



Caracterización del proceso de agregación de LIs 1-alquilimidazólicos empleando sondas fluorescentes.

García Beltzer Eric¹

¹Pasante- Estudiante de Licenciatura en Química- IQAL (UNL-CONICET), Lab. Físicoquímica Orgánica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina.
E-mail: eriic098@gmail.com

Área temática: Ciencias Exactas

Sub-área: Química

Grupo: X

Palabras Claves: Líquidos Iónicos – Micelas - Sondas fluorescentes

INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos (LIs) son una nueva clase de solventes, y de materiales en general, con propiedades más amigables con el medio ambiente que los solventes moleculares tradicionales. Por ser no-inflamables y no-volátiles pueden ser considerados como "Solventes Verdes". Son sales orgánicas con puntos de fusión menores a 100 °C, incluyendo a aquellos compuestos que son líquidos a temperatura ambiente. Estas sales orgánicas han tenido un creciente interés como medios alternativos en una variedad de procesos catalíticos, separativos y electroquímicos como resultado de sus propiedades físicas y químicas características. Una clase importante de estos materiales es aquella constituida por LIs con propiedades anfífilas, los cuales pueden formar micelas en solución acuosa, al igual que los surfactantes tradicionales.

En trabajos previos del grupo se ha demostrado que LIs del tipo 1-alquilimidazólicos exhiben auto-agregación en solución acuosa y se ha determinado sus principales parámetros, como por ejemplo, la concentración micelar crítica (CMC), mediante métodos conductimétricos y espectroscópicos. En esta última dirección, el presente trabajo presenta los resultados obtenidos por fluorescencia molecular empleando Cumarina 153 (C153) como sonda idónea para la caracterización de sistemas micelares de los LIs estudiados. Adicionalmente se comparan estos resultados con los obtenidos con otras sondas fluorescentes previamente investigadas. Estos compuestos han demostrado ser moléculas adecuadas para la caracterización de su microentorno. Una de sus ventajas es que la concentración requerida de estas sondas es mucho menor a la requerida para espectroscopía de absorción, exhibiendo mayor sensibilidad. En relación a esto, uno de los principales objetivos fue corroborar si la naturaleza del microentorno que rodea a cada sonda en el proceso de agregación de los LIs se refleja en sus características espectrales, tales como posición e intensidad de las bandas de emisión.



MATERIALES Y METODOLOGÍA

Sistemas micelares

Los LIs fueron sintetizados en forma previa mediante técnicas optimizadas por nuestro grupo. Las sales orgánicas sintetizadas son de base 1-alkilimidazólica con cadenas alquílicas de 10, 12, 14 y 16 carbonos ([C_nHim]). Los contraiones seleccionados fueron el trifluoroacetato [CF₃CO₂] y el metanosulfonato [CH₃SO₃]. Los sistemas micelares son preparados en solución acuosa en base a los datos de CMC determinados previamente en el grupo.

Sondas fluorescentes

Las sondas seleccionadas fueron Cumarina 153 (C153), Pireno (Py) y 2-hidroxi-Nile Red (HONR). Las tres sondas son hidrofóbicas aunque el Py lo es en mayor grado. Esta sonda presenta cinco bandas vibrónicas principales en su espectro de emisión. La relación de intensidades de la primer banda con la tercera (I_1/I_3) es empleada como índice de polaridad. Por su parte, HONR es el 2-hidroxi-derivado de la conocida sonda Nile Red y manifiesta mayor tendencia a ubicarse en la superficie micelar. Presenta solvatocromismo positivo, es decir, que experimenta un corrimiento de su máximo de emisión a mayores longitudes de onda con el incremento de la polaridad del medio. C153 es una sonda fluorescente ampliamente empleada que exhibe solvatocromismo positivo siendo muy sensible a los cambios de polaridad del medio. Es más hidrofóbica que HONR por lo que tiene mayor tendencia a ubicarse en una zona más cercana al corazón micelar. Ambas sondas se emplean para sensar la polaridad de su microentorno.

Metodología

La metodología consistió en la preparación de una solución madre de cada LI a partir de la cual se obtuvieron soluciones hijas a distintas concentraciones en un rango tal que incluya a la CMC de dicho LI. A estas soluciones acuosas se les adicionó una cantidad fija de sonda. Seguidamente se procedió a la obtención de los correspondientes espectros de emisión. En el caso de la sonda Py se obtuvieron gráficos de la relación I_1/I_3 en función de la concentración del LI en solución acuosa, a partir de los cuales se determinó la CMC de los correspondientes sistemas micelares. Para las sondas C153 y HONR se evaluó tanto la variación en la longitud de onda máxima de emisión como en la intensidad de emisión.

PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

Sonda Py

A modo de ejemplo se muestran los resultados obtenidos para la sal orgánica metanosulfonato de tetradecilimidazolio, C₁₄Him[CH₃SO₃]. La Figura 1 muestra el aumento de la intensidad de emisión de Py con el incremento de la concentración del LI en la solución acuosa, concomitante con la inclusión de dicha sonda en la fase micelar. En el gráfico interno se muestra el quiebre producido en el índice I_1/I_3 que se corresponde con la CMC

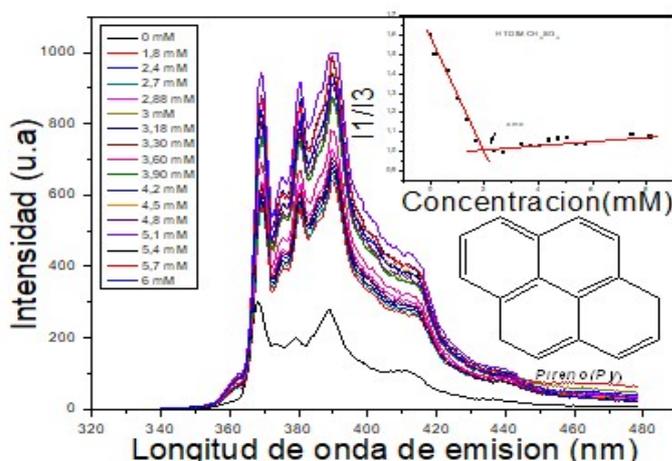


Figura 1. Espectros de emisión de Py en soluciones acuosas de C₁₄Him[CH₃SO₃]. Variación del índice I₁/I₃ (gráfico interno). La estructura de Pireno se muestra en el gráfico.

Sonda C153

En la Figura 2 se muestra la evolución del espectro de emisión de C153 con el incremento de la concentración de C₁₄Him [CF₃CO₂]. Adjunto se exhibe la tendencia obtenida de la longitud de onda máxima de emisión en función de la concentración del LI. En dicha gráfica se puede observar que en zonas cercanas a la CMC se produce un cambio brusco en la posición del máximo de emisión. A concentraciones mayores a la CMC la longitud de onda se mantiene constante indicando la estabilización de la micela.

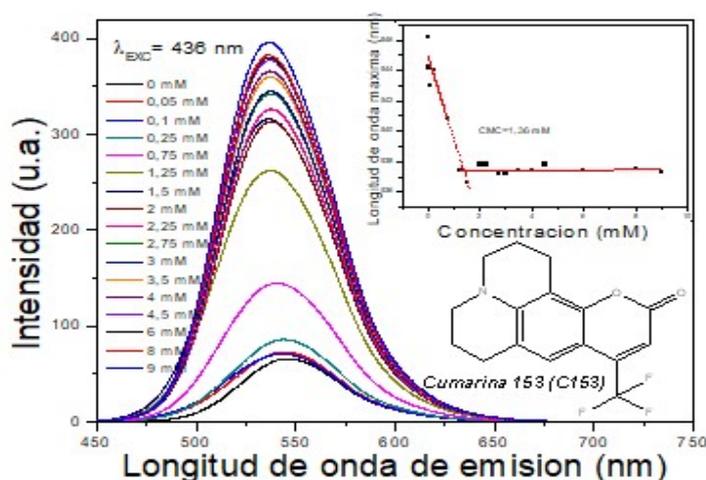


Figura 2. Espectro de emisión de C153 en solución acuosa de C₁₄Him [CF₃CO₂]. Variación de la longitud de onda de emisión (gráfico interno). La estructura de C153 se muestra en el gráfico.

Sonda HONR

A modo de ejemplo se muestran los resultados obtenidos para metanosulfonato de decilimidazolio, C₁₀Him[CH₃SO₃]). La Figura 3 muestra la evolución de los espectros de emisión de HONR con el incremento de la concentración del LI en la solución acuosa. Se evidencia un notorio cambio espectral: a bajas concentraciones de LI se produce un corrimiento del máximo de emisión hacia menores longitudes de onda aumentando progresivamente hasta estabilizarse cuando la micela ha sido formada totalmente.

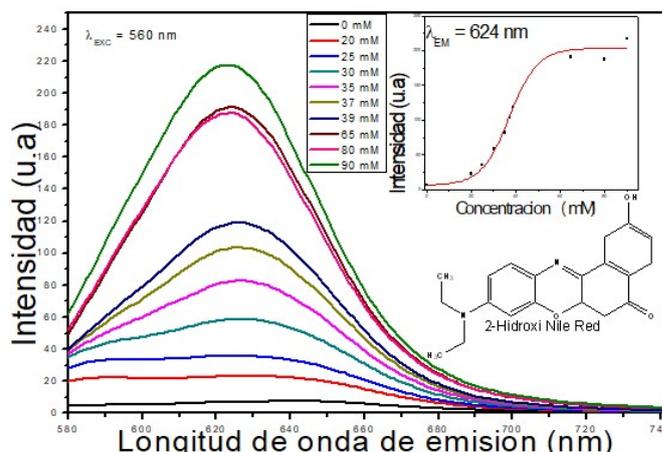


Figura 3. Espectros de emisión de OHNR en soluciones acuosas de C₁₀Him[CH₃SO₃]. Variación de Intensidad a la longitud de onda de excitación (grafico interno). La estructura de HONR se muestra en el gráfico.

La siguiente Tabla muestra los valores de CMC para ambas series homólogas de LIs ordenadas según su anión y longitud de cadena alquílica. La Figura 4 muestra las estructuras de los LIs estudiados.

Tabla: Valores de CMC obtenidos empleando estas tres sondas

n	CMC (mM)					
	CF ₃ CO ₂			CH ₃ SO ₃		
	Py	C153	HONR	Py	C153	HONR
9	20	18,9	20	38	33	36
11	4,0	4,5	4,4	10	11,5	11
13	1,0	1,8	1,75	3,0	3,4	4,1
15	0,3	0,6	0,5	1,0	1,2	1,0



Figura 4. Estructura de los LIs estudiados.

Conclusiones

Las tres sondas fluorescentes ensayadas resultaron idóneas para evaluar tanto el proceso de micelización como la polaridad de la fase micelar. Los cambios observados tanto de intensidad como de longitudes de onda máximas de emisión con el aumento de la concentración de LI en la solución acuosa permitieron la determinación de la CMC obteniéndose resultados similares. Este hecho es de relevancia considerando que las sondas si bien similares estructuralmente por presentar un sistema de anillos fusionados poseen distintos arreglos y sustituciones. La sonda HONR exhibió mayor desplazamiento en las longitudes máximas de emisión durante el proceso de agregación de los Lis. Esta sonda es la menos hidrofóbica por lo que se ubicaría preferencialmente en la zona más externa de la interfase micelar. En contraposición el pireno sensando un microentorno más cercano al corazón micelar. C153 se utilizaría en una zona intermedia.

Bibliografía Basica

- **Lakowicz J.R(2006)**, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Baltimore, Maryland, USA. Springer.

Proyecto: "Síntesis de nuevos materiales iónicos sobre la base estructural de líquidos iónicos. Correlación entre la estructura de estos materiales, sus propiedades fisicoquímicas y las tareas específicas para lo que fueron diseñados".
Director del proyecto: Dr. Adam Claudia
Directora del Becario: Dr. Fortunato Graciela Guadalupe