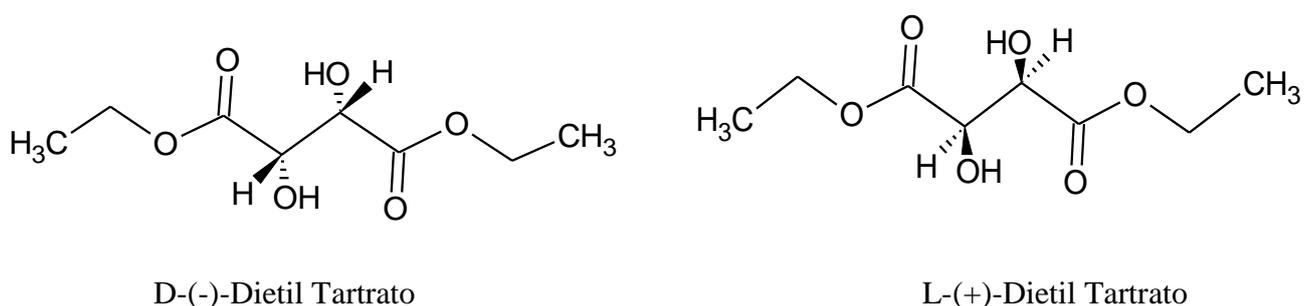


Fig.30. Rappresentazione delle strutture molecolari dei due enantiomeri del dietil tartrato.



Fig.31. Rappresentazione delle strutture molecolari dei due enantiomeri del Carvone

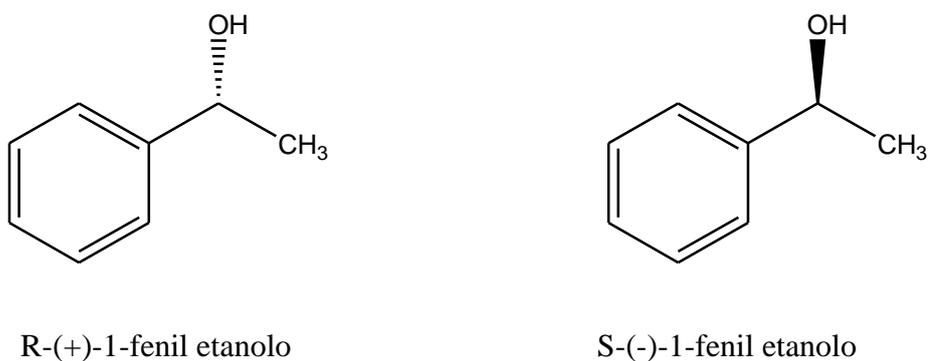


Fig.32. Rappresentazione delle strutture molecolari dei due enantiomeri del fenil etanolo.

I dati di assorbimento Uv ed ECD sono mostrati in Figura 33 (pannelli a-d); stati presi simultaneamente per valutare esattamente il fattore di dissimmetria g.

Il risultato più interessante di questi esperimenti è che, mentre gli spettri Uv sono simili fra loro e simili a quanto osservato in eptano (Figura 33) salvo un piccolo red shift, gli spettri ECD in solventi a chiralità opposta sono opposti.

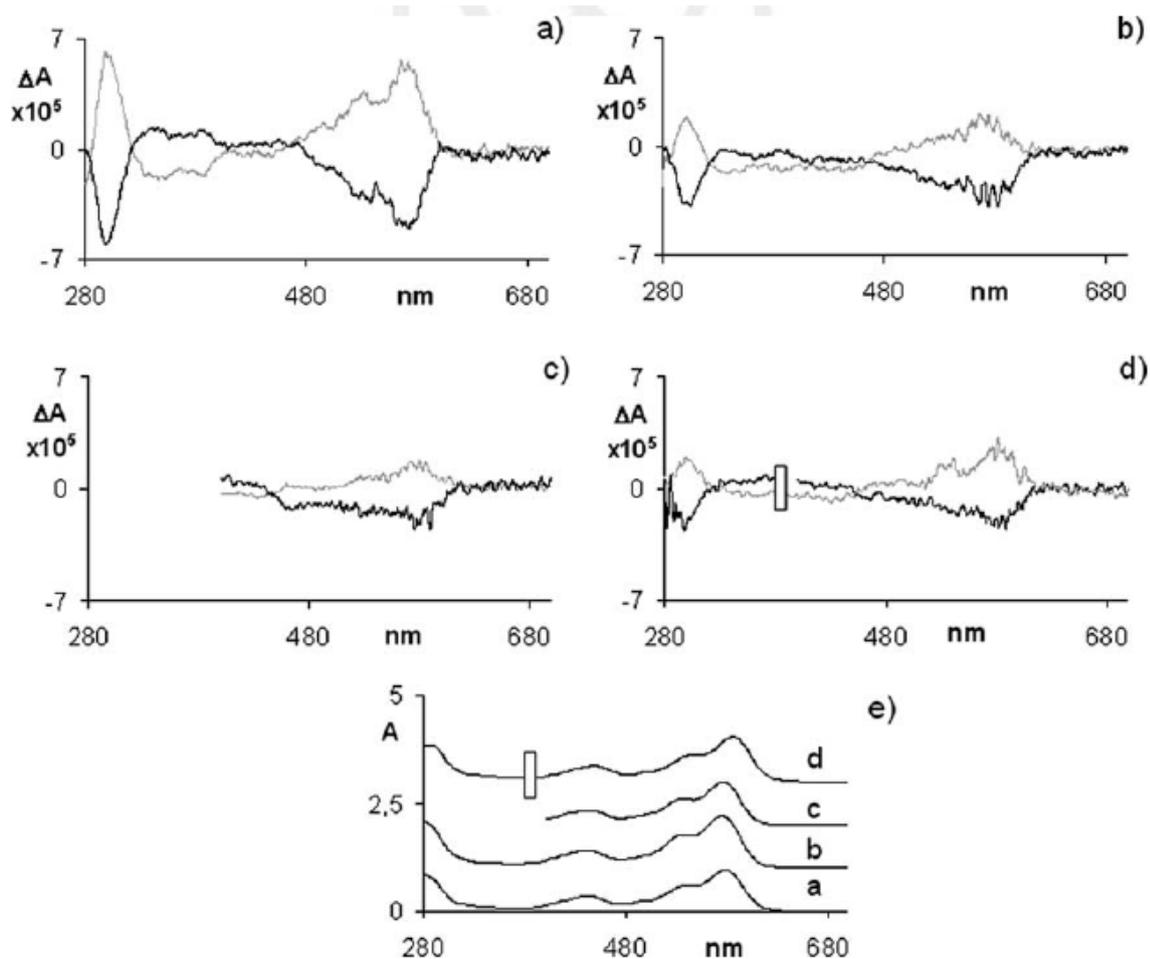


Fig.33. Spettri ECD della ROT-300 in : (a) (-)-dietyl L-tartrato (grigio) e (+)-dietyl D-tartrato(nero) (DLT e il DDT,rispettivamente), (b)(R)-(+)-metil-lattato (grigio) e (S) - (-)-metil-lattato (nero), (c) (R) - (-)-carvone (grigio) e (S) -(+)-carvone (nero), (d) (R)- (+)-feniletanolo (grigio) e(S)- (-)-feniletanolo(nero); (e) UV di DLT (a), S-(-) ML(b), (R)- (-)-carvone (c)e (S)-(-)-feniletanolo(d).

Nella Figura 33 si può osservare che i diversi enantiomeri dei solventi producono spettri ECD nella regione dove assorbe la ROT-300. Tutti gli spettri sono simili nella forma ma avendo differenti ΔA significa che il colorante è soggetto agli stessi fenomeni nei vari solventi chirali ma in misura diversa.

Tutti gli spettri ECD sono simili e presentano una struttura ampia asimmetrica a circa 580 nm. Nei vari solventi la zona spettrale tra 480 e 350 nm mostra bande di segno opposto e di piccola intensità, mentre a circa 300 si osserva, tranne per la soluzione con il Carvone che non è trasparente in quella zona, una banda ECD stretta e intensa con lo stesso segno della banda larga presente a 580 nm.

Le bande ECD osservate corrispondono alle bande di assorbimento UV. Grazie ad un buon rapporto segnale/rumore dei dati UV rispetto a quelli ECD, si nota chiaramente che la banda centrata a circa 585 nm, relativa alla soluzione ROT-300/fenil etanolo, presenta un red-shift rispetto a quelle relative alle soluzioni con gli altri solventi chirali.

Lo stesso effetto anche se meno intenso a causa del peggior rapporto segnale/rumore si presenta esaminando le bande ECD.

Sono stati effettuati calcoli con il programma Gaussian 09 [46] eseguiti utilizzando il metodo basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT). Utilizzando il funzionale B3LYP ed il set di base 6-31G*, siamo riusciti ad ottimizzare le strutture di una molecola di ROT-300 nel vuoto, come mostrato in Figura 34.

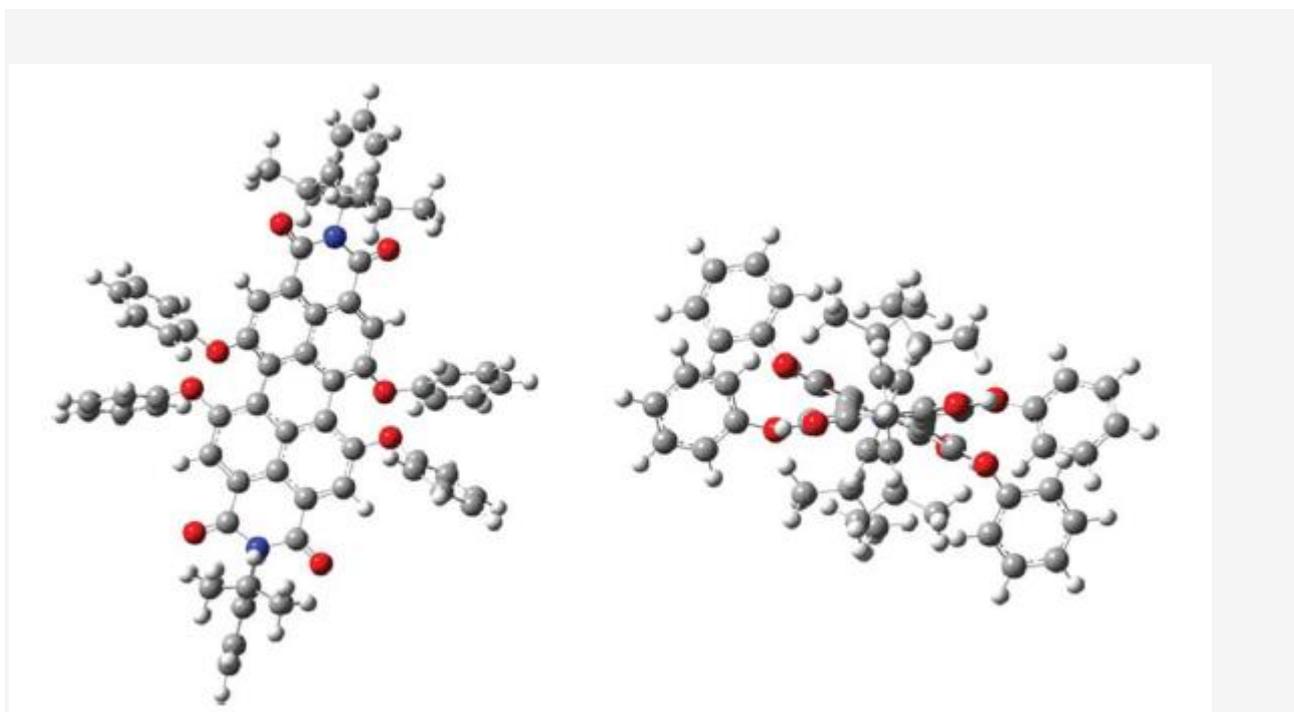


Fig.34. Due diversi punti di vista di una geometria ottimizzata a minima energia della ROT-300 nel vuoto ottenuta tramite calcoli DFT.

Si nota una generale dissimmetria della struttura che consiste nel fatto che l'unità centrale perilenica si presenta distorta a forma di nastro ritorto, dalla disposizione asimmetrica dei quattro gruppi O-fenilici; dall'angolo diedro, formato dai due piani contenenti i gruppo terminali N-fenil isopropilico, che è diverso da zero e infine dai quattro gruppi isopropilici collegati all'azoto terminale che si presentano intrecciati. [73]

La struttura mostrata in Figura 34 può essere definita di tipo P, secondo una nomenclatura accettata. Naturalmente l'opposta struttura di tipo M ha la stessa energia della struttura di tipo P, mentre la struttura piatta achirale ha un'energia più alta.

In tabella 5 si riportano i valori degli angoli diedri per la ROT-300, permettendo di poter misurare quantitativamente la distorsione della planarità.

Gruppi	Posizioni angoli diedri	Valori angoli diedri
Unità Perilenica	16-17-28-31	31°
	20-19-30-37	31°
	15-21-36-32	32°
N-fenil-isopropilici	1-5-45-43	32°
Isopropilici	24-22-4-5;	64°
	27-25-2-1;	64°
	48-47-46-45; 49-47-46-41	64°
	51-50-42-43; 52-50-42-41	64°

Tab.5. Valori degli angoli diedri della ROT-300 calcolati tramite calcoli DFT.(per la numerazione atomica vedere Figura 10)

Dall'analisi della tabella 5 possiamo concludere che una distorsione complessiva della spina dorsale molecolare di circa 30° è prevista dai calcoli DFT ed è stata misurata dall'angolo diedro 15-21-36-32 (circa 32°).

Questo angolo diedro distorto ha un valore uguale a quelli osservati per i due lati dell'unità perilenica, (Figura 34) quello a sinistra (16-17-28-31) e quello a destra (20-19-30-37).

La distorsione coinvolge anche l'angolo relativo tra i due gruppi terminali N-fenil-isopropilici (1-5-45-43) e gli angoli diedri dei gruppi isopropilici terminali uno rispetto all'altro (22-4-46-47 e 25-2-42-50).

I gruppi laterali O-fenilici mostrano ulteriori distorsioni; infatti da una prima analisi conformazionale, questi gruppi laterali presentano angoli diedri (come l'angolo 19-20-53-57) di circa $\pm 160^\circ$ e i fenili sono orientati perpendicolarmente verso il piano C-O-C ($60-90^\circ$) senza che l'energia cambi notevolmente rispetto ai diversi orientamenti sul C-O.[74]

Precedenti studi su altre molecole di perilene tramite calcoli AM1, sono arrivati a conclusioni simili.

Lo spettro ECD ricavato tramite calcoli TDDFT non è lo stesso per le varie orientazioni del gruppo O-fenile, ma la prima transizione, HOMO-LUMO, a circa 570 nm, coinvolge solo la parte centrale della molecola ovvero il perilene.

Gli spettri UV ed ECD calcolati per il conformero P, mostrato in Figura 34, sono riportati in Figura 35, dove la barre sono proporzionali alle forze di dipolo e rotazionali calcolate.

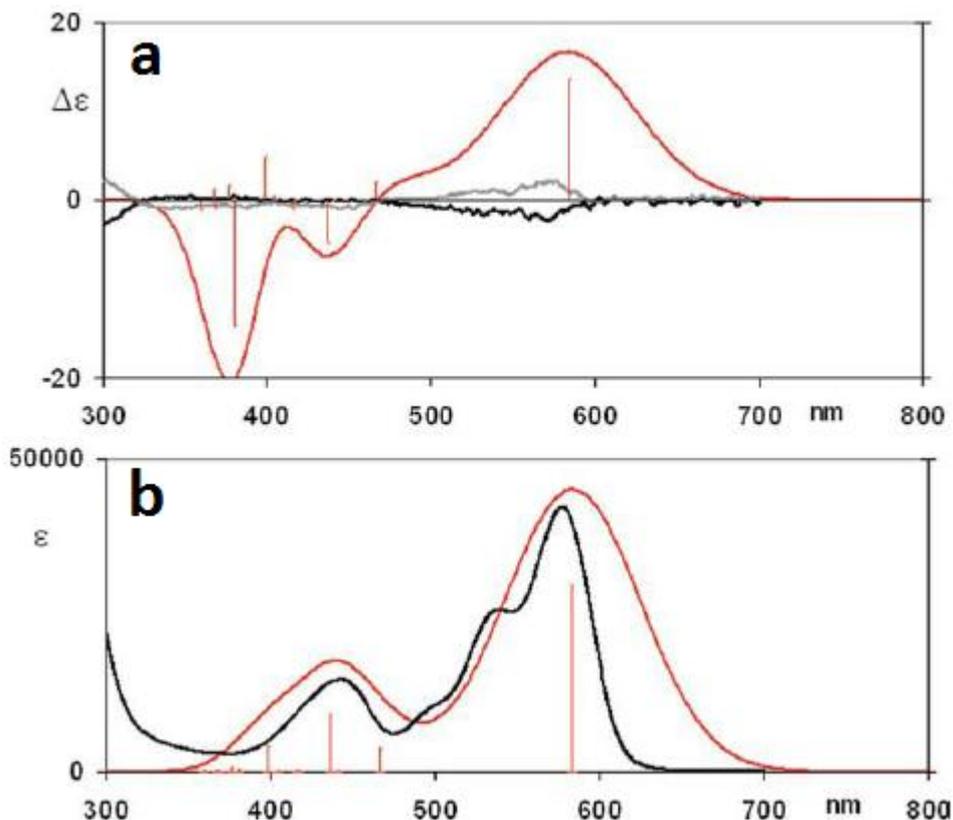


Fig.35. a: Spettro ECD della ROT-300, sperimentale (nero e grigio rispettivamente per il DDT e il DLT) e calcolato (rosso).

b: Spettro di assorbimento della ROT-300, sperimentale (nero) e calcolato (rosso).

La larghezza di banda di 0.14 eV è attribuita alle transizioni l'intensità di cui è segnalata tramite le barre. Il $\Delta\epsilon$ sperimentale è stato determinato a partire da concentrazione totale, vale a dire presupponendo un eccesso enantiomerico (ee) pari al 100%.

Gli spettri calcolati si sovrappongono ai corrispondenti spettri sperimentali. Si può notare che nel caso degli spettri UV c'è una buona corrispondenza sia in frequenze che in intensità, mentre per gli spettri CD questa corrispondenza è riscontrata solamente per le frequenze e il segno.

Le forze rotazionali osservate sono molto più deboli di quelle calcolate: questo si può interpretare dicendo che in soluzione l'eccesso enantiomerico tra il conformero M e il conformero P (mostrati in Figura 34) è piuttosto basso.

Infatti i calcoli suggeriscono che una maggiore quantità del conformero P è promossa dalla forma enantiomerica L ((R,R) in termini assoluti) del dietil tartrato, mentre per gli altri tre casi, il conformero P è preferito nelle forme enantiomeriche R dei restanti tre solventi.

Calcoliamo l'eccesso enantiomerico (ee) come segue: [75]

Si definisce ee :

$$ee \equiv \frac{([P] - [M])}{([P] + [M])}$$

Dove [P] e [M] sono le concentrazioni della soluzione di ROT-300 in un solvente chirale nella forma enantiomerica P ed M.

In Figura 33 possiamo misurare ΔA e A , che sono definiti come:

$$\Delta A = (|\Delta A_P| - |\Delta A_M|) = \Delta \varepsilon \cdot l \cdot ([P] - [M]) \quad (1)$$

l è la lunghezza della cella; ΔA_M e ΔA_P sono le differenze di assorbanza per la luce circolarmente polarizzata a destra e a sinistra, rispettivamente per i conformeri puri M e P della ROT-300.

Entrambi sono legati alla quantità molecolare $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{Sinistra} - \varepsilon_{Destra}$, che è la differenza tra i coefficienti di assorbimento per la luce circolarmente polarizzata a destra e a sinistra per il conformero P.

ΔA è soltanto dovuto lo squilibrio delle specie enantiomeriche in soluzione.

Allo stesso modo:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot ([P] + [M]) \quad (2)$$

Dove $\varepsilon = (\varepsilon_{Left} + \varepsilon_{Right})/2$. Usando insieme l'equazione (1) e l'equazione (2) otteniamo:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{([P] - [M])}{([P] + [M])} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \cdot ee \quad (3)$$

In altri contesti, questa è stata definita nel riferimento [76]

Otteniamo $\Delta A/A$ per le bande sperimentali più intense UV e CD riferite alla Figura 33 (a circa 580 nm).

Possiamo ottenere $\Delta \varepsilon/\varepsilon$ per la stessa banda del corrispondente spettro calcolato mostrato in Figura 35: in questo modo abbiamo $\Delta \varepsilon/\varepsilon = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

I valori dell'eccesso enantiomerico per le forme P e M calcolati tramite l'equazione (3) per tutti i solventi investigati sono riportati in tabella 6.

	A	 ΔA 	 ΔA/A 	e.e. %
(-)-dietil-D tartrato	30.37 (477-632 nm)	$1.38 \cdot 10^{-3}$ (468-603 nm)	$4.52 \cdot 10^{-5}$	19
(+)-dietil-L tartrato	38.7	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$3.64 \cdot 10^{-5}$	15.2
(S)-(-)-metil lattato	81.95 (478-642 nm)	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	11.6
(R)-(+)-metil lattato	108.61	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$10.56 \cdot 10^{-6}$	8.8
(R)-(-)-carvone	65.89 (476-628 nm)	$7.53 \cdot 10^{-4}$	$11.4 \cdot 10^{-6}$	4.8
(S)-(+)-carvone	103.51	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$19.2 \cdot 10^{-6}$	8.0
(R)-(+)- feniletanolo	76.14 (482-642 nm)	$1.64 \cdot 10^{-3}$ (453-610 nm)	$2.16 \cdot 10^{-5}$	9.0
(S)-(-)- feniletanolo	55.19	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$2.20 \cdot 10^{-5}$	9.2

Tab.6.[ΔA/A] ed eccesso enantiomerico,calcolati tramite l'equazione (3), delle due specie enantiomeriche della ROT-300 nei solventi chirali investigati.($\Delta\varepsilon/\varepsilon = 2,4 \cdot 10^{-4}$, T=293K).

Al netto degli errori casuali sulle misure,si può affermare che l'ee di un enantiomero della ROT-300 su l'altro è circa del 10% per tutti i solventi chirali tranne, forse, per il dietil tartrato il cui ee è al di sopra di questo valore.

Per ottenere ulteriori informazioni su questi sistemi abbiamo registrato spettri UV ed ECD della ROT-300 in dietil-L-tartrato e dietil-D-tartrato a temperatura variabile,nel range $253\text{K} < T < 293\text{K}$.

I risultati sono mostrati in Figura 36 dove abbiamo sovrapposto gli spettri ECD dei due enantiomeri di ogni solvente nel pannello a; e gli spettri Uv nel pannello b (i dati Uv ed ECD sono stati raccolti contemporaneamente).

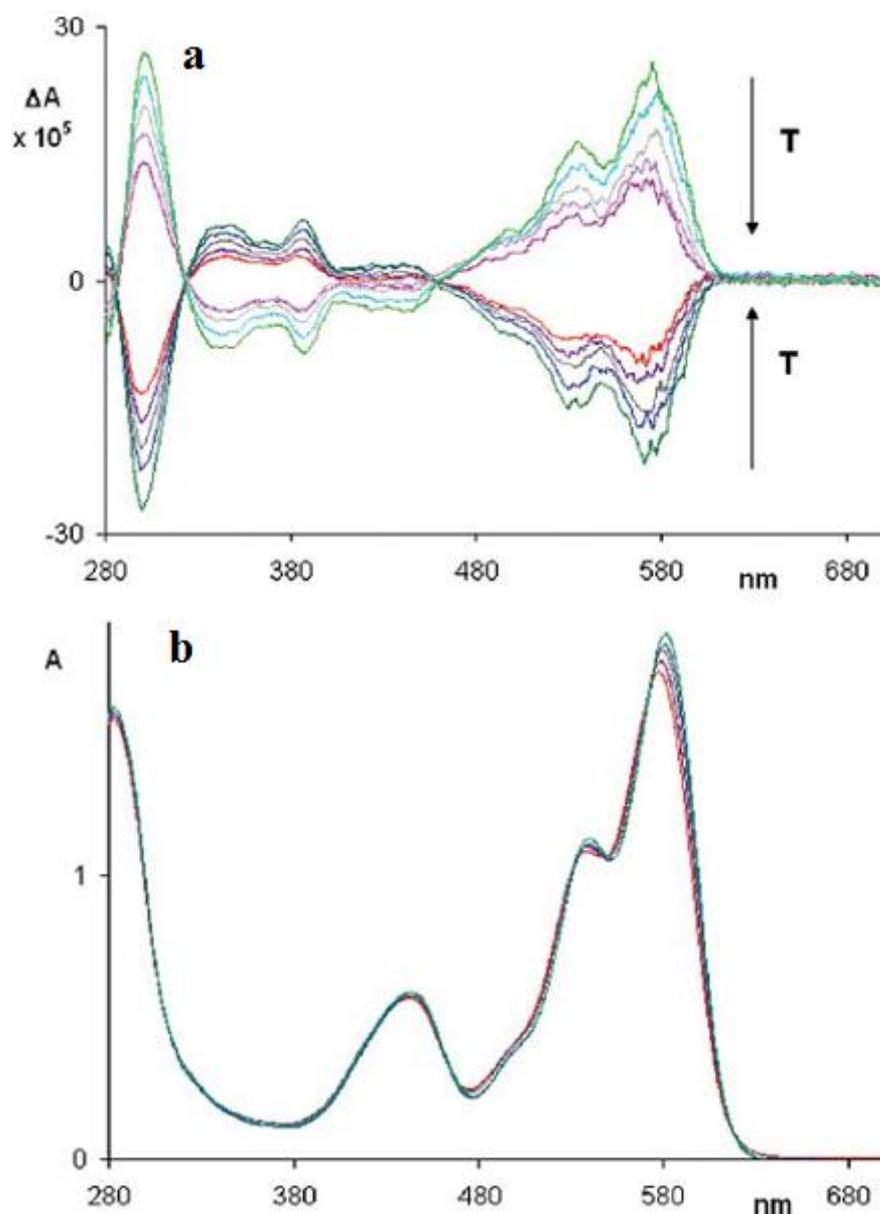


Fig.36.Pannello a: Spettri sperimentali ECD della ROT-300 in : (-)-dietil D-tartrato e (+)-dietil L-tartrato a T =293 K(curve rossa e rosa); T =283K (curve viola scuro e viola chiaro) ; T =273K (curve grigio scuro e grigio chiaro); T =263K (curve blu scuro e blu chiaro); T =253K (curve verde scuro e verde chiaro).

Pannello b: Spettri sperimentali Uv della ROT-300 in : (-)-dietil D-tartrato a T =293 K(curva rossa); T =283K (curva viola scuro) ; T =273K (curva grigio scuro); T =263K (curva blu scuro); T =253K (curve verde scuro).

Dall'analisi della Figura 36 si può notare un'aumento dell'intensità delle bande ECD al diminuire della temperatura mentre gli spettri UV non vengono modificati significativamente. Questo significa che la ROT-300 in dietil L-tartrato preferisce la conformazione P a quella M e che questa preferenza aumenta abbassando la temperatura. In altre parole la coppia enantiomerica P-L prevale su quella M-D in misura maggiore quando la temperatura diminuisce (per l'enantiomero opposto del solvente si osserva un aumento della coppia M-D su P-D).

Negli spettri di assorbimento non vengono osservate variazioni significative di frequenza ed intensità, risultati che fanno ipotizzare che i fenomeni di aggregazione riportati in letteratura [77-79] sono trascurabili.

I dati riportati in Figura 36 ed in tabella 6 consentono la valutazione delle grandezze termodinamiche coinvolte nel processo di riconoscimento chirale.

Definiamo una costante di equilibrio K per la reazione $M \rightarrow P$ per il DLT e per il DDT come:

$$K = \frac{[P]}{[M]} = \frac{1+ee}{1-ee}$$

(naturalmente $K > 1$ in DLT e $K < 1$ in DDT).

Dalla relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ e dai dati riportati nella tabella 6, ricaviamo $\Delta G^\circ = -0.26$ Kcal/mol per il DLT alla temperatura di 293K e $\Delta G^\circ = +0.21$ Kcal/mol per il DDT alla stessa temperatura.

In Figura 37 riportiamo i valori di $\ln K$ contro $1/T$ con i dati di ee derivati dall'intensità della banda ECD centrata a circa 300 nm, (riportata in Figura 36) al variare della temperatura, con lo stesso metodo utilizzato in tabella 6.

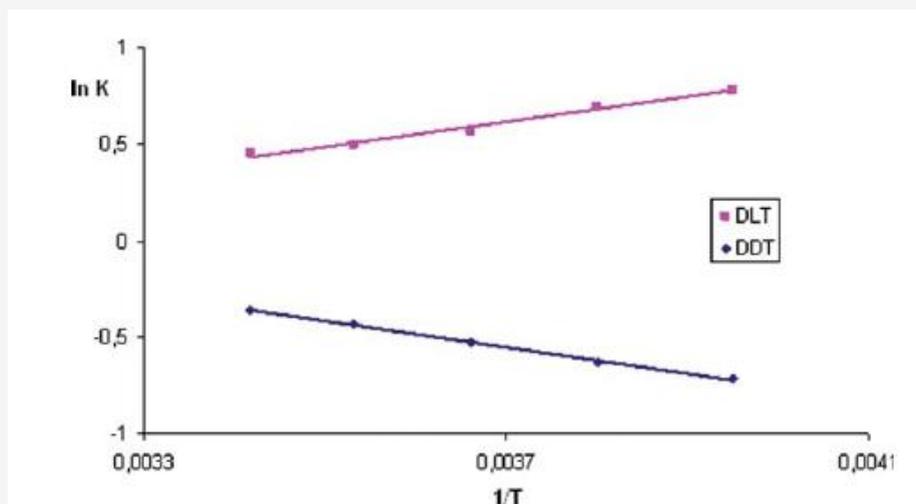


Fig.37. Logaritmo naturale della costante di equilibrio, K , contro $1/T$. I valori sperimentali di K sono stati derivati dall'intensità della banda CD centrata a circa 300 nm.

Dalla relazione di vant'Hoff nella forma : $\frac{d \ln K}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$ si ricava il valore medio $\Delta H^\circ = -1.28$

Kcal/mol (+1.36 Kcal/mol), per la soluzione di DLT (DDT) e dalla relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, si può ricavare il contributo entropico a temperatura ambiente; $\Delta S^\circ = -3.5$ cal/mol.K (+3.9 cal/mol.K).

Un approccio alternativo per ricavare ΔG° dai dati ECD è presentato dai riferimenti [66-67] sulla base di precedenti lavori.[80,81]

Le grandi variazioni di entropia ΔS° , osservate qui, sono associate ai conformeri multipli delle due forme enantiomeriche P e M o ai differenti meccanismi di solvatazione che possiedono la stessa energia.

Si può concludere che i solventi chirali alterano il bilancio di concentrazione 50%-50% dei due enantiomeri della ROT-300.

Nel vuoto i vari conformeri hanno stessa energia e stessa energia libera, nei solventi chirali invece una forma enantiomerica del solvente favorisce un conformero enantiomerico della ROT-300 e naturalmente l'opposta forma enantiomerica del solvente favorisce il conformero opposto.

Abbiamo ricavato quindi ΔG° , ΔH° e ΔS° registrando spettri ECD a temperatura variabile di uno di questi sistemi.

Il preciso meccanismo e le forze coinvolte nelle interazioni soluto/solvente che favoriscono lo squilibrio sono sconosciute, ma come si vede nella Figura 33 c'è un significativo red-shift, che riguarda la banda centrata a circa 585 nm del sistema ROT-300/fenil etanolo, che lascia ipotizzare che le interazioni π - π tra il solvente e il soluto sono importanti.

Tuttavia non si possono escludere, tranne per il sistema ROT-300/Carvone, la presenza di legami ad idrogeno intermolecolari che sono presenti per gli altri tre solventi.

Infine ci siamo chiesti se lo stesso fenomeno sia osservabile in altre molecole di colorante; per questo motivo abbiamo disciolto la molecola Orange-240 (la cui struttura e numerazione atomica è riportata in Figura 11) negli stessi solventi chirali.

Non abbiamo trovato la stessa intensità nelle bande ECD dell'Orange-240 rispetto a quelle della ROT-300, e anche il redshift delle bande Uv è minimo, (5nm) come si può notare dalla seguente Figura 38.

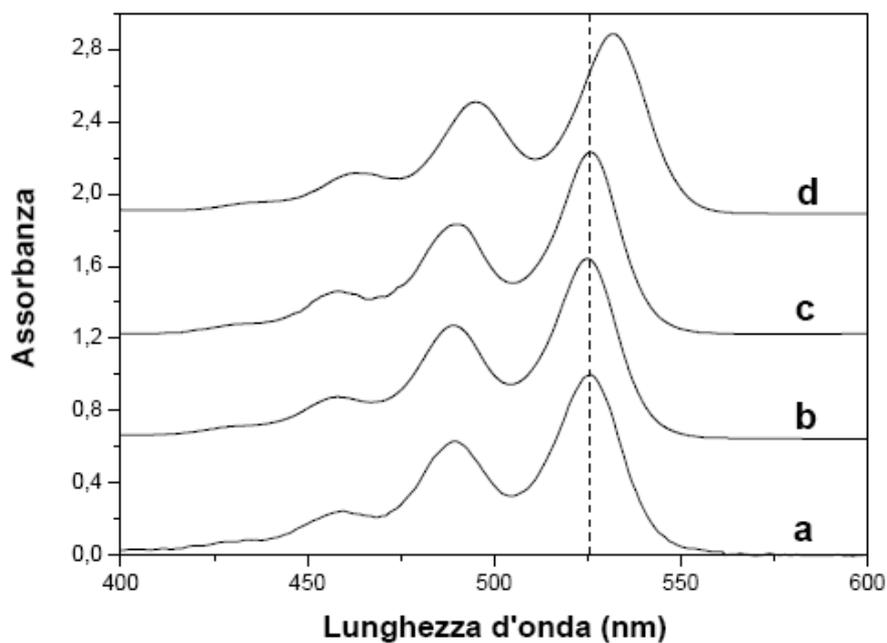


Fig.38. Spettro di assorbimento normalizzato dell'Orange-240 in etanolo (a), metil lattato (b), dietyl tartrato (c), fenil etanolo (d).

L'Orange-240 differisce, essenzialmente, dalla ROT-300 dalla presenza di atomi di idrogeno invece dei quattro gruppi O-fenilici e da calcoli DFT si è notata la differenza tra gli scheletri perilenici delle due molecole, mostrati in Figura 39; completamente piatto per l'Orange-240 e distorto per la ROT-300, questo grazie al ruolo importante dei suoi gruppi O-fenilici.

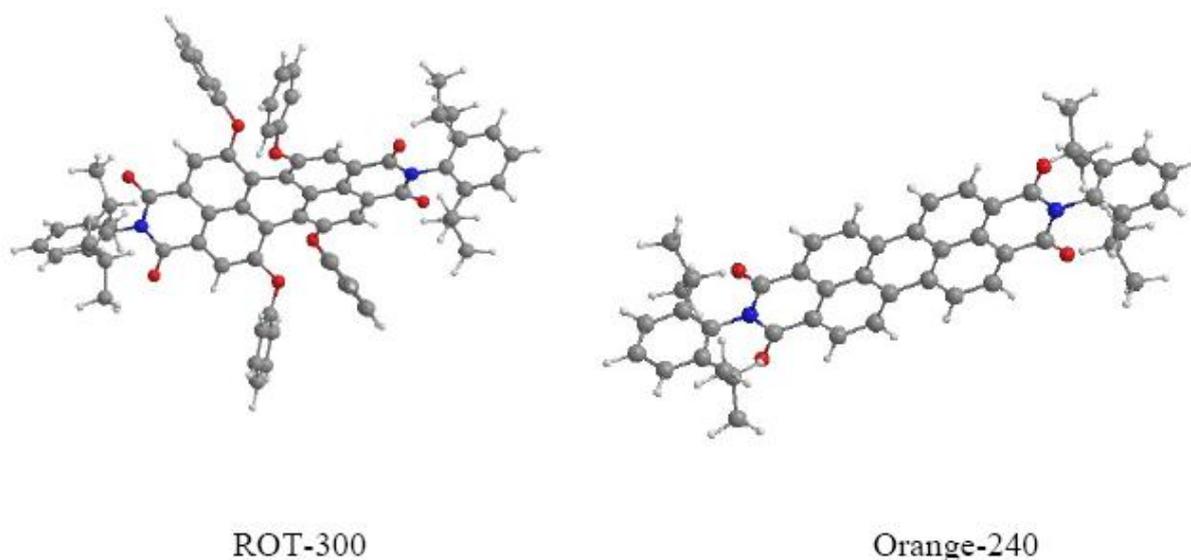


Fig.39. Strutture ottimizzate della ROT-300 e dell'Orange-240.

Conclusioni

In questa parte del lavoro abbiamo dimostrato che la ROT-300, che è una colorante achirale, presenta un equilibrio tra conformeri enantiomerici. Quando questa molecola è disciolta in un solvente chirale, appare un eccesso enantiomerico che è correlato alla chiralità del solvente stesso.

La ROT-300 ha anche una grande luminescenza e pensiamo che le indagini di questo lavoro possano essere rilevanti anche per quanto riguarda l'emissione oltre, a come visto, all'assorbimento. Il confronto con un'altra molecola di colorante, l'Orange-240, permettono di affermare che la ROT-300, a differenza dell'Orange-240, evidenzia una chiralità indotta dal solvente e che quindi si localizza nel sistema assumendo una orientazione specifica a seconda dell'enantiomero del solvente in cui viene sciolta.



4.4 Indagine Chimico-Fisica su micelle inverse anidre e contenenti acqua di(1R,2S)-Dodecil(2-Idrossi-1-Metil-2-FenilEtil)Dimetilammonio Bromuro.

Durante l'ultimo anno di dottorato abbiamo cominciato questa indagine in collaborazione con l'Università degli Studi di Brescia e il Politecnico di Milano; indagine che proseguirà anche dopo la stesura di questa tesi.

Il (1R,2S)-Dodecil(2-Idrossi-1-Metil-2-FenilEtil)Dimetilammonio Bromuro (DMEB), detto anche (-)-N-Dodecil-N-metil efedrinium Bromuro, forma micelle inverse disperse in CCl_4 che sono state investigate tramite spettroscopia FT-IR a varie concentrazioni di tensioattivo (0.001, 0.01, 0.05, 0.1 M) e a diversi rapporti acqua/tensioattivo (R, R=0, 1, 2).

I dati sperimentali, fin qui ottenuti, indicano che in assenza di acqua, anche a concentrazione più bassa, il DMEB forma micelle inverse. Con l'aggiunta di acqua i dati sperimentali dimostrano che le molecole di acqua sono confinate all'interno delle micelle inverse distribuite in maniera abbastanza uniforme e situate prevalentemente vicino i gruppi di testa del tensioattivo.

Inoltre, lo stato dell'acqua nelle micelle inverse di DMEB è diverso a quello dell'acqua pura, questo a causa delle particolari interazioni tra l'acqua e il gruppo di testa del tensioattivo.

Spettri IR

Gli spettri IR relativi alle soluzioni DMEB/ CCl_4 ([DMEB]=0.1M) e acqua/DMEB/ CCl_4 ([DMEB]=0.1M, R=2.0) nella regione spettrale $950\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$ sono mostrati in Figura 40.

Di particolare interesse è la banda relativa allo stretching del gruppo OH centrata a $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ attribuibile al contributo dell'acqua e/o del DMEB. La sua posizione e la sua ampiezza sono chiare indicazioni di formazione di legame ad idrogeno.

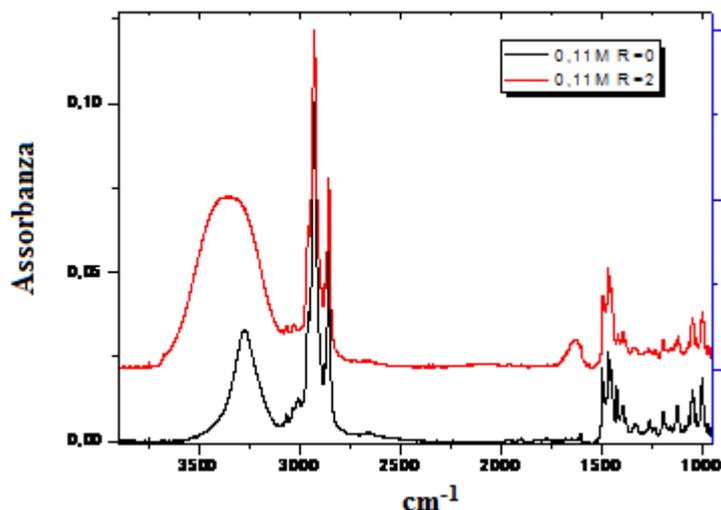


Fig.40. Spettri IR relativi alle soluzioni acqua/DMEB/ CCl_4 ($R=2$,traccia rossa) e DMEB/ CCl_4 ($R=0$,traccia nera) ($[\text{DMEB}]=0.1\text{M}$).

Infatti alcoli monomerici in CCl_4 puro sono caratterizzati da un'ampia banda relativa allo stretching del gruppo OH, centrata a circa 3640 cm^{-1} [82] mentre l'acqua monomerica disciolta nello stesso solvente presenta due bande dovute agli stretching simmetrici e asimmetrici del gruppo OH centrate rispettivamente a circa 3615 cm^{-1} e 3708 cm^{-1} . [83]

Banda OH nella soluzione DMEB/ CCl_4

Al fine di ottenere informazioni sull' auto-assemblaggio del DMEB in condizioni anidre,abbiamo registrato gli spettri di soluzioni di DMEB/ CCl_4 a diverse concentrazioni di tensioattivo. Un esame delle bande relative allo stretching del gruppo OH, normalizzate alla stessa altezza del picco relativo ai CH, centrato a circa 2927 cm^{-1} , sono mostrate in Figura 41; questa indica che il tensioattivo, anche alla più bassa concentrazione investigata (10^{-3}M), si presenta in forma associata. Queste bande possono essere descritte da un'unica Lorenziana i cui parametri di fitting (posizione, larghezza, area) sono riportati in tabella 7.

Si può notare che, diminuendo la concentrazione di tensioattivo, non si osserva nessun significativo spostamento della banda ma solo un piccolo aumento della sua larghezza, mentre si nota la comparsa di una piccola feature ,a basse concentrazioni di DMEB, centrata a circa 3670 cm^{-1} , attribuibile al DMEB monomerico.

L'aumento della larghezza della banda e la comparsa della piccola feature può indicare lo spostamento delle popolazioni aggregate verso sistemi più piccoli.

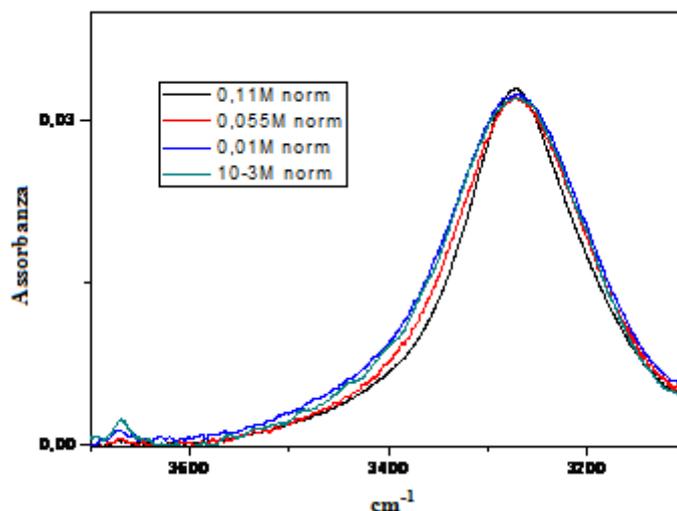


Fig.41. Spettri IR della banda relativa allo stretching del gruppo OH del DMEB a varie concentrazioni di tensioattivo.

Banda OH nella soluzione acqua/DMEB/ CCl_4

L'evoluzione della banda relativa allo stretching del gruppo OH, normalizzata alla stessa altezza del picco relativo ai CH a circa 2927 cm^{-1} , è mostrata in Figura 42.

Si può notare che l'aggiunta di acqua comporta un aumento della intensità della banda centrata a circa 3271 cm^{-1} così come la comparsa di un nuovo contributo a circa 3440 cm^{-1} . Entrambi questi fattori possono essere attribuiti alle popolazioni di molecole di acqua confinate all'interno del cuore delle micelle inverse di DMEB.

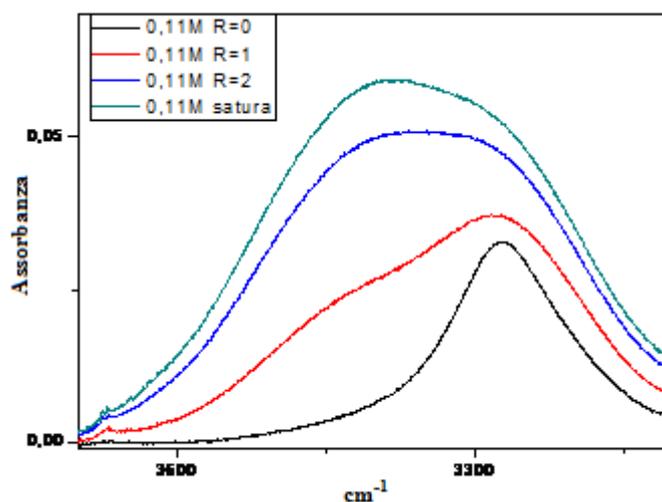


Fig.42. Spettri IR della banda relativa allo stretching del gruppo OH relativa alla micelle inverse di DMEB contenenti acqua a vari valori di R. ($[\text{DMEB}] = 0.1\text{M}$)

Informazioni più dettagliate sullo stato dell'acqua confinata all'interno delle micelle inverse di DMEB sono state ottenute analizzando la banda relativa allo stretching del gruppo OH dei campioni a vari valori di R e concentrazione di tensioattivo. La procedura di deconvoluzione ha mostrato che tutte le bande possono essere descritte da due Lorenziane. I parametri di fitting di queste componenti sono riportati in tabella 7. In questa tabella sono segnalati, ai fini di un migliore confronto, anche i parametri relativi allo stretching del gruppo OH per l'acqua pura.[84]

[DMEB]=0.001M		
X	Posizione/larghezza/area	Posizione/larghezza/area
0	3272/177/100	-
[DMEB]=0.01M		
X	Posizione/larghezza/area	Posizione/larghezza/area
0	3273/174/100	-
1	3274/178/70	3451/156/30
2	3263/184/49	3434/197/51
[DMEB]=0.05M		
X	Posizione/larghezza/area	Posizione/larghezza/area
0	3273/169/100	-
0.4	3270/165/80	3454/138/20
1	3270/172/65	3442/169/35
2	3267/184/52	3438/189/48
[DMEB]=0.1M		
X	Posizione/larghezza/area	Posizione/larghezza/area
0	3273/147/100	-
1	3269/174/67	3445/169/33
2	3265/193/48	3437/199/52
2.4	3259/195/42	3434/207/58
Acqua pura		
Posizione/larghezza/area	Posizione/larghezza/area	Posizione/larghezza/area
3314/280/67	3460/162/26	3595/99/7

^a Posizione (cm⁻¹), larghezza (cm⁻¹), area (%).

Tab.7. Parametri di fitting della banda relativa allo stretching del gruppo OH per le soluzioni acqua water/DMEB/CCl₄ nella regione spettrale 3000-3600 cm⁻¹.



Analizzando la tabella 7 si può notare che la componente a circa 3440 cm^{-1} è attribuibile all'acqua confinata all'interno delle micelle inverse, così come la componente centrata a circa 3270 cm^{-1} , dovuta rispettivamente allo stretching del gruppo OH dell'acqua e del tensioattivo, che mostra un red-shift e un aumento della larghezza di banda all'aumentare di R.

Questo comportamento suggerisce che l'aggiunta di acqua comporta la formazione di strutture legate tra loro tramite legami ad idrogeno accompagnate da una loro varietà strutturale.

Inoltre, questo è coerente con l'ipotesi che, mentre a più bassi valori di R, le molecole di acqua interagiscono tramite legami ad idrogeno con il gruppo OH del DMEB, ad alti valori di R si instaurano anche interazioni tra le stesse molecole di acqua.

Da un confronto tra i parametri di fitting con la banda relativa allo stretching del gruppo OH per l'acqua pura, si può notare che mentre la componente centrata a circa 3595 cm^{-1} è assente, le componenti a circa 3314 e 3460 cm^{-1} presentano un red-shift, rispettivamente, di $41-44$ e $6-26\text{ cm}^{-1}$.

Questi dati possono indicare che la disposizione strutturale delle molecole di acqua all'interno delle micelle inverse di DMEB è significativamente diversa da quella dell'acqua pura.

Conclusioni

Questo studio mostra che il DMEB è in grado di formare micelle inverse molto stabili in un ambiente apolare come il CCl_4 . La semplice solubilizzazione di acqua nelle soluzioni di DMEB/ CCl_4 porta all'intrappolamento di molecole d'acqua all'interno di queste micelle inverse che sono distribuite abbastanza uniformemente fra di loro e che determinano una crescita delle micelle all'aumentare del rapporto molare tra acqua e tensioattivo.



5. Conclusioni

Il principale scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di studiare il colorante organico ROT-300 in sistemi binari (sciolto in vari solventi) e ternari (in presenza di tensioattivo).

L'idea alla base di questo studio è stata che questa molecola achirale potesse presentare un equilibrio enantiomerico dovuto ad una chiralità indotta dall'ambiente in cui si trovava, sia che fosse presente un tensioattivo o no.

Il primo passo esplorativo è stato quello di far interagire due molecole chirali (i due enantiomeri del metil lattato) con l'AOT per vedere se un ambiente tensioattivo potesse far continuare ad esistere i diversi conformeri che i solventi chirali promuovono.

Caratterizzando l'SML e l'RML in soluzioni di CCl_4 e in sistemi di AOT/ CCl_4 a varie concentrazioni, tramite le tecniche spettroscopiche utilizzate (FT-IR, VCD nella regione del mid-IR e NIR) siamo riusciti ad affermare che le molecole di metil lattato interagiscono in numero limitato con il tensioattivo, rimanendo in numero maggiore isolate o interagenti con altre molecole di metil lattato, ma i calcoli computazionali effettuati hanno messo proprio in evidenza che esistono dei diversi conformeri della molecola chirale e che essi continuano ad esistere anche in presenza del tensioattivo.

Appurato questo abbiamo deciso, come secondo passo, di disperdere la molecola ROT-300 in sistemi formati dal AOT funzionalizzato e CCl_4 per studiarne le interazioni pensando che esse potessero aumentare sostituendo il contro ione sodio del tensioattivo con ioni di metalli di transizione.

Parallelamente abbiamo confinato la ROT-300 in altri tensioattivi come la bis(2-etilesil)ammina (BEEA) e il bis(2-etilesil) fosforico (HDEHP).

Analizzando questi sistemi tramite spettroscopia di assorbimento e di fluorescenza UV-VIS abbiamo notato delle forti interazioni quando il colorante è confinato nei cristalli liquidi di tensioattivo. Questo comportamento è stato attribuito al congelamento dei gradi di libertà traslazionale della ROT-300, mentre alcuni effetti derivano dalle interazioni con la testa polare del tensioattivo, specialmente nel caso di acidità o basicità della stessa.

Le molecole di colorante conservano le loro proprietà ottiche nella matrice tensioattivo e, in particolare, è presente un guadagno ottico, mostrato chiaramente dalla comparsa di ASE.

Il fenomeno della chiralità indotta è stato visto sciogliendo la ROT-300 in vari solventi chirali, come il (-)-dietil tartrato e (+)-dietil tartrato; (R)-(+)-metil lattato e (S)-(-)-metil lattato; (R)-(-)-carvone e (S)-(+)-carvone; (R)-(+)-fenil etanolo e (S)-(-)-fenil etanolo.

Da un'attenta analisi spettroscopica, tramite ECD, e l'utilizzo parallelo di calcoli computazionali, abbiamo dimostrato che la ROT-300 presenta un equilibrio tra conformeri enantiomerici, correlato



alla chiralità del solvente stesso e che quindi si localizza nel sistema assumendo una orientazione specifica a seconda dell'enantiomero del solvente in cui viene sciolta; fenomeno che non compare sciogliendo negli stessi solventi l'Orange-240 che presenta una disposizione nello spazio diversa dello scheletro perilenico, completamente piatto per l'Orange-240 è leggermente distorto per la ROT-300 che presenta i quattro gruppi O-fenilici disposti in maniera chirale intorno alla parte centrale perilenica.

Dopo aver ottenuto questi risultati sfociati in tre pubblicazioni scientifiche, ci siamo chiesti se un tensioattivo chirale, come il DMEB, potesse formare micelle inverse in ambiente apolare e interagire con molecole di acqua.

Analizzando vari sistemi tramite spettroscopia FT-IR abbiamo dimostrato che il DMEB è in grado di formare micelle inverse molto stabili in un ambiente apolare come il CCl_4 . La semplice solubilizzazione di acqua nelle soluzioni di DMEB/ CCl_4 porta all'intrappolamento di molecole d'acqua all'interno di queste micelle inverse che sono distribuite abbastanza uniformemente fra di loro e che determinano una crescita unidirezionale delle micelle all'aumentare del rapporto molare tra acqua e tensioattivo.

Questo studio proseguirà presso l'Università degli studi di Brescia, in collaborazione con il Politecnico di Milano dove verranno utilizzate ulteriori tecniche, come l'ECD, VCD, NMR, per poter vedere se queste interazioni sono così forti da permettere l'induzione di chiralità dal DMEB all'acqua.



Bibliografia

1. V. Turco Liveri, in *Nano-Surface Chemistry* M. Rosoff ed. ,Marcel Dekker,NY , 1, 437-504, **2001**.
2. Y. Chevalier , T. Zemb, *Rep. Prog. Phys.* 53 279-371, **1990**.
3. M. Ueno, H. Kishimoto, Y. Kyogoku, *J. Coll. Interf. Sci.*, 63, 113-119, **1978**.
4. A. Maitra, *J. Phys. Chem.*, 88, 5122-5125, **1984**.
5. V. Turco Liveri, in N. Garti, ed. Thermal behavior of dispersed systems, NY: Marcel Dekker, 93, 1-22, **2001**.
6. H. F. Eicke, in F. L. Boschke, ed. Topics in Current Chemistry, NY: *Springer Verlag*, 87,85-140, **1980**.
7. P. D. I. Fletcher, B. H. Robinson, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 85, 863-867, **1981**
8. P. D. I. Fletcher, A. M. Howe, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 83, 985-1006, **1987**.
9. A. Ruggirello, V. Turco Liveri, *Journal of Colloid and Interface Science* 258 , 123–129,**2003**.
10. S.H. Tung, Y.E. Huang, S.R. Raghavan, *J. am. Chem. Soc.* 128, 5751-5756, **2006**.
11. V. Turco Liveri. In *Nanosurface Chemistry*, Rosoff M (ed)., Marcel Dekker: NY; 47,**2002**.
12. D.J. Tobias,; M.L. Klein, *J. Phys. Chem.*, 100, 6637,**1996**.
13. P. Calandra, C. Giordano, A. Longo, V. Turco Liveri, *Materials Chemistry and Physics* 98,494–499,**2006**.
14. N. Sahiner,; M. Singh, *Polymer* 48, 2827,**2007**.
15. B.A. Simmons, S.C Li,; VT. John,; GL. McPherson, A. Bose, W. L. Zhou, JB. He, *Nano Lett.*, 2, 263,**2002**.
16. P. Calandra, C. Giordano, A. Ruggirello, V. Turco Liveri, *J. Colloid Interface Sci.* 277 , 206–214,**2004**.
17. A. D'Aprano, G. D'Arrigo, M. Goffredi, A. Paparelli, V. Turco Liveri, *J. Phys. Chem.*, 93, 8367-8370, **1989**.
18. M. Wong, J. K. Thomas, T. Nowak, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4730-4736, **1977**.
19. M. Kotlarchyk, J. S. Huang, S. H. Chen, *J. Phys. Chem.*, 89, 4382-4386, **1985**.
20. P. L. Luisi, M. Giomini, M. P. Pileni and B. H. Robinson, *Biochim. Biophys. Acta*, 947, 209-246, 1988. 8367-8370, 1989
21. S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, *J. Colloid Interface Sci.* 118, **1987**.
22. D.C. Steyler, T.R. Jenta, B.H. Robinson, J. Eastoe, R.K. Heenan, *Langmuir* 12,1483,**1996**.



23. M.A. Hughes, R.K. Biswas, *Hydrometallurgy* 26, 281,**1991**.
24. A.B. Pahi, D Varga, Z Kiraly, A Mastalir, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 319, 77–83,**2008**.
25. S. Roy, D. Khatua, J Dey, *Journal of Colloid and Interface Science* 292,255–264.**2005**.
26. S. Fireman-Shores, I. Popov, I.D. Avnir, S. Marx, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2650-2655,**2005**.
27. Z. Feng, Y Li, D Niu, L Li, W Zhao, H Chen, L Li, J Gao, M Ruanb, J Shi, *Chem. Commun.*, 2629–2631,**2008**.
28. G. Gübitz, M.G. Schmid, *Electrophoresis* 21, 4112–4135,**2000**.
29. J. Dey, A. Mohanty, S. Roy, D. Khatua, *J. Chromatogr. A* 1048 (1) ,127–132,**2004**.
30. A. Bunke, Th. Jira, Th. Beyrich, *Pharmazie* 52 ,762,**1997**.
31. S. Colonna, A. Re, *J. Chem. Soc., Perkin I* ,547,**1981**.
32. W. Wu, Y. Zhang, *Tetrahedron Asymmetry* 9,1441,**1998**.
33. R. Reisfeld, D . Brusilovsky, M. Eyal, E. Miron, Z. Burshtein, *J. Ivri, Chemical Physics Letters*,160, 43-47, **1989**.
34. R . Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chemical Physics Letters*, 213, 338-344, **1993**.
35. A. Koslowski N. Sreerama, R. W. Woody , *Circular Dichroism Principles and Applications* edited by N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody; Wiley **2000**.
36. A. Rodger B. Nordén ,*Circular Dichroism and Linear Dichroism*, R.G.Compton, S.G.Davies, J.Evans, Oxford University Press, **1997**.
37. L.A. Nafie, T.B. Freedman,*Circular Dichroism. Principles and Applications 2nd Edition*, Edited by Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R.A.,Wiley-VCH, New York, 97-132, **2000**.
38. T.B. Freedman, G.A. Balukjian, L.A. Nafie, *J. Am. Chem. Soc.* 107,6213-6222,**1985**.
39. P.L. Polavarapu, C.S. Ewig, T. Chandramouly, *J. Am. Chem. Soc.* 109 , 7382-7386,**1987**.
40. Y. Nakao, H. Sugeta, Y. Kyogoku, *Chem. Lett.* 13, 623-626,**1984**.
41. R. Bursi, F.J. Devlin, P.J. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 9430-9432,**1990**.
42. M. Losada, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 , 3127-3135,**2007**.
43. .B. Adler, N. Bohro, M. Reiher, M. A. Suhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3440-3445
44. S. Abbate, G. Longhi, A. Ruggirello, V. Turco Liveri, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 327 , 44-50,**2008**.
45. S. Abbate, F. Castiglione, F. Lebon, G. Longhi, A. Longo, A. Mele, W. Panzeri, A. Ruggirello, V. Turco Liveri, *J. Phys. Chem. B*, 113, 3024-3033,**2009**.
46. Gaussian09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A.



- Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2009**.
47. D. M. P. Gigante, F. Long, L. A. Bodack, J. M. Evans, J. Kallmerten, L. A. Nafie, T. B. Freedman, *J. Phys. Chem. A*, 103, 1523-1537, **1999**.
48. P. Calandra, E. Caponetti, D. Chillura Martino, P. D'Angelo, A. Minore, V. Turco Liveri, *J. Mol. Struct.*, 522, 165-178, **2000**.
49. Zhang, P. L. Polavarapu, *J. Phys. Chem. A*, 111, 858-871, **2007**.
50. F. Gangemi, R. Gangemi, G. Longhi, S. Abbate, *Vibrational Spectroscopy*, 50, 257-267, **2009**.
51. F. Gangemi, R. Gangemi, G. Longhi, S. Abbate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 2683-2689, **2009**.
52. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1950**.
53. P. Calandra, M. Passarello, A. Ruggirello, V. Turco Liveri, *Journal of Colloid and Interface Science* 343, 149-154, **2010**.
54. A. Longo, A. Ruggirello, V. Turco Liveri, *Chem. Mater.* 19, 1127-1133, **2007**.
55. P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.* 33, 215, **1970**.
56. J. Ivri, Z. Burshtein, E. Miron, R. Reisfeld, M. Eyal, *IEEE J. Quantum Electronics*, 26, 1516-1520, **1990**.
57. J. M. Turner, M. W. Karl, J. F. Kauffman, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 433-438, **2004**.
58. C. D. Byrne, A. J. de Mello, *Biophys Chem* 70, 173, **1998**.
59. E. M. Talavera, P. Guerrero, F. Ocana, J. M. Alvarez-Pez, *Appl Spectrosc* 56, 362, **2002**.
60. R. A. Hochstrasser, D. P. Millar, *Proc SPIE* 1640, 599, **1992**.
61. S. Stagira, M. Nisoli, G. Cerullo, M. Zavelani-Rossi, S. De Silvestri, G. Lanzani, W. Graupner, G. Leising, *Chem. Phys. Lett.* 289, 205-210, **1998**.



62. J. Clark, G Lanzani, *Nat Photon* 4,438,**2010**.
63. P.J. Stephens, FJ. Devlin, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, C. Rosini. *Org Lett* ;4:4595–4598,**2002**.
64. P.L. Polavarapu. *Chirality* 14:768–781,**2002**.
65. T.D. Crawford. *Theor Chem Acc*;115,227–245.**2006**.
66. D.A. Lightner, J.E. Gurst. Organic conformational analysis. Stereochemistry from circular dichroism spectroscopy. New York: Wiley-VCH; Chapters A Q2 4; . 63–94.**2000**.
67. D.A. Lightner, J.E. Gurst. Organic conformational analysis. Stereochemistry from circular dichroism spectroscopy. New York: Wiley-VCH; Chapter 5; . 95–137.**2000**.
68. C. Coulombeau, A. Rassat. *Bull Soc Chim France*,12:3752–3762.**1966**.
69. A. Rodger, M. Rodger. *J Am Chem Soc* 110,2361–2368.**1988**.
70. P.L. Polavarapu , Predictions *J Quantum Chem*, 106:1809–1814,**2006**.
71. E. Debie, L. Jaspers, P. Bultinck, W. Herrebout, B. Van Der Veken, *Chem Phys Lett* ,450,426–430,**2008**.
72. J. Filder, M. Rodger, A. Rodger. *J Am Chem Soc*; 116,7266–7273,**1994**.
73. R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog. *Angew Chem Int* ,5,385–415,**1966**.
74. P. Osswald, F. Würthner. *J Am Chem Soc*,129,14319–15326,**2007**.
75. H.G. Brittain. Applications of chiroptical spectroscopy in the characterization of compounds having pharmaceutical importance. In: N. Berova, K. Nakanishi, RA. Woody, editors. Circular dichroism-principles and applications. NY: Wiley-VCH; Chapter 29;. 819–844. **2000**.
76. P. Salvadori, L. Di Bari, G. Pescitelli. HPLC-CD: stereochemical analysis at work. In: N. Berova, K. Nakanishi, R.A. Woody. Circular dichroism-principles and applications. New York: Wiley-VCH; Chapter 28. p 797–818.**2000**.
77. R.O. Al-Kaysi, T.S. Ahn, A.M. Müller, C.J. Bardeen. *Phys Chem Chem Phys*,8:3453–3459.**2006**.
78. F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko. *Chem Commun*,11,1188–1190,**2006**.
79. T.E. Kaiser, V. Stepanenko, F. Würthner. *J Am Chem Soc*, 131,6719–6732.**2009**.
80. A. Moscowitz, K. Wellman, C. Djerassi. *J Am Chem Soc* 85,3515–3516.**1963**.
81. A. Moscowitz, K. Wellman, C. Djerassi, *Proc Natl Acad Sci USA* ,50,799–804.**1963**.
82. L Wilson, R. Bicca de Alecanstro, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 63, 40-45, **1985**.
83. M. Kuo, N Kamelamela, MJ Shultz, *J. Phys. Chem. A*, 112, 1214-1218,**2008**.
84. P. Calandra, E. Caponetti, D. Chillura Martino, P. D’Angelo, A. Minore, V. Turco Liveri, *Journal of Molecular Structure* 522 ,165–178,**2000**.



Elenco delle Pubblicazioni e Poster a Congresso

Pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali:

- P. Calandra; M. Passarello, A. Ruggirello, V. Turco Liveri. “Fast proton conduction in hydrogen bonded microheterogeneous systems: bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid/N-methyl formamide liquid mixtures”
Journal of Colloid and Interface Science 343 , 149–154, 2010.
- F. Castiglione, G. Lanzani , A. Mele, A. Monguzzi, M. Passarello, A. Ruggirello, F. Scotognella, V. Turco Liveri. “Spectroscopic characterization of red perylimide/surfactant nanocomposites”
Journal of Materials Science 2011.
- S. Abbate, F. Lebon, G. Longhi, M. Passarello, V. Turco Liveri. “Triggering dissymetry in achiral dye molecules by chiral solvents: Circular Dichroism experiments and DFT calculation” , Chirality 23, 910-915, 2011.
- S. Abbate, R. Gangemi, F. Lebon, G. Longhi, M. Passarello, A. Ruggirello, V. Turco Liveri. “(S) – and (R)-methyl lactate in plain solutions and in presence of a surfactant: an IR, NIR and VCD study” . Vibrational Spectroscopy. (2012, Accepted)

Comunicazioni a Congresso:

- W. Bras, F. Giannici, A. Longo, M. Passarello, G. Portale, A. Ruggirello, V. Turco Liveri “EXAFS and SAXS Investigation of Frozen Metal-Containing Reverse Micelles Dispersed in n-Heptane”, XXXVII Congresso Nazionale di Chimica Fisica, 24-29 Febbraio 2008, Camogli (GE)

