

Dib Nahir¹, Falcone R. Dario¹, Acuña Angel², García-Río Luis²

¹ Dpto. de Química. IDAS. CONICET-UNRC, Río Cuarto. Argentina. ² Dpto. de Química Física, CIQUS, USC, España. (ndib@exa.unrc.edu.ar)

INTRODUCCIÓN

Los surfactantes-líquidos iónicos (LIs) son sales de bajo punto de fusión (< 100 °C) que presentan propiedades anfífilas. Estos compuestos pueden utilizarse para la formación de sistemas supramoleculares, tales como micelas inversas (MIs). Entre los surfactantes-LIs utilizados para la generación de MIs se encuentra 1,4-bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de 1-butil-3-metilimidazolio (bmim-AOT, Fig. 1). El H en la posición 2 (H2) del catión bmim⁺ presenta cierta acidez, por lo que, bajo ciertas condiciones, se puede llevar a cabo el intercambio hidrógeno/deuterio (H/D) en el C2 (Fig. 2). En este sentido, se estudió la reacción de intercambio H/D en bmim⁺, con el objetivo de investigar las propiedades del sistema micelar bmim-AOT/*n*-heptano y su diferenciación con el medio homogéneo. El intercambio H/D en el C2 de bmim⁺ fue monitoreado por ¹H RMN, determinando la variación en el área de la señal del H2.

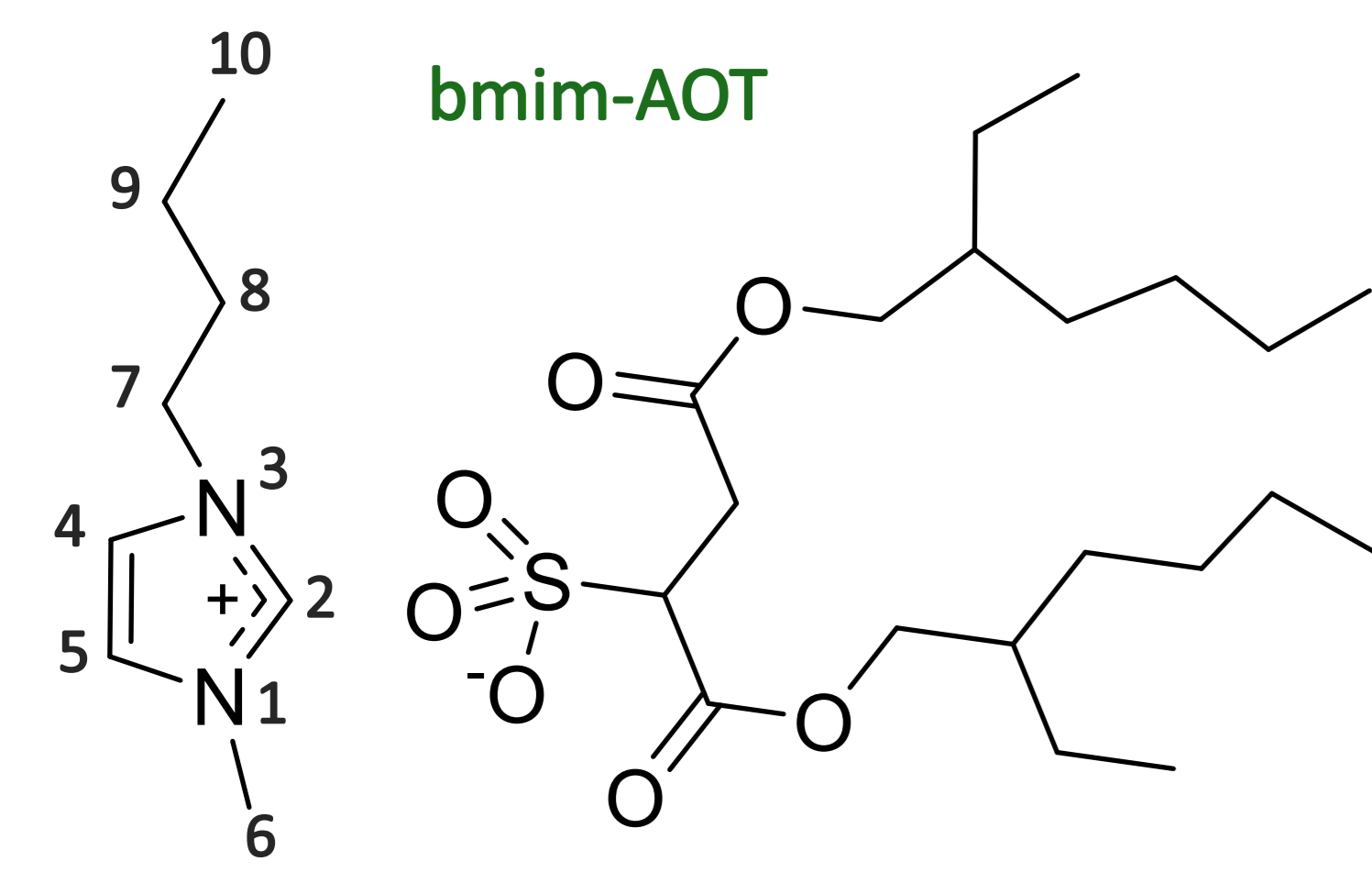


Fig. 1. Estructura molecular del LI bmim-AOT

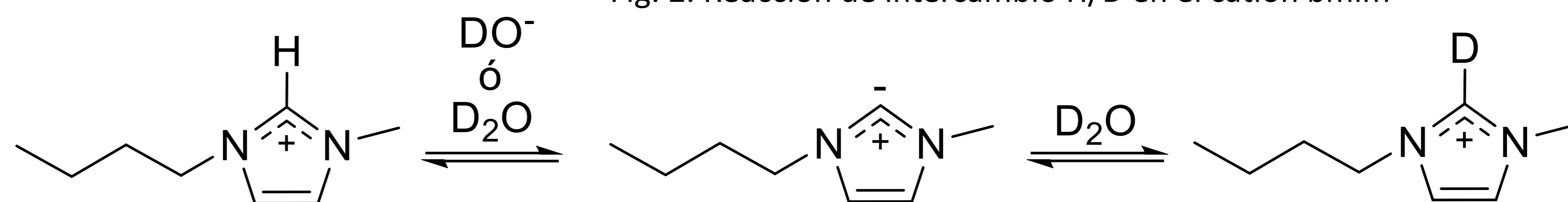


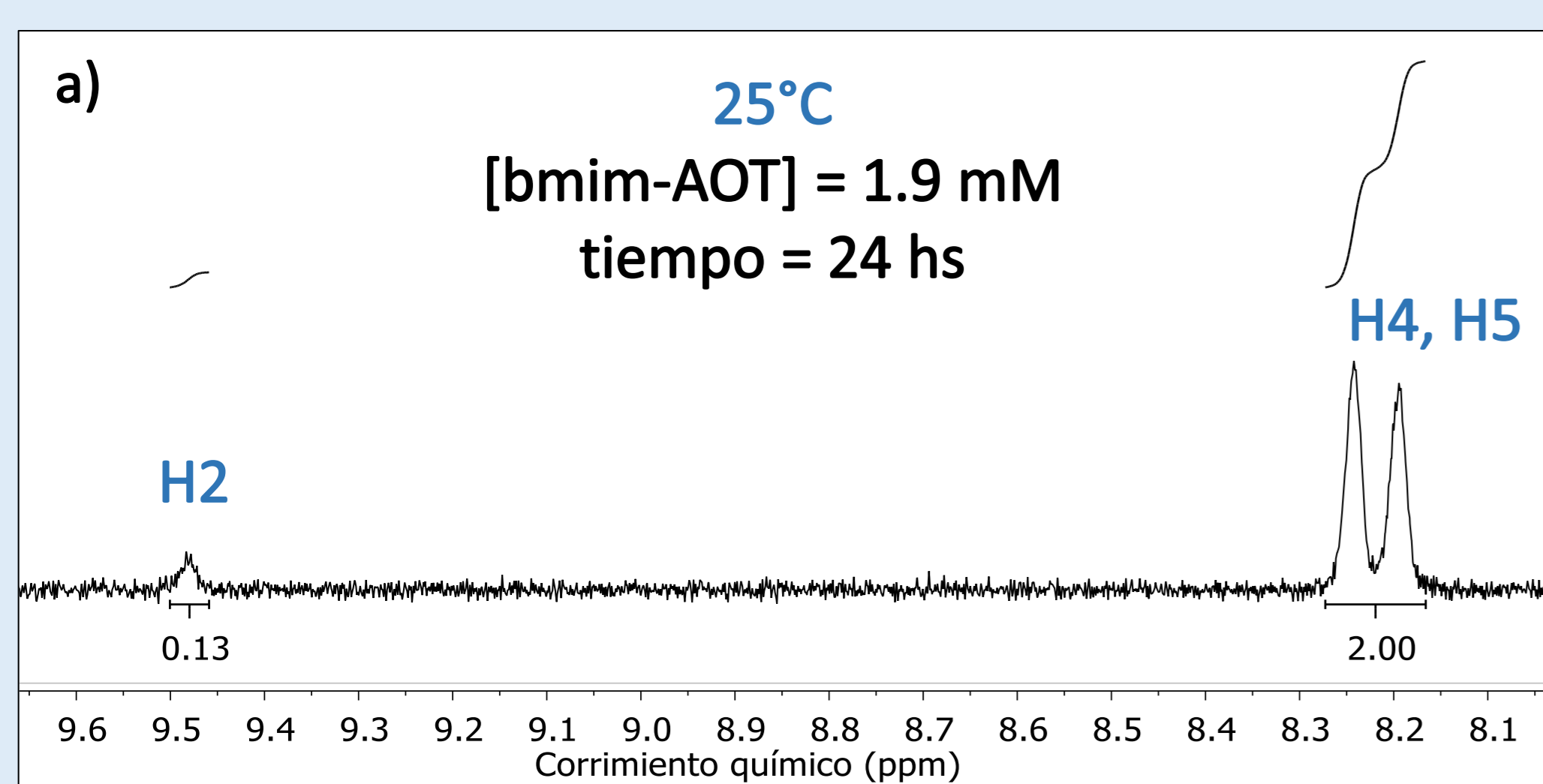
Fig. 2. Reacción de intercambio H/D en el catión bmim⁺

OBJETIVOS

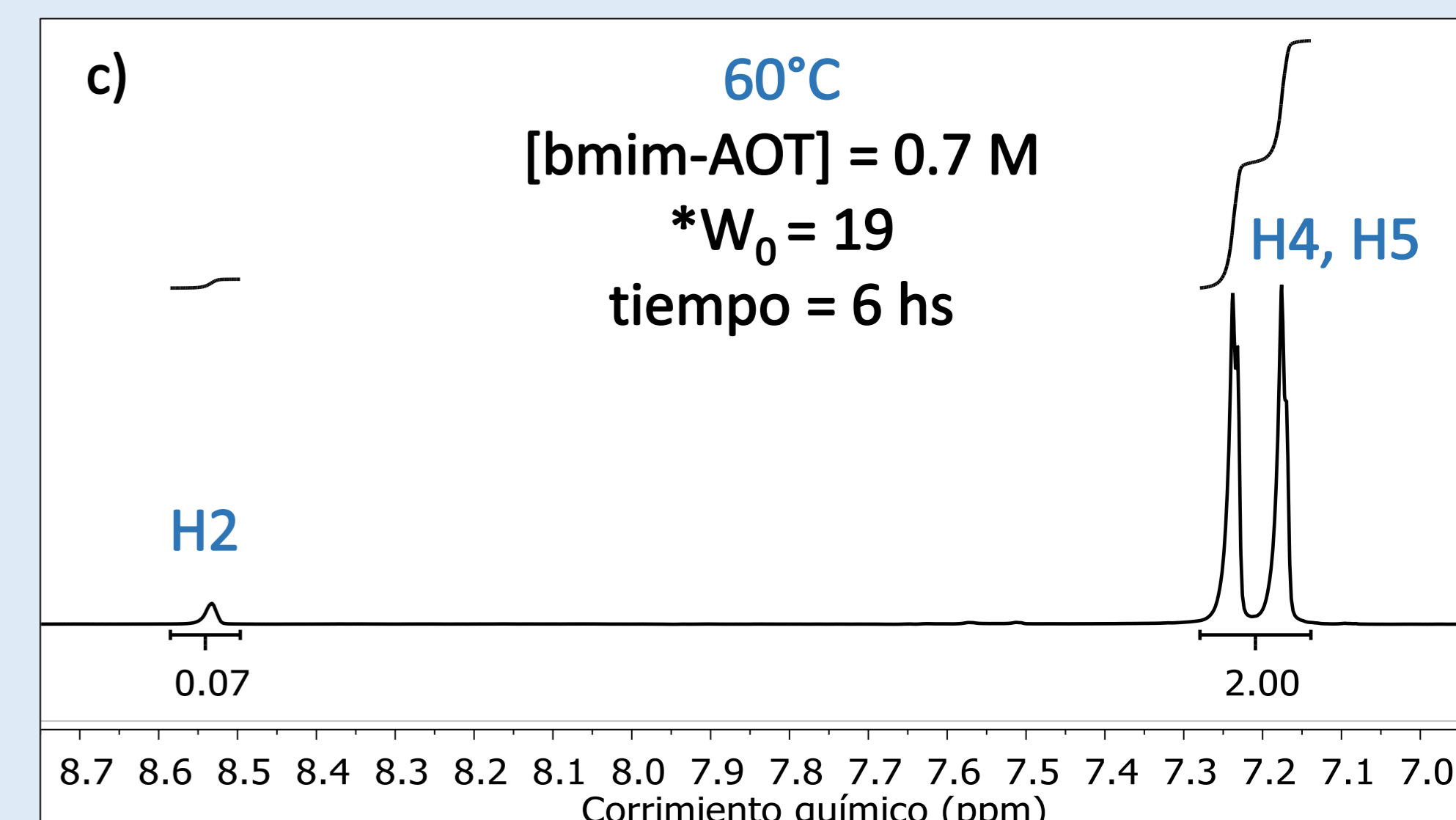
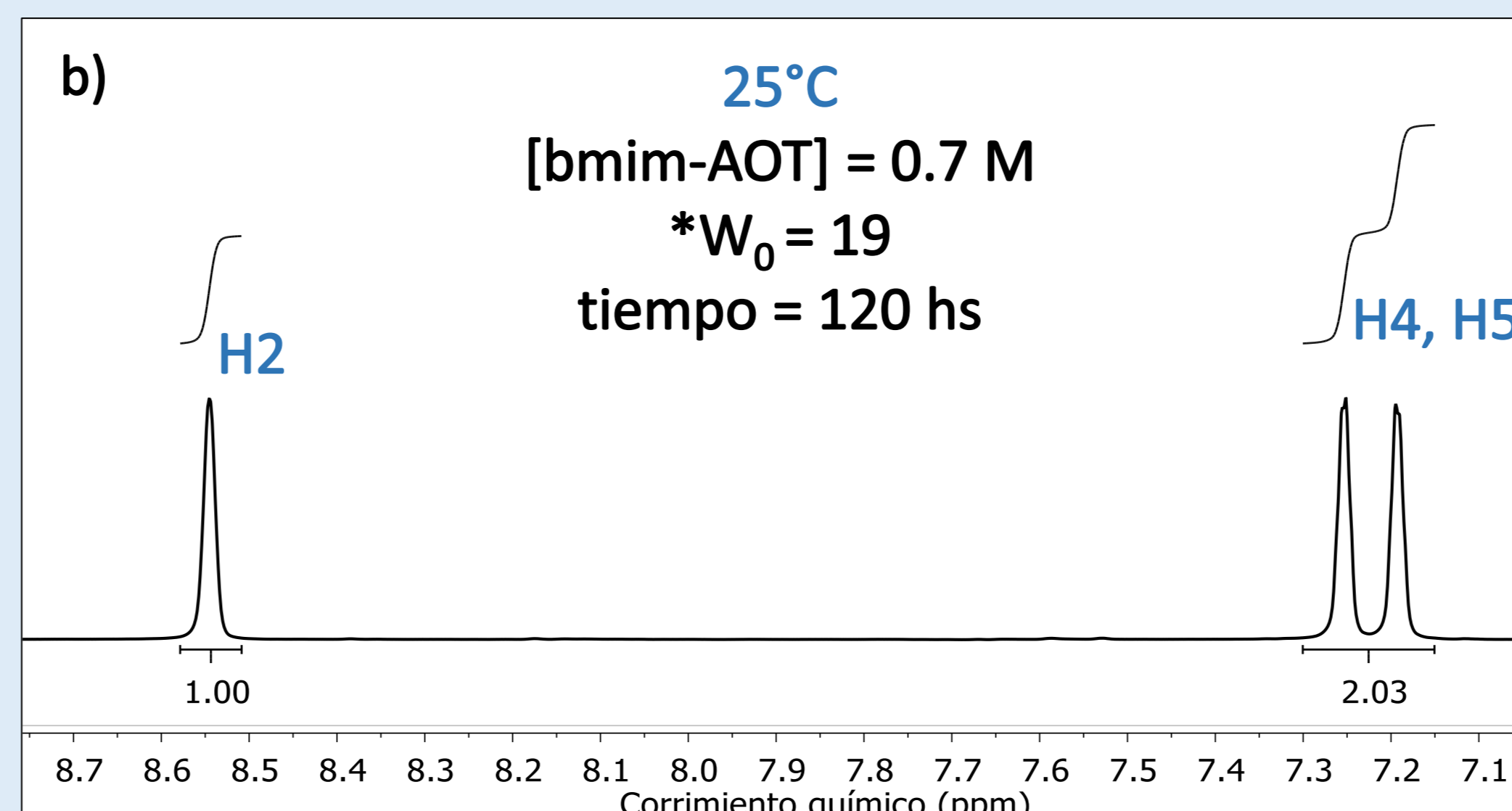
- ✓ Estudiar la reacción de intercambio H/D de bmim⁺ en medio homogéneo y en el sistema micelar bmim-AOT/*n*-heptano.
- ✓ Evaluar la reacción de intercambio H/D como una herramienta para investigar las propiedades de MIs formadas por surfactantes líquidos iónicos que contienen un catión imidazolio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medio homogéneo: D₂O



Medio micelar: D₂O/bmim-AOT/*n*-heptano



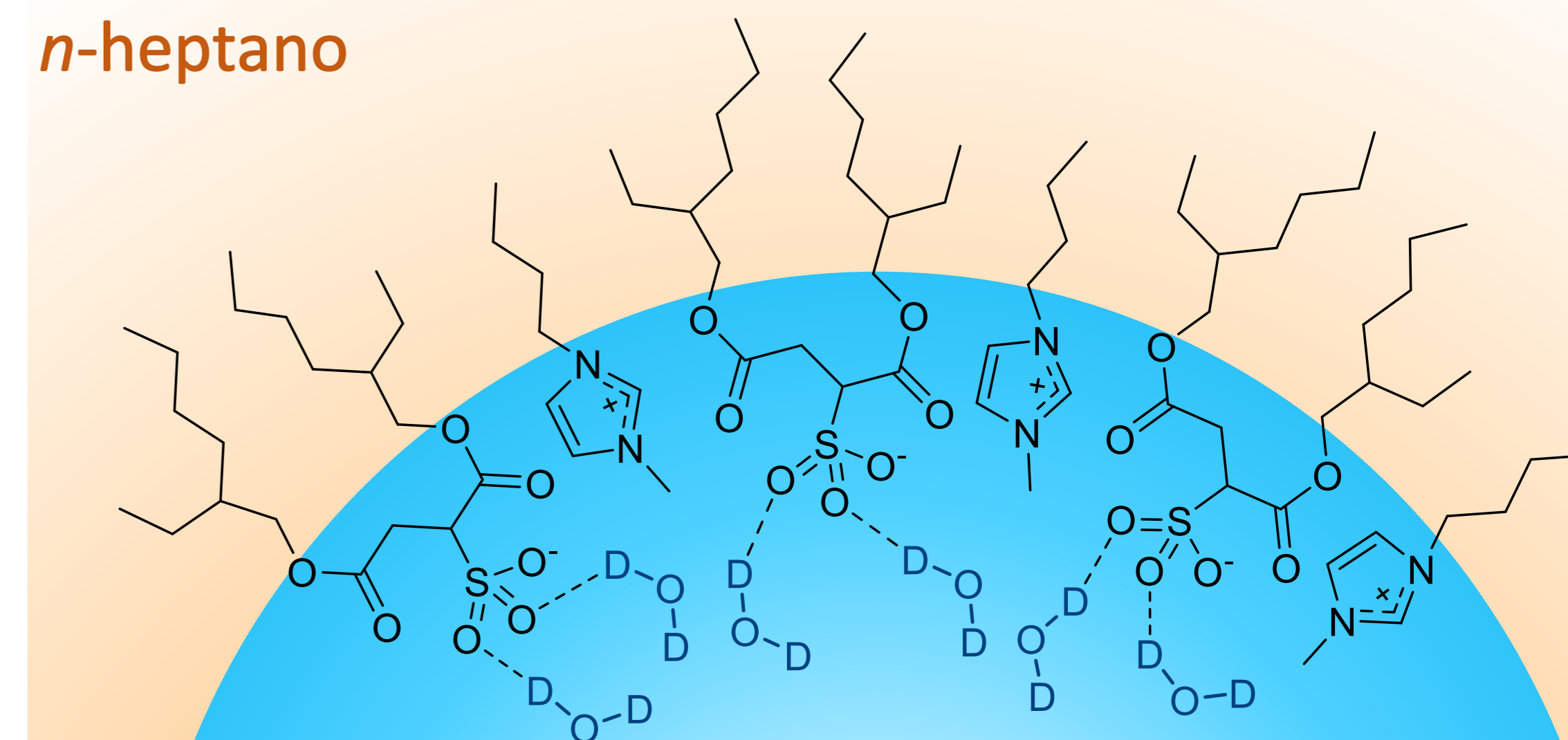
$$*W_0 = [\text{agua}]/[\text{surfactante}]$$

- a) En medio homogéneo se registra un intercambio prácticamente del 100% en 24 hs, a 25°C.
- b) Cuando el surfactante-LI forma MIs no se registra intercambio H/D a 25°C, aún luego de 120 hs.
- c) Al aumentar la temperatura de la solución micelar a 60°C ocurre el intercambio a una velocidad apreciable.

Velocidad de intercambio H/D menor en MIs:

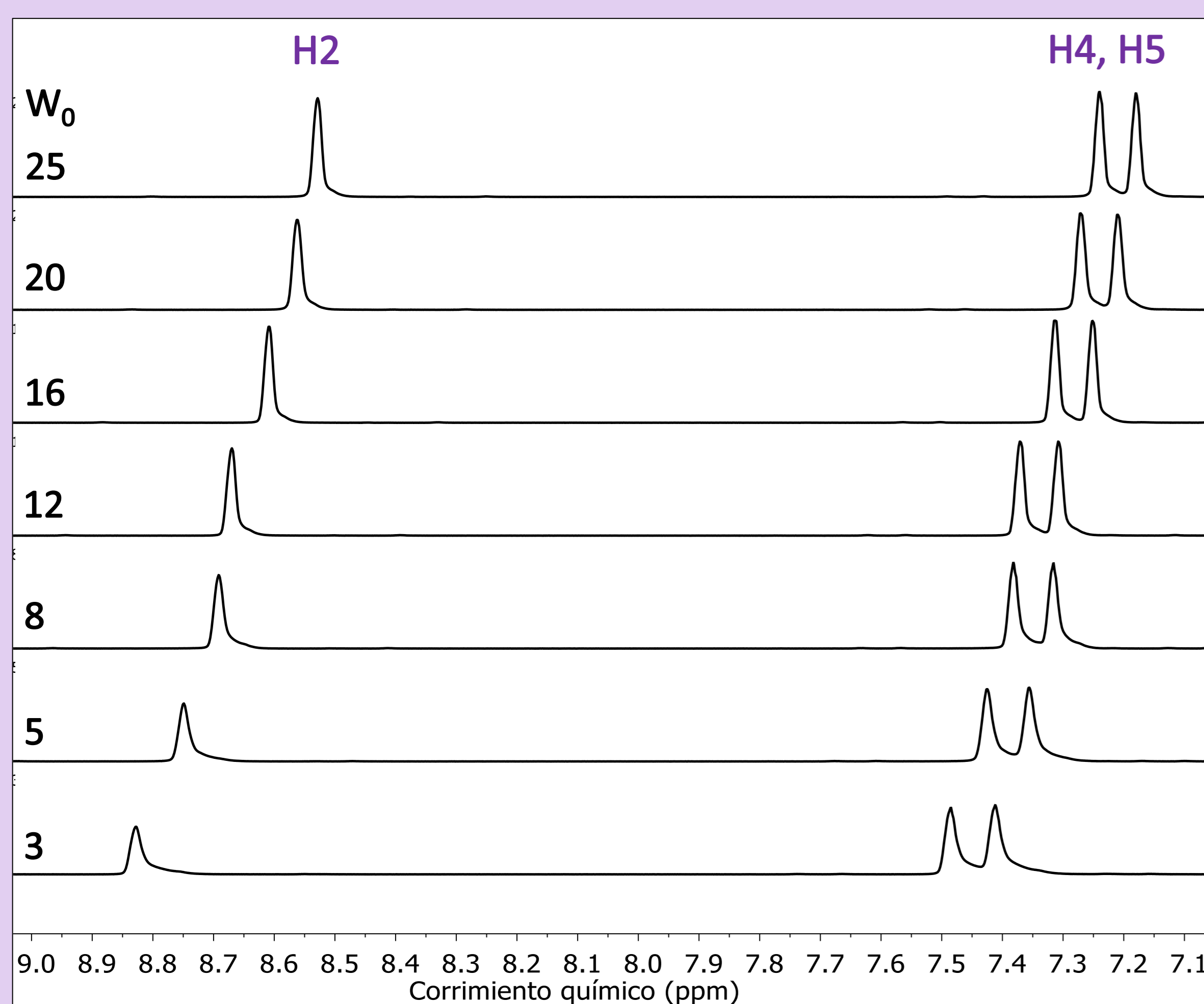
- ✓ bmim⁺ se localiza en la interfaz micelar, entre las moléculas de AOT (Esquema 1).
- ✓ Menor disponibilidad de agua en MIs respecto del medio homogéneo.

n-heptano

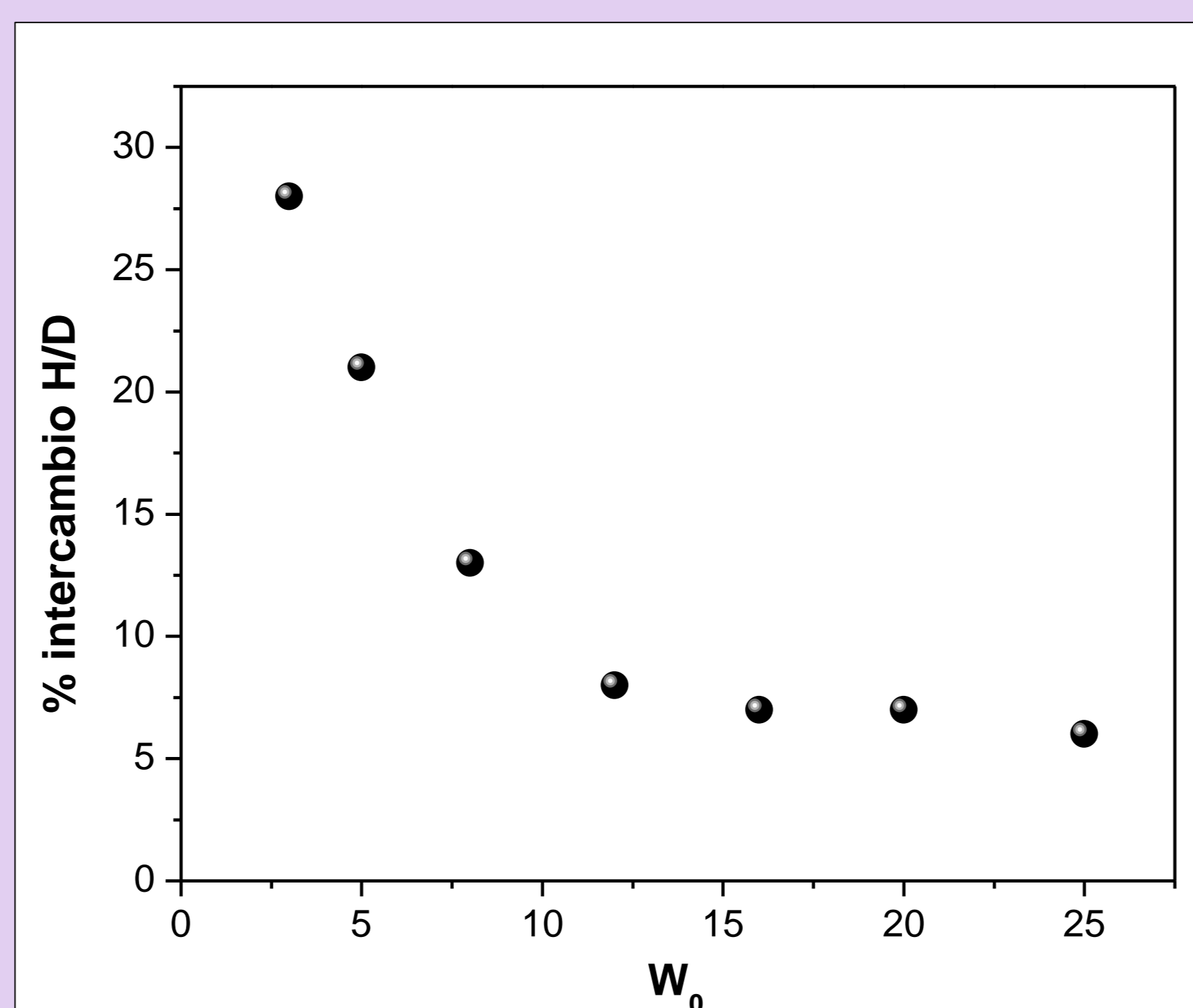


Esquema 1. Representación esquemática de la conformación interfacial de MIs acuosas de bmim-AOT en *n*-heptano.

Medio micelar. Variación de W₀



Espectros ¹H RMN de D₂O/bmim-AOT/*n*-heptano con diferente contenido de agua, luego de 2.3 horas. Temperatura = 60 °C. [bmim-AOT] = 0.7 M.



Porcentaje de intercambio H/D en el sistema D₂O/bmim-AOT/*n*-heptano en función del contenido de agua, luego de 2.3 horas. Temperatura = 60 °C. [bmim-AOT] = 0.7 M.

- ✓ Disminución del porcentaje de intercambio H/D con el aumento del contenido acuoso.
- ✓ En MIs de bmim-AOT el agua de la interfaz presenta una mayor basicidad respecto del agua "libre" como consecuencia de la interacción con las cabezas polares de AOT (Esquema 1).
- ✓ A mayor W₀, disminuye la proporción de agua interfacial respecto del agua "libre" → disminución de la basicidad del agua → menor % de intercambio H/D.
- ✓ Los resultados obtenidos están de acuerdo con los obtenidos previamente al estudiar este sistema micelar por otras técnicas.

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que el estudio del intercambio H/D es una herramienta útil para el estudio de sistemas micelares formados por surfactantes-LIs que contienen cationes imidazolio como bmim⁺. Esta técnica permite investigar las propiedades interfaciales, tales como la basicidad del agua encapsulada, como así también la localización del catión bmim⁺ en el sistema micelar, siendo complementaria a otras técnicas comúnmente utilizadas en la caracterización de sistemas micelares inversos.

Agradecimientos: Los autores agradecen a CONICET, SECyT-UNRC, FONCyT y Mincyt Cordoba.