

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



DISOLVENTES SUPRAMOLECULARES: DISEÑO Y APLICACIONES



TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA

ADRIÁN PITALÚA CALLEJA

TUTOR: DR. HÉCTOR GARCÍA ORTEGA

CDMX, 2023



OBJETIVO GENERAL

Realizar una investigación en la literatura científica sobre los disolventes supramoleculares y sus aplicaciones. Hacer una comparación de sus ventajas respecto a los disolventes convencionales utilizados en extracciones.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Describir qué es un disolvente supramolecular y su mecanismo de formación.
- Hacer una actualización bibliográfica de los avances en las últimas dos décadas basadas en extracciones fisicoquímicas aplicando disolventes supramoleculares.
- Demostrar que los disolventes supramoleculares son una alternativa a la extracción mediada por disolventes orgánicos



Justificación de trabajo

1. Los laboratorios de control de calidad exigen métodos más rápidos, sencillos y baratos.
2. Las extracciones sólido-líquido y líquido-líquido son las técnicas más utilizadas para extracción de contaminantes.
3. La extracción con disolventes orgánicos convencionales no es adecuada para todos los analitos.
4. Se dedican investigaciones para utilizar disolventes más ecológicos.
5. Los disolventes supramoleculares se han convertido en una alternativa a los disolventes orgánicos convencionales.



Goryacheva Yu *et al.* determinaron acenafteno, antraceno, benz[a]antraceno, benz[a]pireno. (Rusia)

Soledad Rubio *et al.* denominaron a las fases ricas en coloides como “Disolventes Supramoleculares” (España)

Ignacio Cacho *et al.* utilizaron la desorción como interfaz para transferir analitos extraídos de un SUPRA. (España)

1. Introducción

2. Tensoactivos

1978

2005

2007

2009

2015

2016

CPT

LC

Primer análisis
enantioselectivo

Hiroto Watanabe *et al.* proponen fases ricas en coloides en los procesos de extracción para iones. (Japón)

Javier-Ruiz *et al.* examinaron micelas inversas de C₈-C₁₆ para la extracción de compuestos orgánicos. (España)

Carmen Caballo *et al.* realizaron el análisis de los antiinflamatorios no esteroideos ibuprofeno, naproxeno y ketoprofeno. (España)

CPE

SUPRA

GC

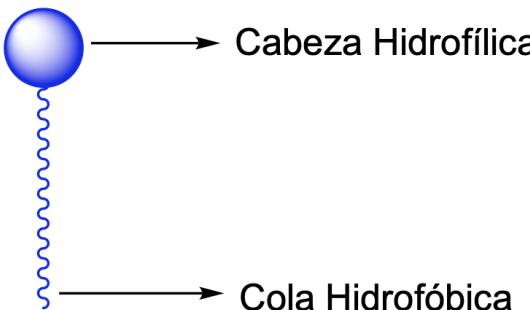


UNIVERSIDAD DE CORDOBA



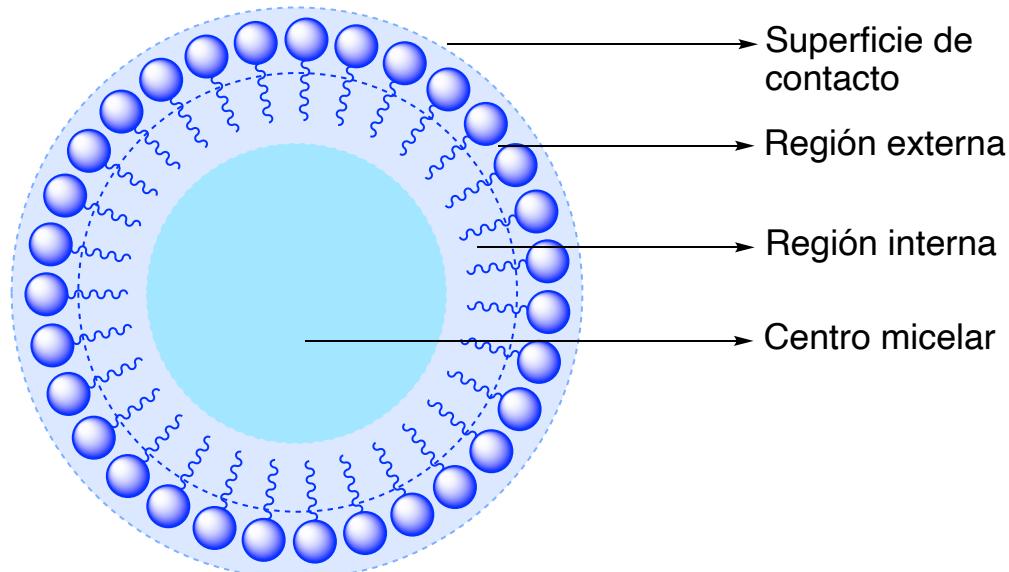
Tensoactivos

Sustancias que disminuyen la tensión superficial de un componente



Micelas

Sistemas coloidales en los que la fase continua es el disolvente, y las moléculas de tensoactivos agregados son la fase dispersa



Su estabilidad y la estructura dependen de:

- Estructura del tensoactivo
- Presencia y concentración de electrolitos
- Naturaleza del disolvente
- Temperatura
- pH del medio



Disolventes Supramoleculares (SUPRAS)

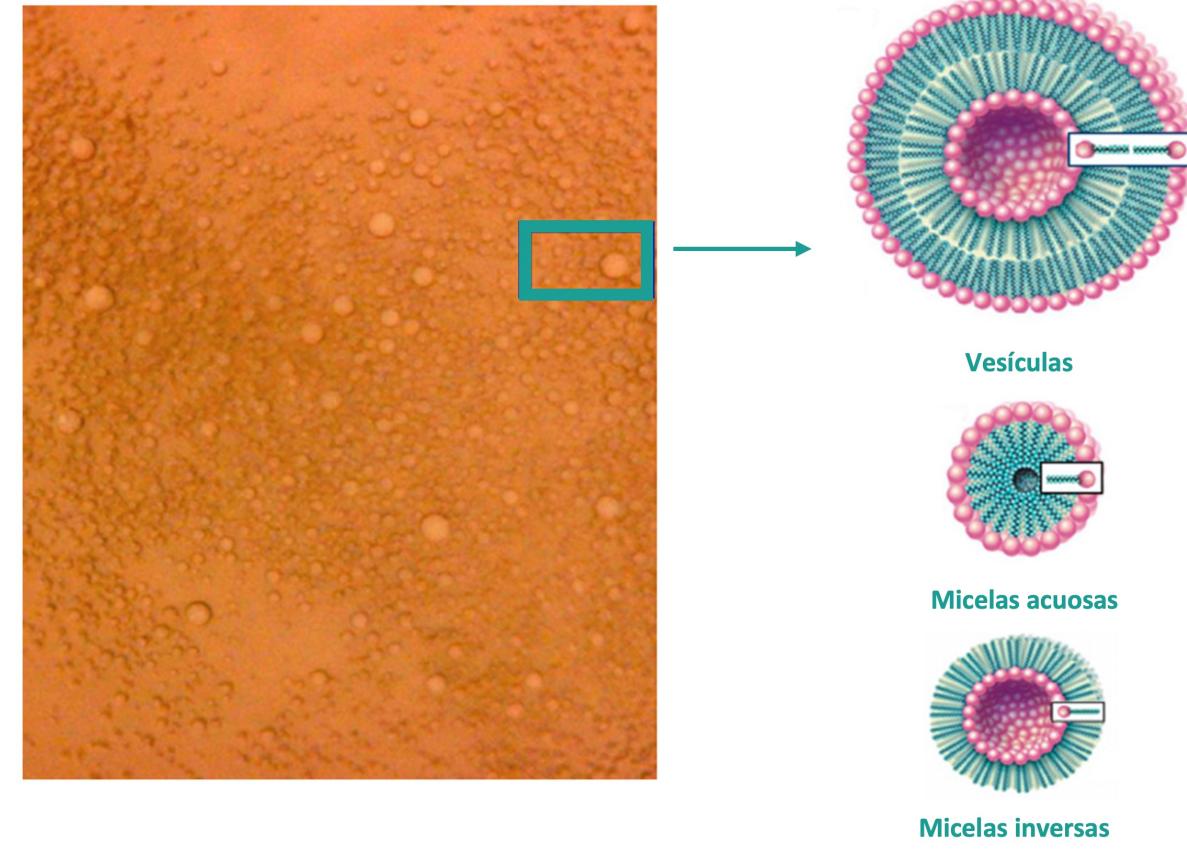
Líquidos nanoestructurados producidos en suspensiones coloidales de anfífilos por fenómenos de autoensamblaje y coacervación

2. Tensoactivos

3. Disolventes
Supramoleculares:
SUPRA3.1 Mejora en
Cromatografía

Propiedades

- Procedimientos sintéticos basados en el autoensamblaje.
- Diferencia en propiedades variando los grupos del anfífilo.
- Excelentes propiedades de solvatación por sus diferentes regiones de polaridad.
- No volátiles ni flamables.



Micrografía de microscopía de luz de un típico disolvente supramolecular basado en anfífilos, e imagen esquemática de los agregados que pueden constituirlo [1].

[1] Ballesteros-Gómez A, Rubio S, Pérez-Bendito D. Potential of supramolecular solvents for the extraction of contaminants in liquid foods. *J. Chromatogr. A* 2009, 1216:530–539.

Composición

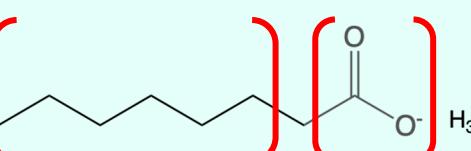
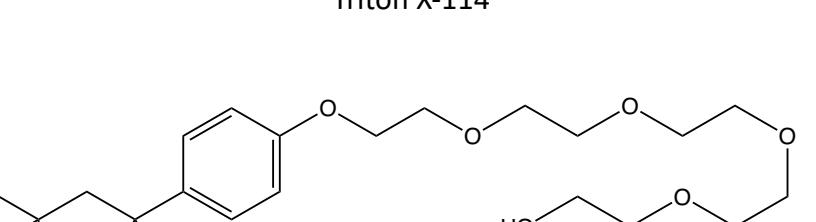
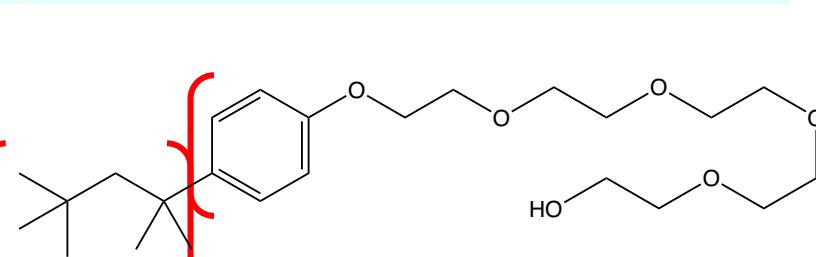


- Mediante interacciones no covalentes (hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, etc.) entre moléculas.
 - Las estructuras se ensamblan y pueden disolverse por factores ambientales externos (temperatura, pH, sales, disolventes, etc.).

2. Tensoactivos

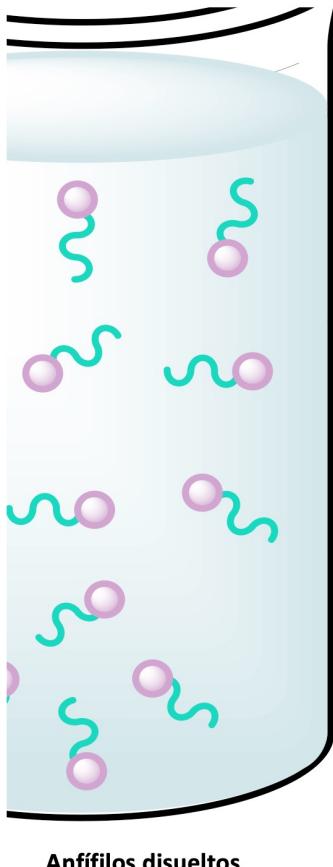
3. Disolventes supramoleculares: **SUPRA**

3.1 Mejora en Cromatografía

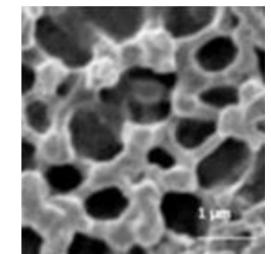
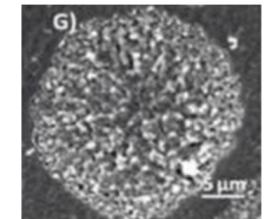
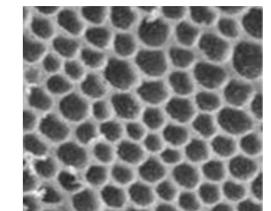
Tensoactivo	Condiciones de coacervación	Estructura del SUPRA
<p>Ácido octanoico</p> 	<p>$C_0 = 0.07 \text{ M}$ $\text{THF } 10\% \text{ (V/V)}$ $\text{H}_2\text{O } 90\% \text{ (V/V)}$</p>	 <p>No polar Polar</p>
<p>Tritón X-114</p> 	<p>$C_0 = 0.03 \text{ M}$ 30°C $\text{NaCl } 5\% \text{ m/V}$</p>	 <p>No polar Polar</p>



2. Tensoactivos

3. Disolventes Supramoleculares:
SUPRA3.1 Mejora en
Cromatografía

Cambio de condiciones ambientales
(pH, temperatura, disolventes, sales)



Esquema de un procedimiento general de producción de SUPRAS.



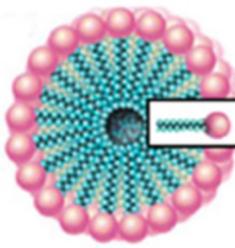
Tipos de agregados

2. Tensoactivos

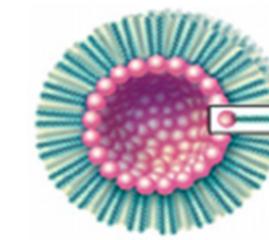
3. Disolventes
Supramoleculares:
SUPRA

3.1 Mejora en
Cromatografía

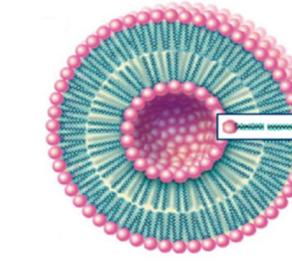
Micelas acuosas



Micelas inversas

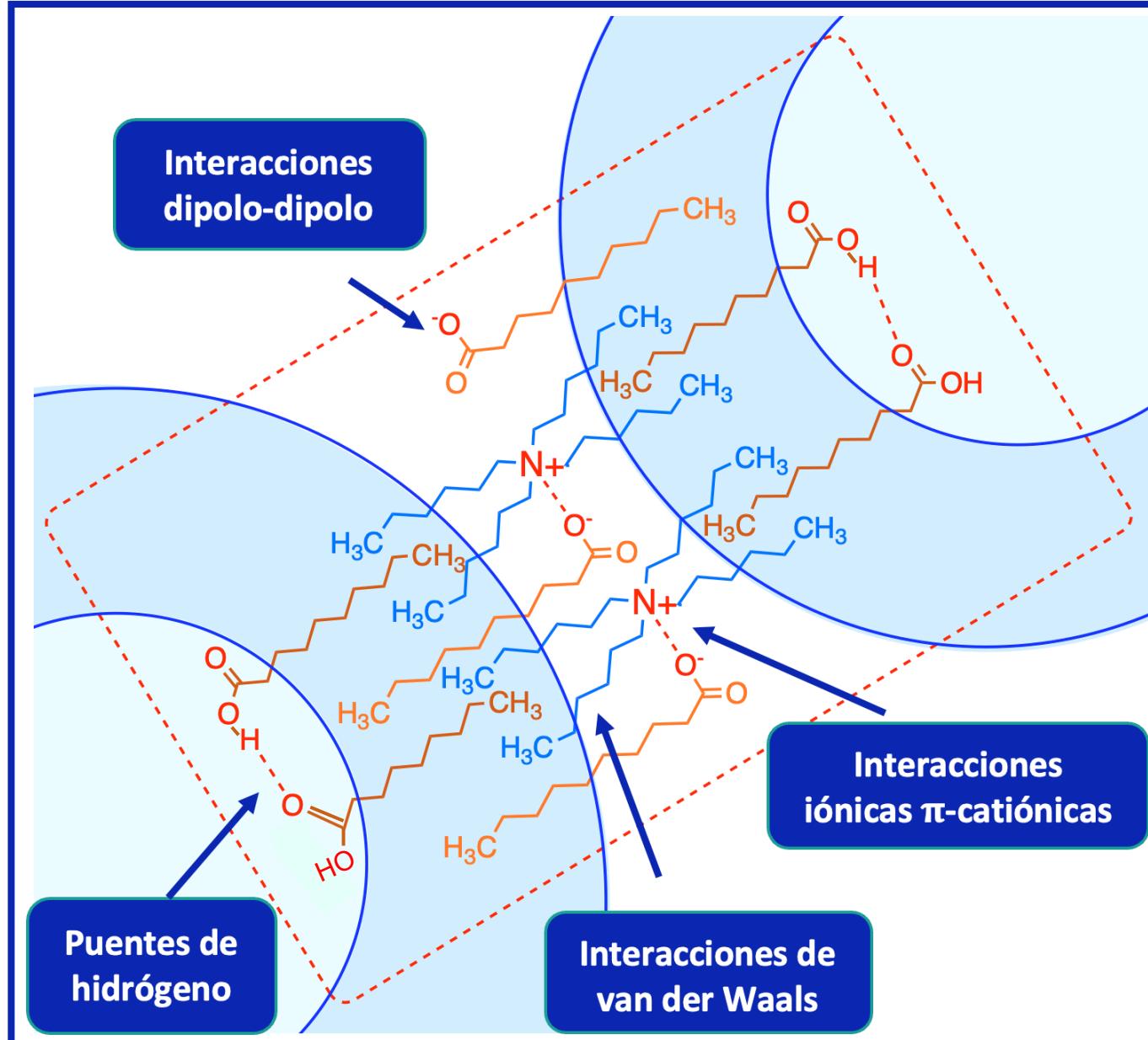


Vesículas





2. Tensioactivos

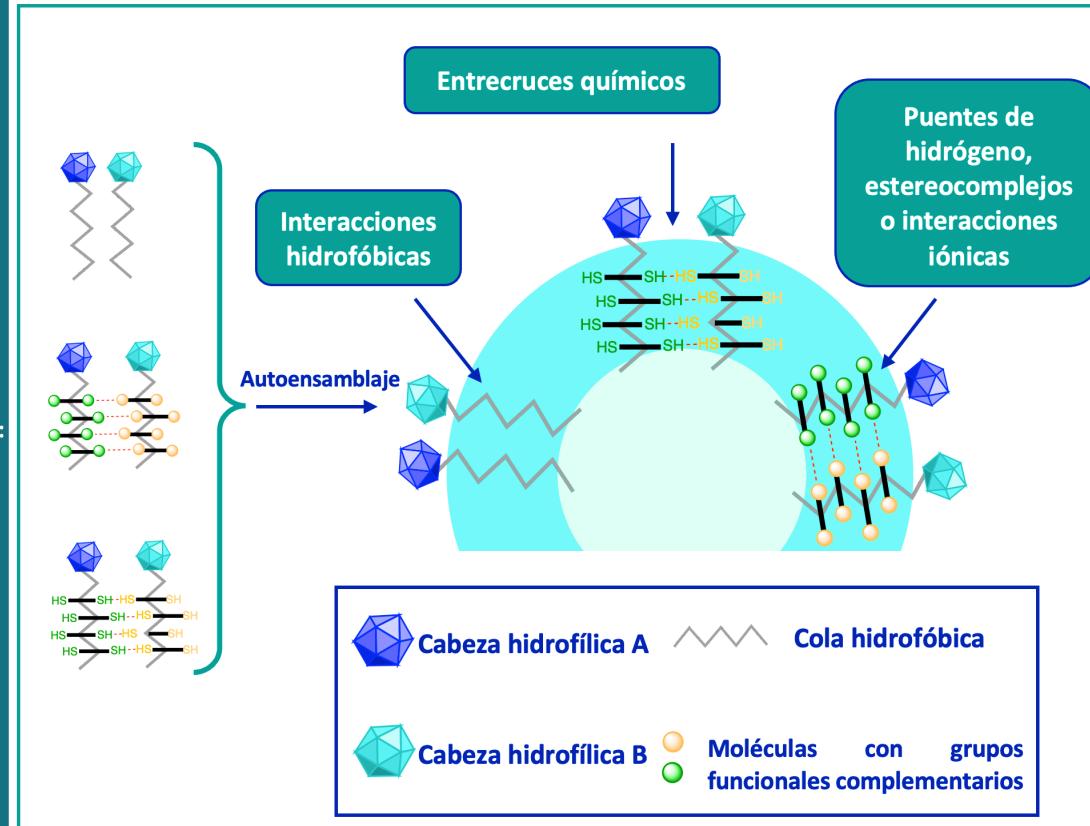
3. Disolventes
Supramoleculares:
SUPRA3.1 Mejora en
Cromatografía

Colorantes iónicos e ionizables.

SUPRA vesicular basado en THA, que muestra las interacciones de unión para la solubilización de contaminantes situados en diferentes regiones del disolvente nanoestructurado.

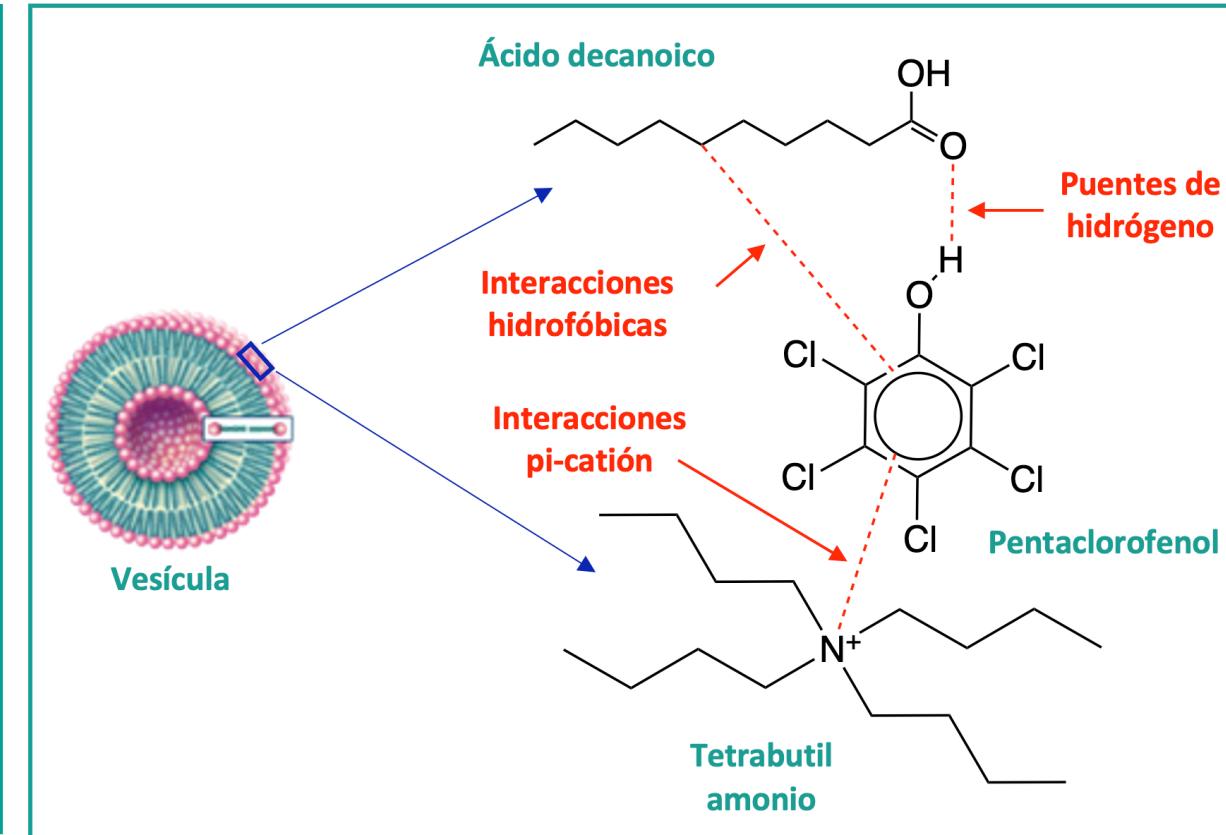


Micelas acuosas mixtas



Administración de fármacos. Representación esquemática de la formación de micelas mixtas a través de diversas interacciones del núcleo [3].

Vesículas



Clorofenoles. Fuerzas intermoleculares responsables de la extracción de clorofenoles por coacervados basados en vesículas de ácido decanoico [4].

[3] Ebrahim Attia A B, Ong Z Y, Hedrick J L, Lee, P P, Ee P L R, Hammond P T, Yang Y-Y. Mixed micelles self-assembled from block copolymers for drug delivery. COCIS 2011, 16(3):182–194. (Singapur)

[4] López-Jiménez F J, Rubio S, Pérez-Bendito D. Single-drop coacervative microextraction of organic compounds prior to liquid chromatography: theoretical and practical considerations. J. Chromatogr. A 2008, 1195:25–33. (UCO)

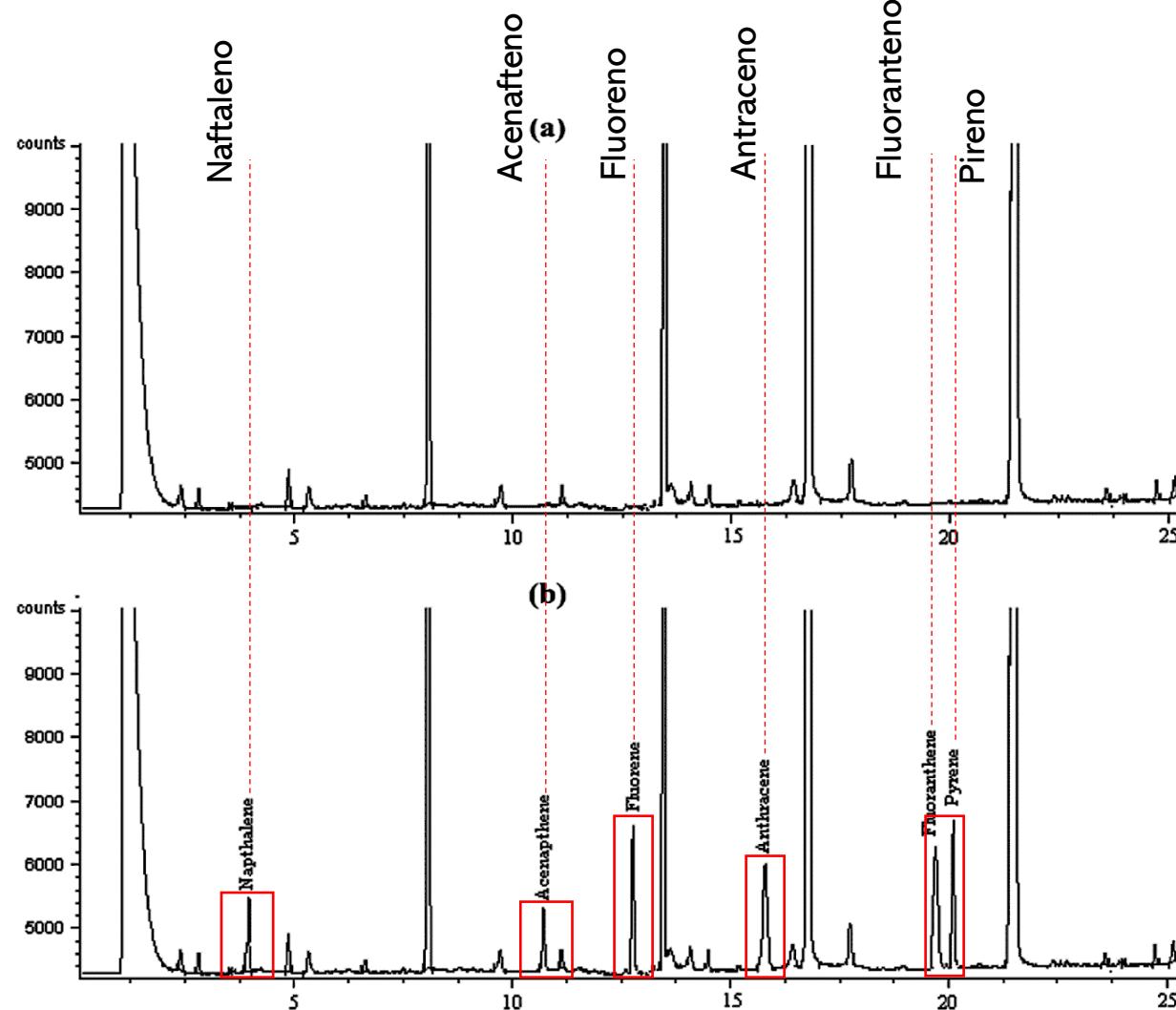


SUPRAS y GC

3. Disolventes
Supramoleculares
SUPRA

3.1 Mejora en
Cromaografía

4. Aplicaciones de los
SUPRA

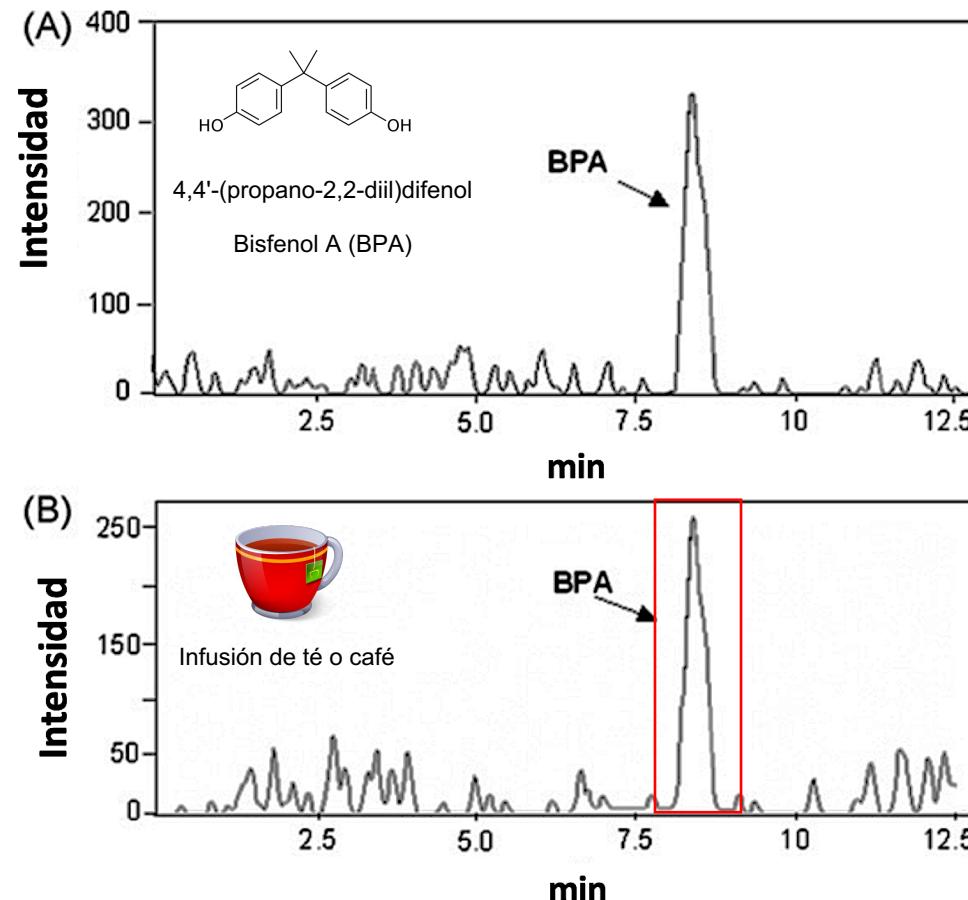


Extracción por microondas.

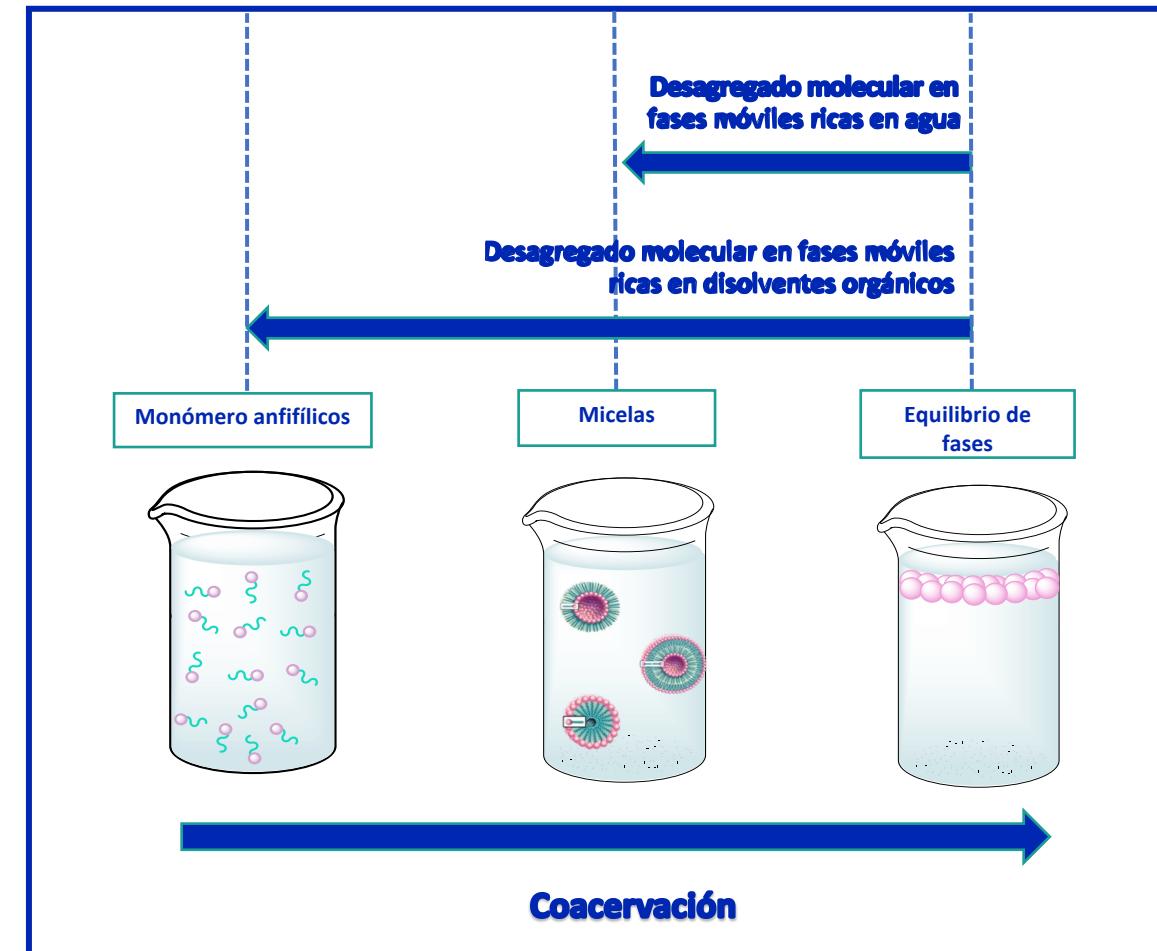
Cromatograma de (a) blanco y (b) solución adicionada con $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de HAP después de la CPE mediada por un tensoactivo no iónico ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Tritón X-114) y la retroextracción acelerada por microondas en isoctano ($200 \mu\text{L}$).



SUPRAS y LC



Cromatograma de iones extraídos LC/MS obtenido de (A) BPA ($300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en acetonitrilo y (B) un refresco de té contaminado con BPA ($2.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).



Esquema de los fenómenos que intervienen en el sistema chromatográfico en función de la composición de la fase móvil.



Ventajas

Fácil combinación con los instrumentos de análisis de muestras de extractos

Alta recuperación y bajos valores de LOD-LOQ

Condiciones suaves, bajo consumo de energía

Disolventes no tóxicos utilizados para la síntesis del SUPRA

Extracción simultánea de varias muestras

Corto tiempo para alcanzar el equilibrio de extracción

Aplicaciones

- HAP
- Pesticidas
- Tensoactivos
- Compuestos bioactivos
- Colorantes
- Disruptores endócrinos
- Fenoles





Pesticidas

Recuperación, repetibilidad, reproducibilidad y R.S.D. de Prometrina en agua y suelo [5].

3.1 Mejora en cromatografía

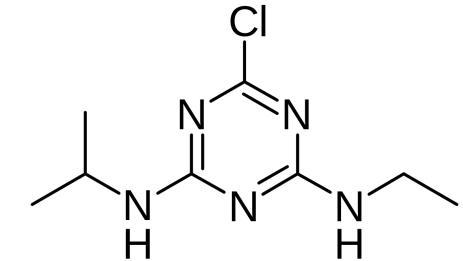
4. Aplicaciones de los SUPRAS

5. Conclusiones

Matriz ambiental	Agregado (mg·kg ⁻¹)	Día 1 (n = 6)			Día 2 (n = 6)			CV _R (%)
		Encontrado (mg·kg ⁻¹)	R.S.D. (%)	Recuperado (%)	Encontrado (mg·kg ⁻¹)	R.S.D. (%)	Recuperado (%)	
Agua	0.4	0.397	0.93	99.23	0.394	0.80	98.58	0.90
	2	1.941	1.90	97.06	1.940	2.35	97.00	2.04
	10	9.679	2.02	96.79	9.284	2.38	92.84	3.02
Tierra	0.4	0.375	2.07	93.67	0.370	1.53	92.55	1.85
	2	1.748	1.96	87.40	1.710	1.48	85.48	2.03
	10	9.124	2.34	91.24	8.919	2.05	89.19	2.41

R.S.D: media de concentración en cada día.

CV_R: media de concentración medida 12 veces.



N2,N4-diisopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Prometrina en agua y suelos. Zhou *et al.* desarrollaron en 2009 un método HPLC (UV) para la determinación de la prometrina.

Se utilizó Tritón X-114 para extraer y preconcentrar la prometrina de las muestras de agua y suelo. [7].

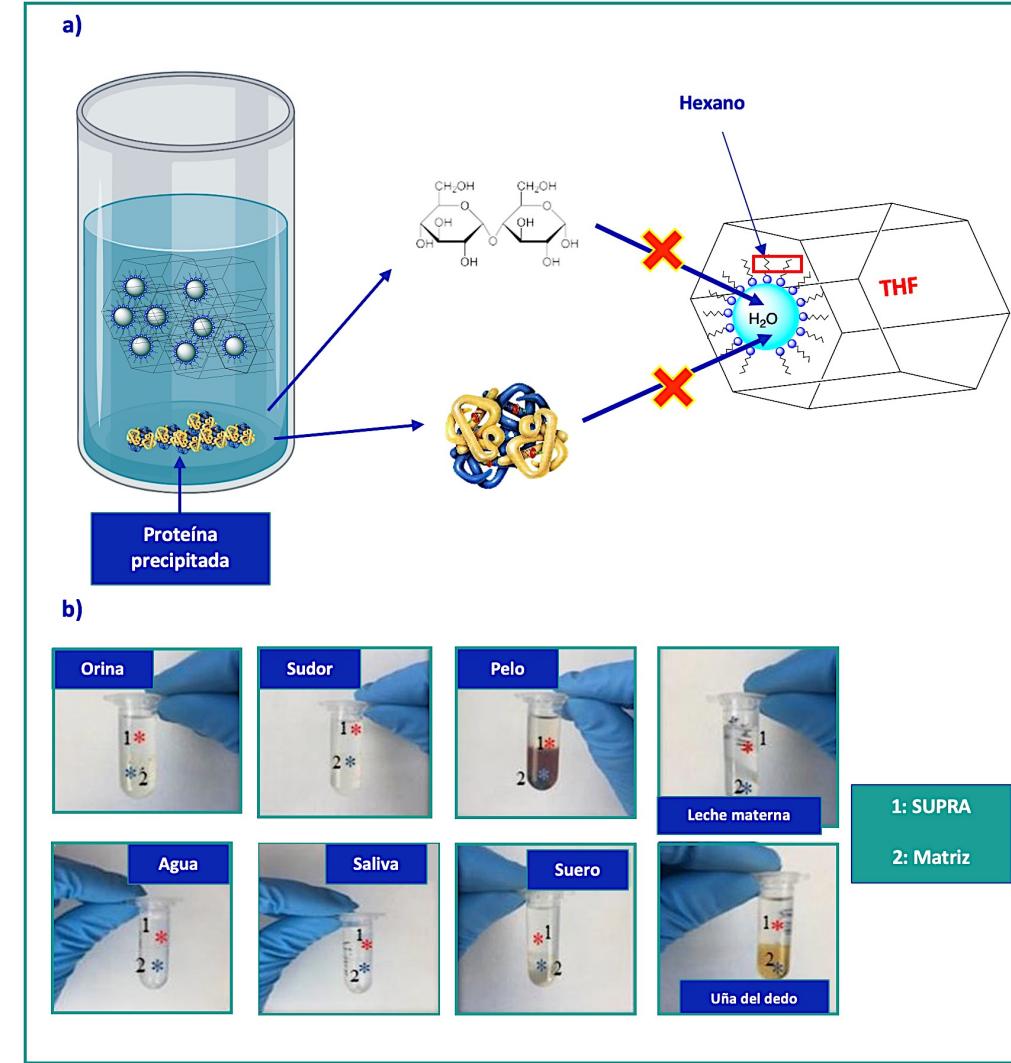
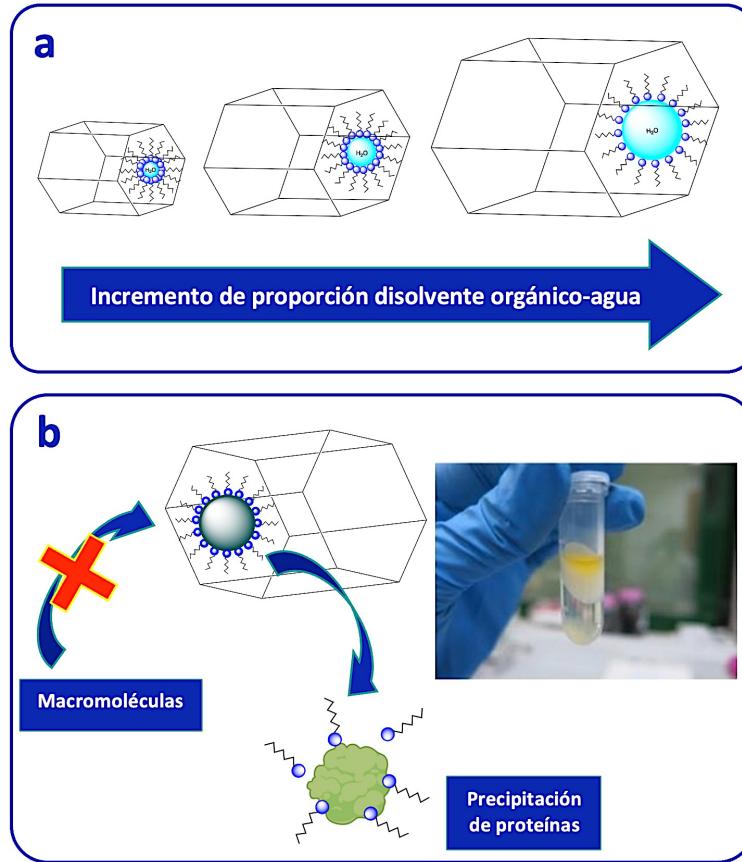


3.1 Mejora en cromatografía

4. Aplicaciones de los SUPRAS

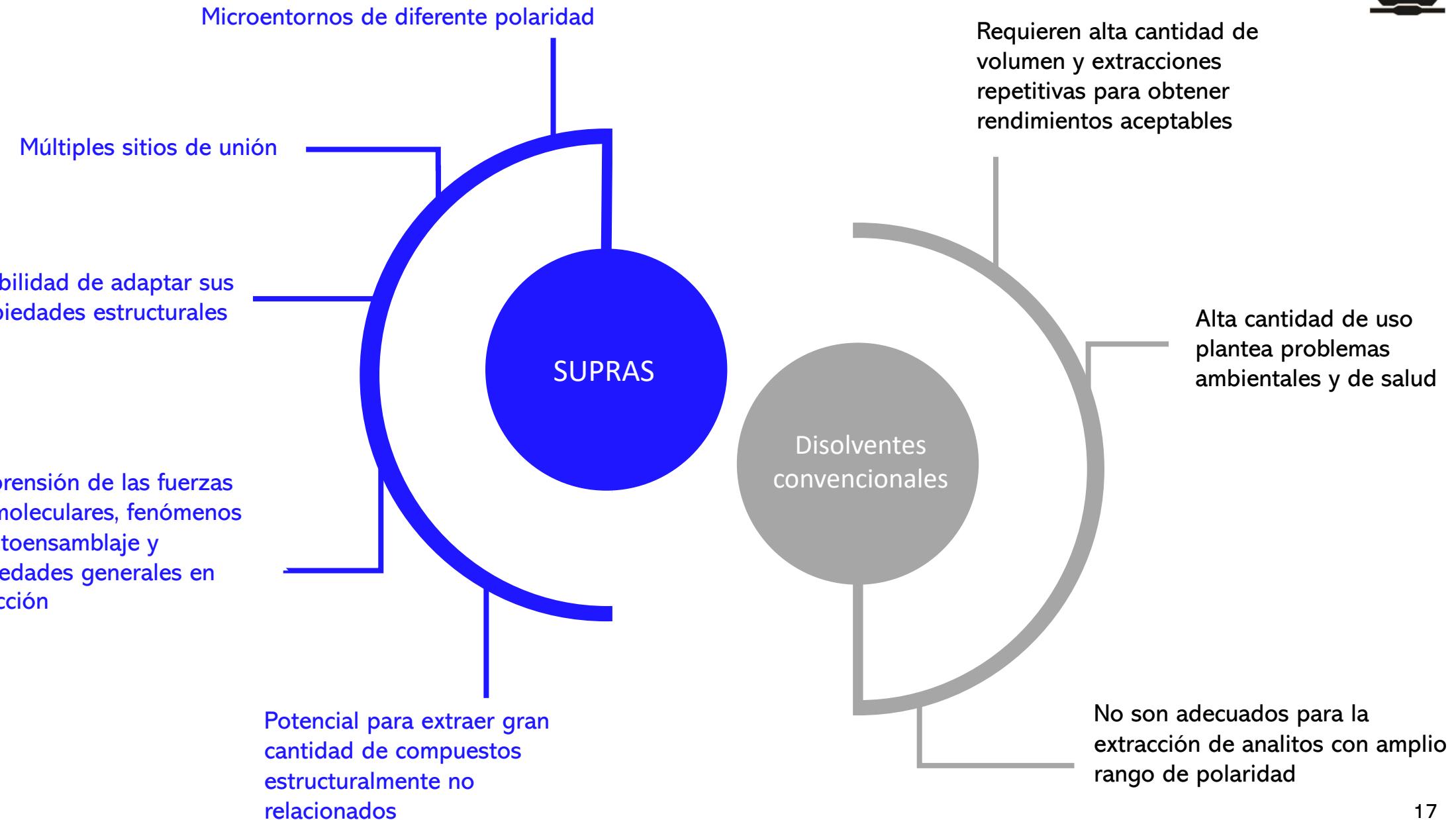
5. Conclusiones

- a) Variación del tamaño de las vacuolas en función de la composición de la solución. [6]
- b) Esquema de las propiedades de acceso restringido para los SUPRAS basados en alcanoles y fotografía de una muestra de suero después de la extracción con SUPRA [6].



- a) Estructura del SUPRA y los mecanismos de eliminación de proteínas y carbohidratos y b) fotografías correspondientes a la extracción de ATS (estimulantes de tipo anfetamínico) de una solución acuosa enriquecida y de siete matrices biológicas a base de hexanol [7].

[6] Rubio S. Twenty years of supramolecular solvents in sample preparation for chromatography: achievements and challenges ahead. *Anal. Bioanal. Chem.* 2020, 412(24):6037-6058.
 [7] Francesca Acciorni F, García-Gómez D, Girela E, Rubio S. SUPRAS extraction approach for matrix-independent determination of amphetamine-type stimulants by LC-MS/MS. *Talanta* 2018; 182:574–582. (Sássari y UCO)





Aplicaciones en la comunidad científica



Scopus

Search

Sources

SciVal ↗

?



Welcome to a more intuitive and efficient search experience. See what is new

Advanced query

Save search

Set search alert

Search within
Article title

Search documents *
supramolecular AND solvent

+ Add search field

Reset

Search

Documents Patents Secondary documents Research data ↗

618 documents found

Analyze results ↗

Filters

All ↘ Export ↘ Download Citation overview ... More

Show all abstracts Sort by Date (newest) ↘

Search within results

Document title	Authors	Source	Year	Citations
----------------	---------	--------	------	-----------

Year

Range Individual



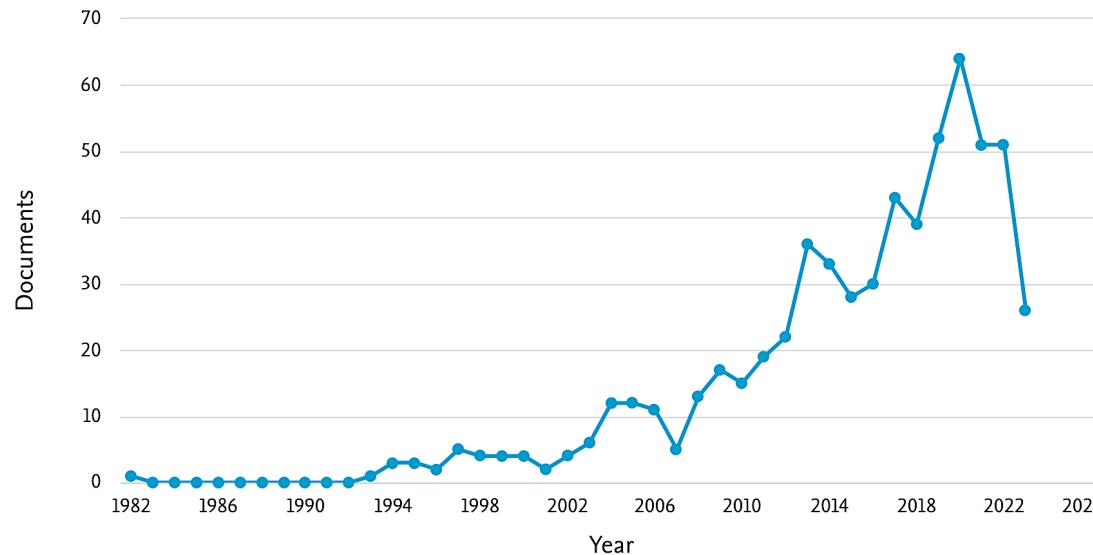
Author name

<input type="checkbox"/> 1	Article Hexafluoroisopropanol-based supramolecular solvent for liquid phase microextraction of triazole fungicides in drinking water and beverages	Fu, R., Ren, T., Zhang, Y., ... Guo, X., Di, X.	Microchemical Journal, 191, 108842	2023 0
	Show abstract ↘ View at Publisher ↗ Related documents			

<input type="checkbox"/> 2	Article Environmentally-friendly supramolecular solvent microextraction method for rapid identification of Sudan I–IV from food and beverages	Dalmaz, A., Sivrikaya Özak, S.	Food Chemistry, 414, 135713	2023 0
	Show abstract ↘ View at Publisher ↗ Related documents			



Documents by year

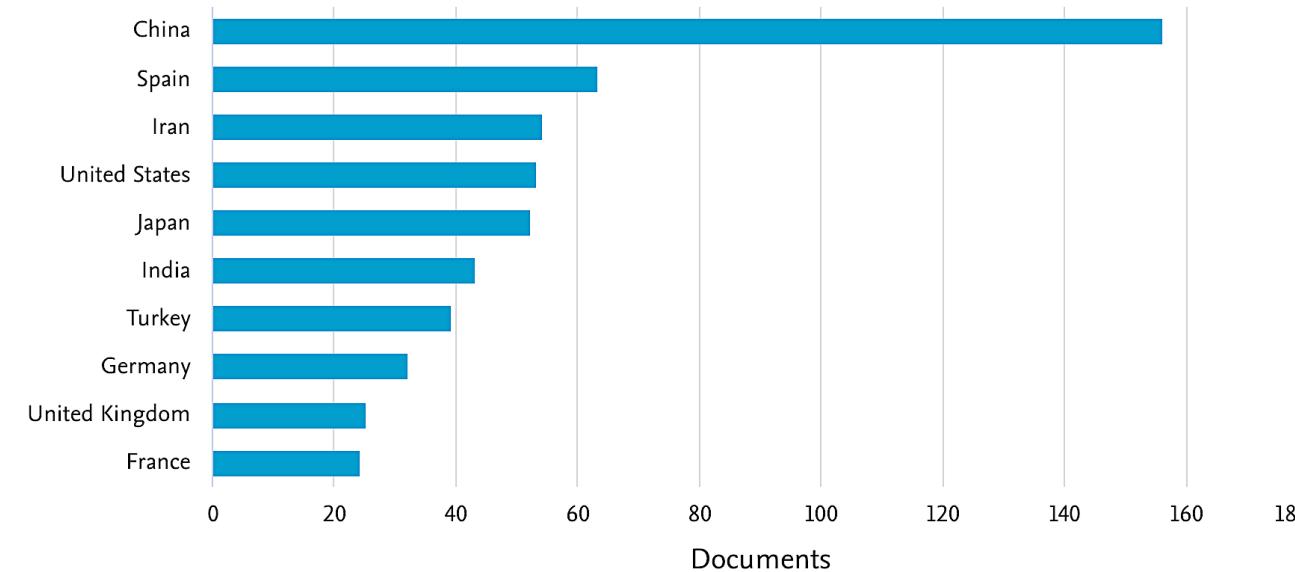


4. Aplicaciones de los SUPRAS

5. Conclusiones

Documents by country or territory

Compare the document counts for up to 15 countries/territories.





Conclusiones

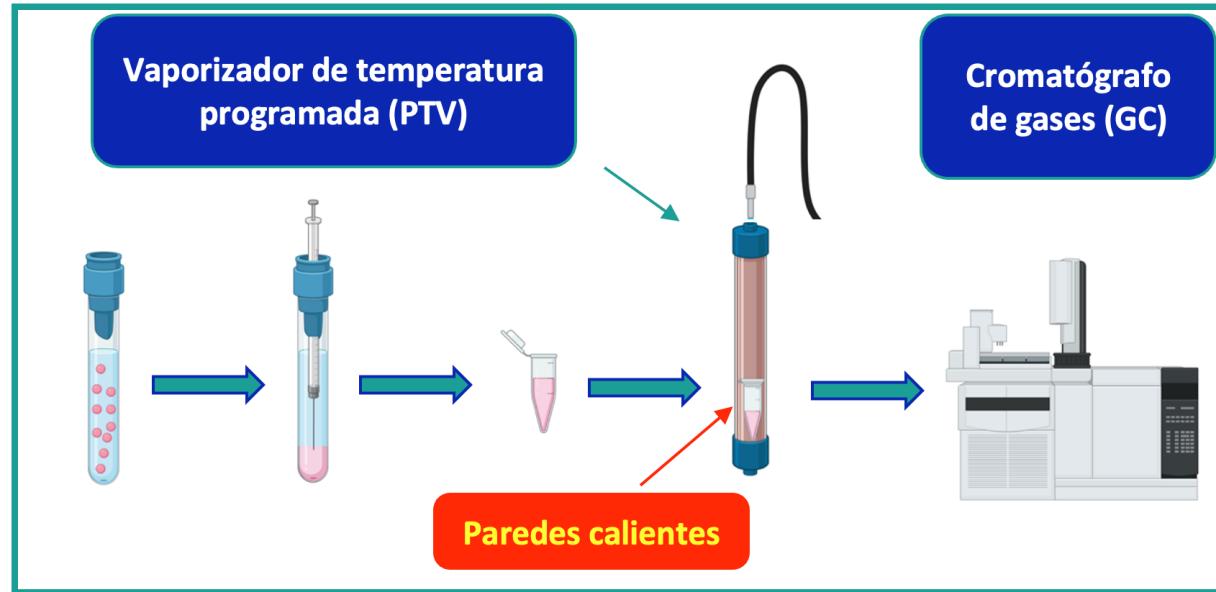
1. El desarrollo de SUPRAS en las últimas dos décadas ha presentado métodos nuevos, inteligentes y eficientes a las LLE y SLE.
2. El autoensamblaje de los SUPRAS en extracciones LLE y SLE: permite adecuar cada disolvente con una ingeniería de ensamble específica para cada analito.
3. Conocer cómo actúan las fuerzas intermoleculares en las extracciones permite establecer metodologías nuevas de extracción con SUPRAS.
4. Los SUPRAS son eficaces para combinar la extracción con técnicas cromatográficas.
5. Los disolventes supramoleculares sí son una alternativa verde eficaz frente a los disolventes orgánicos convencionales en la extracción de analitos de interés en matrices orgánicas, biológicas y alimenticias.

AGRADECIMIENTOS

- Dr. Héctor García Ortega
 - Dra. Minerva Monroy Bravo
 - Dra. Soledad Rubio Bravo (UCO)
-
- UNAM

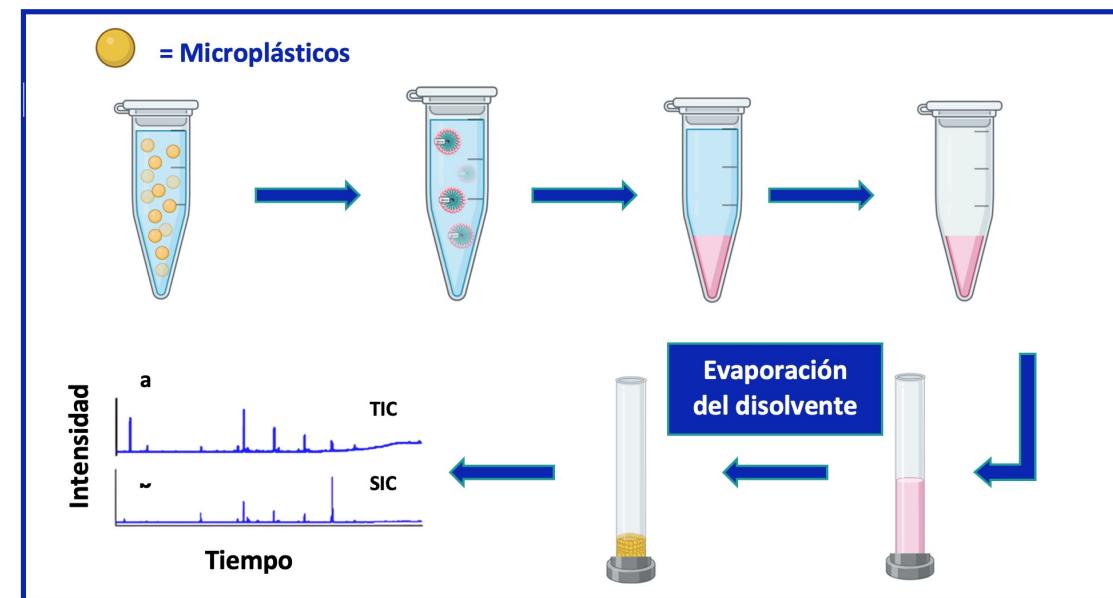


FIN



Esquema de extracción por GC utilizando un PTV para la muestra extraída por el SUPRA [8].

Extracción de nanoplásticos en aguas ambientales mediante degradación térmica obteniendo cromatogramas de a) cromatografía de iones totales (TIC) y b) cromatografía de inyecciones secuenciales (SIC) [9].



[8] Cacho J L, Campillo N, Viñas P, Hernández-Córdoba M. Cloud point extraction and gas chromatography with direct microvial insert thermal desorption for the determination of haloanisoles in alcoholic beverages. *Talanta* 2016, 160:282–288.

[9] Zhou X, Hao L, Wang H, Li Y, Liu J. Cloud-point extraction combined with thermal degradation for nanoplastic analysis using pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2019, 9:1785–1790.