

Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Ciencias Químicas



“Métodos sintéticos para la producción de organosoles metálicos.
Estudio fisicoquímico del mecanismo de cambio morfológico en
sistemas experimentales modelo y su aplicación a la síntesis de
metales activos”

Tesis Doctoral

Lic. Oscar Alejandro Douglas Gallardo

Comisión de Tesis

Dra. Sandra E. Martín

Dr. Cristián G. Sánchez

Dr. Vicente A. Macagno

Director de Tesis

Dr. Manuel A. Pérez

Evaluador externo

Dra. Sara Aldabe Bilmes

Córdoba, 2015

Resumen

En el presente trabajo Tesis se estudio el desarrollo y la implementación de rutas de síntesis reproducibles capaces de producir NEs metálicas con especial interés en materiales magnéticos. Este problema general se abordó mediante la investigación de los procesos fisicoquímicos involucrados haciendo foco en la química más que en la producción mismas de los nanoobjeto. La estrategia de trabajo consistió en investigar sistemas experimentales modelo más simples, SEM-AuNPs y SEM-AgNPs, que permitieron monitorear e identificar la influencia de diferentes variables experimentales en función de sus propiedades ópticas y su química más simple. En la etapa final se utilizó el conocimiento alcanzado a través de los SEMs para desarrollar vías de síntesis alternativas para producir NPs de materiales diferentes (Fe, Co, Pd y Si).

Símbolos y Abreviaciones:

NEs:	Nanoestructuras.
NMs:	Nanomateriales.
NPs:	Nanopartículas.
AuNPs:	Nanopartículas de Au.
AgNPs:	Nanopartículas de Ag.
SEMs:	Sistemas Experimentales Modelo.
SEM-Au:	Sistema experimental modelo de Au
SEM-Ag:	Sistema experimental modelo Ag.
ATF:	Agente de transferencia de fase.
MO:	Madurado de Ostwald.
MOE:	Madurado de Ostwald electroquímico.
RPS:	Resonancia del plasmon superficial.
TEM:	Microscopia de Transmisión electrónica en ingles.
CTAB:	Bromuro de hexa-decil-tri-metil-amonio.
CTAN:	Nitrato de hexa-decil-tri-metil-amonio.
CTAS:	Sulfocianuro de hexa-decil-tri-metil-amonio.
CTA⁺:	Catión hexa-decil-tri-metil-amonio.
TOAB:	Bromuro de tetra-octil-amonio.
TOA⁺:	Catión tetra-octil-amonio.
PMO:	Pseudo-madurado de Ostwald.
Et₃N:	Tri-etil-amina.
TEOS:	Tetra-etil-orto-silicato

Índice

Capítulo 1| Introducción General

1.1 Introducción	3
1.2 Una breve reseña histórica	6
1.3 Contexto general del problema	9
1.4 Objetivos y organización general de la Tesis	11
1.4.1 Objetivo general	11
1.4.2 Objetivos específicos	11
1.4.3 Organización de la Tesis	12
1.5 Referencias	12

Capítulo 2| Fundamentos, materiales y métodos.

2.1 Fundamentos	17
2.1.1 Energía superficial	17
2.1.2 Nucleación, crecimiento y madurado de Ostwald.	18
2.1.3 Mecanismo de estabilización: estérico y electrostático.	20
2.1.4 Interacción entre la radiación electromagnética y las nanopartículas metálicas.	21
2.1.5 Microscopia de transmisión electrónica.	25
2.1.6 Mecanismo general de transferencia de fase: Algunos conceptos.	26
2.1.6.1 Extracción Líquido-líquido.	27
2.1.6.2 Extracción Sólido-líquido.	28
2.2. Materiales y Métodos	28
2.2.1 Reactivos.	28
2.2.1.1 Elección del solvente y del agente de transferencia de fase.	28
2.2.1.2 Reactivos.	29
2.2.1.3 Notación.	29
2.2.2. Caracterización	29
2.2.2.1 Espectroscopia UV-visible.	30
2.2.2.2 Espectroscopia Raman.	30
2.2.2.3 Espectroscopia Infrarroja.	30

2.2.2.4 Microscopia de transmisión electrónica.	31
2.2.2.5 Análisis estadístico de las partículas.	31
2.2.3 Procedimientos.	31
2.2.3.1 Extracción líquido-líquido.	31
2.2.3.2 Extracción sólido-líquido.	32
2.3 Agente de transferencia de fase.	32
2.3.1 Algunos aspectos generales referidos al CTAB.	32
2.3.2 Micelas invertidas.	33
2.4 Empleo de pruebas cualitativas: moléculas indicadoras.	34
2.4.1 Prueba con I ₂ : Formación de complejo de transferencia de carga.	34
2.5 Referencias.	38

Capítulo 3| Síntesis de los precursores y del agente reductor en fase orgánica.

3.1 Introducción	43
3.2 Objetivos específicos	43
3.3 Caracterización de diferentes agentes de transferencia de fase.	43
3.4 Obtención de los precursores en fase orgánica.	46
3.4.1 Síntesis del tetrabromoaurato de hexadeciltrimetilamonio: [CTA ⁺ ···AuBr ₄ ⁻].	47
3.4.2 Síntesis de ditiocianoargentato de hexadeciltrimetilamonio [CTA ⁺ ···Ag(SCN) ₂ ⁻].	51
3.5 Obtención del reductor en fase orgánica.	54
3.5.1 Síntesis de borohidruro de hexadeciltrimetilamonio [CTA ⁺ ···BH ₄ ⁻]	54
3.6 Cuantificación del proceso de extracción: Obtención de [CTA ⁺ ···AuBr ₄ ⁻] en fase orgánica.	60
3.7 Principales contaminantes presente en diferentes licores extracto.	61
3.8 Conclusiones parciales	62
3.9 Referencias.	62

Capítulo 4| Síntesis de AuNPs y AgNPs en medio orgánico: Sistemas experimentales modelo.

4.1 Introducción	67
4.2 Objetivos específicos	68
4.3 SEM-Au: Síntesis de AuNPs en fase orgánica.	68
4.4 SEM-Ag: Síntesis AgNPs en medio orgánico.	71
4.5 Estudio de la estabilidad coloidal.	74
4.5.1. Evolución espectral y microscópica.	74
4.5.2. Estabilidad coloidal.	81
4.6 Conclusiones parciales	82
4.7. Referencias	82

Capítulo 5| Estudio de la estabilidad morfológica de las AuNPs y AgNPs: Rol de las especies próticas.

5.1 Introducción	87
5.2 Objetivos específicos	87
5.3. Algunas consideraciones generales.	87
5.4. Formación de especies intermediarias	90
5.5. Especies oxidantes	94
5.6. Rol de las especies próticas en medio orgánico.	97
5.6.1. Efecto de las especies próticas: subproductos de la formación	97
5.6.2. Efecto de las bases débiles	101
5.6.3. Reacción con Ag ₂ O: un experimento concluyente	104
5.7 Conclusiones parciales	109
5.8. Referencias.	110

Capítulo 6| Síntesis de nanopartículas de Fe, Co, Pd y Si en medio orgánico.

6.1 Introducción	113
6.2 Objetivos específicos	113
6.3 Síntesis y caracterización de los precursores de Fe y Co, Pd en fase orgánica.	113

6.3.1. Obtención del Precursor de Fe en fase orgánica: [CTA ⁺ ···{Fe(SCN) ₄ (H ₂ O) ₂ } ⁻].	114
6.3.2. Obtención del Precursor de Co en fase orgánica: [CTA ⁺ ···{Co(SCN) ₃ H ₂ O} ⁻].	117
6.3.2. Obtención del Precursor de Pd en fase orgánica: [CTA ⁺ ···HPdBr ₄ ⁻].	119
6.4. Formación y estabilidad de las FeNPs, CoNPs y PdNPs en fase orgánica.	121
6.4.1. Formación de las FeNPs, CoNPs y PdNPs en fase orgánica.	122
6.4.2. Estabilidad de las FeNPs, CoNPs y PdNPs en fase orgánica.	125
6.5 Síntesis de SiNPs.	127
6.6 Síntesis de NPs mixtas	131
6.6.1. Síntesis de nanopartículas mixtas de Au-Ag.	131
6.6.2. Síntesis de nanopartículas mixtas de Au-Pd.	133
6.7 Conclusiones parciales	134
6.8 Referencias	135
Capítulo 7 Conclusiones Generales.	139

Capítulo 1

Introducción General

1.1 Introducción

La nanociencia es una nueva área interdisciplinaria con foco en el estudio de objetos o estructuras que presentan al menos una de sus dimensiones (alto, largo, ancho) en la escala del nanómetro. Aunque se acepta que esta escala de tamaños puede extenderse desde unas cuantas decimas a algunos cientos de nanómetros, estas fronteras no son absolutas. En este contexto, la racionalización de objetos tan diminutos y ajenos a las dimensiones que somos capaces de percibir constituye una dificultad importante para su estudio. Un nanómetro (nm) equivale a la mil millonésima parte de un metro ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) y es aproximadamente igual a la longitud que resulta de disponer, en línea 5 átomos de silicio (Si), si se nos permite considerarlos como esferas rígidas. Una de las formas de racionalizar el tamaño de un objeto nanométrico es contextualizarlo mediante la comparación directa con otros objetos de dimensión conocida. La Figura 1.1.1 muestra un conjunto de objetos ordenados en función del tamaño, destacando sobre la escala en color amarillo, el intervalo donde se considera a los nano-objetos.

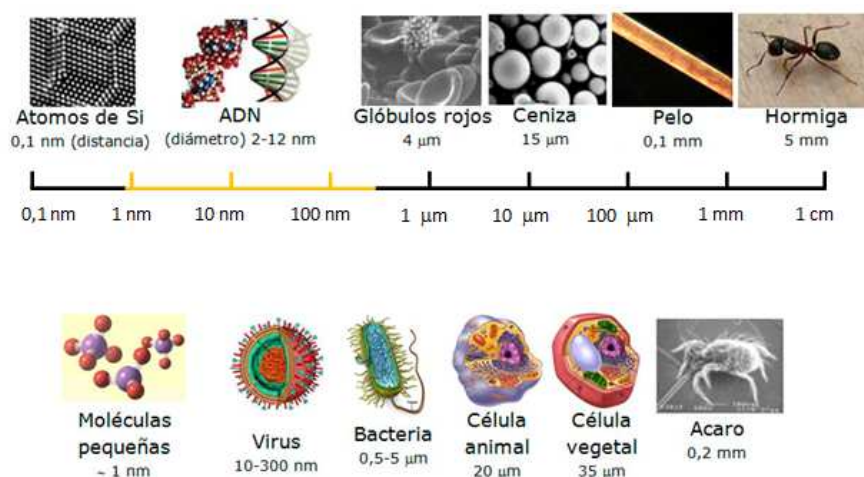


Figura 1.1.1: diferentes objetos ubicados en función de su tamaño característico. Imagen de: <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v11n3/castro.html>

Las nanoestructuras (NEs) o nanomateriales (NMs) pueden clasificarse en función del número de dimensiones que presentan en la escala nanométrica. Dentro de los objetos que exhiben sus tres dimensiones en dicha escala se encuentran las nanopartículas (NPs) metálicas. Estas NEs han ganado un enorme interés en el área debido a sus propiedades fisicoquímicas emergentes y a sus potenciales aplicaciones [1-6]. En particular, las NPs de metales nobles (Au, Ag) han sido ampliamente estudiadas

debido a sus promisorias aplicaciones en catálisis [7-11], reconocimiento de biomoléculas [12], propiedades ópticas dependientes del tamaño y la forma [13,14], estudios de dispersión Raman exacerbada por superficie (SERS) [15-20] y aplicaciones biomédicas [21]. Las propiedades emergentes resultan ser extremadamente sensibles a la forma, el tamaño, la cristalinidad y composición química de las NPs. En este sentido, el estudio preciso de dichas propiedades demanda del desarrollo de métodos de síntesis y fabricación, capaces de producir NEs o NPs con las características morfológicas deseadas. Así, la síntesis de NPs o NEs constituye un pilar fundamental de la nanociencia y es, consecuentemente, un área de investigación muy activa [7-21].

Los métodos de síntesis para la fabricación de NPs o NEs pueden clasificarse en dos grandes grupos, en función del tipo de estrategia empleada: (a) con base fundamentalmente en la química, donde el nano-objeto se forma mediante reacciones químicas de precursores moleculares/atómicos (estrategia “bottom-up”) y (b) donde los procesos empleados puede ser tanto de base química como física, y el nano-objeto se obtiene de la disgregación de materiales extendidos (estrategia “top-down”), Figura 1.1.2.

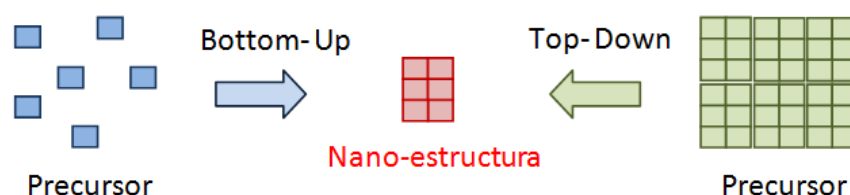


Figura 1.1.2: Esquema de los dos tipos de estrategias que pueden clasificarse los métodos de síntesis de NEs: “bottom-up” y “top-down”.

En la estrategia “top-down”, la fase extendida puede disgregarse mediante molienda mecánica o corrosión química para generar partículas de menor tamaño. En la estrategia “bottom-up”, las correspondientes NEs se obtienen mediante el “ensamblado” de sus respectivos átomos, iones o moléculas. La síntesis de polímeros representa un perfecto ejemplo de estrategia “bottom-up” donde las especies químicas de partidas, los monómeros, actúan como bloques de construcción individuales que se conectan químicamente hasta producir una estructura supramolecular: el polímero. Ambas estrategias son ampliamente utilizadas para la fabricación de NPs o NEs presentando sus respectivas ventajas y desventajas. La estrategia “top-down” tiene como principal desventaja el bajo control que se logra sobre la estructura superficial de los NMs

producidos, introduciendo imperfecciones e irregularidades que pueden modificar sensiblemente sus propiedades físicas y químicas. En cambio, la estrategia “bottom-up”, permite un control a nivel superficial, dado que los procesos de formación son gobernados por reacciones químicas que suceden a nivel molecular [1,22].

Entre las diferentes alternativas para la preparación de NPs metálicas, con base “bottom-up”, la síntesis química basada en la química coloidal constituye una opción con múltiples ventajas, tales como su relativa sencillez, altos rendimientos y bajo costo. En este enfoque sintético, las NPs metálicas son formadas a partir de iones o moléculas precursoras las cuales, a través de sucesivas reacciones, generan pequeños agregados (cluster) constituidos por los correspondientes iones, átomos o moléculas, Figura 1.1.3. Estas primeras porciones de materia constituyen los núcleos a partir de los cuales crecen las partículas que componen el correspondiente sistema coloidal. Las NPs estabilizadas pueden, a su vez, pasivarse o funcionalizarse de acuerdo a los objetivos particulares buscados.

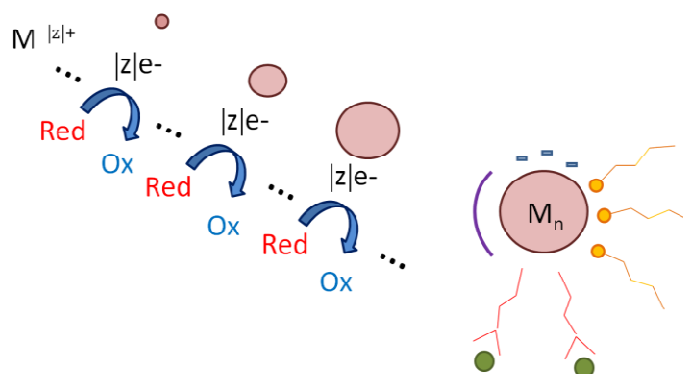


Figura 1.1.3. Esquema general de reacción para la síntesis de NPs metálicas en solución a través de sucesivas reacciones químicas.

Si bien la síntesis de NPs mediante la química coloidal resulta ser relativamente sencilla, la gran cantidad de variables sintéticas que entran en juego y que determinan el producto final hacen extremadamente complejo el estudio de dichos sistemas sintéticos. Un enfoque ampliamente empleado en nuestro grupo de investigación consiste en diseñar sistemas experimentales modelo en base a la reducción de la cantidad de variables experimentales a un valor mínimo para lograr su adecuado estudio [23,24].

1.2 Una breve reseña histórica

Algunas propiedades de las NEs han sido utilizadas a lo largo de la historia mucho antes de que el hombre pudiese identificar que estas propiedades tienen origen en objetos materiales de escala sub-micrométrica. Aunque la existencia de los NMs era ignorada en la antigüedad, su síntesis y propiedades se emplearon como conocimiento empírico en diferentes culturas y con fines variados. Desde hace más de un milenio, las antiguas civilizaciones Chinas empleaban Au coloidal como pigmentos inorgánicos para impregnar un color rojizo en sus cerámicos. En siglo IV a. C., los antiguos artesanos romanos fabricaban vidrios de colores incorporando NPs metálicas en su producción. La tonalidad del vidrio dependía de la cantidad de minerales agregados, además de la experiencia del maestro vidriero para determinar la temperatura de calentamiento y enfriamiento ideal para el tipo de vidrio fabricado [1,6,25]. Evidentemente, la fabricación de estos objetos estaba fundada únicamente en la experiencia y se ignoraba completamente la forma real que adquirirían los componentes en las mezclas empleadas. En este contexto, no se puede dejar de mencionar dos objetos, fabricados en la antigüedad, que se destacan por su alto grado de sofisticación: la copa del rey Lycurgus y la espada de Damasco. Estos llamativos objetos han encontrado una explicación a sus inusuales propiedades, sólo recientemente, con el desarrollo de la nanociencia. La copa del rey Lycurgus se caracteriza por presentar diferentes colores en función del ángulo de iluminación. La misma exhibe un color rojo cuando se la ilumina por dentro (color transmitido) y un color verde cuando se la ilumina por fuera (luz reflejada), Figura 1.2.1.



Figura 1.2.1. A la izquierda se muestra una imagen del Rey Lycurgus de Tracia y a la derecha, la Copa de color verde, cuando es iluminada por fuera y de color rojo, cuando es iluminada por dentro. Fuente: [http:// www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/ pe_mla/ t/the_lycurgus_cup.aspx](http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx).

Este efecto óptico representó un verdadero misterio para los hombres de la época convirtiéndose en un objeto mítico al cual se le atribuyeron poderes sobrenaturales. No fue hasta el siglo XX (1990) que se determinó que dichas propiedades ópticas eran consecuencia de la presencia de NPs de Au y de Ag, con diámetros aproximados de 50 nm. El Au es el principal responsable de transmisión del color rojizo mientras que la Ag del reflejo verdoso. La espada de Damasco, por su parte, era utilizada por los musulmanes durante la guerra de las Cruzadas y se caracterizaba por su fortaleza, flexibilidad y filo, incomparable con cualquier arma de la época, Figura 1.2.2.



Figura 1.2.2. Imagen de la espada de Damasco.

El secreto de la espada, al igual que la copa, fue recientemente descubierto y radica en la composición del acero. Una de las últimas investigaciones indicaría que el acero empleado contendría nanotubos de carbono, los cuales explicarían las excepcionales propiedades de la espada [25]. Tanto la Copa del rey Lycurgus como la espada de Damasco fueron fabricadas en completa ignorancia del origen de las propiedades singulares que, hoy sabemos, se asocian a materiales nanoestructurados.

Las aplicaciones de las NPs de Au (AuNPs), a lo largo de la historia, merecen un párrafo aparte en la presente reseña histórica. Éstas han sido ampliamente empleadas como sustancia efectiva para diagnosticar y curar enfermedades [1,6,25]. En siglo XVI el denominado “oro soluble ó bebible” era empleado para curar diferentes enfermedades (tuberculosis, artritis, epilepsia), como así también como prueba efectiva para diagnosticar la sífilis. Recién en el siglo XVII se registran los primeros estudios sobre síntesis de coloides de Au cuando se edita el primer libro con algunas recetas referidas a su fabricación y propiedades medicinales (F. Antonii 1618). En 1718 H. Heinrich realiza uno

de los primeros estudios sobre la influencia de diferentes aditivos en la estabilidad del denominado “oro soluble ó bebible”. En su libro, Heinrich afirma que la estabilidad de estas soluciones aumenta cuando dicha solución se hierve con almidón. Hoy día se acepta que la adición de polímeros mejora notablemente la estabilidad coloidal de las partículas impidiendo su agregación. Las propiedades características de los coloides de Au eran muy reconocidas a pesar de que hasta entonces la forma precisa en la cual se encontraba el Au en dichas soluciones no estaba exactamente determinada. Recién en 1818 J. B. Richter informa en su libro que posiblemente el “oro bebible ó soluble” estaba constituido de partículas de Au con tal grado de división que resultaba imperceptible al ojo humano. Sin embargo, la primera síntesis coloidal de nanopartículas de Au con rigurosidad científica data de 1857 y corresponde al trabajo experimental desarrollado por el destacado químico inglés Michael Faraday (1791-1867) [26]. Esta síntesis se llevó a cabo en un sistema bifásico constituido de agua y disulfuro de carbono (CS_2), empleando $HAuCl_4$ como precursor metálico y fosfina como reductor. La solución resultante presentó coloración rojiza que fue atribuida por Michael Faraday a la presencia de diminutas partículas dispersas de Au metálico. La Figura 1.2.3 muestra una imagen de Michael Faraday y de la solución de AuNPs producidas por el mismo.

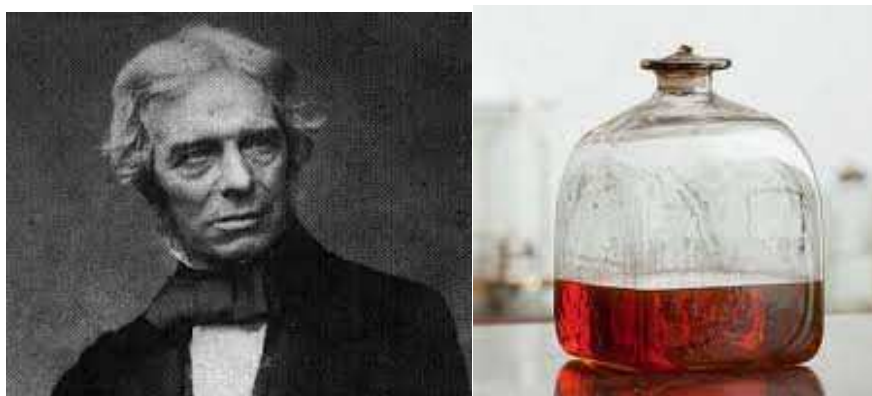


Figura1.2.3: Imagen de M. Faraday y de los coloides Au.

El color rojo-rubí que caracteriza a dichas soluciones no encontró explicación sino hasta 1908 cuando Gustav Mie propone una solución analítica al problema [27]. Mie realizó un estudio teórico sobre las propiedades ópticas de las NPs metálicas, encontrando una solución analítica mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell. La teoría de Mie supone que las partículas y su medio circundante son homogéneos y pueden ser descritos por la función dieléctrica del material extendido. La teoría de Mie predice

exitosamente el comportamiento óptico de las partículas metálicas para ciertas geometrías particulares (esfera, prolato, oblato).

En las décadas posteriores los avances en el área fueron modestos, principalmente debido a las limitaciones técnicas y teóricas que encontraba el estudio de sistemas en la escala nanométrica. Sin embargo, algunos hitos son importantes de destacar ya que sentaron la base para el desarrollo de la nanociencia. La formulación de la mecánica cuántica permitió explicar y comprender el comportamiento de la materia a una escala sub-microscópica. Asimismo, la invención de la computadora posibilitó una mayor capacidad de cálculo e impulsó el desarrollo de dispositivos electrónicos de menor tamaño. La miniaturización de la materia trajo aparejados nuevos desafíos tecnológicos y limitaciones técnicas en el afán de alcanzar límites cada vez menores. No fue hasta la década de los 80' que, con el desarrollo del microscopio de barrido electrónico (STM), la investigación en el área floreció nuevamente. La posibilidad de caracterizar, medir y manipular la materia en la escala nanométrica posibilitó la realización de estudios de mayor precisión, dotando de una gran dinámica a la investigación en nanociencia.

1.3 Contexto general del problema

La producción de NPs de metales nobles (Au y Ag) es uno de los sistemas más estudiados dentro del área de la síntesis. Sus propiedades plasmónicas y su carácter noble los transforman en sistemas convenientes para el estudio de sus propiedades fisicoquímicas. Otros materiales, sin embargo, ofrecen propiedades fisicoquímicas diferentes con variadas aplicaciones; tales es el caso de las NPs magnéticas de las cuales estaremos interesados en estudiar. Las NPs magnéticas constituyen un producto de síntesis muy valorado en función de sus potenciales aplicaciones biomédicas [28-31] y catalíticas [32-34]. Para su fabricación, son frecuentemente empleados el Fe, Co y Ni debido a su comportamiento ferromagnético característico. Sin embargo, la estabilidad química de estas partículas resulta comprometida cuando están dispersas en solventes próticos como el agua o los alcoholes. El carácter activo de éstos metales los hace susceptibles a la oxidación en presencia de oxígeno (O_2), ion hidronio (H_3O^+) o agentes oxidantes suaves o moderados, característica que facilita la corrosión de las correspondientes NPs. La formación de una capa de óxido [35-37] o la adsorción de polímeros [38-43] sobre la superficie constituyen alternativas efectivas para ralentizar el proceso de corrosión por oxidación. Asimismo, la fabricación de NPs magnéticas en

medios de dispersión menos agresivos como los solventes orgánicos no-próticos (hexano, CHCl_3 , tolueno) constituye otra alternativa empleada [5, 44, 45]. En este contexto, proponemos un esquema de síntesis general del cual investigaremos los rasgos generales de cada una de las etapas establecidas, focalizándonos principalmente en las dos primeras etapas. La estrategia general de síntesis propuesta involucra la fabricación de NEs híbridas, en configuración núcleo-coraza, constituidas de un núcleo magnético protegido con una coraza de un metal noble (Au, Ag) más resistente. Dicha ruta de síntesis consta de las siguientes etapas: a) obtención del precursor metálico y del agente reductor en fase orgánica; b) reducción del precursor metálico, formación de las NPs; c) formación de una coraza con un metal noble y recuperación de estas NEs a solución acuosa, Figura 1.3.1.

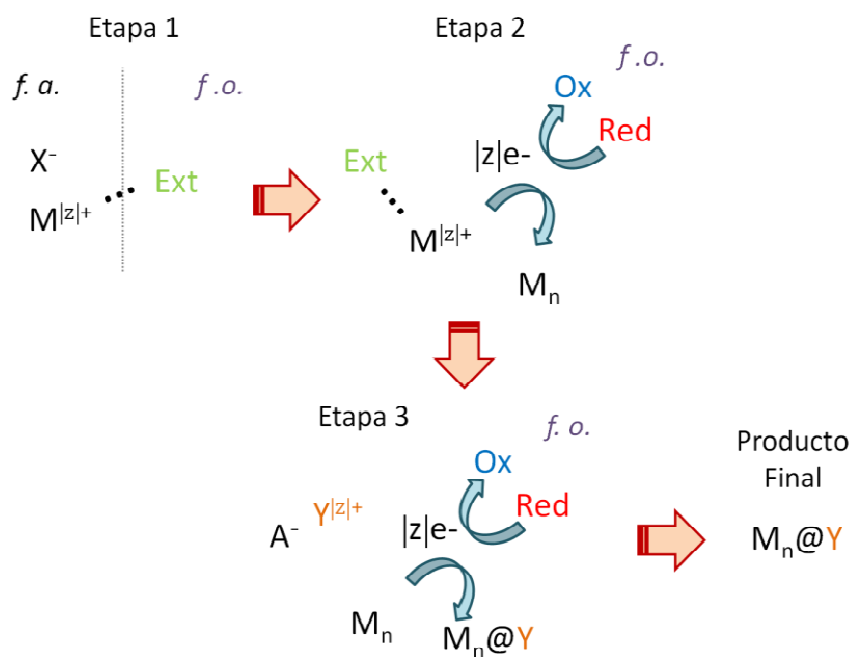


Figura 1.3.1. Esquema general de síntesis.

A los efectos de estudiar las ventajas y resolver las dificultades en las diferentes etapas de síntesis se investigará la síntesis de AuNPs y AgNPs como sistemas experimentales modelo (SEMs): formación de nanopartículas de Au y de Ag (SEM-Au y SEM-Ag, respectivamente). Estos SEMs permiten analizar las condiciones experimentales más adecuadas para, posteriormente, aplicar este conocimiento en la síntesis de nanopartículas de metales activos como Fe y Co. Las propiedades plasmónicas y la

mayor estabilidad química que exhiben las AuNPs y AgNPs brindan la posibilidad de monitorear y evaluar las diferentes etapas del proceso sintético de manera más sencilla y dinámica.

Dentro de la estrategia general de síntesis, Figura 1.3.1, se incluye la obtención de los precursores y del agente reductor en fase orgánica. Si bien las sales inorgánicas de los respectivos iones metálicos son ampliamente utilizadas como especies químicas de partida para la síntesis de NPs metálicas en solución acuosa, tienen una baja o nula solubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos. En este contexto, la transferencia directa de las respectivas especies, de fase acuosa a fase orgánica, facilitada por un agente de transferencia de fase (ATF), constituye una alternativa efectiva para resolver este inconveniente. Existe una gran variedad de especies habitualmente empleadas como ATF, entre ellas, las sales de amonio cuaternarias, de fosfonio, de arsonio, éteres corona, criptandos y polietilenglicol [46]. Las sales de amonio resultan ser los agentes de transferencia más versátiles dentro de este conjunto con una eficiencia superior sólo comparable con los criptandos. Adicionalmente, las sales de amonio cuaternarias presentan una alta estabilidad, un costo relativamente bajo y son no tóxicos [46]. En base a estas características se emplearon las sales de tetra-alquilamonio como ATF en la síntesis de NPs metálicas en medio orgánico. Es importante destacar que la elección del solvente debe ser funcional a la estrategia de síntesis empleada, inmisible con agua, y no debe comprometer la integridad química de las partículas generada, es decir, no puede ser prótico.

1.4 Objetivo y organización de la Tesis:

1.4.1 Objetivo General

Desarrollar e implementar rutas de síntesis reproducibles capaces de generar NEs metálicas con especial interés en materiales magnéticos.

1.4.2 objetivos específicos

- Estudiar sistemas experimentales modelo que ayuden a comprender los procesos involucrados en las etapas de formación, crecimiento y estabilidad de las NPs sintetizadas

- Aplicar los conocimientos adquiridos en los sistemas modelos para adaptar el método sintético a una variedad más amplia de metales.

1.4.3 Organización de la Tesis

La Tesis Doctoral consta de 7 capítulos que comprenden introducción, resultados, discusiones y conclusiones. El capítulo 2 presenta los detalles experimentales y las metodologías empleadas en el trabajo desarrollado. Además, se incluye una sección de fundamentos donde se discuten algunos conceptos teóricos que ayudarán a la comprensión de los aspectos discutidos y analizados en los restantes capítulos. Los capítulos 3, 4 y 5 constituyen el bloque fundamental de la Tesis, donde se analizan los resultados del estudio de los SEMs. El capítulo 3 presenta un estudio detallado sobre la síntesis y caracterización de los precursores en fase orgánica. La efectividad de estas especies para la formación de AuNPs y AgNPs en medio orgánico, se discute completamente en el capítulo 4. Además, en dicho capítulo, se discuten las evidencias sobre la existencia de un proceso de evolución morfológica caracterizado por el crecimiento y el cambio de forma de las respectivas NPs. En el capítulo 5 se profundiza el estudio de la evolución morfológica, destacándose aspectos generales del mecanismo que subyace a dicho fenómeno. El capítulo 6 presenta una adaptación de la estrategia de síntesis para la producción de nanopartículas de Fe, Co, Pd y Si. En dicha adaptación, se aplica todo el conocimiento adquirido en los SEM, al caso de estos metales. Por último, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales del presente trabajo experimental.

1.5 Referencias:

- [1] Cao, G.; "Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications", Imperial College Press, London, **2004**.
- [2] Hornyak, G. L.; Dutta, J.; Tibbals, H. F.; Rao, A. K.; "Introduction to Nanoscience", CRC Press, New York, USA, **2008**.
- [3] Rao, C. N.; Thomas, P.J.; Kulkarni, G.U.; "Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications", Springer, Berlin, **2007**.
- [5] Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341, 333-352.
- [6] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346.
- [7] Pandey, P. C.; Singh, R.; Pandey, A. K. *Electrochim. Acta.* **2014**, 138, 163–173.

- [8] Tian, B.; Zhang, J.; Tong, T.; Chen, F. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, 79, 394-401.
- [9] Yen, C-W.; El-Sayed. M. A. *J. Phys. Chem. C* . **2009**, 113, 19585–19590.
- [10] Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Fretzen, R.; Joulou, T.; Korall, B. *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 323-333.
- [11] Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joulou, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (10), 1312-1314.
- [12] Park, S-J.; Duncan, T. V.; Sanchez-Gaytan, B. L.; Park, S-J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11205-11210.
- [13] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem B* **2003**, 107, 668-677.
- [14] Coronado, E. A.; Encina, E. R.; Stefani, F. D. *Nanoscale*. **2011**, 3, 4042-4059.
- [15] Xu, S.; Zhao, B.; Xu, W.; Fan, Y. *Colloids and Surfaces A* **2005**, 257-258, 313–317
- [16] Sánchez-Iglesias, A.; Aldeanueva-Potel, P.; Nia, W.; Pérez-Justea, J.; Pastoriza-Santosa, I.; Alvarez-Puebla, R. A.; Mbenkumb, B. N.; Liz-Marzána, L. M. *Nano Today*. **2010**, 5, 21-27.
- [17] Yang, Y.; Matsubara, S.; Xiong, L.; Hayakawa, T.; Nogami, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9095-9104.
- [18] Pande, S.; Ghosh, S. K.; Praharaj, S.; Panigrahi, S.; Basu, S.; Jana, S.; Pal, A.; Tsukuda, T.; Pal, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10806-10813.
- [19] Bao, F.; Yao, J-L.; Gu, R-A. *Langmuir*. **2009**, 25 (18), 10782-10787.
- [20] Bao, F.; Li, J-F.; Ren, B.; Yao, J-L.; Gu, R-A.; Tian, Z-Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 345-350.
- [21] Rana, S.; Bajaj, A.; Mout, R.; Rotello, V. M. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2012**, 64, 200-216.
- [22] Pérez, M. A.; “Recent advances in Nanoscience”, Mariscal, M. M.; Dassie, S. A., Eds. Research Signpost, Kerala, India, **2007**.
- [23] Pérez, M. A.; Moiraghi, R.; Coronado, E. A.; Macagno, V. A. *Crys. Growth Des.* **2008**, 8, 1377.
- [24] Moiraghi, R.; “Estudios Experimentales de la Formación, el Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles. Tesis de Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, **2013**.
- [25] Silvestri, S. O.; Munuce, A. C.; Alassia, M. E.; Seferian, A.; Reviglio, A.; Soria, L. R.; “Nanotecnología hoy: el desafío de conocer y enseñar”, Primera Edición. Ministerio de Educación de la Nación, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, **2014**.

- [26] Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, 145-181.
- [27] Mie, G.; Beirträge, G. *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- [28] Huang, X.; Bronstein, L. M.; Retrum, J.; Dufort, C.; Tsvetkova, I.; Aniagyei, S.; Stein, B.; Stucky, G.; McKenna, B.; Remmes, N.; Baxter, D.; Kao, C. C.; Dragnea, B. *Nano Lett.* 2007, 7 (8), 2407–2416.
- [29] Qiang, Y.; Antony, J.; Sharma, A.; Nutting, J.; Sikes, D.; Meyer, D. *J. Nanopart. Res.* 2006, 8, (3-4), 489-496.
- [30] Cheng, Q.; Peng, T. Z.; Lui, A. L. *Chinese Chem. Lett.* **2005**, 12 (8), 1059-1062.
- [31] Johnson, A. K.; Zawadzka, A. M.; Deobald, L. A.; Crawford, R. L.; Paszczyński, A. J. *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10, 1009-1025.
- [32] Sengupta, J.; Jacob, C. *J. Nanopart. Res.* **2010**, 12, (2), 457-465.
- [33] Yan, J-M.; Zhang, X-B.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (15),
- [34] Zhang, X-B.; Yan, J-M.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2778-2779.
- [35] Li, X. Z.; Wie, X. H.; Skomski, R.; Sellmyer, D. J. *J. Nanopart. Res.* **2010**, 12, 789-794.
- [36] Shafranovsky, E. A.; Petrov, Y. I. *J. Nanopart. Res.* **2004**, 6, 71-90.
- [37] Shafranovsky, E. A.; Petrov, Y. I. *J. Nanopart. Res.* **2004**, 6, 71-90.
- [38] Bala, T.; Arumugam, S. K.; Pasricha, R.; Prasad, B. L. V.; Sastry, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1057-1061.
- [39] Leng, Y.; Li, Y.; Li, X.; Takahashi, S. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111 (18), 6630–6633.
- [40] Hou, Y.; Kondoh, H.; Ohta, T.; Gao, S. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 241, 218-222.
- [41] Tzhayik, O.; Sawant, P.; Efrima, S.; Kovalev, E.; Klug, J. T. *Langmuir.* **2002**, 18 (8), 3364-3369.
- [42] Chen, Y.; Liew, K. Y.; Li, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 4039-4044.
- [43] El Khoury, J. M.; Caruntu, D.; O' Connor, C. J.; Jeong, K-U.; Cheng, S. Z. D.; Hu, J. *J. Nanopart. Res.* **2007**, 9, 959-964.
- [44] Mourdikoudis, S.; Simeonidis, K.; Tsiaoussis, I.; Dendrinou-Samara, C.; Angelakeris, M.; Kalogirou, O. *J. Nanopart. Res.* **2009**, 11, 1477-1484.
- [45] Li, Shijun H. L.; Liao, S. *Solid State Commun.* **2008**, 145, 118-121.
- [46] Jones, R. A.; "Quaternary Ammonium Salts - Their Use in Phase-Transfer Catalysis (Best Synthetic Methods)". Academic Press, Kent, **2001**.

Capítulo 2

Fundamentos, Materiales y
métodos.

El presente capítulo está dedicado a la discusión de los detalles-experimentales de las técnicas empleadas durante el presente trabajo. Se incluye, además, una sección de fundamentos donde se discuten brevemente algunos conceptos teóricos de relevancia que serán útiles para la discusión e interpretación de los resultados experimentales de los próximos capítulos.

2.1 Fundamentos

2.1.1 Energía superficial

En un objeto macroscópico, la mayoría de los átomos, se encuentran ubicados en el seno del material quedando sólo una mínima fracción en la superficie. Esta situación, sin embargo, cambia drásticamente cuando el material es dividido, sucesivamente, en partes cada vez más pequeñas, Figura 2.1.1.1.

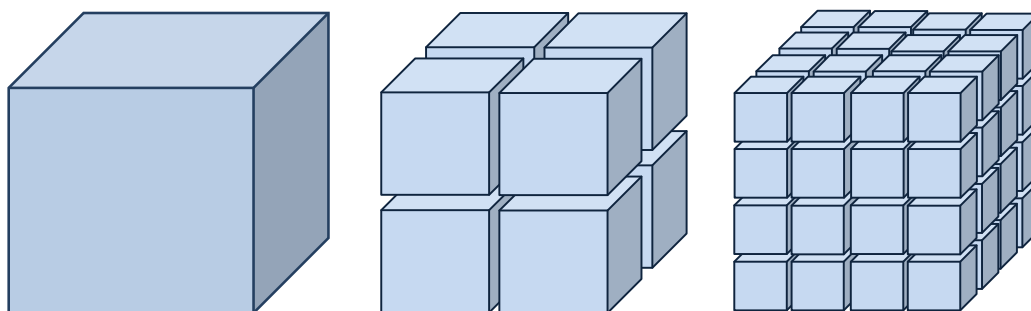


Figura 2.1.1.1. Un cubo con un lado de longitud a_0 es subdividido en 8 y en 64 cubos menores, los cuales, si bien conservan el volumen total, aumentan la superficie total expuesta al doble y al cuádruple, respectivamente.

En el caso particular del cubo, la relación superficie-volumen (r) depende de la siguiente forma exponencial con el número de sub-divisiones (n); $r = 3(2^{n+1})/a_0$. El aumento en la cantidad de átomos superficiales, que se da con un aumento del área total a medida que disminuye el tamaño del particulado, produce el consecuente aumento en la energía superficial total. Dicha energía aumenta en varios órdenes de magnitud cuando el tamaño del objeto pasa de la escala del centímetro a la del nanómetro [1-3]. En este contexto, los sistemas coloidales, constituidos de partículas diminutas con una enorme relación superficie-volumen, exhiben una energía superficial extremadamente alta. Esta característica los hace sistemas termodinámicamente inestables. Así, la tendencia natural de estos sistemas dispersos es la de reducir el área superficial. Estudiar las condiciones

para minimizar esta tendencia constituye uno de los principales desafíos de la síntesis y fabricación de NEs o NMs. Existen una variedad de mecanismos, a través de los cuales, las partículas constituyentes de un sistema coloidal pueden reducir su energía superficial total. Muchos de estos mecanismos resultan tener un impacto más significativo en sistemas sub-micrométricos que en los respectivos sistemas macroscópicos, debido a la enorme relación superficie-volumen que presentan los primeros. Estos mecanismos pueden clasificarse según si se trata de un mecanismo que actúa a nivel de partícula individual o si el mecanismo concerniente actúa a nivel de sistema total. Dentro de los mecanismos que se presentan a nivel de partícula individual se encuentra la relajación superficial, la reestructuración superficial, adsorción superficial (química ó física) y segregación de composición [1-3]. Del mismo modo, la minimización del área total a través de la optimización de la forma es otra manera efectiva de reducir la energía superficial. Por otro lado, dentro de los mecanismos para la reducción de la energía superficial como sistema coloidal se encuentra: la combinación de NEs individuales y la aglomeración de las mismas. El sinterizado y el madurado de Ostwald son dos mecanismos específicos comprendidos dentro de la combinación de NEs individuales. El sinterizado es un proceso que requiere temperaturas elevadas (del orden del 70% del punto de fusión del material en cuestión), y por lo tanto, es en general despreciable a temperatura ambiente [1,4]. En cambio el madurado de Ostwald ocurre en un amplio rango de temperaturas, debido a lo cual será de interés y abordaremos su discusión con mayor detalle en la siguiente sección.

La presencia o no de estos mecanismos dependen fuertemente de la naturaleza química de las partículas, del estado de agregación y de las condiciones particulares del sistema en cuestión.

2.1.2. Nucleación, crecimiento y madurado de Ostwald

Los principales procesos que tienen lugar y que resultan determinantes de la morfología, en una síntesis química de NPs metálicas en solución, son la nucleación, el crecimiento y el madurado de Ostwald. En general, estos procesos se presentan en forma simultánea, resultando difícil la evaluación de sus respectivas contribuciones a las características morfológicas resultantes de las partículas constituyentes del sistema coloidal. La nucleación corresponde a la formación de las fracciones primarias de una nueva fase (núcleos) a partir de precursores libres. Este proceso comprende la formación

de superficie y, consecuentemente, es un proceso endergónico ($\Delta G > 0$), es decir, no espontáneo. Por otro lado, el crecimiento es el proceso caracterizado por el aumento de tamaño de los núcleos de la nueva fase una vez que éstos han alcanzado un tamaño crítico y corresponde a un proceso exergónico ($\Delta G < 0$). A diferencia de la nucleación, el crecimiento es espontáneo ya que está termodinámicamente favorecido [1-5]. La separación de los procesos de nucleación y crecimiento constituye una de las estrategias más importantes para lograr control morfológico. Asimismo, una alternativa efectiva para obtener NPs altamente monodispersas en solución, es lograr que tenga lugar un evento de nucleación rápida, seguido de crecimiento controlado de los núcleos ya existentes. Una nucleación rápida puede lograrse mediante la descomposición de los precursores metálicos o la adición rápida de un reductor fuerte.

De manera simultánea con estos procesos tiene lugar el madurado de Ostwald (MO), que resulta de la tendencia espontánea a minimizar la energía libre superficial del sistema coloidal [6,7]. El efecto neto de este proceso sobre el coloide es el crecimiento de partículas grandes a expensas de las especies solubles generadas por la disolución de las partículas más pequeñas. La fuerza impulsora resulta exclusivamente de la diferencia de energía libre de Gibbs superficial (ΔG_{sup}) entre partículas de diferente tamaño. Asimismo, el MO requiere de la existencia de un mecanismo que permita el intercambio de monómeros (materia) entre las partículas del sistema coloidal. La naturaleza química de las especies involucradas, la fase dispersa y el medio dispersante determinan en conjunto el tipo de mecanismo posible [8]. En el caso de coloides de compuestos inorgánicos (sales y óxidos) en medio acuoso, el MO tiene lugar vía el mecanismo de adsorción/desorción de los correspondientes iones constituyentes, mientras que para NPs de semiconductores en solventes poco polares, el intercambio ocurre vía adsorción/desorción del monómero o de especies sin carga eléctrica. En el caso de sistemas coloidales acuosos de NPs metálicas, sin embargo, el MO ocurre por un mecanismo electroquímico que difiere marcadamente de los mencionados anteriormente; redenominándose Madurado de Ostwald Electroquímico (MOE). Éste es impulsado por las diferencias en el potencial de reducción que poseen las partículas de distinto tamaño. Esta dependencia con el tamaño, caracterizada por el radio, es descrita por la ecuación de Plieth [9]

$$E(r) = E^{\infty} - \frac{2\gamma V_m}{nFr} \quad (2.1.2.1)$$

donde E^∞ es el potencial de reducción del metal como sólido extendido; γ es la tensión superficial; V_m el volumen molar; n es el número de electrones transferidos; F la constante de Faraday y r el radio de la partícula. De acuerdo a la ecuación (2.1.2.1), la diferencia de tamaño entre partículas genera una diferencia de potencial entre ellas, condición que resulta necesaria, pero no suficiente dado que en ausencia de especies intermediarias que transporten la carga electrónica entre partículas, el MOE está desactivado [10]. Por último, cabe señalar que los procesos de coagulación y sinterizado pueden tener influencia morfológica despreciable en NPs metálicas para valores intermedios de fuerza iónica y valores próximos a la temperatura ambiente.

2.1.3. Mecanismo de estabilización: estérico y electrostático

Las fuerzas de atracción de Van der Waals y el movimiento browniano juegan un importante rol en los sistemas coloidales. Si bien las fuerzas de Van der Waals son relativamente débiles y actúan a distancias muy cortas, el movimiento browniano asegura que las partículas estén colisionando constantemente, haciendo importante este tipo de interacción. En ausencia de fuerzas repulsivas, las interacciones atractivas entre partículas generan una fuerte tendencia a la aglomeración y, eventualmente, su precipitación. Dos métodos de estabilización son ampliamente utilizados para prevenir la aglomeración de las partículas: electrostático y estérico [1,2,11]. La estabilización electrostática es consecuencia de la repulsión entre cargas superficiales de igual signo generadas sobre las superficies de las respectivas partículas, Figura 2.1.3.1b. Estas cargas superficiales pueden generarse por adsorción de iones, disociación de especies, o por el aumento o disminución de electrones en la superficie. Este tipo de estabilización es muy dependiente de la fuerza iónica y es característica de los sistemas coloidales dispersos en solventes polares o en soluciones electrolíticas. Por su parte, la estabilización estérica se basa en evitar la interacción directa entre partículas mediante el empleo de moléculas/polímeros para ocluir el espacio interpartículas, Figura 2.1.3.1a. Este efecto encuentra explicación en la disminución de entropía ocasionada por el solapamiento de cadenas poliméricas que se encuentran adsorbidas o enlazadas en las superficies de las partículas [1]. Este tipo de estabilización se presenta como la opción más frecuentemente empleada para sistemas coloidales dispersos en solventes orgánicos poco polares.

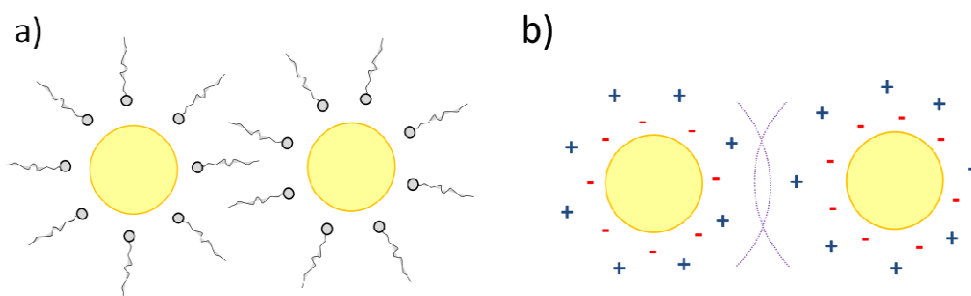


Figura 2.1.3.1 Esquema de los tipos de estabilización posibles a) estérico y b) electrostático.

En ciertos casos es posible una combinación de ambos tipo de estabilización denominándose esta estabilización electro-estérica.

2.1.4. Interacción entre la radiación electromagnética y las nanopartículas metálicas

Las NPs de metales nobles (Au, Ag) se caracterizan por presentar una banda de absorción intensa en la región visible del espectro electromagnético (~400-800nm). El origen físico de esta absorción proviene de la oscilación coherente de los electrones de conducción, inducida por el campo electromagnético interactuante. Este fenómeno es ampliamente conocido como resonancia del plasmon superficial localizado (RPSL) o simplemente resonancia del plasmon superficial (RPS) [11]. La Figura 2.1.4.1 muestra un esquema de la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en respuesta al campo eléctrico incidente (**E**), para una esfera metálica.

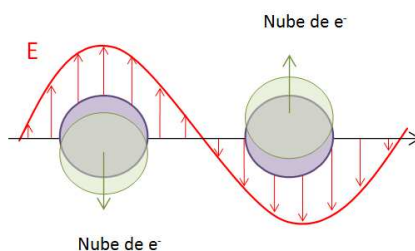


Figura 2.1.4.1 Representación esquemática de la oscilación del plasmon para una esfera metálica.

La máxima interacción con la luz se produce cuando la frecuencia del campo electromagnético entra en resonancia con la frecuencia natural de los electrones de

conducción (plasmon), situación que produce la aparición de un máximo en el espectro de extinción. El mismo se compone de dos términos principales: la absorción y la dispersión. Para NPs ó moléculas pequeñas, la extinción esta principalmente gobernada por la absorción, mientras que para macromoléculas la dispersión es el término de mayor peso. El espectro de extinción de una solución de NPs metálicas puede obtenerse mediante espectroscopia UV-visible. En este contexto, la extinción (Ext.) se relaciona con la atenuación en la intensidad de la radiación incidente (I_0) a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Ext.} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_d} \right) = \frac{bNC_{\text{ext}}}{2,303} \quad (2.1.4.1)$$

donde I_d es la intensidad de radiación resultante del paso de la misma por la solución a través de una distancia b con una concentración de N de NPs y C_{ext} es la sección eficaz de extinción de una sola NP [12]. La sección eficaz de extinción (C_{ext}) depende de la constante dieléctrica del material (ϵ), de la morfología de la NP y de la constante dieléctrica del medio (ϵ_M). Asimismo, el espectro de extinción de las NPs metálicas, depende sensiblemente del tamaño, la forma, del acoplamiento interpartícula, de la naturaleza química del material y medio ambiente circundante en el cual se encuentran dispersas [13-14]. La teoría de Mie da una solución analítica a la interacción entre la radiación electromagnética y las partículas metálicas submicrométricas [15]. Esta solución es sólo aplicable a ciertas formas específicas (esferoide, prolato, oblatos) limitando su empleo para predecir el comportamiento óptico para otras morfologías. En las últimas décadas, sin embargo, el desarrollo de diferentes métodos numéricos ha posibilitado el estudio teórico de las respuestas ópticas asociadas a partículas, no esféricas, de variada morfología [13-14]. La Figura 2.1.4.2 muestra los espectros de extinción teóricos para una esfera de Ag y Au en agua, calculado mediante la teoría de Mie para diferentes valores de diámetro, indicados sobre los respectivos espectros.

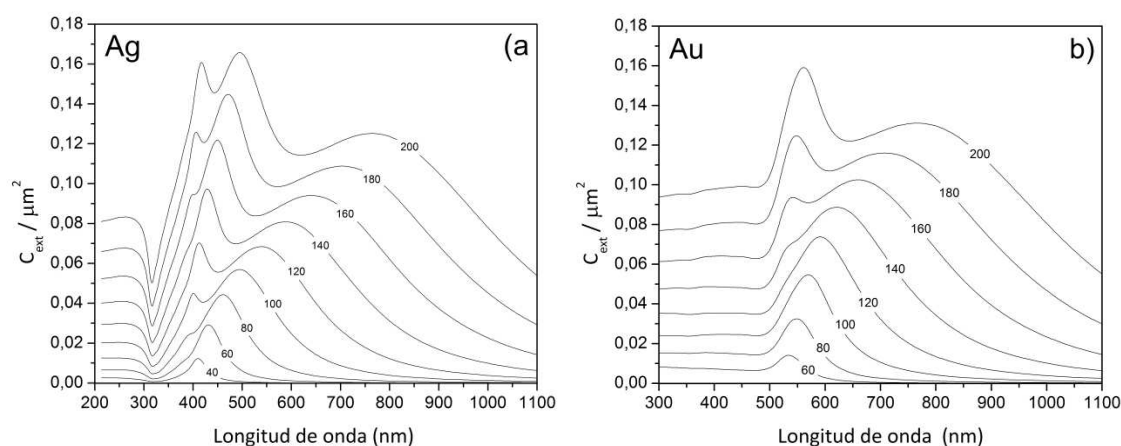


Figura 2.1.4.2. Espectros de extinción teóricos para una esfera de (a) Ag y (b) Au, en agua. Espectros teóricos generados en base a un código FORTRAN desarrollado por el Dr. E. A. Coronado. UNC-CONICET.

La mayoría de los métodos de síntesis empleados para la producción de NPs metálicas en solución se caracterizan por generar, inicialmente, partículas chicas de diámetros típicos menores a 40nm. En este sentido, la existencia de una banda de absorción centrada en 410 nm, en el caso de Ag, y en 528 nm, en el caso de Au, constituyen indicadores cualitativos de la existencia de las respectivas partículas en el medio de reacción, Figura 2.1.4.2. La formación de partículas en otros medios de dispersión diferentes del acuoso, presentan un desplazamiento de la posición del máximo de extinción dependiendo las propiedades ópticas del solvente en cuestión [16]. Un aumento en el diámetro de la esfera da lugar al incremento de la intensidad de extinción y a la resolución de las distintas contribuciones al RPS (dipolar, cuadrupolar, octupolar, etc.) en máximos de extinción claramente definidos, Figura 2.1.4.2. Esta resolución permite develar el corrimiento a longitudes de onda mayores del máximo que corresponde mayoritariamente a la RPS dipolar. Si bien dicho comportamiento se observa en ambos casos, Au y Ag, se destaca una mayor sensibilidad de la posición del máximo de extinción dipolar con el incremento del tamaño en el caso de Ag, Figura 2.1.4.3. Asimismo, la aparición de resonancias de orden superior se presentan a tamaños menores en el caso de la Ag que en el Au. Es importante destacar, que la longitud de onda correspondiente al máximo de extinción depende sensiblemente del tamaño, la forma y de la constante dieléctrica del medio [11].

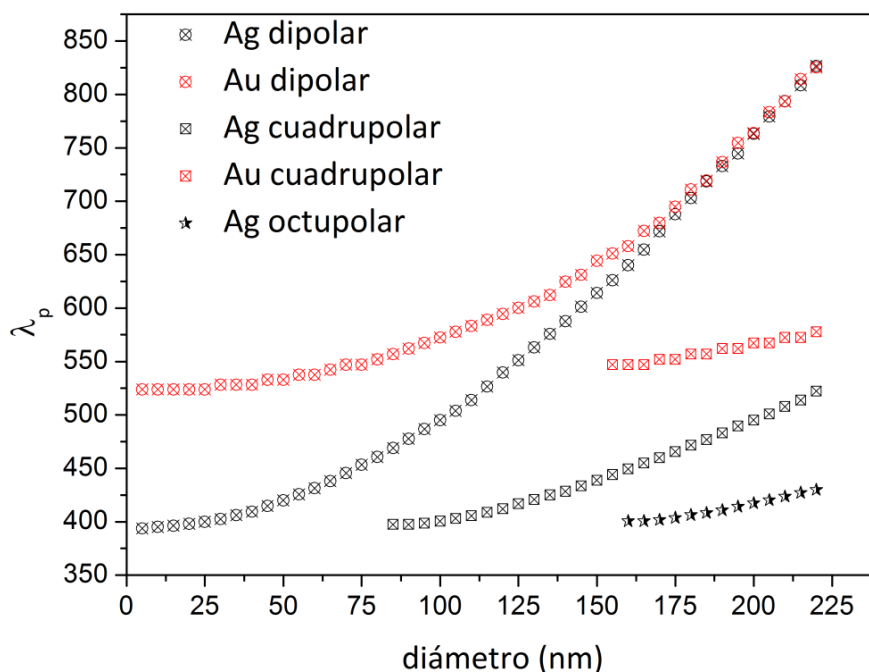


Figura 2.1.4.3. Longitud de onda del máximo de extinción para diferentes órdenes (dipolar, cuadrupolar, octupolar) en función del diámetro para esferas de Au (símbolos rojos) y Ag (símbolos negros) embebidas en agua, calculados en base a un código FORTRAN desarrollado por el Dr. E. A. Coronado; UNC-CONICET.

Se podría inferir que el crecimiento de NPs, tanto de Au como de Ag, exhibirán tendencias similares a las descritas, no obstante la interpretación de los espectros experimentales suele ser menos directa. Espectros con más de un pico de RPS puede ser indicio de la presencia de NPs esféricas grandes sin que necesariamente sea concluyente, dado que perfiles espectrales similares pueden obtenerse también para muestras con NPs anisotrópicas [13,14].

La Figura 2.1.4.4 muestra el cambio espectral calculado para el aumento de la cantidad de esferas alineadas en la dirección de propagación de la radiación electromagnética. Este modelo supone esferas con idéntico valor de diámetro (40 nm) sin interacciones entre las NPs. El pico de extinción presenta un incremento de intensidad con el aumento del número de esferas, a un valor de longitud de onda constante. Una evolución espectral de este tipo, observada en sistema experimental, se podría asociar con un aumento gradual del número de partículas existentes en la muestra.

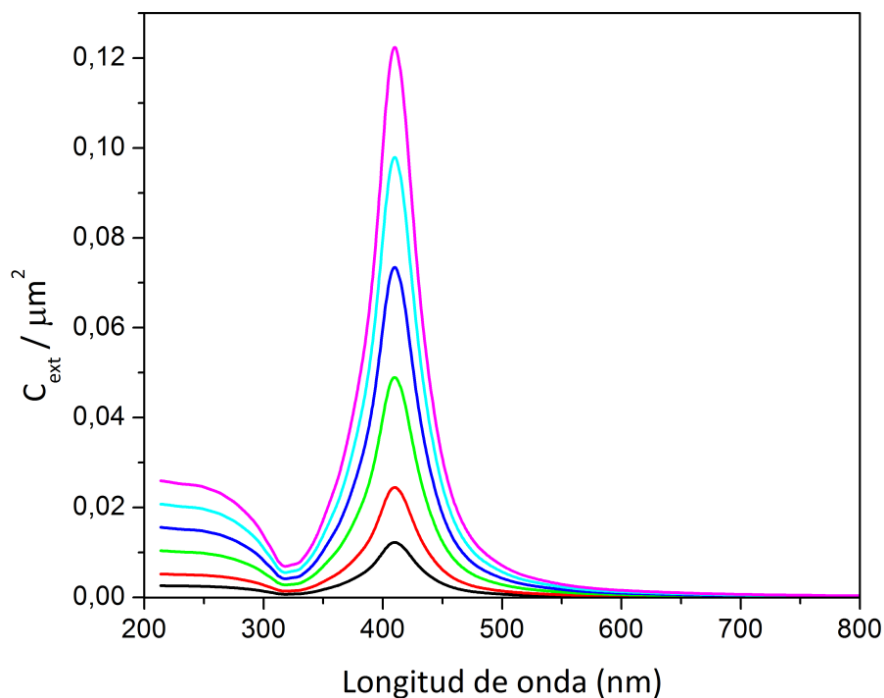


Figura 2.1.4.4. Espectros de extinción teóricos para una esfera de Ag embebida en agua incrementando la cantidad de esferas alineadas con la dirección de la propagación de la radiación electromagnética con diámetro constante y sin interacciones entre partículas. Espectros generados en base a un código FORTRAN desarrollado por el Dr. E. A. Coronado; UNC-CONICET.

Estas tendencias espectrales constituyen una guía cualitativa para interpretar el comportamiento espectral de los sistemas experimentales. La gran diversidad en cuanto a tamaño y forma de las NPs, que generalmente caracteriza a los sistemas coloidales, se traduce en comportamientos ópticos de mayor complejidad.

2.1.5. Microscopia de transmisión electrónica

Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra se produce una interacción que genera la dispersión, transmisión y reflexión de los electrones en distintas direcciones, Figura 2.1.5.1. Diferente tipo de información puede ser obtenida en función del ángulo de detección empleado. Específicamente, la microscopia de transmisión electrónica (TEM en inglés) se basa en la información suministrada en la detección de la fracción de electrones transmitidos [17]. La imagen TEM se obtiene en base al contraste resultante en la diferencia de intensidad detectada sobre los electrones transmitidos entre

la muestra y zonas aledañas. La intensidad resultante depende, principalmente, del número atómico (Z) y del espesor de la muestra que interacciona con los electrones incidente, de manera que zonas con dichos parámetros altos se verán más oscuras en la respectiva imagen de contraste.

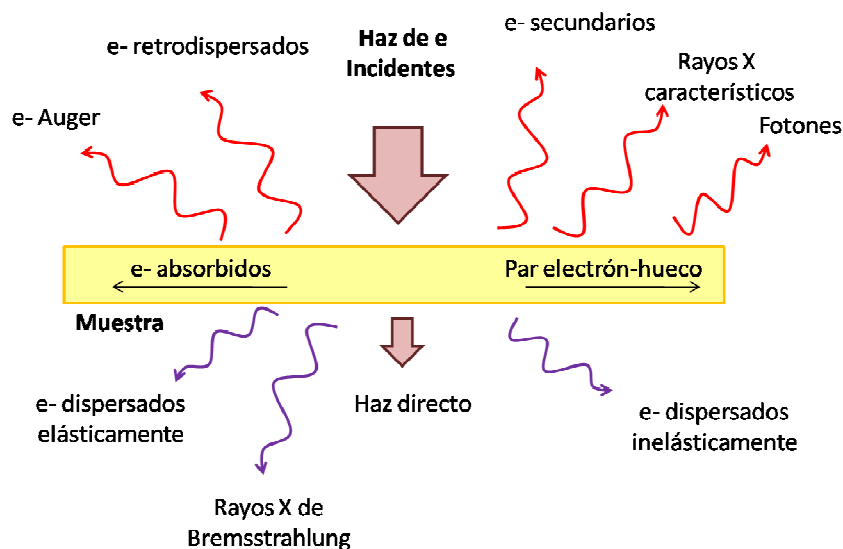


Figura 2.1.5.1. Esquema que muestra las diferentes señales obtenidas como producto de la interacción entre la muestra y un haz de electrones incidente.

La microscopía de transmisión electrónica constituye una herramienta esencial en la determinación de la existencia de NPs metálicas en la muestra de análisis, dada la enorme diferencia de número atómico que existe entre el soporte y las partículas metálicas analizadas.

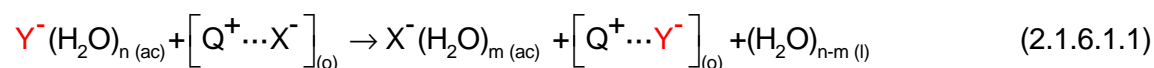
2.1.6. Mecanismo general de transferencia de fase: Algunos conceptos

Los aniones inorgánicos (Y^-), constituyentes de un sólido ó disueltos en una solución acuosa, pueden transferirse a fase orgánica empleando una sal de tetra-alkilamonio como agente de transferencia de fase. El catión amonio (Q^+) posee la capacidad de formar pares iónicos eléctricamente neutros con especies aniónicas en fase orgánica. La efectividad del proceso de transferencia de fase depende principalmente de la estabilidad relativa de los iones en cada fase; que resulta de la contribución de diferentes factores entre los cuales se encuentra la solubilidad, la solvatación (hidratación) y la

energía reticular. La influencia de estos factores sobre la estabilidad depende a su vez de la naturaleza química del catión y de los aniones en cuestión [18].

2.1.6.1. Extracción líquido-líquido

Las soluciones orgánicas de sales de tetra-alquilamonio son frecuentemente empleadas para facilitar la transferencia de aniones inorgánicos (Y^-), de fase acuosa a fase orgánica. El proceso de transferencia involucra una reacción de intercambio aniónico, vía una interfaz líquido-líquido, entre el contra anión de la sal de amonio cuaternaria (X^-), en fase orgánica, y el anión inorgánico a transferir, desde la fase acuosa (Y^-), como se describe en la siguiente reacción:

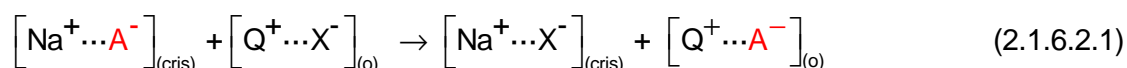


aquí los subíndices (ac) y (o) indican fase acuosa y fase orgánica, respectivamente. Las especies iónicas en fase orgánica son representadas como pares iónicos de manera de enfatizar mediante la notación el proceso de intercambio aniónico que tiene lugar entre ambas fases y sus respectivos balances electrostáticos.

Los términos de energía libre que impulsan el intercambio de aniones entre las fase acuosa y orgánica están principalmente asociados a la diferencia de solvatación con respecto a la diferencia de hidratación que experimentan los mismos en los respectivos medios. Sin embargo, la hidratación relativa de los aniones en cuestión (X^- , Y^-) es el factor determinante en la tendencia termodinámica del proceso. Así, la reacción de intercambio aniónico entre el anión X^- y el anión Y^- generalmente estará favorecida si la hidratación del primero es mayor que la del segundo [18]. En este contexto, la obtención, en medio orgánico, de sales de amonio cuaternarias con aniones altamente hidrofílicos como el ion fluoruro (F^-), el ion hidróxido (OH^-) o el ion bisulfato (HSO_4^-) resulta ser particularmente difícil mediante el empleo de sistemas bifásicos líquido-líquido. En virtud de la energética asociada y en función de la experiencia adquirida solamente se consideraran factible la transferencia de aniones mono-cargados (Y^-) a fase orgánica. Las especies aniónicas doblemente cargadas (Y^{2-}) presentan energías de hidratación elevadas y solvatación pobre en medios orgánicos, hechos que hacen su transferencia a la fase orgánica muy poco probable.

2.1.6.2. Extracción sólido-líquido

Los aniones inorgánicos, constituyentes de un sólido, pueden transferirse a la fase orgánica mediante el tratamiento de los respectivos sólidos con una disolución orgánica de una sal de tetra-alquil-amonio. En este caso, el proceso de extracción involucra una reacción de intercambio entre el contra anión del catión amonio (X^-) y el anión constituyente del sólido (A^-) que se desea extraer.



Aquí, los términos de energía libre que impulsan el intercambio de aniones entre la fase orgánica y el sólido están principalmente asociados a la diferencia de energías de solvatación de los aniones X^- y Y^- con respecto a la diferencia energías reticulares de los sólidos: $NaY_{(s)}$ y $NaX_{(s)}$. Se ha demostrado que la presencia de trazas de agua, hidratando la superficie del sólido, resulta necesaria para reducir las altas energías reticulares involucradas, facilitando dicho proceso [18].

2.2. Materiales y Métodos

2.2.1 Reactivos

2.2.1.1. Elección del solvente y del agente de transferencia de fase

El conjunto de especies solubles en medio orgánico y el tipo de mecanismo de transferencia de fase, es determinado, respectivamente, por el solvente orgánico y el agente de transferencia de fase, convirtiéndose ambos, en reactivos de base. En este sentido y en función de las consideraciones generales presentadas en el capítulo introductorio, sección 1.3, se eligió al cloroformo ($CHCl_3$) y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), como solvente orgánico y como agente de transferencia de fase, respectivamente. Además de inmisible con agua, el cloroformo es un solvente aprótico y, por lo tanto, carente de hidrógenos lábiles capaces de corroer las NEs obtenidas. Por su parte, el CTAB presenta una alta solubilidad en cloroformo ($\sim 0,1$ M), es producido comercialmente y es considerablemente económico. Las soluciones clorofórmicas de CTAB son incoloras y no presentan signos de descomposición o envejecimiento con el tiempo.

2.2.1.2. Reactivos

Todas las soluciones acuosas fueron preparadas con agua ultra-pura obtenida mediante el sistema Milli Q-milli-Ro ($18,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-1}$) y reactivos químicos de calidad pro-análisis, sin ningún tratamiento de purificación ulterior. Asimismo, todas las soluciones clorofórmicas fueron preparadas usando cloroformo (CHCl_3 , *Cicarelli*) de calidad pro-análisis como solvente orgánico: Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Carlo Erba*), Nitrato de plata (AgNO_3 , *Carlo Erba*), Borohidruro de sodio (NaBH_4 , *Tetrahedran*), Nitrato férrico hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma*), Nitrato cobaltico ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Riedel-dehae*), ácido tetracloropaladato (II) de potasio (KHPdCl_4 , *Anedra*), tetraortosilicato (TEOS, *Anedra*), bromuro de sodio (NaBr , *Anedra*), sulfocianuro de potasio (KSCN , *Anedra*), Nitrato de sodio (NaNO_3 , *Anedra*), Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, *Cicarelli*), tri-etilamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, *Anedra*).

Todos los precursores metálicos sintetizados ($[\text{CTA}^+ \cdots \text{AuBr}_4^-]$, $[\text{CTA}^+ \cdots \text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$, $[\text{CTA}^+ \cdots \text{Co}(\text{SCN})_3^-]$, $[\text{CTA}^+ \cdots \text{Fe}(\text{SCN})_4^-]$, $[\text{CTA}^+ \cdots \text{HPdBr}_4^-]$) se almacenaron en oscuridad y a una temperatura de 4°C , de manera de evitar cualquier reacción descomposición fotoquímica o térmica.

2.2.1.3 Notación

A fin de ganar precisión y facilitar la lectura de los subsecuentes capítulos denominaremos "solución de extracción" a aquellas soluciones clorofórmicas que contienen al agente de transferencia de fase (CTAB, CTAN, CTAS) y son empleadas para extraer las respectivas especies aniónicas y "licor extracto" a las soluciones clorofórmicas resultantes de dicho proceso de extracción.

2.2.2. Caracterización

La espectroscopia UV-visible y la microscopía de transmisión electrónica (TEM) son dos técnicas ampliamente utilizadas en la caracterización de NPs metálicas. Ambas poseen ventajas y desventajas, no obstante, la información parcial de cada una ellas resulta complementaria en el análisis cualitativo/cuantitativo de las muestras. Si bien la espectroscopia UV-visible da cuenta del comportamiento óptico representativo del

conjunto de NPs presentes en la muestra, la multiplicidad de factores que contribuyen al mismo (distribución de forma y tamaño) hace difícil su interpretación. TEM, por otra parte, provee información directa de la forma y el tamaño de las NPs presentes en dominios particulares de la muestra, hecho que hace que cualquier evaluación de la distribución de formas y tamaños resulte limitada al conteo de unos pocos cientos o miles de las mismas. Un estudio estadístico de estas características puede resultar no representativo de las propiedades ópticas de una muestra. Si bien ambas técnicas son extensivamente empleadas en área de la síntesis, la espectroscopia Raman e IR proveen de información, igualmente valiosa, en las diferentes etapas de síntesis.

2.2.2.1 Espectroscopia UV-visible. Todos los espectros fueron registrados empleado un espectrofotómetro Shimadzu UV-1200 con celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un intervalo de longitud de onda 200-1100 nm. Todas las soluciones clorofórmicas se midieron corrigiendo su absorbancia empleando cloroformo como referencia. Además, fue necesario el empleo de una tapa de cuarzo para evitar la evaporación del solvente. Es importante mencionar que los espectros UV-visible de todas las soluciones clorofórmicas presentan señales no asociadas a las propiedades electrónicas de las especies disueltas por debajo de los 240 nm (ver Figura 3.2.1.1). Por lo tanto, dichas señales no serán consideradas para el análisis de los espectros resultantes.

2.2.2.2. Espectroscopia Raman. Las muestras Raman se prepararon depositando algunas gotas de los correspondiente licores extractos sobre un porta objeto de vidrio, permitiendo que se evapore el solvente para obtener una muestra sólida de las especies no volátiles. Todos los espectros Raman fueron registrados empleado un espectrómetro Y-von Raman con una fuente laser de 633 nm (laser rojo) en un intervalo de número de onda 100-4000 cm^{-1} . Los espectros producidos fueron procesados únicamente corrigiendo la línea de base.

2.2.2.3. Espectroscopia Infrarroja. Las muestras IR se prepararon depositando algunas gotas de los correspondientes licores extractos sobre una pastilla de KBr y permitiendo la evaporación del solvente para obtener una muestra sólida de las especies no volátiles respectivas. Todos los espectros IR fueron registrados empleado un espectrómetro Nicolet 5-SXC con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de número de onda 400-

4000 cm^{-1} . Los espectros producidos fueron procesados únicamente corrigiendo la línea de base.

2.2.2.4. Microscopia de transmisión electrónica. Para la caracterización por TEM se prepararon muestras mediante la siembra de gotas sucesivas de solución conteniendo las NPs sobre una grilla de cobre recubierta con FOMVAR[®] y dejando evaporar el solvente a sequedad a temperatura ambiente. Se utilizó un microscopio de transmisión electrónica JEM-JEOL 1120.

2.2.2.5 Análisis estadístico de las partículas. Para realizar el análisis estadístico se contaron y midieron las partículas de diferentes fotografías TEM empleando el programa *ImagenJ*. Se considerará a la dimensión de mayor longitud de la partícula como parámetro de análisis para caracterizar el tamaño de las partículas no esféricas. El tamaño medio y la dispersión de la población fueron obtenidas ajustando las frecuencias de tamaño resultantes con una función gaussiana en la mayoría de los casos, no obstante se indican las situaciones excepcionales.

2.2.3. Procedimientos

La síntesis en fase orgánica de los precursores, el agente reductor y los agentes de extracción se obtuvieron mediante extracción líquido-líquido y sólido-líquido. A continuación se precisan los detalles experimentales más relevantes de dichos procesos.

2.2.3.1 Extracción líquido-líquido. Las soluciones acuosas de los aniones complejos de interés (AuBr_4^- , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$, $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$) se mezclan con iguales volúmenes ($V=25\text{mL}$) de las adecuadas soluciones de ($[\text{CTA}^+\cdots\text{Br}^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$). Ambas fases se agitan vigorosamente en una ampolla de separación durante 30 minutos y se deja reposar por un intervalo de tiempo idéntico. Posteriormente, se separa la fase orgánica conteniendo el respectivo compuesto de interés ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{Co}(\text{SCN})_3^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{Fe}(\text{SCN})_4^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{HPdBr}_4^-]$) y se obtiene el licor extracto correspondiente. Estos licores extracto se almacenan a 4°C y en oscuridad para evitar cualquier tipo de descomposición fotoquímica o térmica.

2.2.3.2 Extracción sólido-líquido. El sólido de interés (NaBH_4 , KSCN , NaNO_3) es dividido finamente mediante un proceso de molienda en mortero. La masa del sólido empleada en el proceso de extracción contiene una cantidad de moles al menos diez veces superior a la cantidad de moles de CTAB contenidos en el volumen de la solución de extracción. El sólido se deja macerar con 50mL de una solución clorofórmica 10 mM de CTAB a temperatura ambiente durante 7 días. Una vez transcurrido dicho tiempo se filtra dos veces el sólido obteniéndose el licor extracto.

2.3. Agente de transferencia de fase

2.3.1. Algunos aspectos generales referidos al CTAB

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) es una sal de amonio cuaternaria que puede ser empleada como agente de transferencia de fase. El catión tetra-alquilamonio (CTA^+) posee un sustituyente alquílico más largo que le confiere una asimetría molecular que lo diferencia de sus símiles simétricos más ampliamente empleados en síntesis química. La Figura 2.3.1.1 muestra la fórmula estructural del CTAB.

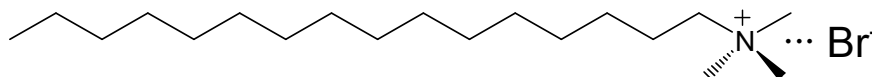
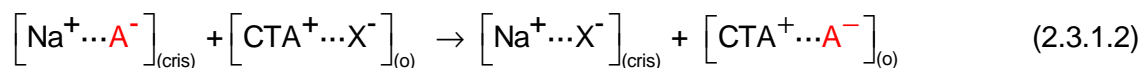
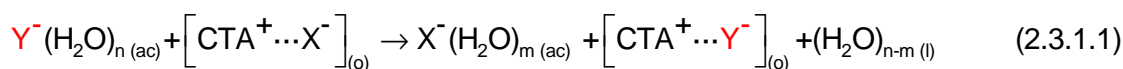


Figura 2.3.1.1 Fórmula estructural del bromuro de hexadecil-trimetil-amonio (CTAB).

Las características estructurales asimétricas que presentan el conjunto de moléculas homólogas al CTAB (C_NTAB , $N= 12, 14, 16, 18$) explican su versatilidad como agentes de transferencia de fase. Los tres grupos metilos facilitan la proximidad entre el catión CTA^+ , y el correspondiente contraanión, permitiendo una efectiva asociación electrostática entre ellos. Asimismo, el sustituyente alquílico más largo le proporciona a dicho catión la lipofilicidad necesaria para formar pares iónicos estables en fase orgánica.

El mecanismo de transferencia de fase, en el caso particular del CTAB, involucra el intercambio aniónico entre el anión inorgánico (Y^-), inicialmente disuelto en medio acuoso, y el anión Br^- contraanión del catión CTA^+ , inicialmente disuelto en medio orgánico. Este intercambio puede ser llevado a cabo cuando el anión de interés (Y^-) se encuentra formando parte ya sea de una solución acuosa como así también como

constituyente de un sólido iónico. Estos procesos pueden describirse mediante la ecuación (2.3.1.1) y (2.3.1.2), respectivamente.



aquí los subíndices (ac), (cris) y (o) indican fase acuosa, sólido cristalino y fase orgánica respectivamente. Las especies iónicas en fase orgánica son representadas como pares iónicos de manera de enfatizar mediante la notación el proceso de intercambio aniónico que toma lugar entre ambas fases y sus respectivos balances electrostáticos.

En el presente trabajo, estaremos principalmente interesados en la transferencia directa, desde la fase acuosa a la fase orgánica, de los complejos de coordinación aniónicos monocargados de ciertos metales de transición (Au, Ag, Fe, Co, Pd). La transferencia de fase de estas especies, $AuBr_4^{-}$, $Ag(SCN)_2^{-}$, $Co(SCN)_3^{-}$ y $Fe(SCN)_4^{-}$, $HPdBr_4^{-}$ se ve favorecida fundamentalmente por las energías de solvatación e hidratación de estos iones en comparación con las del ion bromuro (Br^{-}). El tamaño relativamente mayor de los aniones complejos disminuye su energía de hidratación y facilita la solvatación en cloroformo, mientras que para el anión bromuro (Br^{-}) la tendencia es inversa.

2.3.2. Micelas invertidas

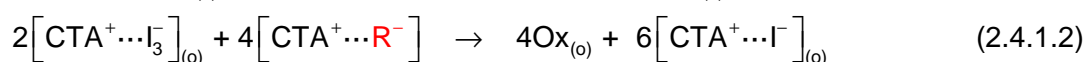
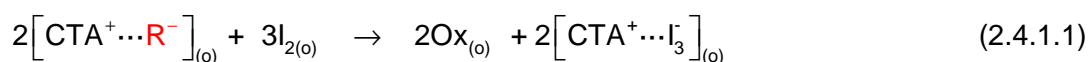
Si bien el agua y el cloroformo son solventes inmiscibles, existen cantidades mínimas de agua disueltas en cloroformo. La eliminación completa del agua resulta dificultosa debido a la humedad ambiente presente en las condiciones normales. El CTAB es capaz de formar micelas invertidas en cloroformo-agua a partir de una concentración micelar crítica (c.m.c.) de 40 mM. A una concentración de CTAB de 6mM, menor que la c.m.c., se ha informado la formación de agregados pre-micelares [19]. La concentración de CTAB empleada en el presente trabajo, no obstante, están muy por debajo de las concentración micelar critica y más aún también de la necesaria para formar dichos agregados pre-micelares. En este sentido no se considerará ninguna influencia de estas estructuras supra-moleculares en la formación, crecimiento y estabilidad de las NPs o NEs generadas.

2.4. Empleo de pruebas cualitativas: moléculas indicadoras

Las espectroscopias Raman e IR son técnicas de gran utilidad a la hora de evaluar la efectividad en los diferentes procesos de extracción, particularmente cuando los aniones en cuestión carecen de color y de señales características en el UV-visible. Sin embargo, dichas técnicas demandan mayor trabajo en cuanto a la preparación de las muestras haciendo la medida un proceso lento y laborioso. Por lo tanto, disponer de pruebas cualitativas resulta de gran ayuda para evaluar de manera preliminar la efectividad de un proceso de extracción.

2.4.1 Prueba con I₂: Formación de complejo de transferencia de carga

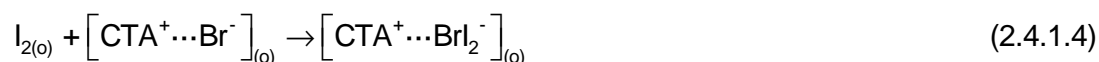
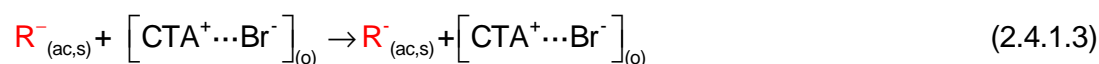
El yodo molecular (I₂) puede actuar como molécula testigo para evaluar cualitativamente la efectividad del proceso de extracción que involucre una especie reductora (R⁻). Los cambios cromáticos que presenta el I₂ al ser reducido en fase orgánica permiten determinar la presencia de dicha especie en el licor extracto. Básicamente, la prueba arroja un resultado positivo si la mezcla de dicho licor con una solución clorofórmica de I₂ produce un cambio cromático de violeta (I₂) a amarillo (I₃⁻) y posteriormente a incoloro (I⁻), en exceso de licor. Esta secuencia de eventos puede describirse mediante el siguiente conjunto de reacciones químicas:



Donde (R⁻) representa la especie reductora presente en el licor extracto y (Ox) es la contraparte oxidada de dicha especie.

Cabe destacar, sin embargo, que existen ciertas limitaciones en la prueba bajo las condiciones experimentales empleadas para obtener la especie reductora. El uso de CTAB como ATF tiene la desventaja de producir un falso positivo debido a la formación de un complejo de transferencia de carga. Cuando el ion bromuro (Br⁻) no es cuantitativamente reemplazado en la reacción de intercambio aniónico, éste forma con el I₂ molecular un complejo de transferencia de carga (I₂-Br⁻) análogo al tri-ioduro (I₂-I⁻) cuyo color también resulta ser amarillo. De esta manera es que se produce un falso positivo,

cuya secuencia de reacción puede resumirse mediante las siguientes ecuaciones químicas:



Donde (R^-) representa la especie reductora la cual puede encontrarse inicialmente en la fase acuosa o formando parte de un sólido en el proceso de extracción. Para caracterizar el complejo de transferencia de carga (BrI_2^-) se realizaron medidas de espectroscopia UV-visible y Raman de una solución clorofórmica conteniendo I_2 y CTAB. La Figura 2.4.1a muestra el espectro UV-visible correspondiente a una solución clorofórmica de iodo molecular (I_2) y el espectro resultante de la adición de CTAB a dicha solución. El agregado de CTAB produce un cambio cromático de la solución clorofórmica de iodo molecular de color violeta, característico del I_2 , a amarillo, fenómeno que está en acuerdo con la desaparición del pico de absorbancia en 512 nm en el espectro inicial. El espectro UV-visible del producto no muestra señales destacadas mas allá de un pico intenso a 276 nm con una señal que cae en intensidad gradualmente a longitudes de onda mayores confiriéndole la coloración amarilla resultante. Por otro lado, el espectro Raman (espectro rojo) presenta señales diferentes a las asignadas al CTAB y pueden asociarse a la formación del complejo de transferencia de carga (espectro azul).

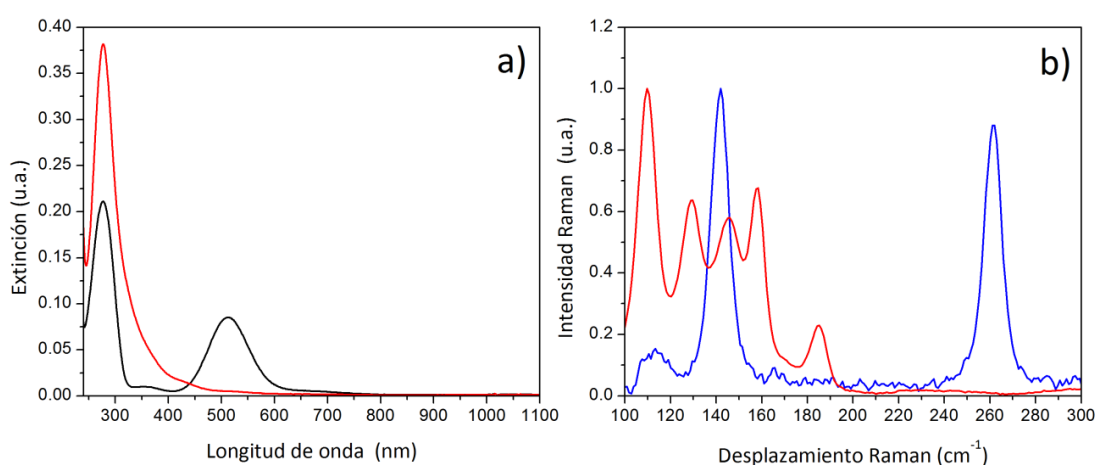


Figura 2.4.1.1: Espectro UV-visible de solución clorofórmica de (—) iodo molecular (I_2) y (—) el complejo de transferencia de carga $[CTA^+ \cdots BrI_2^-]$. (b) Espectro Raman del (—)

CTAB y (—) el complejo de transferencia e carga $[CTA^+ \cdots BrI_2^-]$. Composición de la solución clorofórmica: 180 μ M CTAB y 20 μ M I_2

De esta manera queda confirmada la formación de un complejo de transferencia de carga entre el bromuro y el yodo molecular. La existencia de un equilibrio en la reacción de formación del complejo de transferencia de carga $[CTA^+ \cdots BrI_2^-]$ puede verificarse al variar las concentraciones relativas entre los reactivos. Esta variación de las concentraciones iniciales conduce a diferentes puntos de equilibrio que producen una amplia variedad de espectros y de colores como se observa en Figura 2.4.1.2a y 2.4.1.2.b, respectivamente.

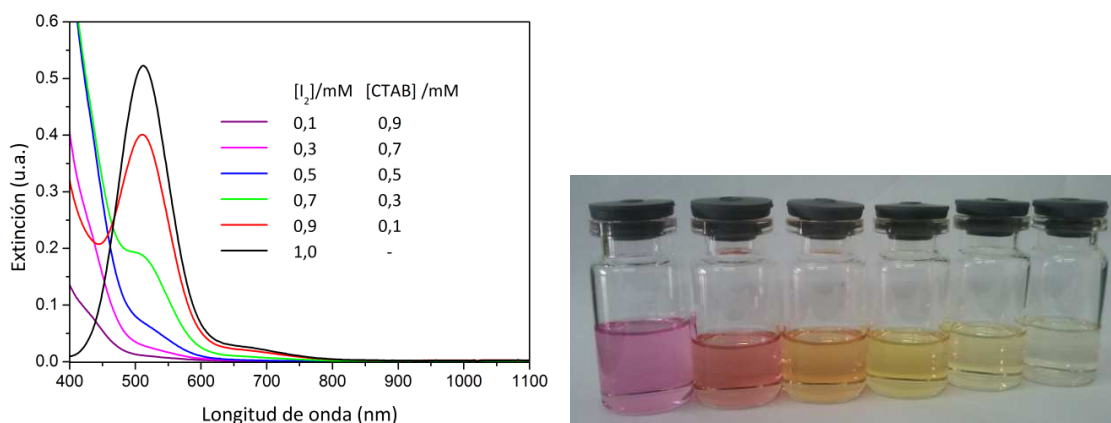


Figura 2.4.1.2 Espectros UV-visible y fotos correspondientes a diferentes estados de equilibrio en la formación del complejo de transferencia de carga $[CTA^+ \cdots BrI_2^-]$.

Si bien la prueba con yodo molecular posee ciertas limitaciones para determinar la presencia de una especie reductora por la formación de complejos de transferencia de carga, dicha reacción puede aprovecharse de manera más general. Los altos coeficientes de extinción (σ_{ext}) que presentan estos complejos de transferencia de carga permiten lograr una alta sensibilidad para detectarlos mediante espectroscopia UV-visible. Si el proceso de extracción de alguna especie aniónica genérica resulta efectivo, la mezcla entre el licor extracto y una determinada cantidad de I_2 producirá un espectro UV-visible con características espectroscópicas diferente al de referencia, con composición determinada de I_2 y CTAB La Figura 3.5.3 muestra diferentes espectros correspondientes a la mezcla de I_2 con los diferentes licores extracto para obtener los siguientes aniones en solución: (—) Br^- ; (—) ClO_4^- ; (—) I^- ; (—) SCN^- .

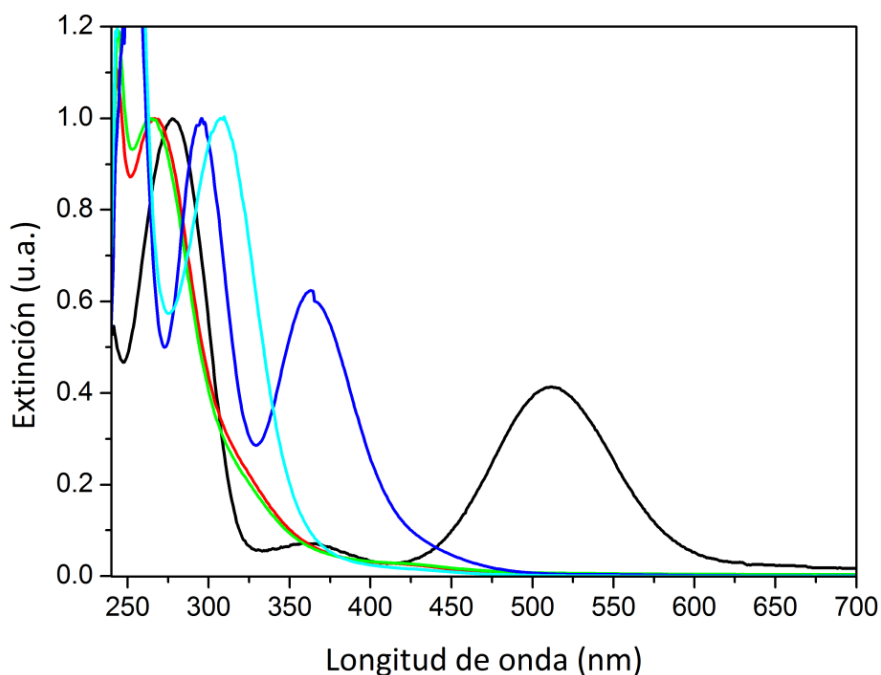


Figura 2.4.1.3 Espectros UV-visible resultantes de mezcla de los correspondientes licores extracto con iodo molecular.

El espectro en línea negra corresponde al iodo molecular (I_2) y resto de los espectros corresponde a la mezcla de I_2 con los correspondientes licores extractos. El espectro de color rojo corresponde al complejo de transferencia de carga de referencia (BrI_2^-) formado a partir de las mismas cantidades de CTAB empleadas en la extracción de los restantes aniones. Cabe destacar, por ejemplo, la baja o nula eficiencia en la reacción de intercambio con el ion ClO_4^- debido a que el espectro del licor de extracción resultante presenta idénticas características espectroscópicas al espectro de referencia. En cambio para los restantes aniones (I^- , SCN^-) se verifica un intercambio cuantitativo en función de las diferencias espectroscopias existentes.

2.5 Referencias:

- [1] Cao, G.; "Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications", Imperial College Press, London, **2004**.
- [2] Hornyak, G. L.; Dutta, J.; Tibbals, H. F.; Rao, A. K.; "Introduction to Nanoscience", CRC Press, New York, USA, **2008**.
- [3] Rao, C. N.; Thomas, P.J.; Kulkarni, G.U.; "Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications", Springer, Berlin, **2007**.
- [4] Pérez, M. A.; "Recent advances in Nanoscience", Mariscal, M. M.; Dassie, S. A., Eds. Research Signpost, Kerala, India, **2007**.
- [5] Douglas-Gallardo, O. A.; "Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata empleando métodos termoquímicos". Practicanato Profesional: director: Manuel A. Pérez. Facultad de Ciencias Químicas. UNC. **2010**.
- [6] Ostwald, W. F.; *Z. Phys. Chem*, **1897**, 22, 289.
- [7] Ostwald, W. F.; *Z. Phys. Chem*, **1901**, 37, 385.
- [8] Pantano, F. R.; "Estudios computacionales del madurado de Ostwald Electroquímico de ensambles de nanopartículas en medio acuoso". Practicanato Profesional director: Manuel A. Pérez. Facultad de Ciencias Químicas. UNC. **2014**.
- [9] W. J Plieth, *J. Phys. Chem*. **1982**, 86, 16.
- [10] Tosello, J.; Spada, A.; Moiraghi, R.; Coronado, E. A.; Pérez, M. A.; Macagno, V. A. "Sobre la Maduración de Ostwald de Nanopartículas de Plata en electrolitos Acuosos". XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, Argentina, mayo, **2009**.
- [11] Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T. *J. Colloid Interface Sci*. **2010**, 341, 333-352.
- [12] Moiraghi, R.; "Estudios Experimentales de la Formación, el Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles. Tesis de Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, **2013**
- [13] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem B*. **2003**. 107, 668-677.
- [14] Coronado, E. A.; Encina, E. R.; Stefani, F. D. *Nanoscale*. **2011**, 3, 4042-4059.
- [15] Mie, G.; Beirträge, G. *Ann. Phys.*, **1908**, 25, 37
- [16] Thomas, K. G.; Zajicek, J.; Kamat, P. *Langmuir*. **2002**, 18, 3722-3727.

[17] Williams, D. B.; Carter, C. B.; "Transmission Electron Microscopy: A Textbook For Materials Science", Springer, Ney York, **2009**.

[18] Jones, R. A.; "Quaternary Ammonium Salts - Their Use in Phase-Transfer Catalysis (Best Synthetic Methods)". Academic Press, Kent, **2001**.

[19] Klicova, L.; Sebej, P.; Stacko, P.; Filippov, S. K.; Bogmolova, A.; Padilla, M.; Klan, P. Langmuir. **2012**, 28, 15185-15192.

Capítulo 3

Síntesis de los precursores y
del agente reductor en fase
orgánica

3.1 Introducción

El precursor metálico y el agente reductor constituyen el conjunto mínimo de especies químicas necesarias para la formación de NPs metálicas en solución mediante reacciones de oxido-reducción. En función de la estrategia sintética empleada, en general, es también necesaria la inclusión de otros reactivos tales como agentes estabilizantes, agentes de transferencia de fase (ATF) y co-reactantes. En base a este conjunto de especies es posible proponer reacciones químicas que permitan investigar y comprender los procesos que dan lugar a la formación, el crecimiento y la estabilidad de las NPs. Para ello, es de fundamental importancia lograr una caracterización a nivel molecular de las correspondientes especies química de partida. En el caso particular del presente trabajo, la investigación demandó la preparación de los precursores metálicos y del agente reductor en fase orgánica. La estrategia empleada para sintetizar dichos reactantes en CHCl_3 tiene base en los procesos de extracción líquido-líquido y sólido-líquido, donde sales de tetraalquilamonio son usadas como ATF. La caracterización de los precursores y del agente reductor se llevo a cabo mediante las espectroscopias UV-visible y Raman.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar los precursores de las AuNPs y de las AgNPs en fase orgánica.
- Sintetizar y caracterizar un agente reductor adecuado en fase orgánica.
- Sintetizar y caracterizar ATF alternativos al CTAB.

3.3 Caracterización de diferentes agentes de transferencia de fase

La caracterización de las especies químicas de partida no sólo permite proponer reacciones químicas posibles, sino también, para el caso particular de la ruta sintética propuesta, evaluar la efectividad del proceso de extracción. Así, una adecuada caracterización del ATF facilita la identificación de las especies químicas transferidas a través de la existencia de señales diferentes a las propias del ATF. En este sentido, la presente sección abordara el estudio de la síntesis y caracterización de los diferentes ATF empleados.

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) es un surfactante catiónico comercialmente disponible que ha sido ampliamente empleado como ATF, en el presente trabajo. La Figura 3.3.1 muestra el espectro UV-visible de una solución clorofórmica de CTAB. El perfil espectral presenta una absorción extremadamente baja en toda la región visible del espectro electromagnético; con un aumento abrupto de la señal a longitudes de onda corta ($\lambda < 250\text{nm}$). Esta evidencia está en acuerdo con la ausencia de coloración que presentan las soluciones de CTAB.

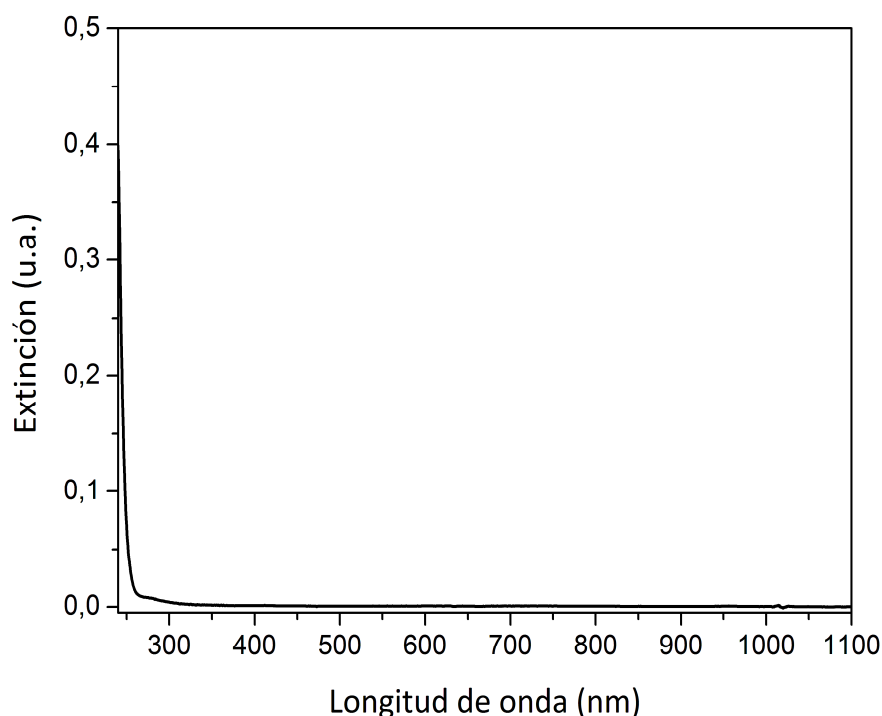


Figura 3.3.1: Espectro UV-visible de una solución clorofórmica de CTAB 1 mM.

De esta manera, las propiedades ópticas del CTAB permiten la observación de otras especies químicas con absorción característica en la región visible, facilitando la caracterización e identificación de estas últimas. La ausencia de señales destacadas en el espectro UV-visible del CTAB, sin embargo, hace necesario complementar su caracterización mediante técnicas alternativas, como la espectroscopia Raman, Figura 3.3.2. En el espectro Raman de CTAB pueden identificarse las señales asociadas a los modos de estiramiento, $2840\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y $1475\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$, y de flexión, $720\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los grupos metil ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$) del catión hexadeciltrimetilamonio (CTA^+) [1-3]. Dado que el ion bromuro (Br^-) es un ion monoatómico y presenta una interacción electrostática con el catión CTA^+ , la totalidad de

las señales en el espectro Raman del CTAB serán únicamente asociados a los enlaces químicos de la estructura molecular de dicho catión. Así, la efectividad del proceso de extracción puede ser evaluada mediante la detección de señales adicionales a las propias del catión CTA^+ , las que necesariamente serán asociadas a los aniones transferidos, si estos no son monoatómicos.

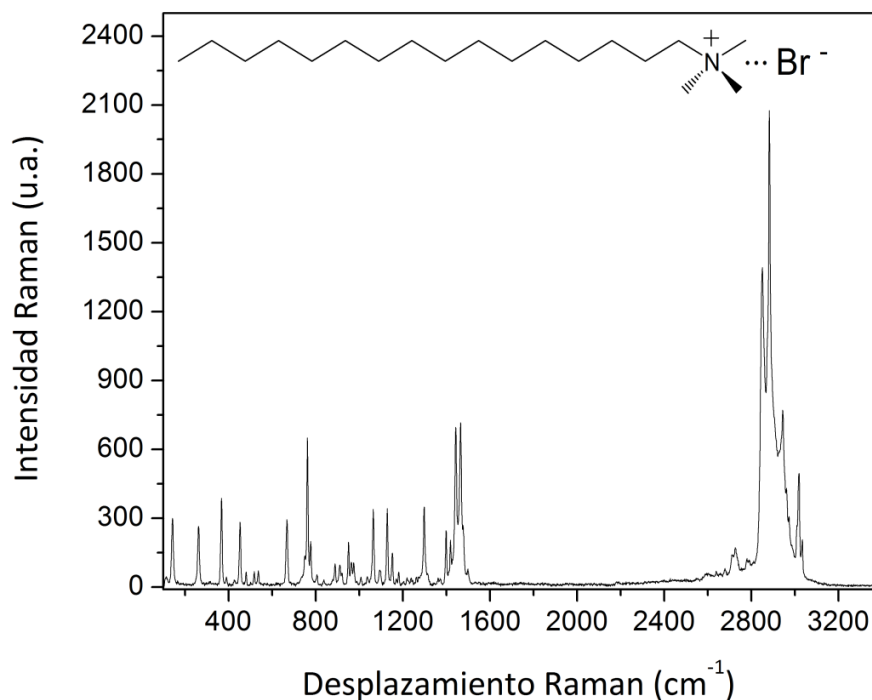


Figura 3.3.2. Espectro Raman del CTAB, sólido.

Durante el desarrollo del trabajo fue necesario sintetizar ATF alternativos, dado que el CTAB mostró ser inadecuado para favorecer la extracción de ciertas especies aniónicas a fase orgánica. El ion bromuro (Br^-), presente en el CTAB, interfiere en el proceso de extracción de ciertos aniones complejos debido a la formación de sólidos insolubles o favoreciendo la coexistencia de aniones complejos de variada estructura. En tales casos, se emplearon ATF alternativos para favorecer la extracción de dichos aniones complejos a fase orgánica. Estos ATF alternativos se sintetizaron mediante una reacción de intercambio aniónico empleando al CTAB como ATF. Así, sulfocianuro de hexadeciltrimetilamonio ($[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$; CTAS) y nitrato de hexadeciltrimetilamonio ($[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$; CTAN) se sintetizaron en fase orgánica mediante una extracción bifásica

sólido-líquido. La caracterización Raman de los correspondientes licores extracto se muestran en la Figura 3.3.3a y 3.3.3b, respectivamente.

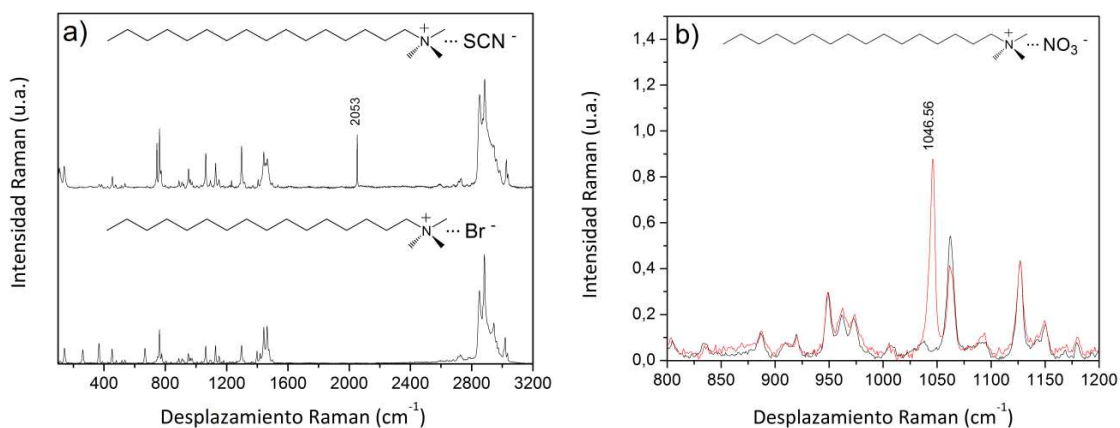


Figura 3.3.3: Espectro Raman del licor extracto obtenido en la síntesis de (a) CTAS, referencia: CTAB (b) CTAN, referencia: CTAB, espectro de línea de color negro.

En la Figura 3.3.3 (a) se destaca una intensa y estrecha señal ubicada a 2053 cm^{-1} ausente en el espectro Raman de referencia (CTAB) y que se asocia a los modos de estiramiento asimétrico (“stretching”) del anión SCN^- [4, 5]. Por otro lado, en el espectro Raman de la Figura 3.3.3 (b) se destaca una señal a 1046 cm^{-1} diferente a las señales presentes en el espectro de referencia (CTAB), y que se asocia a los modos de estiramiento (“stretching”) asimétrico del anión NO_3^- [4]. Así, la existencia de las respectivas señales asociadas a los aniones nitrato y sufocianuro (NO_3^- y SCN^-) indican la presencia de dichos aniones en fase orgánica.

3.4 Obtención de los precursores en fase orgánica.

La obtención de los precursores metálicos en fase orgánica se llevo a cabo mediante la transferencia directa de los respectivos aniones complejos desde la fase acuosa, facilitada por un ATF adecuado mediante un proceso de extracción líquido-líquido. Esta estrategia de síntesis fue inicialmente implementada por el grupo de Esumi [6,7], y posteriormente popularizada en el trabajo de Brust *et al.* [8].

3.4.1 Síntesis de tetrabromoaurato de hexadeciltrimetilamonio: $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$

El HAuCl_4 es ampliamente utilizado como especie química precursora en la síntesis de AuNPs en solución acuosa [9]. Su disolución en agua produce una variedad de cloro hidrox complejos ($[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$) cuya abundancia relativa depende del pH y de la concentración de iones cloruro (Cl^-) [10,11]. Dicha variedad de complejos aumenta con el ingreso de iones bromuro (Br^-) desde la fase orgánica a la fase acuosa, producto del mecanismo subyacente que opera en la transferencia de fase del CTAB ($[\text{AuCl}_x\text{Br}_y(\text{OH})_z]^-$; tal que $x + y + z = 4$). En este contexto, la disminución de la variedad de complejos mixtos presentes en fase acuosa facilitaría la obtención de un único precursor en fase orgánica. Así, el estudio de las condiciones de concentración de ion Br^- y de pH necesario para favorecer la formación del anión complejo AuBr_4^- en fase acuosa, resulta ser la elección más conveniente teniendo en cuenta el ingreso de iones bromuro y las constantes de formación de los complejos del Au (III). La Figura 3.4.1.1 muestra la secuencia de espectros UV-visibles correspondientes a soluciones acuosas de HAuCl_4 con valores crecientes de concentración de KBr a pH~5.

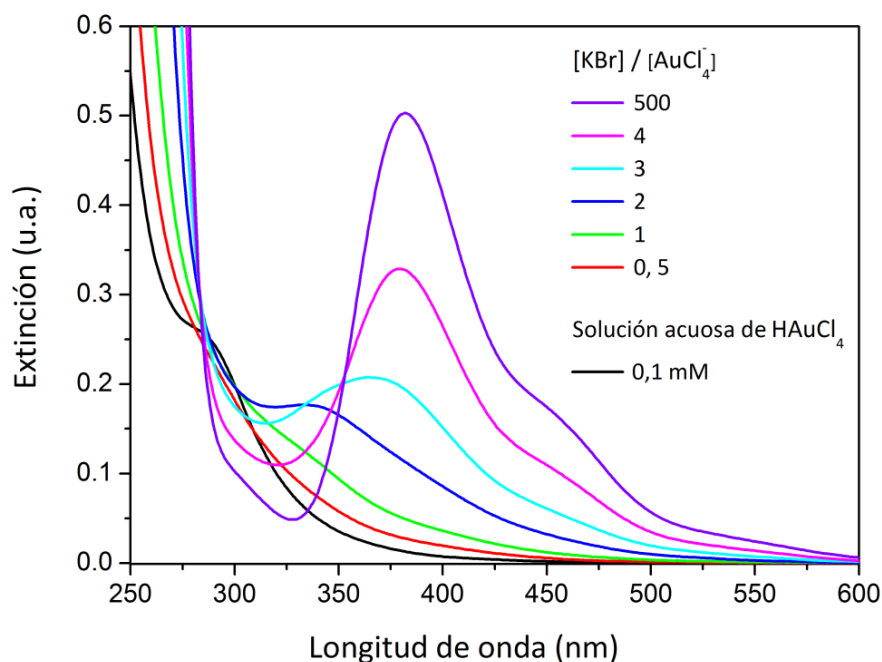
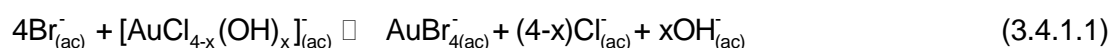


Figura 3.4.1.1: Espectros UV-visible correspondientes a diferentes soluciones de HAuCl_4 0,1 mM con distintas concentraciones de KBr a pH~5.

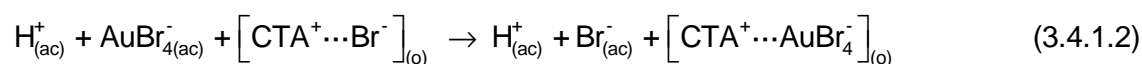
Capítulo 3 | Síntesis de los precursores y del agente reductor en fase orgánica

El espectro en línea de color negro corresponde a una solución acuosa de HAuCl_4 en ausencia de iones bromuro y al pH-5. Bajo tales condiciones, los hidroxilo-cloro-complejos de Au(III), de variada composición ($[\text{AuCl}_x(\text{OH})_z]^-$; tal que $x + z = 4$), son las especies predominantes que le confieren un característico color amarillo pálido a dichas soluciones. A medida que la concentración de KBr aumenta se define progresivamente una máxima de absorbancia a 382 nm acompañado de un aumento en la absorbancia en zona del visible, que hace que dichas soluciones adquieran una coloración naranja intenso. Esta banda de absorción corresponde a las transiciones electrónicas HOMO-LUMO en el anión complejo AuBr_4^- que surgen como consecuencia de la transferencia de carga metal-ligando (TCML) en dicha especie [10]. Los cambios espectroscópicos están íntimamente asociados al progresivo reemplazo de los iones cloruro (Cl^-) por los iones bromuro (Br^-) en la primera esfera de coordinación del Au(III), como se describe en la siguiente ecuación química global:



Así, la formación de AuBr_4^- a partir de los cloro hidroxilo complejos ($[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$) requiere altas concentraciones de KBr (50 mM) para desplazar el equilibrio y formar dicho anión complejo en solución acuosa.

La efectividad del proceso de extracción del anión AuBr_4^- puede evaluarse inicialmente de manera cualitativa valiéndose de la coloración que presentan las soluciones que contienen dicho anión. Durante el proceso de extracción se observa un cambio cromático en la solución clorofórmica de extracción de incoloro, cuando contiene CTAB, a naranja intenso, cuando la reacción de intercambio permite la formación del correspondiente complejo $[\text{CTA}^+ \cdots \text{AuBr}_4^-]$ en fase orgánica. El proceso de extracción puede resumirse mediante la siguiente ecuación química global:



donde los subíndices (ac) y (o) indican fase acuosa y fase orgánica, respectivamente. Las especies iónicas en cloroformo son representadas como pares iónicos de manera de enfatizar mediante la notación los respectivos balances electrostáticos. Por otro lado, las espectroscopias UV-visible y Raman proveen mayor evidencia para sustentar la

efectividad del proceso de extracción. La Figura 3.4.1.2 muestra los espectros UV-visible normalizados correspondientes a la solución acuosa inicial de AuBr_4^- empleada en el proceso de extracción y al licor extracto resultante de dicho proceso. El perfil espectral de AuBr_4^- se destacan dos bandas de absorción intensa centradas en 254 nm y a 382nm.

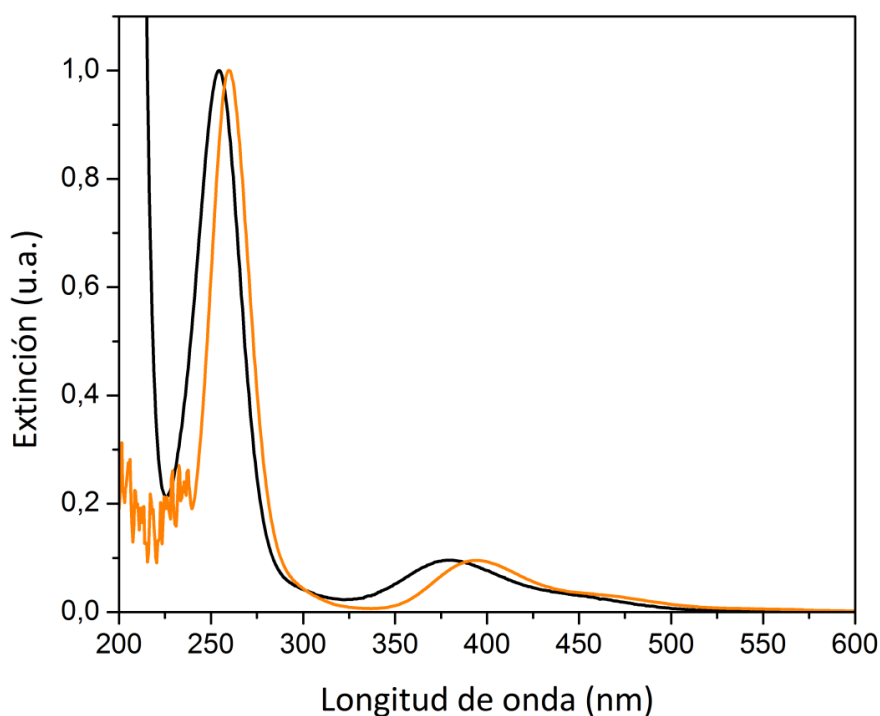


Figura 3.4.1.2: Espectro UV-visible de (—) una solución acuosa de AuBr_4^- 0,1 mM a pH~5 y (—) del licor extracto obtenido de la síntesis de $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$.

Cabe destacar que el espectro del licor extracto exhibe las mismas características espectroscópicas generales del AuBr_4^- acuoso con un leve corrimiento de la posición de las bandas de absorción a longitudes de onda mayores (260 nm y 394 nm). La similitud entre ambos perfiles es consistente con el hecho de que los iones bromuros en la primera esfera de coordinación del Au(III) son el factor más importante en determinar las propiedades de absorción del anión AuBr_4^- , asociadas con las transiciones de transferencia de carga metal a ligando (LMCT). En particular, el complejo AuBr_4^- presenta una geometría plano cuadrada, característica de los centros metálicos con configuración d^8 , donde el catión Au(III) se ubica en el centro del cuadrado formado por los cuatro iones bromuros. En este sentido, el corrimiento de los picos de absorción puede explicarse considerando el efecto sobre los niveles moleculares producido por el intercambio de

moléculas de solvente durante la extracción. La quinta y sexta posición de coordinación están sobre el eje perpendicular al plano del cuadrado que forma el complejo AuBr_4^- y que pasa por su centro [10], ubicándose en lados opuestos de dicho plano. Las especies localizadas en estos sitios de coordinación son frecuentemente ligandos más débiles que los iones haluro y, consecuentemente, su influencia en la configuración de orbitales moleculares del complejo suele ser muy minoritaria. Así, resulta razonable pensar que estos sitios de coordinación son ocupados por moléculas de H_2O en el complejo AuBr_4^- acuoso, siendo reemplazadas por moléculas de CHCl_3 durante la extracción. De esta manera, los resultados espectroscópicos constituyen una evidencia más que demuestra la existencia de $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ en el licor extracto obtenido.

La efectividad del proceso de extracción se ha corroborado mediante espectroscopia Raman. En la Figura 3.4.1.3 se muestra el espectro Raman del licor extracto obtenido de la extracción de AuBr_4^- y, a modo de referencia el espectro Raman del CTAB. El espectro Raman del licor extracto muestra señales intensas ubicadas en 109 cm^{-1} , 197 cm^{-1} y 212 cm^{-1} , adicionales a las asociadas al catión CTA^+ , y que se pueden asignar a los modos de flexión (bending), estiramiento (stretching) asimétrico y simétrico del AuBr_4^- , respectivamente [4,12]. Estas señales son características de dicho anión complejo, indicando claramente la presencia del correspondiente compuesto ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$) en el licor extracto.

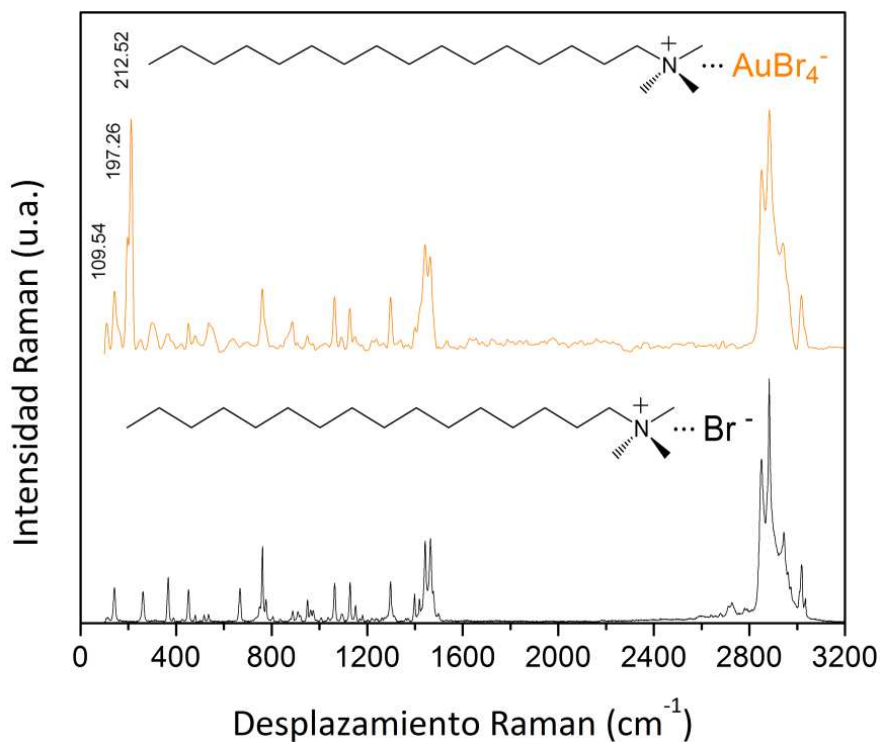


Figura 3.4.1.3. Espectro Raman de (—) CTAB y (—) licor extracto obtenido en la síntesis de [CTA⁺...AuBr₄⁻].

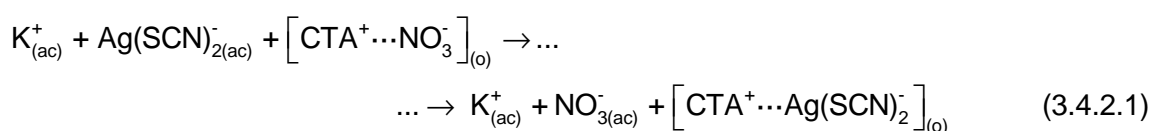
La evidencia cromática cualitativa y el análisis mediante espectroscopias UV-visible y Raman conducen a la concluir la existencia de [CTA⁺...AuBr₄⁻] en fase orgánica.

3.4.2 Síntesis de ditiocianoargentato de hexadeciltrimetilamonio [CTA⁺...Ag(SCN)₂].

Las sales solubles de Ag (AgNO₃, AgClO₄) son frecuentemente empleadas como especies precursoras en la síntesis de AgNPs en solución acuosa. La disolución de estas sales produce iones plata (Ag⁺) libres que bajo el esquema de síntesis propuesto resultan inadecuados para ser transferidos a la fase orgánica empleando una sal de tetra-alkilamonio como ATF. Consecuentemente, es necesario la formación de un anión complejo ([AgL₂]) mediante la adición de un ligando aniónico (L⁻) adecuado. En este sentido, Oliveira *et al.* han comunicado la obtención de [TOA⁺...AgBr₂⁻] en medio orgánico [13]. Este precursor se formaría en la interfaz del sistema bifásico constituido de una fase acuosa que contiene al catión plata (Ag⁺) y una fase orgánica que contiene al bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como ATF. Sin embargo, el bromuro de plata (AgBr) en exceso

Capítulo 3 | Síntesis de los precursores y del agente reductor en fase orgánica

de aniones bromuro (Br^-) no parece experimentar una redisolución apreciable para la formación de $[\text{AgBr}_2]^-$ dado que los coloides sólidos permanecen en solución. Por lo tanto, es razonable esperar una eficiencia de extracción pobre para la transferencia del $[\text{AgBr}_2]^-$ a la fase orgánica. Por otro lado, el anión sulfocianuro (SCN^-) es un ligando monodentado que forma complejos estables con una gran variedad de cationes de metales de transición, que incluye al ion Ag(I) [11]. A bajas concentraciones, los aniones sulfocianuro (SCN^-) producen la formación de un precipitado blanquecino con el catión Ag(I) de AgSCN . Cuando la concentración del ligando se aumenta se produce la redisolución completa del correspondiente sólido en respuesta a la formación del anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ en solución acuosa. En este sentido el sulfocianuro constituye un ligando más adecuado que el ion bromuro, y por lo tanto es empleado extendidamente como ligando de base para la formación del correspondiente anión complejo de Ag . El empleo del CTAB como ATF produce una variedad de especies químicas ($\text{Ag}[\text{BrSCN}]^-$, AgBr_2^- , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, AgBr , AgSCN) que dificulta la obtención de un único precursor en fase orgánica. Debido a estas consideraciones, se emplearon ATF alternativos ($[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$) cuyos aniones no interfieren el proceso de intercambio aniónico. De esta manera, la transferencia de $[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$ a cloroformo se llevo a cabo empleando $[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$ como ATF mediante un procedimiento similar al descrito para el caso del Au . El proceso de extracción puede describirse mediante la siguiente reacción química:



Debido a que el anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ es incoloro independientemente del solvente en el que se encuentre disuelto, en función de su configuración d^{10} , el proceso de extracción no puede ser monitoreado a partir de ninguna evidencia cromática. La carencia de color está en total acuerdo con la presencia de señales extremadamente bajas en la zona visible del espectro UV-visible del licor extracto obtenido mostrado en la Figura 3.4.2.1

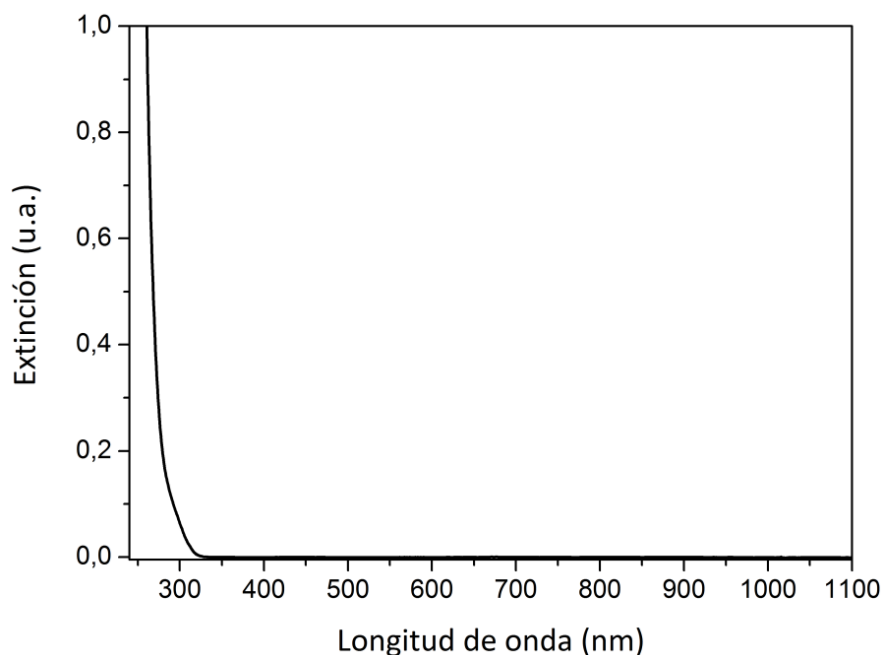


Figura 3.4.2.1: Espectro UV-visible del licor extracto obtenido de la síntesis de $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$.

En función de la ausencia de señales características en el espectro UV-visibles resulta necesario ampliar la caracterización del licor de extracción mediante el empleo de otra técnica alternativa como la espectroscopia Raman, Figura 3.3.2. En este caso la referencia adecuada para evaluar la efectividad del correspondiente proceso de extracción es el espectro Raman de $[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$. En el espectro superior de la Figura 3.4.2.2 se destaca una señal ubicada a 2108 cm^{-1} que se asocia a los modos de estiramiento (“stretching”) asimétrico del anión SCN^- coordinado al catión $\text{Ag}(\text{I})$ en el anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ [4,5].

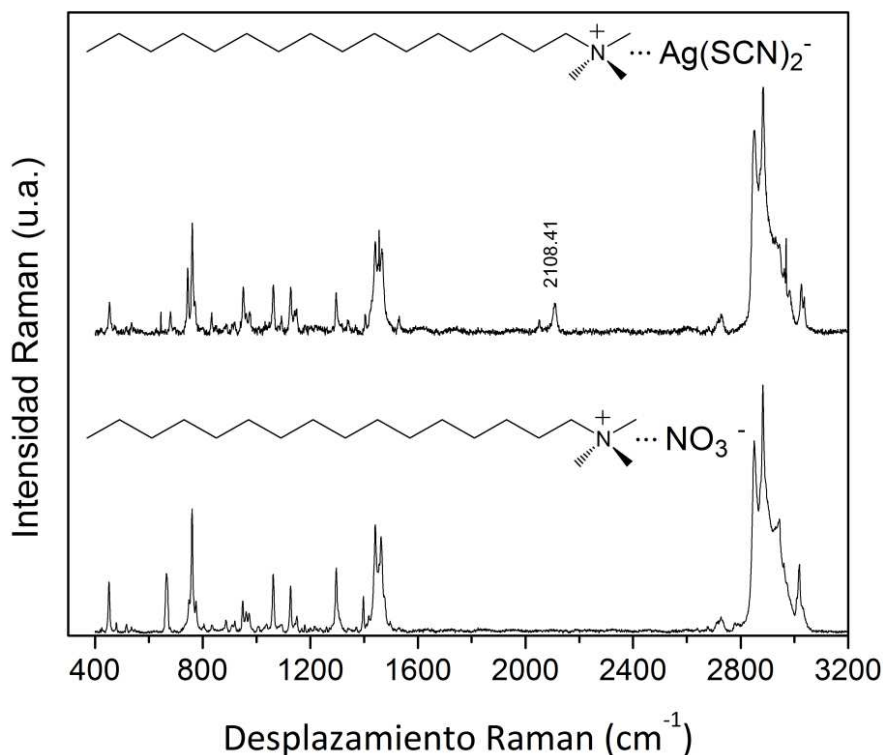


Figura 3.4.2.2: Espectro Raman de la referencia, CTAN (inferior) y del licor extracto obtenido en la síntesis de [CTA⁺...Ag(SCN)₂⁻] (superior).

La comparación del espectro Raman del licor extracto y de la solución de extracción (CTAN) proporciona una evidencia clara de la presencia de [CTA⁺...Ag(SCN)₂⁻] en dicho licor y, consecuentemente, de la efectividad del proceso de extracción.

3.5 Obtención del reductor en fase orgánica

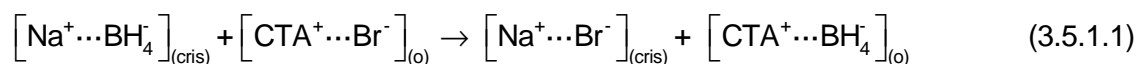
3.5.1 Síntesis de borohidruro de hexadeciltrimetilamonio [CTA⁺...BH₄⁻]

Las características fisicoquímicas del solvente imponen ciertas limitaciones al agente reductor empleado en cuanto a la solubilidad y al tipo de reacción de oxidación que experimenta. En particular, agentes reductores cuyas reacciones de oxidación involucran la adición de átomos oxígeno a los centros dadores para elevar el estado de oxidación (alcoholes (ROH), aldehídos (RCOH) y aminas (RNH₂), entre otros), resultarán inadecuados en un solvente como el cloroformo. La ausencia de especies químicas que contengan iones oxido (O²⁻) en cloroformo no permite que dichas especies actúen como agentes reductores. Asimismo, el reductor seleccionado debe poseer la potencia

Capítulo 3 | Síntesis de los precursores y del agente reductor en fase orgánica

suficiente para reducir los centros metálicos de los correspondientes aniones complejos, precursores de las NPs. En este sentido, los metales alcalinos (Na, Li) y los hidruros (LiAlH_4 , NaBH_4) resultan ser reductores efectivos, siendo los últimos los más adecuados debido a su mayor pureza, estabilidad y facilidad de manipulación.

El NaBH_4 es un agente reductor fuerte ampliamente empleado tanto en la síntesis de NPs metálicas en solución acuosa como en síntesis bifásicas [8, 9,13]. Sin embargo, el mismo presenta una escasa solubilidad en cloroformo (CHCl_3) dificultando su empleo como reductor en dicho solvente. A fin de superar esta dificultad se llevó a cabo la transferencia del anión borohidruro (BH_4^-) a fase orgánica empleando al CTAB como ATF. La alta reactividad que posee el BH_4^- en solución acuosa hace más conveniente su obtención en fase orgánica mediante un proceso de extracción sólido-líquido, de acuerdo a:



donde, el subíndice (cris) hace referencia al estado de agregación sólido del NaBH_4 y NaBr , mientras que los correspondientes iones son escritos como par iónico sólo para enfatizar el proceso de intercambio aniónico entre el sólido y la solución de extracción clorofórmica.

A pesar de que el proceso de extracción sólido-líquido sólo produce un licor de extracción incoloro, alguna evidencia cualitativa observada durante dicho proceso es digna de mención. Los sólidos y los líquidos descritos por la ecuación (3.5.1.1) tienen valores de densidad que incrementan en el siguiente orden: NaBH_4 , CHCl_3 y NaBr ($1,07 \text{ gcm}^{-3}$, $1,4788 \text{ gcm}^{-3}$ y $2,18-3,20 \text{ gcm}^{-3}$, respectivamente) [14]. Al comienzo del proceso de extracción el NaBH_4 sólido y finalmente dividido permanece suspendido sobre la solución de extracción clorofórmica (Figura 3.5.1.1.izq.). Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta la tensión superficial del solvente, como así también, la relación entre los valores de densidad del NaBH_4 y del cloroformo. Al final del proceso de extracción, se puede observar una mezcla compuesta por tres fases: un primer sólido que permanece en suspensión, una solución clorofórmica incolora y un tercer sólido depositado en el fondo del recipiente de extracción (Figura 3.5.1.1.der.).



Figura 3.5.1.1. Imagen del licor extracto obtenido de la síntesis de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$ para diferentes estadios: (izq.) inicio de la reacción (der.) final de la reacción.

Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta las especies químicas involucradas (reacción (3.5.1.1)) y las condiciones experimentales empleadas. En particular, la extracción se realiza utilizando una cantidad de moles de $NaBH_4$ diez veces superior a la cantidad de moles de CTAB contenidos en el volumen de extracción. De este modo, para un proceso de extracción con máxima eficiencia es razonable observar sólido en suspensión debido a que $NaBH_4$ se encuentra en exceso. Observar un sólido en suspensión no constituye evidencia suficiente para afirmar que la reacción (3.5.1.1) no tuvo lugar, ya que la suspensión de un sólido más denso que $CHCl_3$, como es $NaBr$, puede explicarse en términos de la tensión superficial cuando éste se encuentra finamente dividido. La decantación de partículas sólidas, sin embargo, sólo encuentra explicación en la formación de $NaBr$ durante el proceso de intercambio aniónico (reacción 3.5.1.1). Así, la decantación de partículas sólidas constituye una evidencia cualitativa claramente indicativa del avance de la reacción de intercambio aniónico durante el proceso de extracción, representando un hecho útil para seguir en dicho proceso dada la ausencia de cambios cromáticos (todos los sólidos son blancos y el solvente incoloro).

El licor extracto incoloro obtenido se caracterizó empleando reacciones químicas de identificación y mediante espectroscopia UV-visible y Raman. El espectro UV-Visible

del licor extracto muestra una absorbancia extremadamente baja en todo el intervalo visible, en total acuerdo con la carencia de color de dicha solución, Figura 3.5.1.2.

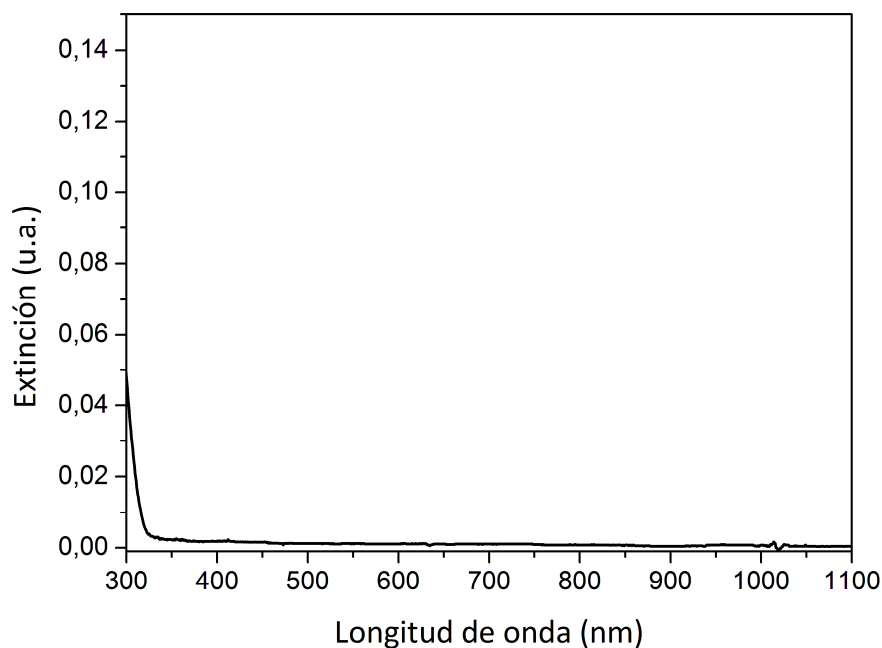


Figura 3.5.1.2: Espectro UV-visible del licor extracto obtenido en la síntesis de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$.

Como se menciona anteriormente la ausencia de señales características en el espectro UV-visible hace necesario el empleo de técnicas alternativas como la espectroscopia Raman para caracterizar del licor extracto obtenido. El espectro superior de la Figura 3.5.1.3 corresponde al licor extracto obtenido en la síntesis de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$ y exhibe una ancha e intensa señal ubicada a 2268 cm^{-1} que puede ser asociada con el estiramiento (“stretching”) simétrico y asimétrico del ion BH_4^- [4,15,16].

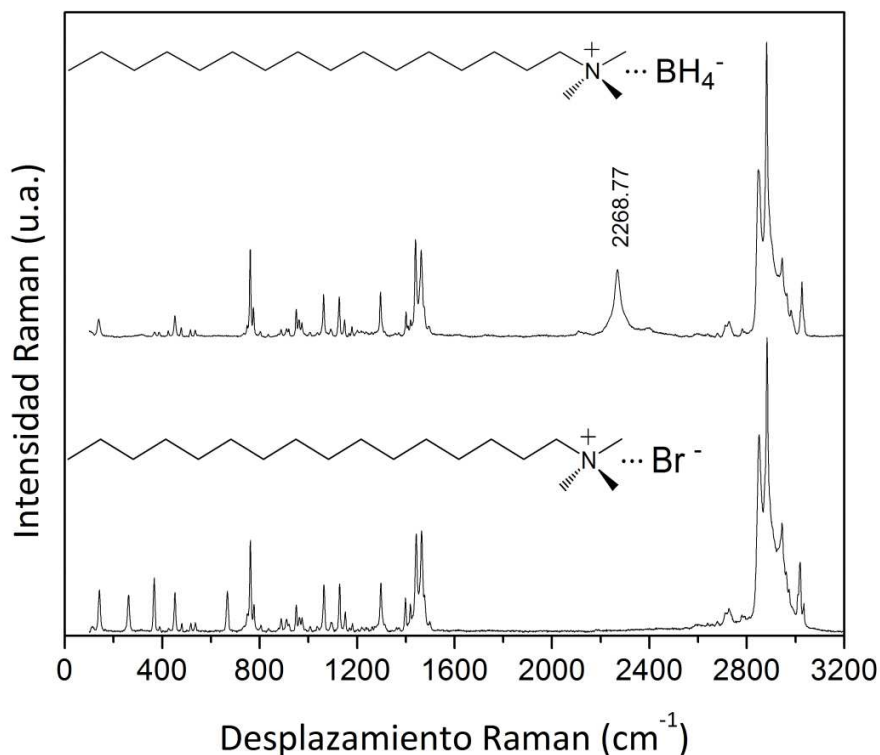


Figura 3.5.1.3: Espectro Raman de (inferior) la referencia, CTAB y de (superior) licor extracto obtenido en la síntesis de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$.

De esta manera, la evidencia espectroscópica sustenta la existencia de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$ en el licor extracto obtenido.

Las propiedades reductoras del licor extracto pueden evaluarse mediante pruebas químicas cualitativas (ver Sec. 2.4; Cap. 2) empleando al I_2 como especie indicadora. Los cambios cromáticos que experimentan las soluciones clorofórmicas de I_2 en presencia de una especie reductora indican cualitativamente el avance de la reacción redox. La adición del licor extracto a una solución clorofórmica de I_2 produce la secuencia de cambio cromáticos característicos de la reducción de I_2 a triioduro (I_3^-), y ioduro (I^-) (violeta, amarillo, incoloro) demostrando las propiedades reductoras del producto de extracción, Figura 3.5.1.4. Esta secuencia cromática y espectroscópica puede explicarse teniendo en cuenta las especies químicas involucradas en el medio de reacción. La adición de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$ produce la reducción del I_2 (Figura 3.3.1.4(a)), a $[CTA^+ \cdots I_3^-]$ (Figura 3.5.1.4 (b)) y posteriormente a $[CTA^+ \cdots I^-]$ (Figura 3.5.1.4(c)).

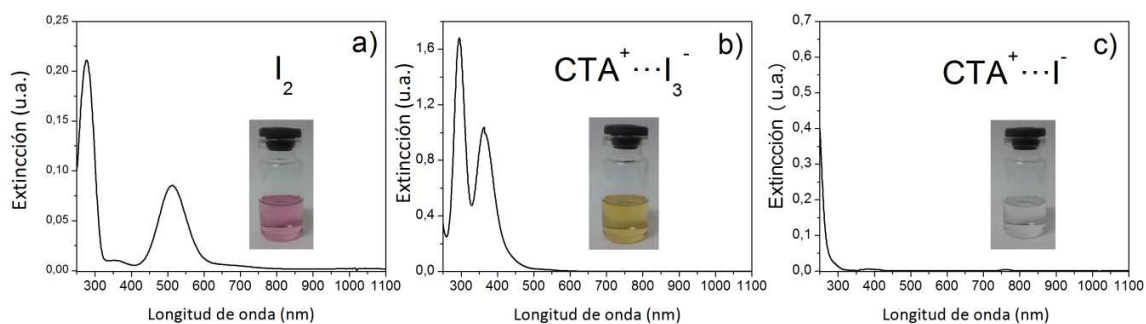
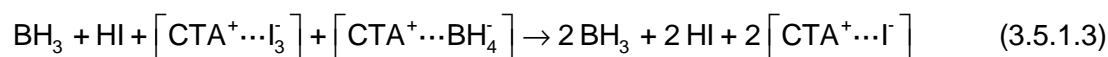
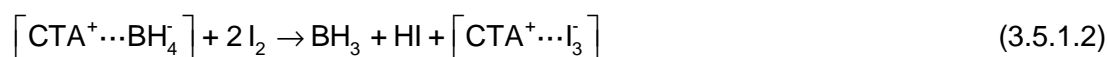


Figura 3.5.1.4 Espectros UV-visible y fotos adquiridas en diferentes estadios del avance de reacción entre el I₂ y el licor extracto.

Esta secuencia de pasos puede describirse mediante las siguientes reacciones químicas:



donde, el protón (H⁺) y el ion yoduro (I⁻), producidos en la reacción, son considerados formando compuestos neutros (HI) debido a la pobre estabilización que proporciona el cloroformo a los iones pequeños.

En función de la ausencia de especies químicas con átomos de oxígeno con el adecuado estado de oxidación en cloroformo (CHCl₃), se formulará la reacción de oxidación BH₄⁻ hasta la formación de borano (BH₃) como la hemireacción de reducción más plausible bajo estas condiciones. En dicho caso, la hemi-reacción contempla, únicamente, la transferencia de una par de electrones y la liberación de un protón (H⁺), como se describe en la siguiente hemireacción.



La misma resulta relativamente más sencilla que el conjunto de reacciones químicas que describen los sucesos que puede experimentar el ion BH₄⁻ para dar la formación de iones borato (BO₃³⁻), en fase acuosa. Esta secuencia involucra la transferencia total de 8 electrones con una química compleja y poco caracterizada.

En base a los resultados espectroscópicos y a las pruebas químicas cualitativas se ha mostrado tanto la existencia de [CTA⁺...BH₄⁻] en el licor extracto,⁸ como sus

propiedades reductoras. Asimismo, se ha logrado sintetizar el conjunto mínimo de especies químicas (precursor y agente reductor) necesarias para sintetizar las correspondientes NPs en medio orgánico. En lo que resta del capítulo se analizarán ciertos aspectos específicos relacionados con el proceso de extracción.

3.6 Cuantificación del proceso de extracción: obtención de [CTA⁺...AuBr₄⁻] en fase orgánica

Dadas las características espectroscópicas que presenta el anión complejo AuBr₄⁻ es posible realizar una cuantificación del proceso de extracción asociado. Esto puede lograrse determinando la fracción de AuBr₄⁻ transferido a la fase orgánica (f_o), indirectamente, determinando la concentración remanente del complejo en fase acuosa (f_{ac}).

$$f_o = (1 - f_{ac}) = \left(1 - \frac{[\text{AuBr}_4^-]_{\text{H}_2\text{O}}^f}{[\text{AuBr}_4^-]_{\text{H}_2\text{O}}^i}\right) \quad (3.6.1)$$

Las propiedades ópticas del AuBr₄⁻ permiten obtener su concentración remanente vía la ecuación de Lambert-Beer, realizando medidas de absorbancia. El coeficiente de absorptividad molar (ε) se determinó realizando una curva de calibración en condiciones experimentales similares a las empleadas en el proceso de extracción. Las medidas de absorbancia se obtuvieron a 382 nm donde el complejo AuBr₄⁻ presenta un máximo de absorbancia ancho y característico. La Figura 3.6.1 muestra el espectro UV-visible de la solución acuosa remanente, espectro de línea de color rojo, y a modo de referencia el espectro UV-visible de una dilución 1 en 10 de la solución acuosa inicial, espectro de línea negra.

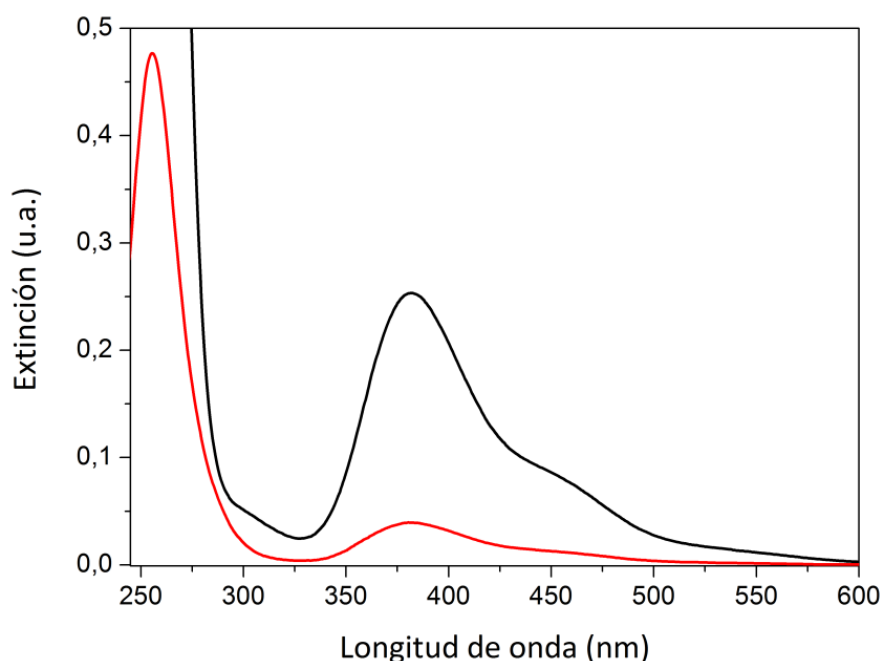


Figura 3.6.1: Espectro UV-visible de (—) una dilución 1:10 de una solución acuosa 0,5 mM AuBr_4^- y 100mM NaBr a pH ~2 antes del proceso de extracción (—) la fracción acuosa después del proceso de extracción.

En base a las concentraciones calculadas se determinó que el porcentaje de extracción del anión complejo AuBr_4^- de fase acuosa a fase orgánica es de alrededor del 98%. Cabe destacar, que los valores de absorbancia medidos corresponden a valores de concentración dentro de la región de linealidad de la ley de Lambert-Beer.

3.7 Principales contaminantes presente en diferentes licores extracto

El proceso de extracción involucra una reacción de intercambio aniónico cuya eficiencia está determinada por el correspondiente equilibrio químico. De esta manera, es razonable esperar que cierta cantidad del ATF quede remanente en el licor extracto obtenido, contaminando dicha solución. En la síntesis de $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$, el $[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$ resulta ser el principal contaminante en el licor extracto, independientemente del agente de extracción empleado ($[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$ o $[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$). Los valores altos de concentración de aniones SCN^- (400 mM) necesarios para la formación del correspondiente anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, contribuyen a la transferencia simultánea de ambos aniones a fase orgánica. La señal a 2053 cm^{-1} de la Figura 3.2.2.2

puede asociarse a los modos de estiramiento del anión SCN^- [5] confirmando la presencia de $[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$ en fase orgánica. Así, en dicho proceso de extracción ocurre la transferencia simultánea de ambos aniones, $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ y SCN^- a fase orgánica. Por otro lado, el principal contaminante en licor extracto que se obtiene de la síntesis del precursor de Au es el mismo agente de transferencia de fase (CTAB) remanente, producto del equilibrio químico asociado. Si bien en este caso la ausencia de enlaces en el anión bromuro (Br^-) dificulta su identificación por espectroscopia Raman, la obtención de un porcentaje de eficiencia diferente al 100 % indica indirectamente el contenido de dicho compuesto.

3.8 Conclusiones parciales

Se logró sintetizar los precursores ($[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$) y el agente reductor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$) en fase orgánica. Los resultados espectroscópicos obtenidos sustentan la existencia de los respectivos aniones en fase orgánica. Además, se discutieron algunos aspectos concernientes a los procesos de extracción como la efectividad y los posibles interferentes.

3.9 Referencias:

- [1] Silverstein, R. M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 7th Edición, John Wiley & Sons, **2005**.
- [2] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M; "Structure Determination of Organic Compounds, 4th Ed. Springer, **2009**.
- [3] Larkin, P. J.; "IR and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation", Elsevier, San Diego, **2011**.
- [4] Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [5] Molinou, I. E.; Tsierekzos, N. G. *Spectrochim. Acta A.* **2008**, 71, 954–958.
- [6] Meguro, K.; Torizuka, M.; Esumi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 341.
- [7] Meguro, K.; Tano, T.; Torigoe, K.; Nakamura, H.; Esumi, K.. *Colloids surf.***1988/1989**, 34, 381.
- [8] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1994**, 801-802.

- [9] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-3461.
- [10] Usher, A.; McPhail, D. C.; Brugger, J. A. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73, **2009**, 3359-3380.
- [11] Kotrlý, S.; Šůcha, L.; "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Halsted Press, Prague, **1985**.
- [12] Stammreich, H.; Forneris, R. *Spectrochim. Acta.* 16, **1959**, 363-367.
- [13] Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zanchet, D.; Zarbin, A. J. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 429.
- [14] Lide, D. R.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Ed. Taylor & Francis Group LLC, **2009**.
- [15] Titov, L. V.; Gavrilova, L. A.; Eremin, E. R.; Mishchenchuk, S. S.; Rosolovskii, V. Ya. *Russ. Chem. Bull.* **1971**, 20, 1266-1268.
- [16] Pettinari, C.; Santini, C. "Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry". Tranter, G.E.; Holmes, J. L.; Lindon, J. C. Eds. Elsevier, London, **2000**.

Capítulo 3 | Síntesis de los precursores y del agente reductor en fase orgánica

Capítulo 4

Síntesis de AuNPs y AgNPs en
medio orgánico: Sistemas
experimental modelo

4.1 Introducción

La síntesis de NPs metálicas en medio orgánico ha ganado un creciente interés en las últimas décadas. Los solventes orgánicos resultan ser medios de dispersión convenientes para el estudio de las propiedades fisicoquímicas, ópticas y catalíticas de las NPs [1]. Los cambios en las propiedades dieléctricas locales, en la superficie de las mismas, pueden ser adecuadamente estudiados empleando diferentes solventes orgánicos con diferentes constantes dieléctricas [2]. Asimismo, reacciones químicas que se llevan a cabo únicamente en medio orgánico pueden ser efectivamente aceleradas aprovechando las propiedades catalíticas de las NPs metálicas. En este contexto, el principal desafío del área es el desarrollo de nuevas estrategias de síntesis capaces de producir NPs metálicas en medio orgánico, estables y con una reducida dispersión de tamaño. Actualmente, existe una gran variedad de estrategias desarrolladas para producir NPs metálicas en medio orgánico [1]. Una de las estrategias más versátiles incluye la transferencia de sales inorgánicas a fase orgánica, seguida de la adición de un agente de reducción adecuado, de acuerdo a lo esquematizado en la Figura 1.3.1 (Cap.1) [3-6]. En este contexto, es importante mencionar los trabajos pioneros realizados por Bönnemman *et al.* (1991) [4,5], Brust *et al.* [3] (1994) y Prahara *et al.* [6] (2005); cuyos estudios profundizaron y generalizaron este tipo enfoque. La síntesis de Brust [3] es una de las estrategias más ampliamente empleada principalmente debido a que la misma produce partículas chicas (~2 nm), muy estables y con una reducida dispersión de tamaño. La remarcable estabilidad de dichas partículas se debe principalmente a la inclusión de moléculas de alcanotioles que interactúan fuertemente con la superficie metálica, formando un enlace químico que pasiva dicha superficie. En la síntesis Brust, el agente precursor ($[TOA^+ \cdots AuBr_4^-]$) es obtenido en tolueno mediante la transferencia del anión complejo $AuBr_4^-$, de la fase acuosa a la fase orgánica, empleando bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como ATF. En un segundo paso, el $AuBr_4^-$ en solución orgánica es reducido para formar las correspondientes AuNPs usando una solución acuosa de $NaBH_4$ formando un sistema de dos fases. A partir que las AuNPs son producidas por una reacción redox que procede vía interfaz acuosa-orgánica, tal aspecto debe tenerse en cuenta a la hora de evaluar la dependencia de la morfología con los factores sintéticos. La interfaz se espera que influya en las etapas de nucleación y crecimiento [7,8], además de determinar, mediante el potencial establecido, la distribución de especies en cada fase [9,10]; generando, consecuentemente, un escenario químico complejo. El grado de

complejidad aumenta aun más si dentro del esquema reactivo se incluye a las moléculas de alcanotioles, que comúnmente son empleadas como estabilizantes. Las especies químicas de partida en el método de Brust son un asunto en debate actualmente y ha motivado numerosas investigaciones al respecto [11-17].

En el capítulo anterior se discutió la síntesis y caracterización de los precursores y del agente reductor en cloroformo (CHCl_3). El conocimiento a nivel molecular de dichas especies resulta de suma importancia a la hora de proponer hipótesis sobre las reacciones químicas intervinientes que ayuden a investigar y comprender los procesos que dan lugar a la formación, el crecimiento y estabilidad de las NPs. En lo que sigue, evaluaremos la efectividad de estas especies para producir las correspondientes NPs mediante la mezcla directa del agente reductor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$) con los correspondientes precursores ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$) a temperatura ambiente y en fase homogénea. Asimismo, mostraremos que el empleo de sistemas experimentales modelos (SEM) basados en la síntesis de AuNPs (SEM-Au) y AgNPs (SEM-Ag) ayudará a conocer las ventajas y resolver las dificultades que se presenten en las diferentes etapas de síntesis. Este conocimiento facilitará la adaptación de la ruta de síntesis para la obtención de NPs de otros metales.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de Au y de Ag en fase orgánica a partir de la mezcla directa entre el correspondiente precursor metálico y el agente reductor.
- Evaluar la estabilidad coloidal y morfológica de las partículas obtenidas en fase orgánica.

4.3 SEM-Au: Síntesis de AuNPs en fase orgánica

La síntesis de AuNPs se llevo a cabo mediante la mezcla directa entre el agente reductor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$) y el correspondiente precursor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$) en una sola fase, a temperatura ambiente y bajo agitación constante. En un experimento típico, las concentraciones finales de los reactantes se eligieron de manera tal de asegurar el consumo completo del precursor agregando exceso del reductor. La mezcla resultante exhibe un cambio cromático de naranja claro, cuando la solución contiene únicamente al precursor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$), a rojo-rubí posterior a la adición del reductor. Este cambio de

color es indicativo del avance de una reacción química en la mezcla reactiva. La formación de AuNPs es completamente consistente con la aparición de una coloración rojiza en la mezcla reactiva. La Figura 4.3.1 muestra los espectros UV-visible correspondientes al precursor $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$, y a la mezcla reactiva resultante inmediatamente después del agregado del reductor

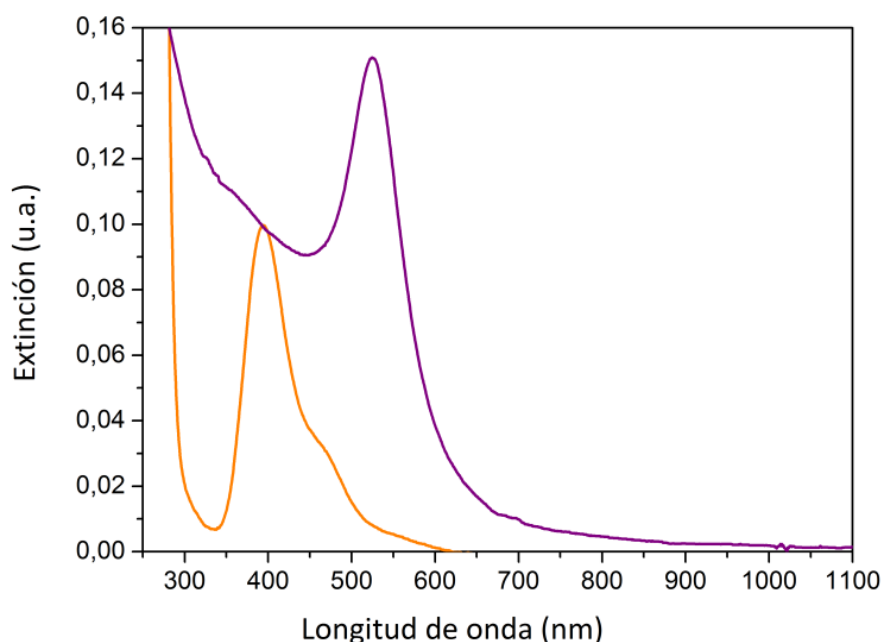
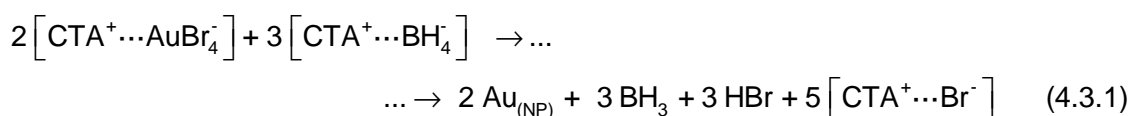


Figura 4.3.1: Espectro UV-visible del precursor metálico ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$) (—) y de las AuNPs producidas inmediatamente después de la adición de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$ (—). Composición final de la mezcla reactiva: 0,1mM de $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ y 1 mM de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$.

El espectro de extinción del producto de reacción presenta un máximo a 524 nm y puede asociarse a la resonancia del plasmon superficial (RPS) de las AuNPs [16,17], espectro de línea de color violeta. El proceso de formación de las AuNPs, en medio orgánico, puede describirse mediante la siguiente reacción química general



donde el subíndice (NP) denota átomos de Au agregados como NP. Para la formulación de la reacción química se tuvo en cuenta las especies químicas de partida (precursor/

Capítulo 4 | Síntesis de AuNPs y AgNPs en medio orgánico: Sistemas experimentales modelo

reductor), como así también el entorno químico proporcionado por el solvente. Así, se proponen la formación de especies moleculares neutras (HBr) debido a la baja probabilidad que especies cargadas pequeñas (H^+) sean eficientemente estabilizadas por el cloroformo. La formación de AuNPs en cloroformo se confirma mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM, en inglés), Figura 4.3.2.

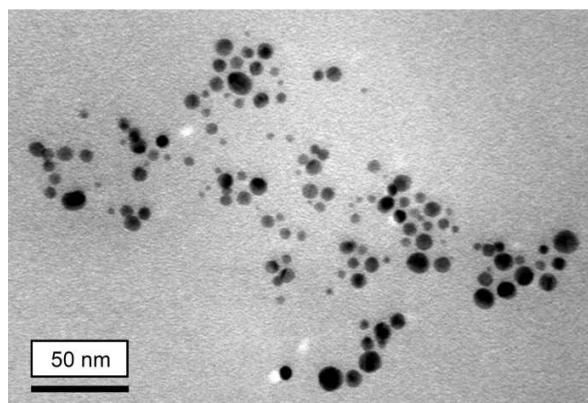


Figura 4.3.2. Imagen TEM de AuNPs producidas mediante la mezcla directa de $[CTA^+ \cdots AuBr_4^-]$ con $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$; longitud de barra, 50 nm.

El alto contraste de grises en la figura, permite identificar la existencia de partículas de Au de forma mayoritariamente esférica. La Figura 4.3.3 muestra el histograma resultante de contabilizar, en numerosos campos de observación, la frecuencia relativa de aparición de diferentes valores de diámetros. La población se ajustó mediante una función de distribución gaussiana, resultando un tamaño medio de $(6,1 \pm 0,2)$ nm con una dispersión de $\sigma=2,44$ nm ($R^2=0,873$). Las partículas producidas presentan un tamaño relativamente pequeño y de forma cuasiesférica.

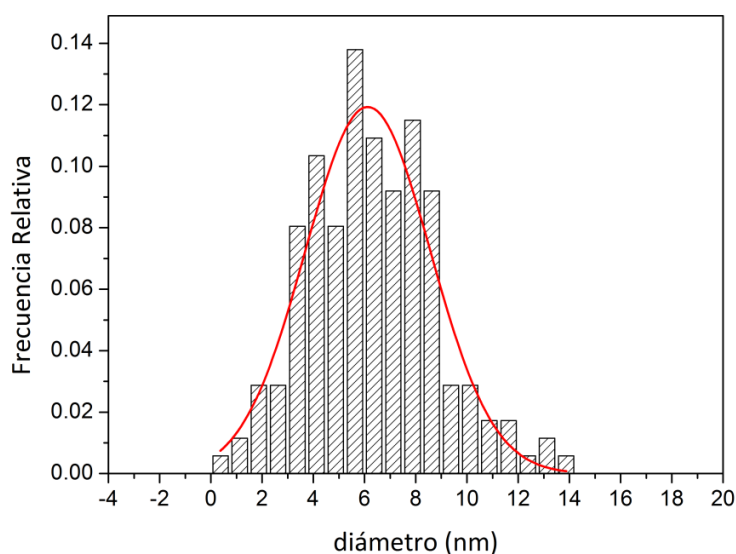


Figura 4.3.3. Histograma resultante de realizar la estadística sobre 174 partículas contadas en 5 zonas diferentes. Los datos fueron ajustado empleando una función tipo gaussiana, curva de color rojo.

En base al conjunto de resultados proporcionados por la espectroscopia y la microscopia mostramos la efectividad de la ruta de síntesis propuesta para producir AuNPs en cloroformo.

4.4 SEM-Ag: Síntesis AgNPs en medio orgánico

La síntesis de AgNPs se llevó a cabo en condiciones similares a las empleadas para obtener AuNPs en cloroformo, a partir de la mezcla entre $[CTA^+ \dots BH_4^-]$ y $[CTA^+ \dots Ag(SCN)_2]$. La mezcla directa de los reactantes produce un cambio cromático de incoloro, cuando la solución contiene únicamente al precursor de Ag, a amarillo intenso, una vez adicionado el agente reductor. Este cambio de color es indicativo del avance de la reacción en la mezcla reactiva, al igual que en el caso del Au. La formación de AgNPs es consistente con la aparición de una coloración amarilla en la mezcla reactiva. La Figura 4.4.1 muestra los espectros UV-visibles correspondientes al agente precursor, espectro de línea color gris, y de la mezcla reactiva después del agregado del agente reductor, espectro de línea color negro. El espectro del producto de reacción presenta una banda de extinción simétrica, centrada alrededor de 416 nm y puede ser asociado con la RPS de las AgNPs [16,17].

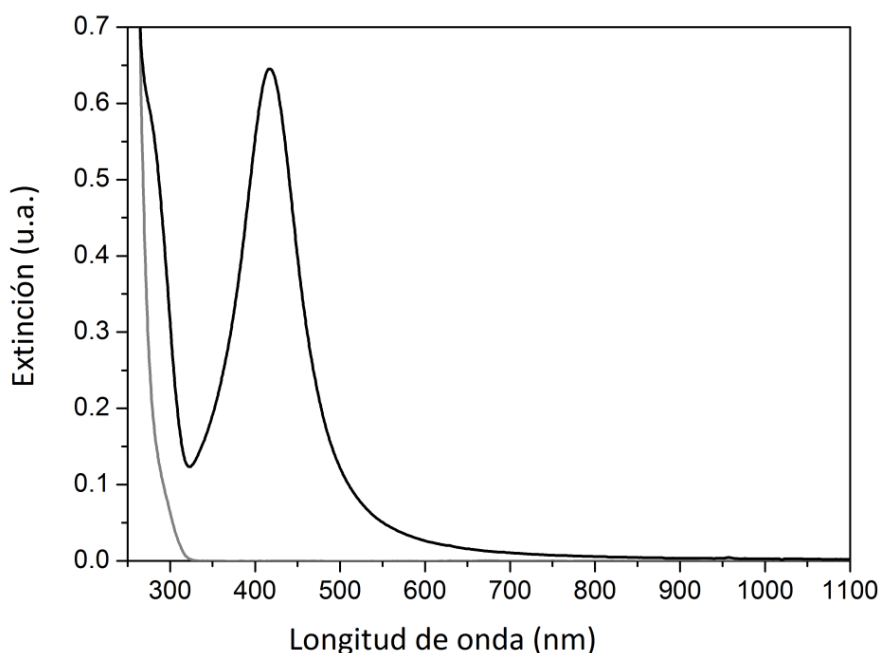
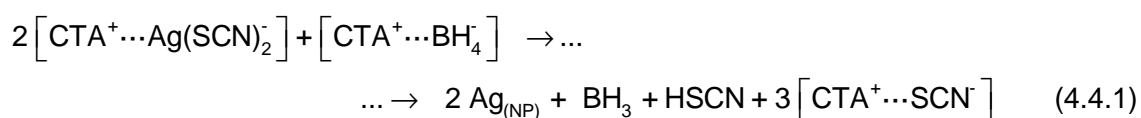


Figura 4.4.1: Espectro UV-visible de (—) una solución clorofórmica de $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$ y (—) de las AgNPs producidas después de la adición de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$. Composición final de la mezcla de reacción: 0,1mM de $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$ y 1 mM de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$.

La formación de AgNPs se puede describir mediante de la siguiente reacción química general:



donde nuevamente se usa el subíndice (NP) para hacer referencia a los átomos de Ag agregados como NP y las especies propuestas se formulan en base a criterios similares a los empleados en la ecuación (4.4.1). La obtención de AgNPs queda sustentada con las fotografías TEM que se muestran en la Figura 4.4.2. El alto contraste de grises observado en la figura permite confirmar la existencia de partículas de Ag de forma, mayoritariamente, esférica.

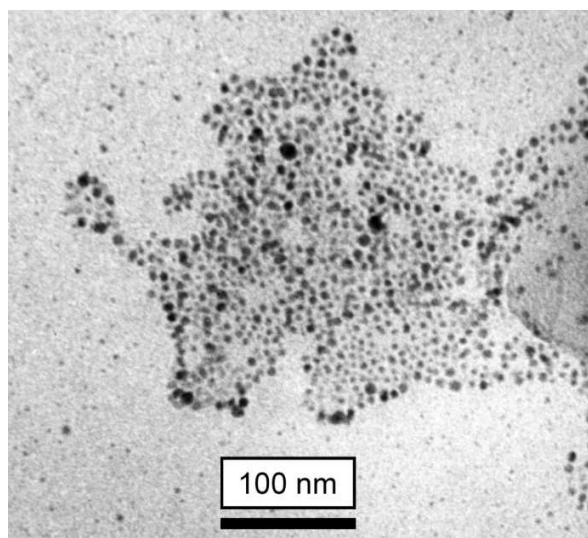


Figura 4.4.2. Imágenes TEM de las AgNPs producidas mediante la mezcla directa entre el $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ con $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$. Longitud de barra, 100 nm.

La Figura 4.4.3 muestra la distribución de tamaño obtenida de contar la frecuencia relativa de aparición de diferentes valores de diámetro.

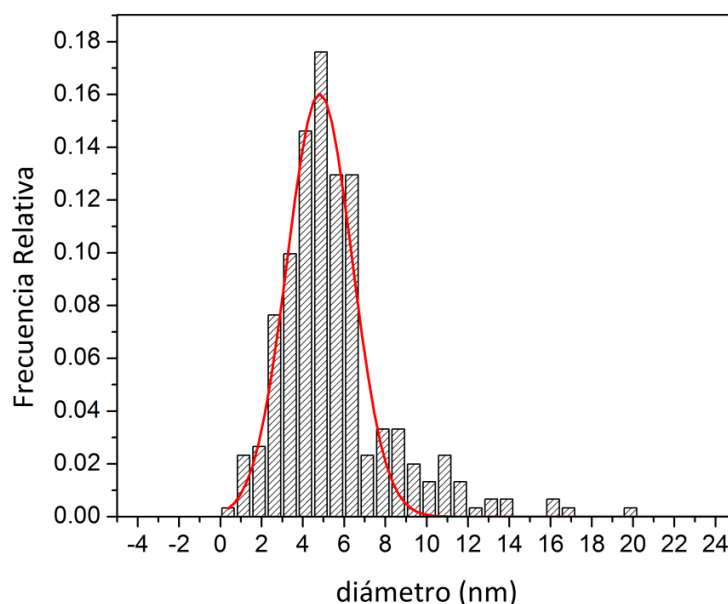


Figura 4.4.3. Histograma resultante de realizar la estadística de 320 partículas en diferentes zonas. Los datos fueron ajustado empleando una función tipo gaussiana, curva de color rojo

Al igual que para el caso del Au, la población se ajustó empleando una función de distribución gaussiana, obteniéndose un tamaño medio de $(4,81 \pm 0,08)$ nm con una dispersión de $\sigma=1,58$ nm ($R^2=0,937$). La formación de AgNPs da lugar a un tamaño medio y una dispersión de tamaños menor que la obtenida para las partículas de Au (sección 4.3.1). La obtención de partículas de Ag confirma la efectividad de la ruta de síntesis propuesta para producir dichas partículas en medio orgánico.

Hasta aquí, hemos mostrado la factibilidad para producir AuNPs y AgNPs completamente en medio orgánico mediante reacciones redox, en una sola fase y a temperatura ambiente. A su vez, este resultado verifica que el reductor sintetizado posee la potencia suficiente para reducir los respectivos centros metálicos de los correspondientes complejos de coordinación. Las partículas obtenidas, en ambos casos, resultan ser mayoritariamente esféricas y con un grado de dispersión bajo.

4.5 Estudio de la estabilidad coloidal

La formación de las NPs no es el único aspecto a tener en cuenta a la hora de evaluar las virtudes de una ruta de síntesis en particular. La estabilidad es el otro aspecto de fundamental importancia a considerar. En general, el término estabilidad hace referencia a aquellos sistemas que poseen la capacidad de permanecer en un estado disperso a lo largo del tiempo, que denominaremos estabilidad coloidal. Sin embargo, es necesario hacer una distinción entre esta última acepción y la estabilidad morfológica, la cual está relacionada con la reactividad superficial de las partículas y es característica de los procesos de corrosión, disolución y crecimiento.

En la presente sección estudiaremos la estabilidad de las AuNPs y AgNPs sintetizadas, realizando el seguimiento temporal de las respectivas mezclas reactivas mediante espectroscopia UV-visible y microscopía de transmisión electrónica.

4.5.1 Evolución espectral y microscópica

Convenimos en denominar “etapa de formación” al intervalo de tiempo que transcurre entre el momento de la mezcla de los reactivos y 2 a 5 minutos posteriores, donde tienen lugar los procesos de nucleación y crecimiento. Asimismo, denominamos “etapa de madurado” al intervalo de tiempo posterior a la etapa de formación donde tienen lugar procesos diferentes. Hacer esta distinción de etapas será de gran ayuda en la

discusión de los resultados que se presentan a continuación; no obstante, en el capítulo siguiente discutiremos detalladamente los fundamentos que justifican esta conceptualización.

La Figura 4.5.1.1 muestra una secuencia de espectros UV-visible correspondientes a la evolución de las AgNPs en el medio de formación. El espectro de línea de color azul (\rightarrow , día 0), corresponde a las AgNPs formadas de acuerdo a la ecuación (4.4.1), que convinimos en denominar “etapa de formación”. Los restantes espectros (1, 2, 3, 4, 5) corresponden a la evolución de las partículas de Ag en el medio de reacción durante los días posteriores a su formación y correspondientes a la “etapa de madurado”.

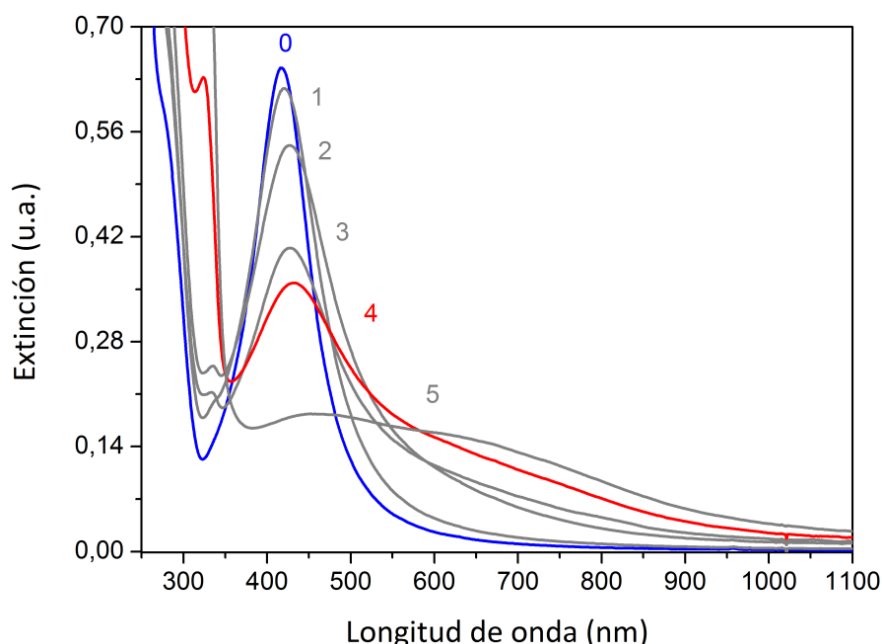


Figura 4.5.1.1. Secuencia de espectro UV-visible correspondientes a la mezcla de reacción obtenida de la síntesis de las AgNPs correspondientes a los primeros cinco días.

El perfil espectral de la etapa de formación, espectro de color azul, corresponde al comportamiento característico descrito en la Figura 4.4.1 y será la referencia adecuada para el análisis de la evolución espectroscópica a tiempo mayores. El comportamiento óptico observado durante la etapa de madurado se caracteriza por: la disminución en la intensidad del máximo de extinción, su corrimiento a longitudes de onda mayores y un notable aumento del valor de extinción a longitudes de onda mayores ($\lambda > 600\text{nm}$). Este comportamiento puede asociarse con la presencia de partículas de mayor tamaño y/o anisotrópicas [16,17] (Cap. 2, Sec.2.1.4).

La Figura 4.5.2 muestra imágenes de TEM correspondiente a las partículas de Ag recién formadas y después de cuatro días de evolución en el medio de formación. Después de cuatro días de evolución, Figura 4.5.2.b, se observan tamaños mayores que los observados al inicio de la reacción, Figura 4.5.2.a. Por su parte, la Figura 4.5.3 muestra los histogramas resultantes del análisis realizado sobre las respectivas imágenes TEM correspondientes al inicio y al cuarto día de reacción.

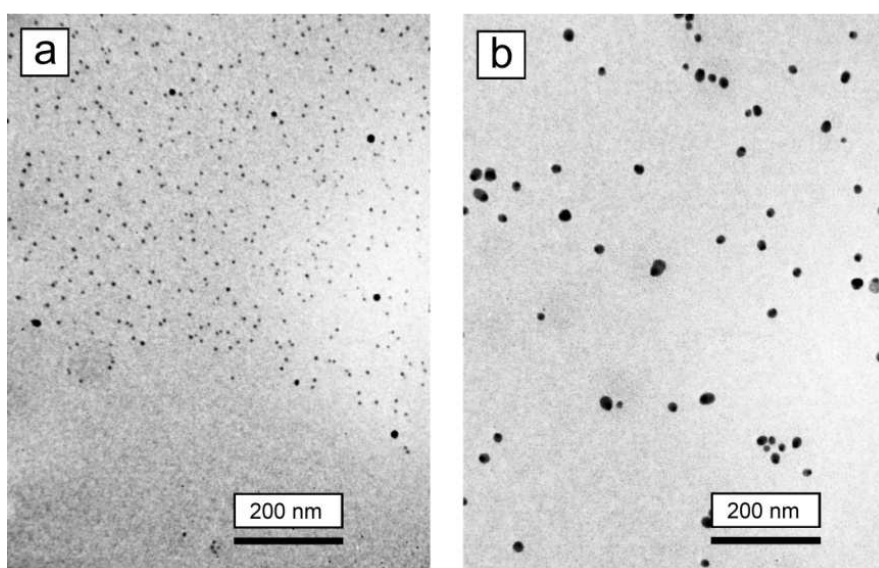


Figura 4.5.1.2 Imágenes TEM de las AgNPs producidas con la mezcla directa de $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$ al (a) inicio de reacción y (b) cuarto día de reacción. Longitud de barra, 200 nm.

El ajuste de los respectivos histogramas, mediante una función de distribución gaussiana, permite obtener un diámetro medio de $(4,81 \pm 0,08)$ nm con una dispersión de $\sigma=1,58$ nm, para la población de partículas inmediatamente después de su formación, y de $(15,3 \pm 0,3)$ nm con una dispersión de $\sigma=4,93$ nm, después de cuatro días de evolución en el medio de formación.

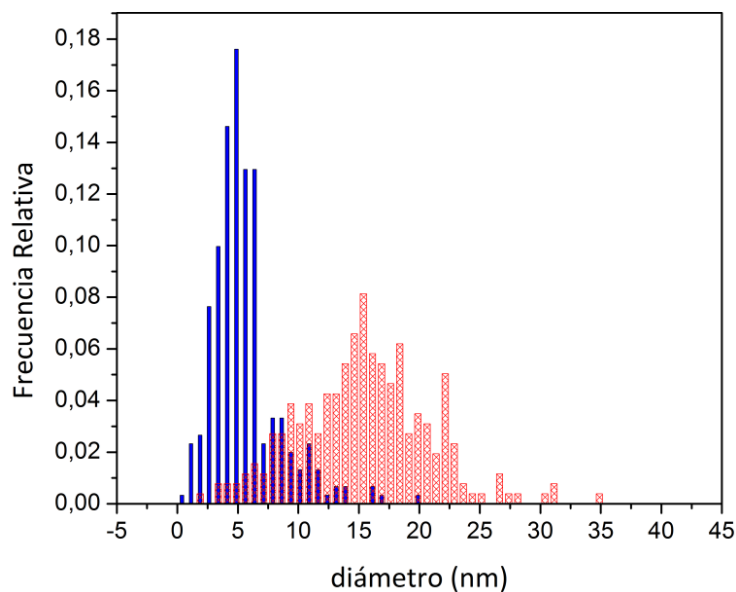


Figura 4.5.1.3 Histograma de la población de nanopartículas Ag correspondientes al inicio (—) y al (—) cuarto día de reacción.

Así, existe tanto un notable aumento en el tamaño medio de las partículas como en la dispersión a medida que transcurre el tiempo en el medio de formación. Es importante notar que este aumento del tamaño medio sucede con una simultánea disminución de la frecuencia de observación de partículas muy pequeñas, presentes en la etapa de formación. Estos resultados están en acuerdo con el comportamiento óptico observado en la Figura 4.5.1.1.

En resumen, la evidencia espectroscópica y morfológica sugiere la existencia de un proceso de madurado responsable del crecimiento de las partículas de Ag en el medio de reacción, Figura 4.5.1.4.

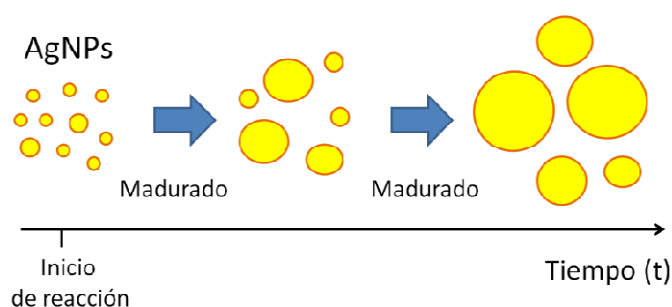


Figura 4.5.1.4. Esquema de la evolución morfológica experimentada por las AgNPs en la mezcla de reacción resultante.

Las partículas de Au presentan también un comportamiento óptico y morfológico similar al descrito para la AgNPs. La Figura 4.5.1.5 muestra los espectros de extinción correspondientes a las AuNPs inmediatamente después de su formación (—) y después de cinco días de evolución en el medio de formación (—).

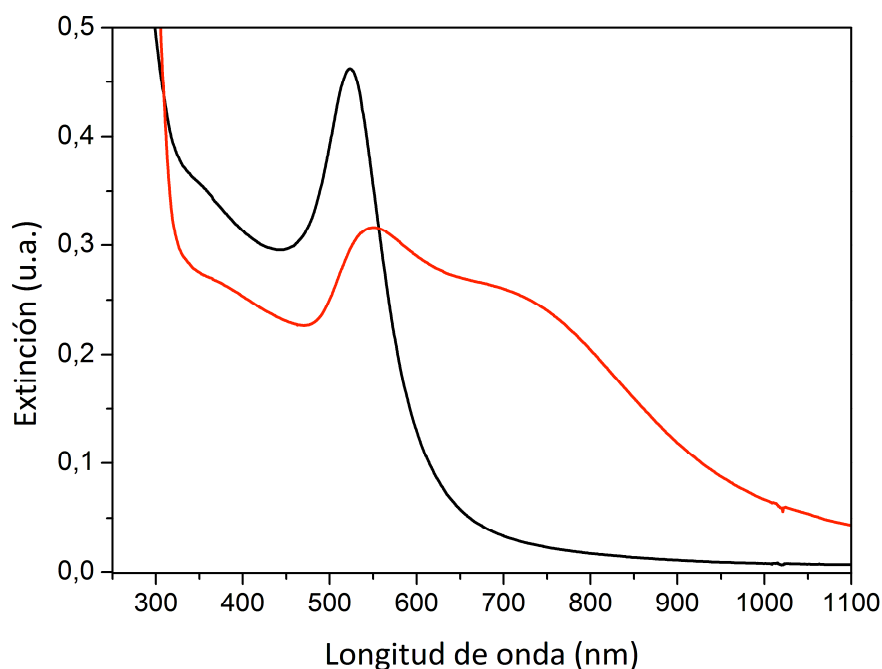


Figura 4.5.1.5: Espectro UV-visible de la mezcla de reacción correspondiente a la síntesis de AuNPs al inicio (—) y al quinto día de reacción (—).

Las tendencias generales son similares a las observadas en el caso de la Ag; disminución en la intensidad del máximo de extinción, corrimiento del máximo de RPS a longitudes de

onda mayores y notable aumento del valor de extinción a longitudes de onda mayores ($\lambda > 600\text{nm}$) que define un hombro ubicado por encima de 700 nm. Este comportamiento óptico puede ser asociado a la existencia de mayor tamaño y/ o anisotrópicas. La Figura 4.5.1.6 muestra las imágenes TEM inmediatamente después de su formación y después de cinco días de evolución en el medio de formación. Después de cinco días de evolución, las partículas son en términos generales de mayor tamaño que las encontradas inmediatamente después de su formación. Esta tendencia cualitativa se corrobora cuantitativamente mediante los histogramas presentados en la Figura 4.5.1.7

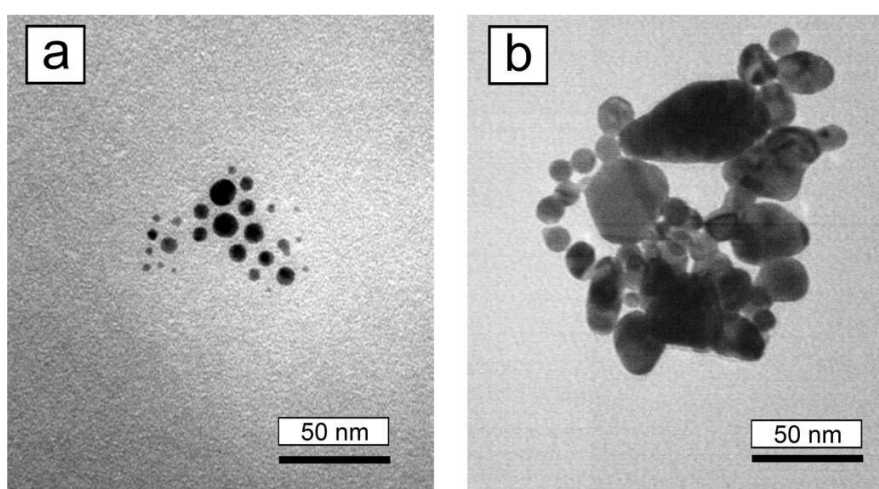


Figura 4.5.1.6: Fotografías TEM correspondientes a las NPs producidas al (a) inicio y al (b) quinto día de reacción. Longitud de barra, 50 nm.

El histograma correspondiente a las partículas obtenidas inmediatamente después de la formación se ajustó suponiendo una distribución gaussiana, obteniéndose un diámetro promedio de $(6,1 \pm 0,2)$ nm con una dispersión de $\sigma=2,42$ nm ($R^2=0,875$). El histograma correspondiente a las partículas después de cinco días de evolución en el medio de reacción no obedece a una distribución gaussiana y, consecuentemente, se informa el tamaño correspondiente al máximo ($d_m=16$ nm) y el intervalo de tamaños que se extiende de 5 a 60nm ($\Delta d=55$ nm). Estos resultados confirman el aumento tanto del tamaño, como de la dispersión de las AuNPs a medida que transcurre el tiempo. Nuevamente se observa la disminución de la frecuencia de aparición de partículas muy pequeñas, detectadas durante de la etapa de formación, que tiene lugar con el aumento del tamaño

en términos generales. Estos resultados están en total acuerdo con el comportamiento óptico observado en la Figura 4.5.1.5.

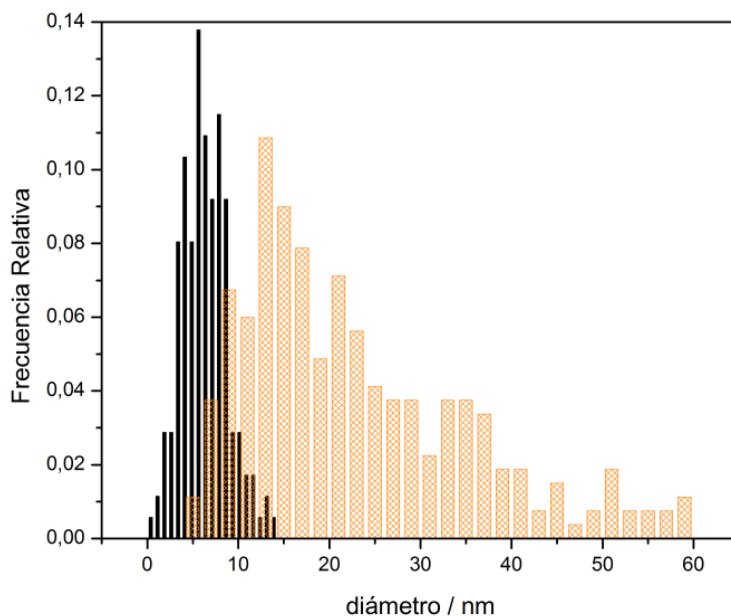


Figura 4.5.1.7. Histograma de la población de AuNPs al (—) inicio de reacción y al (—) quinto día de reacción.

En resumen, la existencia de un proceso de madurado se confirma mediante estos resultados espectroscópicos y morfológicos. Al igual que en caso de las AgNPs, es importante señalar, que las de AuNPs permanecieron en un estado disperso en todo momento durante el análisis de la etapa de madurado, sin presentar indicios de formación de precipitados o aglomeración. Se puede concluir que ambos sistemas, SEM-Au y SEM-Ag, presentan una marcada estabilidad coloidal, pero con una pobre estabilidad morfológica. Los procesos de madurado que subyacen a esta inestabilidad morfológica hacen que las partículas crezcan en tamaño y con formas diferentes a la esférica, Figura 4.5.1.8.

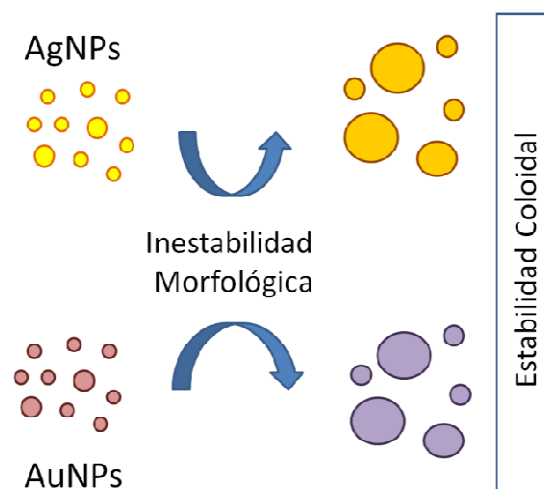


Figura 4.5.1.8. Esquema que muestra las diferentes estabilidades identificadas para los SEM-Au y SEM-Ag de Ag.

4.5.2 Estabilidad coloidal

En función de las especies químicas generadas y del entorno químico resultante, (4.3.1) y (4.4.1), la co-adsorción del CTA^+ con los Br^- , en caso de las AuNPs y SCN^- , en el caso de las AgNPs, parece ser la forma de estabilización más plausible, Figura 4.5.2.1a y Figura 4.5.2.1b.

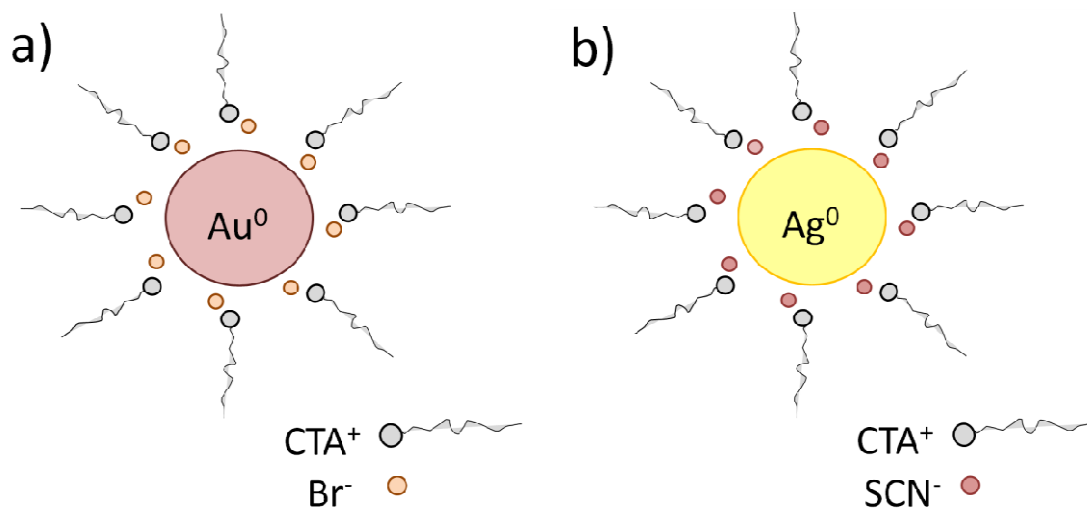


Figura 4.5.2.1. Esquema de la estabilización más probable de las a) AuNPs y b) AgNPs, en medio orgánico.

El fenómeno consiste en una estabilización mixta de tipo electro-estérica, donde la repulsión entre partículas encuentra explicación tanto por la repulsión eléctrica de cargas iguales como en el impedimento físico dado por las cadenas alquílicas del surfactante.

4.6 Conclusiones parciales

Se probó la efectividad de la vía sintética para la formación de las AuNPs y de las AgNPs en fase homogénea y a temperatura ambiente. Asimismo, en ambos sistemas bajo estudio (SEM-Au y SEM-Ag), se identificó una inestabilidad morfológica caracterizada por el cambio de forma y de tamaño de las respectivas NPs.

4.7 Referencias:

- [1] Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341, 333-352.
- [2] Thomas, K. G.; Zajicek, J.;Kamat, P. *Langmuir.* **2002**, 18, 3722-3727.
- [3] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [4] Bönnemann, H.; Brinkmann, R.; Köppler, R.; Neiteler, P.; Richter, J. J. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 804.
- [5] Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joußen, T.; Korall, B.. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.
- [6] Praharaj, S.; Ghosh, S. K.; Nath, S.; Kundo, S.; Panigrahi, S.; Basu, S.; Pal, T. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 13166-13174.
- [7] Agrawal, V. V.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *J. Colloid and Interf. Sci.* **2008**, 318, 501-506.
- [8] Sanyal, M. K.; Agrawal, V. V.; Bera, M. K.; . Kalyanikutty, K. P; Daillant, J.; Blot, C.; Kubowicz, S.; Konovalov, O.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. C.* **2008**,112, 1739–1743.
- [9] Benjamin, I. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 407-451.
- [10] Garcia, J. I.; Fernández, R. A.; Dassie, S. A.; Kakiuchi, T. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 640, 42–50.
- [11] Goulet, P. J. G.; Lennox,R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9582-9584.
- [12] Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, Y.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2092-2095.
- [13] Li, Y.; Zaluzhna, O.; Tong, Y. J. *Langmuir.* **2011**, 27, 7366-7370.

Capítulo 4 | Síntesis de AuNPs y AgNPs en medio orgánico:
Sistemas experimentales modelo

[14] Li, Y.; Zaluzhna, O.; Zangmeister, C. D.; Allison, T. C.; Tong, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1990-1992.

[15] Corthey, G.; Rubert, A. A.; Picone, A. L.; Casillas, L. G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; Yacamán, M. J.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9830-9837.

[16] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668-677.

[17] Coronado, E. A.; Encina, E. R.; Stefani, F. D. *Nanoscale* **2011**, 3, 4042-4059.

Capítulo 4 | Síntesis de AuNPs y AgNPs en medio orgánico:
Sistemas experimentales modelo

Capítulo 5

Estudio de la estabilidad
morfológica de las AuNPs y
AgNPs: Rol de las especies
prólicas

5.1 Introducción

La estabilidad de un sistema coloidal constituye una característica fundamental a la hora de evaluar las virtudes de una ruta de síntesis. Los sistemas coloidales estables permiten tanto el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, como de sus potenciales aplicaciones. Estos sistemas se encuentran, transitoriamente, en un estado metaestable diferente del estado de equilibrio termodinámico donde la fase dispersa se encuentra formando un único cristal.

En el capítulo anterior se demostró la efectividad de la ruta de síntesis para la formación de AuNPs y de AgNPs en cloroformo. Ambos sistemas, SEM-Au y SEM-Ag, presentan una evolución morfológica caracterizada por el crecimiento y el cambio de geometría de las respectivas NPs. Los cambios morfológicos identificados no pueden ser resultado de procesos de aglomeración y/o sinterizado dada las condiciones experimentales empleadas (temperatura ambiente) y la composición de las partículas (partículas metálicas) involucradas. El intercambio de materia entre partículas, necesario para este cambio morfológico, debe describirse entonces mediante un esquema de reacción más complejo. Así, el objetivo principal del presente capítulo es estudiar e identificar las especies químicas determinantes de la inestabilidad morfológica observada.

5.2 Objetivos específicos

- Identificar las especies químicas responsables de la inestabilidad morfológica de las NPs sintetizadas.
- Proponer un esquema de reacción plausible que ayude a explicar los cambios morfológicos identificados.
- Mejorar la estabilidad de las NPs sintetizadas mediante modificaciones convenientes del esquema sintético inicial.

5.3 Algunas consideraciones generales

El madurado de Ostwald (MO) es un proceso característico de los sistemas dispersos, cuyo efecto global corresponde al crecimiento de partículas grandes a expensas de la materia resultante de la disolución de las partículas más pequeñas. Este

proceso esta exclusivamente impulsado por la minimización global de la energía superficial total del sistema coloidal (Cap. 2, Sec. 2.1.1 y 2.1.2). Sin embargo, es frecuente notar la existencia de contribuciones energéticas adicionales a la dada por la minimización de la energía libre de Gibbs superficial; casos que denominaremos más precisamente como pseudo-madurado de Ostwald (PMO). El término energético adicional es el resultado de reacciones químicas acopladas que contribuyen al proceso de madurado o incluso pueden activarlo, Figura 5.3.1

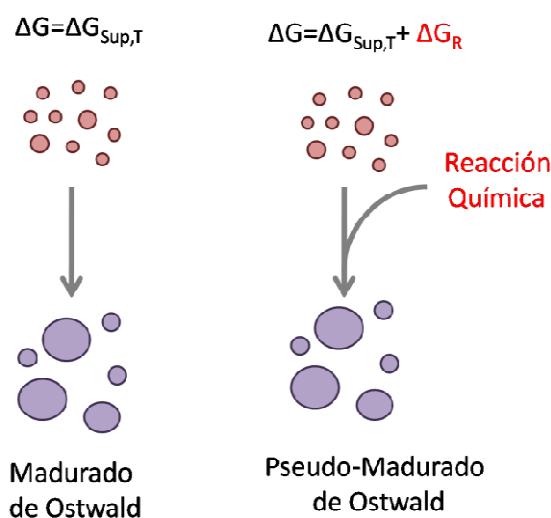


Figura 5.3.1. Representación esquemática de las diferentes contribuciones consideradas en el Madurado de Ostwald (MO) y en el Pseudo-Madurado de Ostwald (PMO).

En el caso particular de los sistemas bajo estudio, SEM-Au y SEM-Ag, resulta poco probable que el intercambio de materia entre las partículas proceda vía especies neutras (átomos metálicos). Las altas energía de cohesión y la pobre estabilización de estos intermediarios atómicos en cloroformo son impedimento suficiente para descartar dicha vía de intercambio. Un mecanismo electroquímico, por el contrario, resulta más factible dada las condiciones experimentales resultantes. En este contexto, el madurado de Ostwald electroquímico (MOE) necesita de un conjunto de especies químicas capaces de dotar de dinámica al intercambio de materia entre las partículas constituyentes del sistema coloidal. Así, la existencia de un agente oxidante, de un agente reductor y de especies precursoras solubles resultan ser fundamentales para hacer dinámico dicho proceso, Figura 5.3.2. Dado que la evolución morfológica tiene lugar en el medio de

formación, como se demostró en el capítulo anterior, este conjunto de especies deben estar presente en dicho medio de dispersión.

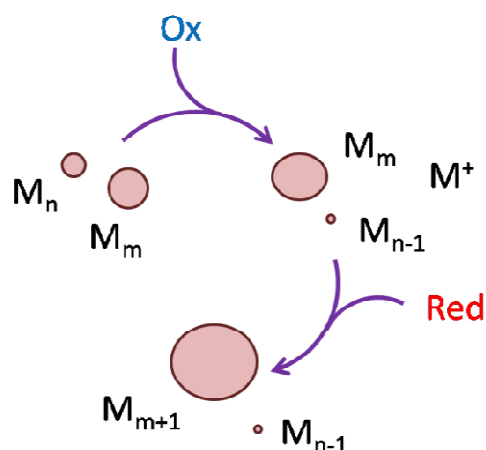


Figura 5.3.2. Esquema de reacción general que describe la evolución morfológica observada en función del Madurado de Ostwald Electroquímico (MOE).

De acuerdo a este esquema, el intercambio de un átomo metálico entre dos partículas tendría lugar mediante la siguiente secuencia de procesos; corrosión en la superficie de de una partícula dada (M_n) para generar una especie intermediaria (M^+), difusión de esta especie intermediaria y, finalmente, su deposición sobre la superficie de otras partículas (M_n). Durante el proceso de corrosión, las partículas más pequeñas resultan ser las más susceptibles a la oxidación de acuerdo a lo descrito por la ecuación de Plieth [1]. Finalmente, las especies intermediarias solubles generadas durante el proceso de corrosión dan lugar, en presencia del reductor remanente, al proceso de deposición. Esta secuencia conduce al aumento de tamaño y al cambio de geometría de las partículas que debido a su gran tamaño son menos afectadas por la corrosión. La evolución morfológica observada consistiría entonces en la acumulación gradual de cambios debidos a la repetición de esta secuencia básica de procesos: corrosión-difusión-deposición.

La discusión de los aspectos particulares de esta secuencia debe iniciarse considerando las posibles especies químicas resultantes de la formación de las respectivas NPs, reacciones (4.3.1) y (4.4.1). Así, debemos considerar que en un experimento típico, las concentraciones del agente reductor exceden a las del precursor metálico de manera tal de impulsar un proceso de nucleación y crecimiento rápido.

Consecuentemente, después de la adición del agente reductor, la concentración de los precursores metálicos cae drásticamente a valores indetectables por espectroscopia UV-visible, mientras que el agente reductor queda remanente en cantidades apreciables en el medio de formación. La existencia de cantidades remanentes de reductor constituye una condición necesaria para asegurar que el proceso de deposición tenga lugar, Figura 5.1.2. Asimismo, la única fuente posible para regenerar las especies intermediarias son las mismas NPs producidas en la etapa de formación dado el contexto experimental descrito. Así, será necesario proponer un proceso de corrosión a través del cual se generen especies oxidadas de los metales constituyentes de las respectivas partículas, ya sea en forma de complejos precursores ($[CTA^+ \cdots AuBr_4^-]$, $[CTA^+ \cdots Ag(SCN)_2^-]$) o alguna otra especie similar ($[CTA^+ \cdots AuBr_2^-]$), que actuarán como especies intermediarias del intercambio de materia entre las partículas del sistema coloidal. El proceso de corrosión debe asimismo suceder en una extensión tal que permita que estas especies intermediarias, una vez producidas sobre la superficie de una dada partícula, puedan difundir en el medio de formación con mayor probabilidad que de redepósitoarse inmediatamente sobre la misma partícula. Más allá de la razonabilidad aparente del mecanismo electroquímico, sólo podremos abandonar el contexto de la mera especulación en base a hechos experimentales probatorios de su consistencia. En esta búsqueda, emplearemos el PMO concebido mecanísticamente en términos electroquímicos como herramienta conceptual para caracterizar el efecto de diferentes variables experimentales de los SEMs. En base a este modelo, intentaremos la explicación de los resultados y del planteo de la hipótesis de trabajo que permitirán esbozar los rasgos principales de los procesos que gobiernan la evolución morfológica observada en los SEMs.

5.4 Formación de especies intermediarias

La generación de especies precursoras intermediarias solubles es un proceso necesario en el esquema general de madurado propuesto, Figura 5.3.2, dado que éstas especies permiten el intercambio de materia entre las partículas de los SEMs. Si bien, la diferencia de energía libre superficial entre partículas de diferente tamaño/forma en los SEMs constituye una condición necesaria para la evolución morfológica, por sí sola no es suficiente. Debido a esto, la prueba de la existencia de especies intermediarias constituye

un aspecto central de la validación del mecanismo propuesto. Como se mencionó anteriormente, las especies intermediarias solubles deben formarse a partir de la oxidación de las NPs obtenidas durante la etapa de formación. La descripción del proceso de oxidación que las genera se discutirá más adelante.

Una evidencia directa de la existencia de un proceso de oxidación se obtiene mediante espectroscopia Raman cuando se monitorea la evolución morfológica de las AgNPs a diferentes tiempos. La Figura 5.4.1 muestra los espectros Raman correspondientes al medio de formación durante el madurado.

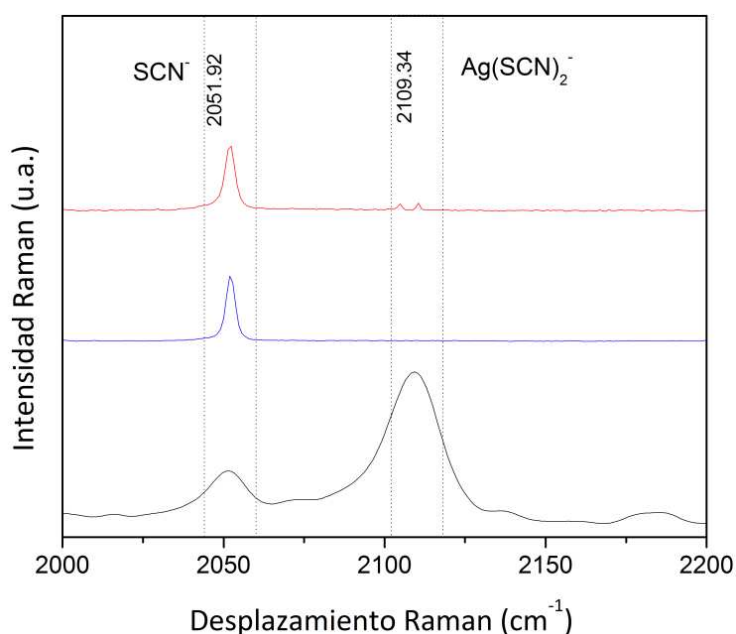


Figura 5.4.1: Espectros Raman correspondiente al medio de reacción; inmediatamente después de la formación de las AgNPs (—) y al cuarto día de reacción (—). Referencia: espectro Raman del licor extracto obtenido de la síntesis del precursor de Ag (—).

El espectro Raman del licor extracto obtenido de la síntesis del precursor de Ag ($[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$), presenta dos señales destacadas; una ubicada a 2051 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento (“stretching”) asimétrico del anión SCN^- “libre” [2] y otra a 2109 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento (“stretching”) asimétrico del anión SCN^- que forma parte del anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ [3]. Estos aniones SCN^- libres, contaminantes del licor extracto del precursor de Ag, servirán como sonda interna a nuestro propósito de mostrar los cambios principales durante el proceso

de madurado de las AgNPs. Así, el espectro Raman correspondiente a la etapa de formación de las AgNPs, espectro de color azul, exhibe tan sólo la señal asociada con aniones SCN^- libres (2051 cm^{-1}). La ausencia de la señal asociada al anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ (2109 cm^{-1}) es perfectamente consistente con la idea de un agotamiento total de esta especie debido a su consumo durante la etapa de formación de las AgNPs, de acuerdo a la reacción (4.4.1). Al cuarto día de evolución de las NPs en el medio de formación, es decir un intervalo de tiempo correspondiente a la etapa de madurado, puede observarse nuevamente un par de señales localizadas en la zona asociada al anión complejo $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, espectro de color rojo. La detección de estas señales representa un clara evidencia de la regeneración del precursor $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$ en el medio de formación, especie que podría desempeñar el rol de especie intermediaria soluble durante la evolución morfológica. Estos resultados confirman, al menos de modo indirecto, la existencia de un proceso de oxidación que produce la generación de la especie intermediaria que en este caso particular corresponde a la especie precursoras, Figura 5.4.2.

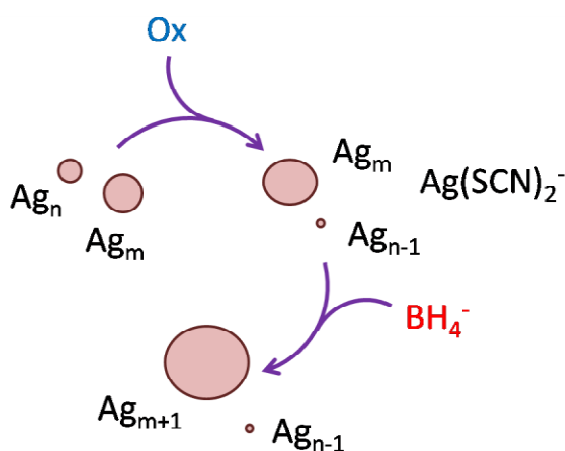


Figura 5.4.2. Esquema de reacción general que describe la evolución morfológica observada en el caso de la mezcla de reacción de las AgNPs.

Aquí, resulta pertinente volver sobre la distinción realizada en el capítulo anterior en cuanto a la conveniencia de separar temporalmente la síntesis de NPs en dos etapas; una de formación y otra de madurado. Los espectros Raman de la Figura 5.4.1 aportan el fundamento para concebir dos etapas claramente diferenciadas. En la etapa de

formación, los procesos de nucleación y crecimiento tienen lugar en condiciones tales que la concentración de agentes precursor y reductor es relativamente alta para ambas especies reactivas. El final de dicha etapa se encuentra marcado por el agotamiento completo del agente precursor como consecuencia de su consumo, como demuestran los espectros Raman después de la formación de las AgNPs (Figura 5.4.1, espectro de color azul). Por otro lado, la etapa de madurado se caracteriza por transcurrir en un ambiente químico radicalmente diferente donde el agente precursor, que en este caso desempeña el rol de especie intermediaria, se encuentra en valores de concentración relativamente pequeños. Aunque $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ se encuentra en concentración baja, su señal Raman es perfectamente detectable (Figura 5.4.1, espectro de color rojo). En la Figura 5.4.3 se representan esquemáticamente las características sobresalientes para las etapas de formación y de madurado.

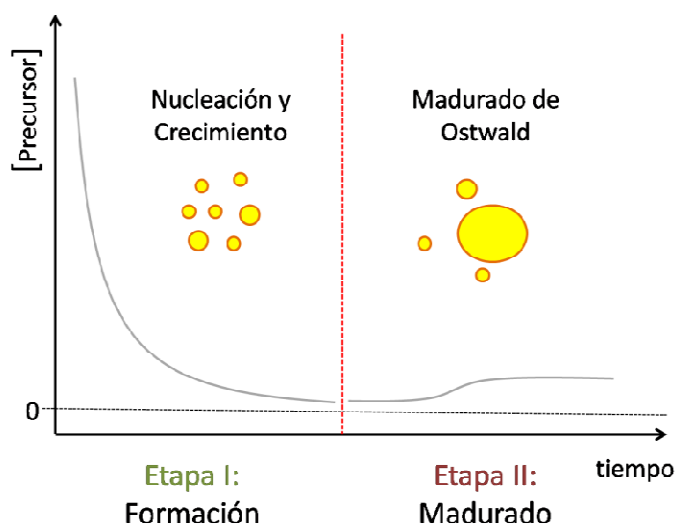


Figura 5.4.3. Etapas de formación y madurado las cuales diferencian temporalmente los procesos que tienen lugar en función de la concentración del agente precursor.

Así, los cambios morfológicos detectados en la etapa de madurado se deberían a un conjunto de procesos interrelacionados (corrosión, difusión de intermediarios y deposición). Si bien, tanto el proceso de crecimiento (etapa de formación) como el de deposición (etapa de madurado) conducen a un aumento en el tamaño de las NPs, estos procesos tienen lugar en medios de composición marcadamente diferentes. Mientras que el primero tiene lugar en un medio rico en agente precursor, el segundo sucede en un

medio donde el agente precursor está disponible en bajas cantidades y en estado estacionario como resultado de un conjunto complejo de reacciones.

Es importante destacar que los SEM-Ag y SEM-Au presenta similitudes espectroscópicas y microscópicas en la etapa de madurado, razón por la cual consideramos que las conclusiones son de validez general. No obstante ello, el SEM-Ag ofrece ventajas para la identificación y caracterización de las especies intermediarias durante la etapa de madurado dada la simplicidad electroquímica inherente a dicho sistema. En el SEM-Au, en cambio, el proceso de corrosión podría producir AuBr_4^- y/o AuBr_2^- haciendo menos directa la identificación de las especies intermediarias.

5.5 Especies oxidantes

La evidencia experimental indica que tanto las AuNPs como AgNPs son oxidadas por alguna especie existente en el medio de formación, de modo que debemos identificar cuál de ellas desempeña este rol. Li *et al.* han informado que el protón posee el potencial de oxidación suficiente para oxidar AgNPs en solución acuosa [4]. Si bien en cloroformo no es factible estabilizar iones pequeños como el protón, éste puede encontrarse disponible formando especies moleculares disueltas. Tal es el caso de las especies próticas HBr y HSCN, que son generados como subproductos de reacción en la formación de las respectivas NPs, (4.3.1) y (4.4.1). El comportamiento ácido-base en solución acuosa del HSCN y HBr se debe fundamentalmente a la polaridad del enlace con el átomo de hidrogeno y a la capacidad de solvatación del agua. En cloroformo, en cambio, no es factible la disociación ácida de dichas moléculas debido a la pobre estabilización que ofrece este solvente al protón y su correspondiente contraión. Sin embargo, la polaridad del enlace con el átomo de hidrógeno en el H-Br y el H-SCN es una propiedad inherente a estas moléculas y, por lo tanto, debe ser considerada en nuestra discusión. Este aspecto permite considerar a estas especies moleculares neutras (HBr, HSCN) como posibles fuente de protones y por lo tanto, como potenciales agentes oxidantes en medio orgánico. Asimismo, el O_2 atmosférico es otra especie que puede actuar como oxidante debido a sus propiedades redox y a su alta solubilidad en CHCl_3 . En este contexto podemos plantear dos esquemas de reacción posibles como alternativas para describir el proceso de madurado.

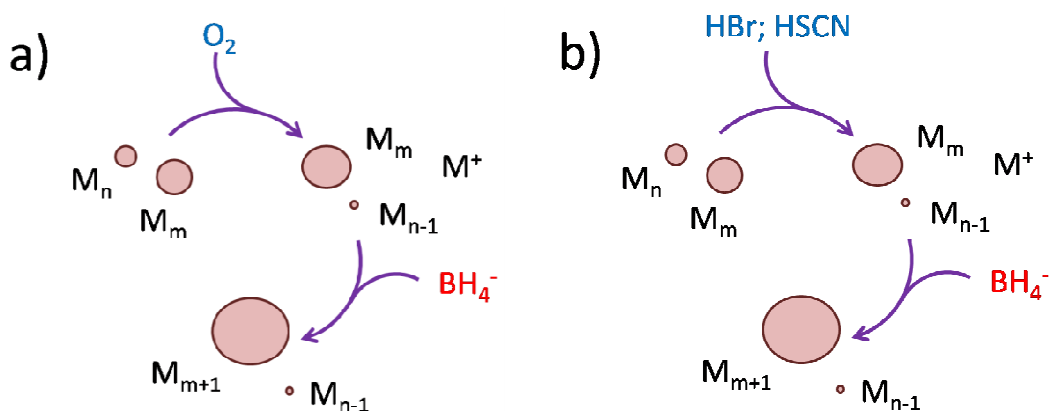


Figura 5.5.1. Esquemas de posibles reacciones para explicar la evolución morfológica, considerando como agentes oxidantes a: (a) el oxígeno molecular (O_2) ó (b) las especies próticas (HBr y HSCN).

Para la oxidación de las AuNPs consideraremos, por simplicidad, la formación del anión complejo con Au(I) ($[CTA^+ \cdots AuBr_2^-]$) como especie intermediaria, en lugar de la regeneración del anión complejo con Au(III) ($[CTA^+ \cdots AuBr_4^-]$).

La participación del O_2 como agente oxidante puede evaluarse de manera directa reduciendo su concentración en el medio de reacción. Si el cambio de condiciones conduce a cambios en la evolución morfológica, entonces el O_2 tiene un papel determinante en el proceso de oxidación. Con este objetivo, una misma población de AuNPs preparada mediante una síntesis típica se sometió separadamente al proceso de madurado bajo diferentes concentraciones de O_2 . Una de las alícuotas se hizo madurar bajo condiciones atmosféricas características de un experimento típico, mientras que la segunda alícuota fue sometida durante el madurado a una atmosfera reducida de O_2 resultante del burbujeo con N_2 . La Figura 5.5.6 muestra los espectros UV-visibles correspondientes a la población original de AuNPs al inicio del experimento y a las alícuotas sometidas al madurado en presencia de diferentes cantidades de O_2 al cabo de 15 días de evolución.

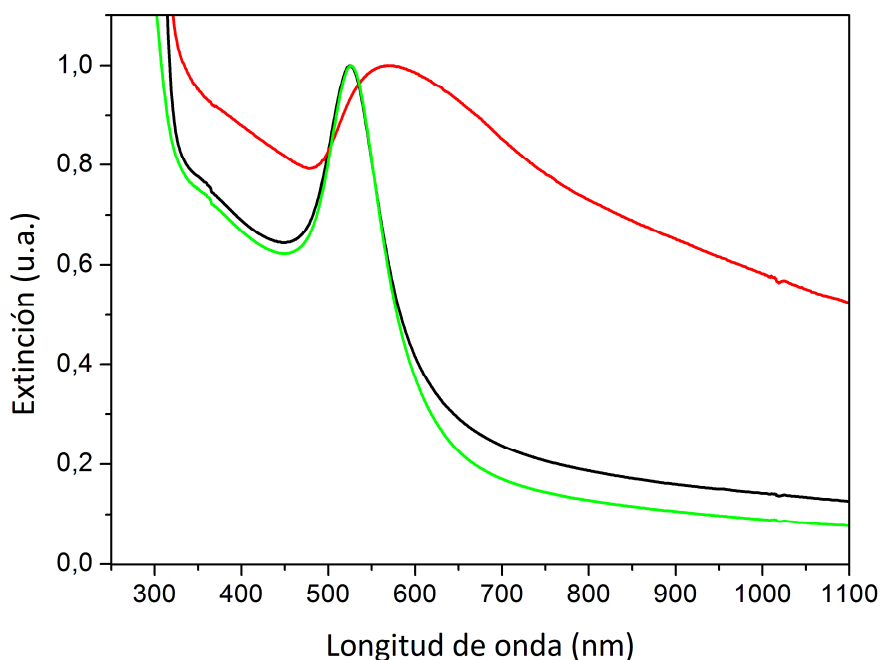


Figura 5.5.6. Espectro UV-visible de (—) la población inicial y de las alícuotas al cabo de 15 días de evolución, bajo (—) una concentración de O₂ reducida (—) y una concentración típica de O₂.

La alícuota madurada bajo condiciones típicas presenta el comportamiento espectroscópico previamente descrito en la Figura 4.5.1.5. Mientras que, la alícuota madurada en una atmósfera con reducida cantidad de O₂ presenta, después de 15 días de reacción, un espectro UV-visible cualitativamente similar al exhibido por la población original de NPs. Este resultado indica claramente que la disminución del contenido de O₂ retarda la dinámica de los cambios espectrales, los que a su vez se relacionan con los cambios morfológicos en la población de las NPs. Debe concluirse entonces que este remarcable cambio en la estabilidad morfológica de las NPs se debe a una mayor estabilidad química debida a la ralentización del proceso de corrosión bajo estas condiciones. No obstante esta conclusión, no se puede descartar el posible rol que puedan jugar las especies próticas como agente oxidantes minoritarios.

5.6 Rol de las especies próticas en medio orgánico

En principio, parecería haberse determinado el conjunto mínimo de especies química necesarias para hacer dinámica la evolución morfológica detectada en los SEMs: el agente reductor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$), el agente oxidante (O_2 , principal, HSCN-HBr, minoritario), especies intermediarias solubles ($[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_2^-]$). Sin embargo, hemos identificado que las especies próticas (HBr, HSCN), generadas como sub-productos de la reacción en la formación de las respectivas NPs, tienen una marcada influencia en el proceso de oxidación y, consecuentemente, en la evolución morfológica. En lo que sigue, se discutirán experimentos específicamente diseñados para dar sustento experimental a al rol cumplido por estas especies.

5.6.1 Efecto de las especies próticas: subproductos de la formación

Para estudiar el efecto de las especies próticas se emplearon hidroxi halo complejos ($[\text{AuCl}_x\text{Br}_y(\text{OH})_z^-]$; tal que $x + y + z = 4$) como agentes precursores en la síntesis de AuNPs. Dicho precursor es obtenido en fase orgánica mediante un procedimiento de extracción similar a los descritos anteriormente, usando CTAB como agente de transferencia de fase (ATF). La inclusión de iones hidróxido en la primera esfera de coordinación del anión complejo de Au(III) resultó de fijar aproximadamente en 8 el valor de pH de la solución acuosa empleada en la extracción. Es importante notar, que a diferencia del precursor de Au anteriormente empleado (AuBr_4^-), no se agregaron iones bromuros adicionales a los que puedan resultar del proceso de intercambio aniónico involucrados en el proceso de extracción. De esta manera, los iones bromuro presentes en primera esfera de coordinación del respectivo anión complejo, $[\text{AuCl}_x\text{Br}_y(\text{OH})_z^-]$; provienen únicamente del reemplazo de los Cl^- del anión complejo inicial (AuCl_4^-) durante el proceso de extracción. En este caso no es posible determinar una especie química con fórmula definida, dada la amplia variedad de especies resultante bajo las condiciones experimentales descritas. Posteriormente, se procedió a realizar la síntesis de AuNPs empleando este licor extracto.

La Figura 5.6.1.1 muestra la evolución espectroscópica de las AuNPs sintetizadas empleando AuBr_4^- y $[\text{AuCl}_x\text{Br}_y(\text{OH})_z^-]$ como especies precursoras.

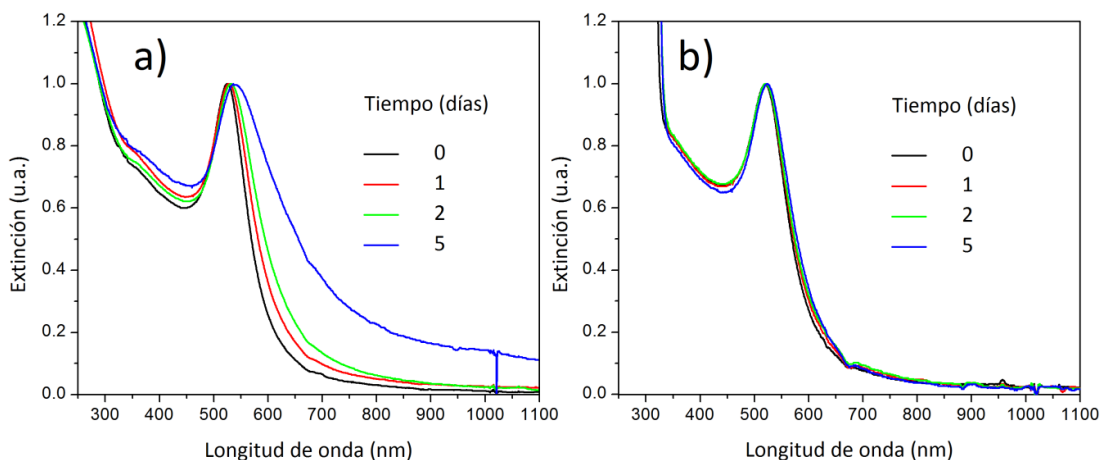
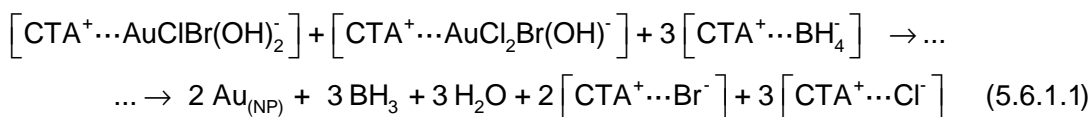


Figura 5.6.1.1: Evolución espectroscópica (espectros normalizados) correspondientes a las AuNPs sintetizadas a partir de (a) $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ y (b) $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuCl}_x\text{Br}_y(\text{OH})_z^-]$.

La evolución espectroscópica de AuNPs sintetizadas a partir de $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ exhibe los cambios previamente discutidos en el Capítulo 4, Sección 4.5.1 y que se interpretan como asociados a cambios morfológicos en la población original de AuNPs. Mientras que los espectros correspondientes a las AuNPs obtenidas a partir del agente precursor parcialmente hidroxilados, $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuCl}_x\text{Br}_y(\text{OH})_z^-]$, son prácticamente idénticos para distintos tiempos de madurado (Figura 5.6.1.1b). El proceso de formación de las AuNPs a partir de los precursores hidroxilados en medio orgánico, puede describirse mediante reacciones como:



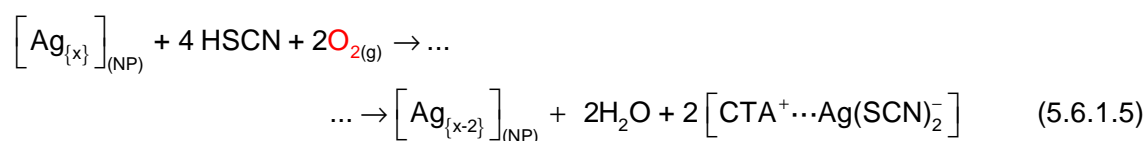
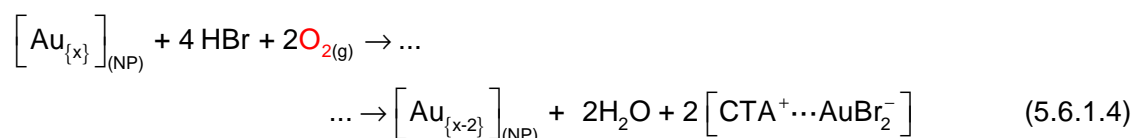
En esta reacción posible, la formación de las AuNPs genera como subproducto de reacción moléculas de H_2O . El comportamiento óptico observado es indicativo de una remarcable mejora en la estabilidad morfológica de las NPs en este medio de formación. Claramente, la inclusión de los iones hidróxido en la primera esfera de coordinación juega un rol determinante en la mejora de la estabilidad observada. Es muy importante notar que, la mejora en la estabilidad se alcanza en presencia de cantidades de saturación de O_2 típicamente disueltas en cloroformo. Esto constituye un hecho clave que conduce a

Capítulo 5 | Estudio de la estabilidad morfológica de las AuNPs y AgNPs:
Rol de las especies próticas

considerar la descripción del proceso de evolución morfológica en términos de un esquema de reacción más complejo, que el descrito anteriormente (Figura 5.3.2). Esta ausencia de cambio morfológico, en un medio que contiene al agente oxidante, indica que el rol oxidante del O₂ está relacionado con la naturaleza de las especies próticas obtenidas como subproducto de reacción durante la etapa de formación de las NPs. En base a esta evidencia, se puede proponer que la existencia de las especies próticas con enlaces muy polares con átomos de hidrógeno (HBr, HSCN) constituye una condición necesaria para el avance de la oxidación por O₂ y, por consiguiente, hacer dinámica la evolución morfológica. Entre las hemi-reacciones de oxidación que involucran al O₂ como agente oxidante y que son compatibles con el medio de reacción se encuentran:



Ambas hemi-reacciones requieren de la presencia de protones en el medio de reacción. En el medio de formación clorofórmico, dicho protón puede ser provisto por las especies próticas (HBr, HSCN) obtenidas como subproducto de la formación de las respectivas NPs. El proceso de corrosión de las respectivas NPs puede producir peróxido de hidrógeno (H₂O₂) o agua (H₂O), el correspondiente catión metálico y las correspondientes bases conjugadas (Br⁻, SCN⁻).



Si bien el carácter polar es una condición necesaria para hacer de estas especies una posible fuente de H⁺ no es una condición suficiente ya que además deben considerarse el carácter ligante del anión que se forme por la ruptura heterolítica de dicho enlace. La transferencia del protón está acompañada de la formación de las correspondientes bases conjugadas (Br⁻, SCN⁻) las cuales son ligandos fuertes de los cationes metálicos oxidados

(Au(I), Ag(I)); facilitando así el proceso de corrosión. En este sentido, el HBr cumple un doble rol proveyendo el protón necesario para que el O_2 se reduzca formando H_2O , y a su vez liberando al ion Br^- para formar complejos con las especies que resultan de la oxidación de las AuNPs, posiblemente Au(I), Figura 5.3.1.2. Este efecto cooperativo entre un agente oxidante (O_2) y un ligando (Br^-) se ha informado en otros trabajos y es la base de la efectividad del agua regia como medio de corrosión de Au [5]. Así, es importante destacar que la particularidad de estas especies moleculares (HBr, HSCN) radica en el hecho de ser especies próticas que poseen enlaces muy polares con átomos de hidrógeno (ácidos fuertes en solución acuosa) y que sus bases conjugadas son ligandos fuertes de los cationes.

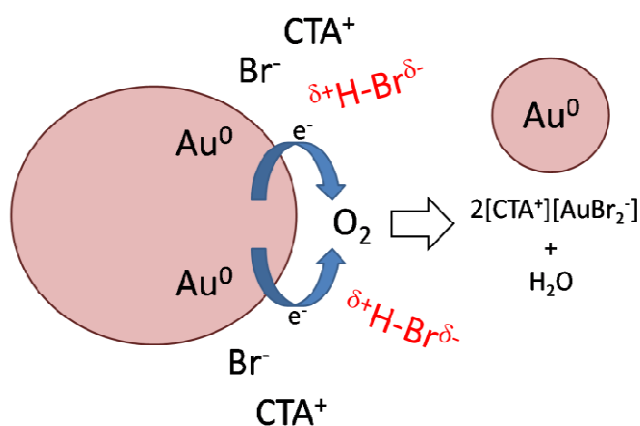


Figura 5.6.1.2 Esquema general de oxidación para las AuNPs destacando el rol fundamental de las especies ácidas.

En este contexto, se puede explicar la mejora en la estabilidad de las AuNPs sintetizadas a partir del precursor parcialmente hidroxilado dado que los iones OH^- neutralizan los protones, formando moléculas de agua como producto; ralentizando así el proceso de madurado observado. Este conjunto de resultados es consistente con nuestra hipótesis que sostiene que las especies próticas con enlaces a hidrógeno muy polar como HBr y HSCN tienen un rol determinante en el mecanismo de oxidación y, por lo tanto, en la estabilidad química de las respectivas partículas.

5.6.2 Efecto de las bases débiles

El rol de las especies próticas puede evaluarse mediante reacciones que interfieran con el proceso de corrosión; como por ejemplo, la inclusión de una especie química capaz de reducir la disponibilidad del protón proveniente de las especies próticas. Con este objetivo, se estudió el efecto de la adición de trietilamina (Et_3N) al medio de formación durante la etapa de madurado de las AuNPs sintetizadas a partir de $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$. Así, la adición de una base al medio de reacción es una opción conveniente ya que este tipo de moléculas presenta una alta afinidad por las especies próticas. Cabe destacar que la evolución de las partículas se realizó sin desoxigenar mediante burbujeo de N_2 , es decir con O_2 presente en cantidades de saturación en el medio de formación. En la Figura 5.6.2.1 se observan las notables similitudes del espectro obtenido después del madurado de las NPs en presencia de trietilamina con el perfil espectral correspondiente a la población original. Este comportamiento óptico se asocia con la existencia de mínimos cambios tanto en la distribución como en el tamaño medio de las partículas sintetizadas. La Figura 5.6.2.2 muestra las imágenes TEM correspondientes a las NPs inmediatamente después de su formación y al quinto día de madurado en presencia de trietilamina, donde se observa que el tamaño y la forma de las partículas muestran una gran similitud.

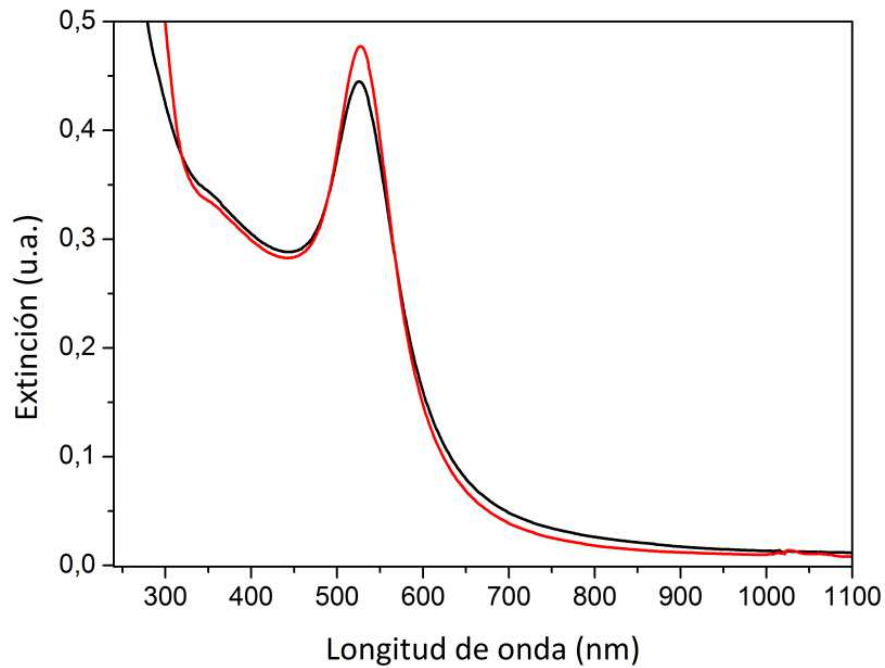


Figura 5.6.2.1: Espectro UV-visible de NPs; (—) después de su formación a partir de $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ y (—) después de cinco días de madurado en el medio de formación en presencia de trietilamina (Et_3N).

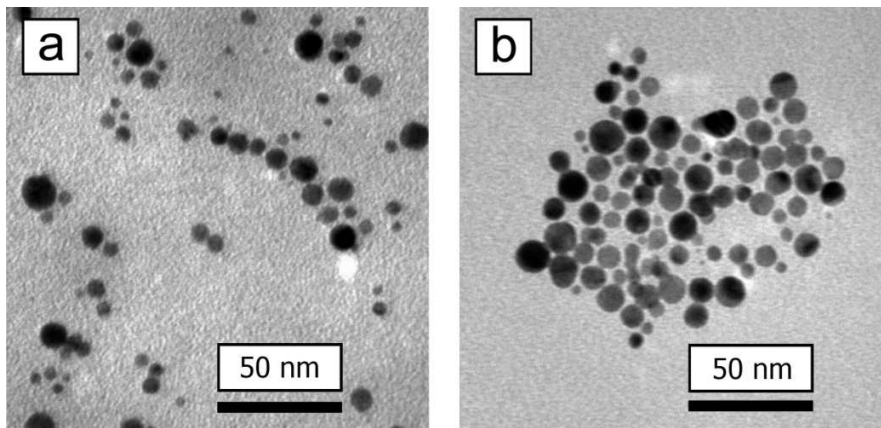


Figura 5.6.2.2. Imagen TEM correspondiente a las AuNPs (a) inmediatamente después de su formación y (b) después de cinco días de madurado en el medio de reacción con trietilamina. Longitud de barra, 50 nm.

La Figura 5.6.2.3 muestra los histogramas resultantes del proceso de análisis de las respectivas imágenes TEM. El ajuste de los respectivos histogramas, mediante una función de distribución gaussiana, permite obtener un diámetro medio de $(6,1 \pm 0,2)$ nm con una

Capítulo 5 | Estudio de la estabilidad morfológica de las AuNPs y AgNPs:
Rol de las especies próticas

dispersión de $\sigma=2,47$ nm, para la población de partículas inmediatamente después de su formación, y un diámetro medio de $(7,4 \pm 0,3)$ nm con una dispersión de $\sigma=3,37$ nm, después de cinco días de madurado en el medio de formación en presencia de trietilamina. Se obtiene un leve corrimiento en el tamaño medio con un pequeño aumento en la dispersión a medida que transcurre del tiempo.

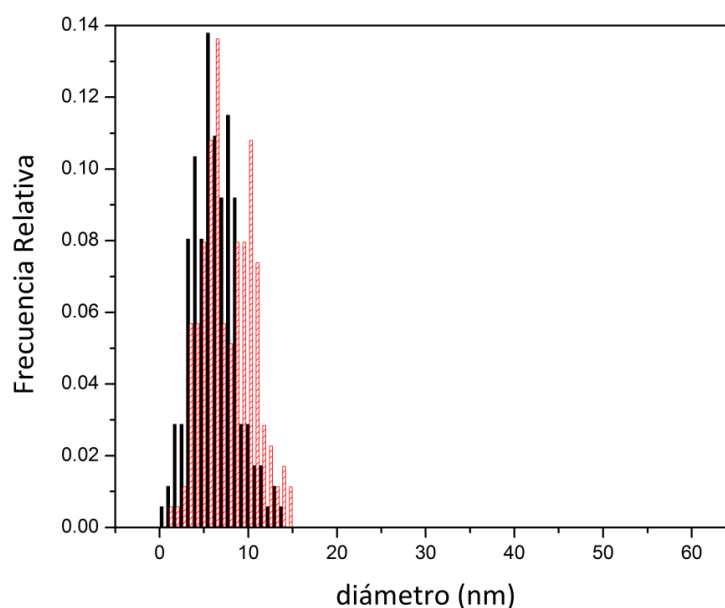
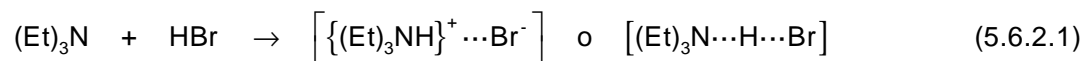


Figura 5.6.2.3. Histograma de las AuNPs (—) inmediatamente después de la formación y al (—) después de cinco días de madurado con trietilamina.

A partir de estos resultados se puede concluir que, aún en presencia de oxígeno (O_2), la adición de trietilamina conduce a la atenuación del proceso de corrosión. La base agregada reduce la disponibilidad del átomo de hidrogeno en la especie próticas limitando la reacción de corrosión del oxígeno molecular, Figura 5.4.2.4 El efecto puede explicarse en base a suponer la existencia de una reacción acido-base entre la especie prótica obtenida como subproducto durante la etapa de formación y la trietilamina de acuerdo a la siguiente reacción química:



donde la formación de un par iónico o de un aducto son posibles.

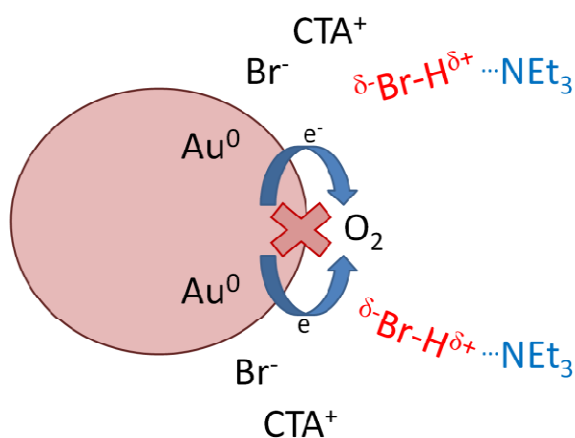


Figura 5.6.2.4 Esquema general de reacción para la oxidación de las AuNPs en presencia de trietilamina.

5.6.3 Reacción con Ag_2O : un experimento concluyente

Hasta aquí, nuestro análisis ha mostrado la relación existente entre el proceso de corrosión de las respectivas NPs por el O_2 y la presencia de especies próticas en el medio de formación. Si bien los experimentos presentados aportan evidencia de la existencia de esta relación, se debe indicar también que éstos tienen un carácter parcial o indirecto. La falta de una caracterización a nivel molecular de los precursores parcialmente hidroxilados, como $[CTA^+ \cdots AuCl_x Br_y (OH)_z]^-$ no permite avanzar más allá de estimaciones realizadas en base a las condiciones experimentales empleadas, aún cuando éstas puedan estar razonablemente fundadas. Del mismo modo, si bien los resultados obtenidos con trietilamina muestran que es posible interferir con la corrosión mediante la acción de una base débil, estos no revelan la acción directa de las especies próticas.

En la presente sección demostraremos la relación existente entre la corrosión de las NPs por O_2 y las especies próticas de manera directa a través de un experimento especialmente diseñado para tal propósito. Para ello, se realizó la síntesis de AgNPs a partir de Ag_2O , como especie precursora, mediante la mezcla directa con el agente reductor ($[CTA^+ \cdots BH_4^-]$) a temperatura ambiente y bajo agitación constante. La limitada solubilidad del Ag_2O en cloroformo da lugar a la formación de un coloide que, con la adición del agente reductor, exhibe un cambio cromático de marrón claro correspondiente al coloide, a un amarillo claro, después de la adición del reductor. La formación de las

AgNPs es consistente con la aparición de una coloración amarilla en el medio de formación. La Figura 5.6.3.1 muestra los espectros UV-visible correspondiente al precursor de Ag, dispersión coloidal de Ag₂O, y a la mezcla resultante de la adición del agente reductor con el transcurso del tiempo.

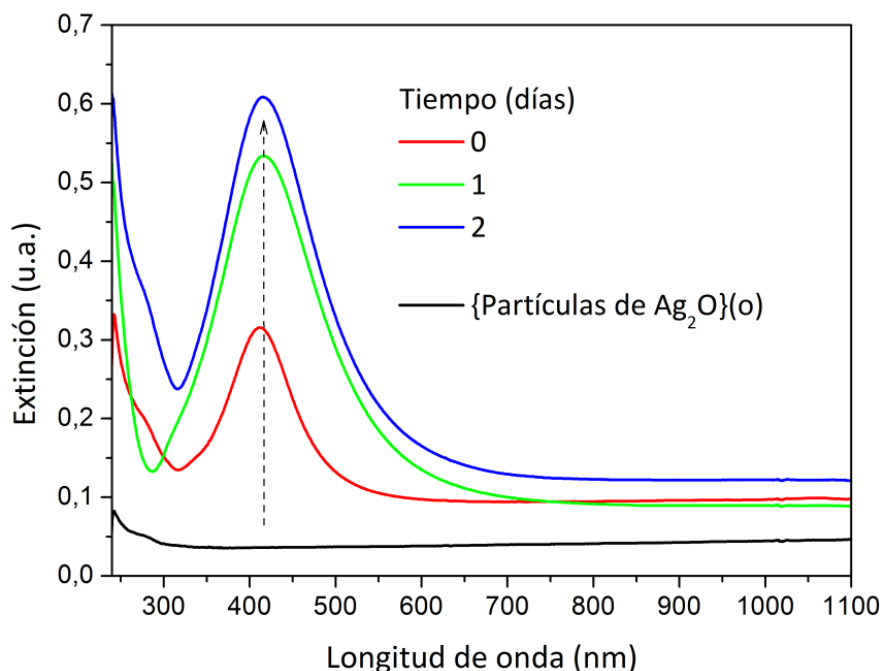
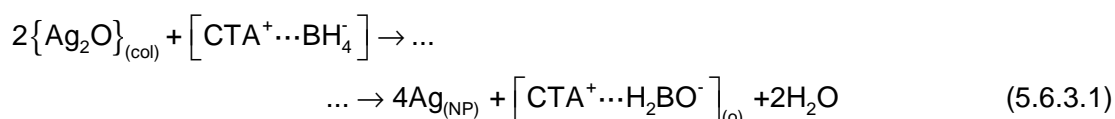


Figura 5.6.3.1 Espectro UV-visible de (—) una solución coloidal de Ag₂O y de la mezcla de reacción resultante después de la adición de [CTA⁺...BH₄⁻], al (—) inicio; al primer día (—) y al segundo día (—) de reacción.

El espectro de extinción del producto de reacción presenta un máximo en 410 nm, que puede asociarse a la resonancia del plasmon superficial (RPS) de las AgNPs [7,8], espectro de línea de color rojo. El proceso de formación de las AgNPs en medio orgánico se puede describir mediante la siguiente ecuación química general:



Es importante notar que a medida que transcurre el tiempo la intensidad del pico asociado a RPS de las AgNPs crece en intensidad, lo cual es indicativo de la existencia de un proceso de nucleación continua de las partículas. En la mezcla de reacción quedan

Capítulo 5 | Estudio de la estabilidad morfológica de las AuNPs y AgNPs:
Rol de las especies próticas

cantidades remanente de partículas de Ag_2O , las cuales proporcionan sitios de nucleación para la producción continua de AgNPs. La Figura 5.6.3.2 muestra una imagen TEM de las partículas existentes en el medio de reacción. El alto contraste de grises permite identificar partículas cuasiesféricas que se pueden asociar a la formación de AgNPs.

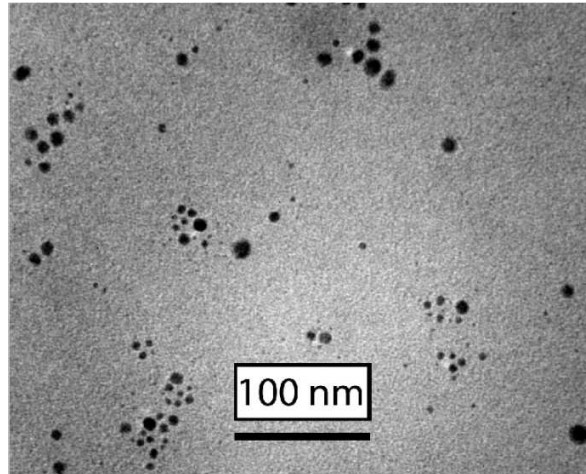


Figura 5.6.3.2 Imagen TEM de las AgNPs producidas a partir de la reducción de los coloides de Ag_2O .

La nucleación continua es reducida cuando se separan por precipitación las partículas de Ag_2O de las AgNPs producidas. La Figura 5.6.3.3 muestra la secuencia de espectros posterior a esta separación en función del tiempo.

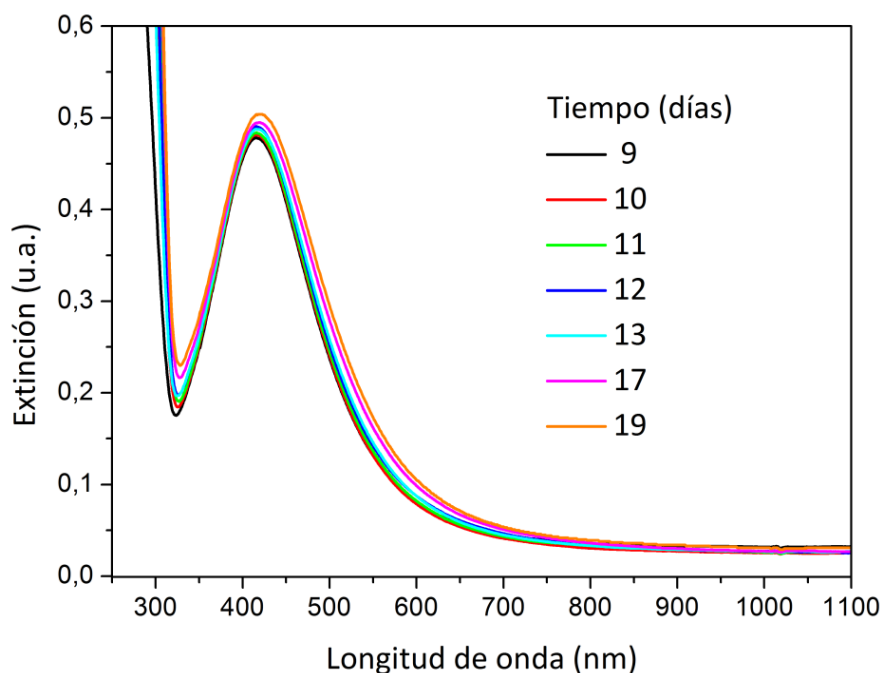


Figura 5.6.3.3 Espectros UV-visible correspondientes a la mezcla reactiva una vez separada las nanopartículas de Ag de la mayor parte de partículas de Ag_2O , con el tiempo.

Es importante destacar las notables similitudes entre los espectros UV-visibles, a medida que transcurre el tiempo, así como la tendencia creciente del pico correspondiente a RPS de las AgNPs que puede asociarse con cantidades remanente de Ag_2O soluble. Este comportamiento óptico está en total acuerdo con una nula o extremadamente baja evolución morfológica. Esta conclusión es consistente con la reacción de formación propuesta (5.6.3.1) donde se produce una especie prótica (H_2O) con enlaces a átomos de hidrógeno menos polares que el del HSCN. En estas condiciones, la disponibilidad del protón para que el O_2 molecular pueda actuar como agente oxidante e impulsar el proceso de madurado se encuentra limitada.

En base a estos resultados se puede concluir que la síntesis de AgNPs a partir de Ag_2O genera una población de NPs perfectamente estable desde el punto de vista morfológico. El empleo del Ag_2O como especie precursora permite obtener un SEM donde tiene lugar únicamente la etapa de formación dada la ausencia de especies próticas capaces de activar el proceso de madurado. Este contexto ofrece claramente a nuestra investigación una excelente oportunidad desde el punto de vista experimental para probar

nuestra hipótesis mediante el agregado de una especie prótica adecuada de modo de reactivar la etapa de madurado. Con este objetivo, se estudió la maduración de una población de AgNPs sintetizadas a partir de Ag_2O después de la adición de una especie prótica con un enlace a hidrógeno más polar que el del agua: ácido benzoico (HBz). La Figura 5.6.3.4 muestra los espectros UV-visibles correspondientes a la mezcla de reacción antes y después del agregado del ácido benzoico.

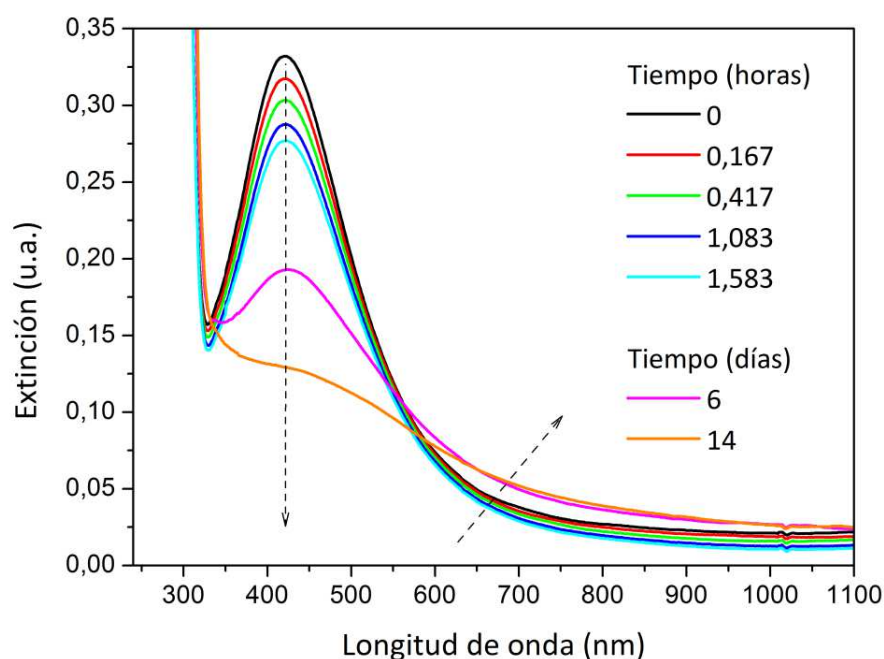


Figura 5.6.3.4. Espectros UV-visibles correspondientes a la mezcla de reacción antes (—) y después del agregado del ácido benzoico.

Después de la adición del ácido benzoico, se observa una reducción en la intensidad del pico asociado a RPS de las AgNPs con un ensanchamiento y un gradual aumento de la intensidad de la extinción a longitudes de onda mayores. Este comportamiento óptico puede asociarse a la disminución en el número de NPs pequeñas y a un aumento gradual del tamaño promedio de las partículas de la población. Este comportamiento óptico es característico de los sistemas experimentales modelo (SEM) donde tiene lugar la etapa de madurado. Claramente, la activación del proceso de corrosión de las AgNPs sucede después de la adición de ácido benzoico, corroborando así el carácter determinante de este tipo de especies en dicho proceso. El esquema reactivo general se puede resumir de la siguiente manera.

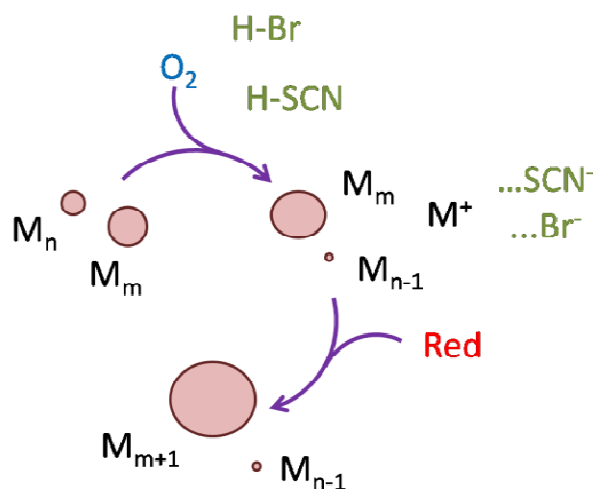


Figura 5.6.3.5. Esquema de reacción general que describe la evolución morfológica observada.

Nuestro análisis ha mostrado aquí que la evolución morfológica de los SEM-Ag y SEM-Au tienen rasgos generales similares y que puede ser explicada en términos de un pseudo madurado de Ostwald. En este sentido, la demostración de la existencia de un proceso de corrosión demandó la identificación de las especies intermediarias generadas por este proceso, la identificación de posibles agentes oxidantes y las especies próticas como co-reactantes. Estos diferentes aspectos fueron abordados realizando experimentos alternativamente con SEM-Ag, SEM-Au y, finalmente, SEM-Ag₂O dependiendo de las ventajas que ofrece a nivel experimental de cada uno de ellos.

5.7 Conclusiones parciales

Se mostró que el MOE es un mecanismo posible para explicar la evolución morfológica en las NPs sintetizadas. Además, se mostró que las especies próticas (HBr, HSCN) producidas como producto de reacción en la síntesis de las respectivas NPs influyen marcadamente en el proceso de corrosión de las mismas. Asimismo, se propuso variantes experimentales al método sintético original para producir NPs con mayor estabilidad morfológica.

5.8 Referencias:

- [1] W. J Plieth, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 16.
- [2] Molinou, I. E.; Tsierkezos, N. G. *Spectrochim. Acta A.* **2008**, 71, 954–958
- [3] Nakamoto, K.; “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [4] Li, L.; Zhu, Y.-J. *J. Colloid and Interf. Sci.* **2006**, 303, 415.
- [5] Goulet, P.J.G.; Leonardi, A.; Lennox, R.B. *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 14096-14102.
- [6] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 668-677.
- [7] Coronado, E. A.; Encina, E. R.; Stefani, F. D. *Nanoscale.***2011**,3, 4042-4059.

Capítulo 6

Síntesis de FeNPs, CoNPs,
PdNPs y SiNPs en medio
orgánico

6.1 Introducción

Los sistemas experimentales modelo, basados en la síntesis de AuNPs (SEM-Au) y de AgNPs (SEM-Ag), permitieron el estudio de la formación, el crecimiento y la estabilidad morfológica de las respectivas NPs en medio orgánico. En ambos sistemas se identificó un fenómeno de madurado caracterizado por el aumento del tamaño promedio y el cambio de forma de las partículas con el transcurso del tiempo. Las especies próticas (HBr, HSCN) obtenidas como subproductos de reacción en la formación de las respectivas NPs, resultaron determinantes del avance del proceso de corrosión y, por lo tanto, del madurado observado.

El presente capítulo está principalmente dedicado a la síntesis y caracterización de las FeNPs, CoNPs, PdNPs y SiNPs, mediante una adaptación del esquema de síntesis empleados en los casos prototípicos. Asimismo, se discute la versatilidad del método para la producción de NPs mixtas de Au-Ag y Au-Pd en medio orgánico. El análisis de estos sistemas sintéticos más complejos se sustentará en la experiencia y el conocimiento adquirido a partir de los SEMs. Los procedimientos y las técnicas empleadas son similares a los empleados con los SEMs.

6.2 Objetivos específicos

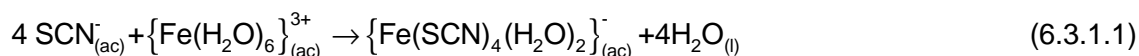
- Generalizar el método sintético desarrollado para producir NPA de Fe, Co, Pd y Si en medio orgánico.
- Emplear los conocimientos obtenidos de los sistemas experimentales modelo para proponer reacciones químicas posibles.

6.3 Síntesis y caracterización de los precursores de Fe, Co y Pd en fase orgánica

Las especies precursoras de las FeNPs, CoNPs y PdNPs se obtienen en fase orgánica mediante la transferencia directa de los correspondientes aniones complejos, inicialmente en fase acuosa, asistida con un agente de transferencia de fase (ATF) adecuado (CTAB). La efectividad en las respectivas extracciones se evaluó mediante espectroscopia UV-visible, Raman e IR.

6.3.1. Obtención del Precursor de Fe en fase orgánica: [CTA⁺...{Fe(SCN)₄(H₂O)₂}⁻]

El empleo de Fe(NO₃)₃ como fuente de iones Fe(III) en solución acuosa, hace necesario la inclusión de un ligando aniónico adecuado que permita la formación del correspondiente anión complejo para su posterior extracción a fase orgánica. El ion sulfocianuro (SCN⁻) resulta ser un ligando conveniente, ya que forma con el Fe(III) una amplia variedad de sulfociano-complejos-Fe(III) de color rojo característico ({Fe(SCN)(H₂O)₅}²⁺, {Fe(SCN)₂(H₂O)₄}⁺, ...; con x+y=6), propiedad que facilita su identificación. La transferencia de aniones complejos coloreados constituye una notable ventaja para evaluar la efectividad del proceso de extracción en una primera instancia. Se realizaron experimentos a los efectos de transferir a fase orgánica aniones bi-cargados como el tiosulfato (S₂O₃²⁻), no obstante la evidencia resultante indica que la extracción es inefectiva. En base a este resultado sólo se considerará la transferencia de especies aniónicas mono-cargadas y, consecuentemente, el conjunto de reacciones químicas de formación de sulfociano-complejos-Fe(III), puede reducirse a



como la reacción de formación relevante para el proceso de extracción.

La formación del anión complejo {Fe(SCN)₄(H₂O)₂}⁻ involucra una reacción de intercambio incompleta de ligando, quedando aún dos moléculas de agua en la primera esfera de coordinación del catión Fe(III). La variedad de especies aniónicas mono-cargadas puede aumentar si el pH de trabajo favorece la formación de aniones del tipo {Fe(SCN)_{4-x}(OH)_x(H₂O)₂}⁻ donde los iones SCN⁻ son intercambiados por iones hidroxilos (OH⁻). A los efectos de minimizar la variedad de especies complejas, el proceso de extracción se realizó fijando el pH del medio acuoso en aproximadamente pH~5,5. En tales condiciones experimentales y debido a la alta constante de formación asociada a {Fe(SCN)₄(H₂O)₂}⁻ es que se considera a esta especie aniónica mono-cargada como la más abundante.

La formación de los sulfociano-complejos-Fe(III) es verificada cualitativamente mediante los cambios cromáticos observados a partir de la mezcla de los reactivos. La solución acuosa conteniendo Fe(III) es de color amarillo pálido mientras que después de la adición KSCN adquiere un color rojo profundo. La Figura 6.3.1.1 muestra los espectros

UV-visibles correspondientes a la solución acuosa de Fe(III), espectro de color negro, y a la solución resultante de la adición de KSCN, espectro de color rojo. El espectro asociado a la solución acuosa de Fe(III) presenta una banda de absorción aguda centrada en a 296 nm, con una pequeña absorbancia en la zona visible que es responsable de la tenue coloración amarilla. Mientras que el espectro correspondiente a la solución acuosa de los sulfociano-complejos-Fe(III), presenta una banda de absorción ancha, centrado en 468 nm, con una absorción despreciable a longitudes de onda mayores a 700 nm. Esta banda de absorción ancha es resultado de la contribución de cada uno de los complejos que forma el catión Fe(III) con el ion sulfocianuro: $\{Fe(SCN)_x(H_2O)_y\}^+$, con $x+y=6$.

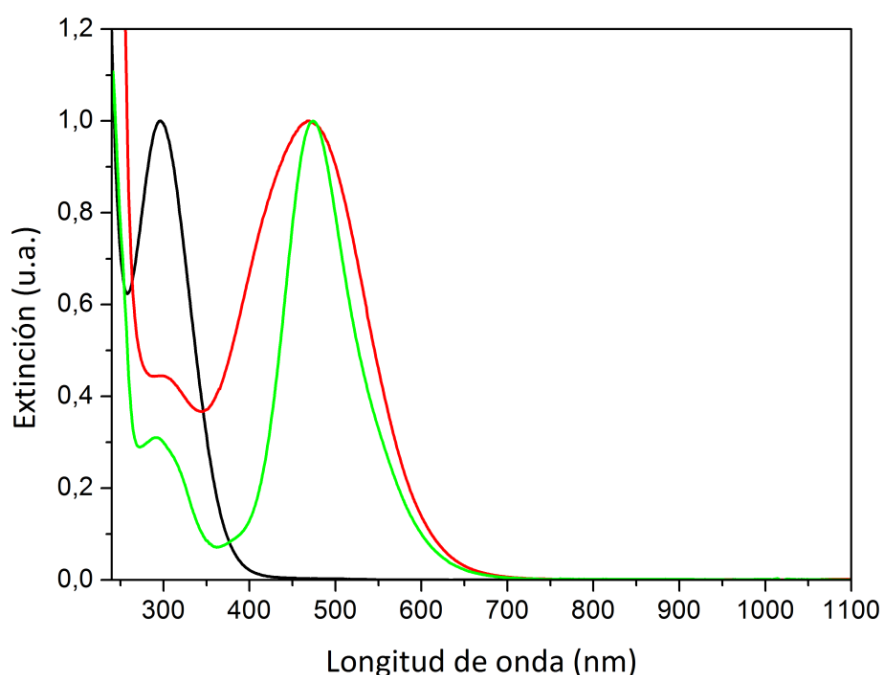
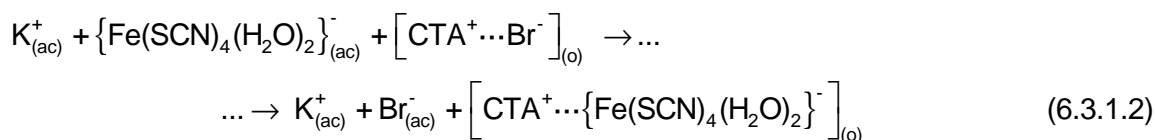


Figura 6.3.1.1: Espectro UV-visible normalizados de; (—) una solución acuosa de Fe(NO₃)₃ 0,5 mM a pH~5,5; (—) una solución acuosa de Fe(NO₃)₃ 0,5 mM y KSCN 50 mM y (—) del licor extracto conteniendo [CTA⁺...{Fe(SCN)₄(H₂O)₂}⁻].

La transferencia de $\{Fe(SCN)_4(H_2O)_2\}^-$ a la fase orgánica se lleva a cabo empleando un procedimiento similar al empleado para obtener los precursores de Au y de Ag, discutido en el capítulo 3. El mecanismo general de transferencia involucra el intercambio aniónico entre el anión complejo ($\{Fe(SCN)_4(H_2O)_2\}^-$), inicialmente disuelto en fase acuosa, y el ion bromuro, inicialmente presente en fase orgánica. La efectividad del proceso puede evaluarse cualitativamente mediante el cambio cromático que experimenta la solución de extracción, de incoloro cuando contiene CTAB, a rojo intenso cuando el

licor extracto se ha formado (Figura 6.3.1.1). El espectro correspondiente al licor extracto, espectro de color verde, presenta una banda de absorción centrada en 474 nm muy próximo del máximo del espectro asociado a la solución acuosa correspondiente, espectro de color rojo. Una comparación entre ambos espectros, licor extracto y de la solución acuosa empleada para la extracción, permite notar un estrechamiento de la banda de absorción, que puede ser asociado a la reducción de la variedad de especies responsables de dicha señal en fase orgánica. Dentro del conjunto sulfociano-complejos-Fe(III) formados en fase acuosa ($\{\text{Fe}(\text{SCN})_x(\text{H}_2\text{O})_y\}^-$, con $x+y=6$), sólo las especies aniónicas son factibles de ser transferidas en virtud del mecanismo subyacente de intercambio aniónico que caracteriza al CTAB. Asimismo, dentro del conjunto de aniones complejos posibles, nuestra experiencia indica que sólo aquellas especies monocargadas son las factibles de ser transferidas en función de la energética asociada. En este sentido el proceso de extracción puede describirse mediante la siguiente reacción química global



donde los subíndices (ac) y (o) hace referencia a fase acuosa y orgánica, respectivamente. La efectividad del proceso de transferencia se corrobora mediante espectroscopia Raman e IR. En la Figura 6.3.1.2 se muestra el espectro Raman e IR del licor extracto obtenido de la transferencia de $\{\text{Fe}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$ a fase orgánica.

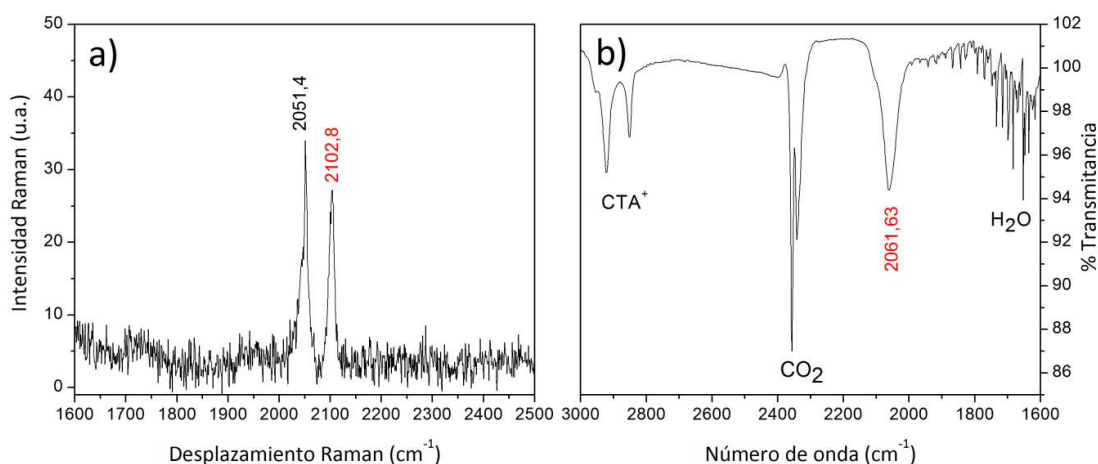
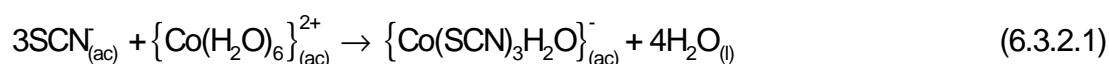


Figura 6.3.1.2: (a) Espectro Raman y (b) espectro IR del licor extracto resultante del proceso de extracción del anión $\{\text{Fe}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$.

Las señales ubicadas a $2102,8\text{ cm}^{-1}$, en el espectro Raman, y $2061,63\text{ cm}^{-1}$, en el espectro IR, pueden asignarse a los modos de estiramiento (“stretching”) del enlace Fe-SCN dentro del anión complejo $\{\text{Fe}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$ [1,2] indicando claramente la existencia de sulfociano complejos-Fe(III) en fase orgánica. La transferencia simultánea del ion sulfocianuro es identificada mediante la existencia de la señal ubicada $2051,4\text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde a los modos de estiramiento de dicho anión [3].

6.3.2 Obtención del Precursor de Co en fase orgánica: $[\text{CTA}^+\cdots\{\text{Co}(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}\}]$

Al igual que en el caso del Fe, el empleo de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de iones Co(II) requiere la inclusión de un ligando aniónico para formar el correspondiente anión complejo y posibilitar su ulterior transferencia a la fase orgánica. El SCN^- resulta ser nuevamente un ligando adecuado, también para el caso del Co (II). Sin embargo, la formación del correspondiente complejo no se encuentra favorecida en fase acuosa por lo que no se aprecian cambios cromáticos con la adición del KSCN. Bajo los mismos argumentos esgrimidos anteriormente en el caso de Fe se puede reducir el número de especies químicas de interés para el proceso de extracción y considerar únicamente la siguiente ecuación de formación de complejo.



La reacción de formación del $\{\text{Co}(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}\}^-$ involucra un reemplazo incompleto de ligando reteniéndose una molécula de agua en la primera esfera de coordinación del ión Co(II). Los espectros UV-visibles de las correspondientes soluciones acuosas de Co(II) antes y después del agregado del KSCN se muestran en la Figura 6.3.2.1, espectro de color negro y rojo, respectivamente. El espectro correspondiente a la solución acuosa de Co(II), espectro de color negro, presenta dos bandas de absorción claramente distinguidas; la primera centrada en 511 nm, responsable del color rosado que presenta dicha solución y asociada a la transiciones electrónica HOMO-LUMO correspondientes al anión complejo y otra centrada a 302 nm asociada al ion nitrato (NO_3^-) presente en dicha solución. El agregado de KSCN produce un espectro con un perfil muy similar al anterior con un leve corrimiento del pico a 517nm, espectro de color rojo. Esta similitud entre los

espectros sustenta el hecho de que la formación del anión complejo no está favorecida en fase acuosa. En cambio, el proceso de extracción exhibe cambios cromáticos importantes. Para ello se empleó CTAB como ATF y se realizó bajo un procedimiento similar al empleado en los casos anteriormente discutidos. La solución de extracción cambia, de incoloro, cuando contiene CTAB, a un celeste profundo, cuando el licor extracto es obtenido, espectro de color verde, Figura 6.3.2.1.

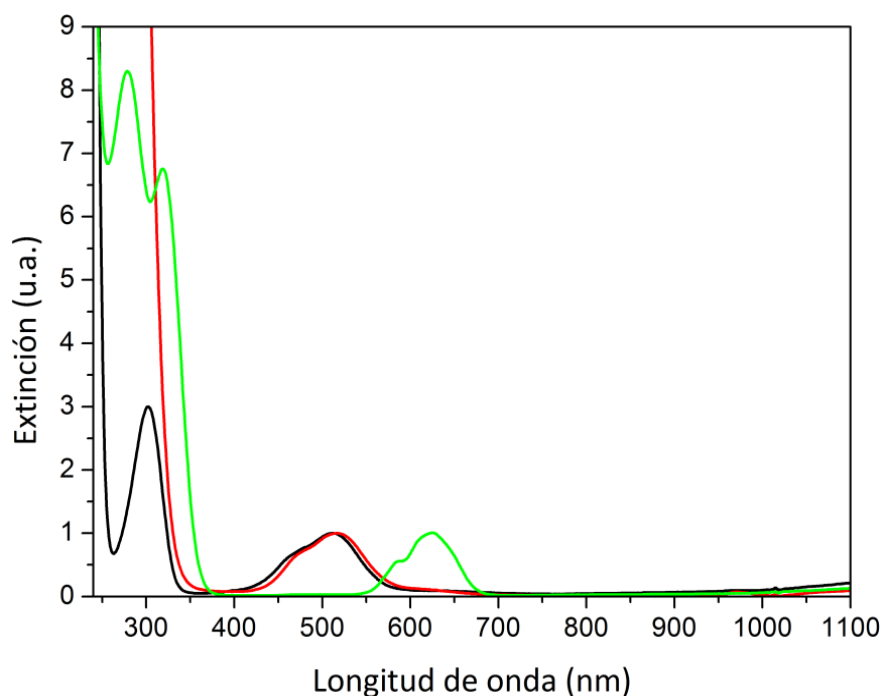
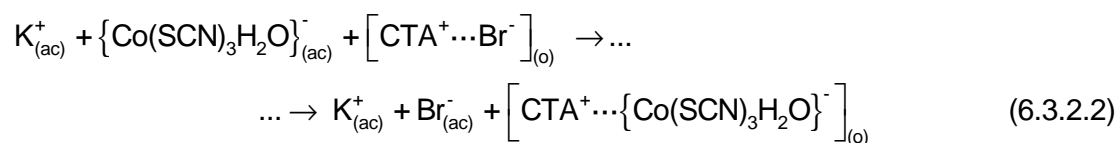


Figura 6.3.2.1: Espectro UV-visible normalizados de (—) una solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM a pH~6; (—) una solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mM y KSCN 50 mM y (—) del licor extracto conteniendo $[\text{CTA}^+ \cdots \{\text{Co}(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}\}^-]$.

El espectro UV-visible del licor extracto presenta un máximo de absorbancia a 625 nm en total acuerdo con la coloración celeste que presenta dicha solución. La diferencia de coloración que presentan ambas fases claramente indica que la formación del complejo aniónico está favorecida en fase orgánica. El proceso de extracción puede describirse a través de la siguiente ecuación química global:



La efectividad del proceso de extracción es, además, verificada mediante espectroscopia Raman e IR, Figura 6.3.2.2.

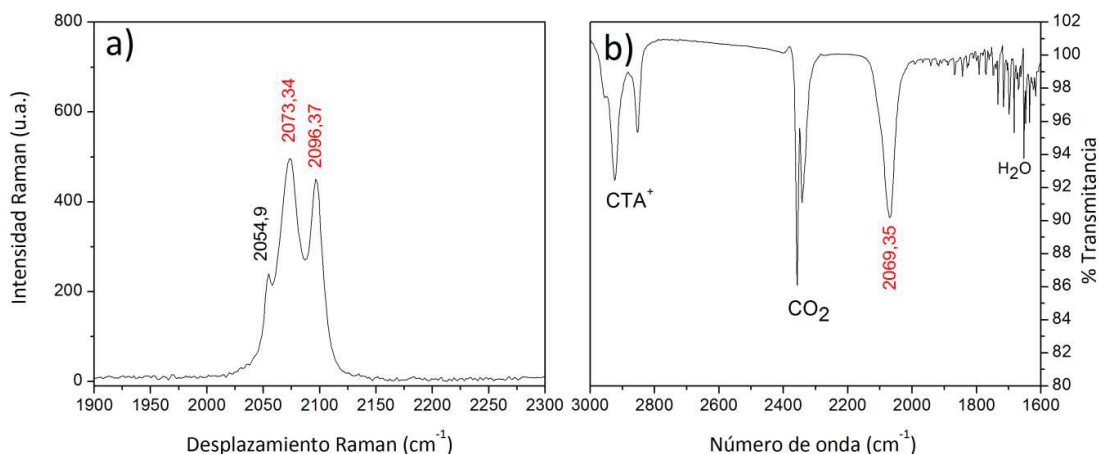


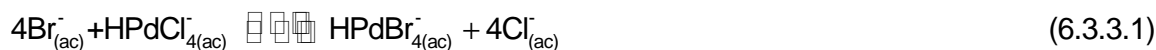
Figura 6.3.2.2. Espectro (a) Raman y (b) IR, del licor extracto obtenido en la síntesis de $[CTA^+ \cdots \{Co(SCN)_3H_2O\}^-]$.

Las señales en $2073,34 \text{ cm}^{-1}$ y en $2096,37 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro Raman y la señal en 2069 cm^{-1} en el espectro IR, pueden asociarse a los modos de estiramiento (“stretching”) del enlace Co-SCN dentro del anión complejo [1,2]. La co-extracción del ion SCN^- , es confirmada mediante la existencia de la señal a 2054 cm^{-1} , característica dicho anión. En base a los resultados obtenidos de las espectroscopias Raman e IR podemos confirmar la existencia del anión complejo $[CTA^+ \cdots \{Co(SCN)_3H_2O\}^-]$ en el licor extracto.

6.3.3 Obtención del Precursor de Pd en fase orgánica: $[CTA^+ \cdots HPdBr_4^-]$

El empleo de K_2PdCl_4 como especie química de partida tiene la ventaja de que su disolución en agua produce el anión complejo $PdCl_4^{2-}$ evitando la necesidad de agregar un ligando adicional. Al igual que en el caso del Au, la formación de los bromo-complejos-Pd(VI) resulta ser la opción más adecuada para evitar la formación de complejos mixtos dado el ingreso ineludible de iones Br^- producto del mecanismo de transferencia de fase del CTAB y las altas constantes de formación asociadas con estos complejos. La formación de los bromo-complejos-Pd(VI), mediante la adición de altas concentraciones

de KBr y con un pH ácido (pH~6), puede describirse a través de la siguiente reacción química:



El intercambio de ligandos de iones cloruro por bromuro, en la primera esfera de coordinación del Pd(VI), esta termodinámicamente favorecida y es detectada cualitativamente mediante los cambios cromáticos observados en la solución acuosa de ocre claro, cuando predominan los cloro-complejos, a ocre oscuro posterior el agregado de KBr. La formación de los bromo-complejos-Pd(VI) brinda la posibilidad de transferir una especie química con un estructura molecular determinada facilitando el planteo de las posibles reacciones químicas involucradas.

El precursor de Pd es obtenido mediante un procedimiento similar al los empleados anteriormente para los demás complejos e involucra el intercambio aniónico entre el anión complejo de Pd y el ion bromuro del CTAB. El proceso de extracción fue inicialmente evaluado en función de los cambios cromáticos que experimenta la solución de extracción de incoloro, cuando contiene únicamente CTAB, a ocre resultante en el licor extracto obtenido. La Figura 6.3.3.1 muestra los espectros UV-visibles de la solución acuosa empleada para la extracción y del licor extracto resultante y el espectro Raman del este último.

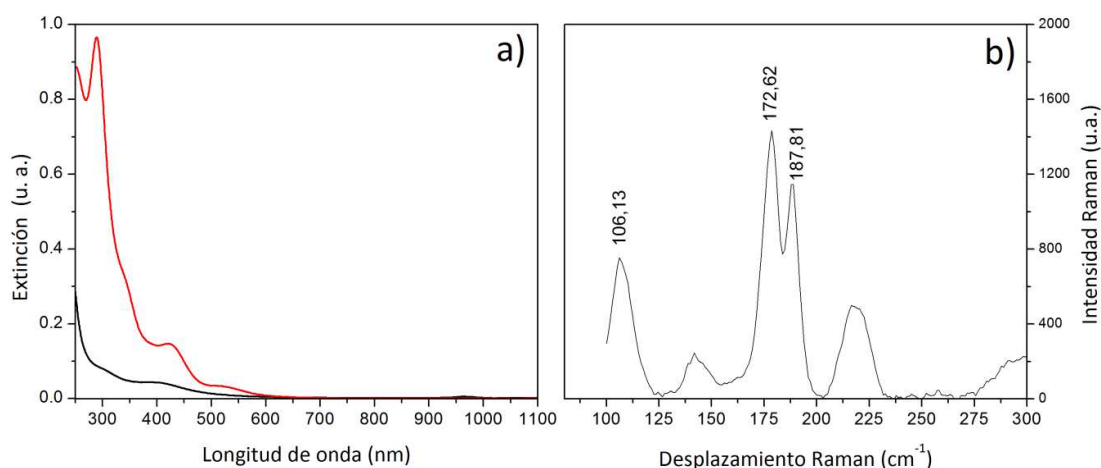
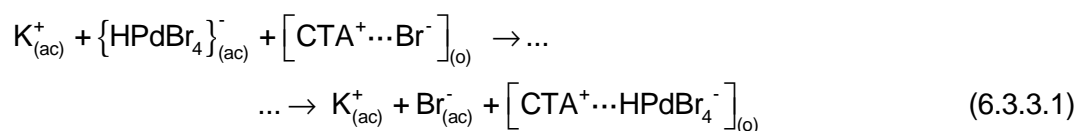


Figura 6.3.3.1: Espectro UV-visible de (—) una solución acuosa de K_2PdCl_4 0,5 mM y KBr 50mM a pH~6, y (—) del licor extracto obtenido (b) Espectro Raman del licor extracto.

El espectro UV-visible del licor extracto, espectro de color rojo, presenta un perfil espectral similar al correspondiente a la solución acuosa empleada en la extracción, espectro de color negro. Ambos espectros se caracterizan por presentar bandas de absorción poco definidas a longitudes de onda cortas (250-600nm), mientras que a longitud largas (>500nm) se detecta una suave caída en los valores de absorbancia. Este perfil espectral es característico de los complejos de Pd en solución acuosa. Asimismo, el espectro Raman presenta tres señales ubicadas en 106 cm^{-1} , 172 cm^{-1} y 187 cm^{-1} que pueden ser asociadas a los modos de estiramiento del complejo PdBr_4^- [2]. El proceso de transferencia de fase del anión complejo puede describirse mediante la siguiente reacción química global:



donde los subíndices (ac) y (o) hacen referencia a fase acuosa y fase orgánica, respectivamente. La reacción química anterior esta formulada considerando la transferencia de HPdBr_4^- , dado que hemos propuesto que son las especies mono-cargadas las más probables de transferirse en función de la energética asociada y la experiencia adquirida con los sistemas experimentales anteriores. En función de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y UV-visible queda confirmada la existencia de bromo-complejo-Pd(VI) en fase orgánica y a su vez, la efectividad del proceso de extracción.

Hasta aquí se ha probado la efectividad del procedimiento de extracción para obtener los precursores de FeNPs, CoNPs y PdNPs en medio orgánico mediante espectroscopia UV-visible, Raman e IR. En lo que sigue discutiremos la formación de las respectivas NPs y su estabilidad en fase orgánica.

6.4 Formación y estabilidad de las FeNPs, CoNPs y PdNPs en fase orgánica

Las FeNPs, CoNPs y PdNPs se sintetizaron mediante la mezcla directa del agente reductor ($[\text{CTA}^+ \cdots \text{BH}_4^-]$) con los respectivos precursores en fase orgánica bajo constante agitación, a temperatura ambiente y en fase homogénea. Su formación y estabilidad se

caracteriza empleando espectroscopia UV-visible y microscopia de transmisión electrónica (TEM en inglés).

6.4.1 Formación de las FeNPs, CoNPs y PdNPs en fase orgánica

La carencia de señales asociadas a la RPS de las respectivas NPs en la zona visible del espectro electromagnético, hace que el análisis sea menos directo que para el caso del Au y Ag. Sin embargo, algunas evidencias resultan indicativas para evaluar los procesos de formación, crecimiento y estabilidad de las respectivas partículas.

La Figura 6.4.1.1 muestra los espectros UV-visible correspondientes al precursor de FeNPs (Figura 6.4.1.1a) y de CoNPs (Figura 6.4.1.1b), espectros de color negro, y las respectivas mezclas reactivas resultantes de la adición del reductor, espectros de color rojo Fe (Figura 6.4.1.1a) y Co (Figura 6.4.1.1b). Las diferencias espectroscópicas son más marcadas en el caso del Fe (Figura 6.4.1.1a) donde se observa la desaparición total de la banda de absorción característica del anión complejo ($\{Fe(SCN)_4(H_2O)_2\}^-$), centrada en 474 nm, inmediatamente después del agregado del reductor. Este comportamiento espectroscópico esta en total acuerdo con la desaparición completa de coloración rojiza en la correspondiente mezcla reactiva.

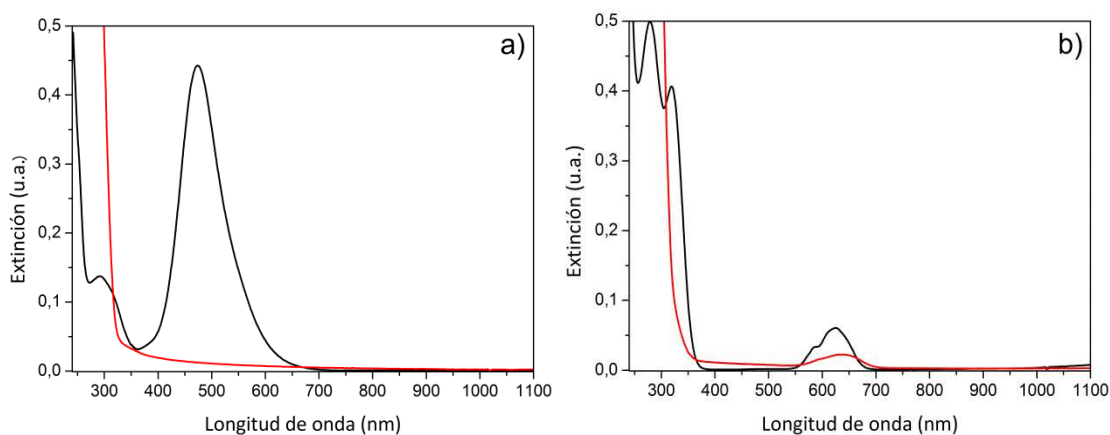


Figura 6.4.1.1: (a) Espectro UV-visible del (—) precursor de Fe; $[CTA^+ \cdots \{Fe(SCN)_4(H_2O)_2\}^-]$ y (—) después de la adición de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$; (b) Espectro UV-visible del (—) precursor de Co; $[CTA^+ \cdots \{Co(SCN)_3(H_2O)\}]$ y (—) después de la adición de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$. Composición final de la mezcla de reacción: 0,1mM Precursor y 1 mM $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$.

Si bien en el caso del Co (Figura 6.4.1.1b), los cambios espectroscópicos resultan menores existe una clara disminución en la intensidad de la banda a 517 nm asociada al anión complejo ($\{Co(SCN)_3H_2O\}^-$) acompañado de la completa desaparición de las bandas a longitudes de onda corta (250-400nm). Estos cambios cromáticos y espectroscópicos son un indicio de la existencia de una reacción química en la mezcla reactiva. Los perfiles espectrales obtenidos en la síntesis de FeNPs [4] y CoNPs [5-8], Figura 6.4.1.1, poseen características similares a los informados en otros trabajos. Del mismo modo, la Figura 6.4.1.2 muestra los espectros UV-visible correspondiente al precursor de Pd, espectro de color negro, y a la mezcla reactiva resultante de la adición del reductor, espectro de color rojo. Las diferencias espectroscópicas entre ambos espectros indican la existencia del avance de una reacción en la mezcla de reacción. El espectro asociado a esta última solución, espectro de color rojo, presenta una suave caída en la intensidad de la absorbancia en todo el intervalo medido, perfil característico de la existencia de PdNPs [9].

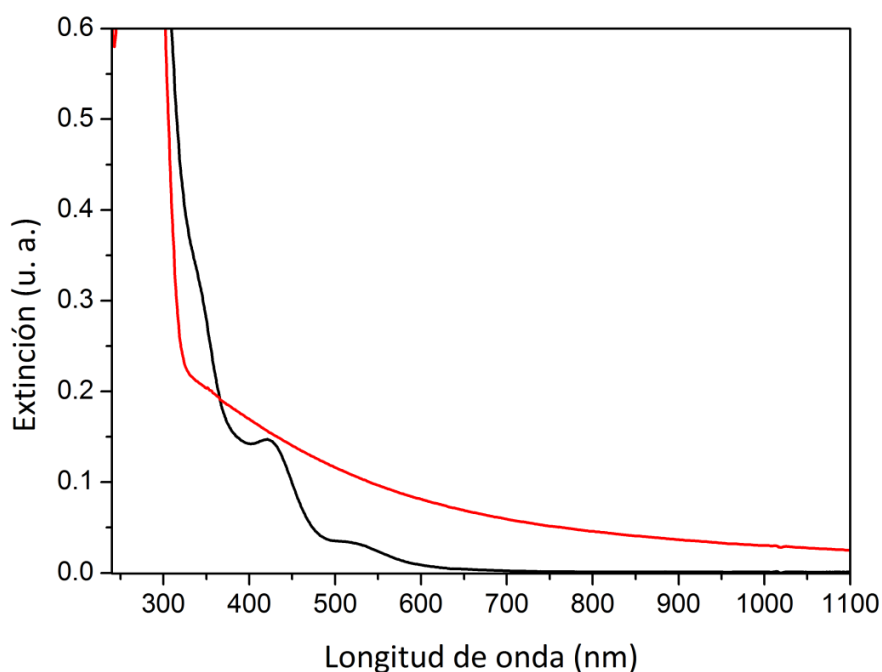


Figura 6.4.1.2: (a) Espectro UV-visible del (—) precursor de Pd; $[CTA^+ \cdots HPdBr_4^-]$ y (—) después de la adición de $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$.

A pesar de que los cambios espectroscópicos en las respectivas mezclas reactivas son notables e indicativos del avance de una reacción no son concluyentes en cuanto a la

formación de las respectivas NPs. En estos casos, resulta crucial la caracterización mediante la microscopia de transmisión electrónica para confirmar la existencia de partículas en el medio de reacción. La Figura 6.4.3 (izq.), Figura 6.4.3 (der.) y Figura 6.4.4 muestran, respectivamente, las imágenes TEM correspondientes a las mezclas reactivas obtenidas en la síntesis de las FeNPs, CoNPs y PdNPs.

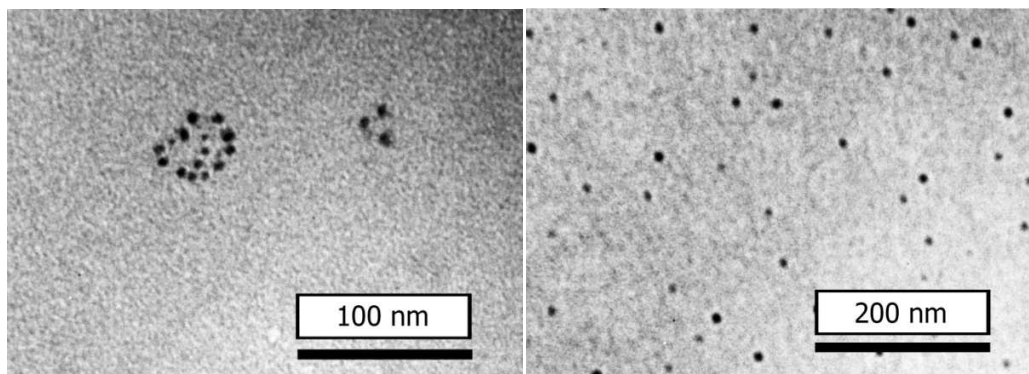


Figura 6.4.1.3 Imagen TEM de: (izq.) FeNPs; (der.) CoNPs; producidas mediante la mezcla directa del correspondiente precursor y del agente reductor.

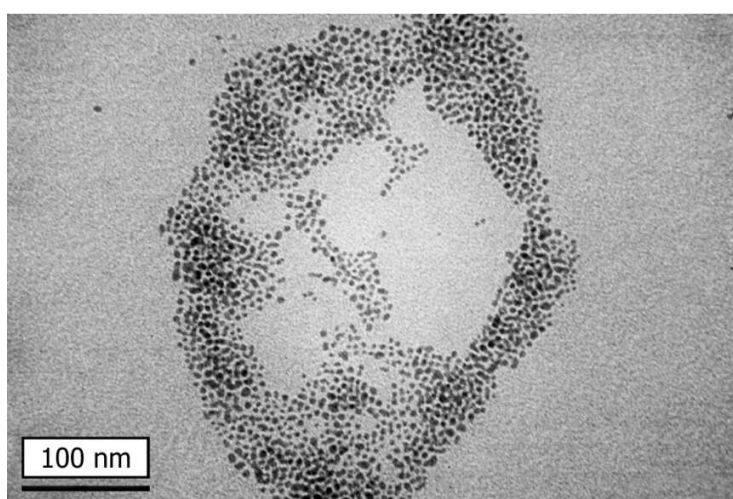


Figura 6.4.1.4 Imagen TEM de PdNPs producidas mediante la mezcla directa del correspondiente precursor con el agente reductor.

En ambas Figuras (6.4.1.3; 6.4.1.4), se observan partículas con forma cuasi-esféricas, con un alto grado de contraste que puede asociarse a la formación de partículas de Fe, Co y Pd. La Figura 6.4.1.5 muestra los histogramas de las FeNPs (Figura 6.4.1.5a) y de las CoNPs (Figura 6.4.1.5b) resultante de contabilizar la frecuencia

relativa de aparición de diferentes diámetros para diferentes campos de observación. El tamaño medio y la dispersión de la población se determinaron ajustando los datos obtenidos mediante una función de tipo gaussiana. Para el caso de FeNPs, el tamaño medio resulto ser de $(4,9 \pm 0,3)$ nm con una dispersión de $\sigma=2,01$ nm ($R^2=0,716$) y para el caso del CoNPs, el tamaño medio resulto ser de $(7,6 \pm 0,1)$ nm con una dispersión $\sigma=1,96$ nm ($R^2=0,921$).

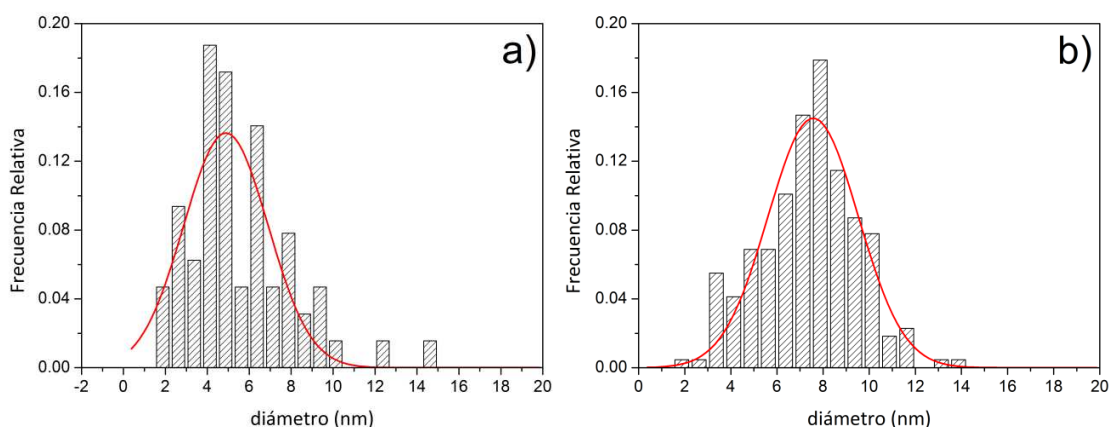


Figura 6.4.1.5. Histograma de, (a) FeNPs y (b) CoNPs.

La composición exacta de las FeNPs y CoNPs no puede determinarse en base a la información que se extrae de las imágenes TEM. Existen diferentes composiciones posibles que resultan factibles; NPs metálicas constituidas únicamente por los respectivos metales, FeNPs y CoNPs, NPs mixtas de oxido-metal con variadas configuraciones, Fe_xO_y-Fe y Co_xO_y-Co , o NPs constituidas únicamente por los respectivos óxidos, Fe_xO_y y Co_xO_y .

6.4.2 Estabilidad de las FeNPs, CoNPs y PdNPs en fase orgánica

En el caso de las FeNPs, CoNPs y PdNPs, la evaluación de sus estabilidades morfológicas resulta menos directa que en el caso de las AuNPs y AgNPs debido a la ausencia de señales asociadas a RPS en la zona visible. La ausencia de dicha señal no permite asociar los cambios espectroscópicos con los procesos que tienen lugar en las respectivas mezclas de reacción. La evolución espectral de las respectivas mezclas reactivas resultantes de la síntesis de las FeNPs, CoNPs y PdNPs se muestra en la Figura 6.4.2.1 (a), Figura 6.4.2.1 (b) y Figura 6.4.2.2, respectivamente. Dos aspectos merecen destacarse en la Figura 6.4.2.1 (a) y (b) correspondiente a FeNPs y CoNPs,

respectivamente; la notable similitud entre espectros a medida que transcurre el tiempo con respecto al correspondiente a la formación de las partículas, espectro de color negro, y la ausencia de señales asociadas a los respectivos precursores.

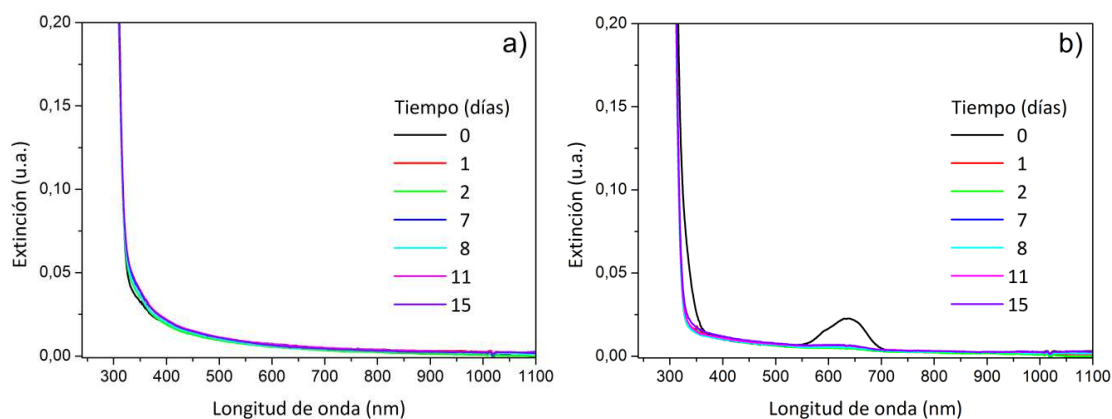


Figura 6.4.2.1. Evolución espectroscópica de la mezcla de reacción correspondiente a la síntesis de (a) FeNPs y (b) CoNPs.

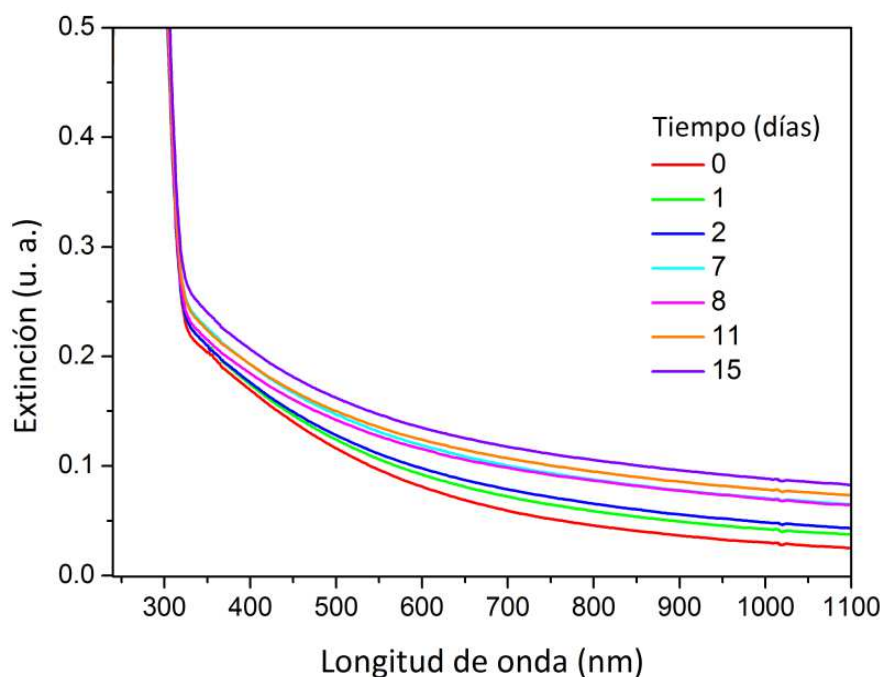


Figura 6.4.2.1. Evolución espectroscópica de la mezcla de reacción correspondiente a la síntesis de PdNPs

Este último hecho es un claro indicio de que si existe un proceso de corrosión en las partículas de Fe y Co, éste puede conducir a la regeneración de los agentes precursores sólo de modo parcial. En este sentido proponemos la formación de partículas parcialmente oxidadas de composición mixta en el caso del Fe y Co. La formación de una capa de óxido ralentiza el proceso de corrosión, resultando en un aumento de la estabilidad morfológica. Asimismo la presencia de moléculas de agua como ligandos en la primera esfera de coordinación de las especies precursoras de Fe y Co ayudan a neutralizar el hidrógeno lábil presente en las especies próticas formadas. Estas hipótesis están fundadas en el conocimiento adquirido con el estudio de los sistemas experimentales modelo.

6.5 Síntesis de SiNPs

El tetraetilortosilicato (TEOS) es un precursor químico ampliamente empleado en la síntesis de NPs de sílica (SiO_2) en solución acuosa, Figura 6.5.1 [10-13].

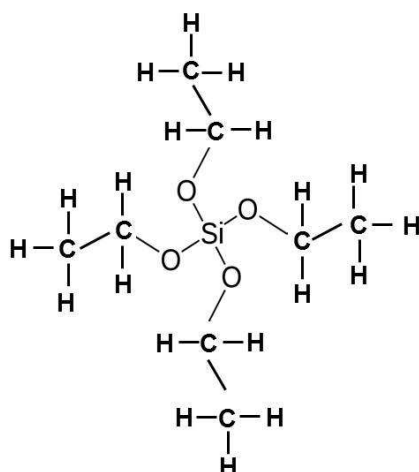


Figura 6.51. Estructura molecular del TEOS

La alta solubilidad que presenta el TEOS en cloroformo permite su empleo como precursor químico en la síntesis de SiNPs mediante una adecuada adaptación del esquema de síntesis desarrollado. La Figura 6.5.2 muestra los espectros UV-visibles correspondientes a una solución clorofórmica de TEOS, espectro de color negro, a la mezcla resultante de la adición del reductor, espectro de color rojo, y a la evolución espectroscópica posterior a la formación de las partículas.

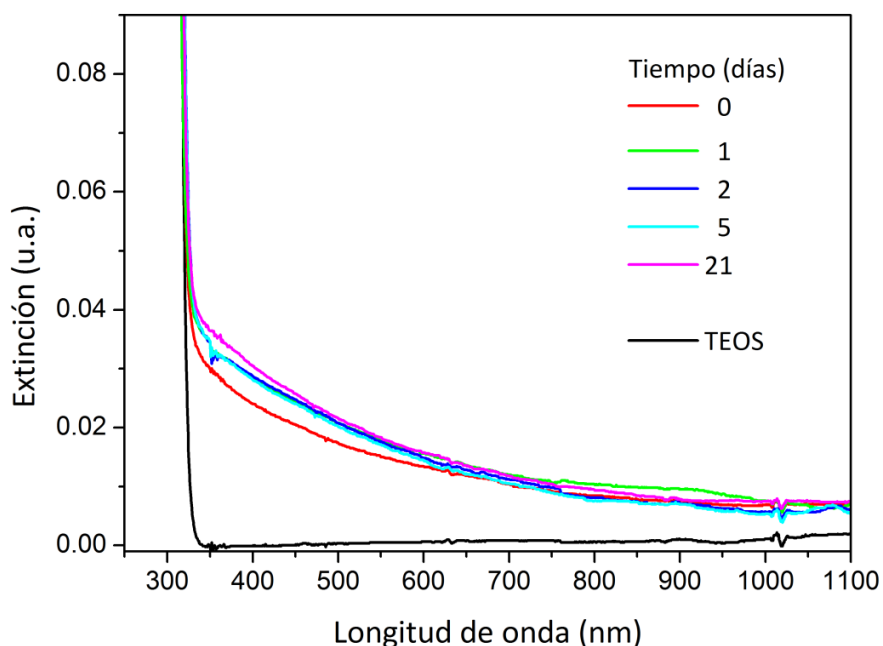


Figura 6.5.2. Espectro UV-visible correspondientes al (—) TEOS; (—) a la mezcla resultante de adicionar $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$ y a la mezcla reactiva posterior a su formación.

A pesar que la solución clorofórmica de TEOS y la mezcla reactiva son incoloras, los cambios espectroscópicos resultan ser indicativos del avance de una reacción química en la mezcla de reacción. La carencia de color de estas soluciones está en total acuerdo con la pequeña absorbancia detectada en los respectivos espectros. Aquí, los cambios espectroscópicos sólo son indicativos de cambios químicos sin ser concluyentes con respecto a la formación de las partículas de Si. Al igual que en los casos anteriores, la caracterización mediante microscopía de transmisión electrónico es determinante para confirmar la formación de partículas en el medio de reacción. La Figura 6.5.3, muestra una imagen TEM y el correspondiente histograma de la mezcla de reacción resultante.

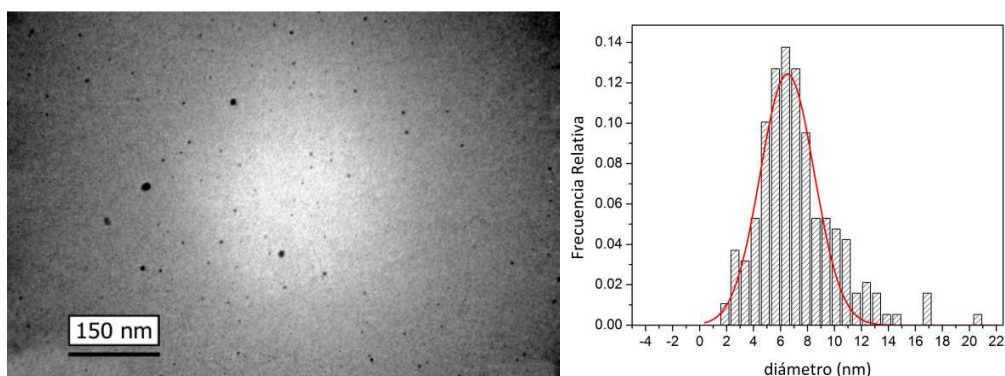
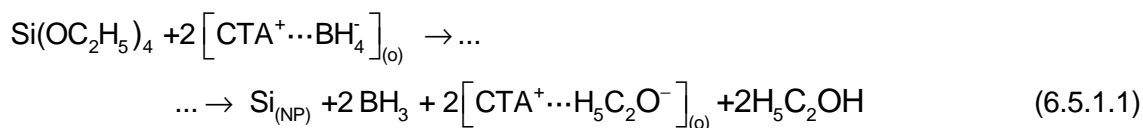


Figura 6.5.3. Imagen TEM e histograma de la mezcla resultante de la síntesis de SiNPs

El alto contraste de grises en la imagen TEM permite identificar partículas de forma cuasiesféricas las cuales pueden asociarse a la formación de partículas de Si o SiO₂. El tamaño medio de las partículas producidas resulto ser de (6,5 ± 0,1) nm con una dispersión de σ=2,00 nm (R²=0,916). Si bien ambas posibilidades resultan factibles, el alto contraste de grises observado en la imagen TEM es explicable si las partículas producidas son de Si elemental. En este contexto, la formación de las partículas de Si puede describirse mediante la siguiente reacción química.



En este caso particular se obtendría etanol como especie práctica subproducto de la reacción de formación, un aspecto que permite predecir que las NPs de silicio elemental poseerán una gran estabilidad química.

Adicionalmente, las partículas producidas son caracterizadas mediante espectroscopia de fluorescencia para obtener mayor precisión en cuanto a su naturaleza, Figura 6.5.4. El espectro de emisión correspondiente a la mezcla de reacción presenta una banda de emisión centrada en 408 nm, ausente en el espectro de excitación. Así, a través de la comparación directa entre el espectro de emisión y de excitación queda claro las propiedades fluorescentes de las partículas dispersas en el medio de reacción. Para descartar que dicho fenómeno de fluorescencia se deba a algunas de las especies involucradas en la reacción de formación se realizaron los respectivos controles, Figura 6.5.5. Se observa que tanto el solvente, el agente reductor como el precursor no

presentan ninguna señal de emisión a 408 nm. Esto constituye un indicio de la formación de partículas de Si elemental las cuales presentan este tipo de fenómeno [14].

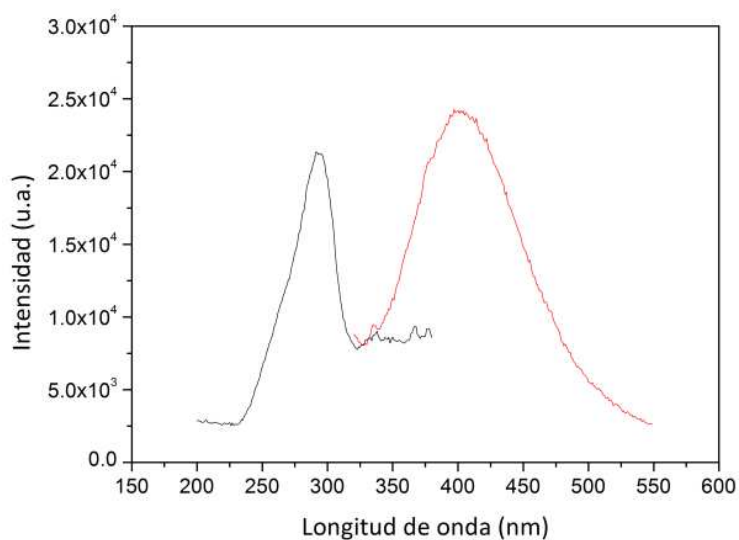


Figura 6.5.4. (—) Espectro de excitación; (—) espectro de emisión.

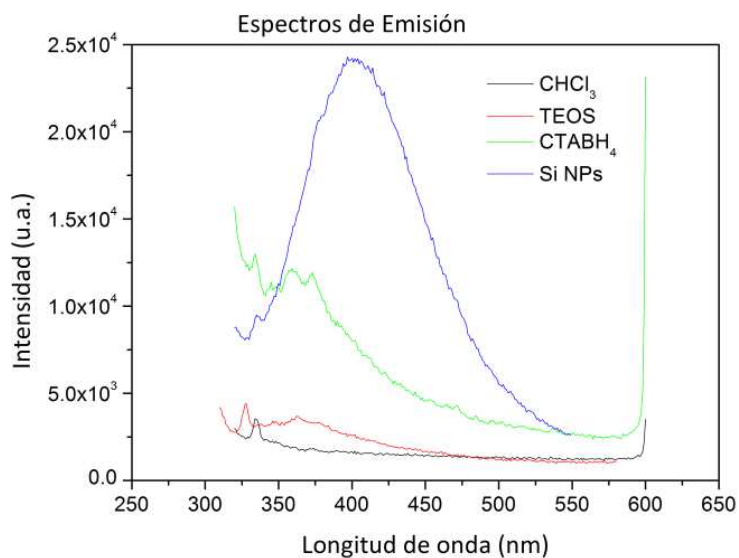


Figura 6.5.5. Espectro de Emisión correspondiente al (—) solvente; (—) TEOS; (—) reductor; (—) SiNPs

6.6 Síntesis de partículas mixtas.

Unas de las posibilidades que ofrece el esquema de síntesis propuesto es la formación de partículas mixta mediante la coreducción de los respectivos precursores. En este sentido en la presente sección se discutirán los resultados obtenidos de la síntesis de partículas mixta de Au-Ag y de Au-Pd mediante una adaptación del esquema de síntesis desarrollado.

6.6.1. Síntesis de nanopartículas mixtas de Au-Ag

La síntesis de NPs mixtas de Au-Ag se llevó a cabo mediante la mezcla directa en fase homogénea entre los respectivos precursores (Au y Ag) y el agente reductor a temperatura ambiente y bajo agitación constante. En particular, se emplearon tanto los bromo-complejos-Au(III) como los hidrox-complejos-Au(III) como precursores de Au. La Figura 6.6.1a muestra los espectros UV-visibles correspondientes a la mezcla de ambos precursores, $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$, a la mezcla reactiva después de la adición del reductor y después del agregado de un exceso de reductor. Asimismo, en la Figura 6.6.1.b se muestra la misma secuencia que la anterior con la diferencia que se empleó en este caso hidrox-complejos-Au(III) como precursor de Au.

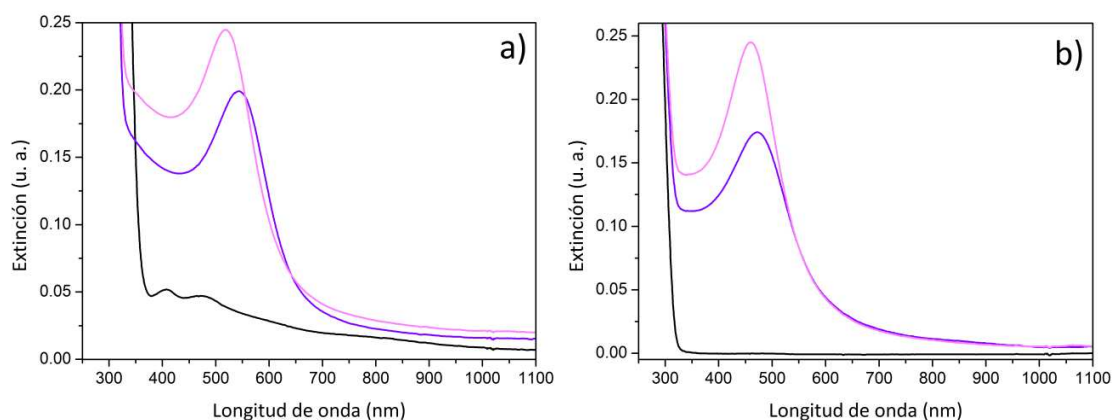


Figura 6.6.1 Espectros UV visibles correspondiente (a) (—) mezcla de precursores $[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$; (—) después de la adición de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$ y (—) en exceso de este ultimo; (b) mezcla de los precursores $[\text{CTA}^+\cdots\{\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_2\text{Br}\}^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$; (—) después de la adición de $[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$ y (—) en exceso de este ultimo.

En el caso de los bromo-complejos-Au(III) la mezcla con el precursor de Ag produce la aparición de un conjunto de bandas entre (400-500nm) que pueden asignarse a la posible interferencia de los iones bromuro provenientes del anión complejo de Au con el catión Ag(I). Estas señales no es detectada cuando se emplea hidroxí complejos-Au(III), espectro de color negro, Figura 6.6.1b. En ambos casos, la adición del agente reductor produce la aparición de una banda en 543 nm, para bromo-complejos, 472 nm para hidroxí-complejos. Estas señales pueden asociarse a las RPS de las AuNPs debido a que este metal se reduce primero, dado su carácter más noble que la plata. El exceso de reductor produce, en ambos casos, el corrimiento de la banda del plasmón hacia longitudes de onda menores, corriéndose la posición del pico en 25 nm, para el caso de los bromo-complejos, y es 12 nm en el caso de los hidroxí-complejos. El exceso de reductor debería producir la reducción de los centros metálicos del anión complejo de Ag, ya sea en forma homogénea produciendo AgNPs separadas o sobre las partículas de Au recién formadas. Si se tratara del primer caso, el espectro resultante debiera ser la suma de las contribuciones correspondientes a la señal asociada a la RPS de las AgNPs y AuNPs, respectivamente. Sin embargo, se observa claramente en ambos casos, un retroceso del pico asociado a RPS hacia longitudes de onda menores, lo cual es una indicación de la formación de partículas mixta de Au-Ag [15-16]. La Figura 6.6.2 muestra una imagen TEM de las partículas producidas a partir de la mezcla de los precursores de Ag con el hidroxí-bromo-cloro-complejo de Au.

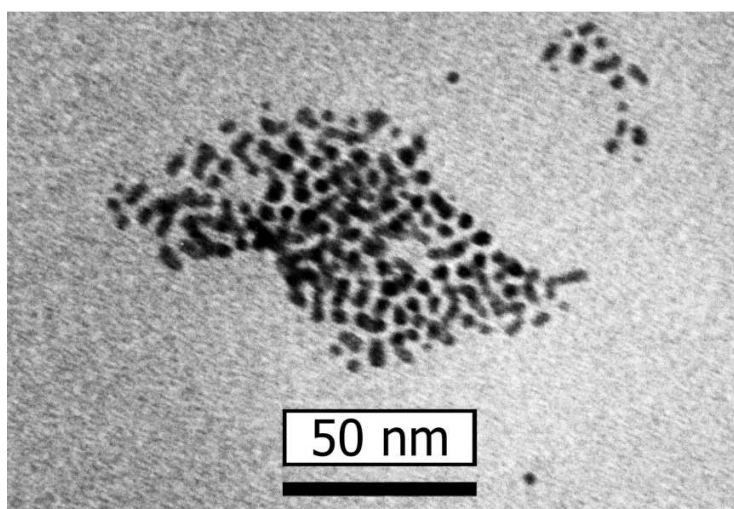


Figura 6.6.2. Imagen TEM correspondiente a las partículas sintetizadas a partir de los hidroxí complejo-Au(III) y complejos-Ag(I).

Si bien la imagen TEM confirma la presencia de partículas en función del alto contraste de grises observado en dicha figura, no permite determinar la forma exacta en la cual se encuentran distribuidos la Ag y el Au dentro de una dada partícula.

6.6.2 Síntesis de nanopartículas mixtas de Au-Pd

La síntesis de NPs mixtas de Au-Pd se llevó a cabo mediante la mezcla de los respectivos precursores con el agente reductor. En este caso particular se empleó únicamente, bromo-complejos como precursor de Au. La Figura 6.6.2.1 muestra el espectro UV-visible correspondientes al precursor de Au, espectro de color negro, a la mezcla de los precursores, espectro de color rojo, y a la solución resultante de la adición del agente reductor.

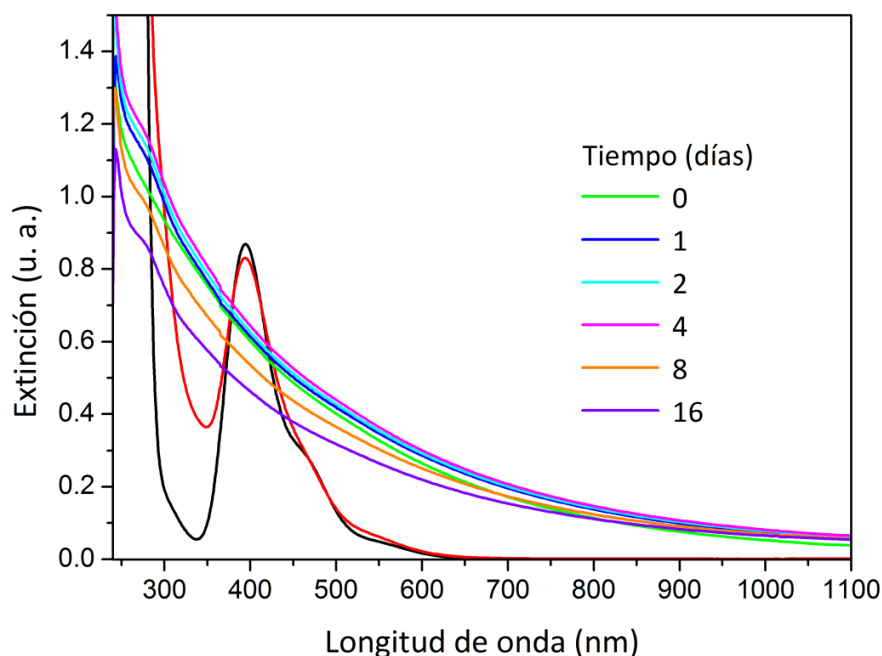


Figura6.6.2.1. Espectros UV-visibles correspondientes a (—) $[CTA^+ \cdots AuBr_4^-]$; (—) $[CTA^+ \cdots AuBr_4^-]$ y $[CTA^+ \cdots HPdBr_4^-]$ y después de la adición del $[CTA^+ \cdots BH_4^-]$.

Al igual que en el caso de la NPs mixtas de Au-Ag, la ausencia de un espectro resultante de las contribuciones individuales de los espectros de las AuNPs y las PdNPs constituye un indicio de la formación de partículas mixtas de Au-Pd [15,17]. La Figura 6.4.2.2 muestra una imagen TEM de las partículas obtenidas en el medio de reacción.

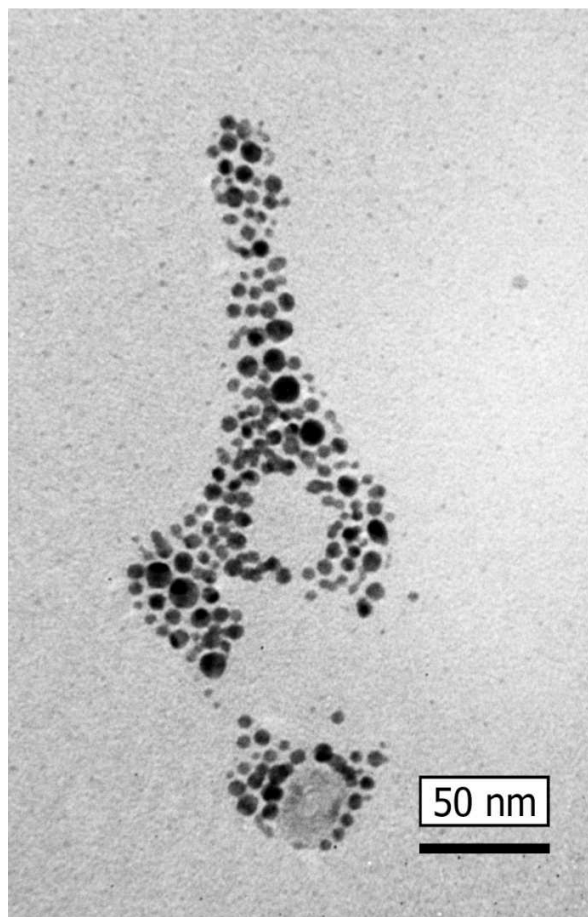


Figura 6.6.2.2 Imagen TEM correspondiente a las partículas sintetizadas a partir de los bromo-complejo-Au(III) y bromo-complejos-Pd(IV).

Es importante mencionar la imposibilidad de determinar con exactitud la disposición elemental dentro de las partículas mediante las técnicas empleadas.

Así, en la presente sección se demostró la factibilidad de producir partículas mixtas de Au-Ag y Au-Pd mediante la mezcla directa de los respectivos precursores con el agente reductor.

6.7 Conclusiones parciales

La adaptación del método sintético propuesto para producir NPs de Fe, Co, Pd y Si generó la formación de partículas cuya composición elemental no pudo ser determinada con las técnicas disponibles. La evaluación de la estabilidad de las NPs producidas

resultado ser más compleja que en el caso de Au y Ag. Las partículas obtenidas en la síntesis de las SiNPs presentaron un comportamiento fluorescente.

6.8 Referencias:

- [1] Larkin, P. J.; "IR and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation", Elsevier, San Diego, **2011**.
- [2] Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [3] Molinou, I. E.; Tsierekzos, N. G. *Spectrochim. Acta A.* **2008**, 71, 954–958.
- [4] Xu, Z.; Hou, Y.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (28), 8698-8699.
- [5] Bao, Y.; Calderon, H.; Krishnan, K. M. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 1941-1944.
- [6] Cheng, G.; Hight Walker, A. R. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 311, 31-35.
- [7] Bala, T.; Arumugam, S. K.; Pasricha, R.; Prasad, B. L. V.; Sastry, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1057-1061.
- [8] Sobal, N. S.; Hilgendorff, M.; Möhwald, H.; Giersig, M. *Nano Lett.* **2002**, 2 (6), 621-624.
- [9] 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.; Yacamán, M. J.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 9830-9837.
- [10] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* 26, **1968**, 62.
- [11] Kobayashi, Y.; Kakinuma, H.; Nagao, D.; Ando, Y.; Miyazaki, T.; Konno, M. *J. Nanopart. Res.* **2009**, 11, 1787-1794.
- [12] Vaidya, S.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. *J. Cryst. Growth Des.* **2009**, 9 (4), 1666-1670.
- [13] Nagao, D.; Yokoyama, M.; Yamauchi, N.; Matsumoto, H.; Kobayashi, Y.; Konno, M. *Langmuir.* **2008**, 24, 9804-9808.
- [14] Chinnathambi, S.; Chen, S.; Ganesan, S.; Hanagata, N. *Adv. Healthcare Mater.* **2014**, 3, 10–29.
- [15] Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3713-3735.
- [16] Xu, S.; Zhao, B.; Xu, W.; Fan, Y. *Colloids and Surfaces A.* **2005**, 257-258, 313–317
- [17] Pandey, P. C.; Singh, R.; Pandey, A. K. *Electrochim. Acta.* **2014**, 138, 163–173.

Capítulo 7

Conclusiones Generales

El objetivo principal del presente trabajo de Tesis fue el desarrollo y la implementación de métodos sintéticos capaces de producir NEs metálicas, con especies interés en materiales magnéticos. Este problema general se abordó mediante la investigación de los procesos fisicoquímicos involucrados haciendo foco en la química más que en la producción mismas del nano-objeto. La estrategia de trabajo consistió en investigar sistemas experimentales modelo, SEM-AuNPs y SEM-AgNPs, que permitieron monitorear e identificar la influencia de diferentes variables experimentales en función de sus propiedades ópticas y su química más simple. En la etapa final se utilizó el conocimiento alcanzado a través de los SEMs para desarrollar vías de síntesis adecuadas para producir NPs de materiales diferentes (Fe, Co, Pd y Si). Si bien el objetivo general trazado inicialmente incluía la obtención de NPs magnéticas como objeto final, la enorme riqueza química encontrada en los sistemas experimentales modelo brindó una oportunidad única para abordar un estudio fisicoquímico de los procesos involucrados en las diferentes etapas de síntesis.

El esquema de síntesis propuesto demandó la obtención de las especies precursoras ($[\text{CTA}^+\cdots\text{AuBr}_4^-]$, $[\text{CTA}^+\cdots\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]$) del agente reductor ($[\text{CTA}^+\cdots\text{BH}_4^-]$) y de diferentes agentes de transferencia de fase ($[\text{CTA}^+\cdots\text{SCN}^-]$ y $[\text{CTA}^+\cdots\text{NO}_3^-]$) en fase orgánica. Estas especies químicas se obtuvieron mediante el empleo de procesos de extracción líquido-líquido y sólido-líquido empleando sales de tetraalquilamonio como agentes de transferencia de fase. En todos los casos se encontró evidencia espectroscópica confirmatoria de la existencia de los correspondientes aniones en fase orgánica.

El estudio de los SEMs permitió demostrar la formación de las AuNPs y AgNPs en medio orgánico e identificar un proceso de evolución morfológica en dichos sistemas caracterizado por el crecimiento y el cambio de forma de las respectivas partículas. El madurado de Ostwald electroquímico se propuso como un mecanismo posible para explicar el crecimiento de las partículas dadas las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos. Asimismo, se demostró que la existencia de especies próticas (HBr y HSCN) generadas como subproducto de reacción en la formación de las respectivas NPs resultaron ser las especies químicas determinantes que posibilitan el avance del proceso de corrosión y consecuentemente del madurado observado. La alta polaridad del enlace con el átomo de hidrogeno existente en estas especies moleculares, sumada a las propiedades ligantes de las respectivas bases conjugadas (Br^- y SCN^-)

facilitarían la corrosión de las partículas y por lo tanto, posibilitarían el proceso de madurado.

Adicionalmente, la versatilidad del método sintético propuesto permitió la síntesis de NPs de Fe, Co y Pd mediante su adecuada adaptación. El estudio de estos sistemas permitió demostrar la formación de partículas compuestas con Fe, Co y Pd en fase orgánica. Si bien la composición exacta de las respectivas NPs no pudo ser determinada con las técnicas disponibles, en el caso del Fe y del Co, se propone que la formación de partículas mixtas de óxido-metal como la forma más probable. Asimismo, el esquema de síntesis permitió la formación de partículas de Si elemental y de partículas mixtas Au-Pd y Au-Ag.