

COMPUESTOS DE POLIMEROS- NANOPARTICULAS DE ORO: ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EN ESTADO SOLIDO.

Agustina B Leonardi¹, Linda Reven²

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Av. J. B. Justo 4303, 7600 Mar del Plata

²McGill, Chemistry, 801 Sherbrooke Street West,, Montreal, Quebec, H3A 2K6, Canada

E-mail: ableonardi@gmail.com

INTRODUCCION

La combinación de nanopartículas de oro (NPs) y polímeros abren nuevas rutas para el desarrollo de materiales avanzados con aplicaciones potenciales en optoelectrónica, sensores, catálisis, almacenamiento magnético y varios otros campos¹. Las aplicaciones tecnológicas de estos compuestos dependen de la habilidad de controlar la agregación y la distribución espacial de las NPs de oro en la matriz. Una estrategia conveniente para crear una dispersión estable en una matriz polimérica consiste en la funcionalización de la superficie de las nanopartículas de oro con cadenas del mismo polímero que los de la matriz utilizada.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar propiedades de nanocompuestos basados en una matriz de poli(óxido de etileno) (PEO), conteniendo una dispersión de NPs de Au funcionalizadas con el mismo polímero. Sus propiedades se analizaran por tres métodos diferentes: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y Dispersión de Rayos-X de Bajo Angulo (SAXS). Se analiza el efecto del agregado de NPs funcionalizadas sobre la dinámica de relajaciones de las cadenas de PEO y la cristalinidad de la matriz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nanopartículas de oro recubiertas con poli(óxido de polietileno) (PEO) fueron sintetizadas siguiendo el protocolo modificado de Brust¹. Brevemente, se comienza la síntesis con la obtención de NPs estabilizadas con bromuro de tetraoctilamonio (TOAB); en una etapa posterior este ligando es intercambiado por dimetilaminopiridina, conservando el tamaño de las nanopartículas pero generando mayor estabilidad y la posibilidad de conservarlas en solución acuosa. Finalmente se combina dicha solución con una solución acuosa de PEO funcionalizado en un extremo con un grupo tiol, para iniciar la reacción de intercambio. En la Tabla 1 se resumen las características de las NPs obtenidas utilizando como ligando PEO con un peso molecular de 2100 g/mol (*Polymer Source*). En la Figura 1 se muestra una micrografía de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las NPs de Au recubiertas con PEO.

Tabla 1 – características de las NPs de Au sintetizadas por el método de Brust Modificado funcionalizadas con PEO (a: obtenido por micrografías TEM; b: obtenidos por Análisis Termogravimétrico (TGA); c :obtenido por espectrofotometría UV-visible).

Au@PEO (Mw = 2100 g/mol)						
Propiedad	Diámetro ^a (nm)	SD ^a (nm)	%Orgánico ^b	%Oro ^b	σ (Å/molécula)	$\lambda_{m\acute{a}xima}$ ^c (nm)
Valor	3,11	0,53	51	49	34	512

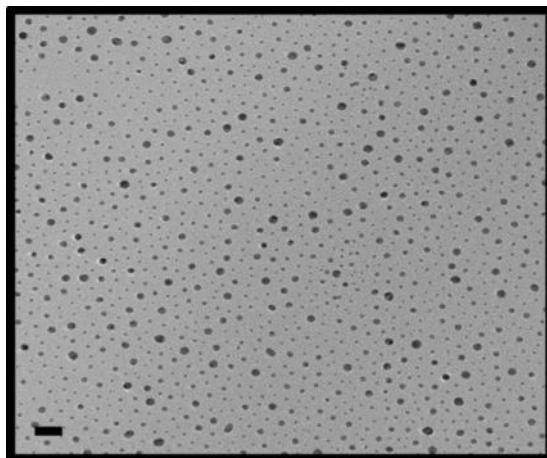


Figura 1 - Micrografía TEM de nanopartículas de oro recubiertas con PEO. La barra de escala corresponde a 20nm.

Las NPs sintetizadas se dispersaron (0,1% v/v Au) en una matriz de PEO con un peso molecular de 13.000 g/mol. Se obtuvieron dispersiones homogéneas sin agregados de NPs. Los nanocompuestos fueron analizadas mediante Resonancia Magnética Nuclear es estado sólido. Los parámetros característicos de los ligandos, de los ligandos unidos al centro de oro, de la matriz aislada y de la matriz con las NPs son comparados en la Tabla 2.

Tabla 2- Resumen valores parámetros de relajación.

Resultados NMR	PEO-SH	PEO-S-Au NPs	PEO _{matriz}	PEO-S-Au NPs en PEO _{matriz}
¹ H T ₁ (s)	4,2	2,88	5,4	7,2
¹ H T ₁ (ms)	0,3	0,82	0,17	0,17
¹³ C T ₁ (s)	0,7-14	3,0 - 28	1,3 - 16,9	2,1 - 38

Los tiempos de relajación T₁ y T₂ se relacionan con el tiempo que necesita el sistema para volver al equilibrio termodinámico luego de haber sido excitado con la aplicación de un campo magnético. Los cambios en los valores de estos parámetros, indican un cambio en la movilidad respecto al polímero tiolado aislado y al mismo unido covalentemente a la coraza de oro. Al introducir las NPs de Au en la matriz polimérica, se observa un aumento en los parámetros de relajación al realizar los estudios en ¹³C NMR solido, estos valores indican una variación en la movilidad de las cadenas, la cual puede deberse al cambio de cristalinidad. Para confirmar dicho fenómeno se realizan experimentales de “tiempo de contacto variable” con los cuales es posible asignar una componente “ancha” o “angosta” a la contribución cristalina o

amorfa del material. Para determinar cual corresponde a cada fase del material, es necesario realizar las mediciones a diferentes temperaturas.

Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) también se observan cambios en la cristalinidad del material. En la Figura 2 se observa que el calor de fusión de la matriz cae un 37% con el agregado de 0,1% v/v Au.

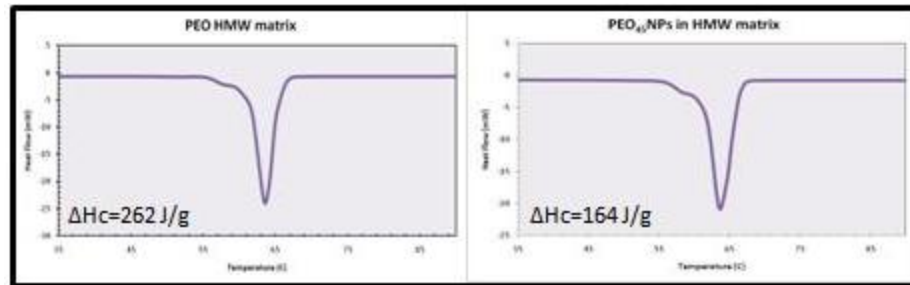


Figura 2- DSC para la matriz aislada (izquierda) y con el agregado de 0,1% v/v Au (derecha).

REFERENCIAS

1. S. Rucareanu, M. Maccarini, J. L. Shepherd, R. Bruce Lennox, J. Mater. Chem. 2008, 18, 5830.