

Sintonización del Comportamiento Ácido-base en la Interfase: Efectos de la Curvatura y Composición del Sustrato

Zangoni, Sebastian; Murgida, Daniel; Castro, María Ana

DQIAQF, FCEyN, UBA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina
INQUIMAE, CONICET, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

sebastian.zangoni@gmail.com

Área temática: D. Fenómenos de Superficies

El autoensamblado de moléculas orgánicas pequeñas sobre la superficie de diversos materiales, tanto macro como nanoscópicos, resulta ser una de las principales estrategias utilizadas para modificar las propiedades fisicoquímicas en la interfase. En particular, el uso de moléculas que presenten grupos ácido-base resultan de gran interés. Un preciso control del grado de ionización permite ajustar finamente la densidad de carga superficial, la cual impacta en diversos fenómenos interfaciales. No obstante, estos equilibrios ácido-base pueden verse afectados por diversas variables, tales como composición y morfología del sustrato, fuerza iónica, pH, temperatura, entre otros.

En este trabajo, presentamos un análisis sistemático del comportamiento ácido-base del ácido 4-mercap-tobenzoico (4-MBA) adsorbido sobre superficies metálicas. Analizamos el efecto tanto de la composición como morfología del sustrato sobre la constante de acidez aparente del 4-MBA (pK_{aApp}), determinada tanto en superficies pulidas y nanoestructuradas de Ag y Au. Finalmente, analizamos el efecto sobre la acidez de la fuerza iónica y potencial electrostático aplicado. Con tal de minimizar posibles sesgos metodológicos, las determinaciones fueron realizadas utilizando una batería de diferentes técnicas: espectroscopía Raman intensificada por superficies (SERS), voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Nuestros resultados muestran una fuerte dependencia del pK_{aApp} con los diversos parámetros analizados. Tanto mayor curvatura superficial del sustrato como una mayor fuerza iónica incrementan la acidez del 4-MBA. Por otro lado, aquellas moléculas adsorbidas en Au resultan ser menos ácidas que aquellas sobre Ag, independientemente de la curvatura y fuerza iónica utilizada. Con tal de comprender estos resultados, el comportamiento de la interfase fue racionalizado mediante un modelo semicuantitativo basado en la teoría de Gouy-Chapman. Encontramos que diferencias en el potencial de carga cero (E_{pzc}) y efectos de apantallamiento y espaciado entre cargas modula el potencial electrostático presente en la región de disociación del 4-MBA, afectando su pK_{aApp} .

Este estudio resalta la importancia del fino control de todas las diversas variables del sistema para un preciso control del estado de protonación de moléculas adsorbidas. A su vez, remarca la no transferibilidad directa de los valores de pK_{aApp} determinados en distintas condiciones experimentales.