

Colorants fluorats hidrofòbics i el seu ancoratge sobre materials *Hydrophobic fluorinated dyes and their grafting on materials*

Ana Maria Montagut, Roger Soler, Rosa María Sebastián i Adelina Vallribera
Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química

Resum: Les superfícies hidrofòbiques artificials són de gran interès en una àmplia gamma d'aplicacions industrials gràcies a les seves propietats d'autoneteja, anticontaminació biològica, antifongs, antiadherència i anticorrosió, entre d'altres. En la indústria tèxtil, són de gran interès materials amb propietats capaces de repel·lir l'aigua i compostos oliosos, ja que poden ser molt útils per a roba esportiva especial, tèxtils per a la llar com ara catifes o mobles entapissats, paraigües, etc.

Seguint la trajectòria del nostre grup, hem sintetitzat colorants reactius amb diferents centres cromàtics que contenen a la seva estructura llargues cadenes polifluorades i grups funcionals que permeten el seu ancoratge sobre una superfície de cotó o vidre, de manera que hem obtingut nous materials hidrofòbics acolorits.

Per tal d'estudiar la hidrofobicitat dels materials obtinguts, hem realitzat mesures de l'angle de contacte d'una gota d'aigua dipositada a la superfície de les teles tenyides i sobre vidres recoberts amb els nostres colorants sintetitzats. S'han obtingut angles més grans de 150°, en el cas dels teixits tenyits, la qual cosa demostra que són superhidrofòbics.

Paraules clau: Colorant reactiu, fluor, cadenes polifluorades, hidrofobicitat.

Abstract: Artificial hydrophobic surfaces have a great potential in a wide range of industrial applications owing to their self-cleaning, anti-biofouling, anti-fogging, anti-sticking, anti-corrosion and anti-contamination properties. Equipment for fibers and textiles with hydrophobic properties is of high interest for fabrics with water, oil or soil repellent properties, e.g. for special sports clothes, home textiles like carpets or upholstered furniture, and some outdoor materials, such as umbrellas. Continuing along the line of research of our group, functional reactive dyes with different chromatic cores have been prepared with long polyfluorinated chains in their structure, and functional groups that allow their grafting on a cotton fabric surface or on glass, obtaining new colored hydrophobic materials.

Contact angle measurements have been made of a droplet of water on the surface of stained fabrics and on glass coated with our new compounds. Angles higher than 150° have been obtained on the stained fabrics, proving that they are superhydrophobic.

Keywords: Reactive dye, fluorine, polyfluorinated chains, hydrophobicity.

El novè element

El fluor, provinent del llatí *fluere* ('fluir'), va ser aïllat com a element independent pel químic francès Henri Moissan el 1886, cosa que el va fer mereixedor del Premi Nobel de Química l'any 1906 [1]. Però aquest element ja havia estat prèviament obtingut per Georgius Agricola el 1529 a partir d'una de les seves fonts minerals, la fluorita, CaF_2 . Uns quants anys més tard, el 1771, Karl Scheele observà que la mescla d'aquest mineral amb àcid sulfúric desprendia un gas corrosiu al vidre, HF. A partir d'aquest gran descobriment, diversos científics van dirigir la seva recerca a experimentar amb l'àcid fluorhídric, encara que alguns dels assajos van acabar en tragèdia. Atesa la difícil manipulació

dels compostos de fluor, no va ser fins a la Segona Guerra Mundial que es començà a dominar la reactivitat, de manera que es va iniciar el desenvolupament de la seva química. En aquesta època va aparèixer la primera producció comercial de fluor destinada a la fabricació de la bomba atòmica del projecte Manhattan, amb l'obtenció de l'hexafluorur d'urani, UF_6 , utilitzat com a gas portador per a la separació d'isòtops d'urani per difusió. Aquest procés es continua emprant avui dia per a aplicacions d'energia nuclear [2].

El fluor és omnipresent a la natura, sigui constituent nombrosos minerals, sigui dissolt en l'aigua dels rius i mars (1-1,4 ppm) o bé formant part dels éssers vius. Els minerals més rellevants on es troba present són la criolita ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), la fluorita (CaF_2) i la fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, que és el més abundant. El fet que les seves fonts siguin a l'escorça terrestre fa d'aquest halogen el més abundant entre tots els seus homòlegs de grup de la taula periòdica [2].

Compostos organofluorats

Un compost organofluorat es caracteritza pel fet de tenir almenys un àtom d'hidrogen substituït per un àtom de fluor; quan la substitució és total, parlem de *compostos perfluorats*. Com més àtoms de fluor conté una molècula, més diferents són les seves propietats comparades amb les del compost hidrocarbonat corresponent.

Els compostos polifluorats es caracteritzen pel fet de tenir unes propietats físiques i químiques específiques. Generalment, presenten una elevada estabilitat tèrmica i química, resistència a l'aigua, hidrofobicitat, lipofobicitat i baixa tensió superficial, una propietat que pot ser explicada per la seva poca interacció amb altres substàncies [3-5].

Propietats físiques dels compostos organofluorats

Les propietats físiques més remarcables d'aquests compostos provenen de la combinació de dues característiques principals del fluor:

- Una gran electronegativitat: és ben conegut que el fluor és l'element més electronegatiu de la taula periòdica ($\chi = 3,98$), cosa que provoca que l'enllaç C-F estigui molt polaritzat (~1,4 D).
- Dimensions: el fet que el fluor sigui més gran que l'hidrogen (un 23 % més gran) causa una distorsió en la conformació de les cadenes perfluorocarbonades. Els hidrocarburs lineals adopten una conformació de ziga-zaga; al contrari, les cadenes perfluorades presenten una conformació intrínseca de tipus helicoidal, causada per les repulsions estèriques provinents dels fluors enllaçats als carbonis de les posicions relatives 1,3 de la cadena (figura 1). Per aquesta raó, s'anul·len tots els moments dipolars dins de la cadena entre si, de manera que s'obtenen compostos força apolars, menys polars



FIGURA 1. Conformació en ziga-zaga del deca i conformació helicoidal del perfluorodeca.

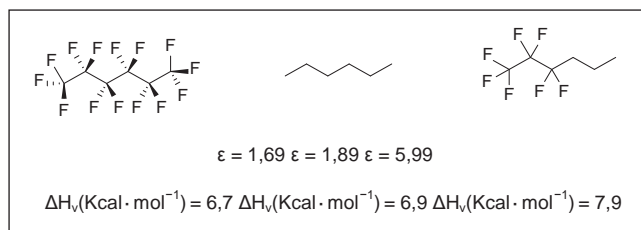


FIGURA 2. Influència del grau de fluoració en les constants dielèctriques i les energies de vaporització de dos compostos organofluorats i el seu homòleg hidrocarbonat corresponent.

que els seus homòlegs hidrocarbonats. Aquesta baixa polaritat provoca que aquests compostos també tinguin una baixa energia de vaporització (ΔH_v), constant dielèctrica (ϵ) i un baix índex de polaritat (Ps) [6]. En el cas dels compostos polifluorats, el moment dipolar no es cancel·la totalment, per tant, aquestes propietats augmenten per sobre dels valors dels homòlegs hidrocarbonats corresponents (figura 2) [7].

El gran impediment estèric entorn dels àtoms de carboni i la baixa polaritzabilitat d'aquests compostos fan que tinguin molt poques interaccions intermoleculares amb la resta de les molècules, per la qual cosa es tracta d'espècies amb propietats hidro- i lipofòbiques.

Propietats químiques dels compostos organofluorats

Els compostos polifluorats són molt resistents químicament a causa de l'elevada energia de l'enllaç C-F (452-531 kJ mol⁻¹), per tant, com més enllaços C-F posseeixi una molècula, més estable serà.

El gran grau d'impediment estèric entorn dels àtoms de carboni presents a les cadenes perfluorades fa pràcticament impossible l'atac de nucleòfils en aquestes posicions, per la qual cosa és necessària l'ajuda d'un àcid de Lewis extern, com ara el AlCl₃, per tal que s'esdevingui [7].

Colorants

Des de temps remots, s'han utilitzat compostos orgànics i inorgànics com a colorants per tenyir diferents tipus de materials (fibres vegetals o animals, plàstics, etc.). Es tracta de molècules que tenen dins les seves estructures enllaços

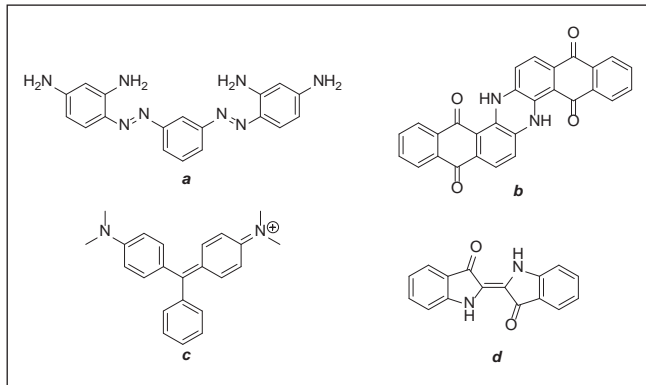


FIGURA 3. Colorants: a) marró Bismarck, b) indanthrone blue, c) verd malaquita, d) indi.

insaturats conjugats (cromòfors), els quals absorbeixen radiació dins el rang del visible.

Hi ha dues grans famílies de compostos capaces de donar color, els colorants i els pigments, que es diferencien entre si perquè els uns són solubles i els altres són insolubles, respectivament. Tradicionalment, els colorants s'han emprat en la indústria tèxtil; d'altra banda, l'aplicació dels pigments va dirigida a la tinció de plàstics, materials ceràmics, vidres i pintures, entre d'altres.

Els colorants es classifiquen segons les seves estructures químiques (segons el tipus de cromòfor que contenen), i alguns dels més emprats són els colorants azoics, els derivats d'antraquinona, els triarilmetans i els indigoides (figura 3) [8].

Avui dia, la recerca dins el món dels colorants va dirigida cap a la preparació de colorants multifuncionals, els quals, a més del color, ofereixin altres propietats interessants. Alguns d'aquests compostos han estat utilitzats en el món de l'electrònica (làsers, cristalls líquids, dispositius TFT) i la fotoelectrònica, l'electrofotografia, la medicina (en teràpies fotodinàmiques contra el càncer), els sensors colorimètrics, els colorants fotosensibles, les plaques solars (com a materials conductors) i la catàlisi, entre d'altres [9].

Colorants polifluorats

Amb el pas dels anys, el fluor ha estat també incorporat als colorants per tal de millorar i/o modificar les seves propietats. Principalment, grups CF_3 han estat introduïts a colorants azo, de manera que s'han creat noves espècies utilitzades per a la tinció i en processos de transferència d'impressió tèrmica [10].

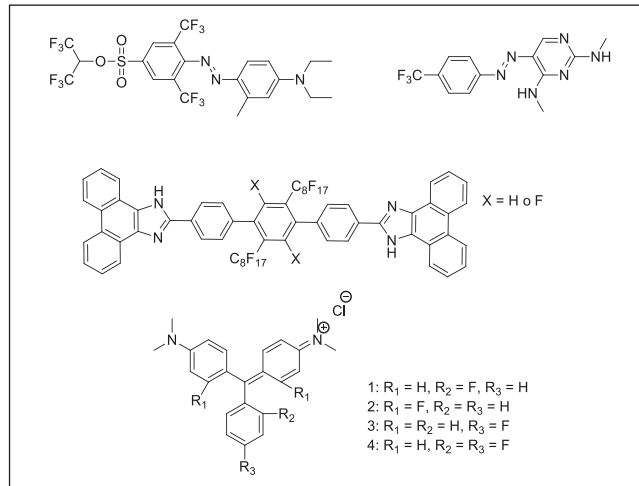


FIGURA 4. Exemples de colorants fluorats. A dalt, colorants azoics. Al mig, estructura d'un colorant amb propietats fluorescentes en medi perfluorat. A baix, colorants de tipus triarilmetà.

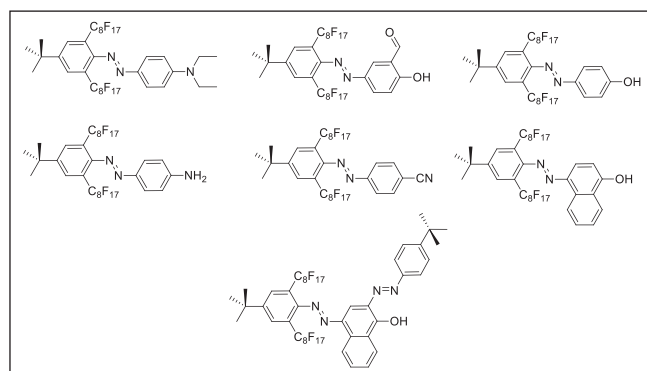


FIGURA 5. Colorants azoics polifluorats preparats pel nostre grup de recerca [16].

També s'han descrit colorants amb un elevat tant per cent de fluor a conseqüència de la incorporació de cadenes polifluorades en les seves estructures, utilitzats en el tractament de materials com ara la fusta i polièsters per aconseguir una major resistència [11]. La presència d'un o dos àtoms de fluor en triarilmetans fa que aquests compostos tinguin una certa toxicitat davant el llevat *Saccharomyces cerevisiae* i les cèl·lules epitelials d'ovari humà (figura 4) [12].

Dins el nostre grup de recerca hi ha una gran experiència en la preparació de compostos polifluorats com ara cristalls líquids [13], catalitzadors [14], aerogels [15], etc. Emprant aquests coneixements, es va obrir una nova línia dedicada a la preparació i l'estudi de diversos colorants que continguessin dins la seva estructura llargues cadenes polifluorades amb la intenció que donessin a aquestes molècules un cert caràcter hidrofòbic i lipofòbic. A la figura 5 es pot veure la primera família de colorants azoics polifluorats preparats pel doctor Roger Soler [16].

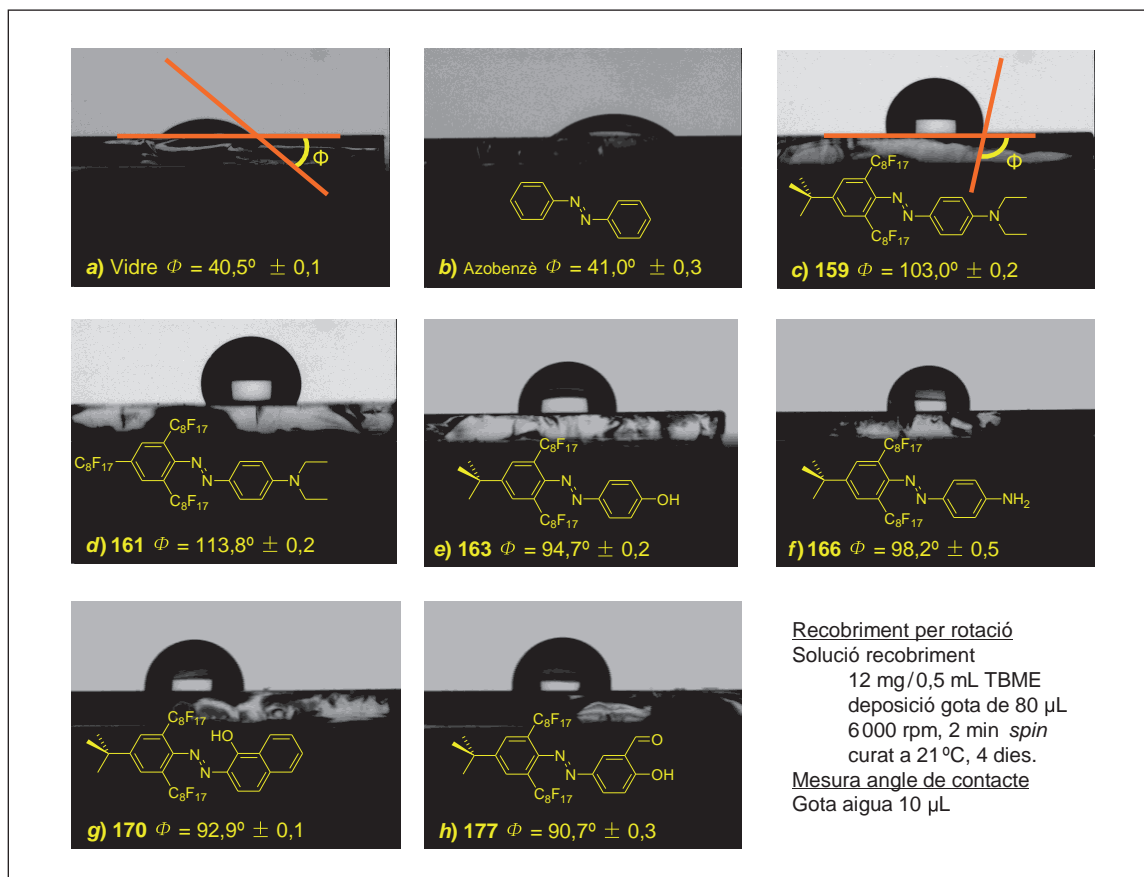


FIGURA 6. Mesures dels angles de contacte d'una gota d'aigua sobre vidres recoberts amb diferents colorants [8] (TBME, *tert*-butil metil èter).

Per tal de mesurar la hidrofobicitat d'aquestes noves molècules, es va procedir a cobrir la superfície de vidres portaobjectes amb una capa fina d'aquelles, mitjançant la tècnica del recobriments per rotació, i es van mesurar els angles de contacte d'una gota d'aigua dipositada a sobre (figura 6). Com més grans siguin els angles obtinguts, més hidrofòbic es con-

sidera el compost. Si el valor supera els 150°, es considera que la molècula és superhidrofòbica [17].

Colorants reactius

La indústria tèxtil utilitza diferents materials, com ara cotó, llana, fibres sintètiques, etc. Generalment, per tal de fer possible la tinció d'aquest tipus de materials, cal l'ús de colorants coneguts com a *reactius* [18], els quals reaccionen amb la superfície del material formant enllaços covalents a través d'uns determinats grups funcionals (figura 7).

Colorants reactius preparats en el nostre grup de recerca

A partir d'un colorant azoic que contenia una amina primària, es van poder incorporar dos grups funcionals que permetrien ancorar la molècula resultant sobre vidre, si el grup era un tri-

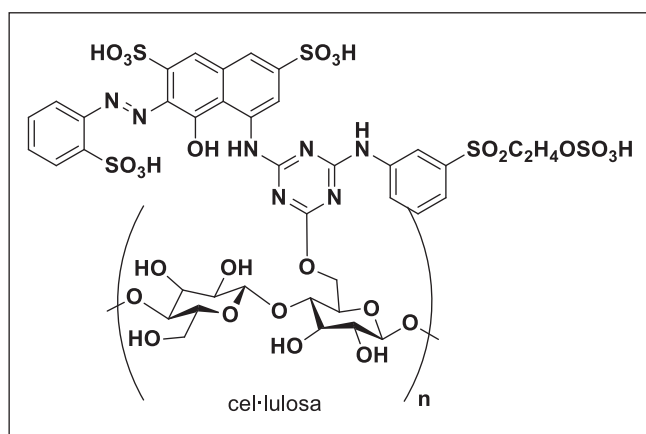


FIGURA 7. Representació de l'ancoratge d'un colorant reactiu sobre cel·lulosa [19].

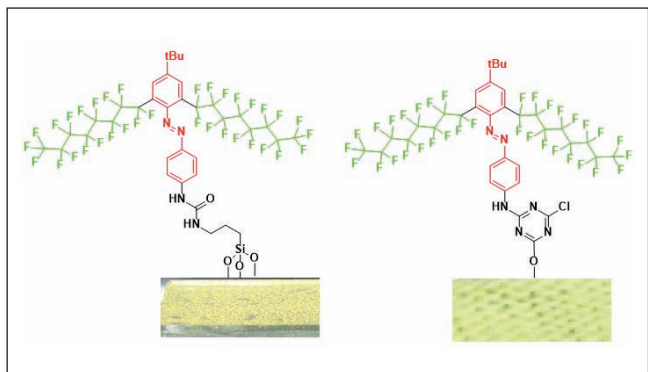


FIGURA 8. Colorants azoics polifluorats ancorats sobre vidre (esquerra) i cotó (dreta) [8].

etoxisilà, o sobre cotó, si el grup era el clorur de cianuril. Quantant el vidre com la tela es van submergir en solucions d'aquests colorants reactius, es van obtenir uns materials acolorits molt estables als rentats, ja que els enllaços que es van formar eren covalents. A més, emprant novament mesures d'angles de contacte, es va comprovar que aquests nous materials eren hidrofòbics, amb angles superiors a 140° (figura 8).

Per continuar aquest treball, i seguint la mateixa metodologia, en el nostre grup s'han preparat altres colorants hidrofòbics reactius derivats de l'antraquinona [20] de triarilmetà i de l'indi [21], i s'han pogut obtenir materials tenyits de colors vermells, verds i blaus, principalment. Cal fer una menció especial d'un derivat de triarilmetà que ens ha permès obtenir una tela de cotó superhidrofòbica (angle superior a 150°) [21].

Conclusions

La incorporació de cadenes polifluorades a les estructures de colorants que continguessin diferents grups cromòfors ens ha permès obtenir noves molècules hidrofòbiques. Una vegada feta la modificació de les seves estructures amb grups reactius, s'ha aconseguit el seu ancoratge sobre superfícies de vidre i de cotó, amb la qual cosa s'han obtingut, en aquest últim cas, teixits superhidrofòbics (angles de contacte d'una gota d'aigua a sobre de la superfície modificada superiors a 150°).

Referències

- [1] NAVARRINI, W. *Chimica Oggi*, núm. 29 (2011), p. 4.
- [2] MORENO-MAÑAS, M. *Anales*, núm. 2 (2005), p. 5.
- [3] O'HAGAN, D. *Chem. Soc. Rev.*, núm. 37 (2008), p. 308.

[4] GLADYSZ, J. A.; CURRAN, D. P.; HORVÁTH, I. T. *Handbook of fluorine chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

[5] KIRSH, P. *Modern fluoroorganic chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

[6] BARTHEL-ROSA, L. P.; GLADYSZ, J. A. *Coord. Chem. Rev.*, núm. 190 (1999), p. 587.

[7] FREED, B. K.; BIESEKER, J.; MIDDLETON, W. J. *J. Fluorine Chem.*, núm. 48 (1990), p. 63.

[8] SOLER I PALAU, R. *Compostos altament fluorats: Aplicacions en catàlisi i preparació de nous materials*. Tesi doctoral. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química, 2009.

[9] CHRISTIE, R. M. *Colour chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2001.

[10] KREBS, F. C.; SPAANGGAARD, H. *J. Org. Chem.*, núm. 67 (2002), p. 7185.

[11] BANKS, R. E.; SMART, B. E.; TATLOW, J. C. *Organofluorine chemistry: Principles and commercial applications*. Nova York: Springer, 1994, p. 316.

[12] GEORGE, A. K.; INSIK, J.; MARIT, N.-H.; AHMED, M. A.; JAYEETA, B.; BAHRAM, P. *Molecules*, núm. 13 (2008), p. 986.

[13] SOLER, R.; BADETTI, E.; MORENO-MANAS, M.; VALLRIBERA, A.; SEBASTIAN, R. M.; VERA, F.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. *Liquid Crystals*, núm. 34 (2007), p. 235.

[14] BERNINI, R.; CACCHI, S.; FABRIZI, G.; FORTE, G.; PETRUCCI, F.; PRAS-TARO, A.; NIEMBRO, S.; SHAFIR, A.; VALLRIBERA, A. *Green Chem.*, núm. 12 (2010), p. 150.

[15] ROIG, A.; MOLINS, E.; RODRÍGUEZ, E.; MARTÍNEZ, S.; MORENO-MANAS, M.; VALLRIBERA, A. *Chem. Commun.*, núm. 40 (2004), p. 2316.

[16] SOLER, R.; SALABERT, J.; SEBASTIÁN, R. M.; VALLRIBERA, A.; ROMA, N.; RICART, S.; MOLINS, E. *Chem. Commun.*, núm. 47 (2011), p. 2889.

[17] CRICK, C. R.; PARKIN, I. P. *Chem. Eur. J.*, núm. 19 (2010), p. 3568.

[18] AGRUPACIONS NARCÍS GIRALT. *Tintura de fibres tèxtils: De la teoria a la pràctica*. Sabadell: APNG, 1982.

[19] AKAHORI, K.; MIKI, M.; OMURA, T.; HARADA, N.; WASHIMI, T. *Compuesto colorante reactivo rojo monoazo de tipo vinilo sulfónico*. Patent: ES2061906 T3, 1994-12-16.

[20] SALABERT, J. *Part I: Reacció de Matsuda-Heck: estudi de la seva viabilitat en medi aquós; utilització per a la síntesi de compostos altament fluorats. Part II: Preparació de colorants hidrofòbics derivats d'azobenzè i d'antraquinona*. Tesi doctoral. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química, 2013.

[21] MONTAGUT PÉREZ, A. M. Tesi doctoral en curs. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química.



A. M. Montagut



R. Soler



R. M. Sebastián



A. Vallribera

Ana Maria Montagut Pérez (Barcelona, 1989) és llicenciada en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), encara que va acabar la carrera amb una estada de recerca a Göttingen (Alemanya) l'any 2012. Va realitzar el màster oficial Industrial Chemistry and Introduction to Chemical Research a la UAB el curs acadèmic 2012-2013 i, en finalitzar-lo, va començar la tesi doctoral en aquesta mateixa universitat, en la qual es troba treballant avui dia.

Roger Soler (1976) es va llicenciar en química per la UAB l'any 2002 i va obtenir-hi el títol de doctor l'any 2009, amb una tesi dirigida per les doctores Adelina Vallribera i Rosa María Sebastián. Un cop acabat el doctorat, es va endinsar en el món de la indústria i va passar per la COLLAK, BASF i AkzoNobel, on es troba avui dia.

Rosa María Sebastián (Barcelona, 1970) va obtenir el títol de llicenciada en química, especialitat en química orgànica, el 1993, a la UAB, on va continuar amb la tesi doctoral sota la direcció del professor Marcial Moreno Mañas. Després d'una estada postdoctoral de dos anys al grup del doctor Jean Pierre Majoral i la doctora Anne Marie Caminade, es va reincorporar a la UAB. Des del 2005, és professora agregada al Departament de Química de la UAB, després d'haver gaudit cinc anys d'un contracte del programa Ramón y Cajal (2001). Durant els últims anys, ha centrat la seva recerca en la química macromolecular (dendrimsers i polímers) amb aplicacions en el camp dels materials moleculars i la catàlisi, així com en la preparació de compostos altament fluorats.

Adelina Vallribera (Sabadell, 1961) va obtenir el títol de doctora el 1992, a la UAB, sota la supervisió del professor Jordi Marquet. El curs 1992-1993, va fer el postdoctorat a la Universitat de Louvain-la-Neuve (Bèlgica), amb el professor Léon Ghosez. Des del 1997, és professora titular al Departament de Química de la UAB. La seva recerca se centra en catàlisi amb metalls de transició, organocatàlisi, síntesi asimètrica, lligands quirals, nanocompostos, aerogels i química del fluor.