

Optimización de la funcionalización no covalente de superficies gráficas. Efectos del disolvente

Manuel Melguizo*, Rubén Cruz-Sánchez, José Juan Chica-Armenteros, Celeste García-Gallarín, Antonio Peñas-Sanjuán

Depto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén. 23071-Jaén (Spain)

mmelgui@ujaen.es

Palabras clave: materiales gráficas, funcionalización no-covalente, interacciones π - π , adsorción.

Introducción

La funcionalización por vía no-covalente de materiales gráficas (MG) tiene la virtud de modificar las propiedades físico-químicas de su superficie sin alterar la red de enlaces C-C conjugados, a la que estos materiales deben su excepcionales propiedades. De entre las variantes de funcionalización no-covalente, la que se realiza a través de interacciones π - π entre las superficies gráficas y moléculas aromáticas es particularmente interesante porque permite introducir funciones químicas bien definidas, que son la base para la preparación de sensores biomoleculares de alta especificidad, o plantillas para la fijación de centros catalíticos. Uno de los parámetros que tienen una influencia mayor sobre el grado de funcionalización no-covalente que se puede alcanzar en una superficie gráfica es el disolvente de trabajo, porque de él depende marcadamente la energía de interacción π - π entre el agente funcionalizador y la superficie gráfica [1].

En esta comunicación se demuestra que sencillos estudios de autoagregación de moléculas aromáticas en disolución proporcionan una excelente guía para optimización de las condiciones de funcionalización no-covalente de superficies gráficas con dichas moléculas. Los estudios se han realizado empleando los derivados de perilenobisimida **1-3** como agentes funcionalizadores de base aromática (Esquema 1) y nanotubos de carbono grafitizados como material gráfico sobre el que se realiza la funcionalización.

Experimental

Los agentes funcionalizadores **1-3** se han sintetizado a partir de dianhídrido del ácido perileno-2,3,9,10-tetracarboxílico (PTCDA) comercial y las correspondientes aminas. Los productos sintetizados se han caracterizado completamente mediante métodos espectroscópicos habituales. El material gráfico empleado en los ensayos de funcionalización consistió en nanotubos de carbono multipared grafitizados a 3000 K (g-MWCNT) de 117 m²/g de superficie específica, adquiridos de la casa Nanoamor (Katy, TX 77494, USA).

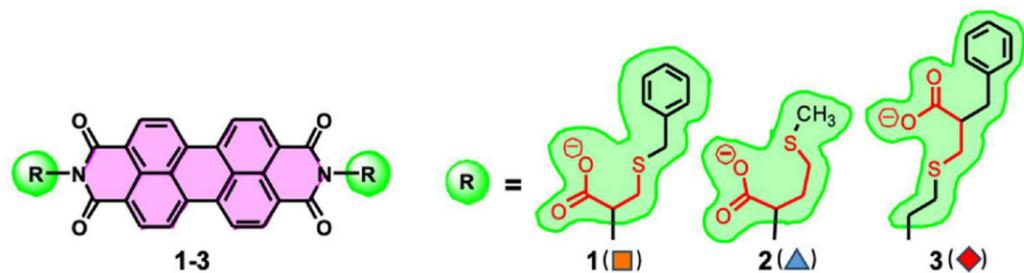
Los ensayos de autoagregación se llevaron a cabo mezclando proporciones adecuadas dos disoluciones de **1-3** de igual concentración ($5 \cdot 10^{-5}$ M), una en metanol y otra en agua. El avance de la agregación se midió a través de la relación entre la intensidad de la absorción UV-Vis [2] de los máximos correspondientes a las transiciones 0 \rightarrow 0 y 0 \rightarrow 1.

Las cinéticas de adsorción de **1-3** se realizaron poniendo en contacto disoluciones de ellos ($5 \cdot 10^{-5}$ M, 25 mL) con g-MWCNT (10 mg) durante tiempos variables. Las isothermas de adsorción se midieron a 30 °C poniendo en contacto disoluciones de **1-3** (25 mL) de distintas concentraciones (desde $1 \cdot 10^{-5}$ hasta $1 \cdot 10^{-4}$ M) con g-MWCNT (10 mg) durante 8 h. Las cantidades de agente funcionalizador retenidas en los g-MWCNT en las experiencias de adsorción se midieron por diferencia de concentración (a través de UVVis) del medio de adsorción antes y después del contacto con los g-MWCNT.

Los ajustes lineales de los datos experimentales de adsorción se realizaron mediante Microsoft Excel®, y los ajustes no lineales se llevaron a cabo con FindGraph®.

Resultados y discusión

Se sintetizaron con buenos rendimientos tres derivados de perilenobisimida (**1-3**) con brazos laterales dotados de una unidad quelante (fragmentos en rojo en el Esquema 1) con estructura de β -alquilsulfuro carboxilato (**1** y **3**) o γ -alquilsulfuro carboxilato (**2**).



Esquema 1. Estructura de los agentes funcionalizadores con brazos quelantes.

Conocido que la energía de las interacciones de tipo π - π entre moléculas de perilenobisimidias en disolución varía con el disolvente y es particularmente elevada en agua [1], se realizaron estudios de la autoagregación de **1-3** en disolución de metanol/agua en proporciones variables. Los resultados indicaron claramente la formación de dímeros por interacción π - π entre moléculas [2], que comienza a proporciones bajas de agua para el compuesto **3** y llega a alcanzar la dimerización completa (Figura 1b). La asociación comienza a proporciones más altas de agua para los compuestos **1** y **2** y se alcanzan grados de dimerización mucho menores que en el caso de **3**, indicando menores energías de interacción π - π para **1** y **2** que para **3**.

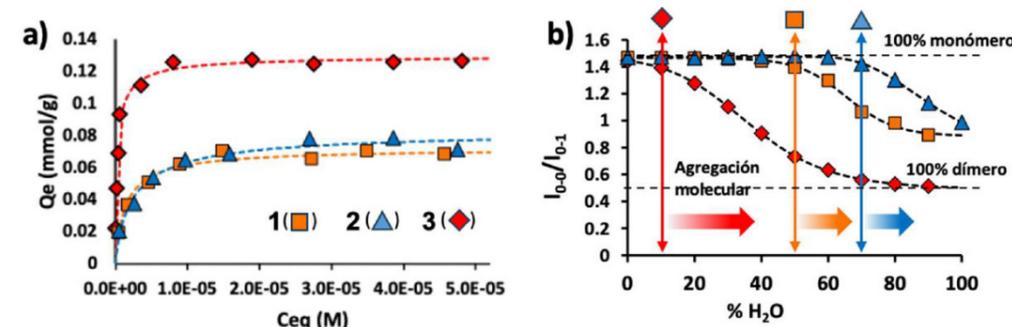


Figura 1. a) Isothermas de adsorción de **1-3** sobre g-MWCNT a partir de disoluciones en metanol; b) Evolución de la agregación molecular de **1-3** en mezclas metanol/agua.

Dada la similitud de las interacciones π - π de dimerización con las interacciones molécula-grafeno, se realizaron los estudios de adsorción de las moléculas **1-3** sobre g-MWCNT en metanol (Figura 1) y pudo comprobarse el paralelismo entre la capacidad máxima de adsorción y la tendencia a autoagregarse de estas moléculas. Además, para **1** se comprobó que la capacidad de adsorción aumenta significativamente al aumentar la proporción de agua del medio hasta el 40%.

Conclusiones

Sencillos estudios de agregación molecular en disolución permiten optimizar las condiciones de funcionalización no-covalente de materiales gráficas con moléculas aromáticas en disolución.

Referencias

[1] F. Würthner, J. Org. Chem., 2022; 87:1602–1615.

[2] T. van der Boom, G. Evmenenko, P. Dutta, M. R. Wasielewski, Chem. Mater. 2003; 15:4068–4074.