

## EVALUACIÓN DE CUMARINA 153 COMO SONDA IDÓNEA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS MICELARES DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Godoy Lucas Hernán<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pasante- Estudiante de Ingeniería en Alimentos- Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica- Área de Química Orgánica- FIQ- Santiago del Estero 2829 - Universidad Nacional del Litoral, Bv. Pellegrini 2750 - (3000) Santa Fe, Argentina.

E-mail: [luckygodoy@hotmail.com](mailto:luckygodoy@hotmail.com)

**Área temática:** Ciencias exactas

**Sub-área:** Química

**Grupo:** X

**Palabras Claves:** Cumarina 153, Concentración micelar crítica (CMC), Química verde

### INTRODUCCIÓN

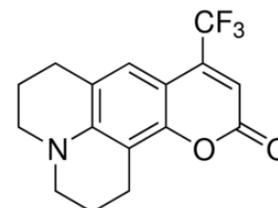
Los líquidos iónicos (LIs) son una nueva clase de solventes, y de materiales en general, con propiedades más amigables con el medio ambiente que los solventes moleculares tradicionales. Por ser no-inflamables y no-volátiles pueden ser considerados como "Solventes Verdes". Son sales orgánicas con puntos de fusión menores a 100°, 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 anfifílicas, por lo que pueden formar sistemas micelares en solución acuosa, al igual que los surfactantes tradicionales.

En trabajos previos del grupo se ha determinado la concentración micelar crítica (CMC) de sistemas micelares de LIs del tipo alquil- y dialquilimidazólicos en solución acuosa aplicando métodos conductimétricos y espectroscópicos. En esta última dirección, el presente trabajo se enfocó en la evaluación de Cumarina 153 (C153) como sonda idónea para la caracterización de sistemas micelares de LIs en solución acuosa por espectroscopía Uv-Vis. El objetivo fue corroborar si la naturaleza del microentorno que rodea a la sonda en el proceso de agregación de los LIs se refleja en sus características espectrales, tales como posición e intensidad del máximo de absorción.

### MATERIALES Y METODOLOGÍA

#### Cumarina 153

Cumarina 153, cuya estructura se muestra, es un derivado de 7-aminocumarina con un grupo trifluorometilo en la posición 4. Es una molécula hidrofóbica que se emplea como sonda o indicador solvatocrómico. Esta propiedad junto con sus interesantes características fotofísicas, nos llevó a evaluar a C153 como una posible sonda para



Proyecto: "Líquidos Iónicos como 'nuevos surfactantes'. Caracterización y análisis de la reactividad en sistemas acuosos. Aplicación en síntesis"

Director del proyecto: Dr. Adam Claudia

Director del becario: Dr. Fortunato Graciela Guadalupe

determinar la CMC de los LIs seleccionados en solución acuosa.

C153 presenta solvatocromismo positivo, es decir, que al aumentar la polaridad del medio su longitud de onda máxima se desplaza hacia mayores valores. Teniendo en cuenta esto y con el fin de analizar su comportamiento con la variación del microentorno, se adquirieron espectros de absorción de C153 en solventes con diferentes polaridades. Se prepararon soluciones de C153 de concentración  $3\mu\text{M}$  en los siguientes solventes: agua; N,N-dimetilformamida; acetonitrilo; metanol; etanol; 1-butanol; acetato de etilo; dioxano y a modo comparativo, en solución acuosa de un LI sintetizado, trifluoroacetato de tetradecilimidazolio (concentración mayor a la CMC).

### Sistemas micelares de LIs

Los LIs fueron sintetizados en forma previa mediante técnicas optimizadas por nuestro grupo. Las sales orgánicas sintetizadas son de base N-alkilimidazólica con cadenas alquílicas de 8, 10, 12, 14 y 16 carbonos. Los contraiones seleccionados son el trifluoroacetato y el metanosulfonato. Los sistemas micelares son preparados en solución acuosa en base a los datos de CMC determinados previamente en el grupo. Los valores de CMC fueron obtenidos oportunamente empleando medidas de conductividad y por espectroscopia de absorción Uv-Vis y fluorescencia molecular.

La metodología consistió en la preparación de una solución madre de LI de la cual se obtuvieron soluciones hijas a distintas concentraciones abarcando el rango próximo a la CMC de dicho LI. A estas soluciones acuosas se les adicionó una cantidad fija de C153, la cual se emplea como molécula prueba. Seguidamente se procedió a la obtención de los correspondientes espectros de absorción de C153.

## PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

### Cumarina 153

La Figura 1 muestra los espectros de absorción de C153 obtenidos en los distintos medios. Del análisis de los mismos se manifiesta solvatocromismo positivo para los solventes analizados.

Es importante destacar que el espectro de C153 en solución acuosa de LI presenta un máximo de absorción levemente mayor al del agua pura. Esto indicaría que el microentorno que rodea a la sonda es polar y estaría interactuando con el resto hidrofílico del LI.

Se puede observar, además, que la absorbancia de C153 en agua pura es marcadamente menor que en los demás disolventes, concordando esto con su bajo coeficiente de absorptividad molar en dicho solvente ( $\epsilon=3308,3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

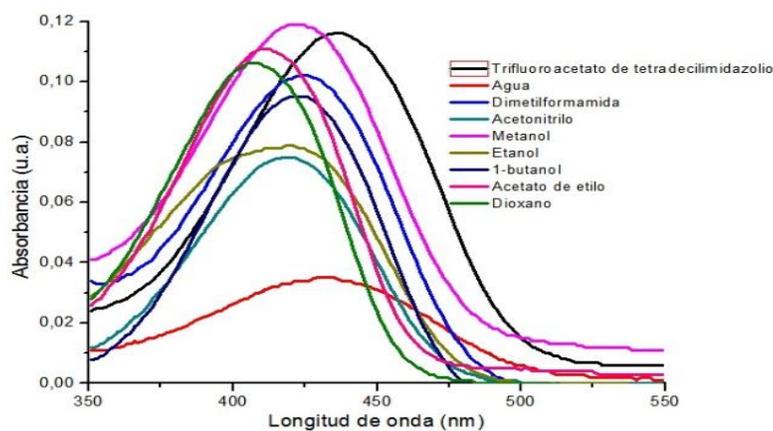
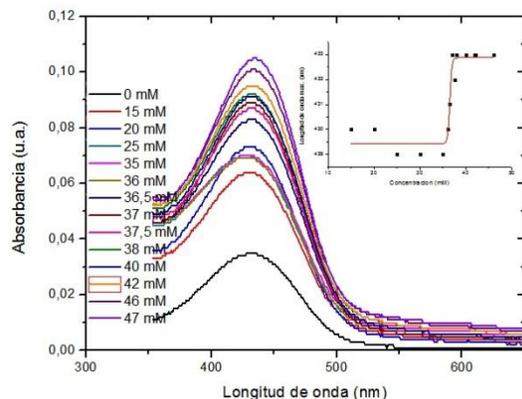


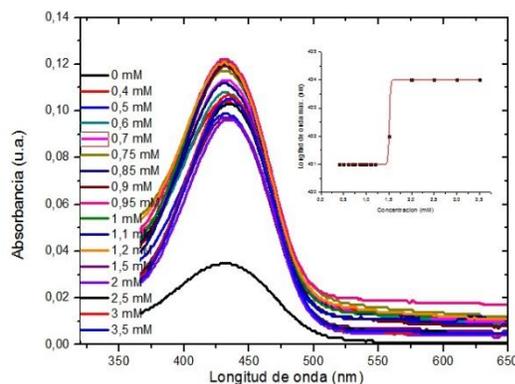
Fig. 1 Espectros de absorción de C153 en solventes de distintas polaridades.  $[\text{C153}] = 3\mu\text{M}$

## Sistemas micelares de LIs

A modo de ejemplo se muestran los resultados obtenidos para los LI metanosulfonato de decilimidazolio ( $C_{10}Im [CH_3SO_3]$ ), y metanosulfonato de hexadecilimidazolio ( $C_{16}Im [CH_3SO_3]$ ).



**Fig. 2.** Espectros de absorción de C153 en solución acuosa de  $C_{10}Im [CH_3SO_3]$ .  $[C153]=3\mu M$



**Fig. 3.** Espectros de absorción de C153 en solución acuosa de  $C_{16}Im [CH_3SO_3]$ .  $[C153]=3\mu M$

En las Figuras 2 y 3 se muestra la evolución de los espectros de absorción de C153 con el incremento de la concentración de  $C_{10}Im [CH_3SO_3]$  y  $C_{16}Im [CH_3SO_3]$  respectivamente. Adjunto se exhibe la tendencia obtenida de la longitud de onda máxima en función de la concentración del LI. En ambas gráficas se puede observar que en zonas cercanas a la CMC se produce un cambio brusco en la posición del máximo de absorción. A concentraciones mayores a la CMC la longitud de onda se mantiene constante indicando la estabilización de la micela.

En este rango de concentración superior a la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora a la micela y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante. Sin embargo se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa.

El ajuste de esta tendencia según la función de Boltzmann permitió obtener los correspondientes valores de CMC para los LIs indicados, 35,6 mM y 1,3 mM respectivamente. Estos valores resultaron concordantes a los obtenidos mediante conductividad y por espectroscopia empleando otras sondas.

En la siguiente Tabla y en las Figuras 4 y 5, se comparan de manera numérica y gráfica respectivamente los valores de CMC obtenidos hasta el momento con C153 con los previamente obtenidos con otras sondas (2-hidroxi-Nile Red (HONR), pireno (Py) y Nile Red (NR)).

Longitud de la cadena alquílica	CMC (mM)					
	$CF_3CO_2$			$CH_3SO_3$		
	C153	HONR	Py	C153	HONR	Py
10	-	20,0	20,25	35,61	35,64	36,4
12	4,7	5,2	4,4	10,89	11,22	11,2
14	2,03	2,06	2,29	3,28	4,1	4,87
16	0,53	0,57	0,4	1,3	1,13	0,95

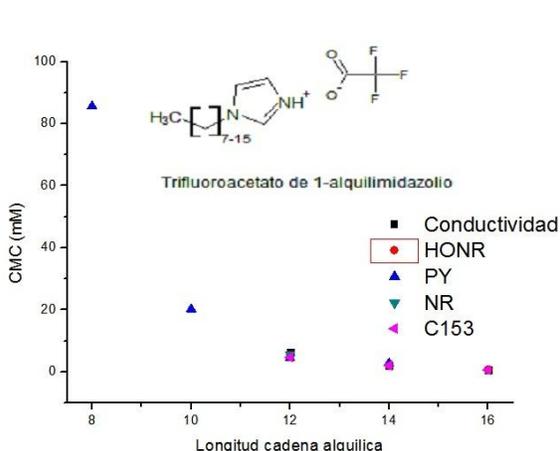


Fig. 4. CMC vs. Longitud de cadena alquílica para Trifluoroacetato de 1-alkylimidazolio

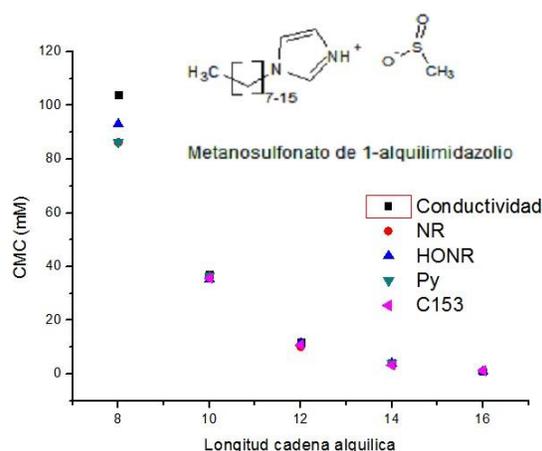


Fig. 5. CMC vs. Longitud de cadena alquílica para Metanosulfonato de 1-alkylimidazolio

## CONCLUSIONES

Los resultados alcanzados hasta el momento permiten concluir que C153 es una sonda idónea para evaluar el proceso de micelización de los LIs seleccionados mediante espectroscopia Uv-Vis. Teniendo en cuenta la diversidad estructural de las sondas evaluadas, la correspondencia encontrada en los valores de CMC constituye un importante aporte en la caracterización de estos LIs como nuevos surfactantes.

El trabajo continuará hacia la evaluación de C153 como sonda fluorescente para la caracterización de estos sistemas. En esta dirección C153 tiene grandes ventajas con respecto a una sonda fluorescente muy estudiada como es Pireno ya que presenta menor tendencia a la autoagregación y no forma agregados fluorescentes.

## BIBLIOGRAFÍA

- **Prazeres Telmo J.V.**, Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **381**, 181–187.