

LIQUIDOS IONICOS COMO SURFACTANTES. APLICACIÓN DE SONDAS SOLVATOCROMICAS COMO SENSORES DE MICROPOLARIDAD.

Bravo, Ma. Virginia; Mancini, Pedro M. E. y Adam, Claudia

Laboratorio de Físico-Química Orgánica – Área Química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe S3000AOM. Argentina. mvbravo@fiq.unl.edu.ar - cadam@fiq.unl.edu.ar.

INTRODUCCION

El desarrollo de nuevos surfactantes resulta ser un campo en expansión, y por ende, también su estudio en el área de la química supramolecular y/o “Sistemas Organizados”. Los líquidos iónicos (LIs) presentan numerosas aplicaciones, es posible combinar el catión y el anión que conforman un LI obteniendo propiedades físicas y químicas nuevas para una aplicación en particular. Adicionalmente, se puede modificar la estructura de las especies que lo componen obteniendo LIs con propiedades ‘Anfifilicas’. Nuevos medios de reacción nanoestructurados pueden estudiarse si se trabaja en sistemas acuosos con LIs como surfactantes, la posibilidad de organizarse en micelas permite aplicarlos en diferentes procesos químicos y físicos en solución. La caracterización de los diferentes microentornos micelares resulta una necesidad ya que esto permite extender los resultados a un sistema reactivo debido a la nanocompartimentalización de sustratos.

Un modo de caracterizar estos sistemas es mediante Métodos conductimétricos y Métodos Espectroscópicos a través de “sondas químicas”, los cuales nos ofrecen información acerca del tipo de interacción presente. Estos indicadores solvatocrómicos sirven como descriptores de las propiedades moleculares más relevantes de un líquido, las cuales se cuantifican utilizando escalas empíricas mediante parámetros solvatocrómicos. El parámetro $E_T(30)$ propuesto por Dimroth y Reichardt (D-R), mide la bipolaridad/polarizabilidad del solvente, siendo también sensible a la acidez. En sistemas acuosos, resulta útil el parámetro $E_T(33)$, ya que presenta mayor solubilidad en agua debido a su estructura.

La parametrización propuesta por Kamlet, Abboud y Taft (KAT) utiliza también, otras sondas aparte de las anteriores, para la determinación de los descriptores $[\pi^*, \alpha, \beta]$. El parámetro π^* describe la Dipolaridad del solvente y el parámetro β describe la capacidad aceptora de enlace H del medio. Cada parámetro se determina a partir de las longitudes de onda correspondientes a la absorción máxima de los indicadores solvatocrómicos correspondientes. Por último, el parámetro α describe la capacidad donora de enlace H del medio y se calcula empleando los valores $E_T(30)$, π^* , y β .

Abe introduce sondas químicas con momento dipolar pequeño o cero, como lo son el naftaleno, antraceno o el β -caroteno. La escala π^* fue modificada para aplicarse a solventes no asociados, no polares o moléculas poco polarizadas, lo que resulta propicio para explorar los sistemas micelares.

OBJETIVO

En este trabajo nos centramos en determinar la micropolaridad micelar de sistemas microheterogéneos compuestos por $[LI+H_2O]$ mediante el uso de sondas solvatocrómicas. Los sensores clásicos han sido modificados estructuralmente a fin de lograr una solubilización diferenciada de los mismos. Además se aplicó un modelo matemático a la respuesta Solvatocrómica con el objeto de obtener el valor de la polaridad libre de la contribución de la fase acuosa.

METODOLOGIA

Los LIs seleccionados presentan base catiónica del tipo 1-alkil-3-metilimidazolium $[C_8mim]^+$, $[C_{10}mim]^+$ and $[C_{12}mim]^+$, con bromuro $[Br]^-$ y tetrafluoroborato $[BF_4]^-$ como contraiones.

En la caracterización química se utilizaron las siguientes pruebas solvatocrómicas:

- 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinio)-fenolato, $E_T(33)$ (IA):

$$E_T(\text{kcal/mol}) = 28591/\lambda(\text{max})(\text{nm})$$

A partir de estos resultados inferimos los valores de $E_T(30)$ mediante la siguiente regresión matemática.

$$E_T(30) = 0.9953(\pm 0.0287)E_T(33) - 8.1132(\pm 1.6546)$$

- N,N-dietil-4-nitroanilina (II) y 4-nitroanisol (III): indicadores π^* clásicos

$$\pi_{II}^* = 0.314*[27.52 - \nu_{(II)}]$$

$$\pi_{III}^* = 0.427*[34.12 - \nu_{(III/IIIA)}]$$

- N-dibutil-4-nitroanilina (II A) y 4-butoxinitrobenzono (IIIA): indicadores π^* modificados de cadena larga.

$$\pi_{IIA}^* = 0.333*[27.33 - \nu_{(IIA)}]$$

- β -caroteno (VI): sonda π_2^* de Abe

$$\nu_{(VI)} = 24213\text{cm}^{-1} - 2145\text{cm}^{-1} \times \pi_2^*$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Fue posible confirmar la formación de agregados micelares para los LIs $[C_8mim][Br]$, $[C_{10}mim][Br]$, $[C_{12}mim][Br]$ y $[C_{12}mim][BF_4]$.

A modo de ejemplo, se detalla en la **Figura 1**, la variación de la $\lambda(\text{max})$ correspondiente al indicador $E_T(33)$ con el aumento de la concentración de LI, para el sistema $[C_8mim]Br + H_2O$, donde se observa el quiebre en la tendencia de la propiedad lo que evidencia la formación de un sistema organizado en micelas. Este cambio permite determinar la concentración micelar crítica (CMC).

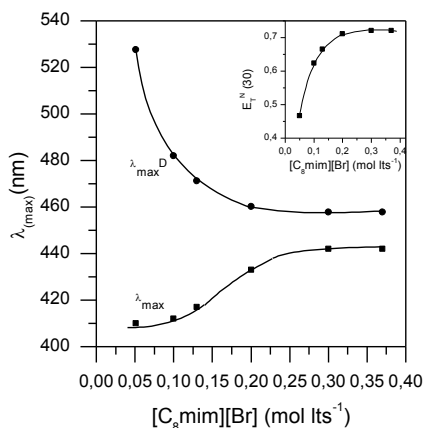


Figura 1

En la grafica observamos que los valores del parámetro en la micela denotan las características polares de la propiedad, debido a esto podemos inferir que la sonda se ubica en las cercanías de la interfase polar micelar.

Los valores de CMC obtenidos para $[C_8mim]$; $[C_{10}mim]$ y $[C_{12}mim]$ con $[Br]$ fueron 0.149 M; 0.045 M y 0.010 M respectivamente. Estos resultados presentan concordancia con valores reportados por otras técnicas.

La **Tabla 1** presenta las propiedades micelares calculadas a partir de los parámetros $E_T^N(30)$ y π^* vs $[IL]$.

Tabla 1

LI	π_{II}^*	π_{IIA}^*	$E_T^N(30)$ (kcal mol ⁻¹)
[C ₈ mim][Br]	1,125	0,425	0,717
[C ₁₀ mim][Br]	0,935	0,885	0,741
[C ₁₂ mim][Br]	0,915	0,925	0,731
[C ₁₂ mim][BF ₄]	0,980	0,697	-

Los valores de polaridad resultaron diferentes para los indicadores II y IIA. Observándose que en [C₈₋₁₀mim][Br] y [C₁₂mim][BF₄] el indicador IIA sensa zonas no polares, esto nos permite inferir sobre el sitio de solubilización de la sonda en una zona interna no polar del agregado. Mientras que la prueba II se ubica en la interfase micelar.

El β -caroteno para el sistema [C₈mimBr+H₂O], manifiesta un ambiente no polar a través de los valores de polaridad. Mientras que para los sistemas acuosos [C₁₀₋₁₂mim][Br] and [C₁₂mim][BF₄], los resultados coinciden con los valores obtenidos en agua, indicando que la prueba no se particiona dentro de la micela. Este comportamiento está relacionado con el tamaño de la prueba, la cual puede ingresar en sistemas organizados pero con un grado de disociación mayor. Lo anterior coincide con lo observado para el indicador IIA.

Adicionalmente, la naturaleza del contraión juega un rol importante en la formación de micelas, para los sistemas con [BF₄]⁻ las interacciones entre el anión y el catión son débiles, no permitiendo la formación de sistemas organizados, este hecho pierde preponderancia con el aumento de la longitud de la cadena alquílica.