

Relazione scientifica sull'attività svolta dalla Dr.sa Tatiana Usacheva durante il soggiorno di ricerca (Short-term mobility) dal 16 al 27/2/09 presso l'IPCF di Pisa.

L'obiettivo del soggiorno era la definizione di un programma di ricerca e lo studio di fattibilità nell'ambito della termodinamica delle reazioni chimiche di complessazione in solventi misti, con particolare attenzione a reagenti e/o prodotti di interesse biologico. Lo scopo della ricerca è l'identificazione delle interazioni soluto-solvente che sono responsabili delle variazioni delle proprietà termodinamiche di reazione (K , ΔH) in funzione dei solventi usati.

Dopo un'analisi della letteratura sull'argomento, si è scelto di continuare lo studio della reazione di complessazione Glicina + 18Cr6 (etere corona) = [Gly18Cr6]. In particolare, tale reazione, il cui studio era già stato iniziato sia in solventi acquosi (acqua/etanolo) che non acquosi nell'ambito di una collaborazione tra IPCF e Università di Stato di Chimica e Tecnologia di Ivanovo, verrà studiata in solventi misti acqua/DMSO e successivamente in solventi con altri gruppi polari e infine in liquidi ionici puri o in miscela. Come tecnica sperimentale per la determinazione di K e ΔH verrà impiegata la titolazione entalpimetrica effettuata mediante il calorimetro ad alta sensibilità e precisione TAM Mod.2277 della Thermometric (Svezia).

Durante il soggiorno sono iniziati gli esperimenti. Sono stati determinati, con la tecnica e per la reazione sopra descritte, i parametri K e ΔH in solvente misto acqua/DMSO a frazione molare $X_{\text{DMSO}}=0.1$. Questo primo risultato mostra un forte aumento sia della costante di associazione rispetto al valore in acqua pura (aumento di ca. il 100%), sia del corrispondente ΔH (esotermico), che aumenta di circa il 150%. Poiché nel meccanismo di complessazione della glicina da parte dell'etere corona si presume una interazione attrattiva tra gli ossigeni dell'etere e il gruppo amminico della glicina, i forti cambiamenti osservati dei parametri indicano che l'acqua, con il suo forte potere solvatante, inibisce in parte le interazioni attrattive tra i due gruppi, che vengono rese libere di espletarsi dalla presenza del solvente DMSO. Le successive misurazioni, da eseguirsi a frazioni molari di DMSO via via crescenti, indicheranno se l'effetto osservato a $X_{\text{DMSO}}=0.1$ si rafforza, e il confronto con quanto avviene in altri solventi darà indicazioni sugli effetti solvatanti dei gruppi funzionali.

Mediante un metodo densitometrico, è stato inoltre determinato il coefficiente di ripartizione dell'etere corona tra acqua-etanolo e cicloesano. Il metodo consiste nella determinazione della concentrazione all'equilibrio dell'etere nelle due fasi effettuata mediante misure di densità ad alta precisione. Lo strumento usato è il densimetro a tubo vibrante Anton Paar DMA 601; previa opportuna calibrazione, le concentrazioni possono essere misurate con sufficiente precisione. Le misure effettuate riguardano le frazioni molari $X_{\text{EtOH}} = 0.0, 0.5$ e 0.7 . Dai coefficienti di ripartizione sono stati ottenuti i valori delle energie libere di trasferimento da acqua a acqua-etanolo per la solvatazione dell'etere. Questi valori aumentano all'aumentare della frazione molare di etanolo, confermando la diminuzione di potere solvatante di etanolo rispetto all'acqua sull'etere corona.

Firma del Proponente

Enrico Matteoli

Firma dello studioso straniero

Tatiana Usacheva