

VI. ESTUDIS D'AGREGACIÓ

1. INTRODUCCIÓ^{122,123,124}

Tal com s'ha comentat amb anterioritat, l'estructura molecular dels compostos ambifílics consta de dues parts clarament diferenciades: una part lipofílica i una altra hidrofílica. Compostos amb aquestes característiques sovint s'anomenen d'altres maneres com tensioactius o surfactants. La seva aplicació industrial més important és en el camp dels detergents¹²⁵.

1.1 Classificació dels tensioactius

Tipus	Nom	Fórmula
Aniònics	Sals d'àcids carboxílics	$\text{RCOO}^- \text{M}^+$
	Sals d'àcids sulfònics	$\text{RSO}_3^- \text{M}^+$
	Esters de l'àcid sulfúric	$\text{R-O-SO}_3^- \text{M}^+$
	Esters de l'àcid fosfòric	$\text{R-O-PO}_3^{2-} (\text{M}^+)_2$
Catiònics	Sals d'amina	$\text{R}_3\text{N}^+\text{H}(\text{X}^-)$
	Sals d'amoni quaternàries	$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$
Amfòters	Sal d'amoni – grup carboxilat	$\text{R}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-$
	Sal d'amoni – grup sulfonat	$\text{R}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$
No iònics	Alcohols etoxilats	$\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Esters etoxilats d'àcids grassos	$\text{RCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
	Òxids d'amina	$\text{R}_3\text{N}(\text{O})$

Taula 19: classificació i exemples de tensioactius

En la majoria d'exemples, els tensioactius estan constituïts per una llarga cadena hidrocarbonada (part hidrofòbica), i una cadena o grup hidrofílic. En funció del grup hidrofílic es classifiquen en: aniònics, catiònics, amfòters (o zwitteriònics) i no iònics. A la Taula 19 es presenten uns quants exemples.

1.2 Efectes dels tensioactius en solució

Els compostos ambifílics en solució tendeixen a acumular-se a la interfase de medis diferents (com podria ser aire-aigua). En aigua, la part hidrofílica dels tensioactius s'orienta cap a aquest solvent i la part hidrofòbica intenta allunyar-se'n. Així, el compost se situaria a la interfase aigua-aire formant una monocapa.

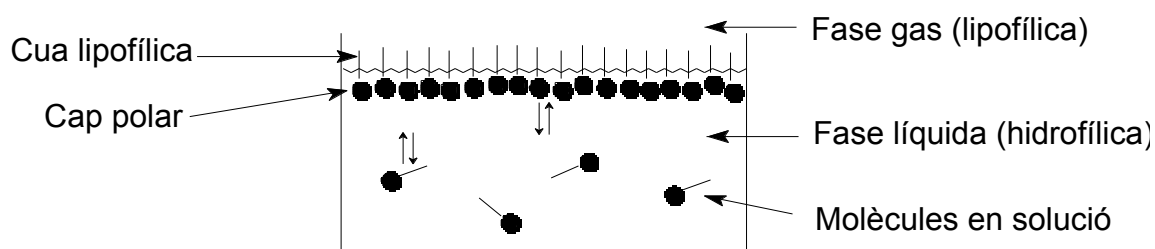


Figura 183: representació de la distribució d'un tensioactiu en una interfase gas-líquid

En la Figura 183 s'observa que hi ha un equilibri dinàmic entre molècules de tensioactiu situades a la interfase i molècules situades a la solució.

En funció de la concentració es pot produir en la solució una associació de molècules ambifíliques donant lloc a la formació d'agregats. Així, si el solvent és aigua, el cap polar del compost ambifílic queda a l'exterior de l'agregat, i la cadena hidrofòbica es replega cap a l'interior d'aquest, allunyant-se de les molècules d'aigua. Aquests agregats s'anomenen **micel·les** i la seva formació en un dissolvent concret depèn de la concentració del tensioactiu. Existeix una concentració mínima per sobre de la qual hi haurà formació de micel·les i per sota de la qual hi haurà la presència del tensioactiu lliure, aquest valor rep el nom de **concentració micel·lar crítica** (cmc).

A la Figura 184 s'observa que per sota la cmc tenim el tensioactiu majoritàriament a la interfase, però just per damunt de la cmc es comencen a formar micel·les esfèriques. A partir d'aquest moment, si anem augmentant la concentració de tensioactiu es podrien formar altres tipus de micel·les com per exemple el·lipsoidal o cilíndriques (Figura 185).

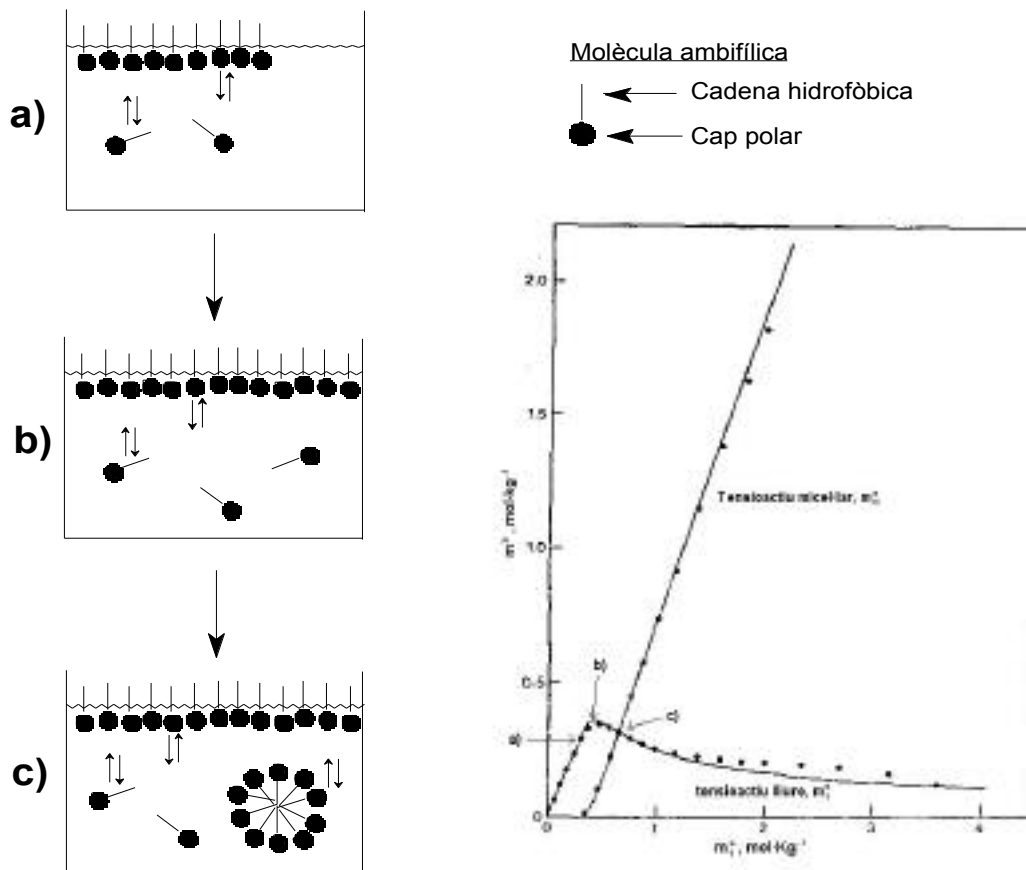


Figura 184: variació de les concentracions de tensioactiu lliure i micel·lar (m^a) en funció de la concentració total de tensioactiu (m_t^a). El punt **b**) correspon a la concentració micel·lar crítica.

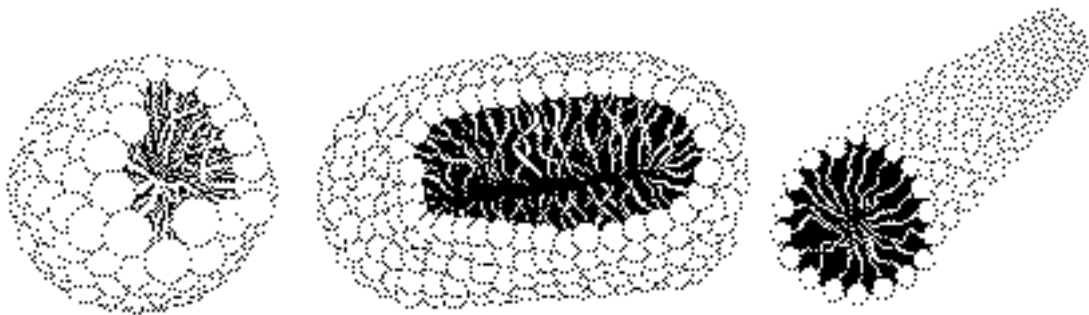


Figura 185: representació d'una micel·la esfèrica, una el·lipsoidal i una cilíndrica

A concentracions molt més elevades les micel·les es poden agrupar entre si formant agregats supramicel·lars. En aquests tipus d'agregats hi trobem els cristalls líquids (mesofases), que representen un intermedi entre les solucions micel·lars i els sòlids cristal·lins. Els cristalls líquids poden tenir diferents estructures, tal i com es mostra a la Figura 186.

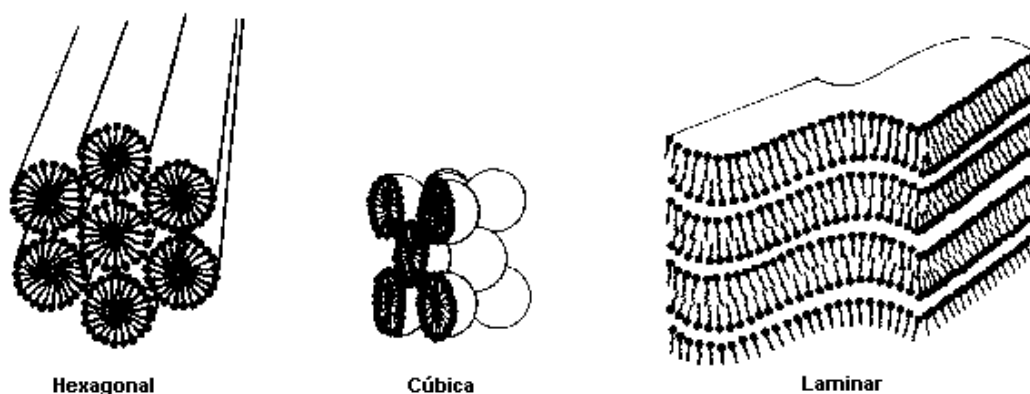


Figura 186: estructures més freqüents de cristalls líquids¹²³

Fins ara hem comentat com es distribueix un tensioactiu en una fase aquosa. Si aquest mateix tensioactiu el posem en una fase orgànica, es distribuirà de diferent manera, així trobarem per exemple micelles invertides amb els caps polars replegats cap al centre de l'agregat i les cues hidrofòbiques cap a l'exterior. També s'han realitzat estudis¹²⁶ amb sistemes líquids bifàsics, amb una fase aquosa i una d'orgànica (oli). Agafant els tres components aigua, oli i surfactant, i representant un diagrama ternari, s'obté el gràfic de la Figura 187.

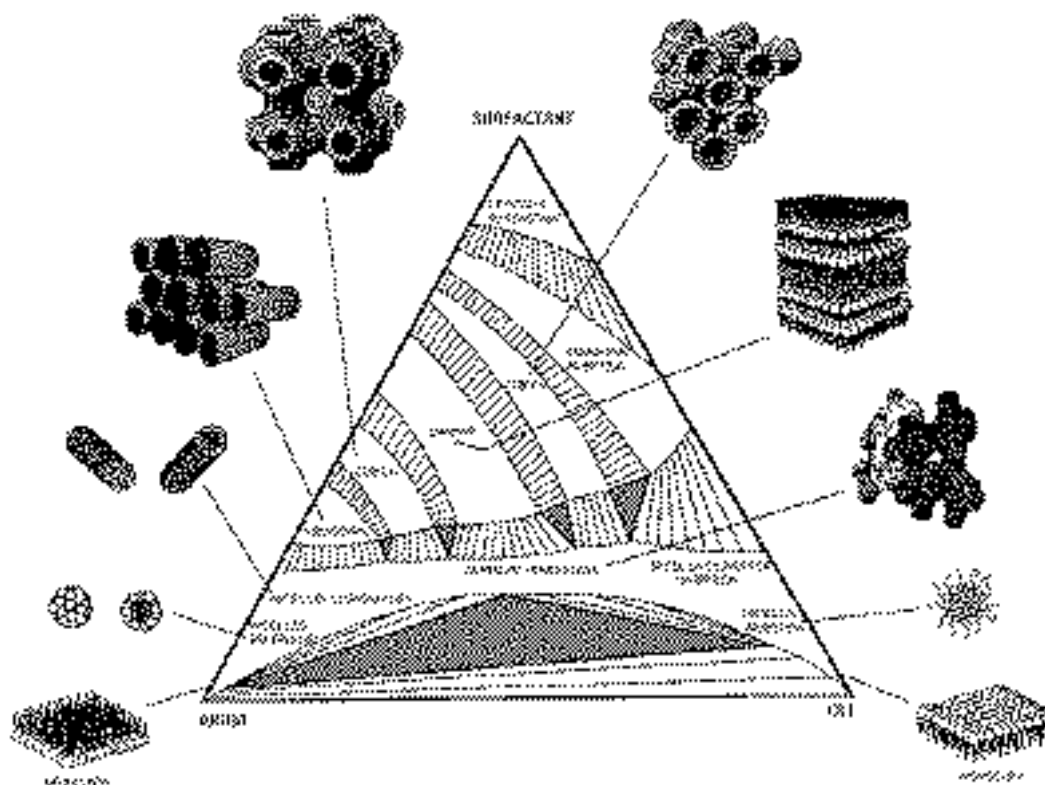


Figura 187: Diagrama de fases d'un sistema oli-aigua-surfactant¹²⁶

Si ens fixem en la línia que uneix l'aigua amb el surfactant en el diagrama, podem veure dibuixats els diferents tipus d'agregats ja comentats anteriorment; veiem la formació de monocapes per solucions molt diluïdes de surfactant i, a mesura que va augmentant la concentració d'aquest, trobem micel·les esfèriques, després cilíndriques i tot seguit diferents estructures tipus cristall líquid. Per solucions molt concentrades trobaríem cristalls del surfactant. A la banda dreta del diagrama hi ha les estructures trobades en fase orgànica.

Un altre tipus d'agregat que es pot formar en solució, són les **vesícules**. Aquestes es donen habitualment quan el tensioactiu no és massa soluble en aigua i la solució és tractada amb ultrasons, o bé és agitada mecànicament. La base d'aquests agregats són bicapes de molècules, i així ens trobem amb les vesícules anomenades multi-compartiments, i també les microvesícules (Figura 188). Una característica important d'aquests agregats, a diferència de les micel·les, és que en el seu interior hi ha molècules d'aigua. Per fer una comparació, es podria dir que la microvesícula és a la bicapa com una micel·la és a la monocapa¹²².



Figura 188: representació d'una vesícula amb multi-compartiments i una microvesícula¹²²

Com es pot veure, la concentració de tensioactiu és molt important en la formació de micel·les, i d'ella depenen moltes propietats físiques de la solució. Aquestes propietats tenen un comportament diferent en funció de si la concentració està per sobre o per sota de la cmc. En el següent llistat es citen algunes d'aquestes propietats:

- Tensió superficial o interfacial.
- Conductivitat elèctrica.
- Dispersió de la llum ("light scattering").
- Índex de refracció.
- Absorció de la llum.
- Propietats calorimètriques (calor específic i calor de dilució).
- Variació de la pressió de vapor i punt de congelació.
- Propietats de transport (difusivitat, viscositat).
- Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear.
- Pressió osmòtica.
- Capacitat de solubilitzar altres soluts.

En el següent gràfic es mostren les variacions d'algunes d'aquestes propietats en funció de la concentració. Es poden observar clarament els canvis de comportament que es produeixen en la cmc.

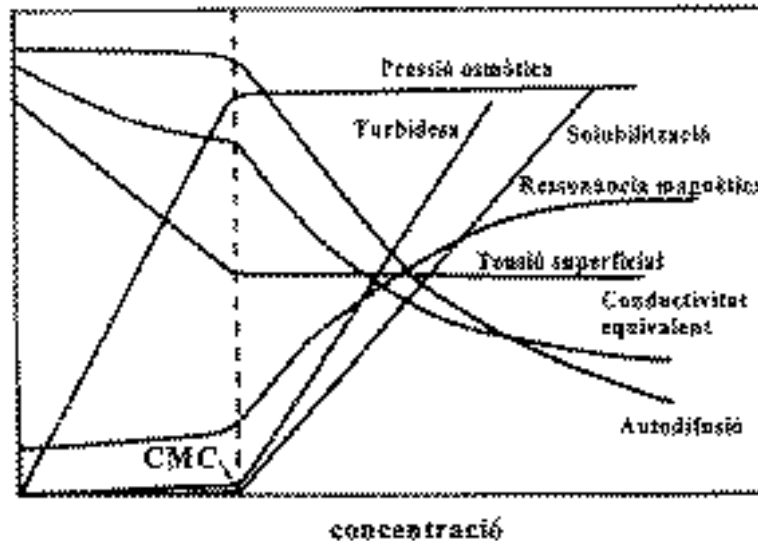


Figura 189: variació d'algunes propietats en funció de la concentració¹²³

Es coneix que hi ha una sèrie de factors que influeixen en el valor de la concentració micel·lar crítica en solucions aquoses de tensioactiu. A continuació es citen alguns d'aquests factors:

- L'estructura del tensioactiu: per exemple els tensioactius iònics tenen valors de cmc majors que els no iònics. També trobem que com més àtoms té la cadena hidrofòbica, menor és la cmc.
- La puresa del tensioactiu: molts tensioactius no són purs perquè estan formats per mescles de molècules amb llargades diferents en les seves cadenes, això provoca una disminució en el valor de la cmc.
- La presència d'electròlits: en el cas de tensioactius iònics fa disminuir el valor de la cmc.
- La presència d'additius orgànics: poden produir grans canvis en els valors de la cmc a causa de la seva incorporació a les micel·les, o bé perquè pot modificar les interaccions solvent-tensioactiu.
- La temperatura de la solució.

En aquest treball s'han utilitzat dos mètodes en l'estudi dels tensioactius:

- Mesures de tensió superficial.
- Microscòpia electrònica.

2. MESURES DE LA TENSIÓ SUPERFICIAL

A l'inici de l'apartat 1.2 s'ha comentat la tendència que tenen els tensioactius a acumular-se a les interfases. Aquesta acumulació és deguda, en termes energètics, a una disminució de l'energia lliure de la interfase i depèn sobretot del solvent emprat. Ens centrarem en un sistema bifàsic aigua-aire de tal manera que en lloc de parlar de la interfase parlarem de superfície.

L'aigua, que posseeix unes elevades forces intermoleculars a causa dels enllaços d'hidrogen, té una tensió superficial especialment gran (72 mN/m). Aquesta tensió superficial és disminuïda per l'acumulació de molècules de tensioactiu a la superfície, perquè les forces atractives de la cadena hidrofòbica (hidrocarbur) són bastant més febles.

Com es pot veure a la Figura 189, a mesura que va augmentant la concentració de tensioactiu va disminuint la tensió superficial fins arribar a la cmc. A partir d'aquest valor, aquesta propietat esdevé constant a causa de la saturació de la superfície de molècules ambifíliques.

Existeixen molts mètodes per tal de mesurar la tensió superficial¹²⁴:

- Mètode de l'ascens capil·lar.
- Mètode del pes de la gota.
- Mètode de la pressió màxima de la bombolla.
- Mètode de l'anell (tensiòmetre d'anell).
- Mètode de la placa (Wilhelmy).
- Mètode de la gota pendent.
- Mètode de la gota sèssil i determinació de l'angle de contacte.
- Mètode de la gota en rotació.

El mètode utilitzat en aquest treball ha estat el de placa o Wilhelmy, que consisteix en mesurar la força que s'exerceix sobre una placa vertical quan aquesta està en contacte amb una superfície o interfase líquida mitjançant una balança de torsió.

En el nostre grup d'investigació⁶ s'havien realitzat prèviament una sèrie de mesures de la tensió superficial dels lligands **1-17**. Aquestes mesures van confirmar el caràcter tensioactiu que s'esperava que tinguessin alguns d'aquests lligands i els seus complexos de pal·ladi, i es van obtenir els valors de les concentracions micel·lars crítiques. Els resultats d'aquests estudis van concloure que els complexos de pal·ladi formats amb els lligands més hidrosolubles manifestaven també un comportament ambifílic en solucions aquoses, i els valors de les seves cmc eren menors que les cmc de les solucions dels seus lligands. Aquest resultat no només es justifica pel fet de que cada complex de pal·ladi conté dos lligands, sinó que

sembla que la formació de complexos amb lligands tensioactius pot afavorir la formació d'agregats supramoleculars. És important remarcar que hi ha molt pocs estudis d'aquest tipus en la bibliografia.

En un treball relativament recent¹²⁷ es determinaren les cmc d'una sèrie de lligands ambifílics (Figura 190) i els seus complexos 1:1 de Cu (II) mitjançant mesures de tensió superficial. Els valors d'aquestes cmc es situaren entre $9 \cdot 10^{-5}$ i $1.4 \cdot 10^{-4}$ M, essent les cmc dels lligands inferiors a les dels complexos.

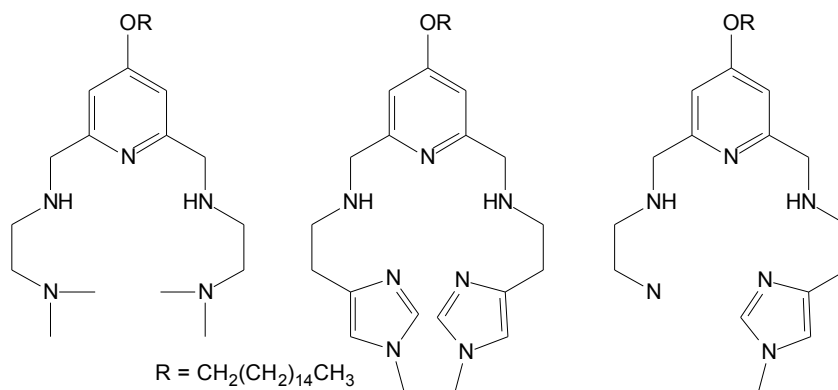


Figura 190

En un altre treball¹²⁸ de finals de la dècada dels 90, es va realitzar un estudi semblant a l'anterior usant el lligand de la Figura 191.

En aquest cas però, el lligand va resultar ser molt poc soluble en aigua, i en canvi els seus complexos de Ni(II) i de Cu(II) obtinguts si que ho eren. Així només es va poder determinar la cmc dels complexos donant un valor de $1.5 \cdot 10^{-3}$ M pel de Ni(II) i $8 \cdot 10^{-4}$ M pel de Cu(II).

Aquest exemple però no es pot comparar amb el present treball, ja que en aquest cas el caràcter ambifílic el té el complex i no el lligand.

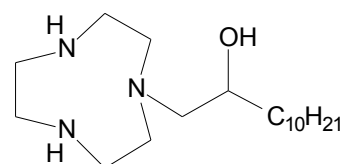


Figura 191

Una vegada realitzada aquesta breu introducció, passarem a descriure els resultats obtinguts en les mesures de tensió superficial de solucions aquoses dels lligands **10b**, **11b** i **18** sintetitzats en aquest treball i d'algun dels seus complexos.

2.1 Mesures del lligand 10b

L'objectiu de realitzar mesures de tensió superficial de solucions aquoses del lligand **10b** tenien la única finalitat de comparar-les amb les mesures realitzades amb el lligand d'estructura similar **10**. Recordem que el lligand **10** tenia una cadena polièter amb un valor mig de $n=1.6$, i en canvi el **10b** té un valor exacte de $n=1$. En aquest cas també hagués estat interessant poder comparar els complexos de pal·ladi sintetitzats amb ambdós lligands, però la insolubilitat observada del complex format a partir del lligand **10b** en aigua no va permetre la realització de mesures de tensió superficial. Cal remarcar que aquest problema de solubilitat ja s'havia observat anteriorment⁶ amb el complex de pal·ladi del lligand **10**. Aquesta comparació es podrà veure en el següent apartat, entre el complex de pal·ladi del lligand **11** i **11b**.

A la següent taula es mostren els resultats aproximats de les cmc obtinguts a partir de les mesures de tensió superficial pel lligand **10b** i pel lligand **10** sintetitzat anteriorment a aquest treball⁶. Els resultats s'expressen en mg/L i en $M \cdot 10^{-6}$.

	cmc (mg/L)	cmc ($M \cdot 10^{-6}$)
Lligand 10b	452	950
Lligand 10	57	110

Després de veure els resultats de la taula anterior podem concloure que el fet que el lligand **10b** no estigui format per una barreja de compostos, com és el cas del **10**, provoca que la formació d'agregats es produeixi a concentracions més elevades de tensioactiu. És important remarcar que aquest fet està totalment d'acord amb una de les propietats descrites dels tensioactius: com més varietat de molècules amb diferents llargades en les seves cadenes formen un tensioactiu, menor és la seva cmc.

2.2 Mesures del lligand 11b i el complex $[PdCl_2(11b)_2]$

La realització de mesures de tensió superficial del lligand **11b** i del seu complex de pal·ladi amb estructura $PdCl_2(11b)_2$ té un doble objectiu: per una banda fer la comparació entre els dos resultats, i per altra fer la comparació amb els resultats previs obtinguts en el grup amb el lligand **11** d'estructura semblant.

A la següent taula es mostren els resultats de les cmc obtinguts a partir de les mesures de tensió superficial pel lligand **11b** i pel seu complex $PdCl_2(11b)_2$.

	cmc (mg/L)	cmc ($M \cdot 10^{-6}$)
Lligand 11b	85	131
Complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$	15	10

La relació de cmc entre el lligand i el complex en mols és de $13.1 \text{ mol}_{\text{lig}}/\text{mol}_{\text{comp}}$. Tal com ja s'havia observat anteriorment⁶, aquest resultat mostra que la complexació porta cap a una disminució dels valors de la cmc. Aquest fet es pot interpretar com si la complexació afavorís la interacció entre les molècules ambifíliques, facilitant la formació d'agregats. Cal tenir en compte que si consideréssim el complex simplement com dues molècules de lligand, la relació $\text{mol}_{\text{lig}}/\text{mol}_{\text{comp}}$ hauria de ser de 2.

En el nostre grup s'havien fet mesures de tensió superficial amb el lligand **11** que té la mateixa estructura que el lligand que estem estudiant. Com ja s'ha comentat, la diferència bàsica és que el lligand aquí preparat té una distribució menor de compostos amb valor mig de cadena polièter $n=5$, i per tant es pot considerar relativament més pur. Els valors que es van trobar pel lligand sintetitzat anteriorment (Lligand **11**) són els següents⁶:

	cmc (mg/L)	cmc ($M \cdot 10^{-6}$)
Lligand 11	28	43
Complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})_2]$	7	5

La relació de cmc entre el lligand i el complex en mols en aquest cas és de $8.6 \text{ mol}_{\text{lig}}/\text{mol}_{\text{comp}}$.

Comparant els resultats d'aquest treball i els obtinguts en el grup pel lligand **11**, veiem una altra vegada que la propietat referent a la puresa dels productes descrita amb anterioritat es torna a complir: el fet que el lligand **11b** sigui relativament més pur que el lligand **11**, provoca que la seva cmc sigui més elevada. Si comparem però les cmc d'aquests dos lligands amb les descrites en l'apartat anterior pels lligands **10** i **10b**, veiem que la seva relació es molt inferior en el cas dels lligands **11** i **11b**. Això probablement és degut a que la diferència de puresa en aquest cas no és tan elevada.

2.3 Mesures del lligand 18

Calia esperar a priori que aquesta difosfina, amb una estructura molecular distinta a la dels altres lligands estudiats, tingués un comportament com a tensioactiu força diferent, o que fins i tot no es comportés com a tal.

Mitjançant les mesures de tensió superficial d'una solució aquosa del lligand **18** es va poder constatar aquesta diferència de comportament. El gràfic de les mesures obtingudes (Figura 195) va mostrar un comportament que permet qualificar el lligand **18** com a agent de superfície i no com a tensioactiu. Un agent de superfície és aquell que la seva addició a l'aigua comporta una disminució de la tensió superficial, però no forma agregats i per aquest motiu, no hi ha una concentració (cmc) a partir de la qual la tensió superficial esdevé constant.

En la Figura 195 es pot comprovar que en aquest cas no s'observa el canvi de pendent característic dels resultats obtinguts amb els altres lligands. A més a més, a concentracions de lligand elevades no s'acaba d'estabilitzar el valor de la tensió superficial, el qual va disminuint lleugerament a mesura que s'augmenta la concentració.

En aquest cas també hauria estat molt interessant de poder fer la comparació amb el comportament del corresponent complex de pal·ladi, però no es varen poder realitzar les mesures de tensió superficial del complex degut a la poca solubilitat d'aquest en medi aquós.

2.4 Conclusions

- En primer lloc s'ha comprovat que els nous lligands **10b** i **11b** es comporten com a tensioactius. El fet que el lligand **10b** no estigui format per una mescla de compostos tensioactius, i que l'**11b** tingui una distribució de productes menor, en comparació amb els seus homòlegs **10** i **11** respectivament, ha portat a un augment de les cmc. Aquest fet està d'acord amb la propietat que fa referència a l'estructura del tensioactiu que s'ha descrit a la pàgina 176.
- Les mesures de la tensió superficial d'una solució aquosa del lligand **11b** i del seu corresponent complex de pal·ladi, estan d'acord amb el resultat observat anteriorment⁶ amb el lligand **11**: la cmc del complex és inferior a la del lligand lliure.
- Les mesures de la tensió superficial obtingudes amb el lligand difosfina **18**, el qual té una estructura molt diferent a la dels lligands **10b** i **11b**, ens han permès classificar-lo com a agent de superfície i no com a tensioactiu.

2.5 Part experimental

Les mesures de la tensió superficial han estat realitzades al Departament de Tensioactius del CID del CSIC a Barcelona mitjançant un tensiòmetre de placa.

Les dissolucions per fer les mesures de tensió superficial es van preparar amb aigua desgasada, i les diferents mostres per una mateixa sèrie de mesures es van preparar per successives dilucions.

Per calcular els valors de les cmc, s'han representat en forma gràfica els valors de la tensió superficial en front del logaritme de la concentració. Quan s'analitza un tensioactiu, aquestes gràfiques mostren dues regions clarament diferenciades: a concentracions baixes la tensió superficial disminueix a mesura que la concentració augmenta, mentre que a concentracions més elevades la tensió superficial es manté pràcticament constant. Si tracem una recta per cada una d'aquestes regions, la intersecció de les dues rectes correspon al valor de la cmc. Cal remarcar que aquest valor obtingut és sempre aproximat.

A continuació es mostren els valors obtinguts de les tensions superficials a diferents concentracions i les representacions gràfiques pels diferents lligands i complexos analitzats.

2.5.1 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del lligand 10b

Concentració (mg/L)	Tensió superficial (mN/m)
9000	28.0
6000	27.3
4500	26.5
3000	27.9
1500	28.6
750	29.4
450	28.6
300	31.7
150	36.6
75	40.0
45	42.9

Representant gràficament la tensió superficial en front del logaritme de la concentració de lligand s'obté:

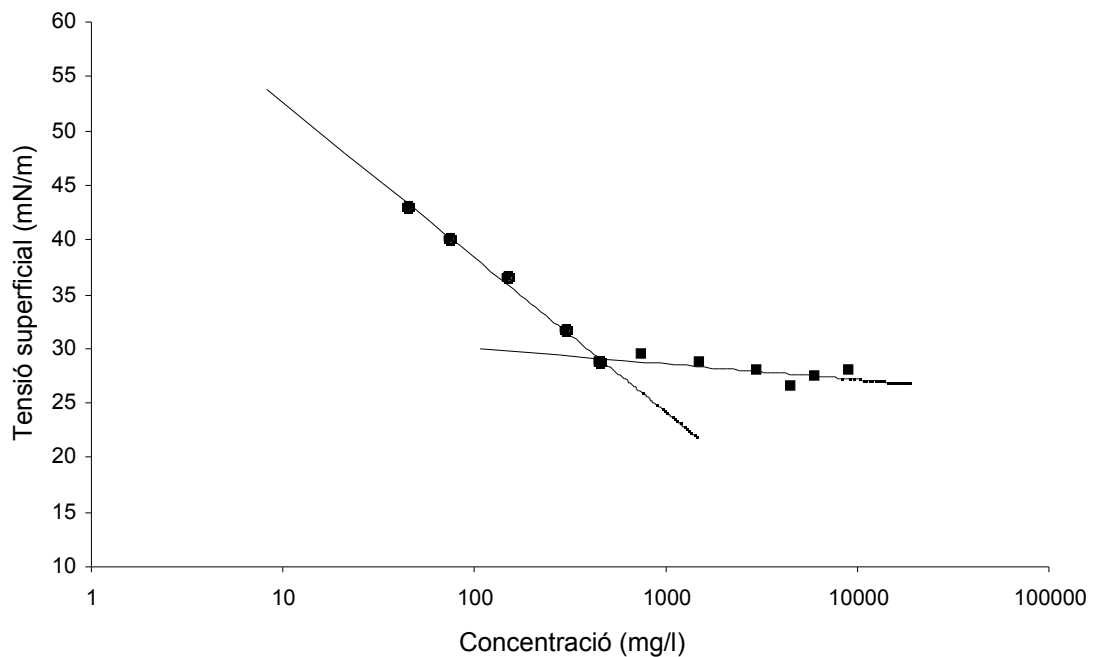


Figura 192: variació de la tensió superficial amb la concentració (escala logarítmica) del lligand 10b.

2.5.2 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del lligand 11b

Concentració (mg/L)	Tensió superficial (mN/m)
2300	30.5
1530	30.5
920	30.5
510	30.4
255	30.7
125	31.0
62.5	31.8
31.2	34.9
15.6	36.3
7.8	39.3

Representant gràficament la tensió superficial en front del logaritme de la concentració s'obté:

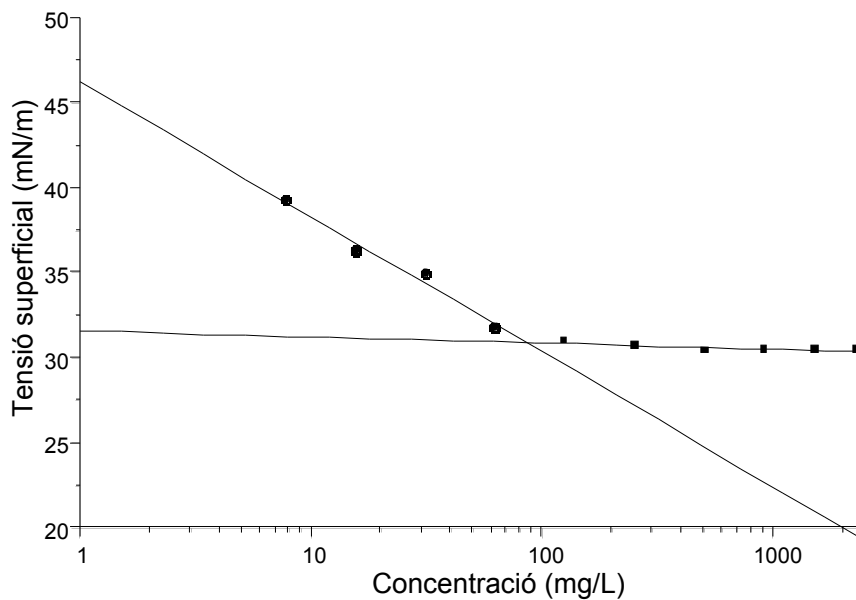


Figura 193: variació de la tensió superficial amb la concentració (escala logarítmica) del lligand 11b.

2.5.3 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del complex $[\text{PdCl}_2(11\text{b})_2]$

Concentració (mg/L)	Tensió superficial (mN/m)
2000	30.5
1176	30.3
740	30.8
540	30.5
420	30.6
210	32.0
106	32.7
53	32.7
17	31.8
8.5	36.7
3.4	39.8
1.7	45.9

Representant gràficament la tensió superficial en front del logaritme de la concentració s'obté:

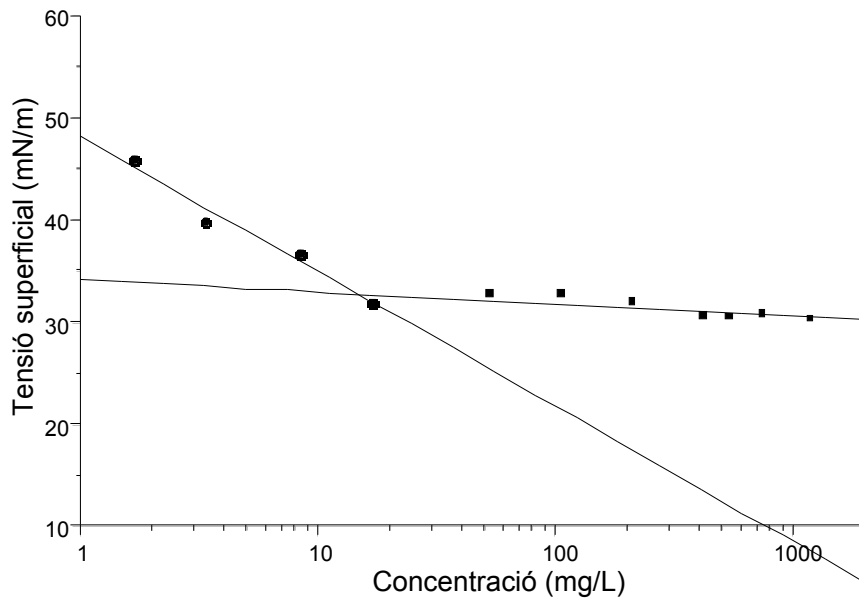


Figura 194: variació de la tensió superficial amb la concentració (escala logarítmica) del $[\text{PdCl}_2(11\text{b})_2]$.

2.5.4 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del lligand 18

Concentració (mg/L)	Tensió superficial (mN/m)
31400	40.5
9420	38.8
3140	42.5
1570	40.8
471	43.3
235	45.7
157	47.1
78.5	47.0
47.1	48.0
23.6	53.4
11.8	57.1
4.7	61.5

Representant gràficament la tensió superficial en front del logaritme de la concentració s'obté:

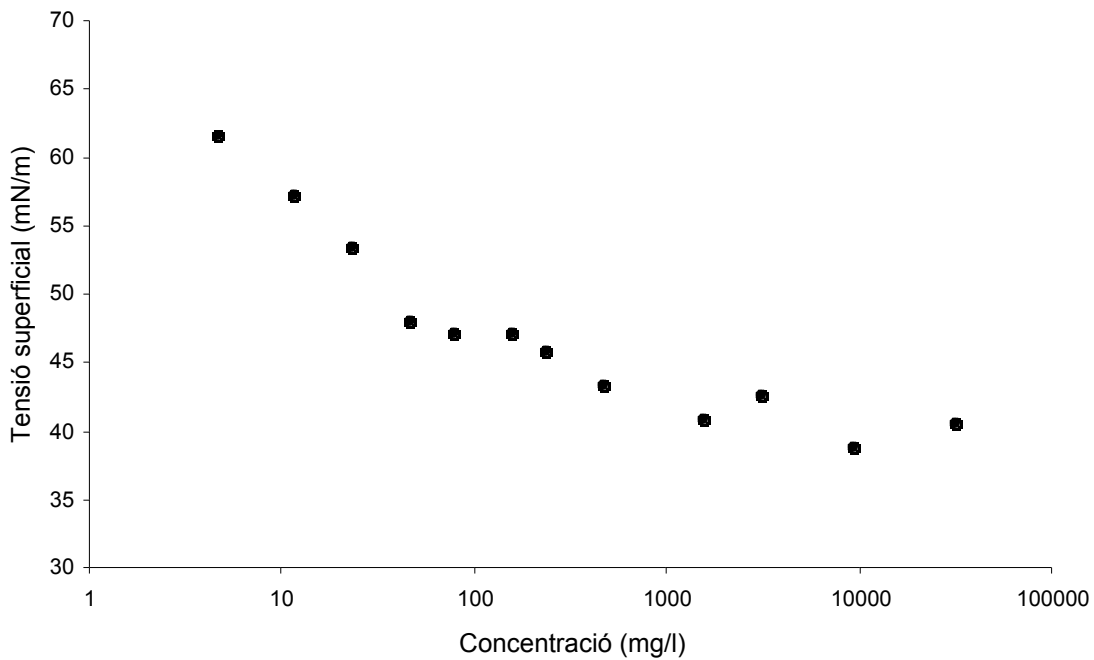


Figura 195: variació de la tensió superficial amb la concentració (escala logarítmica) del lligand 18.

3. ESTUDIS MITJANÇANT MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA

La tècnica de la microscòpia electrònica ha estat i segueix sent bàsica en el camp de la biologia per l'observació i estudi de diferents tipus de sistemes biològics. Si bé en menor grau, també s'utilitza en algunes àrees de la química, com en l'estudi de superfícies i l'anàlisi d'estructures supramoleculares.

Així, a la bibliografia hi ha nombrosos treballs en els que s'estudien amb aquesta tècnica les estructures dels agregats formats a partir de tensioactius. A tall d'exemple, s'ha pogut observar estructures de tipus vesiculars^{129,130} amb una gran varietat en els valors dels seus diàmetres, també s'ha observat la formació de bicapes¹³¹, de micel·les esfèriques i cilíndriques¹³².

Cal destacar que a l'inici d'aquest treball no hi havia a la bibliografia cap estudi publicat on els tensioactius fossin lligands fosfina. En aquell moment es va trobar un treball bibliogràfic¹³³, útil des del punt de vista dels objectius del nostre treball, en el que s'estudiava l'agregació en aigua d'un lligand i dels seus complexos metàl·lics. Es comparava el comportament en solució de lligands de tipus imidazol amb el dels seus complexos de coure (Figura 196).

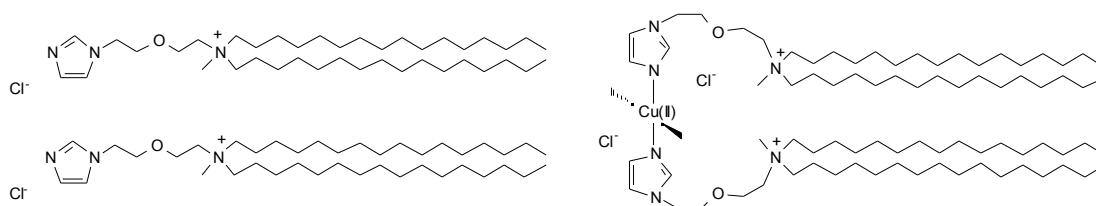


Figura 196: lligand tipus imidazol i el seu complex de Cu

La utilització del microscopi electrònic va permetre observar una estructura en forma de bicapa plana pel lligand i una de vesicular pel seu complex. Els autors d'aquest treball justifiquen aquest comportament pel fet que, quan té lloc la formació del complex augmenta el volum del cap polar, i la forma d'agregació més afavorida per la geometria dels tensioactius deixa de ser la geometria plana.

En un altre treball¹³⁴, en el qual utilitzen el microscopi electrònic per tal d'observar el tipus d'agregació en solució, s'estudien diferents compostos orgànics amb surfactants que tenen una estructura de tipus ferrocè (Figura 197).

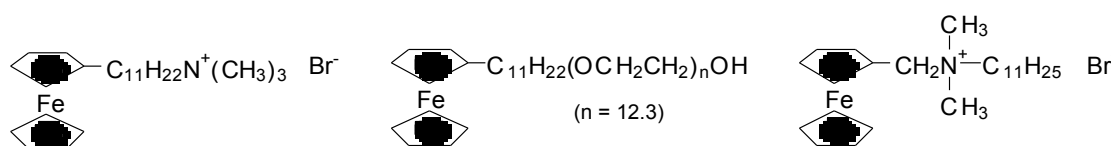


Figura 197: surfactants tipus ferrocè sintetitzats per Saji *et al.*

Va ser durant l'any 2000 quan va aparèixer el primer treball en el que s'utilitza el microscopi electrònic per tal d'observar agregats formats a partir de lligands fosfina tensioactius (Figura 198). Aquest treball fou realitzat per Hanson⁸⁸ i col·laboradors i ha estat parcialment comentat en l'apartat de catàlisi del present treball, ja que també apliquen els mateixos lligands en processos d'hidroformilació.

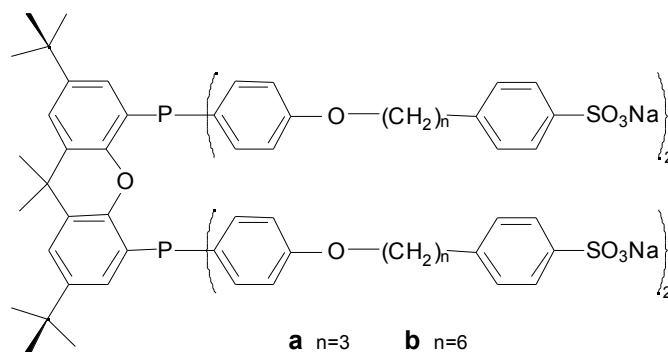


Figura 198: lligands difosfina tensioactius sintetitzats per Hanson

En el treball anterior, els autors empraren dues tècniques diferents per la preparació de la mostra: l'ombrejat de platí i la criofractura. Amb la primera tècnica obtingueren les imatges A i B de la Figura 199 que corresponen, respectivament, a una mostra dels lligands **a** i **b** de la Figura 198. Mitjançant la tècnica de la criofractura obtingueren la imatge C de la mateixa figura. Les esferes observades en tots els casos, de mides entre 50 i 250 nm, foren assignades a agregats de tipus vesicular.

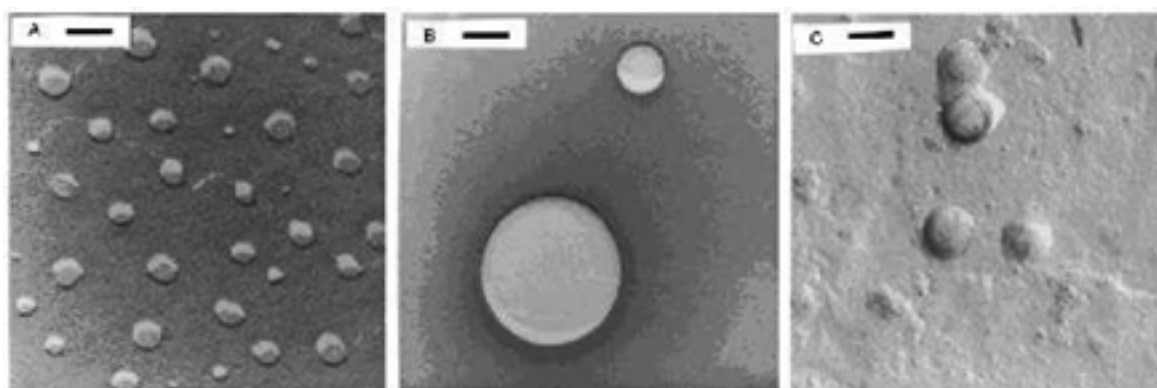


Figura 199: fotografies d'agregats vesiculars observades per microscòpia electrònica

A la bibliografia es troben en canvi nombrosos treballs que descriuen l'observació de sistemes biològics preparats mitjançant la tècnica de la criofractura. A efectes comparatius, és interessant un treball¹³⁵ que descriu la formació d'agregats micel·lars a partir d'estructures vesiculars per solubilització d'aquestes mitjançant l'addició d'un surfactant. Les molècules d'aquest producte es van mesclant amb les molècules d'un liposoma, trencant la seva estructura inicial vesicular i formant

agregats més petits de tipus micel·lar. A la Figura 200 es mostren algunes de les fotografies obtingudes en el treball descrit: la imatge **A** va ser obtinguda a partir d'una mostra de liposomes purs i s'observen vesícules d'uns 160 nm de diàmetre mig; en la mostra de la imatge **B** ja s'hi havia introduït una petita quantitat de surfactant, i s'hi pot observar l'aparició d'algun agregat mixt de tipus micel·lar (marcat amb una fletxa); en la mostra de la imatge **C** s'hi va introduir una quantitat més elevada de surfactant, observant-se només estructures mixtes micel·lars d'uns 10 nm de diàmetre; i finalment la imatge **D** correspon a una mostra de surfactant pur, on la tècnica no permet l'observació de les micel·les formades a causa de la seva mida tan reduïda.

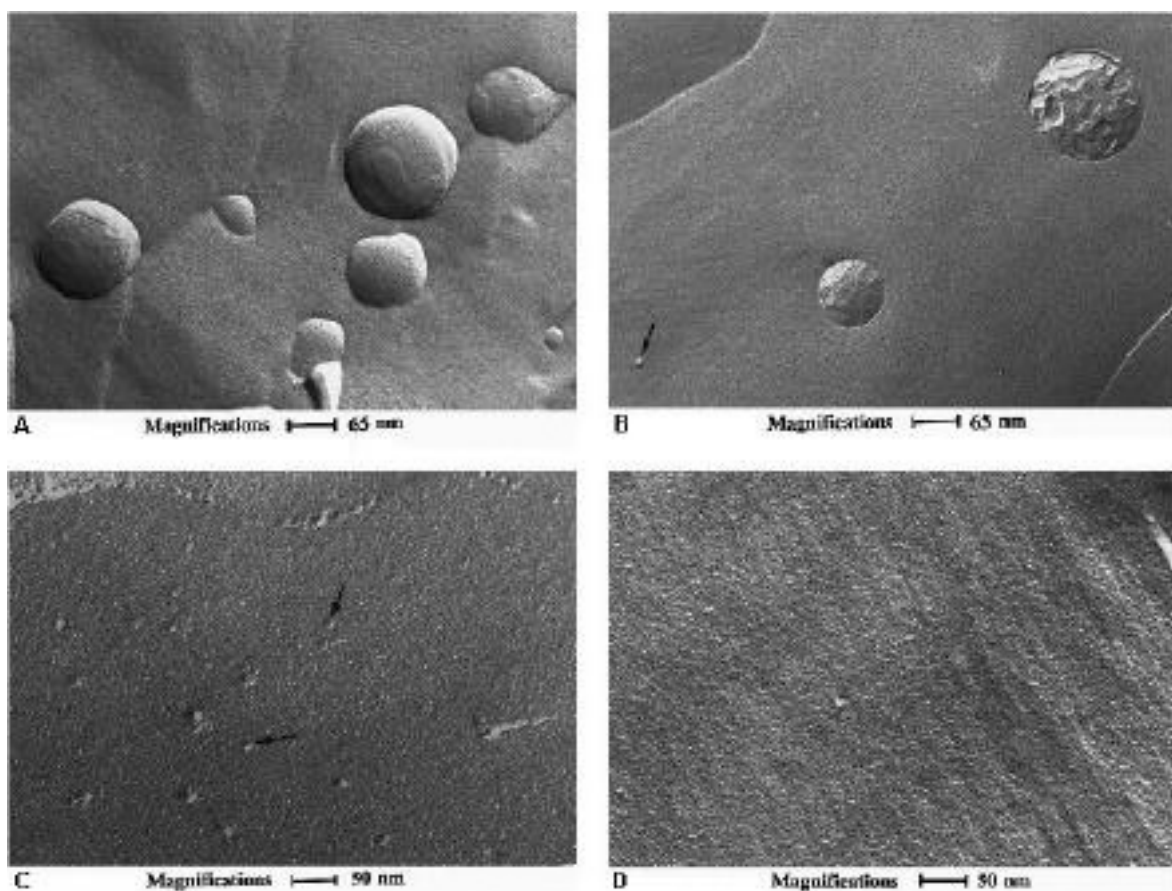


Figura 200: diferents imatges en les que apareixen estructures vesiculars i micel·lars

Com s'observa en les fotografies, és factible observar estructures vesiculars mitjançant l'ús del microscopi electrònic, però en canvi l'apreciació d'estructures micel·lars és més complicada.

Ja que la tècnica de la microscòpia electrònica no és habitual pels químics, farem a continuació una breu introducció, i ens centrarem bàsicament en un dels punts fonamentals: la preparació de la mostra.