UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

Estudio sobre Metodologías de Preparación de Nanopartículas Metálicas Utilizando Tioles como Agentes Estabilizantes

Lic. Germán Sebastián Kürten Moreno

Director: Dr. Mariano Hernán Fonticelli

Año: 2021

El presente trabajo se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Mariano H. Fonticelli. El mismo se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP para acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

Miembros del Jurado:

Dra. Valeria ARCE

Dr. Pablo S. FERNÁNDEZ

Dr. Gabriel YBARRA

Fecha de la disertación oral: Noviembre de 2021

Lic. Germán S. Kürten Moreno

e-mail: gskurten@inifta.unlp.edu.ar

Agradecimientos

Quisiera dar gracias a Dios por la oportunidad de haber estudiado la carrera de doctorado, y formarme como profesional. Por supuesto que también a las entidades por medio de las cuales lleve a cabo esta travesía: Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata, al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, al Instituto de Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), al Sistema Nacional de Rayos X por el financiamiento de cursos de postgrado y estadías en otros centros de investigación del país y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

Por otro lado, a mi director Mariano Fonticelli por la formación y guía durante todo este trayecto. Desde luego a todos mis compañeros de laboratorio con los que compartí todos estos años, por los agradables momentos y experiencias vividas. Mis compañeros de beca Gastón Corthey que gran parte de su trabajo sirvió de bases para esta tesis; a Julio Azcárate, Alejandra Floridia, Ángela Álvarez Manso, Lorena Picone, Aldo Rubert, Guillermo A. Benitez, Celeste Dalfovo, Matías Calderón, Francisco Ibañez.

A mis padres y hermanos por todo su apoyo. A mis amigos Alexis Sosa, Magali Pasqualone, Antonela Cánneva.

Más vale un buen final que un buen principio. El que tiene paciencia llega a la meta;

el orgulloso habla mucho, pero no logra nada. Ecl 7:7

Resumen

El estudio de nanopartículas (NPs) metálicas resulta de gran atractivo porque permite comprender sus propiedades distintivas, mejorar su aprovechamiento en aplicaciones ya desarrolladas, y avanzar hacia el desarrollo de nuevas y potenciales aplicaciones. Sin embargo, en el presente, existe una gran brecha entre la diversidad de protocolos de síntesis –que permiten obtener NPs con una amplia variedad de composiciones, tamaños y formas- y la comprensión de fenómenos que los sustentan. Mientras los modelos teóricos pueden explicar parcialmente los fenómenos observados, los sistemas reales resultan considerablemente complejos, por lo que es necesario continuar indagando para obtener interpretaciones razonables.

En el marco del contexto descripto, se estudian en este trabajo métodos de preparación de NPs –previamente informados y muy difundidos- que difieren significativamente entre sí. Las NPs de Au (nanopartículas de Au) se prepararon utilizando estrategias basadas en la mezcla de reactivos en vía húmeda, utilizando solventes polares. En cambio, las NPs de Ag se prepararon utilizando el método bifásico que consiste en la transferencia de especies iónicas desde la fase acuosa, hacia la fase poco polar, mediante un agente de transferencia de fase. En ambos casos, las NPs fueron estabilizadas con tioles, los que actúan como agentes estabilizantes estéricos. En el método de una fase se utilizó ácido tiomálico (TMA), el que permite que las NPs se dispersen en soluciones acuosas en un amplio rango de *pH*s. Alternativamente, las NPs de Ag fueron recubiertas con 1-dodecanotiol, el que les confiere una estabilidad extraordinaria, permitiendo la aplicación de técnicas de purificación y fraccionamiento;

incluso el almacenamiento de las NPs en forma de polvos que pueden resuspenderse en solventes poco polares.

Se realizaron modificaciones sobre los protocolos previamente informados, con el fin de obtener mejores rendimientos de síntesis. Pero, más importante aún, se llevaron adelante ensayos especialmente diseñados para la mejor comprensión de los fenómenos que determinan las propiedades de las NPs. La formación de tiolatos metálicos ha resultado un inconveniente en la síntesis de ambos tipos de preparaciones, las llevadas a cabo en una o dos fases.

En el caso de las NPs de Au, se utilizaron diferentes estrategias tendientes a evitar –o al menos disminuir– la cantidad de tiomalato de Au(I), (Au(I)TMA) formado. Antes de abordar el tema, fue necesario estudiar y analizar los reactivos y subproductos de la síntesis. Posteriormente, habiendo comprendido mejor la química de las especies involucradas y, estimado las velocidades características para la formación de Au(I)TMA, se propusieron alternativas para minimizar la formación del tiomalato de Au(I). Una parte sustantiva del trabajo se basó en el empleo de grupos protectores y de intercambios de ligandos. Los estudios realizados confirman que la considerable estabilidad y rápida velocidad de formación del Au(I)TMA representan características intrínsecas de estos polímeros, lo que resulta una limitación para su aplicación.

Por otro lado, se encontró que la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis de NPsAg es un parámetro crucial, que determina la formación o no de tiolato de Ag(I), (Ag(I)SR). En efecto, en las preparaciones realizadas en baño de hielo no se encontraron vestigios de estos tiolatos poliméricos. En cambio, se verificó la presencia de estos compuestos cuando la síntesis se llevó a cabo a temperaturas mayores. De los resultados se infiere que la aparición Ag(I)SR como subproducto está determinada por la capacidad del medio para proveer condiciones suficientemente reductoras, o del tiempo durante el que se observen estas condiciones. En otras palabras, la formación de Ag(I)SR no se debe a una hipotética extraordinaria estabilidad de estos polímeros, sino a limitaciones para garantizar ambientes reductores apropiados. Alcanzar las anteriores conclusiones requirió realizar, previamente, estudios sobre la capacidad de las soluciones acuosas de NaBH_4 – en condiciones de *pH* amortiguado, y saturadas por aire, nitrógeno u oxígeno molecular– para mantener condiciones muy reductoras durante tiempos razonablemente largos. Esto se llevó a cabo a través de determinaciones de potencial a circuito abierto (*open circuit potential*, OCP), una técnica de implementación razonablemente simple y, en general, poco utilizada. Se encontró que la presencia de oxígeno molecular y valores bajos de *pH*

contribuyen a la oxidación e hidrólisis del BH_4^- , pudiendo reducir la eficacia en la reducción de especies metálicas.

Se postuló que la limitada estabilidad del anión borohidruro y, por tanto, la acotada capacidad de las soluciones de NaBH_4 para mantener condiciones reductoras durante períodos prolongados, son responsables de que la reducción de las especies poliméricas de tipo tiolato metálico no sea completa. Esto explica tanto las observaciones presentadas en este trabajo, como resultados obtenidos previamente por otros autores.

A lo largo de todo este trabajo se han utilizado tanto técnicas tradicionales, propias de la síntesis química y de la química analítica en vía húmeda, como herramientas avanzadas de caracterización (espectroscopias y microscopias). Hemos encontrado que las técnicas avanzadas sólo resultan provechosas si son acompañadas de un análisis criterioso de los resultados.

Abstract

The study of metallic nanoparticles (NPs) is very attractive because it allows us to understand their distinctive properties, improve their use in applications already developed, and move towards the development of new and potential applications. However, at present, there is a considerable gap between the diversity of synthesis protocols - which allow obtaining NPs with a wide variety of compositions, sizes and shapes - and the understanding of the phenomena that support them. While theoretical models can partially explain the observed phenomena, real systems are considerably complex, so it is necessary to continue the research work to obtain reasonable interpretations.

Whithin the described context, methods for preparing NPs - previously reported and widely spread - that differ significantly from each other are studied in this work. NPs_{Au} were prepared using strategies based on wet chemistry, using polar solvents. On the other hand, the NPs_{Ag} were prepared using the biphasic method that involves the transfer of ionic species from the aqueous phase, towards the slightly polar phase, by means of a phase transfer agent. In both cases, the NPs were stabilized with thiols, which act as steric stabilizing agents. In the one-phase method, thiomalic acid (TMA) was used, which allows NPs to disperse in aqueous solutions over a wide range of *pHs*. Alternatively, the NPs_{Ag} were coated with 1-dodecanethiol, which gives them extraordinary stability, allowing the application of purification and fractioning

techniques; even the storage of NPs in the form of powders that can be resuspended in low-polarity solvents.

The previously reported protocols have been tested and modified, in order to obtain better synthesis yields. But, more importantly, specially designed tests were carried out to better understand the phenomena that determine the properties of NPs. The formation of metal thiolates has been a drawback in both kinds of synthesis, those carried out in one or two phases.

In the case of NPs_{Au}, different strategies were used to avoid –or at least hinder – the formation of Au(I) thiomalate, (Au(I)TMA). Before approaching this subject, it was necessary to study and analyze the reagents and by-products of the synthesis. Subsequently, having better understanding of the chemistry behind the behavior of the involved species, and aware of the characteristic rates for the formation of Au (I)TMA, alternatives were proposed to minimize the formation of Au (I) thiomalate. A substantive part of the work was based on the use of protecting groups and ligand exchanges. The studies carried out confirm that the considerable stability and rapid formation of Au(I)TMA represent intrinsic characteristics of these polymers, which represent limitations for their application

On the other hand, it was found that the temperature at which the synthesis of NPs_{Ag} is carried out is a crucial parameter, which determines the formation or not of Ag(I) thiolate, (Ag(I)SR). Indeed, no traces of these polymeric thiolates were found in the ice bath preparations. Instead, the presence of these compounds was verified when the synthesis was carried out at higher temperatures. From these results it is inferred that the appearance of Ag(I)SR as a by-product is determined by the capacity of the medium to provide sufficiently reducing conditions, or the time during which these conditions are expected. In other words, the formation of Ag(I)SR is not due to a hypothetical extraordinary stability of these polymers, but to limitations to reach and/or maintains appropriate reducing environments. We achieved the above conclusions after conducting studies on the ability of aqueous solutions of NaBH₄ -in solutions with buffered *pH*, and saturated by air, nitrogen or molecular oxygen- to maintain very reducing conditions for reasonably long times. This was accomplished through open circuit potential (OCP) determinations, a quite simple technique that is not so commonly applied. It was found that the presence of molecular oxygen and low *pH* values contribute to the oxidation and hydrolysis of BH₄⁻, which makes this reagent less efficient to reduce the metallic species. It was postulated that the limited stability of the borohydride anion and, therefore, the

restricted capacity of the NaBH_4 solutions to maintain reducing conditions for prolonged periods, are responsible for the fact that the reduction of the polymeric species (Ag(I)SR) is not complete. This explains both the observations presented in this work, as well as previous results obtained by other authors.

Throughout all this work, both traditional techniques, typical of chemical synthesis and wet analytical chemistry, as well as advanced characterization tools (spectroscopies and microscopies) have been used. We have found that advanced techniques are only beneficial if they are accompanied by a careful analysis of the results.

INDICE

Capítulo 1 Introducción	1
BREVE RESEÑA HISTÓRICA	2
PREPARACIÓN Y APLICACIONES DE NANOPARTÍCULAS.....	3
ESTUDIOS Y CARACTERIZACIÓN SOBRE NANOPARTÍCULAS DE AU RECUBIERTAS CON TMA.....	7
ESTUDIOS SOBRE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN NANOPARTÍCULAS RECUBIERTAS CON 1-DODECANOTIOL.....	9
Capítulo 2 Métodos Experimentales	15
INTRODUCCIÓN	16
MATERIALES	16
REACTIVOS UTILIZADOS	17
SÍNTESIS DE NPS METÁLICAS.....	18
MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)	24
ESPECTROSCOPÍA UV VISIBLE	29
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES GENERADOS POR RAYOS X	29
Capítulo 3 Tiolatos De Au(I) En La Síntesis De Nps De Au Protegidas con Ácido Tiomálico	36
INTRODUCCIÓN	37
ANÁLISIS DE ÁCIDO TETRACLOROÁURICO, Y DEL $[Au(I)-SR]_n$ MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV VISIBLE.....	39
ANÁLISIS CINÉTICO DE FORMACIÓN DEL $Au(I)TMA$ Y DE LAS $NPsAu(I)TMA$	43
ALTERNATIVAS PARA EVITAR FORMACIÓN DE TIOLATO DE $Au(I)$	48
INTERCAMBIOS DE LIGANDOS SOBRE $NPsAu$ RECUBIERTAS DE CITRATO DE SODIO	48
PROTECCIÓN DE LA MOLÉCULA DE TMA. FORMACIÓN DEL DISULFURO ÁCIDO 2-(1,2-DICARBOXY-ETHYLDISULFANYL)-SUCCINICO.....	53
PROTECCIÓN DE LA MOLÉCULA DE TMA. SÍNTESIS DE LA SAL DE BUNTE	59
Capítulo 4 Estudios De Potencial a Circuito Abierto (OCP) Durante la Síntesis de Nps Utilizando $NaBH_4$ como Agente Reductor.....	69
INTRODUCCIÓN	70
REACTIVIDAD DE BOROHIDRURO DE SODIO.....	72
DIAGRAMA POURBAIX Y MEDIDAS DE OCP	73
MEDIDAS DE OCP SOBRE LA SÍNTESIS DE $NPsAuTMA$	77
Capítulo 5 Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Plata: Influencia de las Condiciones de Preparación en su Composición	86
INTRODUCCIÓN	87
SÍNTESIS DE LA NANOPARTÍCULAS DE AG PROTEGIDAS CON 1-DODECANOTIOL	88
CARACTERIZACIÓN DE $NPsAgSC12$: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	91
CARACTERIZACIÓN UV-VISIBLE	91

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	93
CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN TEM	95
ANÁLISIS DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECTA	97
CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRONICA POR RAYOS X (XPS)	98
ANÁLISIS DE LA SEÑAL S 2P Y DAÑO POR IRRADIACIÓN CON RAYOS X.	104
ANÁLISIS DE LA SEÑAL AG 3D Y DAÑO POR IRRADIACIÓN CON RAYOS X.	113
Capítulo 6 Conclusiones Finales y Perspectivas.....	122

Abreviaturas

Ag(I)SR	Tiolato de Ag(I)
Au(I)TMA	Tiomalato de Au(I)
BE	<i>Binding Energy</i> , Energía de Enlace
BrTMA	Ácido bromosuccinico
DDT	1-dodecanotiol
ENH	Electrodo normal de Hidrógeno
HER	<i>Hydrogen evolution reaction</i> , reacción de evolución de hidrógeno
HAADF-STEM	<i>High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy</i>
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron
MUA	Ácido mercaptoundecanoico
NPs	Nanopartícula
NPsAg	Nanopartículas de Ag
NPsAgSC12	Nanopartículas de Ag recubiertas con 1-dodecanotiol
NPsAuCit	Nanopartículas de Au recubiertas con citrato
NPsAuTMA	Nanopartículas de Au recubiertas con ácido tiomalico
NPsPd	Nanopartículas de Pd
NPsPdSC12	Nanopartículas de Pd recubiertas con 1-dodecanotiol
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> , potencial de circuito abierto
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> , Electrodo reversible de Hidrógeno
RSH	Alcanotiol
RSSR	ácido 2-(1,2-Dicarboxi-etildisulfanil)-succinico

SAM	<i>Self assembled monolayer</i> , Monocapa Autoensamblada
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i> , Resonancia de Plasmones Superficiales
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopía de Transmisión Electrónica
TMA	Ácido tiomalico, ácido mecaptosuccinico
TOABr	Bromuro de Tetraoctilamonio
UV-vis	Espectroscopía UV-visible
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Espectroscopía de Fotoelectrones Generados por Rayos X.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presentan aspectos introductorios que muestran la importancia de las nanopartículas metálicas desde diferentes perspectivas. Se comienza haciendo referencia a algunos hechos históricos, se mencionan algunas aplicaciones en las que las nanopartículas son utilizadas en la actualidad y se discuten aspectos de la química de estos materiales.

1.1. Breve Reseña Histórica

La primera mención del término nanopartículas (NPs) fue hecho en 1959 por Richard P. Feynman, ganador del Nobel de Física en el año 1965, quien realizó una presentación en la conferencia de la “*American Physical Society*”, titulada “Hay mucho espacio al fondo”¹. Allí predijo o anunció una gran cantidad de descubrimientos que todavía no se habían desarrollado y que tendrían un gran impacto en la ciencia a partir de materiales basados en el uso de NPs.

Las investigaciones en el área de la Nanotecnología prometen grandes avances en la fabricación de nuevos materiales en el campo de la electrónica, medicina, energías alternativas, biotecnología, tecnologías de la información y remediación ambiental entre otras ²⁻⁴.

Las NPs metálicas son conocidas desde la antigüedad, aunque no con dicho nombre. Entre los ejemplos comúnmente mencionados en la bibliografía se encuentran el vidrio rubí dorado⁵ y la famosa copa de Licurgo⁶. Otro ejemplo interesante lo constituye que en el imperio romano se utilizaban NPs en procesos para potabilizar el agua⁷. Además, en las espadas fabricadas con acero de Damasco^{8,9}, cuyas hojas presentan estructuras orientadas de “nano-alambres” y “nanotubos”, se atribuye a las nanoestructuras la característica de presentar gran dureza y resistencia.

Los anteriores son solamente unos pocos ejemplos que ilustran el hecho de que las estructuras con tamaños característicos de unos pocos a decenas de nanómetros han tenido relevancia tecnológica en diferentes períodos de la historia. Sin embargo, el aprovechamiento de las propiedades distintivas de los nanomateriales no se realizaba de manera racional. En la actualidad, en cambio, el desarrollo de nuevos materiales y el aprovechamiento de fenómenos que surgen al estructurar la materia en la nanoescala representa un importante objetivo de la nanociencia y la nanotecnología. En tal sentido, se intenta explicar los fenómenos observados y aprovechar las nuevas propiedades, y los modelos desarrollados para explicarlas, para el diseño de materiales. Como se mencionó, las NPs presentan propiedades distintivas, las que surgen a raíz de su reducido tamaño. En el caso de NPs metálicas o semiconductoras, si su tamaño es del orden o menor que el camino libre medio de los portadores de carga, las propiedades eléctricas y ópticas que presenten no serán las esperadas para el caso del material masivo¹. En tal sentido, es interesante destacar que al designar efectos de tamaño, se hace referencia a nuevas propiedades que surgen al disminuir el tamaño característico —en una, dos o tres

dimensiones- de un material, más allá del aumento de la relación del área al volumen. En otras palabras, la denominación “efecto de tamaño” suele referirse a nuevos fenómenos y no, simplemente, a una mejora en el desempeño de un material debida al aumento de, por ejemplo, su área específica.

Por otra parte, es interesante considerar desde una perspectiva histórica el desarrollo de la química. Friedrich Wöhler (1800–1882) logró sintetizar urea partir de compuestos inorgánicos, introduciendo un cambio de paradigma dentro de la química. Las denominadas sustancias orgánicas no poseían una “fuerza vital” particular, sino que podían considerarse dentro del esquema de pensamiento fisicoquímico empleado para los compuestos inorgánicos. En las décadas que siguieron al descubrimiento de Wöhler se realizaron grandes avances en los métodos de síntesis. Sin embargo, las limitaciones en la síntesis en el siglo XIX estaban determinadas en gran medida por la disponibilidad de materiales de partida (pag. 3 del libro *The Logic of Chemical Synthesis*¹⁰). En cambio, en el siglo XX el desarrollo dependía del conocimiento acerca de las reacciones útiles para formar estructuras más complejas y de una planificación adecuada. Hace ya muchos años la química provee estrategias, como la retrosíntesis, para planificar la preparación de una sustancia a partir de precursores más simples. Sin embargo, en el campo de la nanociencia una aproximación equivalente está lejos de alcanzarse. En tal sentido, este trabajo intenta representar un avance en la comprensión de los métodos extensamente utilizados para preparar NPs metálicas.

1.2. Preparación y Aplicaciones de Nanopartículas

Durante las últimas décadas se ha puesto mucho esfuerzo en el desarrollo de estrategias sintéticas para producir NPs de diferentes tamaños y morfologías. Además, un gran número de contribuciones científicas se ha dedicado a la caracterización y aplicación de este tipo de materiales.

Aun así, en comparación con el elevado número de investigaciones que se enfocan en aplicaciones de NPs, no son tantos los estudios dedicados a comprender los fenómenos involucrados durante el proceso de síntesis. En tal sentido, puede decirse que no se ha establecido un marco formal ni racional suficientemente amplio para la preparación de NPs. La brecha entre los protocolos para la preparación de NPs, y los fundamentos sobre los que se sustentan, es muy grande en comparación con la que existe en otras áreas del conocimiento bien establecidas. Por otra parte, aunque los modelos teóricos son de gran ayuda para comprender los fenómenos involucrados en la formación de núcleos y el

crecimiento de NPs, los sistemas reales resultan demasiado complejos para que la comparación entre las experiencias y los modelos sean razonables. Muchas veces las condiciones experimentales limitan la posibilidad de cotejar las predicciones de los modelos con los mecanismos planteados sobre la base de desarrollos teóricos. Por ello, es necesario intentar comprender con mayor profundidad cada una de las etapas durante la formación de las NPs. Además, es necesario avanzar sobre la comprensión de aspectos que determinan la posibilidad de fraccionar las partículas preparadas, y almacenarlas adecuadamente.

Es sabido que cada etapa de la síntesis involucra diversos procesos como, por ejemplo, reacciones de óxido-reducción¹¹ y formación de micelas¹², entre otras. Asimismo, cada uno de los procesos puede describirse como la suma de varias etapas; las que avanzan simultánea o secuencialmente. Entonces, se está en presencia de esquemas de reacción muy complejos. De manera general, puede admitirse que no se ha comprendido hasta el presente siquiera el detalle de la clase de procesos que determinan, por ejemplo, las distribución de tamaños¹³ o de formas. Más lejano aún resulta el objetivo de controlar estos aspectos.

Un ejemplo muy valioso sobre los avances en la comprensión de los procesos involucrados en la formación de NPs corresponde al método bifásico desarrollado por Brust *et al.*¹⁴, el que se desarrolla en detalle más adelante (Parte Experimental, Capítulo 2; Síntesis de NPs de Ag protegidas con *n*-dodecanotiol, NPsAgSC12). Este método es uno de los más difundidos y que mejores resultados permite obtener en relación con la reproducibilidad, control de tamaños medios (diámetros medios entre 1,5 y 5 nm) y distribuciones de tamaños (dispersiones relativas de diámetro menores a 10%)¹⁴. El

Figura 1.1: Imágenes extraídas y adaptadas de la primera publicación de 1994 del método de Brust *et al.* Imágenes TEM de nanopartículas de Au sintetizadas por el método de dos fases. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.

método se basa en la transferencia de especies metálicas –en el informe original se utilizó Au(III)- y anión borohidruro -oxidante y reductor, respectivamente-, solubles en medio acuoso, desde fases acuosas a la fase orgánica (tolueno) mediante una agente de transferencia de fase: bromuro de tetraoctil amonio, TOABr. De acuerdo con la descripción que se hacía en los primeros años desde la publicación, la síntesis involucra la reducción del Au(III) por parte del tiol (ecuación 1.1), generando un oligómero (un tiolato de oro, $[\text{Au-SR}]_n$). La reducción del Au(I) ocurre por reacción con los aniones BH_4^- (ecuación 1.2). Esquemáticamente:

La Figura 1.1 corresponde a Nps de Au visualizadas por TEM por este método, registrado en la publicación de 1994¹⁴. En la misma se aprecian NPs con una distribución de tamaños de entre 1-3 nm.

Durante quince años se describió este método considerando que las reacciones de oxidorreducción y la formación de núcleos y su crecimiento ocurren en fase homogénea (orgánica). Sin embargo, se dió un cambio muy importante en la interpretación del esquema de reacción. A partir del año 2010, estudios independientes realizados por Lennox *et al.* y Tong *et al.*^{15–18} mostraron evidencias de que en el método de dos fases se forman micelas inversas y que los reactivos (especies de Au(III) y anión borohidruro) se encuentran como tales dentro de estas micelas.

Figura 1.2: Imagen extraída y adaptado del trabajo de Tong *et al.* . Mecanismo propuesto allí, que involucra la formación de micelas inversas en cuyo interior se encuentran los iones Au(III) y borohidruro. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2092.

En la Figura 1.2 se esquematiza el nuevo mecanismo de síntesis propuesto por Tong *et al*¹⁷ publicado en el año 2010.

El cambio de paradigma en la interpretación de esta estrategia de preparación – una de las más utilizadas para la formación de NPs de Au y, supuestamente, entre las mejor comprendidas- muestra que se trata de un campo de investigación en el que se esperan profundos cambios. Por ello, resulta imperioso comprender los fenómenos involucrados en la síntesis de NPs, considerando qué parámetros afectan su crecimiento, estructura y propiedades fisicoquímicas. Esto permitirá desarrollar o plantear nuevos esquemas de reacción, e impulsar novedosas aplicaciones.

En relación con el interés en diversos campos de la tecnología, la medicina y otros campos, es destacable que durante los últimos años se ha propuesto la utilización de NPs en un variado espectro de aplicaciones. Por ejemplo, se conoce actualmente en el área biológica, que las NPs de Ag exhiben una destacada capacidad microbici¹⁹ presentando mecanismos de acción diferentes a los antibióticos tradicionales. Otro ejemplo interesante es la utilización de “*quantum dots*” o puntos cuánticos en la fabricación de televisores de ultra alta definición²⁰. Este tipo de estructuras exhibe características que son intermedias entre los materiales masivos y las moléculas.

Como último ejemplo de aplicación de NPs, se menciona su uso en las pruebas de embarazo de orina. Estos dispositivos contienen nanopartículas de Au protegidas con anticuerpos que son capaces de reconocer la hormona gonadotropina coriónica humana (hGC)²¹. El mecanismo consiste en un reconocimiento del tipo llave-cerradura de la hormona hGG por el anticuerpo, el que conduce a la aglomeración de las NPs. Este último proceso es el que produce el cambio de color en el dispositivo, que se interpreta como resultado positivo.

Todos estos avances no se hubieran cristalizado como aplicaciones accesibles sin la comprensión, hasta el presente de limitada profundidad, sobre la preparación de NPs. En otras palabras, a pesar de la reconocida necesidad de mejorar y ampliar el bagaje de conocimientos en relación a la preparación de NPs, ya se cuenta con materiales nanoestructurados útiles en la preparación de productos comerciales. Profundizar los conocimientos sobre la preparación de NPs permitiría mejorar los procesos y revelar nuevas vías de síntesis. Así, se espera que los resultados presentados en esta tesis contribuyan sustantivamente al conocimiento actual sobre la síntesis de NPs. Esta premisa es la motivación del presente trabajo.

No obstante, es necesario destacar que todos los estudios estarán fuertemente sustentados con herramientas ampliamente conocidas de química analítica primeramente, para luego utilizar técnicas instrumentales más complejas y costosas. Así, el uso de estas últimas podría verse limitado si no se conocen con anterioridad características y propiedades químicas de estos sistemas.

1.3. Estudios y Caracterización sobre Nanopartículas de Au Recubiertas con Ácido Tiomálico

A lo largo de los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos por mejorar las estrategias de producción de nanopartículas. El objetivo ha sido mejorar los métodos existentes, en el sentido de obtener buenos rendimientos, control de los tamaños característicos, condiciones reproducibles, y alcanzar una mejor comprensión sobre los procesos. Es destacable que uno de los objetivos más difíciles en la mayoría de los procesos de síntesis de NPs es lograr controlar satisfactoriamente el grado de monodispersidad de las NPs y el tamaño medio.

Otro de los objetivos ampliamente perseguido consiste en reemplazar las preparaciones en solventes orgánicos, por rutas alternativas en medios menos contaminantes y que requieran solventes de menor costo. La elección evidente es intentar progresos utilizando soluciones acuosas, o solventes de bajo costo y accesibles como el etanol. Asimismo, los agentes protectores de las NPs deberían ser solubles en estos medios.

Uno de los primeros procesos de síntesis de NPs fue el desarrollado por Turkevich *et al.*²², en el que el agente protector es a su vez el agente reductor. Brevemente, el método consiste en una rápida adición de citrato de sodio sobre una solución acuosa de HAuCl_4 en ebullición. Es importante destacar el múltiple rol del citrato de sodio el cual actúa como agente reductor (de Au(III) a Au metálico) y como agente protector estabilizando electrostáticamente los coloides de Au.

En el presente trabajo, fue empleada una adaptación de la misma donde se invierte el orden de agregado de los reactivos²³, es decir se agregó el HAuCl_4 sobre una solución acuosa en ebullición de citrato de sodio, obteniéndose resultados diferentes si se realiza de la manera tradicional. A través de esta vía, se obtienen partículas con una distribución de tamaños tales que el diámetro medio es mayor que 10 nm. Sin embargo, el uso de citrato como agente reductor no permite obtener NPs de tamaños menores. Para ello se requiere utilizar reductores más fuertes, como el anión borohidruro.

Por otro lado, teniendo en cuenta la alta energía de enlace entre azufre y un metal, e inspirados por los sistemas formados por monocapas autoensambladas (SAMs) de alcanotioles sobre metales, se avanzó en la década de 1990 en los métodos de síntesis con la introducción de tioles como agentes protectores. Esto permitió un muy buen control de tamaños y baja polidispersión de tamaños. De hecho, la utilización de tioles permitió a Brust y Schiffrin *et al.*^{14,24} preparar NPs de oro muy estables, pudiendo separarlas del solvente, para formar polvos estables. Estas NPs pueden redisolverse sin que se produzca agregación o descomposición. Todas las reacciones involucradas en estos métodos se ven influenciadas por diversas variables, como el *pH*, la fuerza iónica, la polaridad del medio y la naturaleza del tiol utilizado. En efecto, el comportamiento químico de los tioles depende fuertemente de la presencia de otros grupos sustituyentes. Este último aspecto se ve reflejado, por ejemplo, en los resultados encontrados al utilizar ácido tiomálico (TMA) como agente protector, utilizando el método desarrollado inicialmente por Kimura *et al.*²⁵ y estudiado en profundidad en el trabajo de tesis doctoral del Dr. Corthey²⁶. Esta vía origina partículas cuya distribución de tamaños está comprendida entre 1-3 nm²⁷. En trabajos realizados por Corthey *et al.*²⁸, se informó que el TMA conduce a oligómeros que pueden describirse formalmente como tiomalato de Au(I), Au(I)TMA. Este tipo de partículas posee la particularidad de presentar gran estabilidad en un amplio rango de *pH*²⁹. Más importante aún es la dificultad para reducir el Au(I) cuando forma parte de estos oligómeros. El tipo de estructura propuesta para este tipo de NPs recubiertas con TMA (NPsAuTMA) es del tipo carozo@coraza, es decir un núcleo de Au metálico recubierto por una capa del polímero tiomalato de Au(I), (Au@Au(I)-TMA). Los resultados obtenidos han demostrado que existe una reducción parcial de las especies Au(I)-TMA (siendo este el intermediario de la síntesis) formándose NPs metálicas cubiertas de dicho polímero en gran porcentaje. A su vez fue estimado el potencial de reducción del NaBH₄, y concluido que es suficientemente negativo como para reducir el Au(I)TMA. Entonces, se ha especulado que el impedimento para la reducción sería de tipo cinético²⁶.

Considerando los antecedentes mencionados, durante el desarrollo de esta tesis se comenzó estudiando al reactivo HAuCl₄ y algunas de las propiedades de sus soluciones acuosas. Por otra parte, se estudió cómo influyen diferentes cantidades de tioles sobre NPs ya formadas y su relación con procesos de envejecimiento. Asimismo, se realizaron ensayos de síntesis de NPs protegiendo al grupo mercaptano de la molécula de TMA a fin de disminuir su reactividad frente a la formación de las especies tiolato de Au(I). Por

último, se efectuaron estudios sobre el agente reductor, NaBH_4 , evaluando su poder reductor y la evolución temporal del potencial a circuito abierto de soluciones conteniendo este agente.

1.4. Estudios sobre la Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Ag Recubiertas con 1-Dodecanotiol

Tanto la distribución de tamaños de las NPs como su forma y composición son característica que repercutirán en las aplicaciones. Por ejemplo, si consideramos el campo biológico, es sabido que partículas mayores a 200 nm pueden ser filtradas por el bazo hepático y la medula ósea, mientras que las menores a 10 nm pueden ser eliminadas por los riñones. Entonces, aquellas cuyos tamaños que se encuentran entre el rango de 10-200 nm podrían circular a través del organismo³⁰. Asimismo, la forma también es una propiedad importante en estos casos. Es interesante mencionar el caso de las “nanobarras” (*nanorods*), los que pueden ser utilizados como agentes de contraste en diagnóstico por imágenes en la terapia contra el cáncer sólo si presentan relaciones de aspecto adecuadas³¹. Por otra parte, se han informado usos de estas NPs como antivirales y para el tratamiento de enfermedades infecciosas³². Por lo anterior, en este trabajo se estudió la síntesis de NPs de Ag protegidas con 1-dodecanotiol (DDT), sintetizadas por el método de dos fases de Brust. Como se mencionará, la síntesis bifásica de Brust y Schiffrin se encuentra entre los métodos más difundidos y mejor estudiados para la síntesis de NPs de Au protegidas por agentes no polares. Sin embargo, a pesar de que se ha utilizado para otros metales, se han encontrado dificultades para extender su uso de manera más general. En efecto Murray *et al.*³³ adaptaron el procedimiento para preparar NPs_{Ag}. En este caso también se han encontrado evidencias de la presencia de especies Ag(I)SR, esto es tiolato de Ag(I). Asimismo, Mari *et al.*³⁴ han reportado la formación de tiolatos de Ag(I) al preparar de AgNPs en una fase polar, utilizando una sal de Bunte como precursor del agente protector.

Contrariamente, Padmos *et al.*³⁵ y Battocchio *et al.*³⁶ han utilizado diferentes tioles e informado la formación de NPs_{Ag} en las que el carozo metálico tiene una capa de sulfuro de plata sobre la que se adsorben los tiolatos. Sin embargo, de acuerdo con las propiedades electrónicas de las NPs_{Ag}, no se espera que la ruptura del enlace C-S sea un proceso favorable. Este hecho podría explicarse considerando una marcada influencia de la temperatura sobre la preparación de las NPs. En tal sentido, Tang *et al.*³⁷ y Pradeep *et al.*³⁸ han reportado que un tratamiento térmico sobre NPs_{Ag} conduce a la formación de

una coraza de sulfuro de plata, pero utilizando temperaturas mucho más elevadas que la ambiente.

Por otro lado, las partículas y sus agentes protectores pueden sufrir considerables modificaciones durante su caracterización. Por ejemplo, durante el análisis mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) pueden inducirse cambios muy severos en la estructura y en la composición de los dominios metálicos. Por ejemplo, se ha demostrado recientemente, que los fenómenos de radiólisis pueden conducir a la desorción de los tiolatos y la consecuente coalescencia de NPs de Au³⁹. Por otra parte, se ha informado que el haz de electrones puede reducir a tiolatos metálicos generando aumentos de tamaños en NPs^{40,41}.

Considerando los antecedentes mencionados, se ha tenido particular cuidado intentando generar la menor cantidad de daño durante la caracterización de los materiales preparados. Más aún, en ocasiones se ha realizado una extensa irradiación de los materiales para corroborar si los efectos del daño son los causantes de la aparición de las especies detectadas. Este es el caso de la espectroscopia de fotoelectrones generados mediante rayos X (XPS), durante el análisis de las NPsAg protegidas con dodecanotiol. Diversos autores estudiaron el daño por irradiación, es decir las modificaciones en las especies químicas en la superficie de las NPs⁴²⁻⁴⁶.

Algunos de los aspectos desarrollados en este trabajo surgen como continuación de la tesis del Dr. Corthey²⁶, apoyándose en interrogantes allí planteados. Se ha encontrado que muchos de los fenómenos discutidos, como la formación de tiolatos metálicos y la ruptura de enlaces C-S, pueden observarse en otros sistemas. Entonces, se intenta aquí introducir otras estrategias para investigar, comprender y, luego, controlar esta clase de fenómenos. Por ello, se han propuesto aquí estudios fundamentales de manera sistemática, lógica y razonable enriqueciendo la comprensión de los fenómenos que ocurren durante la preparación de NPs metálicas.

Bibliografía

- (1) *Springer Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02525-9>.
- (2) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem Rev* **2003**, *104* (1), 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- (3) Sumesh, E.; Bootharaju, M. S.; Anshup; Pradeep, T. A Practical Silver Nanoparticle-Based Adsorbent for the Removal of Hg²⁺ from Water. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189* (1–2), 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.061>.
- (4) Tiekink, E. R. T. Gold Derivatives for the Treatment of Cancer. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2002**, *42* (3), 225–248. [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00216-5](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00216-5).
- (5) Ruivo, A.; Gomes, C.; Lima, A.; Botelho, M. L.; Melo, R.; Belchior, A.; Pires de Matos, A. Gold Nanoparticles in Ancient and Contemporary Ruby Glass. *J. Cult. Herit.* **2008**, *9*, Supplement, e134–e137. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.08.003>.
- (6) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, *40* (4), 270–277. <https://doi.org/10.1007/BF03215599>.
- (7) Castellano, J. J.; Shafii, S. M.; Ko, F.; Donate, G.; Wright, T. E.; Mannari, R. J.; Payne, W. G.; Smith, D. J.; Robson, M. C. Comparative Evaluation of Silver-Containing Antimicrobial Dressings and Drugs. *Int. Wound J.* **2007**, *4* (2), 114–122. <https://doi.org/10.1111/j.1742-481X.2007.00316.x>.
- (8) Sciau, P. Nanoparticles in Ancient Materials: The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics. In *The Delivery of Nanoparticles*; Hashim, A. A., Ed.; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/34080>.
- (9) Reibold, M.; Pätzke, N.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Shakhverdova, I. P.; Paufler, P.; Meyer, D. C. Structure of Several Historic Blades at Nanoscale. *Cryst. Res. Technol.* **2009**, *44* (10), 1139–1146. <https://doi.org/10.1002/crat.200900445>.
- (10) Corey, E. J.; Cheng, X.-M. *Logic of Chemical Synthesis*; Wiley: New York, 1995.
- (11) Kettemann, F.; Witte, S.; Birnbaum, A.; Paul, B.; Clavel, G.; Pinna, N.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Polte, J. Unifying Concepts in Room-Temperature CO Oxidation with Gold Catalysts. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8247–8254. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02646>.
- (12) Zaluzhna, O.; Li, Y.; Allison, T. C.; Tong, Y. J. Inverse-Micelle-Encapsulated Water-Enabled Bond Breaking of Dialkyl Diselenide/Disulfide: A Critical Step for Synthesizing High-Quality Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (43), 17991–17996. <https://doi.org/10.1021/ja3068758>.
- (13) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles – a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, *17* (36), 6809–6830. <https://doi.org/10.1039/C5CE01014D>.
- (14) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, No. 7, 801. <https://doi.org/10.1039/c39940000801>.

- (15) Goulet, P. J. G.; Lennox, R. B. New Insights into Brust–Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (28), 9582–9584. <https://doi.org/10.1021/ja104011b>.
- (16) Corbierre, M. K.; Lennox, R. B. Preparation of Thiol-Capped Gold Nanoparticles by Chemical Reduction of Soluble Au(I)–Thiolates. *Chem Mater* **2005**, *17* (23), 5691–5696. <https://doi.org/10.1021/cm051115a>.
- (17) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, Y.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. Mechanistic Insights into the Brust–Schiffrin Two-Phase Synthesis of Organo-Chalcogenate-Protected Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2092–2095. <https://doi.org/10.1021/ja1105078>.
- (18) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Tong, Y. J. Critical Role of Water and the Structure of Inverse Micelles in the Brust–Schiffrin Synthesis of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7366–7370. <https://doi.org/10.1021/la201158v>.
- (19) Hajipour, M. J.; Fromm, K. M.; Akbar Ashkarran, A.; Jimenez de Aberasturi, D.; Larramendi, I. R. de; Rojo, T.; Serpooshan, V.; Parak, W. J.; Mahmoudi, M. Antibacterial Properties of Nanoparticles. *Trends Biotechnol.* **2012**, *30* (10), 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>.
- (20) What Is Quantum Dot Technology? *Samsung Business Insights*, 2020.
- (21) Crane, M. M. Diagnostic Test Device. US3579306 A, May 18, 1971.
- (22) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11* (0), 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- (23) Ojea-Jiménez, I.; Bastús, N. G.; Puentes, V. Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (32), 15752–15757. <https://doi.org/10.1021/jp2017242>.
- (24) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 16, 1655. <https://doi.org/10.1039/c39950001655>.
- (25) Chen, S.; Kimura, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/la9812828>.
- (26) Corthey, G. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2012.
- (27) Chen, S.; Kimura, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/la9812828>.
- (28) Corthey, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Rubert, A. A.; Benítez, G. A.; Requejo, F. G.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)–Thiomalate Core@Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3413–3421. <https://doi.org/10.1021/nn100272q>.
- (29) Azcárate, J. C.; Floridia Addato, M. A.; Rubert, A.; Corthey, G.; Kürten Moreno, G. S.; Benítez, G.; Zelaya, E.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. Surface Chemistry of Thiomalic Acid Adsorption on Planar Gold and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2014**. <https://doi.org/10.1021/la404674m>.
- (30) Liu, Y.; Tan, J.; Thomas, A.; Ou-Yang, D.; Muzykantov, V. R. The Shape of Things to Come: Importance of Design in Nanotechnology for Drug Delivery. *Ther. Deliv.* **2012**, *3* (2), 181–194. <https://doi.org/10.4155/tde.11.156>.
- (31) Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (6), 2115–2120. <https://doi.org/10.1021/ja057254a>.

- (32) Galdiero, S.; Rai, M.; Gade, A.; Falanga, A.; Incoronato, N.; Russo, L.; Galdiero, M.; Gaikwad, S.; Ingle, A. Antiviral Activity of Mycosynthesized Silver Nanoparticles against Herpes Simplex Virus and Human Parainfluenza Virus Type 3. *Int. J. Nanomedicine* **2013**, 4303. <https://doi.org/10.2147/IJN.S50070>.
- (33) Branham, M. R.; Douglas, A. D.; Mills, A. J.; Tracy, J. B.; White, P. S.; Murray, R. W. Arylthiolate-Protected Silver Quantum Dots. *Langmuir* **2006**, 22 (26), 11376–11383. <https://doi.org/10.1021/la062329p>.
- (34) Mari, A.; Imperatori, P.; Marchegiani, G.; Pilloni, L.; Mezzi, A.; Kaciulis, S.; Cannas, C.; Meneghini, C.; Mobilio, S.; Suber, L. High Yield Synthesis of Pure Alkanethiolate-Capped Silver Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, 26 (19), 15561–15566. <https://doi.org/10.1021/la102062p>.
- (35) Padmos, J. D.; Zhang, P. Surface Structure of Organosulfur Stabilized Silver Nanoparticles Studied with X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (43), 23094–23101. <https://doi.org/10.1021/jp3075332>.
- (36) Battocchio, C.; Meneghini, C.; Fratoddi, I.; Venditti, I.; Russo, M. V.; Aquilanti, G.; Maurizio, C.; Bondino, F.; Matassa, R.; Rossi, M.; Mobilio, S.; Polzonetti, G. Silver Nanoparticles Stabilized with Thiols: A Close Look at the Local Chemistry and Chemical Structure. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (36), 19571–19578. <https://doi.org/10.1021/jp305748a>.
- (37) Tang, A.; Wang, Y.; Ye, H.; Zhou, C.; Yang, C.; Li, X.; Peng, H.; Zhang, F.; Hou, Y.; Teng, F. Controllable Synthesis of Silver and Silver Sulfide Nanocrystals via Selective Cleavage of Chemical Bonds. *Nanotechnology* **2013**, 24 (35), 355602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/35/355602>.
- (38) Remya, K. P.; Udayabhaskararao, T.; Pradeep, T. Low-Temperature Thermal Dissociation of Ag Quantum Clusters in Solution and Formation of Monodisperse Ag₂S Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (49), 26019–26026. <https://doi.org/10.1021/jp306736s>.
- (39) Azcárate, J. C.; Fonticelli, M. H.; Zelaya, E. Radiation Damage Mechanisms of Monolayer-Protected Nanoparticles via TEM Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (46), 26108–26116. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08525>.
- (40) Kim, J.-U.; Cha, S.-H.; Shin, K.; Jho, J. Y.; Lee, J.-C. Synthesis of Gold Nanoparticles from Gold(I)–Alkanethiolate Complexes with Supramolecular Structures through Electron Beam Irradiation in TEM. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (28), 9962–9963. <https://doi.org/10.1021/ja042423x>.
- (41) Cheng, H.-W.; Yan, S.; Li, J.; Wang, J.; Wang, L.; Skeete, Z.; Shan, S.; Zhong, C.-J. Electron Dose-Controlled Formation, Growth, and Assembly of Nanoclusters and Nanoparticles from Auophilic Au(I)–Thiolate Ensemble on Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (46), 40348–40357. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17941>.
- (42) Laiho, T.; Leiro, J. A.; Heinonen, M. H.; Mattila, S. S.; Lukkari, J. Photoelectron Spectroscopy Study of Irradiation Damage and Metal–Sulfur Bonds of Thiol on Silver and Copper Surfaces. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2005**, 142 (2), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.10.001>.
- (43) Shaporenko, A.; Zharnikov, M.; Feulner, P.; Menzel, D. Quantitative Analysis of Temperature Effects in Radiation Damage of Thiolate-Based Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18 (30), S1677. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/30/S15>.
- (44) Zharnikov, M.; Geyer, W.; Götzhäuser, A.; Frey, S.; Grunze, M. Modification of Alkanethiolate Monolayers on Au-Substrate by Low Energy Electron Irradiation:

- Alkyl Chains and the S/Au Interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (13), 3163–3171. <https://doi.org/10.1039/A902013F>.
- (45) Zharnikov, M.; Frey, S.; Heister, K.; Grunze, M. Modification of Alkanethiolate Monolayers by Low Energy Electron Irradiation: Dependence on the Substrate Material and on the Length and Isotopic Composition of the Alkyl Chains. *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2697–2705. <https://doi.org/10.1021/la991034r>.
- (46) Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O.; Ulman, A. Characterization of X-Ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (1), 8–11. <https://doi.org/10.1021/la001101d>.

Capítulo 2

Métodos experimentales y teóricos

En este capítulo se describen las técnicas y protocolos de síntesis de nanopartículas, junto con los materiales, reactivos y equipos utilizados en este trabajo. Además, se describen brevemente algunas de las técnicas de caracterización empleadas y aspectos teóricos y fundamentales para la interpretación de los resultados.

2.1. Introducción

En este capítulo se describen aspectos experimentales sobre los materiales y métodos empleados para la preparación y caracterización de NPs metálicas. En primer lugar, se describen algunos aspectos relacionados con la limpieza del material, y, posteriormente, acerca de los reactivos utilizados. Seguidamente, se describen los procedimientos y detalles necesarios para la síntesis de NPs metálicas empleadas en este trabajo. Por último, se describirán de manera breve algunos conceptos de las técnicas de caracterización utilizadas y los fundamentos necesarios para la interpretación de los resultados.

2.2. Materiales

2.2.1. Agua

Tanto para la síntesis de NPs como para la limpieza del material se utilizó agua de alta pureza Mili-Q (*Milipore*). Esta se obtuvo mediante el uso de un equipo comercial, el que se alimenta con agua previamente destilada. El agua obtenida posee valores de resistividad $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ a 25°C.

2.2.2. Material de vidrio

Es de vital importancia que el material de vidrio sea limpiado exhaustivamente. El material de mayor tamaño se lavó utilizando solución saturada de permanganato de potasio en ebullición en medio alcalino. La materia orgánica es oxidada y los aniones permanganato reducidos a dióxido de manganeso (identificándose su aparición como un sólido marrón adherido a las paredes del vidrio). Este último se remueve con agregados de agua oxigenada 100 volúmenes, ligeramente acidificada. Finalmente, se enjuaga repetidamente con agua Mili-Q y se seca en estufa.

El material de menor tamaño fue lavado mediante tratamiento con una solución denominada “piraña”, una mezcla de ácido sulfúrico 98% y agua oxigenada 100 Vol., en relación 3:1 en volumen. Este tratamiento elimina restos de materia orgánica. Al utilizar este método de lavado hay que tomar precauciones adicionales, dado que la solución piraña es altamente corrosiva y reacciona violentamente con la materia orgánica. Asimismo, hay que tener mucha precaución durante la preparación; ya que al agregar el ácido sulfúrico sobre el peróxido, el sistema aumenta su temperatura. Por ello, la mezcla

se realiza sobre un baño de hielo y el ácido debe agregarse muy lentamente para evitar proyecciones.

Por otra parte, todo aquel material utilizado para sintetizar NPs metálicas, y que por tanto puede tener NPs adheridas a las paredes, fue lavado con agua regia, una mezcla de ácido clorhídrico 36% y ácido nítrico 35% en relación 4:1 en volumen. Esta mezcla es altamente corrosiva y desprende vapores tóxicos, por lo que debe ser manipulada con extrema precaución y bajo campana.

2.3. Reactivos utilizados

2.3.1. HAuCl_4

Este reactivo fue obtenido comercialmente y también preparado en el laboratorio mediante disolución de un alambre de Au. Para la preparación se procedió a lavar un alambre de Au, *Johnson Matthew* grado 1, con solución de piraña, enjuagándose luego con agua Milli-Q. Posteriormente se pesó el metal a la décima de miligramo y se lo disolvió, poniéndolo en contacto durante más de diez horas con solución de agua regia. La relación utilizada fue de 10 mL de agua regia por cada 1 g de metal¹.

Una vez disuelto el alambre, se calentó lentamente el recipiente, hasta evaporación del 80% del agua regia. Luego se adicionó HCl 36% para alcanzar nuevamente el volumen inicial, teniendo la precaución de realizarlo bajo campana debido al desprendimiento de gases nocivos; esta operación se repitió cuatro veces en total. Para finalizar, se dejó evaporar hasta sequedad lentamente y luego se disolvió el residuo sólido en HCl 0,1 M en material volumétrico.

Para estimar la concentración de las soluciones de HAuCl_4 se utilizó espectroscopia UV-visible realizando varias diluciones utilizando la absorptividad molar² cuyo valor tabulado es $5560 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la longitud de onda del máximo de absorción ubicado en 314 nm.

Cabe mencionarse que esta solución es oxidante, por esta razón es necesario evitar el contacto tanto con pinzas metálicas, como con otros recipientes o elementos metálicos.

2.3.2. Ácido Mercaptosuccinico o Ácido Tiomálico (TMA)

Esta sustancia presenta dos grupos ácido carboxílico los cuales confieren a las NPsAu la característica de ser solubles en varios solventes polares y en un amplio rango

de pH^3 . Este hecho es muy significativo ya que otros tioles con grupos ácido carboxílico, por ejemplo el ácido *p*-mercaptobenzoico, forman NPsAu solubles sólo en medio básico⁴.

El TMA posee carácter reductor y forma complejos muy estables con el Au(I), Ag(I), Pt(II), Zn(II), Hg(II), Pd(II)⁵⁻⁸. Además, es utilizado para la preparación de fármacos y tratar la artritis reumatoide⁹. También se ha informado que las NPs de Ag protegidas con TMA se pueden utilizar para el tratamiento de aguas contaminadas con mercurio¹⁰.

Dada la importancia de este reactivo, se lo utilizó en su forma comercial (*CAS Number 70-49-5*, Proveedor: Sigma-Aldrich M6182; 97% p/p de pureza); y se sintetizaron a partir de este, otros agentes protectores (véanse secciones 2.4.4 y 2.4.6).

2.3.3. $NaBH_4$

Se utilizó este reactivo adquirido comercialmente (Aldrich AAS, >99%, 'Fluka, CAS 16940-66-2). Puesto que se descompone en presencia de agua y oxígeno, una vez abierto el envase, se lo guardó en atmósfera de Ar, en recipiente hermético y usando silica gel como desecante. Las soluciones de este reductor se prepararon con agua previamente enfriada en baño de hielo y se utilizaron de manera inmediata a su preparación.

2.4. Síntesis de NPS metálicas

2.4.1. *Síntesis de nanopartículas metálicas a través de los métodos "bifásico de Brust" y de Kimura*

A continuación, en la Figura 2.1 se muestra una imagen extraída y adaptada del trabajo publicado por E. Pensa *et al*¹¹ donde se esquematizan los métodos de obtención de NPs basados en Brust *et al*¹². y Kimura *et al*.³, agrupados en el método 1 y método 2, respectivamente.

De manera breve, el método bifásico de Brust consiste en poner en contacto una solución acuosa de $HAuCl_4$ con un solvente orgánico de baja polaridad, donde se encuentra disuelta una sal de amonio cuaternario, por lo general bromuro de tetraoctilamonio (ToABr). Este reactivo actúa como agente de transferencia de fase, transportando los iones del metal desde la fase acuosa hacia la fase orgánica. Para el caso

Figura 2.1: Esquemas de preparación de NPs metálicas extraído y adaptado de Pensa *et al.* a) Método Bifásico de Brust. b) Método de Kimura en solventes polares. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1183.

en que se utiliza AgNO_3 , en el capítulo 5 se comenta que se formaría un complejo de $[\text{Ag}_m\text{Br}_n]^{-(n-m)}$ el cual sería transferido a la fase orgánica.

Seguidamente, se elimina la fase acuosa y la fase orgánica es lavada con agua mili-Q a fin de eliminar el exceso de acidez, formalmente HBr y HCl , remanente de la fase acuosa. El exceso de ácidos podría bajar el rendimiento del agente reductor, dado que la descomposición del borohidruro para formar hidrógeno molecular y ácido bórico (o boratos) se ve favorecida en medio ácido¹³.

Una vez que se han transferido las especies metálicas a la fase orgánica se agrega el tiol que será utilizado para proteger a las NPs. A continuación, se agrega el agente reductor. Los iones borohidruro también son transferidos por el ToABr hacia la fase orgánica. Así, se produce la reducción de las especies metálicas, las que al igual que el BH_4^- , estarían en el interior de las micelas inversas¹⁴. A medida que las NPs metálicas crecen, las moléculas de tiol se adsorben sobre la superficie de los núcleos metálicos limitando el crecimiento y evitando la aglomeración con partículas vecinas.

Luego, la dispersión de NPs es separada de la mayor parte del solvente, reduciendo el volumen de tolueno a través de evaporación rotatoria. En esta operación se evita aumentar la temperatura del baño por encima de los 30°C, para garantizar la integridad del agente protector.

Posteriormente, las partículas son dispersadas en etanol, solvente cuya polaridad permite la disolución de los tioles que se encuentran libres, pero a su vez no forma suspensiones estables con las NPs. Al centrifugar a 2000X g las NPs precipitan y se descarta el sobrenadante. Esta operación se repite al menos cuatro veces para eliminar la máxima cantidad posible de tioles libres, y iones presentes en la mezcla de síntesis.

Por otro lado, el segundo método realizado el de Kimura *et al.*³ comienza poniendo en contacto una solución acuosa de HAuCl_4 en metanol, con ácido mercaptosuccinico (TMA), lo que conduce a la decoloración de la solución, producto de la reducción parcial de los iones Au(III) a Au(I) y la formación del disulfuro ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyldisulfanyl)-succinico, (RSSR). A continuación, se agrega el agente reductor NaBH_4 disuelto en agua el cual producirá la formación de los dominios metálicos. En este punto, las NPs no forman una suspensión estable en el medio en que se encuentran por lo cual es factible realizar procesos de centrifugación para su purificación. Al igual que en el caso anterior, el método bifásico, centrifugar a 2000X g permite separar las NPs del exceso de tioles y otros iones presentes en la solución. A continuación, se detalla el protocolo de síntesis realizado en este trabajo:

2.4.2. Síntesis de NPS Ag recubiertas con 1-dodecanotiol

Para la preparación de NPs de Ag utilizando 1-dodecantiol (DDT) a 0°C se procedió de la siguiente manera. Se dispuso de un balón de vidrio de una boca de 50 ml, agregando 0,1 mmol de AgNO_3 a partir de una solución acuosa de concentración 26,22 mM de esta sal. Seguidamente se adicionaron 0,1 mmol de ToABr , disueltos en 15 mL de tolueno, agitando magnéticamente de manera vigorosa durante 30 minutos en un baño de hielo. En esta instancia la solución se torna de coloración amarilla pálida. Posteriormente se agregaron 0,1 mmol de 1-dodecantiol (DDT) mediante una micropipeta Hamilton, y de manera consecutiva 1 mmol de NaBH_4 disuelto en 10 mL de agua mili-Q previamente enfriada en un baño de hielo. En esta instancia, la solución adquirió un color amarillo pálido. Luego de dejar en agitación magnética durante 90 minutos manteniendo en baño de hielo, la solución se tornó marrón rojizo, atribuido a la formación de las NPs metálicas. Seguidamente, se extrae la fase acuosa, la cual antes de descartar se pone en

contacto con una solución de HAuCl_4 observándose que se forman NPs. Este ensayo cualitativo indicaría que en ese medio todavía existen condiciones reductoras. A continuación, se redujo el volumen de solvente orgánico mediante evaporación rotatoria a 30°C aproximadamente. El precipitado marrón se redispersó con etanol absoluto en un tubo tipo falcon y se centrifugo a 2000X g, aproximadamente. El sobrenadante fue recolectado y se agregó nuevamente etanol absoluto repitiendo este procedimiento cuatro veces en total para eliminar impurezas.

Para las síntesis realizadas a 25°C (NPsAgSC12 25°C) se utilizó refrigeración ambiental mientras que para 35°C (NPsAgSC12 35°C) se realizó en un baño de agua termostatzado, manteniendo las mismas cantidades y procedimiento previamente descrito para ambos casos.

2.4.3. Síntesis de NPs Au recubiertas con TMA

La síntesis de este tipo de NPs sigue el protocolo utilizado por Kimura *et al*¹⁵ y el Dr. Corthey *et al*¹⁶. Se tomaron 4 mL de solución acuosa conteniendo 0,1 mmol de solución de HAuCl_4 en un balón con 39 mL de metanol y se mezclaron con agitación vigorosa con 0,3 mmol de TMA, siendo la relación utilizada de 1:3 Au:tiol. Luego de 5 minutos la solución se tornó amarillo claro y translúcida. Luego de 10 minutos se agregó 1,0 mmol de NaBH_4 disuelto en 4 mL de agua mili-Q, tornándose la solución de color negro/marrón oscuro. La mezcla se agitó durante una hora.

El precipitado obtenido se purificó mediante dos ciclos de centrifugación-redispersión, los que consistieron en agregar 20 mL de una mezcla de metanol: H_2O en una relación 80:20, posterior centrifugación y eliminación del sobrenadante. La redispersión se logró mediante uso de ultrasonido. Este procedimiento permitió eliminar impurezas inorgánicas tales como catión sodio, cloruros y especies boradas. Finalmente, se repitió el procedimiento tres veces con metanol puro, para remover el TMA sin reaccionar. Como último paso, se resuspendieron las NPs en etanol, y se centrifugaron a 2000 g nuevamente para eliminar impurezas remanentes. Luego se llevó el precipitado de NPs a sequedad a temperatura ambiente. Las NPs se almacenaron como un polvo en un refrigerador a aproximadamente 4°C .

2.4.4. Síntesis de disulfuro de ácido 2-(1,2-Dicarboxi-etildisulfanil)-succinico

Para llevar a cabo la síntesis de disulfuro de TMA se tuvo en cuenta el trabajo informado por Hirai *et al*.¹⁷ efectuando una adaptación del mismo. A continuación, se

detalla el proceso: En un balón de 50 mL se pesaron 2,0 mmol de TMA agregándose 3,0 mL acetato de etilo y utilizando ultrasonido para su disolución. Posteriormente se adicionaron 0,02 mmol de NaI y 2,0 mmol de H₂O₂ al 30% tornándose la solución amarillenta/ naranja. A continuación, se agregaron 0,25 mmol de Na₂S₂O₃ disueltos en 15 mL H₂O dejándose en agitación durante 3,5 horas. La mezcla de reacción fue transferida a una ampolla de separación. A la fase acuosa se la extrae tres veces más con acetato de etilo de 15 mL cada una. Posteriormente la fase orgánica se mezcló con una solución de NaCl y se secó con CaCl₂. Por último, se extrajo el solvente mediante evaporador rotatorio.

Figura 2.2: Esquema de reacción para la formación del ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl-disulfanyl)-succinico

2.4.5. Síntesis de NPs_{Au}TMA a partir de disulfuro ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl-disulfanyl)-succinico

Se realizó la síntesis de NPs_{Au} utilizando el disulfuro de TMA, el ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl-disulfanyl)-succinico en una relación Au:Disulfuro 1:1,5. Se mezclaron 0,05 mmol HAuCl₄ desde solución acuosa con 0,075 mmol de disulfuro, llevando a un volumen final de 16 mL por agregado de MeOH, a fin de tener una relación de solvente de 80:20 en MeOH:H₂O.

Luego de un minuto de mezcla, se agregaron 0,5 mmol NaBH₄. Se dejó reaccionar la mezcla durante 5 minutos antes de comenzar los procesos de purificación. El sólido fue lavado tres veces con mezcla de solvente MeOH: H₂O 80:20 mediante centrifugación-redispersión a fin de remover impurezas inorgánicas y luego tres lavados más con MeOH, para eliminar el TMA sin reaccionar.

2.4.6. Preparación de sal de Bunte

Los S-alkiltiosulfatos y S-ariltiosulfatos son conocidos también como sales de Bunte¹⁸. Estos compuestos se preparan a partir de la reacción entre un haluro de alquilo y tiosulfato de sodio en medio acuoso a reflujo. Para este caso en particular se partió del ácido bromosuccinico (BrTMA), y se formó el correspondiente tiosulfato¹⁹⁻²¹. La reacción se lleva a cabo según:

Experimentalmente, se mezclan en un balón de vidrio 5 mmol de BrTMA disuelto en 2,5 mL de etanol, junto con 5 mmol de tiosulfato de sodio disuelto en 25 mL de agua y se pone a reflujo durante 3 horas. Para su purificación se recristaliza utilizando etanol absoluto.

2.4.7. Síntesis de NPs_{AuTMA} a partir de sal de Bunte

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el protocolo descrito por Murray *et al.*¹⁹. Para este trabajo se tomaron 0,16 mmol de Sal de Bunte y se disolvieron en una mezcla de agua:metanol 50:50. Luego agregaron 0,026 mmol de HAuCl₄ desde solución acuosa, los cuales se llevaron a un volumen final de 10 ml de agua:metanol 35:65. La mezcla se dejó con agitación magnética vigorosa durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron 0,26 mmol de NaBH₄, tornándose la solución de color marrón /negra con destacada turbidez. Luego de 15 minutos de agitación se realizaron dos lavados sucesivos con metanol y uno con etanol absoluto mediante precipitación por centrifugación y redispersión en solvente fresco .

2.4.8. Síntesis de NPs_{Au} recubiertas con citrato de sodio

Existen distintas formas de preparar este tipo de NPs. Algunos trabajos informan que llevan a ebullición la solución de HAuCl₄ y se agrega la solución conteniendo los aniones citrato sobre esta²². El procedimiento inverso –llevar a ebullición solución de citrato trisódico y agregar sobre esta la que contiene especies de Au(III)- también conduce a buenos resultados. En este trabajo se llevó a cabo este último procedimiento, apoyándose en trabajos de Vasilev *et al.*²³ y Kimura *et al.*²⁴.

Se disolvieron 0,077 mmol de citrato de sodio en 35,3 mL de H₂O y se llevaron a ebullición. Luego se agregaron 8,1 μ mol de H₂AuCl₄ en solución acuosa. En este punto la solución se torna roja rápidamente. Se mantuvo el calentamiento por 20 minutos. Luego se removió la fuente de calor y se dejó con agitación hasta alcanzarse la temperatura ambiente. De acuerdo al trabajo de Puentes *et al.*²⁵ esta vía origina una distribución de NPs más pequeñas que la técnica original de Turkevich *et al.*²².

2.4.9. Intercambio de ligandos de NpsAuCit con TMA

Para realizar los intercambios de los agentes protectores iniciales, aniones citrato, por especies derivadas del TMA se procedió a tomar una fracción de 30 mL de la dispersión de NPs sintetizadas anteriormente (NPsAuCit, sección 2.4.8), calentándose hasta 50 grados centígrados con agitación magnética durante una hora, agregando (en diferentes batches de preparación) distintas cantidades de TMA en relación con el Au tomado inicialmente. Las cantidades relativas agregadas de TMA:Au en las distintas alícuotas de NPsAuCit. fueron de 1:1/3; 1:20 y 1:220.

2.5. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP)

Parte de los estudios de esta tesis consistieron en analizar el potencial a circuito abierto (*open circuit potential*, OCP) de soluciones de borohidruro de sodio, con el fin de entender algunos de los aspectos referentes a la síntesis de NPs metálicas.

Para comprender qué fenómenos de oxidación o reducción pueden desarrollarse en ciertas condiciones, desde un enfoque termodinámico, resulta conveniente utilizar diagramas de Pourbaix. Estos diagramas son representaciones del potencial -referido al electrodo normal de hidrogeno (ENH)- en función del *pH*. Allí se tienen en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos de una especie dada en solución acuosa, junto con los compuestos relacionados que puedan formarse, como por ejemplo óxidos, hidróxidos, halogenuros, etc. Cabe señalar que este tipo de diagramas son construidos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y de constantes de equilibrio.

Debido a que en el capítulo 4 se estudian con mayor detalle medios de reacción en los que se usa borohidruro como reductor, en la Figura 2.3 se muestra un diagrama típico de Pourbaix donde se representan algunos equilibrios relevantes; tal es el caso las curvas que representan los límites de estabilidad del agua²⁶ (líneas discontinuas negras).

Figura 2.3: Diagrama de Pourbaix indicando: región de estabilidad de solvente agua (---); equilibrios correspondientes a especies de Au; incluyendo algunos hidroxocomplejos (---); algunos de los equilibrios para $\text{BH}_4^-/\text{H}_3\text{BO}_3$ (---) y $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{HBO}_3^{2-}$ (---)

Por ejemplo, si el potencial se encuentra por debajo de la curva correspondiente al equilibrio de reducción del agua, se producirá la reacción de desprendimiento de hidrógeno. También se muestran algunos equilibrios para $\text{BH}_4^-/\text{H}_3\text{BO}_3$, los cuales se representaron en el diagrama a partir de los de las ecuaciones 4.1 y 4.2 del capítulo 4. Es interesante notar que en la obra de Pourbaix se informan los equilibrios en los que participan el boro elemental y algunos boranos, sustancias que no son relevantes en este trabajo. Las curvas que describen el equilibrio entre BH_4^- y el ácido bórico/borato se encuentran, en efecto, a menores potenciales que la correspondiente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*hydrogen evolution reaction* HER). Por tanto, en la región comprendida entre estas curvas, se favorece la oxidación del BH_4^- y la reducción de H^+ o H_2O .

Los diagramas de Pourbaix son muy útiles para interpretar muchos de los procesos que pueden darse durante la preparación de NPs metálicas. En la Figura 2.3, se adicionaron, además algunos equilibrios del Au(III) y de hidroxocomplejos $\text{Au}(\text{OH})_n$ a fin de considerar zonas de estabilidad para la síntesis de NPs de Au. Se desea destacar, que tanto el BH_4^- como el H_2 resultan posibles reductores del Au(III). Más aún, desde un punto de vista estrictamente termodinámico, el Au(III) podría oxidar al H_2O .

2.5.1. Teoría de los potenciales mixtos

A grandes rasgos esta teoría postula que los procesos de oxidación y reducción ocurren a la misma velocidad sobre una superficie metálica que no está conectada a un circuito externo, y que la diferencia de potencial metal-solución que se establece es la misma para ambos procesos. Esto se puede justificar considerando que el campo eléctrico en el interior de un metal es el vector nulo, por lo que el potencial debe ser el mismo en toda la fase metálica. Entonces, ya que las velocidades de ambos procesos, oxidación y reducción dependen del potencial, este se modifica hasta que se igualan las velocidades de los procesos. Si esto no ocurriera, debería haber una fuente o sumidero de carga. Puesto que se están analizando medidas a circuito abierto, consideraremos que un potencial único, potencial mixto, sólo podrá desarrollarse y mantenerse constante en forma estacionaria si las velocidades de oxidación y reducción son iguales. En pocas palabras, los electrones generados en las reacciones “anódicas” son consumidos por las correspondientes “catódicas” evitando así una acumulación de cargas. Entonces, existe una situación en la que pueden coexistir dos o más procesos redox en un sistema, y ante la ausencia de una fuente externa que perturbe al sistema, la corriente de la reacción catódica será igualada por la corriente anódica de la otra reacción, es decir la corriente neta será $i = 0$ y el potencial al que se origina esta nueva situación se denomina potencial mixto.

En la tabla 2.1 se muestran diferentes valores de densidad de corriente de intercambio, i_0 , para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diferentes metales, los que fueron extraídos de *Industrial Electrochemistry* de D. Pletcher²⁷. Por ejemplo, electrodos de mercurio, plomo, cadmio reflejan ser pobres catalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Los metales nobles -por ejemplo paladio, platino, plata, oro- poseen valores notoriamente más elevados generando reacciones más favorables para el desprendimiento de hidrogeno.

Tabla 2.1: densidades de corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diferentes metales en medio ácido²⁷.

Metal	-Log I _o (A. cm ⁻²) en 1M H ₂ SO ₄	Metal	-Log I _o (A. cm ⁻²) en 1M H ₂ SO ₄
Ru	2.1	Fe	6
Pd	2.3	Cu	6.7
Rh	2.8	W	7
Pt	3.6	Cr	7.4
Co	5.2	Zn	10.5
Ni	5.2	Cd	11
Ag	5.4	Pb	12.2
Au	5.5	Hg	12.5

Dados los valores en la tabla anterior, se deduce que en el caso de Au podría observarse una velocidad considerable para el avance de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, si se polariza la fase metálica a potenciales muy por debajo del correspondiente al electrodo de hidrógeno. Este sería el caso cuando se trabaja con soluciones conteniendo NaBH₄. Por ello, se establecerá un potencial mixto al sumergir un electrodo Au en una solución de borohidruro. Además, la selección de Au como electrodo de trabajo haría asimilable el valor de OCP medido con el que experimentarían las NPs cuando se encuentren dispersas en una solución que contenga aniones borohidruro.

2.5.2. Preparación de soluciones de NaBH₄ y medidas del potencial a circuito abierto (OCP)

Se realizaron ensayos para la medida de OCP de soluciones de NaBH₄ a diferentes *pH*s y concentraciones de NaBH₄, como así también en presencia del oxígeno molecular disuelto, o evitando su presencia mediante pasaje de una corriente de nitrógeno gaseoso.

Experimentalmente se dispuso de una celda electroquímica primeramente abierta a la atmósfera, conteniendo para una primera serie de ensayos una solución amortiguadora de H₃PO₄, a *pH* 7 ± 1 (resultado en anexo Capítulo 4 A1). Por otro lado, una solución buffer de ácido bórico/borato de sodio cuyo *pH* se ajustó a 9 ± 1. Para este último caso se prepararon soluciones 20; 40 y 150 mM de NaBH₄ (excepto en el caso de *pH*=7, donde solo se utilizaron soluciones 20 y 150 mM).

El electrodo de trabajo utilizado fue un alambre de Au de 0,5 mm de diámetro y 99,999% de pureza embutido en vidrio, mientras que el electrodo de referencia fue uno

de calomel saturado. Para las medidas se utilizó un potenciostato PAR modelo 362, o un potenciostato TEQ II. Alternativamente, se utilizó un multímetro, el que arrojó resultados similares a los obtenidos con los potenciostatos. El registro de los valores de los potenciales se hizo por medio del software del TEQ II, o de un conversor analógico-digital para el caso del PAR 362. En el caso de las medidas con multímetro, se transcribieron manualmente las lecturas realizadas en la pantalla del instrumento.

Para el ensayo de OCP de la síntesis de NPsAuTMA, se utilizó un vaso de precipitados, siguiendo el protocolo descrito anteriormente. Esto facilitó la introducción de los electrodos, y el agregado de los reactivos. Nuevamente, se utilizó como electrodo de trabajo un alambre de Au. Con el fin de evitar la deposición de NPs metálicas sobre la superficie del alambre se lo recubrió con una SAM de ácido mercaptoundecanoico (MUA). Por otra parte, el electrodo de referencia fue colocado en un tubo de vidrio, que finaliza en un capilar de Luggin²⁸.

Las medidas se realizaron con: (a) soluciones saturadas en oxígeno molecular proveniente del aire; (b) con burbujeo de N₂ 99,998 % ((4.8)); y (c) con burbujeo de O₂ de alta concentración (cerca al 100%).

Para todos los valores obtenidos de potencial se efectuó un cambio de escala de potenciales, conveniente para comparar con los representados en el diagrama de Pourbaix. Esto es, los potenciales informados están referidos a la escala del electrodo normal de hidrogeno (E_{ENH}). A su vez, al comparar, debe tenerse en cuenta el potencial reversible de hidrogeno (E_{RHE}) al pH de trabajo, el cual se obtuvo mediante:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{OCP}} + 0,244 \text{ V} + 0,059 \text{ V } pH \quad (2.5)$$

Donde 0,244 V es el potencial del electrodo de calomel saturado a 25°C, respecto del ENH, y 0,059 V es el valor de $RT/F \ln(10)$ a 298 K; donde R es la constante de los gases ($R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (298,15 K) y F la constante de Faraday ($F=96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

2.6. Espectroscopía UV visible

Las medidas realizadas fueron llevadas a cabo en parte con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz, mientras que otras fueron realizadas utilizando un espectrómetro Cary 60 de simple haz. Los solventes usados como referencia fueron tolueno, metanol, etanol y mezclas con agua, según fuese el caso de la muestra a analizar. En la mayoría de los casos las medidas se realizaron diluyendo la muestra para evitar absorbancias mayores que 2, a pesar de que el fabricante del Cary 60 asegura entre las especificaciones que el equipo puede medir hasta absorbancias de 4. Las celdas utilizadas fueron de cuarzo de 2,5 ml y de 5 ml según se requiriera, ya que este material permite realizar medidas hasta 190 nm de longitud de onda.

2.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las medidas se realizaron usando un espectrofotómetro VARIAN 600 equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterada. A fin de disminuir la señal de agua en los espectros, el equipo fue purgado utilizando nitrógeno o aire seco. Para la realización de las medidas, se depositó una película de NPs sobre una ventana de KBr mediante la técnica de “*drop-casting*”. Cada espectro fue colectado con una resolución de 4 cm^{-1} y un total de 32 barridos.

2.8. Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X

Esta técnica es una poderosa herramienta analítica de caracterización de superficies basada en el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Debido a que los materiales sólidos interactúan con su entorno a través de su superficie, la naturaleza de dicha interacción dependerá de cómo sea la composición química y física del material. La mayor virtud de este tipo de técnica es su capacidad de detectar diferentes estados químicos de todos los elementos conocidos a excepción del hidrógeno y el helio. La profundidad de análisis sobre los materiales sólidos abarca desde las dos últimas capas atómicas hasta alrededor de diez capas.

El tipo de materiales en los que se aplica este tipo de caracterización abarca una amplia variedad de materiales como los orgánicos, biológicos, metales, semiconductores y cerámicos. Si bien es una técnica no destructiva, se verá para el caso de NPsAgSC12 que la radiación genera un cambio (daño) significativo sobre las mismas. El estudio

proveniente de la superficie del material arrojará información valiosa para la comprensión de los fenómenos que ocurren allí.

Las medidas realizadas en este trabajo fueron llevadas a cabo en el INIFTA en un equipo “*in house*” utilizando una fuente de Mg K $_{\alpha}$ (XR50, Specs GmbH), con un flujo de 5×10^{12} fotones s $^{-1}$ cm $^{-2}$ operando a 300W y un área de análisis de 1 a 2 cm 2 ; empleando un analizador hemisférico (PHOIBOS 100, Specs GmbH). La presión dentro de la cámara de UHV fue menor a 1×10^{-9} mbar. El ángulo entre la fuente de rayos X y el eje del analizador está fijado en $g = 54^{\circ}44'$, denominado ángulo mágico. Se realizó una calibración de la escala de energía de dos puntos utilizando Au evaporado (BE de Au 4f $_{7/2}$ = 84,00 eV) y Cu (BE de Cu 2p $_{3/2}$ = 932,67 eV).

Básicamente un espectrómetro está conformado por una fuente primaria de radiación, proveniente comúnmente de una fuente de AlK $_{\alpha}$ o MgK $_{\alpha}$, juntamente con un analizador de energía de electrones. Todas estas subunidades se encuentran instaladas en una cámara de ultra alto vacío, cuya importancia es vital para que en el espectro obtenido no se registren señales de otros elementos ajenos a la muestra de interés.

A continuación se discutirán algunos conceptos básicos de esta técnica los cuales han tenido como base la obra de Watts, J *et al.*²⁹. Primeramente, se hará mención de la notación utilizada a la hora de analizar los espectros de XPS. En adelante, para caracterizar los electrones emitidos, se utilizará n , el número cuántico principal –el que toma los valores 1,2,3,..etc.- y l , el que describe el momento angular orbital del electrón -que puede tomar los valores 0,1,2,3...etc.-. Los valores de n y l se refieren al estado electrónico antes de la emisión. En el siguiente cuadro se muestra la notación para distintos valores de l :

Valor de l	Notación
0	s
1	p
2	d
3	f

Tabla 2.2: Notación dada para diferentes valores de l

Sumado a esto, cada electrón tiene asociado un número cuántico con el momento angular de spin, cuya notación es s , (no debe confundirse con la correspondiente cuando $l=0$) el cual puede tomar los valores $+1/2$ o $-1/2$. Estos dos momentos angulares han de ser sumados para dar j en la expresión nlj , cuya ecuación es:

$$\mathbf{j} = | \mathbf{l} + \mathbf{s} | \quad (2.6)$$

Así, un electrón de un orbital p puede tener un valor de j igual a $1/2$ o de $3/2$. De igual manera, los electrones del nivel d pueden tener valores de $j = 3/2$ o $5/2$.

Por otra parte, la intensidad relativa de las componentes de los dobletes formados por el acoplamiento spin-órbita, depende de su degeneración, la cual viene dada por la expresión $(2j + 1)$. Así, para un electrón del orbital d, se tendrá una intensidad relativa de los picos $3/2$ y $5/2$ de 2:3.

El espaciado entre los componentes del doblete depende de la fuerza del acoplamiento spin – órbita. En la tabla 2.3 se ofrece un resumen de lo explicado hasta ahora.

Números Cuánticos				Notación
n	l	s	J	
1	0	+1/2, -1/2	$1/2$	$1s_{1/2}$
2	0	+1/2, -1/2	$1/2$	$2s_{1/2}$
2	1	+1/2	$1/2$	$2p_{1/2}$
2	1	-1/2	$3/2$	$2p_{3/2}$
3	0	+1/2, -1/2	$1/2$	$3s_{1/2}$
3	1	+1/2	$1/2$	$3p_{1/2}$
3	1	-1/2	$3/2$	$3p_{3/2}$
3	2	+1/2	$3/2$	$3d_{3/2}$
3	2	-1/2	$5/2$	$3d_{5/2}$

Tabla 2.3: Ejemplos de notación.

Esta espectroscopia, como se dijo antes, se basa en el efecto fotoeléctrico, esto quiere decir que al irradiar con fotones cuya energía es $h\nu$ proveniente de la fuente de rayos X, se emiten fotoelectrones de distintos niveles. La energía cinética de los fotoelectrones es medida por el analizador, formándose un espectro expresado (por lo general) en cuentas por segundo en función de la energía del electrón. A su vez, esta energía cinética se correlaciona de manera simple con la energía de enlace del electrón al átomo (o material), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi' \quad (2.7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_k la energía cinética del electrón eyectado, E_b la energía de enlace y ϕ la función trabajo definida como la energía de separación entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

Dicho de otra manera, la energía de enlace es determinada entre la energía total del átomo del estado inicial y el estado final del ion. Todas las magnitudes de la derecha de la ecuación son conocidas o medibles, por lo cual puede conocerse la energía de enlace. La función trabajo (ϕ), y la energía del fotón ($h\nu$) se conocen a la hora de introducir los datos en el equipo, y la energía cinética es registrada por el mismo; o bien, se tiene implícitamente en consideración al calibrar la escala de energías de enlace por medio de energías de referencia (BE de Au 4 $f_{7/2}$ y Cu 2 $p_{3/2}$).

Se debe tener en cuenta que un fotoelectrón que sale de la muestra al llegar al espectrómetro sufre los efectos de un potencial de aceleración o retardo que es igual a $\phi' = \phi_s - \phi_{\text{espect}}$ donde ϕ_s es la función trabajo de la muestra y ϕ_{espect} la del espectrómetro. Entonces, la energía cinética del fotoelectrón que se medirá será diferente a su energía cinética en la superficie de la muestra, diferencia que debe ser tomada en cuenta al calcular la energía de enlace. Estos fenómenos son considerados al realizar la calibración de la escala de energías de enlace, mediante señales de energía de enlace conocidas.

Es importante aclarar que las vacantes creadas en el elemento sufren distintos procesos de relajación, como por ejemplo emisión del tipo Auger, fluorescencia, fosforescencia, etc. Los fotoelectrones, generados a raíz de dichos procesos también son detectados en el espectro XPS y pueden ser identificados mediante la variación de la energía de los fotones incidentes. Si la energía cinética del pico no cambia al variar la energía incidente, por ejemplo, se trata de un electrón Auger.

Por otro lado, para las medidas de XPS, las muestras fueron depositadas en discos de carbón vítreo marca Ted Pella Inc, de 10 mm de diámetro y 1,6 mm de espesor mediante la técnica de “*drop casting*”. La cantidad de muestra a depositar no debe ser excesiva, de otra manera podrían producirse efectos de carga eléctrica residual (acumulación de carga positiva debida a la pérdida de electrones por fotoemisión) en la muestra, provocando que las señales que se obtienen aparezcan a mayores energías de enlace de las que corresponden. Asimismo, una cantidad demasiado pequeña de muestra conducirá a una señal deficiente, disminuyendo la relación señal a ruido.

Cabe aclarar, además, que se realizaron medidas utilizando radiación sincrotrón, en la Línea PGM del LNLS, Brasilⁱ. La estación de trabajo consta de un analizador hemisférico (Phoibos 150 SPECS), el flujo de electrones se encuentra entre 10^{11} - 10^{13} fotones/s.

El análisis y la interpretación de los datos fue llevada a cabo con el asesoramiento y guía del Dr. Aldo A. Rubert. Esta tarea es compleja y requiere de experiencia y consideración de criterios específicos.

Para la cuantificación de los espectros fue necesario estimar la sección eficaz de fotoionización σ , y la intensidad de los picos en los espectros. Esta última se obtiene a partir de la integración de sus áreas luego de restar una línea de base lineal o tipo Shirley. De esta forma se calcula un cociente de intensidades que se traduce en relaciones atómicas de los diferentes elementos que componen la muestra. Sin embargo, los cálculos realizados en este trabajo son simplificaciones ya que deberían tenerse en cuenta los fenómenos de atenuación de la señal, producto de la dispersión elástica e inelástica de los fotoelectrones entre las distintas capas de la muestra. Ello requeriría modelar la estructura geométrica y distribución de los elementos en la muestra, lo que frecuentemente no se conoce en muestras cuya composición y estructura se está investigando.

Para el procesamiento de los datos se utilizaron los programas CASAXPS y XPSPEAK 4.1. Estos paquetes permiten ajustar las señales mediante la introducción de picos según la región analizada. En el caso en que los picos no se resuelvan -situación en la que el elemento presenta diferentes estados de oxidación- es necesario descomponer la señal en varias componentes, proceso denominado deconvolución.

Con la ayuda de los mencionados programas, se pueden optimizar varios parámetros tales como el ancho de pico a media altura (*FWHM*); la línea de base; el espaciamiento de acoplamiento de spin (*S.O.S.*) y la posibilidad de elegir el tipo de señal (correspondiente a electrones provenientes de orbitales de tipo *s*, *p*, *d*, *f*). Todos los espectros fueron ajustados de manera iterativa, utilizando criterios consistentes entre diferentes muestras y materiales utilizados como referencias.

ⁱ <https://www.lnls.cnpem.br/facilities/pgm-en/>

Bibliografía:

- (1) Brauer, G.; Riley, R. F.; Scripta Technica, inc. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry Volume 1 Volume I*; Academic Press: New York, 1963.
- (2) Mironov, I. V.; Makotchenko, E. V. The Hydrolysis of AuCl₄ – and the Stability of Aquachlorohydroxocomplexes of Gold(III) in Aqueous Solution. *J. Solut. Chem.* **2009**, 38 (6), 725–737. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9400-9>.
- (3) Chen, S.; Kimura, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. *Langmuir* **1999**, 15 (4), 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/la9812828>.
- (4) Corthey, G. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2012.
- (5) Crisponi, G.; Cristiani, F.; Nurchi, V. M.; Pinna, R.; Tapia Estévez, M. J. Equilibrium Study on Pd(II) Chelates of Mercapto Carboxylic Acids. *Polyhedron* **1999**, 18 (25), 3257–3262. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00261-2).
- (6) Lenz, G. R.; Martell, A. E. Metal Chelates of Mercaptosuccinic and α,α' -Dimercaptosuccinic Acids. *Inorg. Chem.* **1965**, 4 (3), 378–384. <https://doi.org/10.1021/ic50025a027>.
- (7) Cheney, G. E.; Fernando, Q.; Freiser, H. Some Metal Chelates of Mercaptosuccinic Acid. *J. Phys. Chem.* **1959**, 63 (12), 2055–2057. <https://doi.org/10.1021/j150582a018>.
- (8) Crisponi, G.; Cristiani, F.; Nurchi, V. M.; Pinna, R.; Pivetta, T.; José Tapia Estévez, M. Spectrophotometric and Potentiometric Study on Platinum(II) Chelates of Mercapto Carboxylic Acids. *Polyhedron* **2000**, 19 (24–25), 2435–2440. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00542-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00542-8).
- (9) Zucconi, T. D.; Janauer, G. E.; Donahe, S.; Lewkowicz, C. Acid Dissociation and Metal Complex Formation Constants of Penicillamine, Cysteine, and Antiarthritic Gold Complexes at Simulated Biological Conditions. *J. Pharm. Sci.* **1979**, 68 (4), 426–432. <https://doi.org/10.1002/jps.2600680409>.
- (10) Sumesh, E.; Bootharaju, M. S.; Anshup; Pradeep, T. A Practical Silver Nanoparticle-Based Adsorbent for the Removal of Hg²⁺ from Water. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 189 (1–2), 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.061>.
- (11) Pensa, E.; Cortés, E.; Corthey, G.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A. A.; Salvarezza, R. C. The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45 (8), 1183–1192. <https://doi.org/10.1021/ar200260p>.
- (12) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, No. 7, 801. <https://doi.org/10.1039/c39940000801>.
- (13) Demirci, U. B.; Akdim, O.; Andrieux, J.; Hannauer, J.; Chamoun, R.; Miele, P. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. *Fuel Cells* **2010**, 10 (3), 335–350. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800171>.
- (14) Goulet, P. J. G.; Lennox, R. B. New Insights into Brust–Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (28), 9582–9584. <https://doi.org/10.1021/ja104011b>.

- (15) Chen, S.; Kimura, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/la9812828>.
- (16) Corthey, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)–Thiomalate Core@Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3413–3421. <https://doi.org/doi:10.1021/nn100272q>.
- (17) Kirihara, M.; Asai, Y.; Ogawa, S.; Noguchi, T.; Hatano, A.; Hirai, Y. A Mild and Environmentally Benign Oxidation of Thiols to Disulfides. *Synthesis* **2007**, *2007* (21), 3286–3289. <https://doi.org/10.1055/s-2007-990800>.
- (18) Distler, H. The Chemistry of Bunte Salts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6* (6), 544–553. <https://doi.org/10.1002/anie.196705441>.
- (19) Shon, Y.-S.; Gross, S. M.; Dawson, B.; Porter, M.; Murray, R. W. Alkanethiolate-Protected Gold Clusters Generated from Sodium S-Dodecylthiosulfate (Bunte Salts). *Langmuir* **2000**, *16* (16), 6555–6561. <https://doi.org/10.1021/la000329y>.
- (20) Shon, Y.-S.; Cutler, E. Aqueous Synthesis of Alkanethiolate-Protected Ag Nanoparticles Using Bunte Salts. *Langmuir* **2004**, *20* (16), 6626–6630. <https://doi.org/10.1021/la049417z>.
- (21) Lukkari, J.; Meretoja, M.; Kartio, I.; Laajalehto, K.; Rajamäki, M.; Lindström, M.; Kankare, J. Organic Thiosulfates (Bunte Salts): Novel Surface-Active Sulfur Compounds for the Preparation of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **1999**, *15* (10), 3529–3537. <https://doi.org/10.1021/la9811719>.
- (22) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11* (0), 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- (23) Zhu, T.; Vasilev, K.; Kreiter, M.; Mittler, S.; Knoll, W. Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9518–9525. <https://doi.org/10.1021/la035157u>.
- (24) Chen, S.; Kimura, K. A New Strategy for the Synthesis of Semiconductor-Metal Hybrid Nanocomposites: Electrostatic Self-Assembly of Nanoparticles. *Chem. Lett.* **1999**, *28* (3), 233–234.
- (25) Ojea-Jiménez, I.; Bastús, N. G.; Puentes, V. Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (32), 15752–15757. <https://doi.org/10.1021/jp2017242>.
- (26) Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; NACE International: Houston, 1974.
- (27) Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed.; Springer Netherlands, 1993.
- (28) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Edición: 2nd.; Wiley John + Sons: New York, 2000.
- (29) Watts, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley: Chichester, 2003.

Capítulo 3

Tiolatos de Au(I) en la Síntesis de Nanopartículas de Au Protegidas con Ácido Tiomálico

En este capítulo se discutirán diversos aspectos sobre la síntesis de nanopartículas de Au protegidas con ácido tiomálico. Se presentan aquí estudios tendientes a comprender bajo qué condiciones es posible minimizar la formación de especies poliméricas de tiomalato de Au(I).

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan resultados sobre el estudio de fenómenos vinculados con la preparación de NPs de Au en medio polar, utilizando ácido tiomálico (TMA) como agente protector. Se verificó que, tal como había sido informado previamente^{1,2}, las nanopartículas de Au preparadas en presencia de TMA conducen a estructuras de tipo *carozo@coraza* Au(I)TMA@Au. En el trabajo de tesis doctoral del Dr. G. Corthey pudo demostrarse que este tipo de NPsAu presenta una estructura del tipo *core@shell*, donde núcleos de Au se encuentran rodeados por especies poliméricas de Au(I)TMA, consecuencia de la reducción parcial del HAuCl_4 por parte del NaBH_4 . Esta interpretación es consistente con resultados experimentales publicados previamente por Chen y Kimura, quienes informan mediante caracterización por TEM tamaños de partículas mayores a los estimados a partir de las medidas de DRX³. Esto puede comprenderse considerando que el haz de electrones del TEM reduce a las especies de Au(I)TMA, incrementando el tamaño de los dominios metálicos. Las reacciones químicas inducidas por el haz de electrones se encuentran entre el amplio conjunto de procesos que se agrupo bajo el nombre de radiólisis. En la Figura 3.1 se observa una imagen HAADF-STEM (*High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy*) de una NPsAuTMA rodeada de una coraza de Au(I)TMA. La imagen fue tomada, por el Dr. Corthey en el NCEM, Berkeley, USA. Los puntos brillantes corresponden al elemento con mayor número atómico, Au, y permiten inferir que éste se encuentra disperso sobre regiones extensas de la grilla y no solo como parte de núcleos

Figura 3.1: Imágenes de HAADF-STEM de las NPsAuTMA extraídas del trabajo de tesis del Dr. G. Corthey, donde se observa el tipo de estructura considerada. Esto es, un núcleo de Au metálico rodeado de átomos de Au que forman parte del Au(I)TMA. Escala 2nm

metálicos. En pocas palabras, se interpreta que el tiomalato de Au(I) recubre las partículas de Au(0), pero también se encuentra disperso en las regiones entre las nanopartículas.

Por lo anterior, se planificaron investigaciones tendientes a controlar la formación de especies de Au(I) y tiomalato. Para ello, los análisis se llevaron a cabo en orden creciente de complejidad, presentándose en primer lugar un estudio sobre algunas de las características espectroscópicas del HAuCl_4 y la formación de hidroxocomplejos de Au(III). La caracterización espectroscópica, en la región UV-vis de las especies de Au(III) resulta un prerequisite para las actividades planteadas más adelante. Luego, se efectuó un análisis en función del tiempo de la formación del tiomalato de Au(I) (Au(I)TMA), el que forma oligómeros, intermediario en la síntesis de NPs de Au protegidas con TMA (NPsAuTMA). Estos resultados permitieron comprender que dichas especies se forma en un período de tiempo comparable con el empleado en las operaciones que se realizan en el laboratorio. Por tanto, se desestimaron estrategias vinculadas con el orden o velocidad de agregado de reactivos para evitar la formación de Au(I)TMA, y se buscaron otras alternativas. Asimismo, el estudio sobre la evolución del crecimiento de las NPs no reveló procesos de envejecimiento o signos de agregación, por lo cual puede inferirse que el tiomalato de Au(I) limita el crecimiento de las NPs.

Como se adelantó, se ensayaron alternativas de síntesis en las que se persiguió evitar la formación de tiomalato de Au(I). La primera estrategia se basó en antecedentes publicados por Knoll *et al.*⁴ que consiste en el intercambio de ligandos débiles con TMA. Se utilizaron como material de partida NPs de Au recubiertas con citrato de sodio. No se detectó presencia de tiomalato de Au(I) aun utilizando grandes cantidades de TMA. Cabe destacar que elevadas concentraciones de tioles pueden conducir a la formación de tiolatos metálicos en procesos comúnmente denominados de digestión, de acuerdo con informes como el de Klabunde *et al.*⁵

Por otro lado, la protección de la molécula de TMA resultó novedosa y satisfactoria para aumentar la proporción de Au metálico por sobre el tiomalato de Au(I). Se emplearon dos estrategias: (a) la protección del grupo mercaptano mediante formación de un enlace disulfuro entre dos moléculas de TMA y (b) la formación de una sal de Bunte (S-alquiltiosulfato) sintetizada a partir de TMA, adaptando informes previos.^{6,7} Se encontró que la sal de Bunte es más útil para evitar la formación de tiolato de Au(I) que el disulfuro. Esto

se explicó considerando que el enlace disulfuro puede romperse durante la preparación de las nanopartículas de Au, ya que se agrega un reductor fuerte para reducir el Au(I), el que sería capaz de inducir la ruptura del enlace S-S.

Resultó conveniente y de gran ayuda la utilización de espectroscopia de rayos X (XPS) para el análisis de la composición química de las NPs, ya que presenta una gran sensibilidad superficial y es ampliamente utilizada en la caracterización del estado químico de las especies de S. Por medio de esta técnica se intentó responder si las alternativas propuestas resultaron satisfactorias o no, en el sentido de aumentar el rendimiento de obtención de NPs, disminuyendo la proporción de coraza de tiomalato de Au(I).

Brevemente, se describen múltiples aspectos y aproximaciones experimentales relacionados con la preparación de NPs de Au protegidas con TMA y se provee una variedad de soluciones para evitar la formación de cantidades considerables de Au(I)TMA. Así, los resultados de este capítulo proveen una guía para el diseño de NPs de Au de tamaños menores que 20 nm, recubiertas por una monocapa de TMA.

3.2. Análisis de ácido tetracloroaurico, y del $[\text{Au(I)-SR}]_n$ mediante espectroscopia UV visible

Antes de abordar el estudio sobre la reducción parcial del Au(I)TMA alrededor de las NPs, resulta conveniente analizar separadamente al HAuCl_4 y, posteriormente, su complejación con TMA. Por medio de la caracterización mediante espectroscópica UV visible se intentará analizar el tiempo de formación del Au(I)TMA. Conociendo el comportamiento de los reactivos e intermediarios fue posible, posteriormente, idear experimentos para optimizar la síntesis de NPs.

3.2.1. Ácido tetracloroaurico, HAuCl_4

El precursor de Au más utilizado para la preparación de NPs Au en vía húmeda es el ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), tanto en el caso de preparaciones en medios próticos^{1,8} como apróticos^{9,10}. Esta sustancia, además de reducirse para formar oro metálico, puede formar complejos muy estables con el agua. Esto representaría un problema para la síntesis de las NPs. Por ello, se estudia en esta sección el comportamiento del reactivo utilizando

espectroscopia UV-vis. Adicionalmente, se cuenta con antecedentes bibliográficos sobre el comportamiento del HAuCl_4 ¹¹⁻¹³.

El HAuCl_4 es una sustancia de Au trivalente que forma hidrox-complejos en medio acuoso, debido a distintos equilibrios de hidrólisis¹⁴. Los mismos se estudiaron a través de las bandas de absorción que presenta el Au(III) en soluciones acuosas de HAuCl_4 en presencia de HCl.

En la Figura 3.2a se presenta un espectro de absorción UV-visible de una solución acuosa de HAuCl_4 0,024 mM en HCl 0,1 M. Por su parte, la Figura 3.2b corresponde a la misma solución que sólo tiene HAuCl_4 . En el caso de la solución con exceso de HCl (Figura 3.2a), se observan claramente dos máximos de absorción a 227 y 314 nm. Estos máximos se encuentran bien definidos, aun cuando existe un alto grado de dilución. Estas bandas de absorción se han asignado a transferencias de carga ligando-metal^{11,13}, ya que se promueven electrones desde orbitales de enlace o de no enlace hacia orbitales de anti-enlace. Se ha propuesto que la absorción a 227 nm corresponde a una transición $p_{\sigma} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ mientras que la ubicada a mayor longitud de onda a la transición $p_{\pi} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ¹¹⁻¹³. La banda de absorción ubicada en 314 nm pierde intensidad a mayor *pH* (Figura 3.2b), debido a la disminución de la contribución de la transferencia de carga ligando-metal. Esto es consistente con el reemplazo de ligando cloruro con oxidrilos en la esfera de coordinación del Au(III). La reacción genérica para representar el intercambio de ligandos es la siguiente:¹⁴

Donde $j \geq 0$ y $k \leq 4$. Además, el HAuCl_4 es un ácido relativamente fuerte. Su reacción de disociación ácida se representa según:

siendo el valor tabulado de la constante de ionización¹⁵ $K = 4 \pm 3$

Considerando las reacciones (3.1), (3.2) y el equilibrio de autoprotólisis del agua, resulta evidente que es conveniente trabajar en medios francamente ácidos, para evitar la formación de hidrox-complejos. Estos complejos pueden ser mucho más estables que el

Figura 3.2: Espectros UV-visibles de soluciones acuosas de HAuCl_4 0,024 mM en diferentes diluciones: a) en HCl 0,1 M. b) en agua.

AuCl_4^- frente a los reductores usados en la síntesis de nanopartículas¹⁴. Sin embargo, condiciones de elevada acidez pueden condicionar el rendimiento de la síntesis. Esto ocurre en el caso de agentes reductores como el NaBH_4 , puesto que el BH_4^- reacciona rápidamente en soluciones acuosas ácidas para formar hidrógeno molecular y ácido bórico. Se demostrará más adelante (Capítulo 4) que variar el pH puede tener consecuencias severas si se desea un medio reductor eficiente.

3.2.2. Tiomalato de oro (I), Au(I)TMA

El ácido tiomálico (TMA), también llamado ácido mercaptosuccínico, (ácido 2-mercapto-1-4 butanodioico, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$) es soluble en agua y en algunos alcoholes como el metanol y el etanol. Gracias a la presencia del grupo mercaptano, puede unirse fuertemente al Au, mientras que los grupos ácido carboxílico proveen gran afinidad por solventes de alta polaridad como los mencionados anteriormente. Por ello, se espera que las NPs recubiertas por ácido tiomálico puedan dispersarse en agua. Más aún, se ha informado que forman dispersiones acuosas estables en un amplio rango de pH ¹⁶. Es importante notar que este reactivo es asequible comercialmente, y se utiliza con frecuencia para tratar la artritis reumatoide^{3,19}.

El TMA forma con Au(I) especies oligoméricas y poliméricas de acuerdo con el siguiente esquema de reacciones²:

De acuerdo con LeBlanc *et al.*²⁰ estos oligómeros forman estructuras de tipo pentámeros y hexámeros cíclicos, como así también octámeros de cadena abierta.

Como se mencionó previamente, los estudios realizados en nuestro laboratorio demostraron que las NPs de Au preparadas en presencia de TMA presentan una estructura de tipo carozo@coraza, en la que la coraza es tiomalato de Au(I)². Más aún, un procedimiento de reducción adicional del Au(I), mediante ulterior adición de NaBH₄, no es suficiente para completar la reducción del metal.

Un aspecto saliente en la química del oro es que el ión Au⁺ es extremadamente inestable –a diferencia del catión Ag⁺- con respecto a la dismutación²¹.

El comportamiento informado demuestra que la estabilización del Au(I) con TMA es extraordinaria. De hecho, los oligómeros resisten la reducción con NaBH₄, además, revierten la tendencia a la formación de Au(III) y Au metálico. Se cree que los complejos de Au(I) con tiomalato y N-acetil-L-cisteína son probablemente “cúmulos”, los que dan lugar a fases descriptas como “oro líquido”²¹. De esto se infiere que los oligómeros de Au(I)TMA pueden formar un material estable (la constante de formación es $\log_{10}K_f = 10,27$ a 20°C)²².

Por lo anterior, resulta evidente la necesidad de estudiar la formación de Au(I)TMA a partir de los reactivos HAuCl₄ y TMA. Seguidamente, se presentan resultados sobre la velocidad de formación de las especies descriptas genéricamente como Au(I)TMA.

3.3. Análisis cinético de formación del Au(I)TMA y de las NPsAu(I)TMA

Se comenzará esta sección partiendo de los antecedentes correspondientes al trabajo original de Chen y Kimura¹, reproducido por el Dr Corthey²³ en nuestro laboratorio. Siendo la reacción entre el ácido tretracloroáurico y el ácido tiomálico una reacción redox, se ha propuesto el siguiente esquema de reacción, en el que el Au(III) es reducido parcialmente a Au(I) formando oligómeros de tiomalato de Au(I).

El progreso de la reacción anterior puede estudiarse mediante espectroscopia UV-visible, ya que el Au(I) no presenta los picos absorción en el UV-visible descritos para las especies de Au(III). En la Figura 3.3a se muestra un conjunto de espectros correspondientes a una mezcla de HAuCl_4 y TMA para diferentes tiempos de reacción. Puede observarse que la banda a 227 nm se hace menos intensa a medida que transcurre el tiempo, debido a la reducción del Au(III). El espectro designado como “tiempo infinito” corresponde a la situación estacionaria en la que no se observaron cambios ulteriores en el espectro. Considerando, entonces, la ausencia de señales características de Au(I)TMA útiles para estudios cinéticos, se propone estudiar la formación de las especies oligoméricas $[\text{Au-SR}]_n$ por medio de la desaparición de la banda de absorción más intensa del Au(III) ($\lambda \sim 227\text{nm}$) a lo largo del tiempo. Podría objetarse la correlación entre la cantidad de $[\text{Au-SR}]_n$ y la desaparición de Au(III), invocando la formación de especies intermediarias. Sin embargo, de existir estas, se espera que su tiempo de vida media sea breve, dado que para alcanzar la reducción del Au(III) es necesario que los tioles se acerquen lo suficientemente. Así, es de esperar que los tioles formen parte de la esfera de coordinación del Au(III) al producirse la reducción.

Operativamente, se adicionó la cantidad estequiométrica de TMA necesaria para hacer reaccionar todo el HAuCl_4 de una solución acuosa de 0,06 mM. Los resultados se presentan en la Figura 3.3a, donde la curva roja corresponde a HAuCl_4 en ausencia de TMA; los dos máximos de absorción son los correspondiente a las transiciones previamente

Figura 3.3: a) Espectro de UV visible de una solución 0,06 mM de HAuCl_4 reaccionando con TMA en una mezcla estequiométrica. b) Fracción del producto de reacción en función del tiempo, mostrando un $t_{1/2}$ aproximado de 5 minutos.

asignadas. La curva azul corresponde al primer instante posterior al agregado de TMA; luego, las bandas de absorción del Au(III) van disminuyendo en intensidad a medida que transcurre el tiempo. Se presenta, además, en trazo rosado el espectro de absorción de una solución acuosa de TMA.

Por otro lado, en la Figura 3.3b se graficó la variación de la fracción de Au(I)TMA formado, $X(t)$, en función del tiempo. La cantidad $X(t)$ se calculó a partir de las absorbancias a $\lambda=227\text{nm}$ en el instante posterior al mezclado, A_0 , luego de transcurrido un tiempo determinado, $A(t)$, a tiempos suficientemente largos, tales que no se observaron cambios en el espectro, A_∞ , utilizando la relación²⁴ de la ecuación (3.7):

$$X(t) = (A(t) - A_0) / (A_\infty - A_0) \quad (3.7)$$

A partir de la representación en la Figura 3.3b se ha estimado el tiempo medio para la formación de este intermediario, el que resultó aproximadamente 3 minutos. Cabe aclarar que las concentraciones utilizadas para este estudio fueron menores que las utilizadas normalmente en la síntesis de NPs, con el fin de evitar la realización de medidas que resulten en absorbancias muy elevadas. Para concentraciones más altas (y más aún con agitación) el tiempo característico por la formación de Au(I)TMA podría ser mucho menor. Se concluye,

Figura 3.4: Espectros XPS de NPs AuTMA preparadas agregando de manera inmediata el agente reductor, NaBH_4 . Regiones correspondientes a Au 4f (Izquierda:) y S 2p (derecha).

a partir del análisis de estas medidas, que el tiempo que se requiere para formar cantidades considerables de Au(I)TMA es pequeño, del orden de magnitud del requerido para realizar operaciones simples en el laboratorio, tales como el agregado de un reactivo y la agitación de una solución. En otras palabras, no puede evitarse por completo la formación de Au(I)TMA agregando y mezclando rápidamente los reactivos. Esta inferencia fue verificada mediante XPS y posteriores ensayos de espectroscopia UV-vis. Con base a lo obtenido previamente se propuso adicionar el agente reductor inmediatamente después de agregar el TMA sobre el HAuCl_4 , minimizando el tiempo y procesos de mezclado. Las NPs AuTMA sintetizadas de esta forma, fueron caracterizadas a través de XPS. Mediante el análisis de la Figura 3.4 pudo determinarse que el tiomalato de Au(I) se encuentra en gran proporción, lo que se desprende del ajuste de la región 4f del Au. El mismo fue ajustado usando un valor de FWHM de 1,0 eV para la componente de Au metálico ubicada en 84,0 eV, cercano al valor encontrado para Au 4f en una SAM 2D sobre Au masivo; mientras que una segunda componente situada en 84,3 eV corresponde al valor informado para el AuI, en la sección 3.4.2 para Au(I). El análisis cuantitativo de las señales mostró que sólo el 33% del Au se hallaba en estado metálico.

La región de S 2p se ajustó con cuatro componentes atribuidas a: azufre atómico (161.52 eV), tiolato (162.49 eV), tiol libre (RSH), sulfuro (R-S-R') o disulfuro (RS-SR) (163.17 eV) y especies de S unido a oxígeno (169.3 eV). Estas asignaciones están de acuerdo con las realizadas para tioles adsorbidos sobre Au masivo^{25,26}. Para las tres componentes de menor BE, se utilizó un ancho de pico de 1,1 eV, mientras que para el tiol oxidado fue de

un valor de 3eV debido a que son varias las especies que forman especies oxidadas, tales como sulfonas, sulfóxidos, etc.

Tabla 3.1: Comparación de cantidades relativas de las especies Au y S obtenidas a partir del ajuste de espectros XPS. Nanopartículas de Au preparadas en presencia de TMA, con agregado inmediato de NaBH₄. Se presentan, para su comparación, los datos obtenidos por Corthey *et al*², los que siguieron el procedimiento de Chen y Kimura¹.

Cantidades relativas de especies de NpsAuTMA									
Asignación	Este trabajo		Corthey <i>et al.</i>		Asignación	Este trabajo		Corthey <i>et al.</i>	
	%	BE (eV)	%	BE (eV)		%	BE (eV)	%	BE (eV)
Au ⁰	33	84	30	84	Azufre Atómico	16	161,5	20	161,8
Au(I)	67	84,3	70	84,5	Tiolato	33	162,5	80	162,9
					Tiol Libre	29	163,2	-	
					Tiol Oxidado	22	~169	-	

Si se comparan las abundancias relativas (Tabla 3.1) con las informadas por Corthey *et al.*², no se aprecia una mejora notable en la reducción del Au. Este resultado confirma que el tiempo de formación del tiomolato de Au(I) es comparable, o del orden, del tiempo de mezcla de los reactivos, y que la adición del reductor de manera inmediata no evita la formación de tiomolato de Au(I).

Por otra parte, se estudió la evolución de la dispersión de NpsAuTMA, mediante espectroscopia UV-vis, a través de los cambios en los espectros en función del tiempo luego de agregar el NaBH₄.

El análisis se llevó a cabo tomando alícuotas para diferentes tiempos de reacción. Las muestras se diluyeron con agua, con el fin de disminuir la velocidad de la reacción y realizar una determinación representativa de cada muestra. La Figura 3.5, muestra la región de absorción debida a la resonancia de plasmones superficiales (*SPR*), para muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción. A modo de referencia, y para ilustrar las características de la *SPR* de NPs de Au de mayor tamaño, se presenta el espectro correspondiente a AuNPs preparadas por el método de Turkevich *et al.*²⁷. Se observa que las intensidades en la zona

Figura 3.5: Espectros UV-visibles correspondiente a NPsAu-TMA tomadas a distintos intervalos de tiempos. Se observa un ligero aumento de la absorción a 520 nm, compatible con NPs de tamaños muy pequeños. A modo de comparación se incluye un espectro de NPsAu recubiertas con citrato (tamaños medios del orden de 10 nm).

correspondiente a la *SPR* es baja para las partículas preparadas en presencia de TMA y comparable para distintos tiempos de reacción.

En el Capítulo 4, se informan resultados sobre la estabilidad y poder reductor de soluciones de borohidruro. Se adelanta aquí que el tiempo durante el cual el medio en el que se forman las nanopartículas tiene propiedades francamente reductoras, es del orden de 500 segundos. Luego de 50 horas no se observan cambios destacables en el espectro, en relación a lo registrado al comienzo, descartándose así efectos significativos de envejecimiento o aglomeración de la dispersión de NPs. Cabe notar que los procesos de agregación pueden conducir a la aparición de señal de absorción a longitudes de onda mayores de 600 nm^{28,29}. Los procesos de envejecimiento se reflejan en general en aumentos en los tamaños de las NPs a lo largo del tiempo, debido a mecanismos de agregación y/o de “Maduración de Ostwald” (“*Ostwald rippening*”), tal como sugieren Gubicza *et al.*³⁰

3.4. Alternativas para evitar formación de tiolato de Au(I)

A fin de minimizar la formación del tiolato de Au(I), se proponen algunas hipótesis que se detallaran a continuación. La primera de ellas consiste en realizar intercambios de ligandos sobre NPs previamente formadas, para obtener NPSAu recubiertas con TMA. En la actualidad existe abundante información acerca de estos procesos, entre los cuales se destacan intercambios entre aminas y tioles de diferente largo de cadena ^{31,32}. Esta estrategia es muy útil para introducir grupos funcionales para su posterior utilización en el campo biológico, por ejemplo.

Como segunda alternativa, se propone proteger al grupo mercaptano de la molécula de TMA, primeramente formando un disulfuro y luego con un S-alkiltiosulfato, también conocido como Sal de Bunte³³. Con base en trabajos obtenidos en la bibliografía ^{6,34–36}, este nuevo reactivo fue utilizado para la síntesis de NPSAu.

3.4.1. Intercambios de ligandos sobre NPSAu recubiertas de citrato de sodio

Los ensayos de intercambio se realizaron sobre NPSAu protegidas por citrato, sintetizadas a través de una variación del método de Turkevich *et al.*³⁷ El protocolo consiste en invertir el orden de adición de los reactivos. Es decir, se lleva a ebullición la solución acuosa de citrato de sodio y sobre ella se adiciona el HAuCl₄. Este cambio en la síntesis conduce a partículas con una distribución de tamaños centrada entre 9 y 10 nm³⁷. Se espera que las condiciones sean las óptimas para que ocurra un intercambio efectivo sin la formación de tiolato de Au(I).

Por otro lado, de acuerdo con Klabunde *et al.*⁵ la energía superficial para NPs con tamaños de 4-5 nm es lo suficientemente alta para permitir una reacción de oxidación del metal con tioles, pero solo a nivel superficial. Esto permitiría suponer que el tiol puede actuar tanto como agente reductor o como agente oxidante. Por tanto, se propuso considerar, además de que el intercambio de TMA sobre NPs de Au citrato haya sido efectivo, si el exceso de ligando provoca la oxidación superficial generando la formación de tiolato de Au(I). Más aún, debe considerarse que el oxígeno atmosférico puede jugar un rol importante en la eventual oxidación del Au(0) y la formación del Au(I)TMA. Asimismo, para realizar este

Figura 3.6: Espectro UV-visibles correspondiente a NPsAuCit (—) y NPsAu-TMA preparadas por intercambio de ligandos Au:TMA 3:1 (—), 1:20(—) y 1:220(—) respectivamente. La curva negra muestra el espectro de NPsAuTMA preparadas por el método tradicional².

estudio se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en nuestro laboratorio, en los que se utilizaron NPs recubiertas con fosfinas y con ToABr intercambiadas posteriormente por TMA¹⁶. Los resultados allí informados mostraron que los valores de energía de enlace en los espectros de XPS para los tioles intercambiados corresponden a especies unidas a Au metálico.

Para los ensayos se adicionaron diferentes cantidades de TMA en diversas proporciones de metal:tiol, las que corresponden a tiol en defecto (Au:TMA 3:1), tiol en exceso (Au:TMA 1:20) y gran exceso de tiol (Au:TMA 1:220).

Los resultados de la caracterización mediante UV-visible (Figura 3.6) muestran que para cantidades muy diferentes de TMA las NPs presentan espectros similares. De ello se desprende que el avance de la oxidación Au(0) no es significativo en relación con la cantidad total de Au(0). A modo de comparación se incluye el espectro de NPsAuTMA preparadas de manera tradicional (línea negra), por el método de Kimura *et al.*² Se observa que la SPR de las NPs preparadas por intercambio de ligandos es mucho más intensa, lo que estaría de acuerdo con tamaños mayores, comparables a los de las NPsAuCit (línea roja). Sin embargo,

Figura 3.7: Espectro XPS en la región Au 4f, de NPs Au recubiertas con citrato de sodio. Recuadro: región Au 4f de SAM Au recubierta con DDT.

los resultados anteriores no permiten demostrar fehacientemente que el intercambio de ligandos haya conducido a la formación de una monocapa de tiol sobre cada una de las NPs. Aunque sí demuestra que incluso con altas concentraciones de TMA no se produce oxidación del Au de las NPs AuTMA originales, dado que no se ve afectada en gran medida la *SPR*. Para verificar que el TMA se encuentra quimisorbido sobre el Au, se analizaron mediante XPS las NPs preparadas por intercambio con las relaciones Au:tiol 3:1 y 1:220.

En la Figura 3.7 se muestra el espectro XPS para este tipo de Nps recubiertas de citrato en la cual la señal Au 4f_{7/2} tiene su máximo en 84,0 eV. En el recuadro superior derecho de la misma Figura se adjunta, además, la región de Au 4f para el sistema de SAM de Au con DDT, el cual se usó referencia. Este sistema bien estudiado presenta una sola componente en 84,0 eV para el Au cuyo FWHM es de 1,0 eV. Así, para las NPs AuCit que poseen también un valor de FWHM de 1,0 eV se descarta la posibilidad de que existan otras componentes o especies oxidadas de Au. Esto permite considerar que la mayor parte del Au se encuentra en estado metálico en estas Nps.

A la hora de introducir el TMA sobre las NPs AuCit en la proporción en defecto respecto a la cantidad de Au total, se puede observar en la Figura 3.8 que la posición del pico Au 4f se ubica en 84,0 eV con un FWHM de 1.0 eV permitiendo ser ajustada con solo una componente, al forzar el agregado de una componente más se origina un ancho de pico no

Figura 3.8: Espectro XPS de NPsAu recubiertas con citrato de sodio intercambiadas con TMA en una relación Au:tiol de 3:1. Izquierda: región Au4f ; Derecha: Región S2p. Recuadro: Región S2p con dos componentes.

acorde con la resolución del equipo. Cabe aclarar, además, que la escala de energía fue corregida por exceso de carga en 0,1 eV.

Por otra parte, la región de S2p fue ajustada con dos componentes, el primer pico S $2p_{3/2}$ centrado en S1 a 161,2 eV atribuido a azufre atómico. Si bien su abundancia relativa es del ~10 %, se la incluye considerando la descomposición del TMA en la superficie de la NPs, tal como se propuso en el trabajo publicado por Azcárate *et al*¹⁶. La siguiente componente asignada corresponde a S2 al tiolato quimisorbido sobre la superficie del Au posicionado en 162,2 eV con un FWHM de 1,2 eV con una abundancia relativa de 90 %. Al preparar este sistema a través de intercambio de ligando se usó una cantidad de TMA inferior a la de Au total que se encuentra formando las Nps, por lo que no se esperaría que hubiera una cantidad significativa de una tercera componente asociada en tiol libre o sin unir. Sin embargo, es importante tener en cuenta que si se agrega una tercer componente S3 asociada a tiol libre, esta se encuentra en muy baja proporción, tal como se observa en el recuadro de la Figura 3.8. La señal S $2p_{3/2}$ correspondiente a tiol libre se encuentra a 163.7 eV, con un FWHM 1,2. La incorporación de esta especie puede explicarse considerando fenómenos de daño por irradiación³⁸. Podría contemplarse, además, la existencia de TMA intercalado entre las cadenas de otras moléculas de TMA. Cabe notar que se esperan importantes interacciones intermoleculares entre moléculas de TMA debido a la posibilidad de formación de enlaces de puente de hidrógeno. No obstante, la contribución de estos factores no es significativa, aunque no deben descartarse.

Figura 3.9: Espectros XPS de NPsAu recubiertas con citrato de sodio intercambiadas con TMA en exceso. Izquierda: Región Au4f; Derecha: región S2p

Por otro lado, al considerar los resultados de la adición de una mayor cantidad de tiol (220 veces superior a la cantidad de Au) en la Figura 3.9, es notorio cómo nuevamente la región de Au 4f puede ser ajustada con solo una componente (la escala de energía fue corregida por exceso de carga en 0,2 eV tomando como patrón de comparación al espectro de SAM AuSC12) y que la posición de la BE ubicada en 84,0 eV con un valor de FWHM de 1 eV. Al intentar utilizar otra clase de ajuste, por ejemplo dos componentes, estas originan FWHM no consistentes con la resolución del instrumento y los anchos de pico esperados.

La imposibilidad de un ajuste razonable con más de una componente, es concluyente para establecer que no se ha formado Au(I). En tal sentido, se verifica que no se dan procesos de oxidación de los carozos metálicos para formar especies de Au(I), como los informados por Klabunde *et al*⁵. Esto puede explicarse considerando que el tamaño esperado para las NPsAuCit es mucho mayor que el de las utilizadas en ensayos de digestión y maduración.

La región de S 2p fue ajustada con cuatro componentes: la primera de ellas, siguiendo el caso anterior, S1 con S2p_{3/2} a 161,2 eV asociada a azufre atómico con FWHM de 1,2 y una abundancia relativa de 12%; S2 correspondiente a tiolato quimisorbido sobre el metal ubicado en 162,4 eV con FWHM 1,3 eV; S3 en 163,7 eV correspondiente a especies no quimisorbidas con FWHM 1,4 eV y, por último, S4 asociadas con especies oxidadas ~170 eV.

La razón de que S3 haya sido ajustado con un ancho de pico mayor se debe a que pueden estar involucradas algunas especies cuyos valores de energía en enlace son muy cercanos, tales como disulfuros (BE 163,5 eV); tioeteres (163,22 eV) y especies fisisorbidas del tiol (163,4 eV) y aún son tema investigación³⁸. Otro factor que puede influir es la

existencia de una carga superficial no uniforme, provocando un ensanchamiento de la señal. También los mencionados efectos de daño por radiación donde se ha comprobado que origina cambios en el FWHM³⁹. Sin embargo, dado el gran exceso de tiol utilizado en la preparación, es posible que no haya sido posible eliminar por completo el tiol fisisorbido sobre las nanopartículas.

Como conclusión, puede asegurarse que el intercambio fue efectivo sobre las NPsAuCit. No se encontraron argumentos que indiquen la presencia de tiomolato de Au(I), al menos en cantidades significativas, incluso habiendo utilizado técnicas muy sensibles como lo es XPS. Sin embargo, ensayos adicionales demostraron que las NPsAuCit modificadas con TMA no tienen una estabilidad coloidal comparable a las Au@Au(I)TMA. De hecho, el agregado de HCl 0,1 M a una dispersión de NPsAuCit provocó que las mismas precipiten. Es posible que la gran estabilidad coloidal esté dada por la capa de polímero hidratada que recubre a los núcleos metálicos en las partículas de Au-TMA sintetizadas por Kimura *et al.* y Corthey *et al.*^{1,2} y no a una monocapa de tiolatos, como la que protege a las partículas preparadas aquí mediante intercambio de ligandos. Además, debe considerarse que el tamaño de los carozos metálicos es un orden de magnitud mayor en las NPsAuCit que en las Au@Au(I)TMA.

3.4.2. Protección de la molécula de TMA. Formación del disulfuro ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl-disulfanyl)-succinico.

A menudo en síntesis orgánica puede ocurrir que una molécula tenga varios grupos funcionales y sea necesario bloquear alguno de ellos a fin de impedir reacciones químicas paralelas indeseables. Una reacción de protección es una reacción quimio-selectiva en la cual un grupo funcional se transforma en otro de diferente reactividad. El grupo protector ideal es aquel que logra permanecer estable en las condiciones de reacción que sufrirá la molécula, pudiéndose luego liberarse fácilmente. La desventaja de agregar un grupo protector es que se añaden pasos de síntesis a la reacción total, por lo que puede generar rendimientos bajos, impurificaciones, etc.

Sobre esta base, se procedió a proteger al grupo mercaptano de la molécula de TMA -a fin de que el tiol no reduzca al H₂AuCl₄ y se forme Au(I)TMA- por medio de la formación de un enlace de tipo disulfuro.

Figura 3.9: Esquema de ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl)disulfanyl-succinico

La formación del correspondiente disulfuro a partir de TMA, el ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl)disulfanyl-succinico (Figura 3.9) se realizó mediante una adaptación de la síntesis informada por Hirai *et al*⁷. Este procedimiento consiste en hacer reaccionar el tiol con peróxido de hidrogeno en presencia de cantidades catalíticas del par iodo/ioduro.

Figura 3.10: Espectro UV visible de soluciones de HAuCl_4 sobre las que se agregaron diferentes cantidades de disulfuro, con relaciones Au:RSSR 1:1.5 y 1:3

El mencionado trabajo propone un mecanismo de reacción (esquema 3.1) en el que el iodo (I^-) es oxidado por el peróxido de hidrogeno a una especie oxidada de iodo (HOI). La especie I(I) del HOI , reacciona con el tiol para formar el compuesto intermediario iodo-sulfonio, o bien, con I^- sin reaccionar originando I_2 molecular, el cual reacciona con el tiol

Esquema 3.1: Mecanismo de reacción para la formación del de ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl)disulfanyl-succinico

formando la especie iodo-sulfonio. Posteriormente, este intermediario reacciona con un tiol dando el correspondiente disulfuro y nuevamente ioduro.

Se verificó que la reacción se haya completado mediante espectroscopia UV visible. Para ello, se agregaron diferentes proporciones de $HAuCl_4$ a una cantidad establecida de producto. Si existiera TMA libre -sin formar disulfuro-, éste reduciría al Au(III) de la manera

Figura 3.11: Curva negra: espectro UV visible de NPs AuRSSR sintetizadas a partir de disulfuro de TMA. Curva verde: Espectro UV visible de NPs AuTMA preparadas a partir de TMA.

descripta previamente (sección 3.2), haciendo disminuir la absorbancia de la solución de HAuCl_4 . Puede verificarse, a partir del análisis de la Figura 3.10, la leve disminución de absorbancia debida al agregado de cantidades crecientes de producto. El análisis cuantitativo de las curvas permite estimar la pureza –si la única impureza fuera TMA–, la que resultó superior al 95%.

La síntesis de NPs utilizando al ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl)disulfanil)-succinico como agente protector, NPsAuRSSR , fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento de Kimura *et al.*¹. Aquí se tuvo en cuenta el hecho de que a) no habría reducción parcial de Au(III) y b) el NaBH_4 no solo reduciría al Au(III) sino que también podría reducir el grupo S-S. Luego de la preparación y aislamiento, las NPs obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía UV visible y XPS. De la primera se observa (Figura 3.11) que efectivamente se formaron NPs metálicas siendo los dominios metálicos similares a las NPsAuTMA sintetizadas de forma tradicional, salvo que presentan mayor intensidad en la absorción en la región de plasmones superficiales. Esto puede asociarse con un aumento en la media del tamaño, tal como informaron Murray *et al.*⁴⁰. A modo de comparación se añade la curva de absorción para NPsAu sintetizadas utilizando el reactivo TMA sin proteger.

Por otro lado, las NPs fueron además caracterizadas por XPS utilizando radiación sincrotrón en LNLS (línea PGM). Este tipo de radiación permite seleccionar la energía del haz incidente, midiéndose en este caso con fotones de energías $h\nu = 250 \text{ eV}$ y 523 eV , y con flujos de $1 \times 10^{14} \text{ fotones s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y de $2 \times 10^{14} \text{ fotones s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

No obstante, previamente fue necesario examinar y corroborar desviaciones en la escala de energía. En este sentido, dicha escala presentaba acumulación de carga positiva originando que la señal esté desplazada hacia mayores energías de enlace (BE). Es así que para solventar estos inconvenientes se utilizaron como parámetros de ajuste, medidas efectuadas con una fuente de Mg en el INIFTA. Puesto que para calibrar la escala de energías con la fuente tradicional de rayos X se utilizan dos puntos como referencia ($\text{Au } 4f_{7/2} = 84,00 \text{ eV}$ y $\text{Cu } 2p_{3/2} = 932,67 \text{ eV}$) consideramos que las medidas en nuestro laboratorio tienen ventajas en relación con las realizadas en el sincrotrón en relación con ello. En efecto, sólo se utilizó la señal $\text{Au } 4f_{7/2}$ correspondiente a una película de Au cubierta por una SAM de dodecanotiol para realizar la calibración de la escala de energías cuando se utilizó radiación de $h\nu = 250 \text{ eV}$. Adicionalmente, en los casos en que fue posible realizar un ajuste

Figura 3.12: Compatibilización de escalas de energía de una fuente de Mg hacia radiación sincrotrón. a) Región C 1s de un carbón Ted Pella; b) Espectro de exploración de NPs AuRSSR ($h\nu=523\text{ eV}$); c) Región de Au 4f de AuI; d) Región de Au 4f de NPs AuRSSR medida con radiación de 250 eV; e) Región de Au 4f de Au Robax.

satisfactorio, se determinó la posición del nivel de Fermi, al que se asigna una energía de enlace igual a cero¹⁶. Otra señal que resulta útil para verificar posibles desplazamientos de la escala de energías es la correspondiente a C 1s. En la Figura 3.12 a) se muestra la región de C 1s (centrada en 284,5 eV con un FWHM de 0.9) de un sustrato de carbono comercial (Ted Pella), el que fue utilizado en muchos de los ensayos para soportar las nanopartículas. A partir de la intensa señal de C 1s fue posible verificar y compatibilizar la escala de energía utilizada en nuestro laboratorio, con la correspondiente a una energía de excitación de 523 eV. Luego, también es posible que se encuentren ligeras, pero significativas, diferencias entre las energías de enlace observadas utilizando diferentes energías de excitación. En efecto, las diferencias más notables encontradas entre las posiciones de la señal Au 4f_{7/2} para la misma muestra de nanopartículas puede explicarse considerando dos orígenes: (a) cuestiones inherentes a la calibración y funcionamiento de las líneas de luz sincrotrón y (b) la carga

electrostática que puede acumularse por la dificultad en la reposición desde el sustrato de los electrones fotoemitidos. Ambos efectos pueden considerarse de manera simultánea, trasladando la calibración de la escala de energías de la manera representada en la Figura 3.12. Brevemente, fue necesario corregir en 0,2 eV la escala de energía correspondiente a la excitación con fotones de 523 eV, de manera que la posición de la señal del C 1s fuera coincidente con la obtenida con la fuente de Mg (Figuras 3.12 a) y b)). Luego, se corrigió la escala de energías de los espectros tomados con fotones de 250 eV, de manera que las contribuciones de Au(0) a las señales de Au 4f_{7/2} fueran coincidentes.

Luego de realizar las correcciones en las escalas de energía se realizaron ajustes del espectro medido a 250 eV. Se consideraron dos posibles especies de Au, una correspondiente a Au(I), cuya BE se eligió a partir de la de un compuesto de Au(I) preparado en nuestro laboratorio (AuI, BE=84,3 eV) y Au(0) (BE=84,0 eV). Como puede observarse en la Figura 3.12 d), la componente correspondiente a Au(I) es más abundante que la correspondiente a Au(0).

El ajuste de la región S 2p (Figura 3.13) presenta una primer componente S1 (161,1 eV, FWHM = 0,9 eV, 6%) asociada con azufre atómico. La componente S2 (162,3 eV, FWHM = 0,6 eV, 23%) se asocia con los tiolatos unidos a Au metálico. Por último, S3 (162,8 eV, FWHM = 0,7 eV, 71%) que puede ser atribuido a tiomalato de Au(I), considerando para ello la abundancia de Au(I) en la región 4f (Figura 3.12 d)).

Hasta aquí, la alternativa de proteger al grupo mercaptano de la molécula de TMA con un disulfuro, es decir el ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl-disulfanyl)-succinico, no resultó satisfactorio ya que el comportamiento observado es semejante a la situación informada por Corthey *et al.*², quien también encontró gran cantidad de tiomalato de Au(I).

Figura 3.13: Región de S 2p de NPs AuRSSR medida con radiación sincrotrón de 250 eV

3.4.3. Protección de la molécula de TMA. Síntesis de la sal de Bunte

Los S-alkiltiosulfatos y S-ariltiosulfatos son conocidos también como sales de Bunte³³. El método original de preparación consiste en la reacción entre un haluro de alquilo y tiosulfato de sodio en medio acuoso a reflujo. Pueden utilizarse halogenuros de alquilo primarios, secundarios y terciarios, pero el rendimiento se verá afectado de acuerdo al impedimento estérico. En este trabajo se utilizaron ácido bromosuccínico (BrTMA) y tiosulfato de sodio (ecuación 3.8).

Teniendo como base la bibliografía^{6,34-36}, este nuevo reactivo fue utilizado entonces para la síntesis de NPs Au tal como se propone en el esquema 3.2. En el mismo se plantea la fisisorción de la sal de Bunte sobre el dominio metálico de la NPs Au mientras estas se forman (o están en crecimiento); luego se elimina sulfito, que es un buen grupo saliente, quedando el tiolato unido a la NPs metálica.³⁵

Figura 3.14: Espectro de absorción UV visible de NPs AuTMA sintetizadas a partir de una sal de Bunte. A modo de comparación se incluye un espectro de NPs AuTMA sintetizadas por el método de Chen y Kimura¹.

Al igual que en el trabajo de Murray³⁵, la mezcla entre la sal de Bunte y la solución de HAuCl_4 no condujo a cambio de coloración, por lo que se infiere que el tiosulfato no reduce al Au(III). La caracterización mediante espectroscopía UV visible (Figura 3.14) muestra que la banda plasmonica de las NPs (curva negra) muestra un máximo ubicado en 530 nm y una intensidad en el máximo característicos de una distribución de tamaños de partículas pequeñas, pero ligeramente mayores que para las NPs Au sintetizadas por el método tradicional de Kimura *et al.*¹ (curva roja).

A su vez, en la caracterización por espectroscopia XPS, se observa un espectro de exploración (*survey* Figura 3.15) en el que no se evidencian especies provenientes de las síntesis, tales como Br^- , Cl^- , Na^+ o iones sulfito, los que son eliminados en la etapa de purificación. Esto muestra que se ha desarrollado razonablemente el método de preparación de la sal de Bunte, y su posterior implementación para la preparación de nanopartículas de Au.

Esquema 3.2: Síntesis de NPs AuTMA utilizando la sal de Bunte como reactivo

Figura 3.15: Espectro de exploración: NPs AuTMA sintetizadas a partir de la sal de Bunte. No se observan señales de impurezas tales como Br^- , Na^+ , entre otros.

En la Figura 3.16 a) se observa la región de Au 4f, medida con una fuente de Mg, la que puede ser ajustada con dos componentes. Se infiere la presencia de Au(I)TMA dado que se presenta una contribución del 32% del área asociada con Au(I) (Au 4f_{7/2} ubicado en 84,3 eV con FWHM), y el 68% correspondiente a Au metálico (componente en 84,0 eV con FWHM).

Por otro lado, la Figura 3.16 b) muestra la región del S 2p la que, en una primera instancia, se ajustó con tres componentes, la primera de ellas ubicada en S1, 161,2 eV asociado a azufre atómico, con una proporción del 20 % del total de la señal. La siguiente componente S2, se ubica en 162,4 eV correspondiente a tiolato unido a Au(0) y Au(I) en un 70 %. Por último, la componente S3 ubicada en 163,4 eV es indicativa de especies de tiol libre sobre la NPs, con una abundancia relativa del 10 %. Asimismo, no se evidencia presencia de azufre oxidado. Sin embargo, esta interpretación no es la única que puede realizarse. Debajo se presentará un proceso de ajuste alternativo, y se discutirán los motivos por los cuales uno puede ser más adecuado que el otro.

Es necesario aclarar que las medidas de este tipo de NPs fueron realizadas utilizando una fuente de Mg, la que permite obtener espectros con menor resolución que al usar radiación sincrotrón. Por ello, el ancho a media altura de los picos resulta mayor. Además, la

Figura 3.16: Espectro XPS de NPs AuTMA sintetizadas a partir de una sal de Bunte. a) región Au $4f_{7/2}$. b): región S 2p ajustada liberando las posiciones de las tres componentes. c) región S 2p ajustada utilizando las BEs de las componentes de la Fig 3.13.

fuelle de Mg podría conducir a la formación de cantidades significativas de especies asociadas con el daño por irradiación, dado que la sección eficaz de fotoemisión es muy baja para energías por encima de los 1000 eV.

Volviendo al ajuste presentado en la Figura 3.16 b), la posición de la componente S2 en 162,4 eV se encuentra entre la asignada a tiolato sobre Au(0) (162,3 eV) y tiolato de Au(I) (162,8 eV), obtenidos con anterioridad (sección 3.4.2, Figura 3.13). Por ello, como alternativa se utilizaron como variables para comenzar el ajuste de las componentes S1, S2' y S3', las posiciones halladas en la Figura 3.13. En el panel c) de la Figura 3.16 el espectro S 2p fue ajustado con: S1 161,2 eV con una proporción de 14% de la señal total. La siguiente componente S2' en 162,2 eV cuya cantidad relativa es 47 %, mientras que S3' 162,8 eV radica en un 36 % de abundancia relativa. Por último, si se agrega una cuarta componente para contemplar la posibilidad de formación de especies de tiol libre o especies provenientes del daño por irradiación -S4 163,4 eV- su contribución no es significativa (~2%).

El segundo procedimiento de ajuste de la señal S 2p (Figura 3.16 c)), resulta más representativo del sistema. La fracción del área de S3', atribuida a tiolato de Au(I), es consistente con la abundancia relativa de Au(I), deducida a partir del área relativa de la componente de Au(I) en la señal de Au 4f, panel a) Figura 3.16.

Es interesante notar cómo en este caso, a diferencia de la sección anterior: (i) no hubo mayores complicaciones a la hora de ajustar y asignar componentes en las regiones medidas, (ii) no se encontraron distorsiones en la escala de energía, es decir acumulación de carga, y por último (iii) se evidencia una mayor proporción de Au metálico. Así, esta alternativa

resulta novedosa y conveniente con el fin de minimizar la formación del polímero tiomalato de Au(I).

Tabla 3.2: Alternativas de ajuste de la región S 2p para las NPsAu sintetizadas a partir de la Sal de Bunte.

Región S 2p					
Ajuste 1			Ajuste 2		
S1	S2	S3	S1	S2'	S3'
161,2	162,4	163,4	161,2	162,2	162,8

Conclusiones

Los ensayos hasta aquí realizados han permitido avanzar en la comprensión de las propiedades de algunos de los reactivos y etapas de la síntesis de NPs, específicamente NPsAuTMA. Partiendo de los estudios sobre el reactivo HAuCl_4 , pudo corroborarse la existencia de procesos de hidrólisis y formación de hidroxocomplejos de Au(III). Dada la estabilidad de los complejos, podrían dificultar la reducción de las especies de Au(III).

Sin embargo, los estudios sobre la síntesis de NPs de Au protegidas con citrato y posteriormente intercambiadas con TMA no mostraron vestigios de Au(III) luego de la formación de NPs. Por el contrario, se ha observado la estabilización de especies de Au(I) en presencia de TMA, lo que resulta contrario a la conocida tendencia a la dismutación del Au(I)²¹.

Del análisis de la evolución temporal de las mezclas de TMA y HAuCl_4 , se encuentra que la formación de tiomalato de Au(I) se da con tiempos característicos del orden del necesario para realizar la mezcla de los reactivos. A su vez, el estudio de la dispersión de NPsAuTMA a lo largo del tiempo muestra bandas semejantes entre sí, no presentando cambios significativos en la distribución de tamaños, para todo el rango de tiempo estudiado. Considerando el tiempo necesario para que se agote el reductor en tales condiciones, se concluye que las NPs crecen mientras duren las condiciones reductoras, para luego ser

limitado su crecimiento por el TMA libre en exceso y la coraza de Au(I)TMA alrededor de las NPs.

A partir de los resultados anteriores se propuso realizar la reducción de manera inmediata a la adición del tiol. Sin embargo, esta estrategia no fue satisfactoria ya que no se obtuvieron NPs Au recubiertas solamente por una monocapa de TMA; esto es, sin la coraza de tiolato de Au(I).

En lo concerniente a las alternativas planteadas para evitar la formación de tiomolato de Au(I), los procesos de intercambio fueron favorables, considerando que logró aumentarse la relación Au(0)/Au(I). Sin embargo, como contrapartida, la superficie de las NPs se vio enriquecida con azufre atómico, hecho atribuido a la ruptura del enlace C-S de la molécula de TMA, tal como informamos con anterioridad ¹⁶.

En cuanto a la protección del grupo mercaptano, la formación del disulfuro no resultó eficaz para evitar la formación del Au(I)TMA. Posiblemente, el reductor actúe a velocidades comparables en la ruptura del enlace S-S y en la reducción de las especies de Au. En cambio, la sal de Bunte permitió disminuir la cantidad de Au(I) en las nanopartículas, resultando satisfactoria la implementación de esta alternativa.

La presencia de manera sistemática de Au(I)TMA puede atribuirse a su estabilidad, pero también es necesario considerar que agregados sucesivos de NaBH₄ permiten que avance la reducción de las especies de Au(I) (Corthey *et al*²). Por ello, se infiere que la persistencia del Au(I)TMA puede estar asociada a limitaciones de las soluciones de NaBH₄ para mantener un medio suficientemente reductor por un período de tiempo adecuado. Se adelanta aquí -véase el capítulo 4- que existen condiciones que disminuyen la eficacia y por tanto la capacidad del NaBH₄ para actuar como reductor. Factores tales como el *pH*, la temperatura o la presencia de O₂ molecular disuelto, condicionan severamente tanto el potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*) alcanzado por agregado del reductor, como el tiempo durante el cual se mantienen condiciones apropiadas para la reducción de especies metálicas. Estos hechos son relevantes, además, en la síntesis de NPs Ag -Capítulo 5-, en la que también se ha observado la formación tiolato de Ag(I).

Bibliografía

- (1) Chen, S.; Kimura, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/la9812828>.
- (2) Corthey, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)–Thiomalate Core@Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3413–3421. <https://doi.org/doi:10.1021/nn100272q>.
- (3) Yao, H.; Kojima, H.; Sato, S.; Kimura, K. Interparticle Spacing Control in the Superlattices of Carboxylic Acid-Capped Gold Nanoparticles by Hydrogen-Bonding Mediation. *Langmuir* **2004**, *20* (23), 10317–10323. <https://doi.org/10.1021/la0481501>.
- (4) Zhu, T.; Vasilev, K.; Kreiter, M.; Mittler, S.; Knoll, W. Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid. *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9518–9525. <https://doi.org/10.1021/la035157u>.
- (5) Jose, D.; Matthiesen, J. E.; Parsons, C.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. Size Focusing of Nanoparticles by Thermodynamic Control through Ligand Interactions. Molecular Clusters Compared with Nanoparticles of Metals. *J Phys Chem Lett* **2012**, *3* (7), 885–890. <https://doi.org/10.1021/jz201640e>.
- (6) Lohse, S. E.; Dahl, J. A.; Hutchison, J. E. Direct Synthesis of Large Water-Soluble Functionalized Gold Nanoparticles Using Bunte Salts as Ligand Precursors. *Langmuir* **2010**, *26* (10), 7504–7511. <https://doi.org/10.1021/la904306a>.
- (7) Kirihaara, M.; Asai, Y.; Ogawa, S.; Noguchi, T.; Hatano, A.; Hirai, Y. A Mild and Environmentally Benign Oxidation of Thiols to Disulfides. *Synthesis* **2007**, *2007* (21), 3286–3289. <https://doi.org/10.1055/s-2007-990800>.
- (8) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 16, 1655. <https://doi.org/10.1039/c39950001655>.
- (9) Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Platinum Nanoparticles. *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4314–4316. <https://doi.org/10.1021/la9814283>.
- (10) Yee, C. K.; Jordan, R.; Ulman, A.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride. *Langmuir* **1999**, *15* (10), 3486–3491. <https://doi.org/10.1021/la990015e>.
- (11) Gangopadhyay, A. K.; Chakravorty, A. Charge Transfer Spectra of Some Gold(III) Complexes. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35* (6), 2206–2209. <https://doi.org/doi:10.1063/1.1732233>.
- (12) Robb, W. Kinetics and Mechanisms of Reactions of Gold(III) Complexes. I. The Equilibrium Hydrolysis of Tetrachlorogold(III) in Acid Medium. *Inorg. Chem.* **1967**, *6* (2), 382–386. <https://doi.org/10.1021/ic50048a042>.

- (13) Peck, J. A.; Tait, C. D.; Swanson, B. I.; Brown Jr., G. E. Speciation of Aqueous Gold(III) Chlorides from Ultraviolet/Visible Absorption and Raman/Resonance Raman Spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, 55 (3), 671–676. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90332-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90332-Y).
- (14) Mironov, I. V.; Makotchenko, E. V. The Hydrolysis of AuCl₄⁻ and the Stability of Aquachlorohydroxocomplexes of Gold(III) in Aqueous Solution. *J. Solut. Chem.* **2009**, 38 (6), 725–737. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9400-9>.
- (15) Forsberg, H. G.; Widell, B.; Erwall, L.-G. Distribution Coefficients and Ionization Constant for H[AuCl₄]: A Radioactive Tracer Method. *J. Chem. Educ.* **1960**, 37 (1), 44. <https://doi.org/10.1021/ed037p44>.
- (16) Azcárate, J. C.; Floridia Addato, M. A.; Rubert, A.; Corthey, G.; Kürten Moreno, G. S.; Benítez, G.; Zelaya, E.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. Surface Chemistry of Thiomalic Acid Adsorption on Planar Gold and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2014**. <https://doi.org/10.1021/la404674m>.
- (17) Iqbal, M. S.; Saeed, M.; Taqi, S. G. Erythrocyte Membrane Gold Levels After Treatment with Auranofin and Sodium Aurothiomalate. *Biol. Trace Elem. Res.* **2008**, 126 (1–3), 56–64. <https://doi.org/10.1007/s12011-008-8184-x>.
- (18) Jessop, J. D.; O’Sullivan, M. M.; Lewis, P. A.; Williams, L. A.; Camilleri, J. P.; Plant, M. J.; Coles, E. C. A Long-Term Five-Year Randomized Controlled Trial of Hydroxychloroquine, Sodium Aurothiomalate, Auranofin and Penicillamine in the Treatment of Patients with Rheumatoid Arthritis. *Rheumatology* **1998**, 37 (9), 992–1002. <https://doi.org/10.1093/rheumatology/37.9.992>.
- (19) LeBlanc, D. Thiol Complexes of Gold(I): Structure and Chemistry of the Gold Based Anti-Arthritis Drugs. *Open Access Diss. Theses* **1996**.
- (20) LeBlanc, D. J.; Smith, R. W.; Wang, Z.; Howard-Lock, H. E.; Lock, (the late) Colin J. L. Thiomalate Complexes of Gold(I): Preparation, Characterization and Crystal Structures of 1:2 Gold to Thiomalate complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, No. 18, 3263–3268. <https://doi.org/10.1039/A700827I>.
- (21) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*; Limusa: México D.F., 1981.
- (22) Zucconi, T. D.; Janauer, G. E.; Donahe, S.; Lewkowicz, C. Acid Dissociation and Metal Complex Formation Constants of Penicillamine, Cysteine, and Antiarthritic Gold Complexes at Simulated Biological Conditions. *J. Pharm. Sci.* **1979**, 68 (4), 426–432. <https://doi.org/10.1002/jps.2600680409>.
- (23) Corthey, G. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2012.
- (24) Moore, J. W.; Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism*, Edición: 3.; Wiley-Interscience: New York, 1981.
- (25) Walton, R. A. The X-Ray Photoelectron Spectra of Metal Complexes of Sulfur-Containing Ligands: Sulfur 2p Binding Energies. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 31 (3), 183–220. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80449-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80449-X).
- (26) Zhong, C.-J.; Brush, R. C.; Anderegg, J.; Porter, M. D. Organosulfur Monolayers at Gold Surfaces: Reexamination of the Case for Sulfide Adsorption and Implications to the Formation of Monolayers from Thiols and Disulfides. *Langmuir* **1999**, 15 (2), 518–525. <https://doi.org/10.1021/la980901+>.

- (27) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11* (0), 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- (28) Jin, R.; Qian, H.; Wu, Z.; Zhu, Y.; Zhu, M.; Mohanty, A.; Garg, N. Size Focusing: A Methodology for Synthesizing Atomically Precise Gold Nanoclusters <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz100944k> (accessed May 20, 2019). <https://doi.org/10.1021/jz100944k>.
- (29) Wu, Z.; Suhan, J.; Jin, R. One-Pot Synthesis of Atomically Monodisperse, Thiol-Functionalized Au₂₅ Nanoclusters. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (5), 622–626. <https://doi.org/10.1039/B815983A>.
- (30) Gubicza, J.; Lábár, J. L.; Quynh, L. M.; Nam, N. H.; Luong, N. H. Evolution of Size and Shape of Gold Nanoparticles during Long-Time Aging. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138* (2), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.012>.
- (31) Klueker, M.; Mondeshki, M.; Nawaz Tahir, M.; Tremel, W. Monitoring Thiol–Ligand Exchange on Au Nanoparticle Surfaces. *Langmuir* **2018**, *34* (4), 1700–1710. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04015>.
- (32) Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface Modification, Functionalization and Bioconjugation of Colloidal Inorganic Nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1915), 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>.
- (33) Distler, H. The Chemistry of Bunte Salts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6* (6), 544–553. <https://doi.org/10.1002/anie.196705441>.
- (34) Lukkari, J.; Meretoja, M.; Kartio, I.; Laajalehto, K.; Rajamäki, M.; Lindström, M.; Kankare, J. Organic Thiosulfates (Bunte Salts): Novel Surface-Active Sulfur Compounds for the Preparation of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **1999**, *15* (10), 3529–3537. <https://doi.org/10.1021/la9811719>.
- (35) Shon, Y.-S.; Gross, S. M.; Dawson, B.; Porter, M.; Murray, R. W. Alkanethiolate-Protected Gold Clusters Generated from Sodium S-Dodecylthiosulfate (Bunte Salts). *Langmuir* **2000**, *16* (16), 6555–6561. <https://doi.org/10.1021/la000329y>.
- (36) Shon, Y.-S.; Cutler, E. Aqueous Synthesis of Alkanethiolate-Protected Ag Nanoparticles Using Bunte Salts. *Langmuir* **2004**, *20* (16), 6626–6630. <https://doi.org/10.1021/la049417z>.
- (37) Ojea-Jiménez, I.; Bastús, N. G.; Puentes, V. Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (32), 15752–15757. <https://doi.org/10.1021/jp2017242>.
- (38) Aagaard, N. D.; Azcarate, J. C.; Olmos-Asar, J.; Mariscal, M. M.; Solla-Gullón, J.; Zelaya, E.; Fonticelli, M. H. Mechanistic Framework for the Formation of Different Sulfur Species by Electron Irradiation of N-Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) and Au(100). *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (41), 22591–22600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07106>.
- (39) Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O.; Ulman, A. Characterization of X-Ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (1), 8–11. <https://doi.org/10.1021/la001101d>.

- (40) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 Nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size. *Langmuir* **1998**, *14* (1), 17–30. <https://doi.org/10.1021/la970588w>.

Capítulo 4

Estudios del Potencial a Circuito Abierto (OCP) Durante la Síntesis de Nanopartículas Utilizando NaBH_4 Como Agente Reductor

En este Capítulo se intenta avanzar sobre la comprensión de las propiedades del agente reductor, BH_4^- , el que es utilizado en gran cantidad de las síntesis de NPs metálicas. Mediante ensayos electroquímicos se analizan los factores que repercuten en el poder reductor del BH_4^- y cuáles son sus consecuencias para la síntesis de NPs.

4.1. Introducción

En esta sección se discutirán algunas características de las soluciones acuosas de NaBH₄, uno de los reactivos más comúnmente utilizados como reductor en la síntesis de NPs metálicas. Cabe mencionar que existen otros agentes reductores, tales como superhidruros, citrato trisódico, hidracina, ácido ascórbico, entre otros, que se usan frecuentemente¹⁻⁴.

Entre los antecedentes, en relación con la capacidad del borohidruro para reducir especies metálicas, como parte del trabajo de tesis del Dr Corthey, se estimó la variación de energía libre de Gibbs para la reducción de los complejos Au(I)TMA encontrándose que el proceso es termodinámicamente favorable; sin embargo el impedimento a la reducción del Au(I) se explicaría por efectos cinéticos. De los mencionados antecedente surgen algunas interrogantes que sirvieron de guía y de base para orientar los ensayos de este trabajo. Una de ellas, radica en desconocer el tiempo que tarda en descomponerse o hidrolizarse el NaBH₄ en condiciones típicas de una síntesis de NPs. Vinculado a esto, se desprende la necesidad de conocer la magnitud de la fuerza impulsora para promover la reducción de los iones metálicos –o especies poliméricas- en las condiciones en que se llevan adelante los procesos de síntesis. Se ha elegido al potencial a circuito abierto (OCP, *open circuit potential*) como medida de la capacidad de reducción que origina una solución de NaBH₄, ya que permite reconocer la capacidad del medio para promover reacciones rédox, mediante un seguimiento constante y sin introducir grandes alteraciones en el sistema. Además, a partir de los valores de OCP puede inferirse cuáles reacciones ocurren y qué especies son favorecidas en el medio. Para la interpretación de los resultados se han construido diagramas de potencial de electrodo en función del *pH* –diagramas de Pourbaix⁵ - considerando algunas de las especies de Au, B y H₂O. Los diagramas de Pourbaix⁵ fueron herramientas útiles para la construcción de la interpretación cualitativa de la evolución de los medios de preparación. Se observó que las condiciones francamente reductoras se dan por períodos relativamente breves en el tiempo. Por lo que se propuso, entonces, extender el tiempo en que se observen OCPs característicos de soluciones de borohidruro. En tal sentido, y debido a que existen diversas reacciones competitivas y simultáneas que conducen al consumo indeseado del anión borohidruro, se realizó un estudio sistemático de las reacciones que pueden tener lugar en el medio de preparación. Entre los factores que condicionan el rendimiento de la reducción de Au(I), entre los más importantes se encuentran la influencia del *pH* del medio, la concentración de

NaBH₄ y la presencia de O₂ disuelto, el que reacciona de manera directa con el NaBH₄ y modifica el OCP. Los ensayos preliminares consistieron en analizar la evolución del OCP de soluciones acuosas de NaBH₄ cuyos *pHs* fueron ajustados mediante soluciones amortiguadoras, sin el agregado de iones áuricos.

Se utilizaron electrodos de Au como electrodos de trabajo y un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. Del mismo modo, se efectuaron medidas de OCP durante la síntesis de Au@Au(I)TMA protegiéndose, en este caso, al electrodo de Au con una monocapa auto-ensamblada de ácido mercatoundecanoico (MUA). Esto se hizo para obstaculizar la formación de depósitos metálicos sobre el mismo y minimizar, entonces, los errores en las determinaciones de OCP. Brevemente, para las mediciones se utilizaron (i) soluciones de *pH* regulado; (ii) diferentes concentraciones de soluciones de NaBH₄; y (iii) condiciones en las que se eliminó el oxígeno molecular mediante burbujeo de gas nitrógeno o se aumentó la concentración del mismo saturando el medio de reacción con este gas puro.

4.2. Reactividad de Borohidruro de Sodio

A continuación, se mencionan algunas de las reacciones redox y otras reacciones competitivas que se deben considerar para interpretar los fenómenos que ocurren durante la síntesis de NPs metálicas.

4.2.1. Reacciones redox

La reacción más importante es la oxidación del BH₄⁻, la que conduce a ácido bórico en medio ácido, mientras que en medio básico origina iones borato. Los potenciales de reducción estándar que se muestran fueron extraídos de la bibliografía ⁶.

4.2.2. Reacción de hidrólisis

La reacción de descomposición del BH₄⁻ con el agua está siempre presente. Esta se ha interpretado considerando la formación de intermediario, BH₃OH⁻, el que, luego, reacciona con otra molécula de agua para dar un ion borato e hidrógeno molecular según las reacciones⁷:

Como puede observarse uno de los productos es la formación de H₂ molecular el cual puede adsorberse sobre la superficie metálica del electrodo, disminuyendo la superficie activa del metal. En el caso del Au la adsorción de átomos de H no es un proceso que ocurra en gran extensión, por lo que no se trataría de un fenómeno que afecte considerablemente la síntesis de NPs. Por otra parte, debe considerarse que las soluciones de Au(III) suelen ser ácidas si no se regula el *pH*. Sin embargo, la hidrólisis es extremadamente rápida en medios ácidos, consumiéndose el BH₄⁻ en pocos segundos (Véase Anexo A1).

4.2.3. Reacción con oxígeno disuelto en el medio

Las reacciones entre el BH₄⁻ y el O₂ disuelto en el medio de reacción pueden expresarse de manera formal tanto para medios ácidos como básicos según⁸:

4.2.4. Otras reacciones paralelas

Si bien en las demás reacciones el consumo de BH₄⁻ sería poco importante en comparación con las anteriores, es adecuado mencionarlas y considerarlas. Una de ellas es la reducción del disulfuro de TMA, el ácido 2-(1,2-Dicarboxy-ethyl-disulfanyl)-succinico, producido por la reducción del Au(III) en la síntesis de Kimura *et al.* y utilizado como grupo protector en el Capítulo 3. El disulfuro consumirá iones BH₄⁻, para reducir el enlace S-S. Por otro lado, se ha informado en la bibliografía⁹⁻¹¹ que el NaBH₄ puede reaccionar con el metanol, el solvente utilizado en la síntesis de NpsAuTMA, para dar el compuesto tetrametoxo borato de sodio.

Además de las reacciones previamente descriptas, deben considerarse los efectos de los cambios de temperatura y otras variables tales como la velocidad de agitación, los que afectarán los tiempos de vida medios del BH₄⁻.

4.3. Diagrama Pourbaix y Medidas de OCP

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de Pourbaix que incluye los equilibrios que determinan la estabilidad del solvente (líneas de trazo negro discontinuo) y de algunas de las especies de los elementos oro y boro. Las curvas de equilibrio determinan regiones de estabilidad termodinámica y permiten establecer qué reacciones podrían ocurrir. Las rectas representadas en azul corresponden a los equilibrios entre especies metálicas. Los equilibrios

Figura 4.1: Diagrama de Pourbaix: región de estabilidad de solvente agua (—); equilibrios de hidroxocomplejos de soluciones acuosas de Au (—); equilibrios $\text{BH}_4^-/\text{H}_3\text{BO}_3$ (—); equilibrios de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{HBO}_3^{2-}$ (—)

ácido base del H_3BO_3 se representan por líneas verticales en verde; y, por último, la curva roja discontinua corresponde al equilibrio entre BH_4^- y ácido bórico o boratos.

Considerando ciertas regiones de pH, estudios previos (Anexo A1) demostraron que a valores de pH menores que 8 la hidrólisis del BH_4^- es significativa en tiempos breves que van desde algunos segundos hasta algunos pocos minutos. Luego, a medida que aumenta el pH el proceso de hidrólisis comienza a ser menos importante, volviéndose más lento. En este punto cabe recordar, como se discutió anteriormente (Capítulo 3), que a pH s relativamente altos la solución de HAuCl_4 forma hidroxocomplejos que pueden obstaculizar su reducción.

Con el fin de establecer una relación de compromiso entre ambos factores, se decidió trabajar en una zona acotada de pH utilizando una solución reguladora de H_3BO_3 y H_2BO_3^- , siendo además el ion borato un producto de la oxidación del NaBH₄ (ecuación 4.2). Esta elección es natural y razonable, puesto que salvo en preparaciones en las que se agregue un exceso considerable de un ácido fuerte o de una base fuerte, se esperarán pH s compatibles

con el rango que se obtiene con soluciones amortiguadoras de ácido bórico y borato. Cabe notar, que cualquier valor de potencial menor al correspondiente electrodo reversible de hidrogeno RHE (-530 mV a $pH = 9$, respecto del electrodo normal de hidrógeno, NHE) debe corresponder al reductor agregado y no al hidrógeno molecular producido por a la descomposición de este. Puesto que varios procesos rédox pueden ocurrir de manera simultánea sobre el electrodo, los potenciales medidos corresponden a potenciales mixtos.

En la tabla 4.1 se listan distintas concentraciones de NaBH₄ utilizadas en la bibliografía, para distintas clases de síntesis de NPs. Los valores de concentración para este trabajo comprenden un amplio rango que va desde valores inferiores hasta muy superiores a los utilizados en las publicaciones citadas. Además, el rango de concentraciones que empleamos en los ensayos incluye la que se estima para la fase acuosa usada en las síntesis de nanopartículas de Ag, 72mM, que se describe en el *Capítulo 5*. También se cuantifican los correspondientes excesos estequiométricos, expresados como un factor (Factor Estequiométrico). Esto es, por ejemplo, en el caso de la síntesis de Kimura *et al*¹² la cantidad de NaBH₄ agregada es 25 veces mayor que la calculada mediante cálculos estequiométricos.

Tabla 4.1: Concentraciones de NaBH₄ y factores estequiométricos en diferentes publicaciones y en este trabajo.

Autor	Kimura ¹²	Corthey ¹³	Brust ¹⁴	Murray ¹⁵	Este trabajo		
[NaBH ₄] mM	40 mM	38 mM	65 mM	80 mM	20 mM	40 mM	150 mM
Factor Estq.	25	10	15	10	10	20	75

En la Figura 4.2 se grafican potenciales (OCP) en función del tiempo para las tres concentraciones de NaBH₄ detalladas en la tabla. Además, para cada una de estas concentraciones, se modificó la composición de la fase gaseosa que satura la fase acuosa. Se utilizaron: (i) aire, tal como en la mayoría de los procesos de preparación de partículas de Au; (ii) nitrógeno, para minimizar la cantidad de oxígeno disuelto; y (iii) oxígeno molecular, para verificar la influencia de este oxidante sobre el OCP y la capacidad del borohidruro para actuar como reductor. En todos los casos, las medidas de OCP se realizaron a pH aproximadamente 9.

Figura 4.2: Medidas OCP en solución a) 150, b) 40 y c) 20 mM de NaBH₄ en soluciones reguladoras ácido bórico/borato, pH = 9 saturadas en nitrógeno (azul), oxígeno (negro) y aire (rojo).

Se observa que al utilizar una solución 150 mM de NaBH₄ (Figura 4.2a) en contacto con aire o saturada en N₂ el potencial se aproxima al valor esperado para soluciones de borohidruro. Estos valores de potencial, los que dependen de la concentración de NaBH₄, van desde -939 mV hasta -945 mV (líneas punteadas azul y roja). En cambio, al utilizar O₂ se favorecen condiciones menos reductoras, adquiriendo importancia la reacción entre el NaBH₄ y el O₂ molecular disuelto (ecuación 4.6), obteniéndose un potencial de reducción ligeramente menores al del RHE de -530 mV (línea punteada negra).

Como se mencionó, los procesos de oxidación de borohidruro, la reducción del agua para formar hidrógeno molecular y reducción de oxígeno pueden ocurrir simultáneamente sobre la superficie del electrodo, conduciendo al establecimiento de potenciales mixtos. Más aun, es notable que se observan oscilaciones del potencial y no valores estables o curvas suaves que describan la evolución del OCP. Esto permite inferir que no hay un proceso

suficientemente rápido que prevalezca sobre los otros y que, por ello, determine el valor de potencial medido. En otras palabras, si existiese una cupla redox suficientemente rápida (esto es, con una densidad de corriente de intercambio alta), ésta permitiría el establecimiento de un OCP cercano a su potencial de equilibrio y curvas OCP en función del tiempo con menores niveles de ruido.

Para los casos en que hay O_2 , a medida que la concentración de NaBH_4 disminuye (Figura 4.2b y 4.2c) la presencia de este oxidante se hace progresivamente más relevante y el potencial medido se encuentra por encima del valor del RHE. Esto demuestra que el oxígeno molecular consume cantidades elevadas de borohidruro, incluso en ausencia de catalizadores como pueden serlo las AuNPs. En estas condiciones sería cuestionable la utilización de borohidruro como reductor, ya que otros reactivos podrían ser más adecuados. Por ejemplo, sería más útil, desde el punto de vista termodinámico, aplicar una corriente de hidrógeno molecular, el que puede desplazar al oxígeno disuelto y reducir a metales nobles como el Au. Más aún el hidrógeno molecular puede obtenerse de manera económica y simple mediante reacciones entre ácidos minerales y metales activos –como Zn y Al– o mediante electrólisis del agua. Por otra parte, incluso luego de eliminar exhaustivamente el oxígeno molecular mediante el burbujeo de nitrógeno, el borohidruro sólo logra establecer potenciales muy bajos para las concentraciones más altas de reductor. A partir de ello, se infiere que para la concentración más baja de BH_4^- la hidrólisis es significativa y su avance es suficiente para eliminar una importante cantidad de este reactivo. Entonces, se considera que 40 mM es la menor concentración que debería utilizarse para llevar adelante una síntesis de NPs de Au.

Se puede concluir, entonces, que para elegir las condiciones apropiadas se deberá considerar (i) un pH cercano a 9, de manera de no favorecer la hidrólisis de borohidruro, ni la formación de complejos de Au(III) con el solvente; (ii) que la eliminación del oxígeno molecular será beneficiosa para extender el tiempo en el que se logran ambientes francamente reductores; y (iii) que la utilización de borohidruro en medio acuoso sólo sería apropiada si se utilizaran concentraciones por encima de 40mM.

4.4. Medidas de OCP sobre la síntesis de NPsAuTMA

A partir de los resultados de la sección anterior, fue posible establecer criterios generales sobre las condiciones que generan OCPs menores que el potencial reversible del

Figura 4.3: Medida del potencial a circuito abierto para una síntesis de NPs_{Au}TMA utilizando 20, 40 y 150 mM de NaBH₄ y una solución amortiguadora de ácido bórico $pH=9$, con burbujeo de N₂

electrodo de hidrógeno. La información y las conclusiones obtenidas son valiosas, pero las soluciones utilizadas difieren considerablemente de los medios de reacción durante la síntesis de NPs de Au. Por ello, se presentan aquí resultados de estudios de OCP en los que esta magnitud se estudió como función del tiempo durante la preparación de nanopartículas de Au, previamente descrita (sección 2.4.3, Capítulo 2). Considerando los resultados mencionados arriba, se estudió la síntesis de NPs_{Au}TMA utilizando una solución amortiguadora de H₃BO₃/H₂BO₃⁻, burbujeando N₂ y empleando las mismas concentraciones de NaBH₄ que en los ensayos previos (20, 40 y 150 mM). La Figura 4.3 muestra la evolución del OCP en función del tiempo para diferentes concentraciones de borohidruro.

En la región izquierda de la Figura 4.3 (bloque I; sombreado en amarillo) se muestra el aumento de potencial, producto del agregado de solución de HAuCl₄. Este comportamiento es razonable, considerando el alto potencial de oxidación del Au(III), y es consistente con informes previos¹⁶.

Luego del agregado de TMA (bloque II, sombreado en verde) se observan comportamientos diferentes, a pesar de tratarse de sistemas equivalentes, por cuanto las diferencias entre los ensayos se esperarían luego del agregado de reductor. Esto es consistente con la ausencia de procesos rédox suficientemente rápidos para controlar el OCP. Esto es

razonable si se considera que en el medio se encuentran complejos acuosos de Au(III) y especies poliméricas de Au(I)-TMA. La región III (sombreado celeste), corresponde al agregado de la solución amortiguadora H₃BO₃/H₂BO₃⁻, la que tampoco induce cambios destacables del OCP. Por último, el abrupto descenso en el potencial (bloque IV sombreado gris) se debe a la adición de NaBH₄.

Puede observarse que en todos los casos se alcanzan valores muy por debajo del potencial del RHE (línea punteada negra), Sin embargo, el intervalo de tiempo durante el cual el potencial origina condiciones reductoras adecuadas –OCP menor que el correspondiente al electrodo reversible de hidrógeno- varía con la concentración de NaBH₄ según se muestra en la siguiente tabla 4.2.

Concentración NaBH ₄	Tiempo
20 mM	20seg
40 mM	8 min
150 mM	45 min

Las NPs preparadas fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-vis (Figura 4.4). Para los casos de concentraciones de NaBH₄ 20 y 40 mM se obtuvieron picos característicos de la resonancia de plasmones superficiales de las AuNPs. Sin embargo, al utilizar una gran concentración de NaBH₄ -el caso 150 mM- se formó un sólido oscuro que precipitó, lo que se atribuye a la aglomeración de las NPs. Se especula que su formación se debe a un aumento en la fuerza iónica provocando una pérdida en la estabilidad coloidal.

Figura 4.4: Espectro Uv visible de las NPs_{Au}TMA sintetizadas bajo atmosfera de N₂ utilizando diferentes concentraciones de NaBH₄

De acuerdo con esto se puede establecer que existe una relación de compromiso entre la cantidad de NaBH₄ que se utiliza para lograr un intervalo de tiempo suficiente para la reducción de las NPs, sin que estas sufran precipitación por una excesiva fuerza iónica.

Conclusiones

Los resultados aquí presentados muestran que a pesar de que el reductor se agrega en general en gran exceso estequiométrico, su descomposición a través de hidrólisis y su oxidación por el oxígeno molecular afectan significativamente los procesos de síntesis de nanopartículas de Au. Por ello, es necesario trabajar con soluciones de *pH* regulado y en ausencia de oxígeno molecular para realizar preparaciones en forma controlada. Sin embargo, altas concentraciones de iones Na⁺, BH₄⁻ y/o B(OH)₄⁻ pueden conducir a la aglomeración de las nanopartículas preparadas.

El control sobre estas variables permitiría entonces, prolongar el tiempo en que se sostienen condiciones reductoras por debajo del RHE. Como perspectiva y trabajo a futuro, resultaría oportuno realizar una medida de XPS sobre las NPs sintetizadas en estas condiciones y estudiar la región Au 4f para corroborar la evidencia o no de Au(I)TMA, y analizar la relación Au(I)/Au(0).

Por otro lado, también resultaría interesante analizar cómo contribuye la introducción de otro agente reductor, como el caso del ácido ascórbico, tal como propone Mari *et al*¹⁷. En el citado trabajo, el ácido ascórbico se agrega para evitar que las NpsAg sean re-oxidadas hacia tiolato de Ag(I). Una posible explicación podría estar vinculada a la influencia del O₂ molecular, el que, dependiendo si la síntesis de Nps se desarrolla en una o dos fases, puede disolverse en distinta medida en los solventes que se utilizan. Sin embargo, debe recordarse que los mecanismos que operan en medios acuosos y en medios de baja polaridad no son necesariamente los mismos. Tal como se describe en la introducción del capítulo 5, la presencia de micelas inversas en la fase orgánica permite suponer que el BH₄⁻ se encuentra en un entorno acuoso, por lo que podría reaccionar con el O₂ molecular e hidrolizarse como se ha descrito anteriormente.

Por último, no debe descartarse la influencia de la temperatura en la hidrólisis. En efecto, Schlesinger *et al.*¹⁸ mostraron que la formación de hidrógeno molecular, con el consecuente consumo de BH₄⁻, se incrementa considerablemente al aumentarse la temperatura (tabla III en la ref. 17).

ANEXO A1

La Figura A1 muestra las medidas de OCP realizadas con una solución de buffer fosfato de sodio a pH 7 en A) condiciones atmosféricas normales, B) saturada de nitrógeno y C) oxígeno, para concentraciones de NaBH₄ de 20 y 150 mM. Los valores de potenciales graficados resultan menores que el potencial de RHE (-413 mV para pH = 7, respecto al electrodo normal de hidrogeno ENH), sin embargo, el periodo de tiempo en que existen condiciones suficientemente reductoras es relativamente corto.

Figura A1: Medidas de OCP a pH 7 en soluciones de buffer fosfato a) en aire b) saturada de N₂ c) saturada de O₂

Notar que para el caso en que el que la solución se satura con oxígeno, éste reactivo tiene un efecto importante y acelera la oxidación del reductor, acortando el tiempo en que hay condiciones reductoras, incluso para altas concentraciones de NaBH₄ (150mM).

La Figura A2 muestra las medidas de OCP de una solución 40 mM de NaBH₄ ($pH=9$) para tiempos mayores que los representados en la Figura 4.2.b. Se observa que, luego de 75 minutos, el OCP de la solución expuesta a aire es mayor que el correspondiente al potencial reversible de hidrógeno (RHE).

Figura A2: Tiempo extendido de medidas OCP en solución 40 mM de NaBH₄ en solución reguladoras ácido bórico/borato, pH = 9 saturadas en nitrógeno (azul), oxígeno (negro) y aire (rojo).

Bibliografía

- (1) Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Platinum Nanoparticles. *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4314–4316. <https://doi.org/10.1021/la9814283>.
- (2) Liu, Q.; Yasunami, T.; Kuruda, K.; Okido, M. Preparation of Cu Nanoparticles with Ascorbic Acid by Aqueous Solution Reduction Method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, *22* (9), 2198–2203. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61449-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61449-0).
- (3) Qin, Y.; Ji, X.; Jing, J.; Liu, H.; Wu, H.; Yang, W. Size Control over Spherical Silver Nanoparticles by Ascorbic Acid Reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *372* (1–3), 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.013>.
- (4) Khan, Z.; Singh, T.; Hussain, J. I.; Hashmi, A. A. Au(III)–CTAB Reduction by Ascorbic Acid: Preparation and Characterization of Gold Nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *104*, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.11.017>.
- (5) Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; NACE International: Houston, 1974.
- (6) David R. Lide, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)*.
- (7) Demirci, U. B.; Akdim, O.; Andrieux, J.; Hannauer, J.; Chamoun, R.; Miele, P. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. *Fuel Cells* **2010**, *10* (3), 335–350. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800171>.
- (8) Liu, B. H.; Li, Z. P. A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction. *Journal of Power Sources* **2009**, *187* (2), 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.032>.
- (9) Lo, C. F.; Karan, K.; Davis, B. R. Kinetic Studies of Reaction between Sodium Borohydride and Methanol, Water, and Their Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (17), 5478–5484. <https://doi.org/10.1021/ie0608861>.
- (10) Fernandes, V. R.; Pinto, A. M. F. R.; Rangel, C. M. Hydrogen Production from Sodium Borohydride in Methanol–Water Mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (18), 9862–9868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.064>.
- (11) Davis, R. Earl.; Gottbrath, J. Ann. Boron Hydrides. V. Methanolysis of Sodium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (6), 895–898. <https://doi.org/10.1021/ja00865a003>.
- (12) Chen, S.; Kimura, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/la9812828>.
- (13) Corthey, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)–Thiomalate Core@Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3413–3421. <https://doi.org/doi:10.1021/nn100272q>.

- (14) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, No. 16, 1655. <https://doi.org/10.1039/c39950001655>.
- (15) Shon, Y.-S.; Gross, S. M.; Dawson, B.; Porter, M.; Murray, R. W. Alkanethiolate-Protected Gold Clusters Generated from Sodium S-Dodecylthiosulfate (Bunte Salts). *Langmuir* **2000**, *16* (16), 6555–6561. <https://doi.org/10.1021/la000329y>.
- (16) Engelbrekt, C.; Jensen, P. S.; Sørensen, K. H.; Ulstrup, J.; Zhang, J. Complexity of Gold Nanoparticle Formation Disclosed by Dynamics Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**. <https://doi.org/10.1021/jp401883h>.
- (17) Mari, A.; Imperatori, P.; Marchegiani, G.; Pilloni, L.; Mezzi, A.; Kaciulis, S.; Cannas, C.; Meneghini, C.; Mobilio, S.; Suber, L. High Yield Synthesis of Pure Alkanethiolate-Capped Silver Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26* (19), 15561–15566. <https://doi.org/10.1021/la102062p>.
- (18) Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Finholt, A. E.; Gilbreath, J. R.; Hoekstra, H. R.; Hyde, E. K. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75* (1), 215–219. <https://doi.org/10.1021/ja01097a057>.

Capítulo 5

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Plata: Influencia de las Condiciones de Preparación en su Composición

En este capítulo se describen resultados sobre la preparación de nanopartículas de Ag recubiertas en 1-dodecanotiol mediante el método de dos fases de Brust y Schiffrin. Se analizan en profundidad dos cuestiones: (i) cómo influyen las condiciones de preparación en la composición de las nanopartículas y (ii) las modificaciones inducidas por la irradiación con rayos X durante el análisis mediante XPS. Entre las conclusiones se destaca la necesidad de llevar a cabo la síntesis en condiciones que eviten la oxidación, descomposición térmica y/o hidrólisis del reductor, aniones borohidruro, ya que el exceso estequiométrico no garantiza la completa reducción de las especies de Ag(I).

5.1. Introducción

Se presentan en este capítulo resultados sobre la preparación y caracterización de NPsAg recubiertas con 1-dodecanotiol (DDT), sintetizadas mediante una modificación del método bifásico de Brust-Schiffrin¹. La adaptación se basa en el protocolo informado por Murray *et al*². Este estudio se abordó desde distintos puntos de vista; y se utilizaron varias técnicas de caracterización, que evidenciaron la presencia de tiolato de Ag(I) en algunos de los materiales preparados. De acuerdo a la metodología empleada e informes previos³⁻⁶, no sería esperable que se formaran tiolatos metálicos. Sin embargo, Mari *et al*⁷ han informado la formación de especies poliméricas de tiolatos metálicos al realizar la preparación en fase polar utilizando una sal de Bunte. Por otra parte, tal como informaron Padmos *et al*.⁸ y Battocchio *et al*.⁹ otro subproducto en la síntesis de NPsAg puede ser Ag_2S , el que se formaría en la superficie de los núcleos metálicos. Lo anterior muestra que la síntesis de nanopartículas de Ag protegidas con 1-dodecanotiol puede conducir a una variedad de estructuras que varían tanto en la morfología como en la composición.

Los primeros estudios en nuestro laboratorio se realizaron mediante análisis preliminares con UV-visible. Además del pico característico atribuido a la resonancia de plasmones superficiales, se encontró la contribución de una banda de absorción que puede asociarse a tiolato de Ag(I), coincidente con la encontrada para dispersiones del compuesto preparado con fines de comparación. Posteriormente, un estudio detallado a través de XPS corroboró la presencia de tiolato de Ag(I). Esta situación es similar a la informada para NPsAu recubiertas con TMA (Capítulo 3), sistema para el que se forma una estructura tipo *core-shell*¹⁰. En este capítulo se describen los resultados correspondientes a preparaciones a diferentes temperaturas. Se adelanta, como hipótesis de trabajo, que la temperatura puede tener un severo efecto en varias de las reacciones y procesos que conducen a la formación de las NPsAg. Particularmente, es posible que la hidrólisis del NaBH_4 y la reacción de este anión con el oxígeno disuelto ocurran en una gran extensión y a elevada velocidad incluso a temperatura ambiente.

5.2 Síntesis de la Nanopartículas de Ag protegidas con 1-dodecanotiol

En esta sección se describe la síntesis de NPs de Ag protegidas con DDT. El procedimiento de preparación se diseñó teniendo como base los antecedentes para la síntesis de NPs por el método de dos fases informado por Murray *et al*² y Brust *et al*¹. Como se adelantó en la sección 2.3.1, las especies metálicas, Ag(I), se transfieren desde la fase acuosa a la orgánica (tolueno) mediante el agente de transferencia de fase ToABr (detalles experimentales en la sección 2.3.1). El mecanismo de transferencia de Ag(I) de la fase acuosa hacia la fase orgánica ha sido interpretado de diferentes modos. Por un lado, se ha propuesto la formación de un coloide de AgBr estabilizado por la adsorción de aniones¹¹, el cual se transfiere a la fase orgánica por interacción con el ToABr. En efecto, frente al agregado de ToABr se ha observado que la solución acuosa adquiere una ligera opalescencia, la que desaparece luego de algunos minutos de agitación. Luego, de acuerdo con Lahtinen *et al*¹¹, se daría una marcada disminución del tamaño de los nanocristales de AgBr transferidos a la fase orgánica mediante un mecanismo de disolución y reprecipitación. Lo anterior, puede esquematizarse según:

Esto demuestra que los complejos o coloides pueden intercambiar aniones, de manera tal que la relación Ag(I)/Br⁻ sea variable. Adicionalmente, cuando hay un exceso estequiométrico de ToABr, se favorece la formación de complejo AgBr₂⁻ frente a la del precipitado de AgBr⁶. Lo anterior explicaría el hecho de que ambas fases resultan límpidas luego de la transferencia.

De acuerdo con los primeros trabajos sobre la utilización del método de dos fases para la preparación de nanopartículas de Ag¹¹, el agregado de DDT a la fase orgánica conduce a la formación de especies que formalmente se representan como tiolatos de Ag(I), Ag(I)SR, lo que se manifiesta por la aparición de una coloración amarilla tenue.

Si bien los tiolatos metálicos forman oligómeros y/o polímeros, por simplicidad hacemos referencia a esta variedad de especies de manera genérica mediante la fórmula Ag(I)SR . En este trabajo se utilizó una relación molar de 1:1 de Ag(I):RSH , dado que una cantidad muy baja de agente protector podría limitar la estabilidad coloidal de las partículas. Por otra parte, una cantidad mayor de tiol favorecería la formación de especies poliméricas que, como se verá más adelante, pueden conducir a especies de Ag(I) que no pueden reducirse completamente.

La anterior descripción corresponde al marco de conocimiento previo al desarrollado a partir de la propuesta de Lennox *et al.*¹² y Tong *et al.*³, quienes plantearon que en el método bifásico las especies metálicas se encuentran dentro de micelas inversas. En éstas, los cationes tetraoctilamonio actúan como surfactantes que exponen su extremo polar hacia el interior de la micela y las cadenas no polares se orientan hacia la fase rica en tolueno. Dentro del nuevo paradigma para la síntesis bifásica, se ha analizado la posibilidad de formación de tiolatos metálicos. Se concluyó que no se forma Ag(I)SR antes del agregado de NaBH_4 a partir de la ausencia de señal Raman a 323 cm^{-1} característica de los tiolatos metálicos³. En cambio, la interpretación de las medidas de XPS que se dará más adelante en este trabajo muestran que, al menos en el producto final, hay indicios fuertes de la presencia de Ag(I)SR .

Brevemente, sobre la base de estudios anteriores, es factible que la Ag se encuentre formando tanto especies halogenadas, como polímeros de tipo Ag(I)SR en micelas inversas y/o partículas estabilizadas por cationes octilamonio.

El agregado de solución de NaBH_4 se realiza en general, en gran exceso respecto al metal. Cabe destacar que en el Capítulo 4 se estudió la capacidad de este reactivo para mantener condiciones francamente reductoras en condiciones equiparables a las de preparación de las NPs. Entre las conclusiones, se destaca que un exceso demasiado grande de este reactivo puede conducir a la agregación y precipitación de NPs.

El proceso de agregar NaBH_4 produce la reducción de las especies Ag(I) a Ag(0) , formándose los núcleos metálicos en el interior de la micela inversa. Es así que los tiolatos se adsorben sobre la superficie de los dominios metálicos limitando su crecimiento.

Figura 5.1: Esquema propuesto para los procesos involucrados en el método de Brust-Schiffrin para la síntesis de NpsAg recubiertas con 1-dodecanotiol. Se incluye la formación del complejo $[\text{AgBr}_2]^-$; la transferencia hacia la fase no polar; el agregado de dodecanotiol formando especies Ag(I)SR en el interior de la micela inversa y, por último, la reducción con NaBH_4 . Esquemas de Nps propuestas: a) NpsAg protegidas por dodecanotiolato $[\text{Ag(0)SR}]$; b) NpsAg que presentan un núcleo de $[\text{Ag(0)SR}]$ y están recubiertas por Ag(I)SR ; c) Modelo de Nps de tipo carozo@coraza@coraza $\text{Ag@Ag}_2\text{S@SR}$ propuesto por Padmos *et al*⁸.

Volviendo a la descripción del procedimiento, una vez que se han formado NpsAg, se procede a la etapa de purificación a fin de retirar restos de reactivos. En primer lugar, se utiliza un evaporador rotatorio para evaporar el solvente, sin aumentar la temperatura por encima de 30°C . A continuación, las Nps son dispersadas en etanol y centrifugadas a 2000X g, donde precipitan y se descarta el sobrenadante. Este procedimiento debe realizarse en reiteradas oportunidades, de manera de eliminar el exceso de tiol.

La Figura 5.1 esquematiza y resume muchos de los procesos discutidos: formación de complejos con bromuro, acción del agente de transferencia de fases, formación de las micelas inversas y el agregado del reductor NaBH_4 para formar Nps. De acuerdo con las condiciones de preparación y de medida, pueden darse algunos diferentes casos.

En la Figura 5.1a) se representa un esquema idealizado de las NpsAg comúnmente descriptas como un núcleo metálico recubierto con una monocapa de dodecanotiol. Este modelo describe razonablemente las partículas obtenidas realizando la síntesis a 0°C . En el

panel 5.1b) se representan Nps recubiertas con tiolato de Ag(I), de manera semejante al caso de NpsAu@Au(I)TMA. Por último, en 5.1c) se bosqueja el modelo de NPsAg propuesto por Padmos *et al*⁸, donde considera a las NPsAg con una estructuras de tipo *core@shell@shell* de composición Ag@Ag₂S@SR.

En este trabajo de tesis, se adelanta al lector que, la evidencia encontrada soporta los casos a) y b), cuando las preparaciones se realizaron a 0°C, y a mayor temperatura (25 y 35°C), respectivamente.

5.3. Caracterización de NPsAgSC12: Resultados y discusión

En esta sección se comentarán los resultados obtenidos mediante diversas técnicas utilizadas para el análisis de las NPsAgSC12 preparadas. Se usaron técnicas de microscopía de transmisión de electrones (TEM) y espectroscópicas (UV visible, FTIR y XPS). Se persiguió conocer tanto la estructura como la composición de las NPs. En particular, se encontró que se forman una estructura de tipo *core@shell* de tiolato de Ag(I) sobre un carozo de Ag(0), similar a las NPsAu recubiertas con TMA, para las NPs sintetizadas a 25°C y 35°C. Asimismo, se analizarán los resultados considerando otros posibles modelos como el propuesto por Padmos *et al*⁸.

5.3.1. Caracterización UV-visible

Mediante esta técnica se han caracterizado los materiales preparados, considerando la posibilidad de formación de dominios metálicos y del subproducto Ag(I)SR. El Ag(I)SR presenta un pico agudo de absorción a aproximadamente 350 nm atribuido a la transferencia de carga metal-ligando^{11,13}. Este resultado es compatible con los espectros informado por Tang *et al*¹³ y Mari *et al*⁷. Tang *et al* realizaron la preparación mezclando acetato de Ag y dodecanotiol en octadeceno a 120°C, observando un pico con máximo a 345 nm.

La dispersión de NPsAgSC12 sintetizadas a 25°C presenta una señal de absorción ancha, con un máximo en 465 nm al utilizar tolueno como solvente (Figura 5.2). Esto es consistente con la absorción debida a la resonancia de plasmones superficiales en nanopartículas de Ag¹⁴. Un análisis cuidadoso del espectro de la dispersión de nanopartículas revela un pequeño hombro a aproximadamente 347 nm, atribuible a tiolato de Ag(I). La

Figura 5.2: Espectro UV visible de NpsAgSC12 sintetizadas a 25°C (curva negra) y tiolato de Ag(I) (curva azul) cuyo máximo de absorción se ubican en 465 nm y 347 nm, respectivamente. Recuadro: derivada primera de la curva de absorción de NPsAgSC12 a 25°C.

representación de la derivada primera del espectro como función de la longitud de onda (recuadro en la Figura 5.2), revela cambios de pendiente compatibles con la superposición de un pico a aproximadamente 347nm. Más precisamente, la derivada alcanza un mínimo local en $\lambda = 347\text{nm}$ (el pico está montado sobre el crecimiento de absorbancia debida a la resonancia de plasmones superficiales).

En la Figura 5.3 se comparan los espectros correspondientes a NPsAgC12 preparadas a diferentes temperaturas. El aspecto más destacable es que el hombro asignado a tiolatos de Ag(I) es notable para las partículas preparadas a 25 y 35°C, pero no se hace evidente en el caso de las correspondientes a 0°C. Asimismo, se observa que al aumentar la temperatura utilizada en la preparación el máximo de absorción debido a la resonancia de plasmones superficiales se desplaza hacia menores longitudes de onda. La disminución del ancho de pico y el desplazamiento del máximo al aumentar la temperatura han sido informados con anterioridad en la síntesis de nanopartículas de Ag¹⁵. Estos cambios han sido asociados, además, con distribuciones de tamaños más estrechas e interpretados considerando que los reactivos se consumen rápidamente conduciendo a la formación de NPs pequeñas¹⁶. Más aún, Liu *et al*¹⁷ han propuesto que para mayores temperaturas se promueve un aumento en la

velocidad de formación de núcleos, y por tanto partículas más pequeñas en promedio. Por otro lado, una disminución en la temperatura favorece procesos más lentos, formándose menor número de núcleos, los que podrían crecer para generar partículas de mayores tamaños.

Figura 5.3: Espectros UV-visible de NPSAgSC12 sintetizadas a diferentes temperaturas: a 0°C curva roja; a 25°C curva negra y a 35°C curva azul; curva gris: Tiolato de plata (I)

5.3.2. Caracterización espectroscopia infrarroja

Las NPsAgSC12 sintetizadas a 0°C fueron estudiadas mediante espectroscopia IR, lo que permitió obtener información acerca de la estructura y la organización de las especies orgánicas en la superficie. Para ello se sembraron NPsAgSC12 disueltas en tolueno sobre una ventana de KBr, dejando evaporar el solvente.

En la Figura 5.4 se presenta un espectro FTIR típico de NPsAgSC12 tomado en la zona de 500 a 3500 cm^{-1} . En el espectro correspondiente a las nanopartículas se observan las bandas pertenecientes al estiramiento simétrico y anti-simétrico propias de los grupos metilenos localizados a números de onda, ν , 2850 cm^{-1} y 2917 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores de número de onda son utilizados como una medida de las interacciones laterales

Figura 5.4: Espectro FTIR de NPSAgSC12 0°C (azul). Los espectros de tolueno (negro) y dodecanotiol (verde) fueron obtenidos de la base de datos del NIST^{22,23}

cadena-cadena y del grado de organización de dichas cadenas que forman los autoensamblados, las cuales se encuentran extendidas alrededor de la NPs con conformación zig-zag trans. Estas bandas fueron utilizadas en estudios previos en la caracterización de SAMs de alcanotioles sobre Pd y Au plano y también sobre NPs de los mismos metales, encontrándose que la organización de las cadenas alquílicas de estos sistemas son comparables para las NPsAgSC12^{18–22}. Asimismo, se observan señales asignadas al estiramiento antisimétrico (2953 cm^{-1}) y al simétrico (2869 cm^{-1}) de los grupos metilo terminales.

En la región entre 1500 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} se ubican otros modos de flexión de los grupos metilenos y metilos, denominados “tijera” y “paraguas” (por su traducción en inglés). Estos presentan una banda intensa en $\nu = 1468\text{ cm}^{-1}$ para el modo “tijera” y 1376 cm^{-1} para el modo “paraguas”, para los grupos metilenos y metilos, respectivamente. Se observa un pico a 1340 cm^{-1} que puede ser asignado al modo de “meneo” (*wagging*) de grupos metileno¹⁹. Alternativamente, otros autores, al estudiar la fase orgánica antes del agregado de solución de NaBH_4 , asociaron esta señal con el estiramiento N-O de los aniones nitrato⁶.

La serie ubicada entre 1150-1000 cm^{-1} , es asignada a la vibración de los enlaces C-C-C de toda la molécula de dodecanotiol. A su vez, la región 750-600 cm^{-1} está asignada al estiramiento C-C.

Al realizar las asignaciones anteriores, se acepta implícitamente que los modos normales de vibración de las especies tiolato –tanto si estas corresponden a Ag(I)SR o a dodecanotiolato unido al carozo metálico- son los mismos que se observan en el caso de moléculas de dodecanotiol. Esto es, que la ruptura del enlace S-H no es determinante de las señales más intensas. Por otra parte, se ha informado que la señal correspondiente al estiramiento S-H (2550-2600 cm^{-1}) es muy poco intensa, por lo que su ausencia en el espectro de la Figura 5.4, no puede utilizarse como inferencia para descartar cantidades residuales de dodecanotiol.

Se incluyen además en la Figura 5.4, como referencias, los espectros de tolueno y de 1-dodecanotiol, que presentan menor detalle, extraídos del portal del NIST^{23,24}. Para el primer caso se observan las bandas características a los estiramientos C-H alquílicos y aromáticos ubicados en la franja de entre 3100 -2900 cm^{-1} . Asimismo, entre 1900- 1700 cm^{-1} se ubican sobretonos y entre 1600-1400 cm^{-1} las señales correspondientes a los estiramientos C-C del anillo aromático. Estas bandas características, ausentes en la señal de NPsAgSC12 indican una satisfactoria remoción del solvente.

Se debe tener en cuenta, además, que el grado de organización de las cadenas puede estar condicionado por la forma en que se prepara la muestra para realizar la medida. La concentración de la muestra sobre la ventana de KBr y la velocidad de evaporación del solvente pueden producir variaciones importantes en los resultados²⁵.

5.3.3. Caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión TEM

En la Figura 5.5 se presenta una imagen de microscopia de transmisión de electrones (TEM) de campo claro -tomada en el Centro Atómico Bariloche por la Dra. Eugenia Zelaya- de las NPsAgSC12 preparadas a 0°C. La grilla fue sembrada depositando varias gotas de una suspensión de NPs. Como se concluye a partir de los resultados de XPS, las NPs preparadas a mayor temperatura tienen cantidades significativas de Ag(I)SR. Por ello, no se efectuaron medidas de TEM NPsAg sintetizadas a 25 y 35°C, ya que los electrones pueden reducir el

Figura 5.5: Micrografía TEM de campo claro de NPs AgSC12 preparadas a 0°C tomada por la Dra. Zelaya en el Centro Atómico Bariloche. Recuadro: distribución de tamaños de las partículas.

tiolato de Ag(I). Esto conduciría a resultados que no serían representativos de la estructura de las NPs.

El análisis de las partículas preparadas a 0°C reveló que su forma es aproximadamente esférica y su diámetro medio es de $4,6 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ (detalle en la *Figura 5.5*). Se debe tener en cuenta que la distribución de tamaños puede verse afectada por fenómenos como el mencionado anteriormente. En el caso de NPs que estén formadas por un núcleo metálico rodeadas de tiolato del metal(I), se puede producir una reducción del metal con un consecuente aumento de los tamaños de los dominios metálicos, como consecuencia de la irradiación con electrones²⁶. Por otra parte, la irradiación con electrones en el TEM por tiempos prolongados afecta severamente la morfología y distribución de tamaños de las nanopartículas, lo que se documentó para nanopartículas de Au protegidas con dodecanotiol²⁷. La Dra. Zelaya, coautora del trabajo de Azcárate *et al.*²⁷, ha considerado cuidadosamente los orígenes del daño por radiación, pudiendo aseverarse que en las breves exposiciones al haz de electrones no se ha modificado significativamente la distribución de tamaños.

Figura 5.6: a) Patrón de difracción de electrones de NpsAgSC12 preparadas a 0°C. b) Patrón de difracción junto con los planos cristalinos de Ag y Ag₂S.

5.3.4. Análisis del patrón de difracción de electrones de área selecta

Mediante microscopia TEM se puede obtener también un patrón de difracción de área selecta. Los átomos de la muestra pueden dispersar el haz, siendo algunos de los electrones incidentes difractados en diferentes ángulos; mientras otros atraviesan la muestra sin ser dispersados. Como resultado de la interacción del haz de electrones con una muestra cristalina se obtiene una imagen con una serie de puntos, en la cual cada punto corresponde a una condición de difracción correspondiente a un conjunto de planos cristalinos. Si los puntos forman un anillo concéntrico con un punto central brillante (el cual representa electrones sin dispersar) la muestra será poli-cristalina; si son anillos difusos se trata de una muestra amorfa, mientras que si solo son puntos brillantes la muestra posee una considerable cristalinidad.

En la Figura 5.6a, se observa el patrón de difracción de electrones de campo oscuro de las NPsAgSC12 preparadas a 0°C. Además, se presenta superpuesta una simulación del patrón considerando la estructura cristalina de la Ag (cúbica centrada en las caras, FCC). El ancho e intensidad de las señales originadas en los planos cristalográficos depende de los tamaños y del número de las partículas. Se destacan los primeros anillos correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) coincidiendo con este tipo de estructura.

Por otro lado, la Figura 5.6b, muestra (a modo de comparación) los patrones de difracción de dos fases cristalinas, las estructuras de Ag y de Ag₂S. De dicha comparación se deduce que los dominios cristalinos de las NPsAgSC12 no poseen planos cristalinos semejantes a la estructura de Ag₂S, sino los correspondientes a Ag FCC.

5.3.5. Caracterización mediante Espectroscopia Fotoelectrónica por Rayos X (XPS)

El análisis mediante espectroscopia XPS, provee información útil acerca de la composición química de la superficie de las NPs. En la Figura 5.7 se presenta un espectro de exploración en un amplio intervalo de energías de enlace (BEs) para una muestra de NPsAgSC12 preparadas a 0°C. Se indican las señales de los diferentes elementos que componen las nanopartículas. Es interesante destacar la ausencia de señal correspondiente a Br (Br 3d en aprox. 68,5 eV) y B (B 1s en 190,3 eV) elementos presentes en los reactivos, los que fueron removidos durante las etapas de purificación de las NPs²⁸. En la región con energías de enlace por encima de la correspondiente a los picos Ag 3d se observa un mínimo relativo de intensidad a 380 eV, un máximo relativo a 395,5 eV y, por último, un descenso paulatino de la señal de fotoemisión. En el rango entre 370 eV y 400 eV se ha informado la contribución a la señal de seis picos, correspondientes a pérdidas de energía de los fotoelectrones Ag 3d, por interacción con plasmones de la Ag (superficiales o de Ag masiva)²⁹. Entre estos, los de mayor BE (designados A5 y A6 en la referencia²⁹) corresponderían a pérdidas por interacción con plasmones característicos de Ag masiva, por lo que su contribución al espectro de nanopartículas no se deduciría de manera directa. Cabe notar que las pérdidas que pueden atribuirse a plasmones superficiales conducen a señales con energías de enlace menores a 390 eV. Esto es, que se manifiestan con BEs más cercanas a las de los picos Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}. (BEs de las señales A1 a A4 en la ref.²⁹ entre 375 y 390 eV). Por otra parte, en la región entre 395 eV y 408 eV puede haber contribución en el espectro XPS de especies de nitrógeno²⁸. La señal N 1s podría provenir de aniones nitrato, o bien del ToABr. Dado que el pico en el espectro de la Figura 5.7 se encuentra centrado debajo de los 400 eV podría asignarse esta señal al N en el amonio cuaternario (iones amonio 401 eV)²⁸, pero no a iones nitrato provenientes del AgNO₃ (407 eV)²⁸. Adicionalmente, si el origen del incremento de intensidad se debiera a especies que contienen N, se esperaría

Figura 5.7: Espectro de exploración de caracterización XPS en un amplio intervalo de energías de enlace para NPsAgSC12 preparadas a 0°C

observar el pico Auger N KLL; la energía cinética, KE, de estos electrones es 375 eV, por lo que se observarían como un pico en 878 eV al utilizar la línea $K\alpha$ del Mg, mientras con un ánodo de Al se encontraría a 1.112 eV, en la representación en función de la BE. La ausencia de contribución de la señal de electrones Auger N KLL apoya la inferencia sobre la ausencia de especies superficiales de N. Como resumen de este análisis puede concluirse que la señal en el entorno de 400 eV puede provenir de fotoelectrones Ag 3d que sufrieron pérdidas de energía por interacción con plasmones de la Ag, siendo menos probable que se deba a señal N 1s originada en vestigios de ToABr. En el caso de las señales de Na 2s y de electrones Auger Na MNN, se considera que el Na provendría del NaBH_4 .

Para las otras temperaturas los resultados son semejantes, lo que demuestra que los sucesivos tratamientos de precipitación y redispersión en etanol son en general eficientes para eliminar impurezas inorgánicas.

En el caso de las nanopartículas utilizadas en este trabajo, debe destacarse que los tamaños de las mismas son comparables con el recorrido libre medio de los fotoelectrones analizados. Por ello, para una muestra de nanopartículas depositada sobre un sustrato, puede haber contribución a la señal XPS tanto de los átomos más externos de las nanopartículas, como los que se encuentran en las regiones centrales de las mismas. Por supuesto, debido a

la atenuación por parte de los átomos más externos, la señal de los átomos en la zona cercana al centro de la nanopartícula se verá disminuida. Un análisis minucioso de los efectos de atenuación requiere modelar la geometría de las partículas, para lo que se necesita, además, conocer detalladamente la composición de cada región³⁰⁻³². Sin embargo, un estudio riguroso de los efectos de atenuación escapa al alcance de este análisis. Por tanto, se considerarán simplemente las abundancias relativas de los elementos, a partir de las áreas de los correspondientes picos, corregidas por las secciones eficaces de emisión de las respectivas señales.

En la Tabla 5.1 se presentan relaciones atómicas para un conjunto de sistemas muy diferentes entre sí, cuyo análisis y comparación ayudará a comprender mejor la composición y estructura de las nanopartículas de Ag protegidas con dodecanotiol.

En primer lugar, se informa la relación S 2p/Au 4f para monocapas auto-organizadas de tioles sobre Au con orientación preferencial (111), en las que se acepta que la relación atómica es de 0,056 debido a la contribución a la señal Au 4f de varias capas de Au, a profundidades mayores que la primera capa metálica.

Por otra parte, en el caso de NPsAgSC12 sintetizadas a 0°C, a través del cálculo de relaciones atómicas se obtiene un valor de 0,21 para la relación atómica S/Metal. Para el caso de NPsAu obtenidas por el método de Brust y cuyo diámetro es bastante similar, la relación S/Au resulta 0,19. Se incluye además el caso de NpsPdSC12, donde se encuentra un valor muy elevado de la relación S/Pd, el cual se atribuye a la presencia de una delgada capa superficial de sulfuro de paladio³³. La formación de PdS_x se ha justificado considerando las propiedades electrónicas del metal. La transferencia de densidad electrónica, desde las bandas *d* francamente pobladas cerca del nivel de Fermi, hacia los orbitales moleculares de anti-enlace de las moléculas de tiol resultan en la elongación del enlace S-C hasta la ruptura del mismo²². La comparación de las relaciones atómicas S/metal, muestran que –más allá de las diferencias entre las distribuciones de tamaños de las nanopartículas de estos tres metales– las nanopartículas de Ag son más semejantes a las de Au que a las de Pd. Asimismo, se verificó, mediante la especiación de S a través del análisis de la señal de S 2p, que las nanopartículas de Ag no presentan señales correspondientes a sulfuros.

Tabla 5.1: Relaciones atómicas S/Metal para diferentes sistemas

Relación Atómica (S / Metal)	
SAM de dodecanotiol sobre Au(111)	S / Au = 0,056
NPsAuSC12 (diám. medio 3,3nm)	S / Au = 0,19
NPsAgSC12 0°C (diám. medio 4,6nm)	S / Ag = 0,21
NPsPdSC12 (diám. medio 3 nm)	S / Pd = 0,7

En la Figura 5.8 se ha representado el cociente entre el número de átomos de azufre superficiales y el número total de átomos metálicos ($N_{\text{sup}}/N_{\text{Met}}$) en nanopartículas de Au, Ag y Pd en función del diámetro medio para materiales preparados en nuestro laboratorio^{34,35}. Estas cantidades corresponden a las presentadas en la Tabla 5.1. Además, se presentan datos de $N_{\text{sup}}/N_{\text{Met}}$ calculados a partir de los datos presentados en la *tabla 2* del trabajo de Hostetler *et al*³⁶. (símbolos cuadrados) Se observa que las NPsAg preparadas a 0°C tienen una relación atómica S/Ag, consistente con el de una SAM de tiol sobre el metal, como ocurre en el caso de NPsAu. En cambio, la cantidad de S respecto del metal es lejana a la informada para NPsPd, en las que se forma PdSx. Puede concluirse, entonces, que las relaciones atómicas S/Metal no están en acuerdo razonable con un modelo de tipo carozo@coraza@coraza, Ag@Ag₂S@SR, como el propuesto por Padmos *et al*⁸.

Si se analizan las relaciones de intensidades en función del tiempo de irradiación con rayos X para las NPsAg sintetizadas a 25 y 35°C junto con las de 0°C, se obtienen el siguiente gráfico (Figura 5.9). Los puntos negros corresponden a la síntesis efectuada a 0°C cuyos valores se ubican alrededor de 0,21. Para la preparación a 25°C se obtuvieron valores ligeramente menores que para el caso anterior. Sin embargo, las diferencias se encuentran dentro del error relacionado con la determinación y el cálculo. De hecho, en la Figura 5.9 se observa que para 180 min la relación es mayor para la preparación a 25°C que la correspondiente a 0°C. En cambio, las NPs preparadas 35°C tienen mayor cantidad relativa de azufre, resultando la relación atómica S/Ag cercana a 0,3. No se observa una relación monótona con el cambio de temperatura, ni una tendencia clara con el tiempo de irradiación; por ello, las relaciones cuantitativas sólo contribuyen a apoyar la idea de que no se forma Ag₂S, compuesto para el que la relación atómica S/Ag sería de 0,5.

Figura 5.8: Relaciones atómicas en función del diámetro de la partícula. En el caso de SAM de Au se considera diámetro tendiendo a infinito.

Además, en la Figura 5.9 se incluyen dos espectros XPS correspondientes a Nps sintetizadas a 0°C, luego de su irradiación con rayos X durante 31 y 367 minutos. Si bien la forma de los espectros cambia apreciablemente, no se observa un cambio significativo en la intensidad de la señal de azufre. Es decir, no se evidencia desorción significativa de material. Como se verá más adelante, los resultados muestran que, a raíz de la irradiación, existe una transformación química de especies de azufre y de plata.

Es oportuno resaltar que las NPsAg preparadas a diferentes temperaturas son muy diferentes entre sí. Por un lado, mediante UV-vis se ha inferido la presencia de tiolato de Ag(I) en las preparaciones a 25°C y 35°C. Por otra parte, no hay motivo para que las preparaciones a diferentes temperaturas conduzcan a la misma distribución de tamaños. Por el contrario, Hostetler *et al*³⁶ sintetizaron NPsAu a varias temperaturas observándose que el diámetro medio disminuye con la temperatura, lo que conduciría a una mayor relación S_{tot}/Ag_{tot} . Sin embargo, este hecho se contrapone con los resultados obtenidos en la caracterización UV visible (sección 5.3.1). El corrimiento hacia menores longitudes de onda de los máximos de absorción a medida que aumenta la temperatura se interpreta como disminución del tamaño medio. Estos hechos ponen de manifiesto que, a pesar de las

Figura 5.9: Relación atómica S/Ag para NpsAg recubiertas con 1-dodecanotiol sintetizadas a 0°C (negro) 25°C (rojo) y 35°C (azul). Los espectros XPS corresponden NPs preparadas a 0°C luego de 31 min (izq) y 367 min (der). Se hace evidente que no disminuye significativamente la intensidad de la señal de S (área total)

similitudes entre Ag y Au, hay diferencias muy importantes en los fenómenos que determinan tanto la composición como los tamaños de las NPs sintetizadas.

Los resultados, además, difieren de los informados por Padmos *et al*⁸, quienes estudiaron mediante medidas de absorción de rayos X NPsAgSC12 sintetizadas de manera similar a la utilizada aquí, y estimaron una relación atómica S_{tot}/Ag_{tot} marcadamente más alta. Estos autores, proponen que el exceso de azufre debe encontrarse formando una capa de sulfuro de Ag alrededor del carozo de Ag metálica, en forma similar a las NpsPdSC12. Si se comparan las propiedades electrónicas de las NPsAg con las de metales con conocidas propiedades catalíticas como el Pd, no se espera que la ruptura del enlace C-S sea un proceso favorable para formar cantidades considerables de sulfuro alrededor de las NPsAg.

Por tal motivo se propusieron dos hipótesis para explicar las diferencias entre nuestras observaciones, las que son consistentes con el comportamiento esperado, y los resultados informados por Padmos. En la primera de ellas se propone que las especies sulfuro se forman por exposición prolongada a los rayos X durante las experiencias de absorción.

Esta propuesta está basada en informes de varios autores, que han observado y estudiado fenómenos de daño por irradiación en monocapas de tioles³⁷⁻⁴². Se acepta que el daño por irradiación no proviene en forma mayoritaria de la interacción con los rayos X, sino de los electrones secundarios, de menor energía, que se producen al interaccionar los rayos X con la muestra^{39,43}. Por otro lado, como segunda alternativa, se planteó la hipótesis de que la temperatura de preparación puede ser determinante en la producción o no de dominios de sulfuro de plata. De hecho, se ha reportado^{13,44} la formación de una capa de Ag₂S al realizarse la síntesis a temperaturas mayores a 80°C.

Con el fin de avanzar en la comprensión de los fenómenos que determinan la composición y estructura de las NPsAg se profundizó el análisis de los datos obtenidos mediante XPS. La señal Ag 3d no presenta cambios en la BE que se correlacionen de manera simple con el estado de oxidación del metal, como ocurre con otros elementos. Por ello, se prestó particular interés a la región S 2p, ya que permite discriminar la naturaleza de las especies de S presentes en las NPs. Considerando las hipótesis formuladas, que explicarían los posibles orígenes de especies como sulfuros (Ag₂S) y tiolatos (Ag(I)SR), se realizó un exhaustivo análisis de la región S 2p para las preparaciones a tres temperaturas (0; 25 y 35°C) y se estudió la evolución de los espectros como consecuencia de la irradiación con rayos X. Esto es, se dañaron intencionalmente las muestras con el fin de corroborar cuáles efectos puede tener la herramienta de análisis (XPS) sobre el sistema estudiado.

5.3.6. *Análisis de la señal S 2p y daño por irradiación con rayos X.*

En la Figura 5.10 se grafican las secciones eficaces de fotoionización para los electrones 2p del azufre extraídas del sitio web del sincrotrón *Elettra* de Trieste, Italia⁴⁵. Se grafican, además, las energías de los haces de rayos X para fuentes de Mg y Al -cuyas energías características son de $h\nu = 1253,6$ eV y $h\nu = 1486,6$ eV, respectivamente - y las utilizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil, 250,00 y 523,00 eV. A partir del gráfico, se observa que la sección eficaz de fotoionización es casi dos órdenes de magnitud mayor al utilizar una fuente de excitación de 250 eV que, por ejemplo, la fuente de Mg. Más aun, conociendo el flujo de fotones que emite el equipo de XPS del INIFTA PHOIBOS 100, Specs GmbH (5×10^{12} fotones s⁻¹ cm⁻²) y el utilizado en el sincrotrón operado a 250 eV (1×10^{14} fotones s⁻¹ cm⁻²), el primero es de dos órdenes de

Figura 5.10: Sección eficaz de fotoionización de S 2p. Datos tomados del sitio web del sincrotrón ELETTRA Trieste, Italia. Se marcan las energías del haz incidente de rayos X dependiendo de la fuente utilizada.

magnitud menor. Por esto, al usar fuentes tradicionales, se requieren tiempos de adquisición más prolongados que al utilizar un sincrotrón con rayos X de baja energía.

En la Figura 5.11 se muestran espectros de XPS de las NPsAgSC12 sintetizadas a 0°C, tomados a lo largo del tiempo, utilizando una fuente de Mg. Utilizando esta fuente fue necesario promediar un gran número de barridos para obtener espectros con una apropiada relación de señal-ruido. Como consecuencia, se necesitó aproximadamente media hora, durante la cual se irradió constantemente la muestra, para obtener un espectro con adecuada relación señal-ruido, como el mostrado en la Figura 5.11 (a). Entonces, no sería posible, a priori, realizar la medida sin modificar, al menos parcialmente, las características de la muestra. La Figura 5.11 (a) corresponde al espectro con menor irradiación (31 minutos). La señal fue ajustada mediante un doblete con una separación spin-órbita de 1,18 eV y la componente 2 $Sp_{3/2}$ con BE 161,97 eV, y otro con esta componente en 163,45 eV. Estas contribuciones se atribuyen, respectivamente, a las especies de tiolato adsorbido sobre plata metálica, y “tiol libre o dañado” cuyas abundancias relativas son de 91% y 9%. La

designación “tiol libre o dañado” es imprecisa, por cuanto no es posible distinguir entre diferentes especies de azufre que pueden estar presentes y contribuir a la señal S 2p con energías de enlace cercanas: alcanotioles (RSH), dialquildisulfuros (R-S-S-R) y dialquilsulfuros (R-S-R')⁴³. Los espectros en los paneles (b), (c) y (d) de la Figura 5.11 muestran el efecto de la constante irradiación con rayos X, los que generan daño fundamentalmente debido al efecto de los electrones secundarios^{46,47}. Se observa un aumento relativo de la componente a mayores BE, y una disminución de la asignada a tiolato sobre Ag metálica. Brevemente, la exposición constante a los rayos X conduce a una disminución de la cantidad de la especie protectora, y al aumento de especies asociadas con el daño por irradiación.

Es importante explicar en detalle de qué manera se realizaron los ajustes de los espectros en la Figura 5.11. En primer lugar, se encontró un ajuste razonable utilizando un solo doblete para ajustar los datos en la Figura 5.11 (a) y (d), que presentaba componente S 2p_{3/2} a 161.97 eV. Sin embargo, la introducción de un segundo doblete, de intensidad mucho menor, mejoraba el ajuste. En este punto, se encontró el inconveniente de que la baja intensidad de la segunda componente tiene asociada una gran incertidumbre tanto en la posición, como en otros parámetros de ajuste. Por ello, se procedió a ajustar el espectro en la Figura 5.11 (d), utilizando la BE surgida del primer ajuste de la Figura 11(a) –BE=161.97 eV-, y liberando los parámetros del pico a mayor BE. Así, se obtuvieron parámetros más confiables para la componente asociada al daño por irradiación. Entonces, se continuó con el ajuste de los dos espectros (Figs. 5.11 (a), (b) y (c)) de manera recursiva. Finalmente, como se observa, los ajustes se realizan de manera satisfactoria con dos componentes, utilizando los mismos parámetros en los cuatro espectros. Los valores de BEs obtenidos para la componente S 2p_{3/2} resultaron 161,97 eV para tiolatos sobre Ag y 163,45 eV para “tiol libre o dañado”. En estudios previos sobre el daño por irradiación de SAMs de alcanotiolatos sobre Ag se encontraron resultados similares^{40,46,48}. Cabe aclarar que en dichas citas también se incluye el mismo análisis para otros metales, como por ejemplo Au, Cu y Pt. Se debe tener en cuenta que el buen acuerdo con los datos informados en la bibliografía se justifica por los cuidados que se han tenido para realizar e interpretar de manera apropiada las medidas. En primer lugar, el equipo se encuentra calibrado utilizando dos puntos como referencia (Au 4f_{7/2} = 84,00 eV y Cu 2p_{3/2} = 932,67 eV). En este sentido, la escala de energías de los espectros

Figura 5.11: Espectros XPS de las NPsAgSC12 sintetizadas a 0°C tomados con una fuente de radiación de Mg $h\nu=1253,6\text{eV}$. El tiempo de irradiación se indica en cada panel.

adquiridos con las fuentes tradicionales, en el INIFTA, es más confiable que la utilizada en el sincrotrón. Además, puesto que puede explorarse un rango de BEs mayor, el que incluye por ejemplo las señales C 1s y Ag 3d, ha sido posible verificar que las medidas no sufren distorsiones debidas a la carga de la muestra (es decir acumulación de carga positiva, debida a la pérdida de electrones en el proceso de fotoemisión, que en el caso de NPs puede ser considerable). Por último, dado que el flujo de fotones es menor, y con ello la cantidad de electrones secundarios generados, los efectos de carga pueden ser menos importantes. Si bien las determinaciones con fuentes de rayos X tradicionales no tienen la mayor resolución, resultan más confiables para el análisis de esta clase de muestras.

Para corroborar algunas de las conclusiones expuestas se realizaron medidas de XPS utilizando radiación sincrotrón en LNLS (línea PGM). Dada la acotada resolución del equipo del INIFTA, el que no cuenta con monocromador, se prestó atención a la posibilidad de existencia de otras contribuciones en la región S 2p. En particular, se persiguió determinar

si, tal como fue informado por Padmos *et al.*⁸, las AgNPs presentan contribución de sulfuros (S 2p_{3/2} con BE aprox. 161 eV⁴⁶).

Sin embargo, previamente, fue necesario analizar y estudiar las posibles distorsiones en la escala de energía. A partir de los experimentos realizados utilizando la fuente de Mg, se calculó la diferencia de energías de enlace ΔBE (Figura 5.12a y 5.12b) entre el máximo de la señal Ag 3d_{5/2} y el correspondiente a la señal S 2p_{3/2}. Dicha diferencia se usó para corregir, en los casos en que fuera necesario, la escala de energía en las medidas con radiación sincrotrón realizadas con $h\nu = 523,00$ eV. Cabe notar que en el caso en que se utilizó la mayor sensibilidad ($h\nu = 250,00$ eV), no se cuenta con señales de referencia, lo que aumenta la incertidumbre en la escala de energías. Brevemente, a partir de la posición del pico de Ag 3d_{5/2} y de las componentes en la región S2p tomadas en el laboratorio INIFTA, se trasladó la distancia de separación (ΔBE) a la medida obtenida a $h\nu = 523$ eV con radiación sincrotrón (Figura 5.12c y 5.12d). Los espectros en la región S 2p adquiridos a 523,00 eV y a 250,00 eV de energía incidente se compararon y se ajustó, entonces, la escala de energías del espectro tomado con menor energía. Cabe notar que, dado que las secciones eficaces de fotoionización son mucho más grandes al utilizar $h\nu = 250,00$ eV, fue posible adquirir espectros con baja contribución del daño y una excelente resolución. Más importante aún, se verifica que no hay contribución a la señal S 2p en la región correspondiente a sulfuro de Ag superficial (161 eV). En efecto, entre los diversos ajustes que se practicaron, resultó conveniente el observado en Figura 5.12f, donde se representan dos componentes ubicadas en 161,83 eV y 163,31 eV atribuidas a las especies tiolato sobre plata metálica y “tiol libre o dañado”⁴⁶, respectivamente. La ausencia de Ag(I)SR se infiere a partir de las BEs de las componentes dadas para ajustar los espectros. El Ag(I)SR contribuye a la señal S 2p_{3/2} a aproximadamente 162,5 eV⁴⁹. Sin embargo, la introducción de una componente adicional en esa región no mejora los ajustes, por lo que se concluye la ausencia de Ag(I)SR en la preparación a 0°C. Por otra parte, si se forzara el agregado de una tercera componente asociada a sulfuro de plata (ubicada en aproximadamente 161 eV), ésta tendría una contribución despreciable. Así, se descarta la presencia de sulfuro de Ag superficial en las NPs preparadas en las condiciones mencionadas. En la Figura 5.12e, se muestra un esquema de la posible estructura propuesta para las partículas preparadas a 0°C, donde los carozos metálicos se hallan rodeados por tiolato quimisorbido sobre Ag(0) y no rodeada de sulfuro.

Figura 5.12: Espectros XPS de las NPsAgSC12 preparadas a 0°C, a-b) regiones Ag 3d y S2p utilizando fuente de Mg; c-d) región de Ag 3d y S2p utilizando radiación sincrotrón, $h\nu = 523,00$ eV; f) región S2p utilizando radiación sincrotrón, $h\nu = 250,00$ eV; e) estructura propuesta de NPsAg. Se propone que el tiolato se une a $\text{Ag}(0)$ y se descarta la presencia de Ag_2S y/o tiolato de $\text{Ag}(\text{I})$

Asimismo, los estudios presentados en esta sección muestran que las especies que se generan como consecuencia del daño por irradiación tienen características espectrales iguales que las que se observaron para SAMs de alcanotioles sobre películas de Ag. Puede suponerse, entonces, que el comportamiento de los alcanotiolatos, en relación al daño por irradiación, es el mismo para estas especies sobre carozos metálicos de Ag y para Ag masiva. Estos resultados permiten corroborar que las NpsAgSC12 sintetizadas a 0°C presentan sólo dos componentes en sus espectros XPS en la región S 2p, y pueden ser descritas como carozos metálicos protegidos por especies dodecanotiolato.

Por otro lado, se efectuó también un análisis similar para nanopartículas preparadas a 25 y 35°C. Los resultados se presentan en los paneles de la izquierda de la Figura 5.13 para 25°C (Figura 5.13; paneles (a), (b), (c) y (d)); y en los de la derecha para 35°C (Figura 5.13;

Figura 5.13: Espectros XPS, región S 2p, de NPsAgSC12 medidas con una fuente de Mg $h\nu=1253,6\text{eV}$ sintetizadas a 25°C, paneles (a), (b), (c) y (d); y a 35°C paneles (e) (f), (g) y (h).

paneles (e), (f), (g) y (h)). El procesamiento de la información en estos espectros fue complejo. En primer lugar, sólo los espectros correspondientes a las muestras sin irradiar previamente y los que corresponden a la mayor irradiación pudieron ajustarse con sólo dos componentes. En la Figura 5.13a, los dobletes tienen contribuciones S 2p_{3/2} con BEs de 161,97 eV y 162,56 eV, cuyas abundancias relativas son 35 % y 65 %, respectivamente. Estas contribuciones se asignan a especies tiolato adsorbido sobre plata metálica y especies de tiolato de Ag(I)⁴⁹. A medida que transcurre el tiempo de exposición a los rayos X, esta última componente disminuye, y concomitantemente aumenta tanto la señal a 161,97 eV, como la componente a 163,44 eV. Como se describió en relación a la Figura 5.9, la cantidad de azufre total no cambia significativamente. Es decir, no se advierte desorción significativa de tiol, dialquilsulfuro o dialquildisulfuro. Los resultados para las NPsAg preparadas a 25 y 35°C

pueden interpretarse considerando que durante la síntesis se forma Ag(I)SR, junto con los carozos de Ag(0). La prueba más contundente de la existencia de Ag(0) proviene de las medidas de UV-vis; mientras la existencia de Ag(I)SR se infiere no solo de la evolución de los espectros XPS en la región S 2p, sino también de la caracterización UV-visible, como se mencionó previamente. En este sentido, la situación se asemejaría al fenómeno de radiólisis que sucede, por ejemplo, en microscopía TEM donde los electrones de alta velocidad pueden reducir especies o elementos oxidados. Durante la irradiación con rayos X, los electrones secundarios pueden reaccionar con la Ag(I) para producir Ag(0). Simultáneamente, los tiolatos pueden adsorberse sobre los núcleos de Ag metálica, conduciendo a un incremento en la señal a aproximadamente 162 eV, o formar especies características del daño por irradiación^{39,43,46}.

En la Figura 5.14, se representan las abundancias relativas para las especies analizadas en las Figuras 5.11 y 5.13 de las síntesis de NPsAg a las tres temperaturas. La Figura 5.14a corresponde a las áreas de las especies tiolato unido a Ag metálica y a especies de “tiol libre o dañado” para la síntesis a 0°C. En el panel a) se observa un descenso de la señal de tiolato unido a Ag metálica. Nótese que los mayores cambios se dan, para esta temperatura, al comienzo de la irradiación y muestran claramente la transformación de la señal tiolato unido a Ag(0) hacia especies asociadas con el daño por irradiación. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, las pendientes son menores y el error asociado resulta comparable a los cambios en las señales.

Por otro lado, en las Figuras 5.14b y 5.14c se representa el resumen de los resultados obtenidos para las preparaciones a 25°C y 35°C, respectivamente. Así en el comienzo de las medidas, se representan las cantidades para tiolato unido a Ag(0) y a Ag(I). Luego, como se describió anteriormente, al transcurrir el tiempo de irradiación la componente de tiolato de Ag(I) decae y simultáneamente aumentan las cantidades de tiolato unido a Ag(0) y de “tiol libre o dañado”.

En la Figura 5.14d se muestra un esquema de los procesos que pueden tener lugar en la superficie de las NPAg durante la irradiación. El aumento de la fracción de azufre ligado a Ag(0) puede explicarse considerando, en primer lugar, que la Ag(I) se reduce como consecuencia de su interacción con los electrones secundarios generados por la radiación X, (ecuación 5.7). Este proceso tiene como consecuencia el aumento del tamaño de los carozos

Figura 5.14: Representación de las abundancias relativas según las áreas para las NpsAg sintetizadas (a) 0°C; (b) 25°C y (c) 35°C. (d) Representación de una nanopartícula de Ag que tiene tiolato unido a Ag(0) y tiolato de Ag(I). Los electrones secundarios reducen la Ag(I), disminuyendo el espesor de la coraza polimérica y generando un aumento del tamaño de los carozos metálicos.

metálicos, y por tanto de su superficie. Además, algunos de los tiolatos pasarán a unirse a Ag(0). Más aún, la Ag que forma parte del tiolato de Ag(I) contribuye a los fenómenos de atenuación de la señal de S en 162 eV (azufre unido a Ag metálica). Entonces, la señal de S unida a Ag metálica sufrirá menor atenuación a medida que se degrade el R-S-Ag(I).

Por otra parte, el tiolato adsorbido sobre Ag(0) reacciona con los electrones secundarios para formar radicales⁵⁰. Los procesos de formación de sulfuro de alquilo, disulfuro de dialquilo y tiol han sido descritos mediante mecanismos radicalarios por Aagaard *et al*⁵⁰. (ecuación 5.6). Por otro lado, para las temperaturas de 25°C y 35°C se propone la formación de las especies de tiol adsorbido, dialquilsulfuro y dialquildisulfuro a partir del tiolato de Ag(I) (ecuaciones 5.8 y 5.9).

5.3.7. *Análisis de la señal Ag 3d y daño por irradiación con rayos X.*

En esta sección se analizará la región Ag 3d. En la Figura 5.15 se grafican los espectros correspondientes a las NPsAg sintetizadas a 0°C y 35°C, para distintos tiempo de irradiación. Las posiciones de las señales Ag 3d_{5/2}, como así también los correspondientes anchos de pico a media altura (FWHM) se presentan junto con los ajustes.

El análisis de esta región es complementario a la sección anterior (región S 2p), resultando la interpretación de los espectros de Ag 3d consistente con los razonamientos presentados. Para las NPsAg sintetizadas a 0°C se observa en la Figura 5.15 que la posición del pico es 368,3 eV para los tiempos de 32; 212 y 338 minutos. Las pequeñas variaciones en las posiciones del pico Ag 3d_{5/2} son menores que la incertidumbre asociadas con los procesos de medida y ajuste. Del mismo modo, el FWHM presenta variaciones poco significativas. Esto es consistente con NPsAg cuya composición no cambia en gran medida durante un largo período de irradiación. En buen acuerdo con los razonamientos presentados anteriormente, (sección 5.3.6) cuando se propuso que la Ag se encuentra mayoritariamente como Ag metálica en las NPs sintetizadas a 0°C.

En el análisis anterior, no se consideró al valor absoluto de la BE de la señal Ag 3d_{5/2} como el criterio más sólido para sostener que las partículas sintetizadas a 0°C están constituidas mayoritariamente por Ag(0). Los motivos de ello pueden agruparse considerando, por un lado los cambios de BE relacionados con efectos de tamaño (los que a su vez pertenecen a los categorizados como *final effects*) y, por otra parte, por el comportamiento particular de la señal Ag 3d en relación con el desplazamiento químico (*chemical shift*). En general, desacoplar los efectos de tamaño de los desplazamientos químicos es muy difícil, y representa un desafío considerable⁵¹. Pero en el caso de la Ag, la posición del pico Ag 3d_{5/2} no provee de manera inambigua información sobre el estado químico⁵². De hecho, los desplazamientos químicos en los óxidos suelen ser negativos – respecto del metal-, y el de las especies de Ag(I) ligeramente mayores que los informados para AgO⁵³, encontrándose en los informes previos y las bases de datos valores de BE para la señal Ag 3d_{5/2} que difieren considerablemente. El valor de BE para Ag 3d_{5/2} en las partículas preparadas a 0°C (368,3 eV), concuerda con el informado por Ferrara *et al*⁵³ para Ag metálica, quienes utilizan radiación de una fuente de Mg para medir sales y óxidos de

Ag. Asimismo, es bastante cercano al informado por Laiho *et al*⁴⁸ (368,26 eV), quienes realizaron medidas utilizando radiación sincrotrón.

El análisis de la señal Ag 3d_{5/2} de las partículas preparadas a 35°C para 32 minutos de irradiación (Figura 5.15) presenta un valor de FWHM, que permite inferir que hay más de una especie de Ag. Más aún, a medida que transcurren el tiempo de irradiación, el ancho de pico disminuye, lo que es consistente con la formación de Ag metálica, por reducción de Ag(I).

Por otro lado, la determinación de la posición del pico provee información de poca relevancia, de acuerdo con lo discutido anteriormente. Además de la posición del pico y la evolución del FWHM, se intentó incrementar la evidencia que apoye o refute los resultados de la sección anterior —en relación a la composición y transformación de los materiales durante la irradiación— por medio del estudio del parámetro Auger de Ag. Sin embargo, el estudio del parámetro resultó complejo y el análisis no resultó concluyente.

Estos resultados muestran la importancia de controlar adecuadamente variables tales como la temperatura. Más aún, Pradeep *et al.*⁴⁴ encontraron que a temperaturas mucho mayores que las utilizadas en este trabajo puede formarse una coraza de sulfuro de plata alrededor de la Nps de Ag. Sin embargo, en el caso del trabajo realizado por Padmos *et al*⁸ es factible que el sulfuro de Ag se forme como consecuencia del daño por irradiación. En tal sentido, es posible que, a diferencia de lo hecho aquí, se haya expuesto a grandes dosis de rayos X a las NPsAg, sin advertir que pueden darse severas modificaciones debidas al daño.

Por otro lado, como se mencionó en el Capítulo 3 (sección 3.4.1), la formación de tiolato de Ag(I) podría estar vinculada a una re-oxidación de las NPsAg formadas por parte del O₂ molecular, tal como propone Wojtysiak *et al*⁵⁴. Si se consideran las constantes de Henry, K_h para el oxígeno en agua y tolueno son K_h H₂O = 1,86x10⁻⁶ Mtorr⁻¹; K_h tol = 1,02x10⁻⁵ Mtorr⁻¹, respectivamente⁵⁵. Al ser mayor esta última, el O₂ disuelto en tolueno provocaría la formación de tiolato de Ag(I) detectado en los espectros UV-vis como un hombro a 347 nm (Figura 5.2 y 5.3).

Los estudios sobre la estabilidad del reductor en soluciones de NaBH₄ del capítulo 4, tabla 4.1, detallan las concentraciones de reductor para varios métodos de síntesis. La concentración de la solución de analítica de NaBH₄ en la fase acuosa en la preparación de nanopartículas de Ag resulta 72 mM, ya que se agrega, además, una solución de AgNO₃. Esta

Figura 5.15: Espectros XPS en la región Ag 3d de las NPsAgSC12 sintetizadas a 0°C y 35°C observándose la posición del pico Ag 3d_{5/2} y del FWHM a diferentes intervalos de tiempo.

concentración se encuentra dentro del rango de valores usados por otros autores y los estudiados en esta tesis (véase la Tabla 4.1). Asimismo, la evolución del OCP de la solución saturada en aire en la Figura 4.2.b se deduce que la fuerza impulsora para la reducción de Ag(I) disminuye significativamente luego de 7 minutos de reacción (tiempo > 400 segundos). En otras palabras, las mezclas de reacción pierden, al menos parcialmente, su capacidad para reducir especies metálicas mucho antes de que los procesos se consideren concluidos. De

hecho, el OCP alcanza el potencial reversible de hidrógeno (RHE) luego de aproximadamente 60 minutos*.

De acuerdo al protocolo de síntesis detallado en el capítulo 2, las NPsAg permanecen en agitación durante 90 minutos luego de agregar el NaBH_4 . Para tiempos tan prolongados no se espera que la solución conserve capacidad reductora considerable, de acuerdo con la Figura A.2 del Capítulo 4.

En este sentido la síntesis a 0°C resultaría efectiva desde el punto de vista de inhibir (o ralentizar) la descomposición térmica y la hidrólisis del NaBH_4 .

De acuerdo con los resultados de OCP, resultaría interesante realizar la síntesis de NpAg por el mencionado método bifásico, en una atmosfera inerte, tal como se estudió en el capítulo 4, para minimizar la descomposición del borohidruro. Otra alternativa viable sería realizar la síntesis dentro de la ventana de tiempo en que el medio todavía presenta condiciones reductoras.

Conclusiones

El comportamiento de la Ag(I) podría considerarse intermedio entre el del Au(I) y el del Pd(II) y Pt(II) en relación a la tendencia hacia la formación de especies poliméricas de tiolatos metálicos. De hecho, mientras parece estar mejor establecido que en el caso de Au(I) los precursores son especies de tipo AuX_2^- , donde X es un halogenuro (Lennox *et al*¹², Tong *et al*³⁻⁵), una elevada concentración de tiol impide la formación de nanopartículas en el caso de Pd(II)³³. Más aún, en el caso de Pt(II) el método bifásico no puede utilizarse sino invirtiendo el orden de agregado del reductor y el estabilizante, dada la elevada estabilidad de los complejos Pt(II)-tiol, los que no pueden ser reducidos por el BH_4^- ⁵⁶.

Los resultados de la caracterización UV-visible pueden explicarse observando la presencia de AgNPs y tiolato de Ag(I), sin necesidad de considerar la contribución de agregados (*clusters*) de Ag. Los *clusters* contribuyen al espectro UV-vis en las regiones de 220-270 nm (dependiendo del número de átomos), tal como proponen López Quintela *et al*.⁵⁷. Por lo que, si bien no puede excluirse su presencia, posiblemente no se encuentren en

* este tiempo corresponde a las medidas presentadas en la Figura A2 del anexo del capítulo 4.

una proporción considerable en la dispersión. La presencia de tiolato de Ag(I) se ve favorecida por la disolución del O₂ molecular disuelto en el medio orgánico.

El análisis mediante XPS permitió estudiar y especiar las especies de S que se forman. Los tiolatos de Ag(I) pueden ser subproductos de la síntesis de las nanopartículas de Ag. Cuando la preparación se llevó a cabo a 0°C sólo se observó la transformación de tiolato unido al metal, hacia especies relacionadas con el daño por irradiación. Esto está en estrecha relación con los informes correspondientes para SAMs de 1-dodecanotiol sobre metales masivos^{39,48}.

Por otro lado, el incremento de la temperatura en la síntesis generó una cantidad notoria de tiolato de Ag(I) lo que se atribuye a la descomposición de los aniones BH₄⁻ a mayor velocidad a través de procesos no deseados como la hidrólisis; y, por lo tanto, a tiempos menores en los que hay condiciones reductoras en el medio de reacción.

Bibliografía:

- (1) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, No. 7, 801. <https://doi.org/10.1039/c39940000801>.
- (2) Branham, M. R.; Douglas, A. D.; Mills, A. J.; Tracy, J. B.; White, P. S.; Murray, R. W. Arylthiolate-Protected Silver Quantum Dots. *Langmuir* **2006**, 22 (26), 11376–11383. <https://doi.org/10.1021/la062329p>.
- (3) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, Y.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. Mechanistic Insights into the Brust–Schiffrin Two-Phase Synthesis of Organo-Chalcogenate-Protected Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (7), 2092–2095. <https://doi.org/10.1021/ja1105078>.
- (4) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Tong, Y. J. Critical Role of Water and the Structure of Inverse Micelles in the Brust–Schiffrin Synthesis of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2011**, 27 (12), 7366–7370. <https://doi.org/10.1021/la201158v>.
- (5) Zaluzhna, O.; Li, Y.; Allison, T. C.; Tong, Y. J. Inverse-Micelle-Encapsulated Water-Enabled Bond Breaking of Dialkyl Diselenide/Disulfide: A Critical Step for Synthesizing High-Quality Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (43), 17991–17996. <https://doi.org/10.1021/ja3068758>.
- (6) Faghihi, F.; Hazendonk, P.; Montana, T. Investigation into the Mechanism and Microstructure of Reaction Intermediates in the Two-Phase Synthesis of Alkanethiol-Capped Silver Nanoparticles. *Langmuir* **2015**, 31 (11), 3473–3481. <https://doi.org/10.1021/la5047518>.
- (7) Mari, A.; Imperatori, P.; Marchegiani, G.; Pilloni, L.; Mezzi, A.; Kaciulis, S.; Cannas, C.; Meneghini, C.; Mobilio, S.; Suber, L. High Yield Synthesis of Pure Alkanethiolate-Capped Silver Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, 26 (19), 15561–15566. <https://doi.org/10.1021/la102062p>.
- (8) Padmos, J. D.; Zhang, P. Surface Structure of Organosulfur Stabilized Silver Nanoparticles Studied with X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (43), 23094–23101. <https://doi.org/10.1021/jp3075332>.
- (9) Battocchio, C.; Meneghini, C.; Fratoddi, I.; Venditti, I.; Russo, M. V.; Aquilanti, G.; Maurizio, C.; Bondino, F.; Matassa, R.; Rossi, M.; Mobilio, S.; Polzonetti, G. Silver Nanoparticles Stabilized with Thiols: A Close Look at the Local Chemistry and Chemical Structure. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (36), 19571–19578. <https://doi.org/10.1021/jp305748a>.
- (10) Corthey, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)–Thiomalate Core@Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, 4 (6), 3413–3421. <https://doi.org/doi:10.1021/nn100272q>.
- (11) Lahtinen, R. M.; Mertens, S. F. L.; East, E.; Kiely, C. J.; Schiffrin, D. J. Silver Halide Colloid Precursors for the Synthesis of Monolayer-Protected Clusters. *Langmuir* **2004**, 20 (8), 3289–3296. <https://doi.org/10.1021/la036145b>.
- (12) Goulet, P. J. G.; Lennox, R. B. New Insights into Brust–Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (28), 9582–9584. <https://doi.org/10.1021/ja104011b>.
- (13) Tang, A.; Wang, Y.; Ye, H.; Zhou, C.; Yang, C.; Li, X.; Peng, H.; Zhang, F.; Hou, Y.; Teng, F. Controllable Synthesis of Silver and Silver Sulfide Nanocrystals via Selective Cleavage of Chemical Bonds. *Nanotechnology* **2013**, 24 (35), 355602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/35/355602>.

- (14) Udayabhaskararao, T.; Pradeep, T. New Protocols for the Synthesis of Stable Ag and Au Nanocluster Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (9), 1553–1564. <https://doi.org/10.1021/jz400332g>.
- (15) Ibrahim, H. M. M. Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Banana Peel Extract and Their Antimicrobial Activity against Representative Microorganisms. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **2015**, *8* (3), 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.01.007>.
- (16) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (25), 4630–4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- (17) Liu, H.; Zhang, H.; Wang, J.; Wei, J. Effect of Temperature on the Size of Biosynthesized Silver Nanoparticle: Deep Insight into Microscopic Kinetics Analysis. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.004>.
- (18) Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. Carbon-Hydrogen Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86* (26), 5145–5150. <https://doi.org/10.1021/j100223a018>.
- (19) Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. Infrared Spectroscopy of Three-Dimensional Self-Assembled Monolayers: N-Alkanethiolate Monolayers on Gold Cluster Compounds. *Langmuir* **1996**, *12* (15), 3604–3612. <https://doi.org/10.1021/la960249n>.
- (20) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3559–3568. <https://doi.org/10.1021/ja00246a011>.
- (21) Sharma, A.; Singh, B. P.; Gathania, A. K. Synthesis and Characterization of Dodecanethiol-Stabilized Gold Nanoparticles. *IJPAP Vol.52(02) [February 2014]* **2014**.
- (22) Corthey, G.; Rubert, A. A.; Picone, A. L.; Casillas, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; José-Yacamán, M.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. New Insights into the Chemistry of Thiolate-Protected Palladium Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (17), 9830–9837. <https://doi.org/10.1021/jp301531n>.
- (23) Toluene <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883&Mask=80#IR-Spec> (accessed 2020 -05 -25).
- (24) 1-Dodecanethiol <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C112550&Mask=80> (accessed 2020 -05 -25).
- (25) Corthey, G. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2012.
- (26) *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for* | David B. Williams | Springer.
- (27) Azcárate, J. C.; Fonticelli, M. H.; Zelaya, E. Radiation Damage Mechanisms of Monolayer-Protected Nanoparticles via TEM Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (46), 26108–26116. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08525>.
- (28) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Update.; Moulder, J. F., Chastain, J., Eds.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minn, 1992.
- (29) Leiro, J.; Minni, E.; Suoninen, E. Study of Plasmon Structure in XPS Spectra of Silver and Gold. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1983**, *13* (1), 215–221. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/1/024>.
- (30) Shard, A. G. A Straightforward Method For Interpreting XPS Data From Core-Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (31), 16806–16813. <https://doi.org/10.1021/jp305267d>.

- (31) Battocchio, C.; Porcaro, F.; Mukherjee, S.; Magnano, E.; Nappini, S.; Fratoddi, I.; Quintiliani, M.; Russo, M. V.; Polzonetti, G. Gold Nanoparticles Stabilized with Aromatic Thiols: Interaction at the Molecule–Metal Interface and Ligand Arrangement in the Molecular Shell Investigated by SR-XPS and NEXAFS. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (15), 8159–8168. <https://doi.org/10.1021/jp4126057>.
- (32) Techane, S. D.; Gamble, L. J.; Castner, D. G. Multitechnique Characterization of Self-Assembled Carboxylic Acid-Terminated Alkanethiol Monolayers on Nanoparticle and Flat Gold Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (19), 9432–9441. <https://doi.org/10.1021/jp201213g>.
- (33) Corthey, G.; Rubert, A. A.; Picone, A. L.; Casillas, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; José-Yacamán, M.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. New Insights into the Chemistry of Thiolate-Protected Palladium Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (17), 9830–9837. <https://doi.org/10.1021/jp301531n>.
- (34) Corthey, G. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2012.
- (35) Azcárate, J. C. Estudio sobre la modificación de nanopartículas metálicas para el desarrollo de sensores fluorescentes fotomodulables. Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), 2015. <https://doi.org/10.35537/10915/44267>.
- (36) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 Nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size. *Langmuir* **1998**, *14* (1), 17–30. <https://doi.org/10.1021/la970588w>.
- (37) Shaporenko, A.; Zharnikov, M.; Feulner, P.; Menzel, D. Quantitative Analysis of Temperature Effects in Radiation Damage of Thiolate-Based Self-Assembled Monolayers. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18* (30), S1677. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/30/S15>.
- (38) Wang, M.; Wang, Y.; Tang, A.; Li, X.; Hou, Y.; Teng, F. Optical Properties and Self-Assembly of Ag₂S Nanoparticles Synthesized by a One-Pot Method. *Materials Letters* **2012**, *88*, 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.027>.
- (39) Zharnikov, M.; Frey, S.; Heister, K.; Grunze, M. Modification of Alkanethiolate Monolayers by Low Energy Electron Irradiation: Dependence on the Substrate Material and on the Length and Isotopic Composition of the Alkyl Chains. *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2697–2705. <https://doi.org/10.1021/la991034r>.
- (40) Laiho, T.; Leiro, J. A.; Lukkari, J. XPS Study of Irradiation Damage and Different Metal–Sulfur Bonds in Dodecanethiol Monolayers on Gold and Platinum Surfaces. *Applied Surface Science* **2003**, *212–213*, 525–529. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00462-8).
- (41) Gonella, G.; Cavalleri, O.; Terreni, S.; Cvetko, D.; Floreano, L.; Morgante, A.; Canepa, M.; Rolandi, R. High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy of 3-Mercaptopropionic Acid Self-Assembled Films. *Surface Science* **2004**, *566–568, Part 1*, 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.125>.
- (42) Zubrägel, Ch.; Deuper, C.; Schneider, F.; Neumann, M.; Grunze, M.; Schertel, A.; Wöll, Ch. The Presence of Two Different Sulfur Species in Self-Assembled Films of n-Alkanethiols on Au and Ag Surfaces. *Chemical Physics Letters* **1995**, *238* (4–6), 308–312. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00392-H](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00392-H).
- (43) Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O.; Ulman, A. Characterization of X-Ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (1), 8–11. <https://doi.org/10.1021/la001101d>.

- (44) Remya, K. P.; Udayabhaskararao, T.; Pradeep, T. Low-Temperature Thermal Dissociation of Ag Quantum Clusters in Solution and Formation of Monodisperse Ag₂S Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (49), 26019–26026. <https://doi.org/10.1021/jp306736s>.
- (45) Cross Section http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/mnu_elem.cgi?ELEMENT=Xe (accessed 2019 -11 -18).
- (46) Zharnikov, M. High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Studies of Self-Assembled Organic Monolayers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2010**, *178–179*, 380–393. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.008>.
- (47) Duwez, A.-S. Exploiting Electron Spectroscopies to Probe the Structure and Organization of Self-Assembled Monolayers: A Review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, *134* (2–3), 97–138. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2003.10.005>.
- (48) Laiho, T.; Leiro, J. A.; Heinonen, M. H.; Mattila, S. S.; Lukkari, J. Photoelectron Spectroscopy Study of Irradiation Damage and Metal–Sulfur Bonds of Thiol on Silver and Copper Surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2005**, *142* (2), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.10.001>.
- (49) Amalric, J.; Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Ponche, A.; Sotto, A.; Lavigne, J.-P. Phosphonate Monolayers Functionalized by Silver Thiolate Species as Antibacterial Nanocoatings on Titanium and Stainless Steel. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (1), 141–149. <https://doi.org/10.1039/B813344A>.
- (50) Aagaard, N. D.; Azcárate, J. C.; Olmos-Asar, J.; Mariscal, M. M.; Solla-Gullón, J.; Zelaya, E.; Fonticelli, M. H. Mechanistic Framework for the Formation of Different Sulfur Species by Electron Irradiation of N-Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) and Au(100). *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (41), 22591–22600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07106>.
- (51) MacDonald, M. A.; Zhang, P.; Qian, H.; Jin, R. Site-Specific and Size-Dependent Bonding of Compositionally Precise Gold–Thiolate Nanoparticles from X-Ray Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (12), 1821–1825. <https://doi.org/10.1021/jz100547q>.
- (52) Bera, S.; Gangopadhyay, P.; Nair, K. G. M.; Panigrahi, B. K.; Narasimhan, S. V. Electron Spectroscopic Analysis of Silver Nanoparticles in a Soda-Glass Matrix. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, *152* (1), 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.03.008>.
- (53) Ferraria, A. M.; Carapeto, A. P.; Botelho do Rego, A. M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Silver Salts Revisited. *Vacuum* **2012**, *86* (12), 1988–1991. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.031>.
- (54) Wojtysiak, S.; Kudelski, A. Influence of Oxygen on the Process of Formation of Silver Nanoparticles during Citrate/Borohydride Synthesis of Silver Sols. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *410*, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.012>.
- (55) *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*; Bertini, I., Ed.; University Science Books: Sausalito, Calif, 2007.
- (56) Castro, E. G.; Salvatierra, R. V.; Schreiner, W. H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G. Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (2), 360–370. <https://doi.org/10.1021/cm902748k>.
- (57) Rodríguez-Sánchez, M. L.; Rodríguez, M. J.; Blanco, M. C.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. Kinetics and Mechanism of the Formation of Ag Nanoparticles by Electrochemical Techniques: A Plasmon and Cluster Time-Resolved Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (3), 1183–1191. <https://doi.org/10.1021/jp046056n>.

Capítulo 6

Conclusiones Finales y Perspectivas

A lo largo de este trabajo se intentó realizar avances relativos al conocimiento básico, necesario para la preparación de nanopartículas de manera lógica y sistemática. Los esfuerzos se centraron en la comprensión de los fenómenos relevantes y el planteo de hipótesis que fueron puestos a prueba, siguiendo en gran medida las bases del método científico.

Si bien la cantidad de información acerca de la síntesis de NPs es abundante, la comprensión de los fenómenos que controlan la naturaleza de las especies, la morfología y el tamaño característico de las partículas distan de ser comprendidos en profundidad. Por ello, se utilizaron algunos métodos de preparación ampliamente utilizados para la preparación de las NPs, y se realizaron ensayos e interpretaciones para comprenderlos.

De manera general, buena parte del esfuerzo se concentró en la utilización de herramientas asequibles a muchos laboratorios, y que permiten una mejor comprensión de los procesos de interés, sin necesidad de apelar a equipamiento complejo y costoso. En tal sentido, se destaca la importancia de realizar las preparaciones controlando cantidades cuya medición es relativamente sencilla -tales como el *pH* y potencial redox- y realizando medidas accesibles a la mayoría de los laboratorios, como la de espectroscopía UV-visible. La implementación de técnicas analíticas tradicionales y un buen diseño experimental resultó un

prerrequisito para la planificación de los análisis mediante técnicas avanzadas –como XPS y TEM- y en su interpretación. Como corolario, se destaca que debe fomentarse la implementación de técnicas tradicionales de la química analítica, para que se las complemente con las técnicas avanzadas.

El primero de los sistemas estudiados corresponde a la síntesis de NPs de Au recubiertas con ácido tiomálico. Los estudios presentados aquí parten de los antecedentes informados en la Tesis de Doctorado del Dr. G. Corthey¹. En el mencionado trabajo se propuso mediante cálculos termodinámicos que el tiomalato de Au(I) puede ser reducido por el NaBH₄, no obstante, existe un obstáculo cinético. Esto es consistente con los resultados presentados en el Capítulo 3. Allí se muestra que la velocidad de formación de tiomalato de Au(I) es relativamente alta, en comparación con la de formación de las NPs. De manera que modificar el orden de mezclado de los reactivos no sería útil para evitar la formación de las especies poliméricas de Au(I). Se ensayó, entonces la estrategia que consiste en la protección del grupo mercaptano. A pesar de haber protegido al S mediante la formación de enlaces disulfuro y sintetizado sales de Bunte, no fue posible obtener NPs libre de tiomalato de Au(I). En cambio, el intercambio de ligandos sobre NPs previamente sintetizadas sí resultó conveniente para lograr el objetivo deseado. Esto es, para formar NPs Au recubiertas con una monocapa de TMA unido al metal.

Por otro lado, los estudios sobre el potencial a circuito abierto (OCP) permitieron comprender las limitaciones en la capacidad de actuar como reductor de un reactivo tan ampliamente difundido como el NaBH₄. Notablemente, las limitaciones no son intrínsecas del borohidruro, sino que están determinadas por el diseño experimental. En efecto, el ajuste del *pH* y la eliminación del oxígeno molecular disuelto resultan esenciales para conseguir un ambiente reductor durable en la síntesis. Por otra parte, es destacable que -con los recaudos pertinentes- las medidas de OCP pueden realizarse de manera simple tanto mediante un equipo tan complejo como un potencióstato, como con un simple multímetro. La conclusión más importante en relación con las medidas de OCP es que el intervalo de tiempo durante el que se manifiesta un medio francamente reductor depende sensiblemente de las condiciones (*pH*, temperatura, presencia de oxígeno disuelto) que de la magnitud del exceso estequiométrico de NaBH₄. Por lo general, en la bibliografía (tabla 4.1, sección 4.3 capítulo 4) se utilizan cantidades entre 10 y 20 veces mayores de reductor que las estrictamente

necesarias. Los resultados aquí presentados muestran, además, que el agregado excesivo de NaBH_4 tiene efectos indeseados, ya que una elevada fuerza iónica puede conducir a la aglomeración de las NPs. Por otra parte, si bien es razonable suponer que el O_2 molecular disuelto en el medio de reacción puede consumir parte del reductor, hemos verificado la enorme importancia de desplazar este gas del medio.

Teniendo en cuenta los resultados de las medidas de OCP, parecería poco factible que las preparaciones tradicionales condujeran necesariamente a los resultados esperados. En particular, no cabría esperar que la reducción del Au(I) se diera de manera completa en presencia de ácido tiomálico. En cambio, si se quisiera mejorar el rendimiento de la reducción, sería apropiado ajustar el pH y la eliminación del oxígeno molecular mediante un gas inerte. Asimismo, debe considerarse que el uso de un amortiguador de pH puede causar aglomeración si produce un aumento muy importante de la fuerza iónica.

En relación a la síntesis de NPsAg (Capítulo 5) es destacable que también en este caso se obtiene tiolato de Ag(I) como subproducto de la reacción. Cabe notar que la preparación de las NPs de Ag se realiza de una manera muy diferente a la utilizada para las NPsAu. En el primer caso se utiliza el método de dos fases, en el que las NPs formadas se encuentran dispersas en fase orgánica (tolueno); mientras que el método de Chen y Kimura es uno que se desarrolla en una fase polar. Lo anterior demuestra que la formación de tiolatos metálicos es un problema general, que afecta la síntesis de partículas de diversos metales. En el caso de la Ag el problema es aún mayor que en el Au. Sería apropiado realizar un estudio experimental en el que se comparasen condiciones similares de preparación de NPs de diferentes metales. De hecho, ya se han realizado estudios teóricos - como el de Hakkinen *et al.*²- en los que se ha informado la tendencia de la fuerza del enlace S-Metal, la que es mayor para el Cu, seguida por Au y menor para Ag.

Otro aspecto interesante que se ha abordado corresponde a las modificaciones que sufren los materiales analizados durante el proceso de medida. Esto es particularmente notorio en el caso del uso de radiaciones ionizantes (rayos X en XPS y electrones de alta energía en TEM). En particular durante el análisis de NPsAg, el daño por radiación fue aprovechado para inferir la composición de los materiales. Una vez realizada la asignación de las especies, sustentada en el análisis del daño por irradiación, fue posible discutir la influencia el O_2 molecular disuelto (sección 5.3 capítulo 5) y especular sobre los posibles

efectos del aumento de la temperatura en las velocidades de las reacciones de descomposición y oxidación del anión borohidruro. La principal conclusión es que a 0°C es posible obtener NPsAg con cantidades no significativas de tiolato de Ag porque las reacciones que conducen a la degradación del reductor son más lentas, a pesar de que la solubilidad del O₂ molecular en ambas fases es mayor.

Brevemente, esta tesis pone de relieve algunos aspectos relevantes sobre la síntesis de nanopartículas metálicas protegidas con tioles. En primer lugar, se ha encontrado que los tiolatos metálicos son subproductos comunes a las preparaciones con diferentes metales y en distintos medios de reacción. Asimismo, se ha encontrado que no resulta simple la separación de estos tiolatos, dado que pueden formar estructuras de tipo carozo@coraza. En segundo lugar, se destaca la necesidad de abordar los estudios sobre la preparación de NPs apelando a herramientas muy difundidas de la química analítica antes de la utilización de técnicas instrumentales complejas y costosas. Estas últimas pueden dar información muy valiosa si se realiza una adecuada interpretación. Pero en ausencia de un análisis cuidadoso acerca de cuáles procesos pueden ocurrir y a qué velocidades relativas, su valor se ve disminuido.

- (1) Corthey, G. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2012.
- (2) Kacprzak, K. A.; Lopez-Acevedo, O.; Häkkinen, H.; Grönbeck, H. Theoretical Characterization of Cyclic Thiolated Copper, Silver, and Gold Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (32), 13571–13576. <https://doi.org/10.1021/jp1045436>.