

ESTRATEGIA PARA LA DIFERENCIACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS BASADA EN LA INTERACCIÓN CON UN PSEUDOROTAXANO

Santiago D. Salas, Natalia L. Pacioni y Alicia V. Veglia

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria. Córdoba (C.P. X5000HUA), Argentina.

E-mail: nataliap@fcq.unc.edu.ar

Introducción

En los últimos años ha aumentado el interés en las nanopartículas metálicas (NM) dadas sus potenciales aplicaciones en diversas áreas, con importantes avances en su empleo como sensores, en procesos de separación y en nanoremediación. Las consecuencias ambientales y para la salud humana que puedan producir estos nuevos materiales aún se encuentran en las primeras etapas de investigación.¹ El éxito de estas investigaciones y las futuras regulaciones para los nanomateriales se encuentran estrechamente relacionados a la existencia de métodos analíticos confiables que permitan su diferenciación y cuantificación. Sin embargo, aún no se encuentran métodos analíticos estandarizados que permitan detectar y evaluar los nanomateriales, y en particular las NM en el medio ambiente. Por lo tanto, uno de los desafíos que se presenta es el desarrollo de estrategias analíticas que permitan detectar estas nanopartículas y faciliten su cuantificación en estudios ambientales, principalmente en sistemas acuáticos, por métodos simples y de bajo costo.

Una de las características principales de algunas NM (ej.: Au y Ag) es el efecto observado cuando interactúan con la luz. Cuando estas NM son irradiadas con luz, se genera una absorción y/o dispersión de la misma a determinadas longitudes de ondas denominada resonancia del plasmón superficial (SPB), la cual es altamente dependiente de la morfología, tamaño, distancia entre partículas y del entorno dieléctrico del medio. Estas propiedades espectroscópicas pueden ser explotadas para la resolución de los analitos en mezclas complejas y proveer los fundamentos para su cuantificación.

Recientemente, se ha demostrado que la generación de sistemas híbridos mediante la interacción covalente o no covalente entre diversas especies supramoleculares, como pseudorotaxanos, y NM puede producir modificaciones de las propiedades, tanto del sistema supramolecular como de las nanopartículas.² Los pseudorotaxanos son entidades supramoleculares compuestas por un componente molecular lineal asociado a un compuesto macrocíclico, por ejemplo ciclodextrinas, calixarenos, etc. a través de interacciones no covalentes y pueden presentar procesos de asociación-disociación controlados por diversos estímulos externos como luz y pH.

En este trabajo se evaluó la interacción del pseudorotaxano (PR) compuesto por β -ciclodextrina (Fig. 1, izquierda) y 4,4'-dipiridina (Fig. 1, derecha) con nanopartículas de Au y Ag (AuNP y AgNP, respectivamente) mediante técnicas espectroscópicas como estrategia fisicoquímica que permita diferenciar la presencia de NM en mezclas.

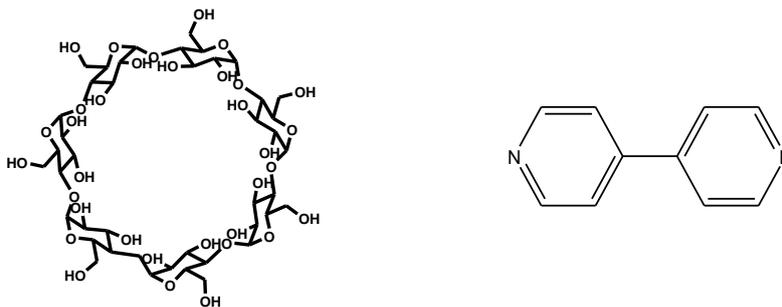


Figura 1. Estructuras químicas de β -ciclodextrina (izquierda) y 4,4'-dipiridina (derecha).

Resultados

Las AuNP y AgNP se sintetizaron a partir de la reducción de AgNO_3 y HAuCl_4 con citrato de sodio o ácido gálico, de acuerdo a procedimientos descritos en literatura.³ Las NM obtenidas, AuNP-citrato, AuNP-gálico, AgNP-citrato y AgNP-gálico, se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis (SPB centradas a 518 nm, 547 nm, 440 nm y 401 nm, respectivamente) y por microscopia de transmisión electrónica se determinaron diámetros de 11,6 nm; 53 nm; 63 nm y 7,6 nm, correspondientemente.

La 4,4'-dipiridina se complejó con β -ciclodextrina formando el pseudorotaxano con una constante de asociación determinada por espectrofotometría UV-Vis de $(6 \pm 1) 10 \text{ M}^{-1}$ en agua a 25,0 °C.

Se estudió la existencia de interacción de AuNP y AgNP con 4,4'-dipiridina y con el PR en agua a 25,0 °C por UV-Vis. Los resultados obtenidos por esta técnica no permitieron discriminar si existe interacción entre las NM y 4,4'-dipiridina. Por su parte, el PR sí mostró interacción con AuNP y con AgNP sintetizadas con citrato de sodio. PR en presencia de AuNP-citrato indujo la agregación de las NM evidenciando por UV-Vis la aparición de una nueva banda a longitudes de onda mayores (591 nm) y una disminución en absorbancia del plasmón original (518 nm); mientras que en presencia de AgNP-citrato se produjo una marcada disminución de la absorbancia del plasmón de la nanopartícula y se observó un incremento de absorbancia de la banda asociada a PR (240 nm).

Además, el sistema se analizó por Dicroísmo Circular Inducido (ICD), encontrándose variaciones en la elipticidad del PR cuyas señales aparecieron a 231 nm (efecto Cotton positivo) y 271 nm (efecto Cotton negativo) debido a interacciones con las NM estudiadas. AuNP-citrato produjo un corrimiento batocrómico e intensificación de la banda con efecto Cotton positivo del PR, inversión de signo e intensificación de la banda negativa y se registró la aparición de una nueva señal con efecto Cotton negativo a 261,5 nm. AuNP-gálico generó un corrimiento hipsocrómico de la banda negativa del PR. AgNP-citrato produjo un marcado aumento en intensidad de la banda positiva de PR; mientras que la interacción de AgNP-gálico con el PR se evidenció por un incremento en intensidad de la banda positiva del PR y desplazamiento batocrómico con leve intensificación de la banda negativa.

Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El PR interactuó con las NM evidenciándose cambios significativos en la SPB por UV-Vis para las NM sintetizadas con citrato de sodio.
- El efecto observado por dicroísmo circular sugiere que el empleo de este PR permitiría diferenciar, por esta técnica, entre las NM estudiadas.
- La naturaleza del ligando sobre la nanopartícula, citrato y ácido gálico en el presente trabajo, parece tener un rol importante en la interacción entre el nanomaterial

y el PR ya que a igual metal y diferente ligando, el efecto producido sobre las propiedades espectroscópicas de ambos componentes, NM y PR, varía.

Bibliografía

1. a) Griffitt, R. J.; Luo, J.; Gao, J.; Bonzongo, J.-C.; Barber, D. S., *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, *27*; b) Chen, Z.; Meng, H.; Xing, G.; Chen, C.; Zhao, Y., *Int. J. Nanotechnology* **2007**, *4*, 179-195.
2. Klajn, R.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2203-2237.
3. a) Lee, P. C.; Meisel, D., *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391-3395; b) Yoosaf, K.; Ipe, B.Y.; Suresh, C. H.; Thomas, K. G., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12839-12847.