



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Nuevas nanoestructuras plasmónicas de oro y oro-plata: Estudio de sus propiedades catalíticas, fotocatalíticas y fototérmicas
Autor/es
Javier Quintana Vázquez
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



Nuevas nanoestructuras plasmónicas de oro y oro-plata: Estudio de sus propiedades catalíticas, fotocatalíticas y fototérmicas, tesis doctoral de Javier Quintana Vázquez, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

TESIS DOCTORAL 2022

Programa de Doctorado en Química

**NUEVAS NANOESTRUCTURAS
PLASMÓNICAS DE ORO Y ORO-PLATA:
ESTUDIO DE SUS PROPIEDAS
CATALÍTICAS, FOTOCATALÍTICAS Y
FOTOTÉRMICAS**

Javier Quintana Vázquez

Director: José María López de Luzuriaga Fernández

Director: Miguel Monge Oroz

Dr. JOSÉ MARÍA LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ,
Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química de
la Universidad de la Rioja y

Dr. MIGUEL MONGE OROZ, Catedrático de Química Inorgánica
del Departamento de Química de la Universidad de la Rioja

HACEN CONSTAR:

Que la memoria “Nuevas nanoestructuras plasmónicas de oro y oro-plata: Estudio de sus propiedades catalíticas, fotocatalíticas y fototérmicas” realizada por Javier Quintana Vázquez en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja y bajo su inmediata dirección, reúne las condiciones exigidas para optar al grado de Doctor en Química.

Logroño, octubre de 2022

Los directores

José María López de Luzuriaga Fernández

Miguel Monge Oroz

AGRADECIMIENTOS

Parecía que este momento no iba a llegar nunca, pero aquí estoy, probablemente, ante las líneas más difíciles de escribir de la tesis, pero las que más ganas tenía de hacer, porque, aunque suelte alguna lágrima, es de felicidad. No me hubiera imaginado, allá por septiembre del 2017, que este proceso se iba a hacer tan largo y duro, con muchos momentos malos que para mí se quedan (aunque alguno que otro mencionare por si alguien en persona no ha tenido el placer de escucharme hablar de mi tesis). Aunque, sin duda, lo mejor de recorrer este camino, es la gente que te acompaña y que, de una forma u otra, consigue darte ese empujón emocional que, a veces, es tan necesario para poder continuar. Por ello, me gustaría agradecer a todas esas personas que han sido imprescindibles en esta etapa de mi vida como es la tesis doctoral y que han hecho que este camino sea único e irrepetible.

Para empezar, me gustaría dar las gracias a mis supervisores Miguel y Chema y María. A **Miguel**, por sacar siempre tiempo para todos pese a no disponer de él, por la paciencia infinita cuando iba a comentarte mis problemas con las nanopartículas, por la fuente de conocimiento que eres (sigo alucinando que sepas donde están los reactivos 10 años después) y por enseñarme a persistir en las cosas y ser capaz de encontrar el problema de porque las cosas no funcionan (repetir las cosas 100 veces y que no salgan igual desespera a cualquiera, mejor no hablamos más del THF de la máquina). A **María**, por enseñarme prácticamente todo lo que se en el laboratorio, 7 años entre el TFG y TFM y tesis aguantándome y siempre saludándome con una buena sonrisa, gracias pese a que critiques mis comidas fitness. **Chema**, gracias por ofrecerme siempre una sogá para el cuello conociendo el mundo de las nanos y por meterme caña en los cafés y reuniones de grupo, he disfrutado “haciendo amigos” como yo bien se. Gracias a los tres de corazón, he aprendido mucho. No quiero olvidarme de **Elena**, gracias por siempre estar con una sonrisa y parecer que todos los días son buenos.

Por supuesto, esta historia no sería lo mismo sin mis compañeros de laboratorio, los **GEIMAs**, que perfectamente sabían por mi cara que la reacción

no había salido bien. **Sonia**, gracias por tu sinceridad (aunque muchas veces seas cruel) y por tu ayuda inestimable con los litiados, te seguiré comentando los temazos para que no te desfases. **Dani**, gracias por tus ideas, tu compañerismo incondicional y ayuda, menos mal que hemos hecho una base de datos, sino no sé qué habríamos hecho sin ti. **Inés**, rompecosillas, gracias por aguantarme mis vaciles, librarme reiteradas veces de traer pastas y estar siempre dispuesta a hablar de cualquier cosa jugosita, aunque no lo creas, te mereces esta mención especial. **Marta**, pese a lo nervioso que me pones, tú lo sabes, gracias por todos los buenos momentos, no me olvidare del tititi y el momento de medir las distancias en el Word con una regla. **Alba**, gracias por tu simpatía y tu risa incondicional con mis chistes, no pierdas esa ilusión. **Laura**, gracias por tu buen humor y por tus discusiones sobre que traducciones son peores (no me sacas de que “solo en casa” es mejor que “mi pobre angelito”). También quisiera acordarme de los que se han ido **Jesús**, **María Gil** y **Mattia** (no sé dónde colocarte, pero te espero para unas cervezas) y las nuevas incorporaciones tanto predoc como postdoc **Sara**, **Ainhoa**, **David** y **Leticia**, gracias por los buenos momentos, aunque los novatos robéis mis cosas aún con mi cadáver caliente.

Aunque no pertenezcan a mi grupo, me gustaría hacer hincapié en dos personas fundamentales en todos estos años, Pablo y Alicia. **TOVILLAS**, el verdadero gafas, gracias por ser como eres y hacerme pasar ratos inolvidables tanto fuera como dentro de la universidad, eres lo más grande (nunca mejor dicho). **ALICIA**, flashin, compañera desde hace muchos años, empezamos juntos y desde el principio nos llevamos genial, siempre comentando las jugadas y los mejores momentos con esa pizca de víbora que siempre te acompaña.

A nuestros vecinos los platis (**David**, **Mónica Morena**, **Cintia**, **Rebeca** y **Nori**) y los amigos orgánicos, los fotoquímicos (**Helen**, **Edu**, **Raúl**, **Deivid**, **Albertito GG**, **Bea**, **Nil**) y los Quibis (**Xhenti**, **Ester**, **Fayna**, **Óscar**, **Marina**, **Ismael**) y a los seniors (**Chuchi** y **MA**), gracias por los muchos y buenos momentos compartidos, desde celebraciones de tesis, tardes de cervecero, casas rurales, etc. Aquí me gustaría mencionar especialmente a otras dos personan que han compartido alrededor de 10 años conmigo como son **Mónica Rubia** y **Gonzalo**, capaces de conversar contigo pese a no ser un buen día (con tono de desesperación) y de echarte un rapapolvo y echarte de su despacho o mandarte de una patada de

vuelta a tu parte del laboratorio (con la inestimable ayuda del cenutrio de Alberite).

A los miembros del PAS (**Ernesto, Jorge, Amaya, Montse...**) por siempre estar dispuestos a ayudar y a solucionarnos los problemas técnicos tanto en la investigación como en las prácticas de LIQ, fundamentales. Dentro de este grupo, no me quiero pasar la oportunidad de agradecer a **Nines**, que, aunque yo no te haya dado mucha guerra, siempre me has recibido con una sonrisa y una buena conversación.

Fuera de la universidad, no puedo olvidarme de los mis amigos los Cartonians (**Edu, Miguel, Juan, Diego y Jorge**), que desde pequeñajos son un apoyo incondicional pese a la distancia que puede haber entre nosotros. A mi grupo de Fonzaleche, la **F.F.H**, por hacer cada mes de agosto un tiempo inolvidable, de desconexión y fiesta sin parar (hasta que los chupitos lo permiten). También de los **Gordacos**, míticos de la química. A mi familia política, suegros, cuñados, sobrinos... por acogerme como uno más y hacerme disfrutar cada reunión. A mis abuelas, tíos, primos, primos-sobrinos, con quienes reunirse siempre es motivo de alegría y buenos momentos. A mi perrito **Curry**, ¿Cómo en tan poco tiempo se puede querer a alguien tanto? No tiene precio tus recibimientos y lametones. A mi hermano, **Alberto**, que pese a que todo el mundo me confunda con el (soy 5 años más joven, que siempre me lo preguntan), siempre se mete conmigo por copiarle. Es de lo más importante que tengo y aunque viva en Madrid, siempre hay tiempo para una llamada criticando a Nadal por jugar demasiados torneos (vamos Rafa joder). Pero especialmente me gustaría agradecer a **mis padres** el apoyo incondicional que me han dado siempre, soy lo que soy por ellos y todo agradecimiento es poco. Aunque la idea de estudiar química no hiciera demasiado ilusión ¿no he salido tan mal no? Siempre recordaré el comentario de “ya queda poco”, quedase lo que quedase. Os quiero.

Por último, quiero agradecer a **PAULA**. Tu apoyo ha sido fundamental en todo momento, no sé si hubiera conseguido llegar hasta aquí si no estuvieras conmigo, no existen palabras para agradecértelo. Cada momento junto a ti es único, aunque sea estar tumbados en el sofá, siempre con ese sentido del humor y esa felicidad que desprendes que enamoran. No las pierdas nunca. Gracias por

ser como eres y por estar a mi lado. Estoy seguro de que lo que me depara el futuro va a ser más fácil contigo al lado. Simplemente, te quiero.

Finalmente agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión de una beca FPU para desarrollar esta tesis y a la Universidad de La Rioja, por las ayudas a tesis doctorales (ATUR), así como por conformar el marco humano y científico idóneo para el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

El presente trabajo está dedicado a la síntesis, caracterización, estudio de propiedades y posibles aplicaciones de diferentes nanoestructuras plasmónicas monometálicas de oro y bimetálicas de oro y plata, formadas a partir de la descomposición de compuestos organometálicos. El control sobre este proceso es indispensable para modular su forma, tamaño y composición, características directamente relacionadas con sus propiedades, lo que nos permitirá modificarlas de manera dirigida. Por otro lado, el empleo de un agente director de forma será determinante en la formación de las nanoestructuras, delimitando su crecimiento o favoreciendo su organización. Así, esta memoria se estructura en tres capítulos:

El primero se centra en el autoensamblaje de nanopartículas esféricas de oro de pequeño tamaño para formar unas nuevas nanoestructuras más complejas denominadas coloidosomas. Debido a su interesante morfología, estas especies presentan una intensa y amplia absorción en la región del visible, lo que les va a permitir aprovechar gran parte de esta radiación para generar calor, aumentando considerablemente su temperatura. Además, el medio en el que se encuentren será crítico a la hora de favorecer procesos de agregación/desagregación de las nanopartículas de menor tamaño, lo que modificará drásticamente sus propiedades plasmónicas.

En el segundo capítulo se detalla la formación controlada de nanobarras bimetálicas de oro y plata cuyas dimensiones se pueden modular a través de la estequiometría entre el precursor organometálico y un agente director de forma (ácido oleico). Estos materiales presentan una intensa absorción de radiación en la región del infrarrojo cercano debido a su resonancia de plasmón superficial longitudinal, lo que les va a permitir presentar una alta conversión de luz en energía térmica tanto en estado sólido como en disolución. Además, presentan un gran potencial en reacciones de reducción, lo que las convierte en materiales idóneos para aplicaciones de terapia fototérmica o en fotocatalisis.

Por último, el tercer capítulo está dedicado a la síntesis de nuevos materiales híbridos a través a la deposición de las nanoestructuras descritas en los dos primeros capítulos sobre diferentes sustratos como son el nitruro de

carbono grafitico, nanopartículas de sílice o nanocubos de azul de Prusia. La combinación con estos diferentes materiales permitirá ampliar y potenciar las propiedades de las nanoestructuras empleadas, pudiendo incluso generar un efecto sinérgico entre ambos. Al igual que las especies aisladas, los nuevos nanomateriales híbridos muestran un fuerte efecto fototérmico y la capacidad de catalizar diferentes reacciones de reducción. Además, la combinación con un semiconductor, como es el nitruro de carbono grafitico, va a permitir llevar a cabo y mejorar diferentes reacciones de degradación de contaminantes persistentes en agua.

ABSTRACT

The present work is devoted to the synthesis, characterization, study of properties and possible applications of different plasmonic monometallic gold and bimetallic gold and silver nanostructures, formed from the decomposition of organometallic compounds. Control over this synthesis is essential to modulate their shape, size and composition, characteristics closely related to their properties, which will allow us to modify them as required. On the other hand, the use of a shape-directing agent, which allows us to modify the environment of the precursor, will be decisive in the formation of nanostructures, limiting their growth or favoring their organization. Thus, this work is structured in three chapters:

The first one focuses on the self-assembly of small-sized spherical gold nanoparticles to form new, more complex nanostructures called colloidosomes. Due to their interesting morphology, these species show an intense and broad absorption in the visible region, which will allow them to take advantage of a large part of this radiation to generate heat, considerably increasing their temperature. In addition, the medium in which they are found will be critical to favoring aggregation/disaggregation processes of the smaller nanoparticles, which will drastically modify their plasmonic properties.

The second chapter details the controlled formation of bimetallic gold and silver nanorods whose dimensions are controlled through the stoichiometry between the organometallic precursor and a shape directing agent (oleic acid). These materials present an intense radiation absorption in the near infrared region due to their surface plasmon resonance, which will allow them to present a high conversion of light into thermal energy both in the solid state and in solution. In addition, they show a great potential in reduction reactions, which makes them suitable materials for photothermal therapy or photocatalytic applications.

Finally, the third chapter is dedicated to the synthesis of new hybrid materials through the deposition of the nanostructures described in the first two chapters on different substrates such as graphitic carbon nitride, silica nanoparticles or Prussian blue nanocubes. The combination with these different materials will

allow extending and enhancing the properties of the nanostructures used, and may, even, generate a synergistic effect between both. Like the isolated nanostructures, the new hybrid nanomaterials display a strong photothermal effect and the ability to catalyze different reduction reactions. In addition, the combination with a semiconductor, such as graphitic carbon nitride, will make it possible to carry out and improve different degradation reactions of persistent pollutants in water.

ÍNDICE

ABREVIACIONES	I
INTRODUCCIÓN	1
I.1. Bibliografía	17
OBJETIVOS	23
CAPÍTULO 1. Síntesis, caracterización y propiedades de coloidosomas de oro formados a través del autoensamblaje molecular de nanopartículas esféricas en la interfase de nanogotas de ácido oleico	29
1.1. Introducción	31
1.2. Síntesis y caracterización de coloidosomas de oro a partir de la descomposición térmica de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ sobre nanogotas de ácido oleico	38
1.2.1. Síntesis de coloidosomas de Au en función de la concentración de precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$	43
1.2.2. Síntesis de coloidosomas de Au en función de la concentración de ácido oleico	45
1.2.3. Síntesis de coloidosomas de Au en función de la concentración de triisopropilsilano	49
1.2.4. Síntesis de nanopartículas de Au empleando THF como disolvente	51
1.3. Mecanismo de formación de coloidosomas de oro	56
1.4. Propiedades fototérmicas de coloidosomas de oro	66
1.4.1. Calentamiento fototérmico inducido por luz blanca	66
1.4.2. Síntesis de coloidosomas asistida por plasmón	68
1.5. Propiedades de respuesta a estímulos de coloidosomas de oro	74
1.5.1. Procesos de desensamblaje/reensamblaje a través de la modificación del disolvente	74
1.5.2. Proceso de desensamblaje a través del intercambio del ligando estabilizante	78

1.5.3. Desensamblaje en función del pH del medio	81
1.6. Bibliografía	85
CAPÍTULO 2. Síntesis y estudio de nanoestructuras anisotrópicas de oro-plata con propiedades plasmónicas y sus aplicaciones a través de la conversión de luz en energía	89
2.1. Introducción	91
2.2. Síntesis, caracterización e intercambio de ligando estabilizante de nanobarras de oro-plata a partir de la descomposición térmica de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ en presencia de ácido oleico	100
2.2.1. Síntesis de nanobarras de Au-Ag a partir de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ en presencia de ácido oleico	100
2.2.2. Estudio del mecanismo de descomposición del complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ en presencia de ácido oleico mediante espectroscopía de RMN de ^{19}F	103
2.2.3. Proceso de purificación de las AuAg NBs mediante la eliminación de las nanopartículas esféricas	107
2.2.4. Biocompatibilización de las nanobarras de AuAg mediante el intercambio de ácido oleico por otros ligandos hidrofílicos	112
2.2.5. Síntesis de AuAg NBs en función de la cantidad de ácido oleico empleada	120
2.2.6. Síntesis de AuAg NPs en presencia de triisopropilsilano como agente reductor.	125
2.3. Propiedades fototérmicas de las nanobarras de oro y plata inducidas por luz infrarroja	128
2.3.1. Calentamiento fototérmico de AuAg NBs en disolución	130
2.3.2. Calentamiento fototérmico de AuAg NBs en estado sólido	139
2.4. Estudio de las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de nanobarras de oro y plata	143
2.4.1. Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	144
2.4.2. Reducción selectiva de 4-nitroestireno	152
2.4.3. Hidrólisis de $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ para la producción de H_2	156
2.5. Bibliografía	162

CAPÍTULO 3. Nuevos nanomateriales híbridos plasmónicos basados en nanopartículas de oro y plata	169
3.1. Introducción	171
3.2. Síntesis, caracterización y estudio de nuevos nanomateriales plasmónicos híbridos de oro y oro/plata	180
3.2.1. Síntesis y caracterización de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	180
3.2.2. Deposición de coloidosomas de oro sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$	182
3.2.3. Deposición de nanobarras de oro-plata sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$	186
3.2.4. Deposición de nanopartículas esféricas de Au y Ag sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$	192
3.2.5. Deposición de nanopartículas esféricas de Au sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y nanopartículas esféricas de sílice	198
3.2.6. Deposición de nanobarras de Au y Ag sobre nanocubos de azul de Prusia	206
3.3. Propiedades fototérmicas de nanobarras de oro y plata inducidas por luz infrarroja	211
3.3.1. Calentamiento fototérmico de los materiales AuAg NBs- C_3N_4	211
3.3.2. Calentamiento fototérmico de AuAg NBs-PB	213
3.4. Estudio de las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de nanomateriales plasmónicos híbridos	218
3.4.1. Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	218
3.4.2. Degradación de norfloxacino bajo luz visible	223
3.5. Bibliografía	232
 CONCLUSIONES	 237
C.1. Conclusiones	239
C.2. Publicaciones derivadas de esta tesis	241
C.3. Otras publicaciones científicas	241
 PARTE EXPERIMENTAL	 243
E.1. Instrumentación	245

E.2. Síntesis de reactivos	250
E.3. Resolución de ecuaciones	250
E.4. Síntesis de coloidosomas de oro a partir de la descomposición de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$	252
E.5. Síntesis de nanobarras de oro-plata a partir de la descomposición de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$	269
E.6. Síntesis de nanomateriales híbridos con nanopartículas de oro y oro-plata	292

ABREVIACIONES

4-NF	4-Nitrofenol
4-AF	4-Aminofenol
A	Absorbancia
A_t	Absorbancia a tiempo t
A_0	Absorbancia a tiempo 0
AO	Ácido oleico
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
C	Concentración
CDs	Quantum Dots (Puntos cuánticos)
C_{sat}	Concentración de saturación
C_t	Concentración a tiempo t
C_0	Concentración a tiempo 0
COF	<i>Covalent Organic Framework</i>
CSs	Coloidosomas
D	Dimensiones
D_h	Diámetro hidrodinámico
DLS	Dispersión Dinámica de Luz
DMSO	Dimetilsulfoxido
e^-	Electrones
E_a	Energía de activación
EDX	Energía de Rayos X Dispersada
ESI	Ionización por Electrospray

Et	Radical etilo
<i>g</i>	Grafitico
GO	Óxido de Grafeno
GSH	L-glutationa
HAADF	Campo Oscuro Anular de Altos Ángulos
HDA	Hexadecilamina
HR-TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficacia
I	Intensidad
I ₀	Intensidad a tiempo cero
IR	Infrarrojo
k	Constante cinética
L	Ligando neutro
l-SPR	Componente longitudinal de la Resonancia de Plasmón Superficial
LED	Diodo Emisor de Luz
LSPR	Resonancia de Plasmón Superficial Localizada
LUMO	Orbital no ocupado de menor energía
Me	Radical metilo
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
MS	Espectroscopía de Masas
N°	Número
NBs	Nanobarras
NFX	Norfloxacino
NH ₂ -PEG-SH	Amino Poli(etilenglicol) metil eter tiol

NHs	Nanohilos
NIR	Infrarrojo cercano
NPs	Nanopartículas
NTA	Análisis del Seguimiento de Nanopartículas
PB	Azul de Prusia
PEG-SH	Poli(etilenglicol) metil eter tiol
PMMA	Polimetilmetacrilato
ppm	Partes por millón
PVA	Polivinilalcohol
PVDF	Poli(fluoruro de vinilideno)
PVP	Polivinilpirrolidona
R	Constante universal de los gases ideales
r^2	Coefficiente de determinación
RA	Relación de Aspecto
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ROS	Especies Reactivas de Oxígeno
Rpm	Revoluciones por minuto
SERS	Dispersión Raman de Superficie Mejorada
STEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido
t	Tiempo
T	Temperatura
<i>t</i> -butanol	Tert-butanol
t-SPR	Componente transversal de la Resonancia de Plasmón Superficial
TEM	Microscopía de Transmisión Electrónica

THF	Tetrahidrofurano
Tht	tetrahidrotiofeno
TIPS	Triisopropilsilano
Tol	Tolueno
u.a.	Unidades arbitrarias
UNBs	Nanobarras ultrafinas
UNHs	Nanohilos ultrafinos
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
X	Halógeno
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica inducida por Rayos X
Z	Número atómico
λ	Longitud de onda
$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda a la que se encuentra el máximo de absorción

INTRODUCCIÓN

Hace ya más de 60 años, en 1959, Richard P. Feynman, ganador del premio Nobel de física, fue el primero en introducir el término de nanotecnología en una lectura titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” (Hay mucho espacio en el fondo).¹ En ella, Feynman proponía el empleo de máquinas para construir máquinas más pequeñas que lleguen a las dimensiones atómicas o moleculares, conceptos que lo han llevado a ser considerado el padre de la nanotecnología moderna.

A pesar de que este hecho ocurrió a mediados del siglo XX, es en las últimas décadas cuando la nanociencia y la nanotecnología han suscitado un gran interés en la mayor parte de la comunidad científica, debido en gran medida, al avance de las técnicas experimentales, permitiendo la evolución desde el ámbito de la investigación básica y aplicada, al desarrollo de nuevas aplicaciones en diversas áreas como la medicina, catálisis y optoelectrónica, entre otras.²⁻⁵ Este interés queda claramente evidenciado en el crecimiento exponencial del número de publicaciones sobre esta temática en las últimas tres décadas (Figura I.1).

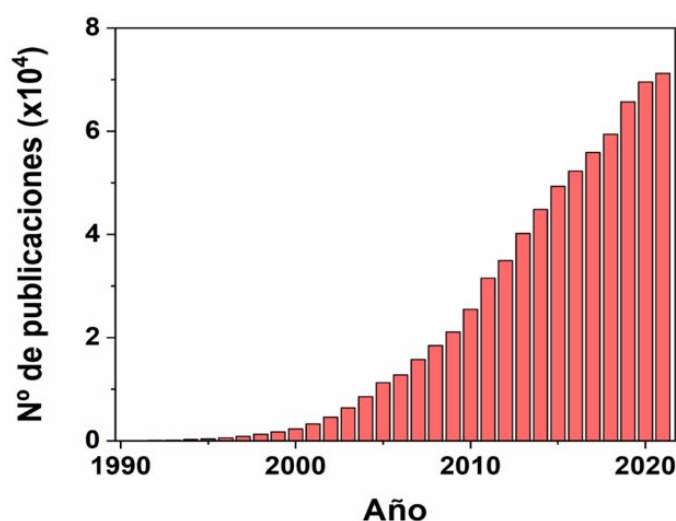


Figura I.1. Representación del número de publicaciones referentes a la palabra clave nanopartículas desde el año 1990 hasta 2021 (Fuente: *scopus*).

Según la *Royal Society* of Chemistry del Reino Unido, la nanotecnología se entiende como el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades a escala nanométrica. Esta no debe confundirse con nanociencia, la cual se encarga del estudio de los fenómenos y manipulación de materiales a

escala atómica, molecular y macromolecular, cuyas propiedades difieren significativamente de las de una escala mayor.⁶ Teniendo claros estos conceptos, es importante destacar que la escala nanométrica o nanoescala, comprende las dimensiones espaciales cuyo rango se encuentra entre 1 y 100 nm, situando a las nanopartículas en una posición intermedia entre las especies atómicas y moleculares y los materiales sólidos, pudiendo llegar a estar formadas por átomos de carbono, materia orgánica, metales u óxidos metálicos. Gracias a sus menores dimensiones, las nanopartículas disponen de un área superficial relativa significativamente mayor con un confinamiento cuántico de los electrones en una o varias direcciones.

De forma general, las nanopartículas pueden presentar diferentes tamaños, formas y composiciones, estando todas ellas directamente relacionadas con sus propiedades. Teniendo en cuenta sus dimensiones, estas pueden englobarse en 4 grupos diferentes, 0D, 1D, 2D y 3D, los cuales se asocian con la capacidad de movimiento de los electrones a lo largo del espacio que comprenden dichas nanopartículas. Así, en las estructuras de tipo 0D, los electrones quedarán atrapados sin libre movimiento en un espacio en el que todas sus dimensiones son menores de 100 nm; en las del grupo 1D, estos podrán moverse a lo largo de una dirección (eje x) presentando 2 dimensiones menores de 100 nm; para las NPs 2D, el movimiento queda restringido a dos direcciones (ejes x, y), con solo una dimensión menor de 100 nm y, por último, en las del tipo 3D, el movimiento es libre en todas las direcciones (ejes x, y, z) sin ninguna dimensión menor de 100 nm.⁷ Esta clasificación puede ser fácilmente identificable con los distintos alótropos del carbono tal y como se muestra en la Figura I.2. Además, en cada uno de estos grupos, las nanoestructuras pueden adoptar formas de todo tipo, desde esféricas hasta diferentes formas anisotrópicas tales como cilindros, tubos, gusanos, estrellas, etc.⁷⁻⁹

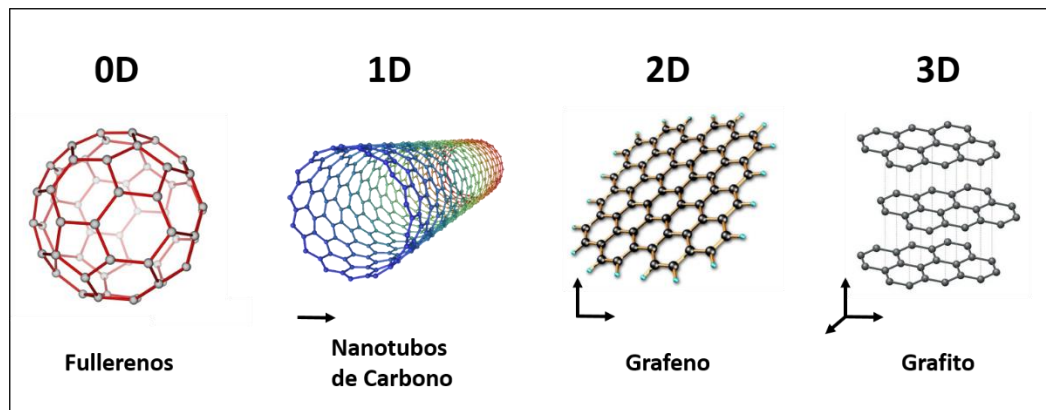


Figura I.2. Clasificación de diferentes alótropos de carbono según sus dimensiones.

En cuanto a su composición, podemos distinguir 4 grandes grupos: (I) basadas en carbono, (II) orgánicas, (III) inorgánicas y (IV) nanomateriales híbridos/compuestos. El primero lo forman los diferentes alótropos de carbono (ejemplos de la Figura I.2), constituidos exclusivamente por este elemento. En el segundo, las nanoestructuras se encuentran constituidos por materia orgánica formando micelas, liposomas, polímeros, etc. Por su parte, el tercero se puede dividir en varios grupos diferenciados, los constituidos, por ejemplo, por metales o los formados por combinaciones, como óxidos, sulfuros o seleniuros metálicos, entre otros. Finalmente, el cuarto grupo lo engloban materiales compuestos por diferentes tipos de nanopartículas o por nanoestructuras combinadas con materiales de distinta naturaleza.^{7,9,10}

Concretamente, las nanopartículas metálicas suscitan un gran interés debido a sus propiedades características y su gran potencial en aplicaciones de diversos campos como la óptica, electrónica, catálisis o medicina. El control sobre la síntesis de las mismas es indispensable para poder modular su forma, tamaño y composición y, consecuentemente, sus propiedades. Con estas premisas aparecen dos aproximaciones para la síntesis de este tipo de nanopartículas (Figura I.3).¹⁰⁻¹² La aproximación “*top-down*” (de arriba hacia abajo) emplea métodos físicos y/o químicos, como la nanolitografía,¹³ la ablación láser¹⁴ o la pulverización,¹⁵ eliminando átomos y moléculas del material en estado masivo hasta llegar a la nanoescala. Estos métodos presentan una gran capacidad de producción, sin embargo, no es adecuado para producir nanopartículas uniformes, de alta complejidad o de dimensiones controladas debido a las fuerzas disruptivas incontrolables que se suelen emplear. Por otro lado, la aproximación

“*bottom-up*” (de abajo hacia arriba) se basa en el ensamblaje de manera precisa de átomos en fase gas o en disolución mediante reacciones con parámetros controlados hasta formar clusters o estructuras de tamaño nanométrico.¹⁶ Este mecanismo requiere una selección adecuada de los precursores moleculares para conseguir nanopartículas uniformes de dimensiones controladas. Aunque la producción es más limitada, el bajo coste de la instrumentación, el empleo de técnicas sintéticas más simples y la posibilidad de formar materiales de mayor complejidad, hacen que esta aproximación sea la que mayor atracción ha generado desde el punto de vista químico y que haya dado lugar a un gran número de rutas para la síntesis de nanopartículas metálicas.

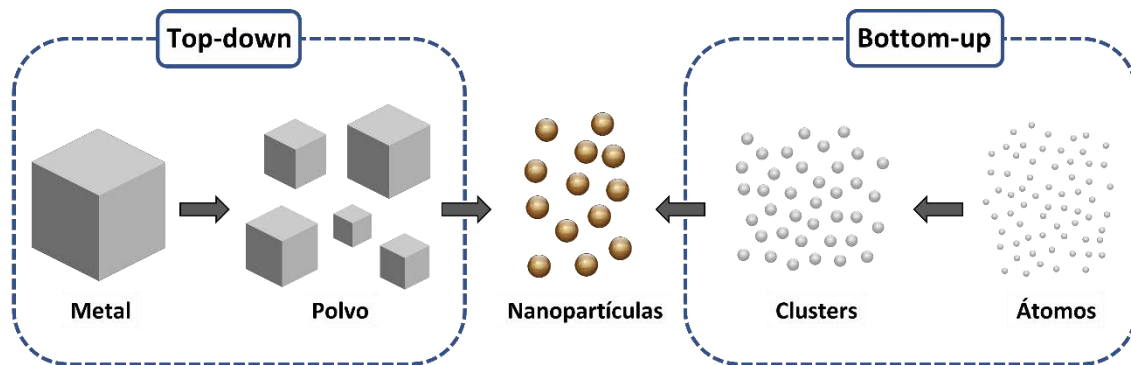


Figura I.3. Esquema de las aproximaciones *Top-down* y *Bottom-up* para la síntesis de nanopartículas.

Para los distintos métodos comprendidos en la aproximación “*bottom-up*”, existen varias propuestas acerca del mecanismo de formación de nanopartículas en disolución. El más extendido es el propuesto por LaMer a mediados de siglo XX basándose en la teoría de la nucleación, donde separa el proceso de nucleación y el de crecimiento dividiendo ambos en 3 fases o segmentos diferenciados (Figura I.4).^{17,18} (I) Comienza con un rápido incremento en la concentración de átomos libres en disolución mientras el precursor se descompone, alcanzando una concentración crítica denominada de sobresaturación. (II) Continúa con una agregación de manera homogénea de los átomos individuales formando clústeres de pequeño tamaño. Esto origina un descenso en la concentración de átomos libres deteniéndose la nucleación y dando lugar a clústeres de tamaño homogéneo. (III) Por último, se da el crecimiento controlado de estos clústeres a través de la continua descomposición del precursor, proceso denominado

maduración. Algunos problemas muy comunes en esta etapa pueden ser los procesos de coalescencia, donde dos o más núcleos de crecimiento se unen, perdiendo la monodispersidad de tamaños deseada.¹⁹

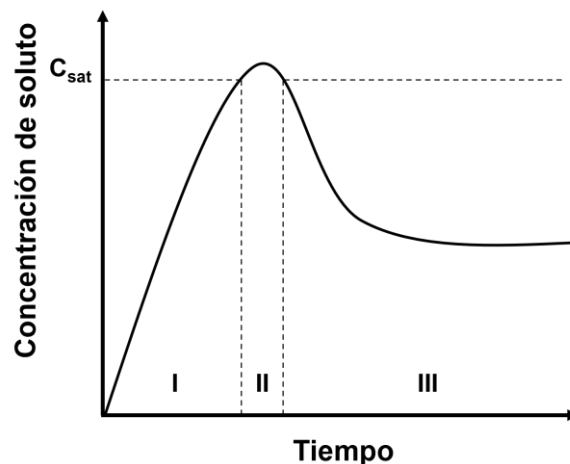


Figura I.4. Diagrama esquemático del mecanismo de formación de nanopartículas propuesto por LaMer.

Los nanomateriales obtenidos a través de los diferentes métodos químicos suelen ser denominados coloides, pudiendo presentar formas esféricas o anisotrópicas, y su síntesis se puede realizar tanto en medio acuoso como orgánico. Existen gran variedad de métodos descritos como la síntesis por transferencias de fase (método Brust-Schiffrin),²⁰ la síntesis en interfase líquido-líquido,^{21,22} el método Langmuir-Blodgett,²³ el método sol-gel,²⁴ la síntesis electroquímica,²⁵ la síntesis sonoquímica^{26,27} o la síntesis por microondas,^{28,29} entre otros. Sin embargo, una de las rutas que mayores ventajas ofrece es la coloidal, que permite obtener nanopartículas con la forma y tamaño deseados modificando fácilmente las condiciones de reacción, separando las fases de nucleación y de crecimiento. Esta ruta sintética suele consistir en una reducción química de sales o ácidos metálicos con potenciales de reducción altos o una descomposición térmica en el caso de los metales con potenciales de reducción bajos.

Para evitar los problemas de agregación descontrolada en este tipo de síntesis es esencial el empleo de agentes estabilizantes o surfactantes, pudiendo ser polímeros, ligandos alifáticos de cadena larga o soportes inorgánicos. Estos consiguen estabilizar de forma estérica o electrostática los átomos presentes en

la superficie, evitando la posible atracción entre dos nanopartículas que se sitúan cercanas en el espacio (Figura I.5). Por otro lado, se suelen añadir agentes directores de forma, como halogenuros, iones metálicos o los mismos surfactantes, que interaccionen de manera específica en el crecimiento de las nanopartículas y favorezcan el crecimiento selectivo y anisotrópico de las mismas. Como añadido, estas nanoestructuras pueden ser funcionalizadas con diferentes ligandos que permitan potenciar y extender sus propiedades y futuras aplicaciones. Un ejemplo de este tipo sería el empleo de moléculas que pudieran ser reconocidas por órganos específicos, favoreciendo el transporte de dichas nanopartículas a zonas concretas del cuerpo humano.^{30,31}

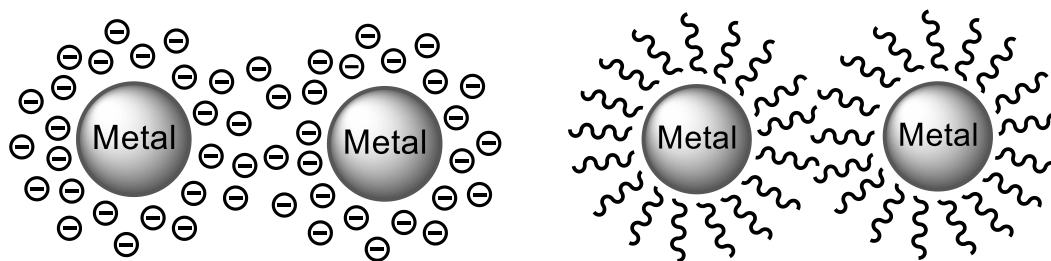


Figura I.5. Estabilización electrostática (izquierda) y estérica (derecha).

Los métodos más extendidos dentro de la reducción química varían fundamentalmente en el precursor y el tipo de agente estabilizante empleado. Por ejemplo, el método de Turkevich suele emplear como precursor HAuCl_4 y diferentes citratos en medio acuoso para la obtención de nanopartículas esféricas de oro.³²⁻³⁴ Una variación de este es el método Lee-Meisel, para el cual se emplea AgNO_3 como fuente metálica,^{35,36} aunque para su reducción pueden ser empleadas diferentes moléculas orgánicas, como la glucosa y el almidón.^{37,38} Por otro lado, uno de los más versátiles es el método poliol, en el cual se emplean diferentes alcoholes, como el etilenglicol, en presencia de surfactantes, como la polivinilpirrolidona (PVP), para formar nanopartículas de diversas formas y tamaños.³⁹⁻⁴² En los casos de descomposición térmica, el método más empleado es la inyección en caliente, generando un único evento de nucleación gracias al cual se obtendrán nanopartículas con una dispersión de tamaños estrecha.⁴³⁻⁴⁵ Cabe mencionar que todos estos métodos pueden ir acompañados de una estrategia muy versátil denominada crecimiento por semillas. En ella se emplean semillas metálicas previamente sintetizadas, las cuales catalizarán la reducción de las

sales metálicas por los agentes reductores, siendo el punto de partida del crecimiento de las nanopartículas evitando una segunda nucleación.⁴⁶

Dentro de los diferentes métodos de reducción química merece la pena destacar el método organometálico desarrollado inicialmente por Chaudret.⁴⁷ La principal característica de este método es el empleo de precursores organometálicos que contengan un metal en bajo estado de oxidación. Estos son capaces de descomponerse en condiciones suaves de reacción, de forma espontánea o con reductores débiles, evitando el empleo de reductores químicos drásticos o elevadas temperaturas, lo cual previene la contaminación a nivel superficial de las nanopartículas formadas. Esta aproximación se basa en la ruptura de enlaces metal-carbono dejando el centro metálico “desnudo”, siendo necesario un agente estabilizante que evite la agregación de los mismos y permita un crecimiento controlado y homogéneo (Figura I.6).

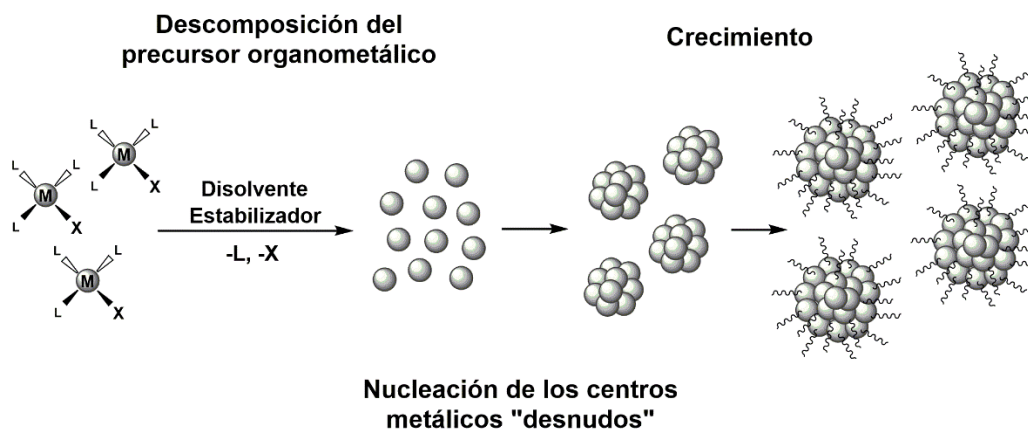


Figura I.6. Esquema del método organometálico para la síntesis de nanopartículas metálicas.

Otra de las grandes ventajas que ofrece esta ruta es la capacidad de sintetizar nanopartículas formadas por dos o más metales en un único proceso gracias al empleo de precursores que contengan más de un tipo de centro metálico en su estructura. Este tipo de nanopartículas requiere un control muy preciso en su síntesis ya que sus propiedades físicas y químicas no solo dependerán de su tamaño y morfología, también de su composición y distribución metálica, lo que las hace realmente interesantes, pudiendo clasificarse según esta última característica.^{48,49} Así, podemos encontrar distribuciones núcleo-capas,

heterogéneas y homogéneas, siendo estas últimas conocidas comúnmente como aleaciones, pudiendo presentar disposiciones aleatorias u ordenadas (Figura I.7).

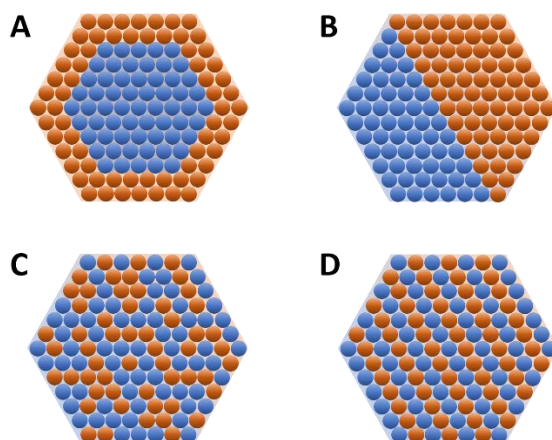


Figura I.7. Secciones de los diferentes tipos de distribuciones en nanopartículas bimetálicas. Núcleo-capa (A), Distribución heterogénea (B), Aleación aleatoria (C), Aleación organizada (D).

En caso de contar únicamente con dos metales, las nanopartículas núcleo-capa presentan una distribución en las que uno de ellos es reducido primero a partir de un ion metálico formando un núcleo y, acto seguido, un segundo metal comienza su nucleación y crecimiento alrededor de este. En las heterogéneas se produce la nucleación de ambos metales por separado, compartiendo una o varias interfases durante su crecimiento. Por último, las aleaciones son mezclas homogéneas de sus componentes, distribuyéndose de forma organizada o aleatoria dentro de la nanopartícula, caracterizándose por la formación de interacciones metal-metal.

Este tipo de nanomateriales presenta grandes avances con respecto a los monometálicos, ya que una sola nanopartícula es capaz de presentar una combinación de las propiedades asociadas a sus componentes. Además, en muchos ámbitos, como el de la catálisis, la influencia de varios metales puede originar un efecto sinérgico que modifique e incluso mejore su comportamiento, pudiendo ser sintonizado al realizar cambios en su composición.⁵⁰

En esta línea de investigación, nuestro grupo posee una amplia experiencia en el empleo de compuestos organometálicos de oro y plata para la síntesis de nanopartículas mono- y bimetálicas con unos tamaños especialmente pequeños,

de entre 1 y 10 nm, con diferentes morfologías, como esferas,^{51,52} gusanos o barras⁵³ o incluso prismas.⁵⁴

El empleo de este tipo de compuestos ofrece la posibilidad de sintetizar nuevas nanoestructuras atendiendo a las interacciones metalofílicas y otro tipo de interacciones débiles tales como los enlaces de hidrógeno o pi-stacking, que se forman entre las entidades moleculares o metálicas de los compuestos de partida. Así, se podrán crear nuevos sistemas pre-ensamblados, que sirvan como precursores de nuevas nanoestructuras metálicas cuya morfología y propiedades vengan determinadas por dicho pre-ensamblaje. Un posible ejemplo de estas síntesis lo encontramos en la formación de nanohilos ultrafinos de oro a partir del polímero $[\text{AuCl}(\text{oleilamina})]_n$, el cual podría presentar un pre-ensamblaje a través de interacciones aurofílicas.⁵⁵

Uno de los mayores retos que se presentan es la manipulación del número y naturaleza de dichas interacciones metalofílicas a nivel molecular, pudiéndose llegar a formar polímeros uni-, bi- o tridimensionales infinitos a partir de estas interacciones. Una posible solución es el empleo de diferentes tipos de plantillas que generen espacios confinados para el crecimiento de las nanoestructuras moleculares y que permita la modificación de estas interacciones y consecuentemente sus propiedades. Algunas de estas plantillas que podrían emplearse son las micelas,⁵⁶ tanto esféricas o de formas anisotrópicas, polímeros o moléculas orgánicas,^{57,58} derivados cristalinos COFs (*Covalent Organic Frameworks*)⁵⁹ o sólidos mesoporosos.⁶⁰ (Figura I.8)

En particular, se ha comprobado como el empleo de ligandos perhalofenilo en complejos homo- ($[\text{AgR}]$; $[\text{AuRL}]$) y heterometálicos ($[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$) ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$; L = ligando neutro) ha permitido obtener diferentes nanoestructuras de formas controladas en condiciones suaves de reacción sin agentes reductores. La presencia de los grupos perhalofenilo y de los otros ligandos que acompañan a los metales serían determinantes para la formación de interacciones tanto metálicas como débiles actuando los mismos precursores de plantilla para el crecimiento de estas nuevas nanoestructuras.

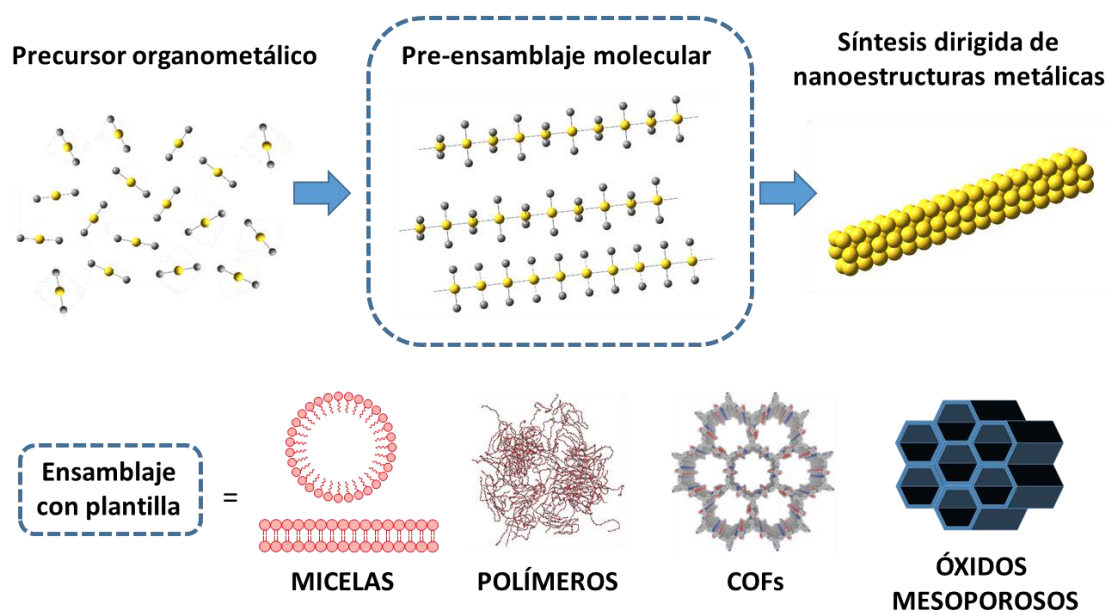


Figura I.8. Síntesis de nanopartículas mediante el pre-ensamblado a nivel molecular con la posibilidad del empleo de plantillas moleculares.

Las nanopartículas podrían llegar a actuar como entidades individuales, sin embargo, a través del control de sus interacciones, sería posible la formación dirigida de nuevas entidades de mayor complejidad. Este proceso puede originarse mediante el empleo de diferentes sustratos sólidos de tamaño nanométrico que mantengan interacciones con los agentes estabilizantes empleados o bien, a través de las propias interacciones, generadas en las condiciones adecuadas, entre dichos estabilizantes, proceso comúnmente denominado autoensamblaje. La formación de estas nuevas entidades ha suscitado un gran interés en los últimos años ya que sus propiedades suelen diferir sustancialmente de las nanopartículas individuales que lo forman.

Atendiendo a los elementos que forman las nanopartículas, los metales del grupo 11 suelen ser elegidos debido a sus propiedades características y su gran abanico de aplicaciones. De hecho, se pueden encontrar varios ejemplos del empleo de estos metales a escala nanométrica desde la antigüedad, como por ejemplo en las vidrieras de las iglesias. Un caso más concreto es la copa de Licurgo, un vidrio romano con nanopartículas de oro y plata donde quedan patentes las curiosas propiedades ópticas de estos metales, presentando diferente coloración dependiendo de si es atravesado o no por la luz (Figura I.9).⁶¹ Las nanopartículas de oro han sido ampliamente estudiadas y actualmente tienen

diversos usos como catalizadores,^{4,62} sensores,⁶³ sondas biológicas⁶⁴ o agentes de transporte³¹ siendo también muy empleadas en diferentes ámbitos de la medicina, tanto para el diagnóstico como para el tratamiento de enfermedades.^{5,30,65,66} Uno de los ejemplos más actuales lo encontramos en la detección del COVID-19, existiendo varias metodologías que emplean nanopartículas de oro con resultados muy satisfactorios.^{67,68} En el caso de la plata, esta suele ser empleada en sensores⁶⁹, sondas⁶⁴ o lentes⁷⁰ sin embargo, sus aplicaciones más estudiadas son en el ámbito de la medicina,⁷¹ principalmente como bactericida.^{72,73}



Figura I.9. Copa de Licurgo. Cuando la luz es reflejada, el vidrio parece verde (izquierda) mientras que cuando la luz es transmitida el vidrio parece rojo (derecha).

Además, debido a la presencia de electrones libres en la superficie de las nanopartículas de este tipo de metales, estas suelen presentar unas propiedades ópticas únicas al interaccionar con la luz. Cuando son sometidas al campo eléctrico alterno de una radiación electromagnética, se produce una oscilación de estos electrones de conducción a lo largo de la superficie a una determinada frecuencia, fenómeno denominado resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR). En el caso del cobre, la plata y el oro esta frecuencia de resonancia se encuentra en las regiones del visible e IR cercano, lo que se traduce en unas fuertes absorciones de energía en este rango y unas coloraciones características de las correspondientes disoluciones coloidales.⁷⁴⁻⁷⁶

Cuando las nanopartículas presentan formas esféricas, la capacidad de resonancia de los electrones será idéntica en todas las direcciones, presentando una única absorción, situándose en torno a 530 nm para el oro (color rojizo), 400 nm para la plata (color amarillo) y 580 nm para el cobre (marrón rojizo). Por otro

lado, con morfologías anisotrópicas, estos electrones podrán entrar en resonancia en más direcciones, traduciéndose en múltiples absorciones de energía. Por ejemplo, en caso de presentar formas alargadas, como pueden ser las nanobarras, tendrá lugar una resonancia transversal de mayor frecuencia y otra longitudinal de menor frecuencia (Figura I.10). La posición y combinación de ambas determinará su espectro de absorción y sus propiedades y consecuentemente el color de dichas nanopartículas en disolución.⁷⁷ Es importante mencionar que cuando alguna de las dimensiones es menor a 5 nm, la absorción asociada al plasmón superficial desciende en intensidad hasta apenas ser visible cuando dicha dimensión es menor de 2 nm.⁷⁸

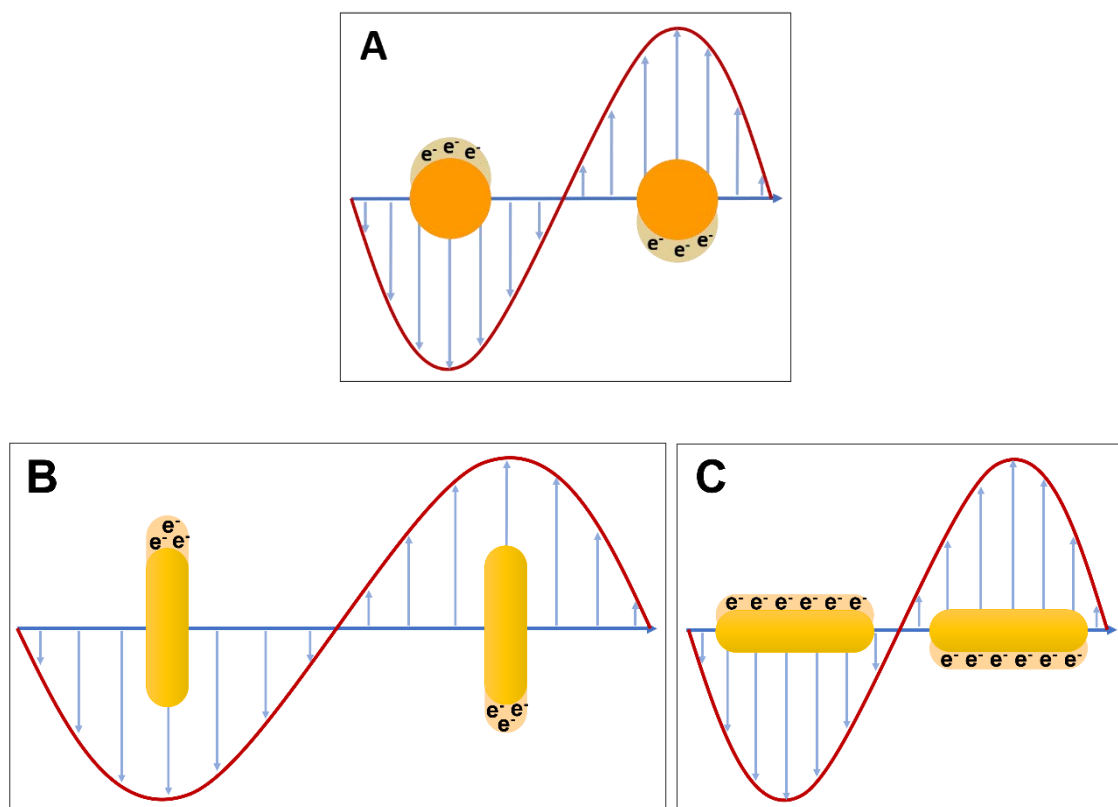


Figura I.10. Resonancia de plasmón superficial localizada asociada nanopartículas esféricas (A). En el caso de nanopartículas alargadas estas disponen de una componente longitudinal (B) y una componente transversal (C).

A pesar de la correlación que existe entre el tamaño y la forma de una nanopartícula con su resonancia de plasmón superficial, otros muchos factores pueden modificar esta propiedad, entre ellos, el momento dieléctrico, el medio que las rodea, la polarización de la superficie, etc.⁷⁴ Además, la proximidad entre nanopartículas plasmónicas, por ejemplo en entidades de mayor complejidad

formadas a través del autoensamblado, origina un efecto en el cual la resonancia de los electrones libres de cada nanopartícula afecta a la correspondiente de otro cercana. Este efecto se denomina acoplamiento plasmónico y es una de las razones por las que los conjuntos de nanopartículas presentan propiedades que difieren de las entidades individuales que lo forman.

Además de las fuertes absorciones de radiación electromagnética, la resonancia de plasmón superficial está asociada a otros efectos de gran importancia como son el efecto fototérmico, el efecto óptico de campo cercano o la inyección de electrones calientes (Figura I.11). En los últimos años estas propiedades plasmónicas están generando una amplia investigación y dando lugar a una gran variedad de nuevas aplicaciones, sobre todo, en el campo de la fotocatalisis.⁷⁹

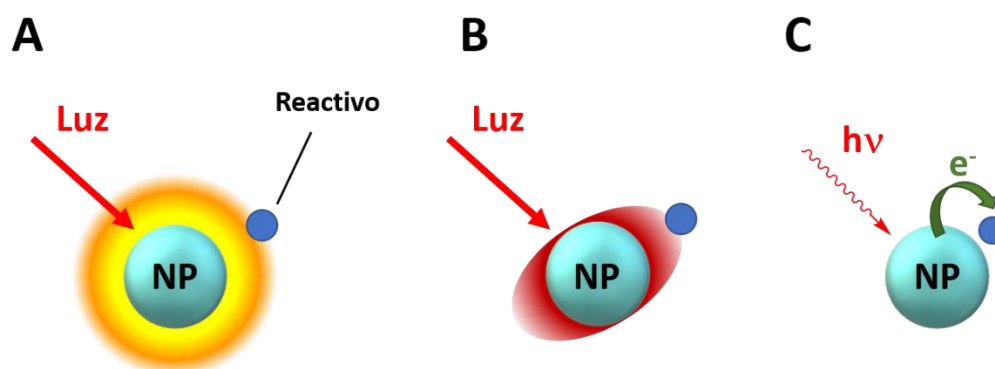


Figura I.11. Efectos derivados de la resonancia de plasmón superficial. Efecto fototérmico (A), efecto óptico de campo cercano (B) e inyección de electrones calientes (C).

El efecto fototérmico es originado por la disipación de energía en el metal debido al efecto Joule, asociada a la resonancia de los electrones de conducción de la nanopartícula, lo que conlleva una gran generación de calor y el consecuente aumento de su temperatura. El calentamiento asociado a una nanopartícula vendrá relacionado con la capacidad de absorber radiación de la misma. Así, cuanto mayor sea su absorptividad mayor será su capacidad de generar calor. Emplear nanopartículas como fuentes de calor es cada vez más común ya que presenta una serie de ventajas con respecto a los materiales de mayor escala. Por un lado, la reducción de la región a calentar permite mejorar la eficiencia del calentamiento. Asimismo, permite el sobrecalentamiento del disolvente por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica, evitando el empleo de

equipos más sofisticados. Por último, en el caso de la fotocatalisis, un calentamiento basado en nanopartículas podría permitir controlar una reacción química a muy baja escala, favoreciendo la formación de los productos en lugares específicos.

El efecto óptico de campo cercano de una nanopartícula es debido al comportamiento como un dipolo electromagnético cuando se origina una oscilación de los electrones libres, emitiendo luz coherente de la misma frecuencia. Parte de esta radiación emitida es dispersada, mientras que la otra parte se concentra en la superficie del metal. La morfología de cada nanopartícula determinará la cantidad y la localización de esta radiación no dispersada. Por ejemplo, en caso de presentar formas alargadas, esta se situará en su mayoría en los vértices de las estructuras o en el caso de encontrarse dos nanopartículas muy juntas en el espacio, esta se localizará en las zonas donde ambas se encuentren más próximas. Estos “puntos calientes” ópticos podrán jugar un papel importante en ciertas reacciones fotoquímicas, aumentando considerablemente su rendimiento.

Por último, la inyección de electrones calientes se basa en la promoción de electrones por debajo del nivel de Fermi a niveles de energía superiores debido a la absorción de radiación. Tras la correspondiente redistribución de cargas, se puede producir una transferencia de electrones desde el metal a un orbital vacío (LUMO) de un aceptor cercano, lo que podría favorecer la correspondiente reacción fotoquímica, o a la banda de conducción de un semiconductor, favoreciendo la separación de cargas en procesos de catálisis plasmónica

I.1. BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Feynman, R. P. *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- (2) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (3) Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A. *Science* **2002**, *297*, 787–792.
- (4) Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (5) Yeh, Y. C.; Creran, B.; Rotello, V. M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1871–1880.
- (6) Dowling, A.; Clift, R.; Grobert, N.; Hutton, D.; Oliver, R.; O’neill, O.; Pethica, J.; Pidgeon, N.; Porritt, J.; Ryan, J.; Et Al. *London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep.* **2004**, *46*, 618–618.
- (7) Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1050–1074.
- (8) Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 5233–5237.
- (9) del Pino, P.; Pelaz, B. *Front. Nanosci.* **2012**, *4*, 309–335.
- (10) Ealias, A. M.; Saravanakumar, M. P. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *263*, 032019.
- (11) Li, N.; Zhao, P.; Astruc, D.; Zhao, P.; Astruc, D.; Li, N. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 1756–1789.
- (12) Lu, H.; Tang, S. Y.; Yun, G.; Li, H.; Zhang, Y.; Qiao, R.; Li, W. *Biosensors* **2020**, *10*, 165.
- (13) Pimpin, A.; Srituravanich, W. *Eng. J.* **2011**, *16*, 37–56.
- (14) Amendola, V.; Meneghetti, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3805–3821.
- (15) Shah, P.; Gavrin, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *301*, 118–123.
- (16) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.

- (17) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (18) LaMer, V. K. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1270–1277.
- (19) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- (20) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (21) Rao, C. N. R.; Kalyanikutty, K. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 489–499.
- (22) Huang, P.; Rong, P.; Lin, J.; Li, W.; Yan, X.; Zhang, M. G.; Nie, L.; Niu, G.; Lu, J.; Wang, W.; Chen, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8307–8313.
- (23) Zhavnerko, G.; Marletta, G. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *169*, 43–48.
- (24) Parashar, M.; Shukla, V. K.; Singh, R. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31*, 3729–3749.
- (25) Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401–7402.
- (26) Yeung, S. A.; Hobson, R.; Biggs, S.; Grieser, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 378–379.
- (27) Fuentes-García, J. A.; Santoyo-Salzar, J.; Rangel-Cortes, E.; Goya, G. F.; Cardozo-Mata, V.; Pescador-Rojas, J. A. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *70*, 105274.
- (28) Tsuji, M.; Hashimoto, M.; Nishizawa, Y.; Kubokawa, M.; Tsuji, T. *Chem. – A Eur. J.* **2005**, *11*, 440–452.
- (29) Ngo, V. K. T.; Nguyen, H. P. U.; Huynh, T. P.; Tran, N. N. P.; Lam, Q. V.; Huynh, T. D. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 035015.
- (30) Wong, A. C.; Wright, D. W.; Conrad, J. A. *General Methods in Biomarker Research and their Applications: Functionalized Gold Nanoparticles for Detection of Cancer Biomarkers*, Springer **2014**, 1-26.
- (31) Li, W.; Zhao, X.; Du, B.; Li, X.; Liu, S.; Yang, X. Y.; Ding, H.; Yang, W.; Pan, F.; Wu, X.; Qin, L.; Pan, Y. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–11.
- (32) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*,

- 55–75.
- (33) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700–15707.
- (34) Larm, N. E.; Essner, J. B.; Pokpas, K.; Canon, J. A.; Jahed, N.; Iwuoha, E. I.; Baker, G. A. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5105–5118.
- (35) Lee, P. C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391–3395.
- (36) Dong, B.; Xue, N.; Mu, G.; Wang, M.; Xiao, Z.; Dai, L.; Wang, Z.; Huang, D.; Qian, H.; Chen, W. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *73*, 105485.
- (37) Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Lin, Y. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *145*, 83–96.
- (38) Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13940–13941.
- (39) Bonet, F.; Grugeon, S.; Urbina, R. H.; Tekaia-Elhsissen, K.; Tarascon, J. M. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 665–670.
- (40) Silvert, P. Y.; Herrera-Urbina, R.; Duvauchelle, N.; Vijayakrishnan, V.; Tekaia-Elhsissen, K. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 573–577.
- (41) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P. Y.; Tekaia-Elhsissen, K. *Nanostructured Mater.* **1999**, *11*, 1277–1284.
- (42) Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4736–4745.
- (43) Wang, H.; Jiao, X.; Chen, D. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18793–18797.
- (44) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *115*, 8706–8715.
- (45) Kulpa-Greszta, M.; Tomaszewska, A.; Dziedzic, A.; Pazik, R. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 20708–20719.
- (46) Wan, Y.; Guo, Z.; Jiang, X.; Fang, K.; Lu, X.; Zhang, Y.; Gu, N. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 263–268.
- (47) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg,

- K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3374–3401.
- (48) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- (49) Singh, A. K.; Xu, Q. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 652–676.
- (50) Chiang, W. H.; Sankaran, R. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4857–4861.
- (51) Crespo, J.; Guari, Y.; Ibarra, A.; Larionova, J.; Lasanta, T.; Laurencin, D.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Richeter, S. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15713–15718.
- (52) Crespo, J.; Falqui, A.; García-Barrasa, J.; López-De-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M.; Sestu, M.; Soulantica, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2975–2984.
- (53) Crespo, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Elena Olmos, M.; Rodríguez-Castillo, M.; Cormary, B.; Soulantica, K.; Sestu, M.; Falqui, A. *Chem. Commun* **2015**, *51*, 16691.
- (54) Crespo, J.; Ibarra, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2383–2388.
- (55) Lu, X.; Yavuz, M. S.; Tuan, H. Y.; Korgel, B. A.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8900–8901.
- (56) Pallares, R. M.; Su, X.; Lim, S. H.; Thanh, N. T. K. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *4*, 53–61.
- (57) Ding, Y.; Jin, B.; Gu, G.; Xia, X. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9141–9146.
- (58) Aires, A.; Maestro, D.; Ruiz del Rio, J.; Palanca, A. R.; Lopez-Martinez, E.; Llarena, I.; Geraki, K.; Sanchez-Cano, C.; Villar, A. V.; Cortajarena, A. L. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2480–2487.
- (59) Rodríguez-San-Miguel, D.; Yazdi, A.; Guillerm, V.; Pérez-Carvajal, J.; Puentes, V.; MasPOCH, D.; Zamora, F. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8623–8627.
- (60) Duan, Y.; Wang, J.; Gao, F.; Li, Y.; Wang, X.; Nie, G. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 15083–15088.

- (61) Bayda, S.; Adeel, M.; Tuccinardi, T.; Cordani, M.; Rizzolio, F. *Molecules* **2020**, *25*, 112.
- (62) Hervés, P.; Pérez-Lorenzo, M.; Liz-Marzán, L. M.; Dzubiella, J.; Lub, Y.; Ballauff, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577–5587.
- (63) Zhang, Y.; Chu, W.; Foroushani, A. D.; Wang, H.; Li, D.; Liu, J.; Barrow, C. J.; Wang, X.; Yang, W. *Materials* **2014**, *7*, 5169–5201.
- (64) Ma, J.; Liu, Y.; Gao, P. F.; Zou, H. Y.; Huang, C. Z. *Nanoscale* **2016**, *8*, 8729–8736.
- (65) Chanda, N.; Kan, P.; Watkinson, L. D.; Shukla, R.; Zambre, A.; Carmack, T. L.; Engelbrecht, H.; Lever, J. R.; Katti, K.; Fent, G. M.; Casteel, S. W.; Smith, C. J.; Miller, W. H.; Jurisson, S.; Boote, E.; Robertson, J. D.; Cutler, C.; Dobrovolskaia, M.; Kannan, R.; Katti, K. V. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2010**, *6*, 201–209.
- (66) Azharuddin, M.; Zhu, G. H.; Das, D.; Ozgur, E.; Uzun, L.; Turner, A. P. F.; Patra, H. K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6964–6996.
- (67) Qiu, G.; Gai, Z.; Tao, Y.; Schmitt, J.; Kullak-Ublick, G. A.; Wang, J. *ACS Nano* **2020**, *14*, 5268–5277.
- (68) Moitra, P.; Alafeef, M.; Alafeef, M.; Alafeef, M.; Dighe, K.; Frieman, M. B.; Pan, D.; Pan, D.; Pan, D. *ACS Nano* **2020**, *14*, 7617–7627.
- (69) Haes, A. J.; Van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10596–10604.
- (70) Fang, N.; Lee, H.; Sun, C.; Zhang, X. *Science* **2005**, *308*, 534–537.
- (71) Zhang, X. F.; Liu, Z. G.; Shen, W.; Gurunathan, S. *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*, 1534.
- (72) Shrivastava, S.; Bera, T.; Roy, A.; Singh, G.; Ramachandrarao, P.; Dash, D. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 225103.
- (73) Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 76–83.
- (74) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *107*, 668–677.

- (75) Peiris, S.; McMurtrie, J.; Zhu, H. Y. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 320–338.
- (76) Amendola, V.; Pilot, R.; Frasconi, M.; Maragò, O. M.; Iatì, M. A. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 1–48.
- (77) Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 167–192.
- (78) Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Zhu, H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814–1833.
- (79) Baffou, G.; Quidant, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3898–3907.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los antecedentes previamente expuestos y las potenciales posibilidades que ofrecen las nanoestructuras de oro y plata, nos planteamos varios objetivos de carácter general en relación a la síntesis, funcionalización, deposición sobre diferentes sustratos y estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones. Estos objetivos pueden recogerse en 3 apartados diferenciados:

- **Síntesis, caracterización y estudio de nuevas nanopartículas de oro y plata a partir de complejos organometálicos.** Este tipo de precursores presenta una gran versatilidad a la hora de formar nanoestructuras debido a que su descomposición se puede realizar bajo condiciones muy suaves de reacción, incluso sin la presencia de reductores químicos. Además, junto a la posibilidad de crear un pre-ensamblaje a nivel molecular a través de interacciones metalofílicas u otras débiles, el empleo de estos compuestos va a permitir anticipar y controlar la forma, el tamaño y la composición de dichas nanopartículas, características directamente relacionadas con sus propiedades, permitiendo la sintonización de las mismas. Por su parte, la presencia de estos centros metálicos hará que estos materiales posean interesantes propiedades plasmónicas, que se podrán aplicar en diferentes ámbitos.

- **Funcionalización de las nanoestructuras y depósito sobre diferentes sustratos, formando nuevos nanomateriales híbridos.** Los agentes estabilizantes empleados en la síntesis de las nanopartículas van a poder ser sustituidos por otros que ofrezcan otro abanico de propiedades, como el empleo del polímero PEG-SH que, entre otras ventajas, ofrece la posibilidad de manipular dichas nanoestructuras en medios acuosos. Por otro lado, se emplearán diferentes sustratos como nitruro de carbono, sílice o azul de Prusia (PB), que permitirán potenciar y expandir las propiedades catalíticas, fototérmicas y fotocatalíticas, tanto de las nanopartículas como la de los soportes.

- **Estudio de las propiedades plasmónicas de los nuevos nanomateriales sintetizados y sus aplicaciones.** Por un lado, se plantea el estudio de las propiedades plasmónicas y la correlación que existe con su forma, tamaño y

composición. Además, como se ha explicado anteriormente, este tipo de nanopartículas metálicas posee gran potencial para su empleo en diferentes campos como la catálisis o la medicina. Por ello, se evaluará su efectividad en diferentes reacciones orgánicas, en la degradación de medicamentos o en la generación de calor a través de la absorción de luz.

De esta manera, esta Memoria se estructura en 3 capítulos diferenciados, comenzando todos ellos con una revisión de los antecedentes de cada una de las temáticas descritas en ellos. Los dos primeros capítulos se centran en la síntesis de nuevas nanoestructuras y el estudio de sus propiedades y aplicaciones, mientras que el tercero se centra en la deposición de las nanoestructuras previamente sintetizadas en diferentes sustratos y como este hecho afecta tanto a sus propiedades como a sus posibles aplicaciones.

En el **primer capítulo**, se detalla la síntesis de unas nuevas nanoestructuras de oro, denominadas coloidosomas, formadas a través del autoensamblaje de nanopartículas esféricas de menor tamaño, realizando una amplia caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, dispersión dinámica de luz o diferentes técnicas microscópicas (TEM, HAADF-STEM). Se profundiza en los procesos de agregación/desagregación y como sus interesantes propiedades, debidas al acoplamiento plasmónico de las nanopartículas esféricas que constituyen estos materiales, pueden ser sintonizadas en función de su superficie, forma y tamaño. Por otro lado, se muestra un estudio exhaustivo, a través de diferentes técnicas como la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), la microscopía de transmisión electrónica o el análisis del seguimiento de nanopartículas, que permite explicar el mecanismo de formación de estas nanoestructuras. Por último, se evalúa su efecto fototérmico y su síntesis asistida por plasmón con diferentes fuentes de radiación LED.

El **segundo capítulo** se centra en la síntesis de nanobarras bimetálicas de oro y plata a partir de un precursor organometálico que contiene ambos metales y de ácido oleico, el cual actúa como reductor, agente director de forma y estabilizante. Sus dimensiones podrán ser controladas a través de la relación entre ambos reactivos, permitiendo sintonizar las propiedades de las mismas.

Además, el ácido oleico, que como estabilizante da lugar a nanoestructuras hidrófobas, puede ser sustituido por diferentes compuestos que presenten una mayor afinidad por las nanopartículas y permitan su manipulación en agua. Así, todas estas nuevas nanoestructuras son ampliamente caracterizadas por diversas técnicas tales como espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR, espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X (XPS) o microscopía de transmisión electrónica. Por otro lado, se estudia su efecto fototérmico asistido por LEDs de 850 y 940 nm, ya que debido a su morfología y composición presentan fuertes absorciones de radiación en el infrarrojo cercano. Finalmente, se evalúa su capacidad catalítica en diferentes reacciones de reducción y de producción de hidrógeno y como la absorción de radiación afecta a dichos procesos.

Por último, en el **tercer capítulo** se detalla la deposición de las nanoestructuras sintetizadas previamente en los capítulos anteriores en diferentes sustratos como nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), nanopartículas de sílice de menos de 50 nm de diámetro o nanocubos de azul de Prusia. Dicha combinación amplía y potencia las propiedades de los componentes por separado, pudiendo generar un efecto sinérgico entre ambos. Así, estos nuevos nanomateriales híbridos son caracterizados por espectroscopía de absorción en estado sólido o disolución, dependiendo de su solubilidad; por espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X (XPS) y por diversas técnicas microscópicas como TEM o HAADF-STEM. Además, al igual que las nanopartículas aisladas, se evalúa tanto su efecto fototérmico con sus aplicaciones en diversas reacciones catalíticas. En este caso, al emplear el semiconductor $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se evalúa la capacidad de estos nanomateriales en la degradación de medicamentos persistentes en agua, que son unos residuos difíciles de eliminar, constituyéndose estos procesos en un desafío actual para la purificación de agua residuales

CAPÍTULO 1

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE
COLOIDOSOMAS DE ORO FORMADOS A TRAVÉS DEL
AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR DE
NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS EN LA INTERFASE
DE NANOGOTAS DE ÁCIDO OLEICO**

1.1. INTRODUCCIÓN.

El autoensamblaje molecular consiste en la organización controlada de determinados componentes individuales dando lugar a una estructura ordenada a través de la formación de interacciones débiles (van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc.) o por la aplicación de fuerzas externas, como campos eléctricos o magnéticos.^{1,2} Algunos ejemplos comunes de estructuras autoensambladas los encontramos en el ámbito de la biología como son las proteínas, el ADN o las diferentes estructuras lipídicas (Figura 1.1). En el caso de que los componentes individuales sean nanopartículas, el autoensamblaje representa una ruta muy importante para la síntesis controlada y precisa de nanoestructuras con morfologías y propiedades colectivas de mayor complejidad.³ Teniendo en cuenta la posible naturaleza dinámica de estos sistemas, una de sus principales características es la capacidad de agregarse o desagregarse ante la presencia de diferentes estímulos externos como la temperatura, el pH o la composición del disolvente, dando lugar a nanomateriales inteligentes prometedores.^{4,5}

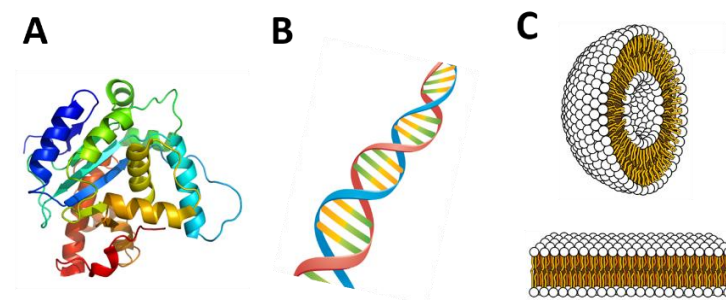


Figura 1.1. Estructuras autoensambladas en el ámbito biológico. Proteínas (A), ADN (B) y estructuras lipídicas (C), liposoma (superior), bicapa (inferior).

Una de estas nanoestructuras complejas que ha despertado gran interés en los últimos años son los coloidosomas. Estos consisten en nano- o microcápsulas tridimensionales, porosas y huecas, formadas por el autoensamblaje de nanopartículas coloidales, las cuales se encuentran localizadas en su superficie.^{6,7} Estos materiales presentan propiedades muy atractivas, como la encapsulación de fármacos o proteínas para el transporte y la liberación controlada de los mismos, con un gran potencial para multitud de aplicaciones en imagen, biomedicina y biosensores.^{8,9} Además, si estas nanoestructuras están

constituidas por metales como oro,¹⁰ plata¹¹ o platino,¹² presentarán una ventaja adicional como consecuencia de su naturaleza plasmónica.

El origen de estas nuevas propiedades se encuentra en un fenómeno denominado acoplamiento plasmónico, que se produce cuando dos o más nanopartículas, de misma o diferente morfología, se encuentran en contacto. De esta manera, la resonancia de los electrones libres de cada partícula, producida al incidir un campo electromagnético sobre ellas, influirá en la correspondiente de sus adyacentes, pudiéndose extender este efecto a lo largo de todo el material. Este fenómeno origina unas propiedades ópticas completamente diferentes e incluso mejoradas con respecto a las partículas aisladas.¹³⁻¹⁵ Entre algunas de estas modificaciones, encontramos un ensanchamiento y desplazamiento a menores energías de su banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial o bien el aumento de varios ordenes de magnitud de su efecto óptico de campo cercano, el cual se localiza en la zona de contacto entre nanopartículas (Figura 1.2).¹⁶⁻¹⁸

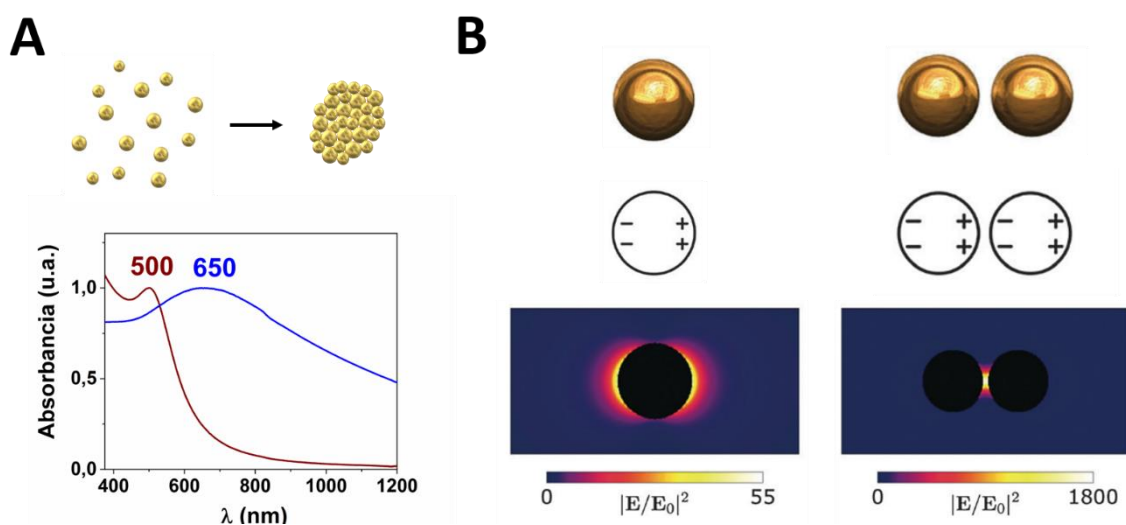


Figura 1.2. Espectros de absorción UV-Vis-NIR de nanopartículas esféricas aisladas (rojo) y agregadas (azul) (A). Efecto óptico de campo cercano en nanopartículas individuales (izquierda) y en el caso de dos de ellas adyacentes (derecha) (B).¹⁷

Entre estas nanoestructuras autoensambladas con interesantes propiedades plasmónicas destacan los coloidosomas de oro (Figura 1.3), que han emergido como un tipo de nanoestructura muy prometedora con potencial

aplicación en calentamiento fototérmico, aumento de la actividad SERS y aplicaciones catalíticas o fotocatalíticas.^{10,19-21}

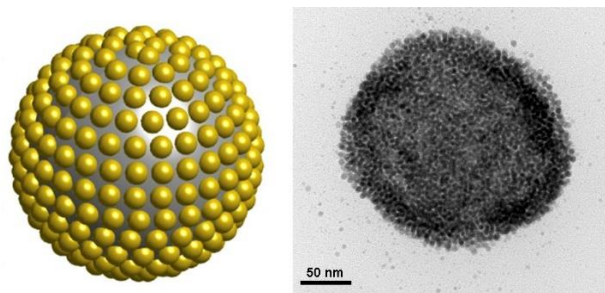


Figura 1.3. Estructura de coloidosomas de oro y su imagen de microscopía de transmisión electrónica.

Así, se han descrito gran variedad de rutas sintéticas para la formación de estas nanoestructuras metálicas de diferentes tamaños, como por ejemplo, el autoensamblaje electrostático de nanopartículas de oro sobre plantillas nanoesféricas de sílice,¹⁹ sobre sílice dendrítica,¹⁰ en interfases de emulsiones de aceite y agua^{20,22} o en sistemas de emulsión inversa (agua en 1-butanol).²¹ Las vías basadas en emulsiones suelen requerir la presencia de un estabilizador que evite la coalescencia de las gotas formadas, dando lugar a las denominadas emulsiones *pickering*.²³ Estas pueden estabilizarse, por ejemplo, mediante partículas de sílica²⁴ o látex de poliestireno,²⁵ sin embargo, para la formación de coloidosomas se precisa reforzar la interfase para convertirlas en microcápsulas que resistan la eliminación de los disolventes.⁷ Aunque principalmente estos métodos emplean nanopartículas esféricas monometálicas, existen ejemplos con otro tipo de morfologías, como nanobarras²⁶ o nanocubos,²⁷ y composiciones, pudiendo llegar a estar constituidas por aleaciones de oro con otros metales nobles, como paladio o platino (Figura 1.4).²²

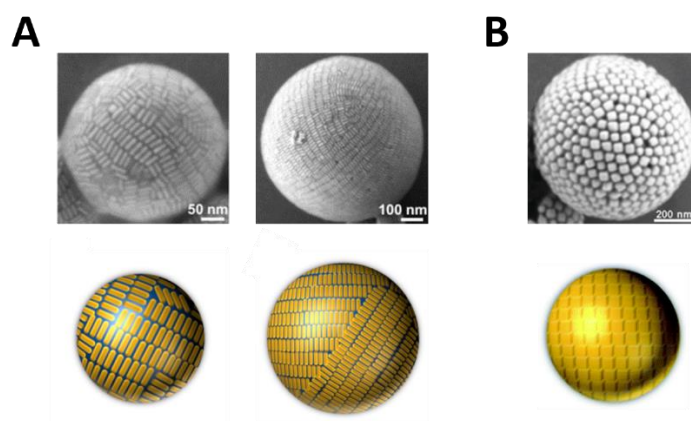


Figura 1.4. Ensamblaje de nanobarras (A) y nanocubos (B) de oro formando coloidosomas.^{26,27}

En esta línea, Yan y colaboradores han publicado recientemente la construcción de una emulsión interna empleando hexadecano en una emulsión de cloroformo y agua. En dichas mezclas la relación de volúmenes entre una disolución de nanopartículas de oro en cloroformo y la fase interna de hexadecano permite la síntesis selectiva de coloidosomas y superredes bidimensionales de oro con un nivel de ordenación más elevado (Figura 1.5).¹²

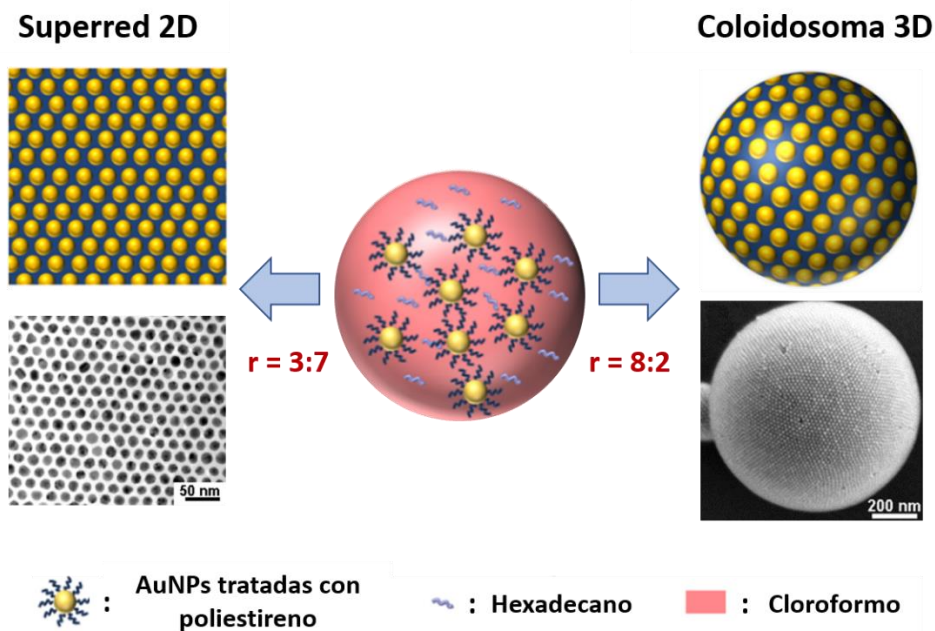
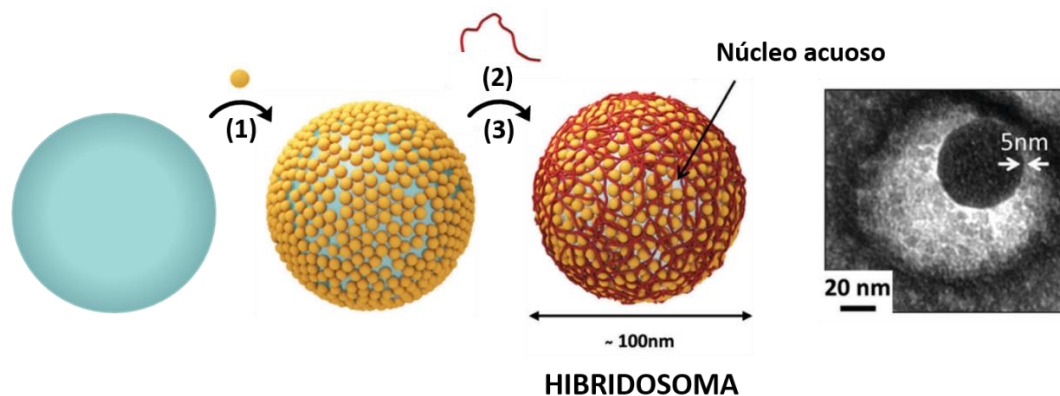


Figura 1.5. Síntesis selectiva de superredes y coloidosomas de oro siendo r la relación de volúmenes entre cloroformo y hexadecano.¹²

Es importante señalar que la mayor parte de estas rutas requiere varios pasos para alcanzar estas nanoestructuras complejas, separándose el proceso de síntesis de las nanopartículas individuales del proceso de autoensamblado. Sin embargo, el principal problema consiste en alcanzar el tamaño nanométrico debido a la desfavorable reducción de la energía de Helmholtz para partículas de pequeño tamaño (menos de 50 nm) en interfases líquido-líquido. Este hecho origina un aumento de presión tanto en el interior como en el exterior de las gotas de la emulsión, provocando la coalescencia de las mismas y la correspondiente pérdida de monodispersidad. Por ello, el principal reto se encuentra en el desarrollo de nuevas rutas que permitan su síntesis a escala nanométrica y con una alta monodispersidad, proporcionando unas propiedades colectivas únicas.²²

En esta línea, Sciortino y colaboradores propusieron recientemente la posible formación de nanogotas de disolvente de unos 100 nm en mezclas macroscópicamente miscibles de agua y tetrahidrofurano. Estas gotas actúan como plantillas para la formación de unas nanocápsulas híbridas de polímero-nanopartículas denominadas hibridosomas (Figura 1.6).^{28,29}



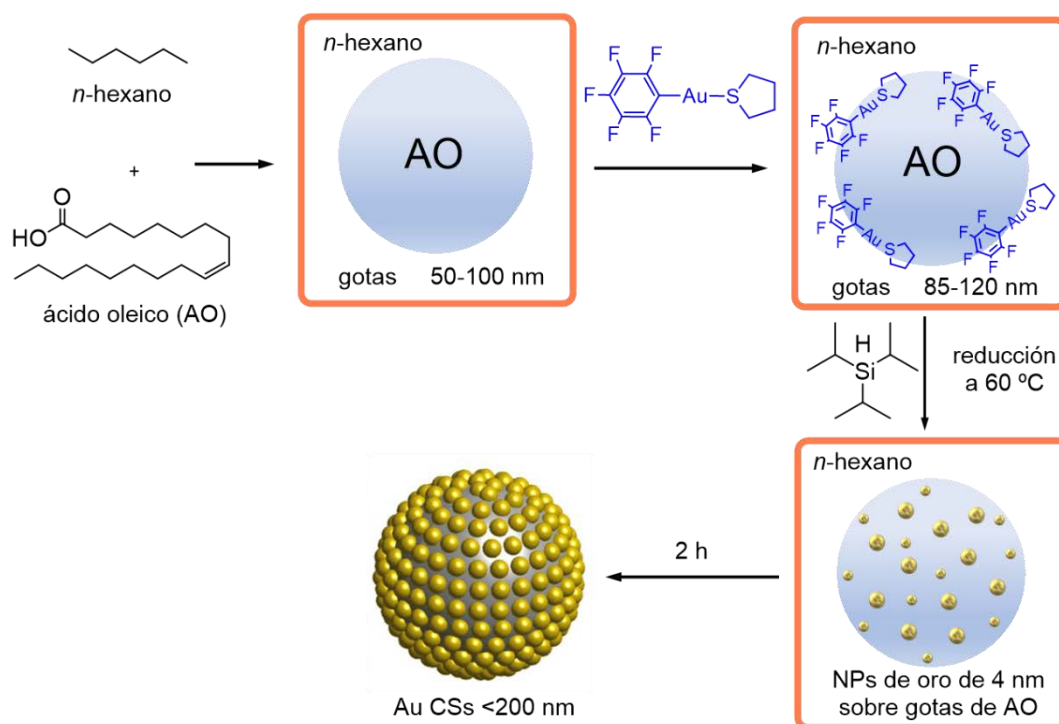
- (1) **Formación de gotas, plantilla para las nanopartículas**
- (2) **Entrecruzamiento**
- (3) **Eliminación de disolvente (THF)**

Figura 1.6. Síntesis de hibridosomas.²⁹

Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha profundizado en los últimos años en la preparación controlada de nanoestructuras plasmónicas de oro y/o plata mediante la descomposición en condiciones suaves de precursores de Au(I) y Ag(I) con ligandos pentafluorofenilo.³⁰⁻³² Uno de estos estudios se

centró en el papel que desempeña un ácido carboxílico de cadena larga como es el ácido oleico (AO) cuando se emplea como precursor, reactivo, disolvente y agente estabilizante al mismo tiempo en la formación controlada de nanohilos ultrafinos de oro-plata a partir del precursor organometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$, con excelentes resultados.³³ Por ello, se planteó el empleo de este ácido para la descomposición suave y controlada de complejos de oro(I) como $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (tht = tetrahidrotiofeno), conduciendo a la formación de nuevas nanoestructuras monometálicas con interesantes propiedades plasmónicas.

Con estas consideraciones, en este capítulo se presenta la síntesis directa en un solo paso de coloidosomas plasmónicos de oro formados por el autoensamblaje de nanopartículas esféricas de pequeño tamaño, aproximadamente 4 nm de diámetro, y alta monodispersidad.³⁴ Este proceso tiene lugar en la interfase líquido-líquido de ácido oleico con *n*-hexano, mezcla macroscópicamente miscible, donde se forman nanogotas del primero de alrededor de 50-100 nm de diámetro, que actuarán como plantilla para las nuevas estructuras (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Síntesis de coloidosomas de oro en la interfase de nanogotas de ácido oleico en *n*-hexano.

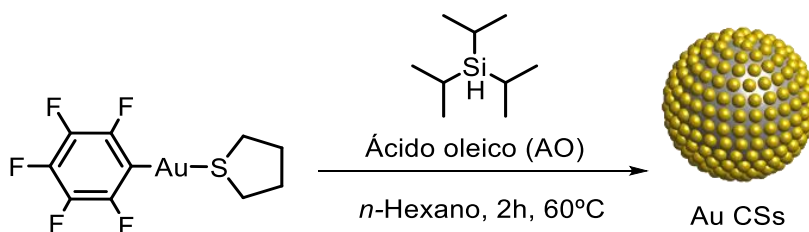
Hasta la fecha, este tipo de nanogotas de ácidos grasos en disolventes orgánicos no ha sido descrita, pero, como en estudios anteriores, el ácido oleico desempeñará un papel clave y múltiple. De esta manera, actúa como reactivo frente al precursor de Au(I) extrayendo los ligandos $C_6F_5^-$ mediante una reacción ácido-base, como agente estabilizante para las nanopartículas de oro que se forman en la interfase y, además, proporciona las plantillas, en los disolventes adecuados, en forma de nanogotas para la formación de las nuevas nanoestructuras. Por ello, se ha llevado a cabo un estudio de estas emulsiones, empleando diferentes técnicas, como la resonancia magnética nuclear, el análisis del seguimiento de nanopartículas (*Nanoparticle Tracking Analysis*, NTA) o la microscopía de transmisión electrónica, que nos permitan conocer la naturaleza de estas plantillas y el mecanismo de formación de los coloidosomas.

El proceso de descomposición del precursor organometálico es demasiado lento, lo que puede llevar a una pérdida de la monodispersidad deseada o de la emulsión de nanogotas. Sin embargo, el empleo de un reductor como el triisopropilsilano y un calentamiento leve aceleran dicha reacción sin perder el control sobre la misma. Por otro lado, la modificación de las condiciones en las que se constituyen las nanogotas y se produce la reducción del compuesto organometálico va a permitir ejercer un control sobre su superficie, tamaño y forma y, con ello, la sintonización de sus propiedades plasmónicas, entre las que destaca el calentamiento fototérmico. Además, la capacidad de agregación/desagregación en respuesta a diferentes estímulos y el intercambio de ácido oleico como agente estabilizante por otros ligandos hidrofílicos van a potenciar su posible empleo en diferentes aplicaciones.

1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COLOIDOSOMAS DE ORO A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ SOBRE NANOGOTAS DE ÁCIDO OLEICO.

En este apartado se abordará la síntesis de coloidosomas de oro y el estudio de la influencia de las diferentes condiciones de reacción sobre su superficie, forma y tamaño, con la correspondiente variación de sus propiedades. Para ello se modificará la concentración de precursor organometálico, la de ácido oleico y la de reductor, así como el disolvente empleado para evaluar la viabilidad de formación de estas estructuras en diferentes medios. Estas modificaciones se realizarán a partir de una síntesis que tomaremos como referencia y que se analizará primero en detalle.

Así, la descomposición del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (8.8 mM) se lleva a cabo en *n*-hexano (2.5 mL) en presencia de ácido oleico (0.128M) y de un agente reductor, como es el triisopropilsilano (TIPS) (0.292M), a una temperatura de 60°C. Tras 2 horas de reacción se observa la aparición de una coloración azul intensa correspondiente a la formación de coloidosomas de oro, Au CSs (1), los cuales son obtenidos en único paso. De esta forma, la síntesis de coloidosomas pueden esquematizarse con la ecuación general representada como Ecuación 1.1. Finalmente, el disolvente puede ser eliminado mediante centrifugación obteniéndose así un sólido azulado. Estos coloidosomas son solubles en etanol y tolueno, donde presentan una gran estabilidad.



Ecuación 1.1. Síntesis general de coloidosomas de oro.

La disolución coloidal de la muestra Au CSs (1) obtenida se caracteriza inicialmente mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR, presentando una única banda en torno a 622 nm (Figura 1.7). Esta absorción está claramente

desplazada con respecto a las nanopartículas esféricas de oro, las cuales suelen presentar una absorción en torno a 520 nm y una coloración rojiza. Este hecho se atribuye al acoplamiento plasmónico que sufren las partículas individuales al estar en contacto unas con otras, tal y como se había explicado anteriormente. Por ello, estas nuevas especies presentan unas coloraciones azules tan características. La absorción sufre pequeñas variaciones cuando se emplean otros disolventes como tolueno (624 nm) y etanol (618 nm), probablemente debido al diferente índice de refracción de cada uno.

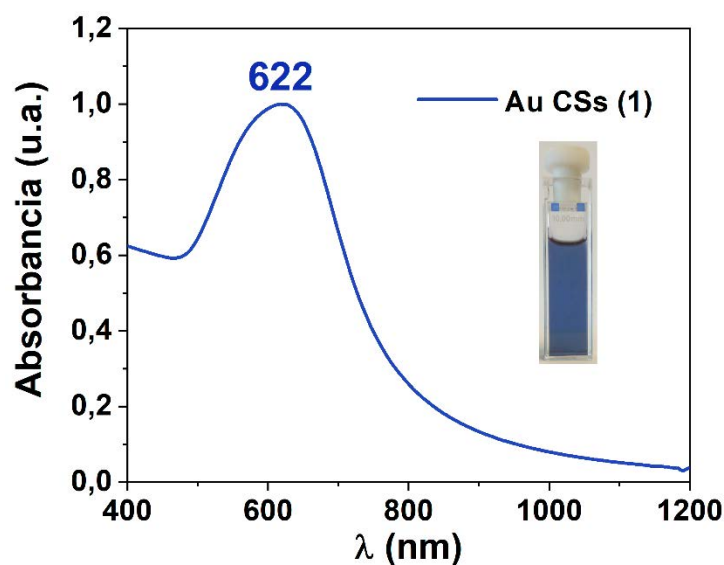


Figura 1.7. Espectro normalizado de absorción UV-Vis-NIR de la muestra Au CSs (1) en disolución de *n*-hexano.

Con el fin de corroborar la singular estructura que presentan estas nanopartículas autoensambladas se caracterizó la muestra Au CSs (1) mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) (Figura 1.8).

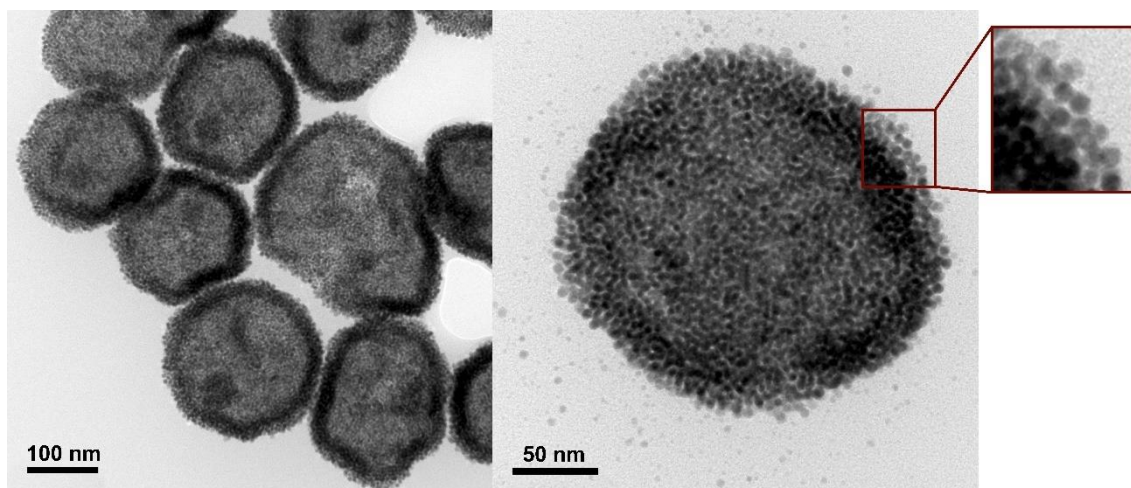


Figura 1.8. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (1).

En dichas imágenes se puede observar como la metodología empleada conduce a la formación de coloidosomas de oro de forma esférica, con una elevada monodispersidad y un diámetro promedio de 179 ± 23 nm. Estos coloidosomas están constituidos, a su vez, por nanopartículas esféricas de menor tamaño, 4.0 ± 1.5 nm de diámetro, y buena monodispersidad. Los resultados de las distribuciones de tamaños de los coloidosomas y de las nanopartículas que los forman quedan recogidos en los histogramas de la Figura 1.9.

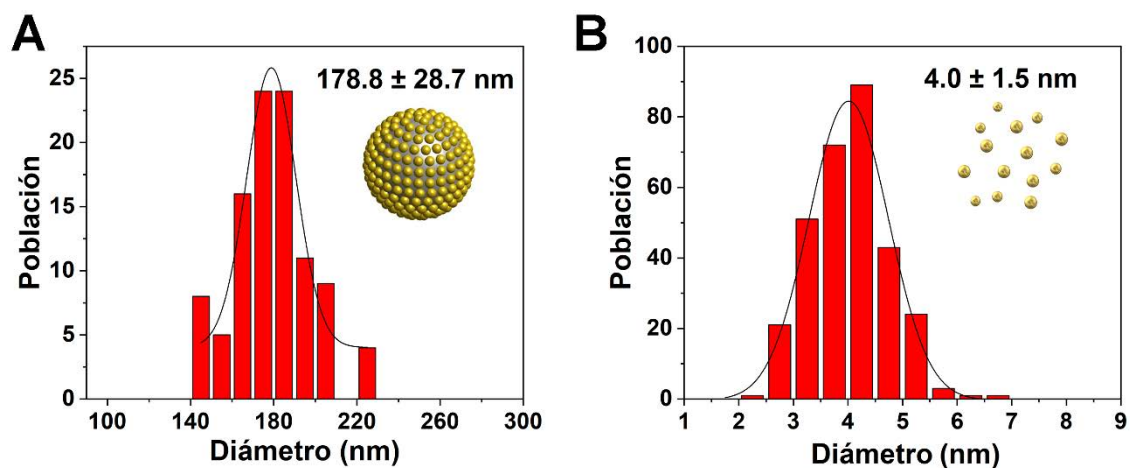


Figura 1.9. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (1).

Por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) nos ofrece información estructural y morfológica adicional de las muestras. Además, acoplar un detector de campo oscuro anular de altos ángulos (HAADF)

permitirá tener una alta sensibilidad cuando haya grandes variaciones del número atómico (Z) entre los diferentes componentes de la muestra. En nuestro caso, existe una gran variación entre los átomos de oro que conforman los coloidosomas y los átomos de carbono procedentes del ácido oleico y del portamuestras, el cual dispone de una capa de carbono en su superficie, permitiendo un alto contraste en estas medidas. Así, en la Figura 1.10 quedan recogidos los experimentos HAADF-STEM realizados para la muestra Au CSs (1).

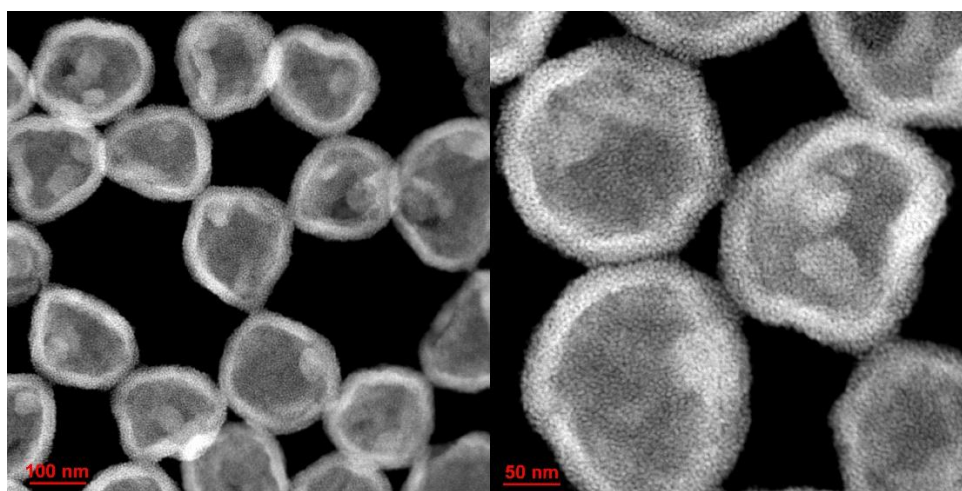


Figura 1.10. Imágenes de HAADF-STEM de la muestra Au CSs (1).

En dichas imágenes se puede observar cómo los extremos de los coloidosomas presentan mayor intensidad que las zonas centrales. Esto implica una mayor cantidad de átomos en estas regiones, lo que nos podría indicar la naturaleza hueca de estas especies. Sin embargo, para confirmar esta suposición se realizaron los experimentos HAADF-STEM acoplado un detector que recoja la energía de rayos X dispersada (EDX) por cada punto de la muestra, permitiendo saber con exactitud la proporción de átomos en cada punto (Figura 1.11).

Así, en la Figura 1.11A se representa la unidad estudiada de la muestra Au CSs (1), donde la línea roja marcará la sección para realizar un perfil de intensidades, recogido, a su vez, en la Figura 1.11B. En este perfil se distingue la proporción relativa de átomos en cada punto de dicha línea, mostrando como en los extremos la concentración es mayor mientras que en el interior esta

disminuye, pudiendo confirmar la naturaleza hueca de la muestra. Además, gracias a estos experimentos podemos estimar el grosor de estos coloidosomas observando las zonas con mayor cantidad de átomos, unos 50 nm, y el tamaño de su cavidad interior atendiendo a la región estable entre máximos, alrededor de 100 nm.

Por su parte, el espectro EDX (Figura 1.11C) recoge los elementos presentes en la muestra, confirmando la presencia de oro en dichas especies. Con cada señal para los átomos de oro se puede realizar una línea de intensidad que corresponda a la presencia de este metal. En la Figura 1.11D se recogen los perfiles de dos de las señales, obteniéndose resultados similares a los que se habían registrado para la composición global.

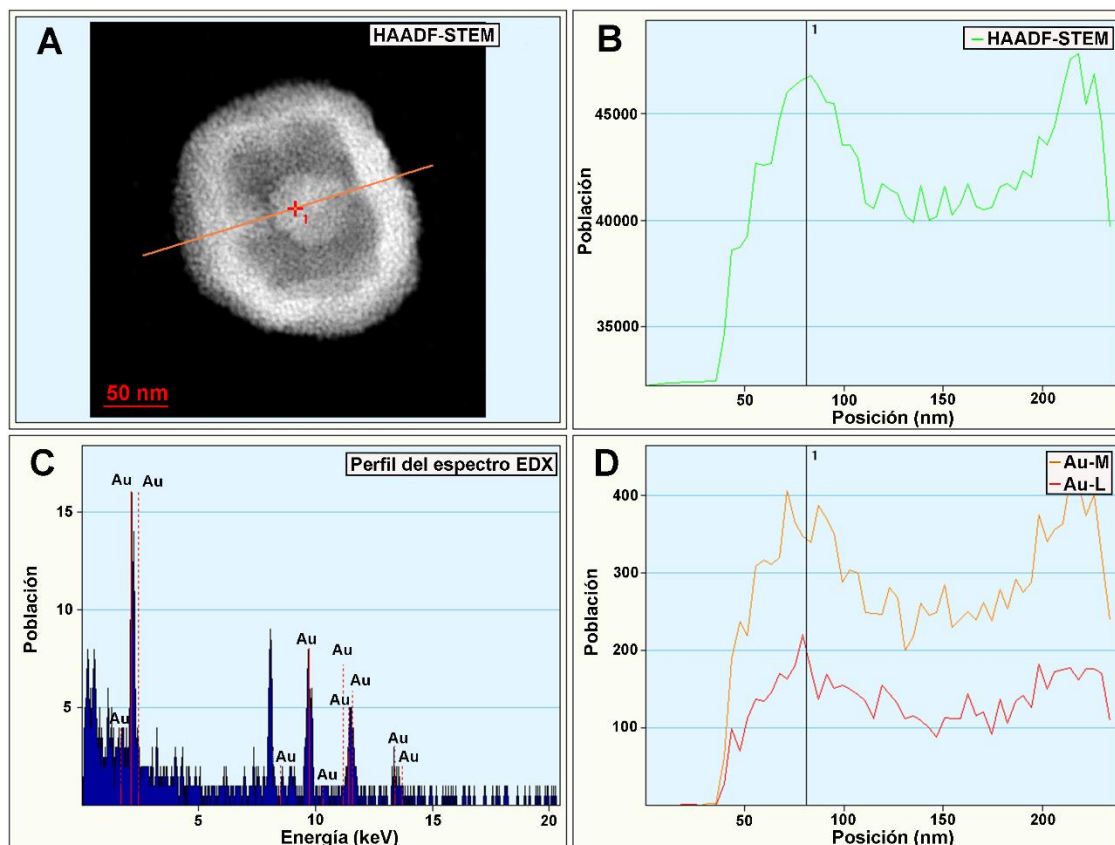
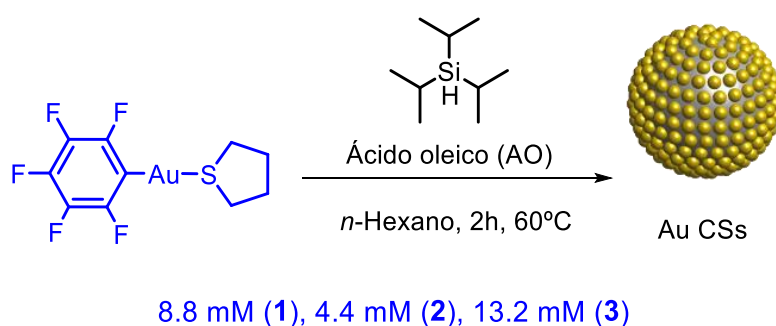


Figura 1.11. Imagen de HAADF-STEM (A), perfil de intensidad de la línea 1 de la imagen A (B), espectro EDX (C) y perfil de intensidad del oro de la línea 1 (D) para la muestra Au CSs (1).

1.2.1. Síntesis de coloidosomas de Au en función de la concentración de precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$.

En primer lugar, nos propusimos estudiar la influencia de la concentración del precursor organometálico en la formación de coloidosomas. Para ello, se mantuvieron fijas las cantidades de ácido oleico (0.128 M), de triisopropilsilano (0.292 M) y de disolvente (2.5 mL de *n*-hexano), además del tiempo y la temperatura de reacción (2h y 60°C). Teniendo en cuenta que la síntesis de la muestra Au CSs (1) se lleva a cabo a una concentración de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ de 8.8 mM, los nuevos experimentos se realizaron a menor y mayor concentración del precursor, 4.4 mM (Au CSs (2)) y 13.2 mM (Au CSs (3)) (Ecuación 1.2). Tras el tiempo de reacción estipulado, se obtuvo una disolución de color morado para el primero y una de color azul intenso para el segundo, correspondiéndose, en ambos casos, a la formación de coloidosomas de oro.



Ecuación 1.2. Síntesis de coloidosomas de oro a diferentes concentraciones de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$.

Atendiendo a los espectros de absorción UV-Vis-NIR de las nuevas disoluciones coloidales en comparación con la muestra de referencia (Au CSs (1)), podemos observar como una mayor concentración de precursor organometálico origina un desplazamiento progresivo hacia menores energías, desde 592 nm para la muestra Au CSs (2), la de menor concentración, hasta 650 nm para la muestra Au CSs (3), la de mayor concentración (Figura 1.12).

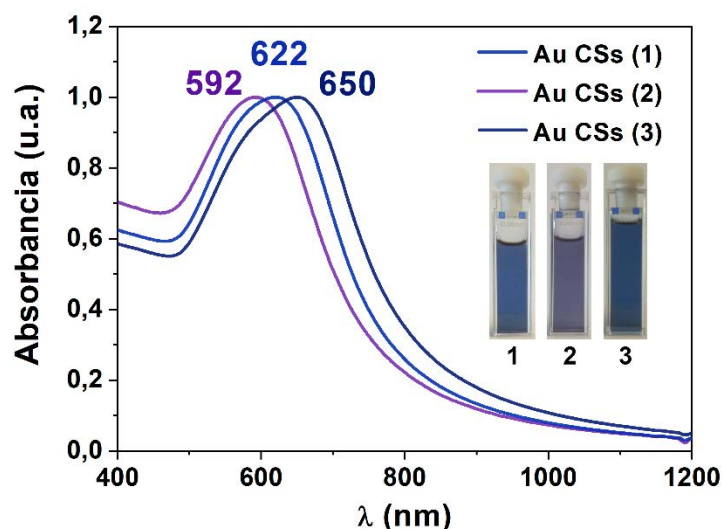


Figura 1.12. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras Au CSs (1-3) en disolución de *n*-hexano.

En la Figura 1.13 quedan recogidas las imágenes de TEM para las dos nuevas muestras, observándose en ambos casos la presencia de coloidosomas de oro. Por un lado, la muestra Au CSs (2) presenta estructuras monodispersas de menores dimensiones, 139 ± 23 nm, en las que, a priori, no se aprecia la naturaleza hueca vista previamente para Au CSs (1), siendo las nanopartículas esféricas que lo forman de 3.1 ± 0.9 nm de diámetro. Por otro lado, la muestra Au CSs (3) presenta mayores tamaños, 185 ± 23 nm y 4.2 ± 1.6 nm para los correspondientes coloidosomas y nanopartículas individuales, con unas estructuras muy similares a las encontradas en la muestra de referencia (Au CSs (1)).

Estos resultados muestran como la concentración del precursor de oro permite sintonizar la estructura y propiedades de los coloidosomas. Así, el aumento progresivo de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ genera un desplazamiento hacia menores energías y un aumento en las dimensiones de dichas especies.

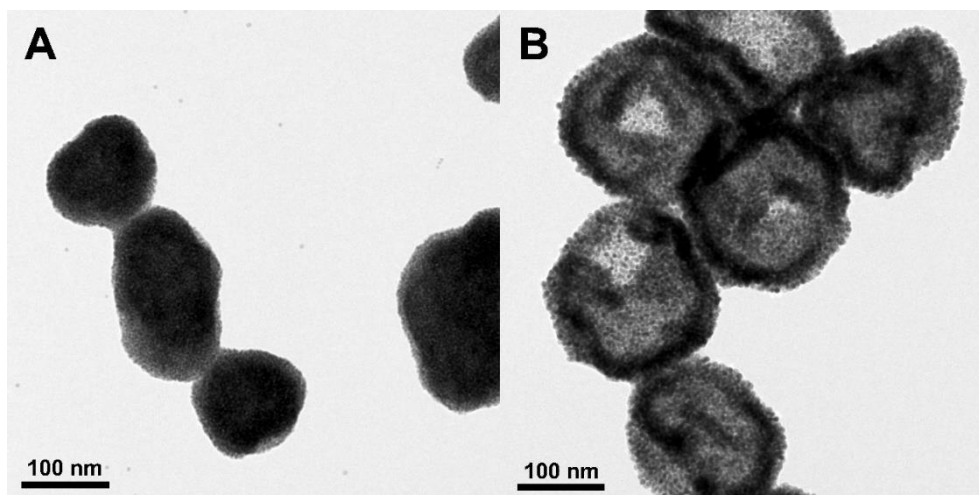
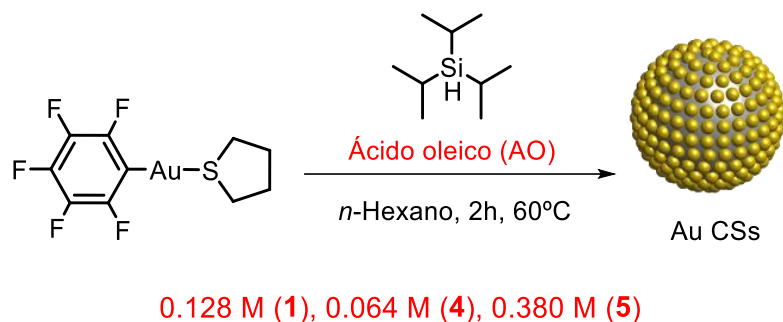


Figura 1.13. Imágenes de TEM de las muestras Au CSs (2) (A) y Au CSs (3) (B).

1.2.2. Síntesis de colidosomas de Au en función de la concentración de ácido oleico.

El segundo parámetro que se analizó en la síntesis de colidosomas fue la influencia de la cantidad de ácido oleico en su morfología y dimensiones. Al igual que en el caso anterior, se mantendrán constantes el resto de parámetros con respecto a la síntesis de Au CSs (1), como son la concentración de precursor organometálico (8.8 mM); la concentración de triisopropilsilano (0.292 M); el disolvente (2.5 mL *n*-hexano) y el tiempo y temperatura de reacción (2h y 60°C). Así, se evaluó el efecto a menores y mayores concentraciones de AO, 0.064 y 0.380 M, con respecto a la síntesis de referencia, cuya concentración es de 0.128 M. En ambos casos se obtuvieron disoluciones coloidales correspondientes a la formación de colidosomas, Au CSs (4) y Au CSs (5) respectivamente, presentando una coloración morada, la primera, y una azul intensa, la segunda (Ecuación 1.3).



Ecuación 1.3. Síntesis de coloidosomas de oro a diferentes concentraciones de ácido oleico.

Los espectros UV-Vis-NIR de las correspondientes disoluciones coloidales, recogidos en la Figura 1.14, muestran una tendencia similar a la observada en el caso anterior. Una reducción de la concentración de ácido oleico conlleva un desplazamiento hacia mayores energías, 595 nm para la muestra Au CSs (4), mientras que un aumento produce el efecto contrario, un desplazamiento hacia el rojo, 657 nm para la muestra Au CSs (5).

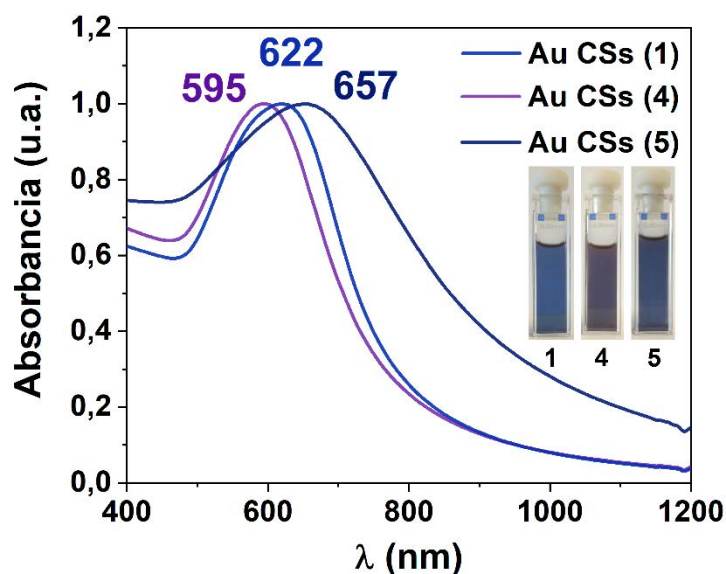


Figura 1.14. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras Au CSs (1, 4 y 5) en disolución de *n*-hexano.

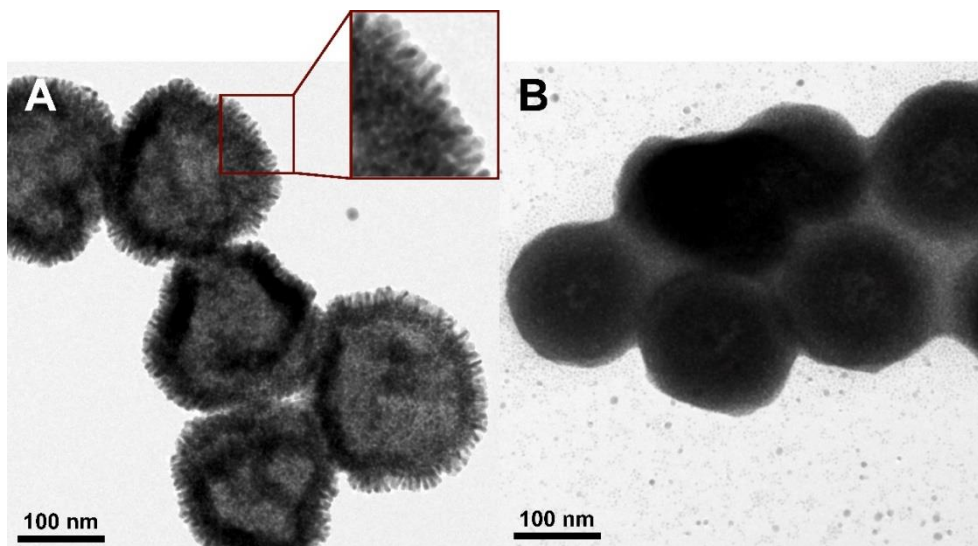


Figura 1.15. Imágenes de TEM de las muestras Au CSs (4) (A) y Au CSs (5) (B).

En cuanto a sus imágenes de microscopía de transmisión electrónica (Figura 1.15), podemos observar como una disminución en la cantidad de AO conduce a la formación de coloidosomas, Au CSs (4), mostrando pequeñas nanobarras en su superficie. Debido a esta curiosa morfología (nanoerizo), presentan un mayor tamaño, de 192 ± 32 nm, siendo el diámetro de las nanopartículas esféricas del interior de 3.3 ± 1.1 nm. Por otro lado, en el caso de la muestra Au CSs (5) un aumento de la concentración de AO conduce a coloidosomas de alta densidad con paredes gruesas, similar a lo que ocurría en la muestra Au CSs (2), presentando unas dimensiones de 173 ± 27 nm, cuyas nanopartículas individuales son de 2.9 ± 0.7 nm.

Al igual que con la muestra de referencia, se realizó un estudio mediante microscopía HAADF-STEM junto con EDX para conocer la composición y la naturaleza de las especies que, por lo observado en las imágenes de TEM, parecen más compactas, como es el caso de la muestra Au CSs (5), cuyos resultados se recogen en la Figura 1.16.

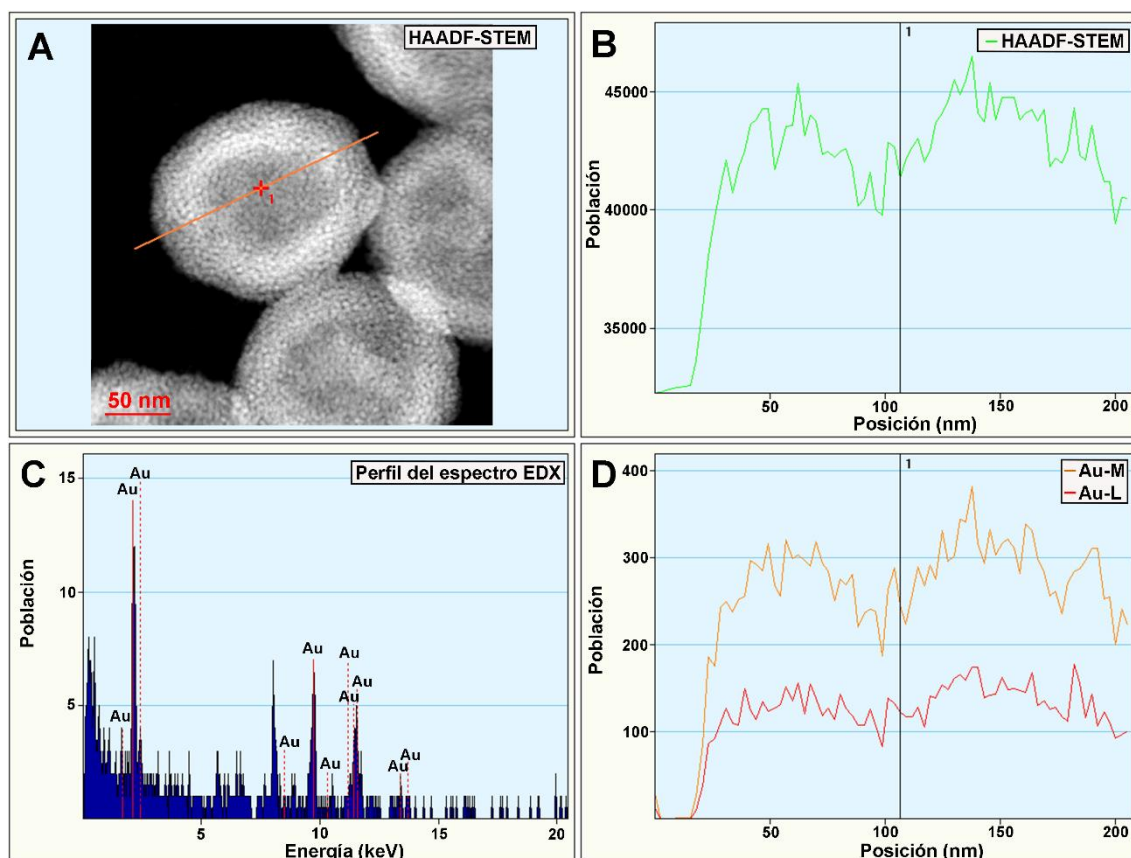
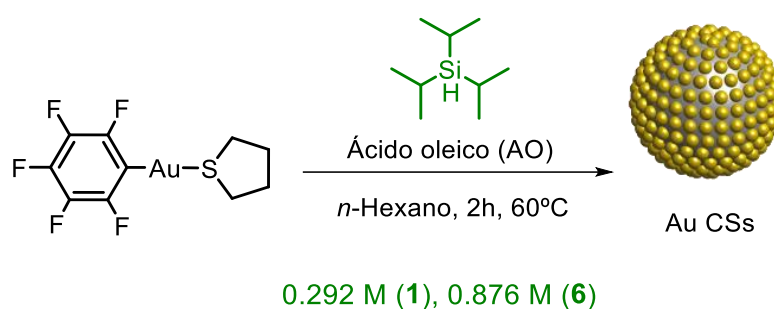


Figura 1.16. Imagen de HAADF-STEM (A), perfil de intensidad de la línea 1 de la imagen A (B), espectro EDX (C) y perfil de intensidad del oro de la línea 1 (D) para la muestra Au CSs (5).

En lo que respecta a su composición, en el espectro EDX (Figura 1.16C) se aprecia un perfil muy similar a la muestra empleada como referencia, estando ambas constituidas por átomos de oro. Por otro lado, a la vista de los perfiles de intensidad para una sola unidad de la muestra Au CSs (5) (Figura 1.16A), tanto de composición general (Figura 1.16B) como los extraídos para átomos de oro (Figura 1.16D), se puede observar un menor contraste entre las paredes del coloidosoma y la cavidad central, con unas cantidades de átomos muy similares en ambas zonas. Estos coloidosomas presentan un grosor de sus paredes de unos 60-70 nm y una región central de 50 nm, significativamente diferentes a las obtenidas para la muestra Au CSs (1), de 50 y 100 nm respectivamente. Por ello, teniendo en cuenta estos resultados, se puede deducir una naturaleza más compacta y densa, con paredes más gruesas y una cavidad central menor cuando la concentración de oleico es significativamente mayor.

1.2.3. Síntesis de coloidosomas de Au en función de la concentración de triisopropilsilano.

La tercera variable que se propuso estudiar fue la concentración del reductor triisopropilsilano (TIPS). Para ello se mantuvieron las condiciones empleadas para la muestra de referencia Au CSs (1) y se triplicó la concentración de TIPS hasta 0.876 M. Tras 2h a 60°C se obtuvo una disolución coloidal de color azul oscuro intenso, que corresponde con la formación de coloidosomas Au CSs (6) (Ecuación 1.4).



Ecuación 1.4. Síntesis de coloidosomas de oro a diferentes concentraciones de triisopropilsilano.

A pesar de presentar una coloración más oscura, como se puede observar en las imágenes de la Figura 1.17, la absorción de la disolución coloidal de la muestra Au CSs (6) debido a su resonancia de plasmón superficial, centrada en 625 nm, no sufre apenas ningún desplazamiento con respecto a la correspondiente de la muestra Au CSs (1), localizada a 622 nm. Sin embargo, sí puede observarse un pequeño ensanchamiento de dicha banda, debido posiblemente a algún tipo de modificación en su estructura, lo cual se estudiará a través de sus imágenes TEM.

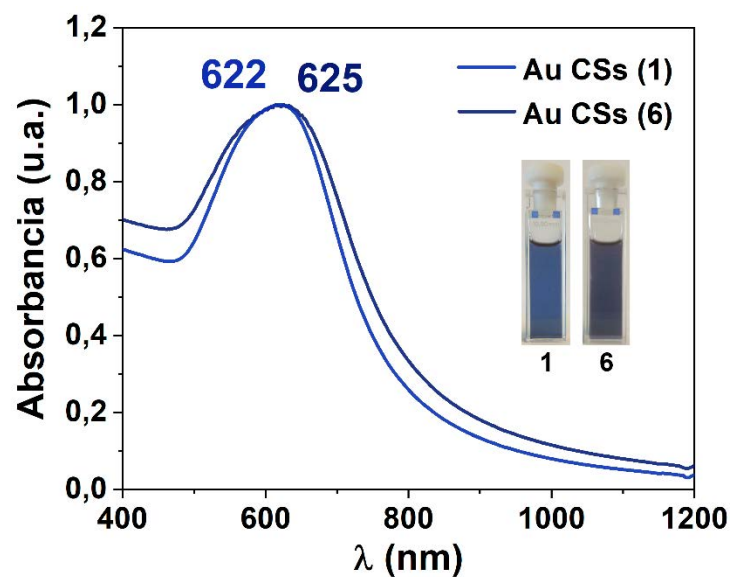


Figura 1.17. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras Au CSs (1 y 6) en disolución de *n*-hexano.

En dicho estudio (Figura 1.18) se puede apreciar la presencia de coloidosomas con paredes menos marcadas en comparación con las muestras anteriores, llegando a ser prácticamente inexistentes en algunos casos, lo que se podría traducir en una mayor fragilidad de estas especies. Este fenómeno podría ser causado por un aumento importante de la velocidad de reducción del complejo organometálico en presencia de una mayor cantidad de TIPS, lo que podría no favorecer la formación de paredes más gruesas. Sin embargo, el aumento de este reactivo parece no modificar el tamaño de las nanogotas ya que sus dimensiones, 189 ± 31 nm, con un tamaño de 4.2 ± 1.4 nm para las nanopartículas esféricas, se asemejan a las de la muestra de referencia (Au CSs (1)).

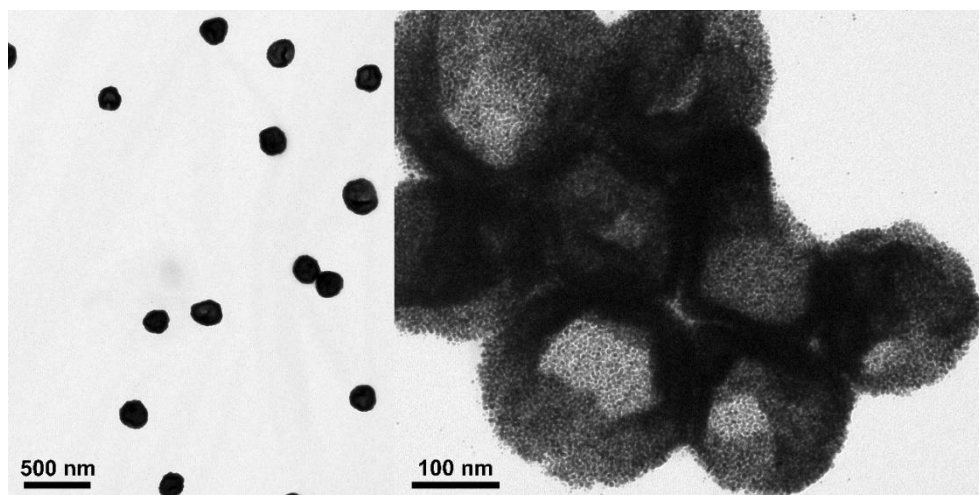
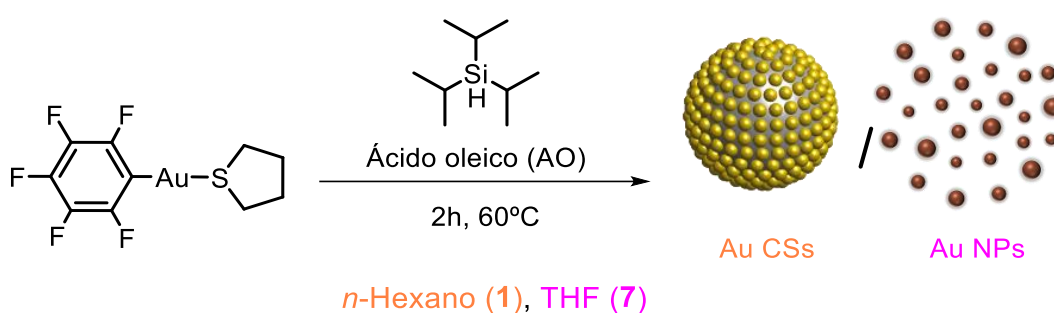


Figura 1.18. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (6).

1.2.4. Síntesis de nanopartículas de Au empleando THF como disolvente.

Por último, se evaluó la influencia que ejerce el disolvente en la formación de estas nanoestructuras ensambladas. Para ello se llevó a cabo la misma síntesis que en el caso de la muestra Au CSs (1), pero empleando THF (2.5 mL) como disolvente. En estas condiciones se obtuvo una disolución coloidal de color rubí que, aparentemente, no se corresponde con la formación de coloidosomas, sino que por su coloración concuerda con la presencia de nanopartículas esféricas de oro, Au NPs (7) (Ecuación 1.5).



Ecuación 1.5. Reacción de descomposición de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$ en presencia de diferentes disolventes.

Este hecho se confirma a través de sus imágenes de microscopía electrónica de transmisión (Figura 1.19), donde se registran nanopartículas esféricas de un diámetro de 2.8 ± 0.5 nm.

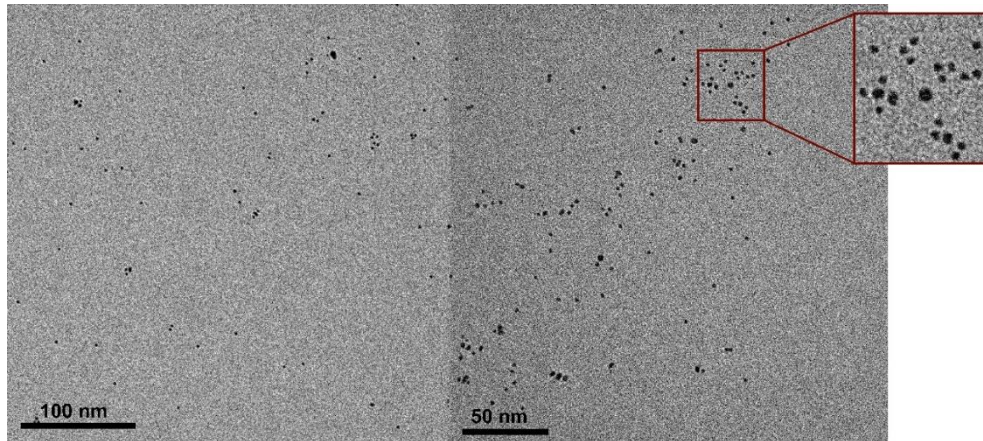


Figura 1.19. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs (7).

Como era de esperar, la absorción característica de estas nanopartículas difiere significativamente de las muestras de coloidosomas expuestas en este trabajo (Figura 1.20). Al no estar organizadas en estructuras más complejas y no estar en contacto permanente unas con otras, desaparece el acoplamiento plasmónico originado a partir de las interacciones entre los electrones libres de cada nanopartícula, lo que se traduce en un desplazamiento hacia mayores energías. Así, presentan una absorción en torno a 485 nm, menor que las encontradas normalmente en la bibliografía,^{35,36} posiblemente debido a unas dimensiones claramente reducidas de estas nanopartículas esféricas.

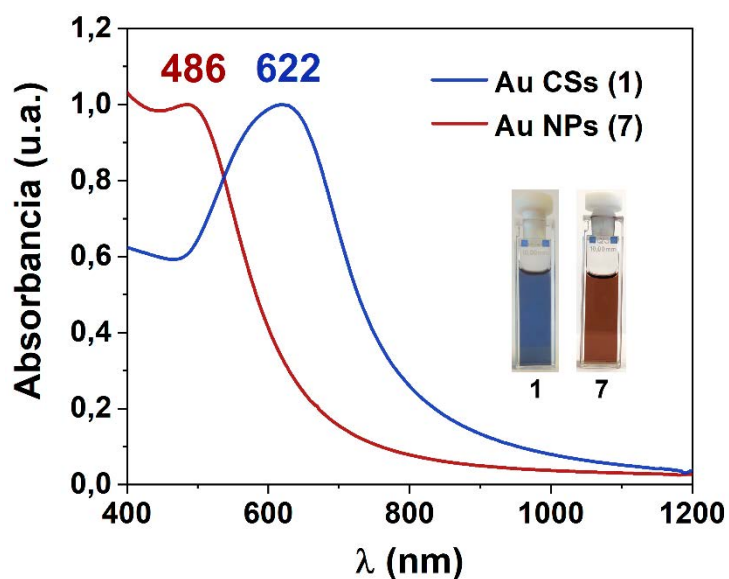


Figura 1.20. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de la muestra Au CSs (1) en *n*-hexano y de la muestra Au NPs (7) en THF.

A modo de resumen, en las siguientes tablas se recogen las condiciones empleadas en cada una de las síntesis descritas hasta ahora (Tabla 1.1) y los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR en disolución y TEM para las muestras Au CSs (1-6) y Au NPs (7) (Tabla 1.2).

Tabla 1.1. Condiciones empleadas en la síntesis de las muestras Au CSs (1-6) y Au NPs (7).

Muestra	[Au(C ₆ F ₅)(tbt)] (mM)	AO (M)	Ratio Au:AO	TIPS (M)	Disolvente
Au CSs 1	8.8	0.128	1:14.5	0.292	Hexano
Au CSs 2	4.4	0.128	1:29	0.292	Hexano
Au CSs 3	13.2	0.128	1:9.7	0.292	Hexano
Au CSs 4	8.8	0.064	1:7.3	0.292	Hexano
Au CSs 5	8.8	0.38	1:43.2	0.292	Hexano
Au CSs 6	8.8	0.128	1:14.5	0.876	Hexano
Au NPs 7	8.8	0.128	1:14.5	0.292	THF

Tabla 1.2. Resultados obtenidos para las muestras Au CSs (1-6) y Au NPs (7) mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR y TEM.

Muestra	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	NPs esféricas (nm)	Au CSs (nm)
Au CSs 1	622	4.0 ± 1.5	179 ± 29
Au CSs 2	592	3.1 ± 0.9	139 ± 23
Au CSs 3	650	4.2 ± 1.6	185 ± 23
Au CSs 4	595	3.3 ± 1.1	192 ± 32
Au CSs 5	657	2.9 ± 0.7	173 ± 27
Au CSs 6	625	4.2 ± 1.4	189 ± 31
Au NPs 7	486	2.8 ± 0.5	-

A la vista de estos resultados, las propiedades plasmónicas de los coloidosomas de oro son significativamente diferentes a las de nanopartículas esféricas empleadas como unidades de construcción, siendo determinante el disolvente empleado para la formación de las estructuras autoensambladas. Como se ha comentado, esta diferencia de propiedades se debe al acoplamiento plasmónico que sufren las partículas individuales cuando se encuentran a una distancia muy reducida. Además, se han publicado numerosos estudios sobre como la naturaleza hueca de estas nuevas especies será otro parámetro determinante en sus nuevas propiedades.³⁷⁻³⁹ Así, este efecto se traducirá en un ensanchamiento y desplazamiento hacia el rojo de su banda de absorción, que dependerá de su tamaño, forma, distancia entre partículas y su cavidad hueca.⁴⁰⁻⁴²

En este sentido encontramos como a través de la concentración de precursor organometálico, Au CSs (1-3), se pueden sintonizar sus propiedades colectivas, presentando un desplazamiento hacia el rojo cuando el tamaño aumenta. En cuanto a la cantidad de ácido oleico empleada, se han obtenido especies con diferentes formas, con un desplazamiento hacia el azul para los coloidosomas con estructura de erizo con nanobarras en su superficie, Au CSs (4) o hacia el rojo para los agregados más densos, Au CSs (5), con respecto a la muestra Au CSs (1). Por su parte la cantidad de reductor no es aparentemente determinante en sus propiedades, siempre que se encuentre en exceso.

Aunque la distancia entre nanopartículas no es fácil de medir, se ha observado como en los coloidosomas con formas más compactas y menores cavidades, lo cual debería conllevar un mayor contacto entre partículas, se produce un mayor desplazamiento hacia el rojo y un ensanchamiento de su absorción plasmónica. Así, para la muestra Au CSs (3), con capa más fina se produce un menor desplazamiento hacia el rojo (650 nm) que para la muestra Au CSs (5) (657 nm), que presenta una mayor densidad, aunque un menor tamaño.

Analizando el papel de la relación del precursor organometálico con el ácido oleico (Au:AO) en cuanto a la forma y tamaño de los coloidosomas obtenidos, observamos como cuando esta relación es mayor, Au CSs (1,3 y 4), se registran nanoestructuras similares con grandes cavidades huecas. En el caso de estas especies, un aumento de la relación Au:AO conlleva unas dimensiones mayores, 179 nm (1), 185 (3) y 192 nm (4). Esta tendencia estaría relacionada con la mayor interacción del ácido oleico con la superficie de los coloidosomas cuando se encuentra en menor proporción, impidiendo el crecimiento. Por otro lado, en los que menor relación presentan, Au CSs (2 y 5), parece que la mayor presencia de ácido oleico, en estos casos, afecta al crecimiento de las partículas individuales, de alrededor de 3 nm, en la interfase de las emulsiones, originando coloidosomas más densos con cavidades menores.

1.3. MECANISMO DE FORMACIÓN DE COLOIDOSOMAS DE ORO.

El mecanismo de formación de las nanoestructuras complejas presentadas en este trabajo no había sido descrito previamente. Por ello, nos propusimos estudiar este proceso con el fin de obtener información sobre el mismo y conocer los puntos clave a la hora de sintetizar este tipo de especies. Para ello se realizaron diferentes experimentos tales como: el análisis del seguimiento de nanopartículas (*Nanoparticle Tracking Analysis*, NTA), la resonancia magnética nuclear (RMN) o la microscopía de transmisión electrónica (TEM), aportando cada uno de ellos información específica para obtener una visión global de dicho proceso.

Como se había comentado, la función del ácido oleico es fundamental en la síntesis de coloidosomas en un único paso a través de la evolución de nanogotas y la formación de emulsiones de tipo *pickering*. Siguiendo las observaciones de Sciortino y colaboradores^{28,29} para las mezclas agua/THF, llevamos a cabo medidas NTA (Figura 1.21), que permitieron analizar simultáneamente múltiples parámetros de las suspensiones de coloidosomas, tales como el tamaño, la concentración y su evolución a tiempo real.

La técnica NTA consiste en un láser que ilumina la suspensión de Au CSs en un portamuestras, analizando el movimiento browniano, movimiento aleatorio originado por los choques con moléculas de fluido, de las partículas presentes a tiempo real con una cámara CCD (Dispositivo de carga acoplada). Esta realiza un seguimiento de los centros de dispersión de luz presentes en la muestra y así cada partícula se visualiza y rastrea simultáneamente de manera individual como se puede observar en las imágenes de microscopía óptica (Figura 1.21A y B). Con estos resultados se puede estimar el diámetro hidrodinámico de cada especie presente a través de la ecuación de Stokes-Einstein. A diferencia de las metodologías convencionales para la determinación del tamaño de partículas, los experimentos NTA no ponderan la intensidad debido a que los centros de dispersión se analizan por separado. Los resultados se presentan como una distribución de tamaños y de concentración de partículas junto con las respectivas imágenes de microscopía óptica con diversos focos de dispersión. Así,

una vez conocido su funcionamiento, en primer lugar, se estudió el comportamiento del ácido oleico en condiciones similares a las empleadas en la síntesis de Au CSs (1) pero en ausencia del precursor organometálico y a temperatura ambiente, pudiendo confirmar la presencia de gotas con un diámetro hidrodinámico (D_h) entre 49 y 100 nm (media: 90 nm, desviación estándar: 50 nm) (Figura 1.21A y C (negro)).

Por otro lado, el análisis de mezclas de reacción, formadas por el precursor de Au(I) (8.8 mM) y ácido oleico (0.128 M) en *n*-hexano como disolvente y a temperatura ambiente, muestran nanogotas ligeramente mayores, cuyo diámetro hidrodinámico se sitúa entre 85-122 nm (media: 116 nm, desviación estándar: 37 nm), debido a un posible efecto de interacción del complejo organometálico en la interfase de las nanogotas que actuarán como plantillas (Figura 1.21B y C (rojo)), probablemente mediante interacciones débiles.

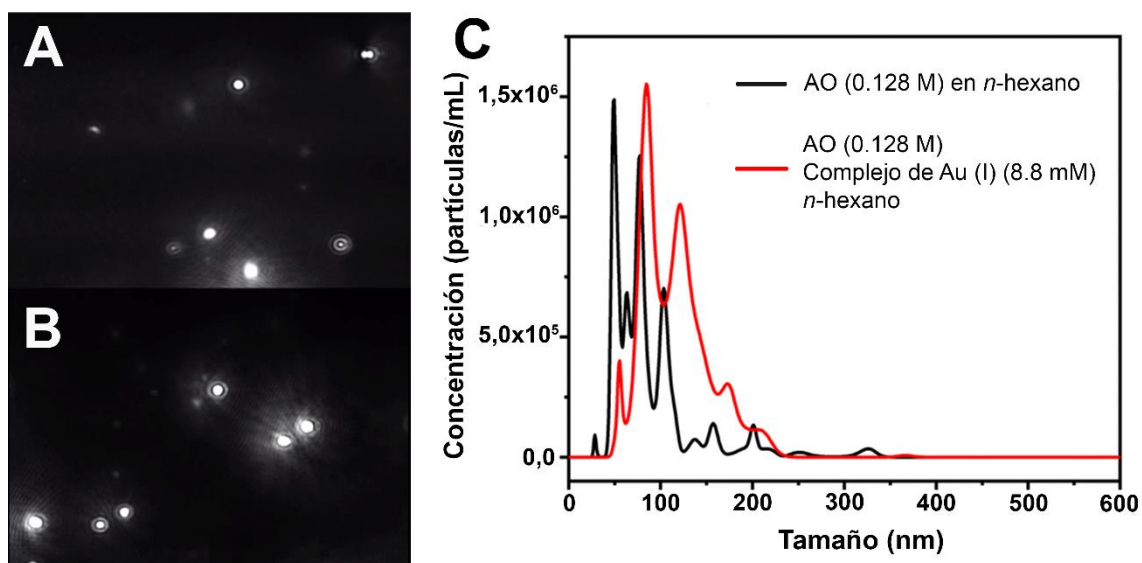


Figura 1.21. Imagen de microscopía óptica de los focos de dispersión de una mezcla de AO/*n*-hexano (A) y una mezcla complejo Au(I)/AO/*n*-hexano (B). Análisis NTA de las mezclas AO/*n*-hexano (negro) y complejo Au(I)/AO/*n*-hexano (rojo) (C).

La presencia de estas nanogotas ha sido confirmada, a su vez, a través del análisis de las imágenes de TEM de la correspondiente mezcla (complejo Au(I)/AO/ *n*-hexano) (Figura 1.22). En ellas se pueden observar partículas esféricas de bajo contraste de entre 95-120 nm, que podrían estar relacionadas con estos intermedios moleculares (Figura 1.22A). Además, realizando una

ampliación de estas imágenes se pueden distinguir la formación espontánea e incipiente de pequeñas nanopartículas de oro en la superficie de estas especies de bajo contraste, que corresponderán a la interfase líquido-líquido en disolución (Figura 1.22B).

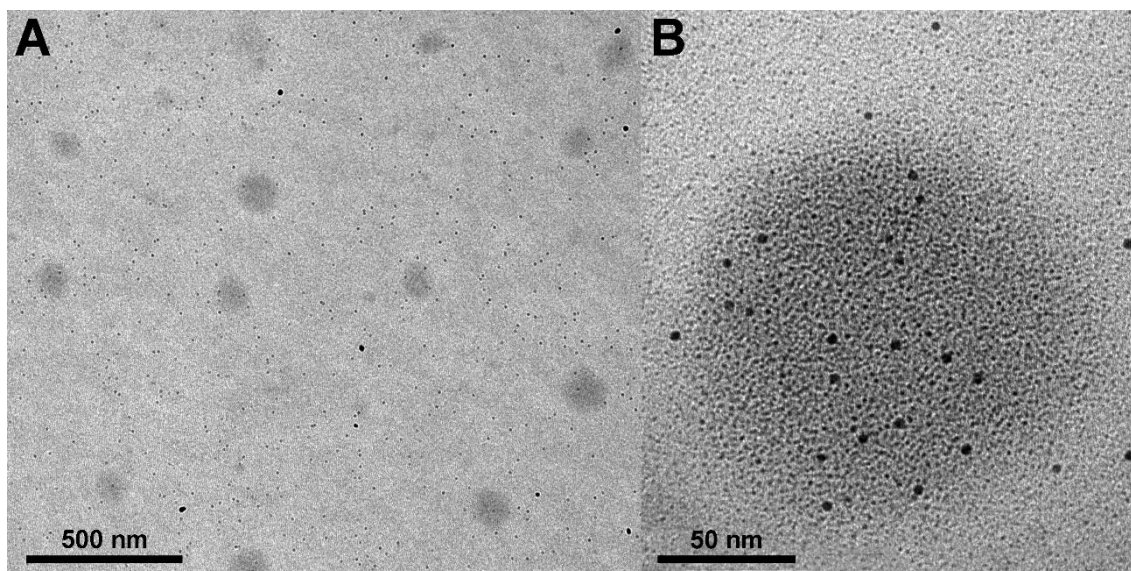


Figura 1.22. Imágenes de TEM de la combinación de precursor de Au(I) y ácido oleico en *n*-hexano.

Finalmente, el análisis NTA de la muestra Au CSs (1), muestra la presencia de estructuras con un D_h entre 214 y 600 nm (media: 465 nm, desviación estándar: 114 nm) (Figura 1.23). Estos resultados están de acuerdo con la aglomeración de coloidosomas que se puede observar en las imágenes de TEM en la Figura 1.8. Sin embargo, cuando se analiza la misma muestra diluida, el D_h registrado se encuentra entre 67 y 123 nm (media: 102 nm, desviación estándar: 32 nm), valores más cercanos a los obtenidos anteriormente en las correspondientes imágenes de TEM (179 ± 29 nm). La diferencia entre ambos diámetros se atribuye al proceso de secado que sufren los coloidosomas en los portamuestras de TEM y/o a la naturaleza dinámica de los Au CSs cuando se encuentran en muestras diluidas.

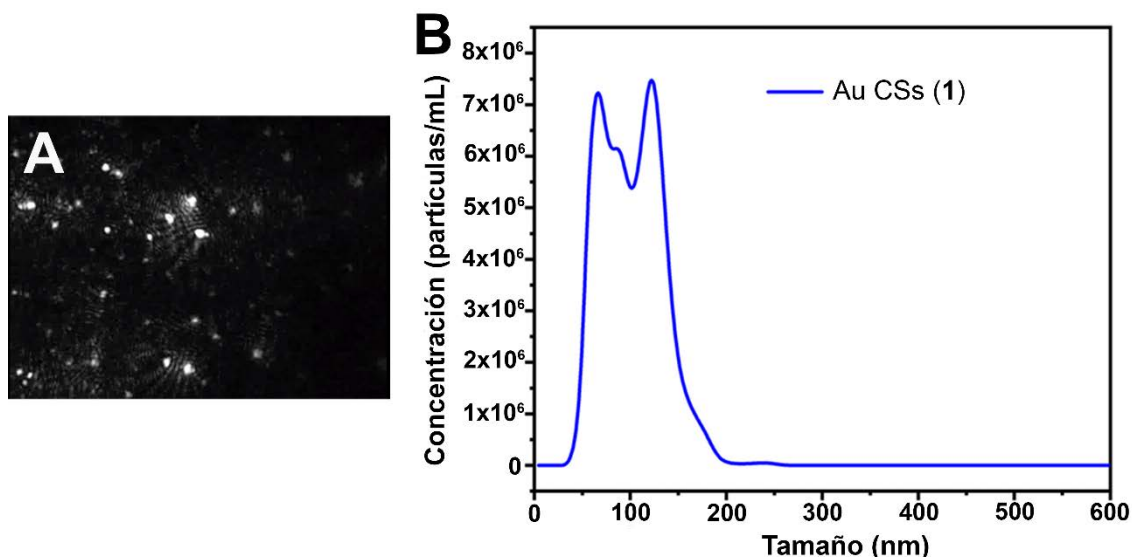


Figura 1.23. Imagen de microscopía óptica de los focos de dispersión (A) y análisis NTA de la muestra Au CSs (1) (B).

Desde el punto de vista espectroscópico, se han realizado experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F de mezclas $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]:\text{AO}$ en proporción 1:1, tanto en d^8 -THF como d^8 -tolueno, siendo este último empleado como disolvente poco polar sustituto de n -hexano, en el que se ha podido confirmar la formación de coloidosomas similares. Además, se realizaron los espectros de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de ácido oleico en los mismos disolventes para evaluar el desplazamiento de las señales correspondientes. Así, en los espectros ^1H en d^8 -tolueno (AO (Figura 1.24 rojo) y Au(I):AO (Figura 1.24 azul)) podemos observar como la señal del protón ácido del AO aparece desplazada hacia mayores campos, desde 12.4 ppm a 11.8 ppm, con un claro ensanchamiento cuando se encuentra presente el complejo de oro(I). De la misma forma, la señal correspondiente al carbono carboxílico, en el espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.25), presenta el mismo tipo de desplazamiento, únicamente si se encuentran presentes ambos reactivos. Esto se podría explicar como una interacción entre el grupo carboxílico, $-\text{COOH}$, del ácido oleico y el complejo organometálico, de carácter dinámico debido a los ensanchamientos registrados. Este hecho se vería favorecido por la labilidad del grupo tetrahidrotiofeno (tht) unido al centro de oro(I), el cual se podría ver desplazado por la interacción entre el metal y el grupo $\text{C}=\text{O}$. Aunque este tipo de interacción no es muy común, ha sido publicada para algunos complejos NHC-Au-Amida.⁴³ Cuando se emplea d^8 -THF como disolvente, en los espectros de ^1H del ácido oleico

y de la mezcla con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (Figura 1.24 morado y verde) no se obtienen los mismos resultados. Ahora el protón ácido presenta un claro ensanchamiento de su señal manteniendo la misma posición (alrededor de 10.3 ppm), tanto en presencia como en ausencia del complejo de oro, sugiriendo que las interacciones entre el ácido oleico y este compuesto no se producen en disolventes polares.

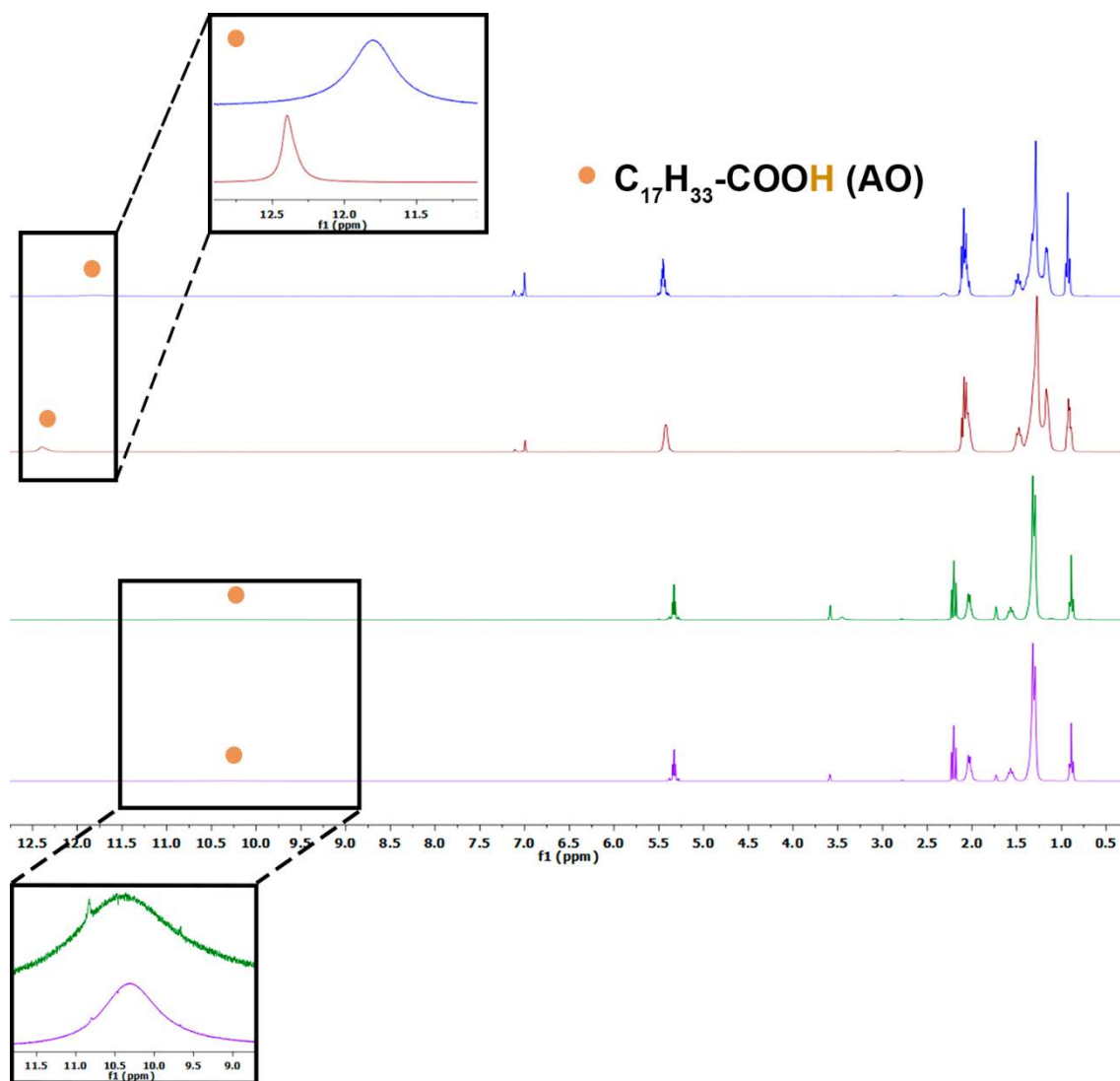


Figura 1.24. Espectro de ^1H RMN de AO en d^8 -tolueno (rojo) o en d^8 -THF (morado) y de la mezcla 1:1 de AO y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en d^8 -tolueno (azul) o en d^8 -THF (verde).

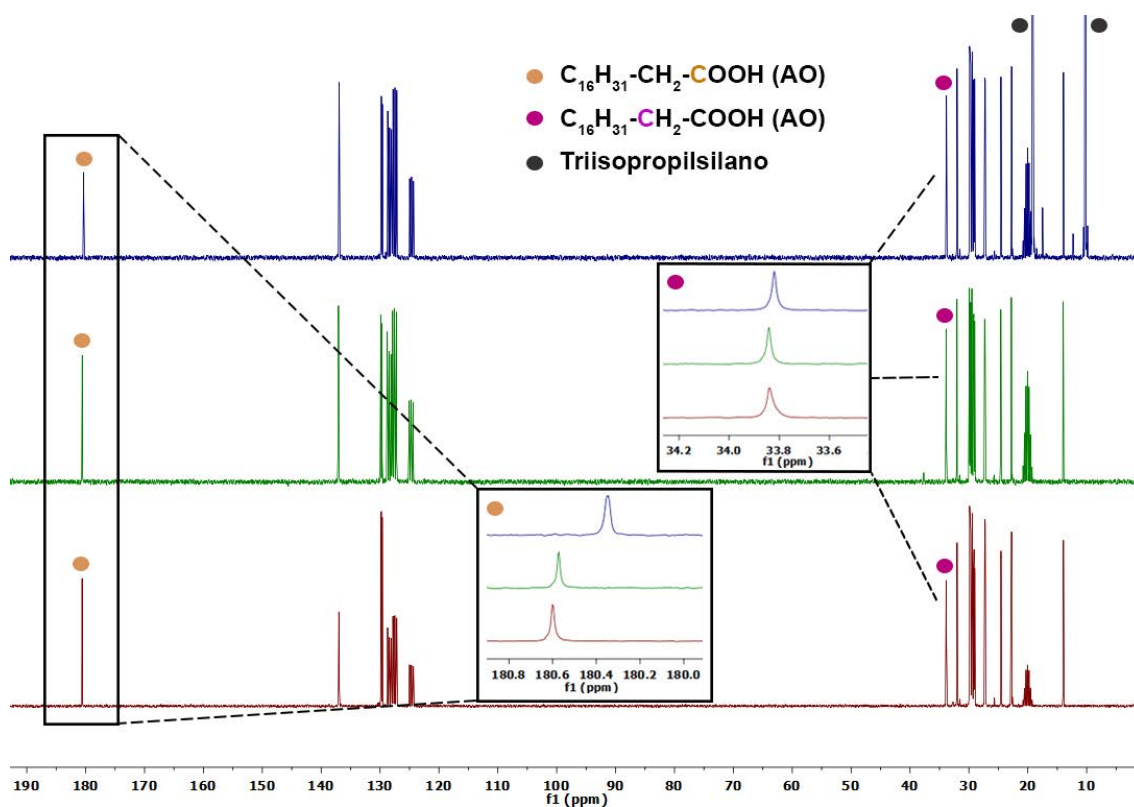


Figura 1.25. Espectro de ^{13}C $\{^1H\}$ RMN de AO (rojo); AO + TIPS (verde) y AO + TIPS + $[Au(C_6F_5)(tbt)]$ (azul) en d^8 -tolueno.

Además de estas modificaciones detectadas para el protón ácido, mediante espectroscopía de masas con ionización por electrospray (MS-ESI) en modo negativo (Figura 1.26) se ha detectado la desprotonación del ácido oleico y la presencia del fragmento $[Au(C_6F_5)(oleato)]^-$, lo cual estaría de acuerdo con los intermedios propuestos anteriormente basados en interacciones entre el oro y el grupo C=O.

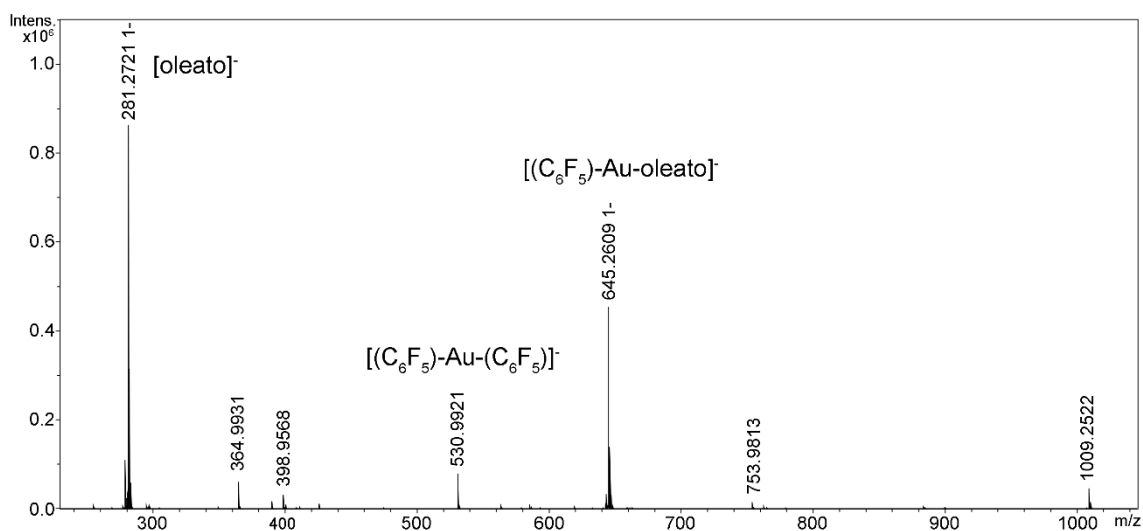


Figura 1.26. Espectro MS-ESI(-) de la mezcla $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]:\text{AO}$ en proporción 1:1.

Por otra parte, nos propusimos conocer las posibles modificaciones a nivel molecular que se producen en la formación de los correspondientes coloidosomas de oro. En estudios anteriores realizados en nuestro grupo de investigación para la descomposición del complejo bimetálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$, se confirmó la desprotonación espontánea del ácido oleico en presencia de los grupos C_6F_5^- , que actuaban como base, a través de la formación del subproducto $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.³³ En contra, en el caso de la formación de CSs, esta reacción no tiene lugar o es muy lenta, probablemente debido a la mayor fortaleza del enlace entre el ligando perhalofenilo y el centro de oro(I) en el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$. Sin embargo, la adición de un reductor como el triisopropilsilano desencadena la reducción del metal, dando lugar a coloidosomas de oro, facilitando la formación de las especies $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ como puede detectarse en el espectro de ^{19}F RMN tras 1 hora de reacción (Figura 1.27).

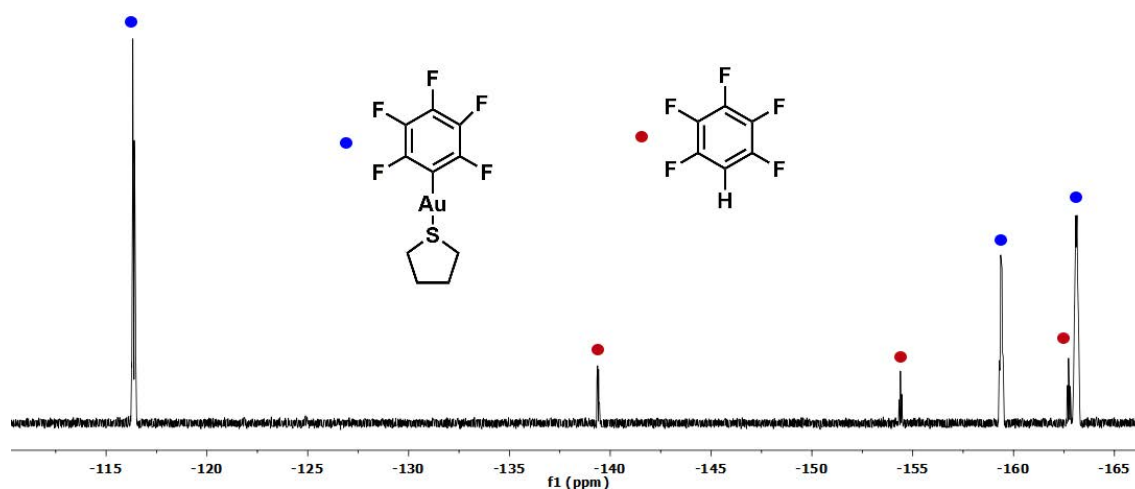


Figura 1.27. Espectro de ^{19}F RMN de la muestra Au CSs (**1**) tras 1h de reacción en d^8 -tolueno.

Finalmente, se registraron los correspondientes espectros de RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en d^8 -tolueno y de IR en estado sólido para la muestra Au CSs (**1**) lavada, en la que se eliminaron por centrifugación el disolvente inicial junto con el exceso de reactivos. Inicialmente, en el espectro IR (Figura 1.28), realizado sobre pastillas de KBr, se observaron las absorciones características de ácido oleico, lo que indica que son estas moléculas las que estabilizan la superficie de los coloidosomas una vez formados y no las moléculas de oleato, que se eliminaron a través de los lavados. En el caso de los espectros de RMN (Figura 1.29 Figura 1.30), los resultados muestran un desplazamiento significativo hacia campos mayores, sin ensanchamiento, de la señal correspondiente al carbono carboxílico (de 180.6 a 179.0 ppm) y de la señal del C_α (de 33.8 a 33.6 ppm) adyacente al grupo COOH . Este desplazamiento podría ser originado por la proximidad a las nanopartículas metálicas que estabilizan que, además, a través de estas interacciones, provocarían la desaparición de la señal del protón ácido (12.2 ppm) tal y como se observa en el espectro de ^1H para dicha muestra.

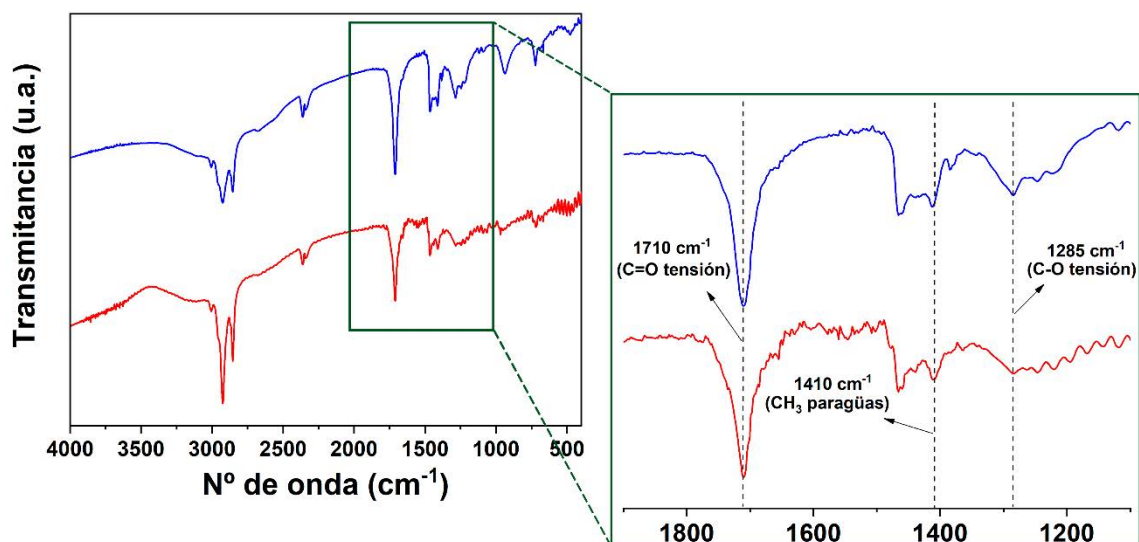


Figura 1.28. Espectro IR de AO (azul) y de la muestra Au CSs (1) lavado (rojo) en pastillas de KBr. Detalle región 1800-1200 cm^{-1} .

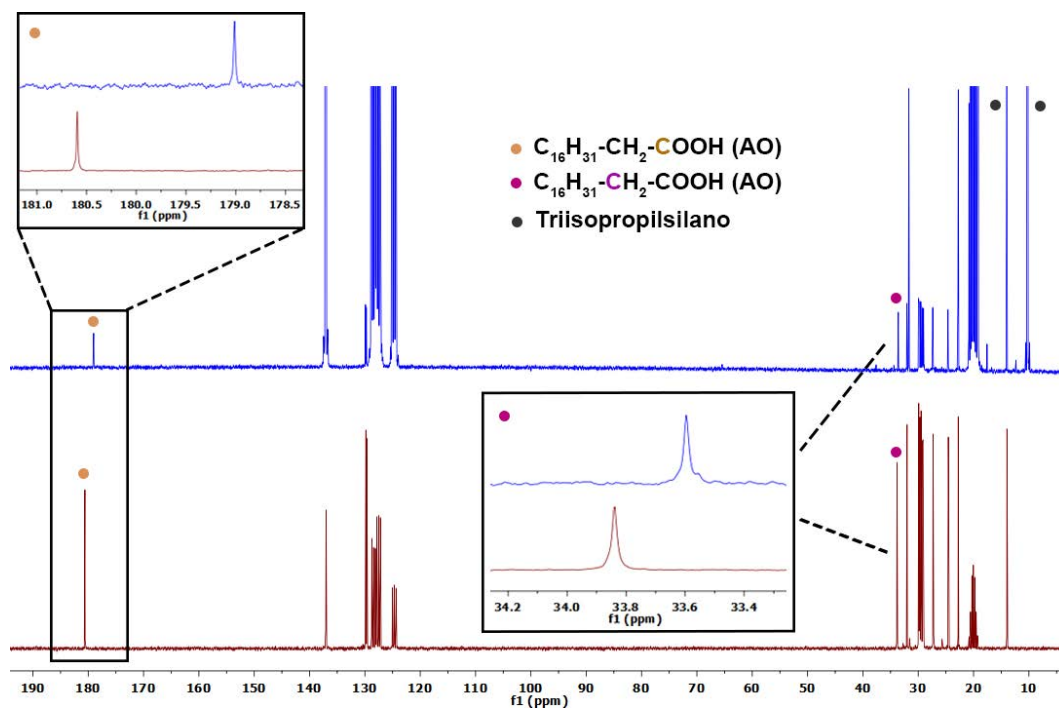


Figura 1.29. Espectro de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ RMN de AO (rojo) y de la muestra Au CSs (1) lavado, ambos en d^8 -tolueno.

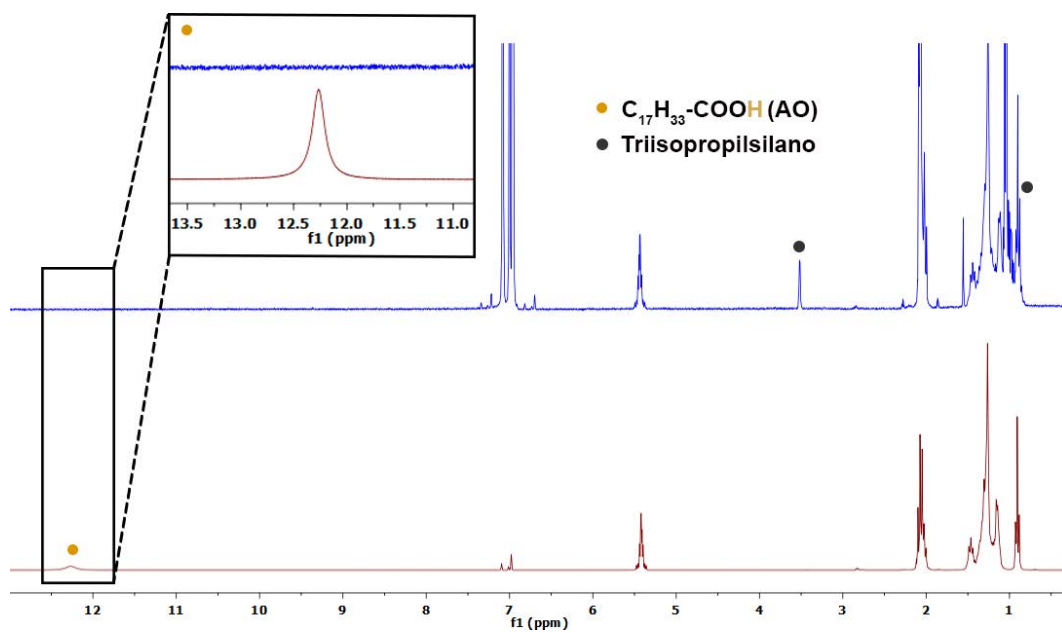


Figura 1.30. Espectro de ^1H RMN de AO (rojo) y de la muestra Au CSs (1) lavado (azul), ambos en d^8 -tolueno.

1.4. PROPIEDADES FOTOTÉRMICAS DE COLOIDOSOMAS DE ORO.

1.4.1. Calentamiento fototérmico inducido por luz blanca.

Las curiosas propiedades plasmónicas de estos coloidosomas de oro surgen del acoplamiento plasmónico de las nanopartículas esféricas individuales que lo forman y que producen una absorción en torno a los 600 nm. Este fenómeno unido al creciente interés de las nanopartículas metálicas, en especial las constituidas por oro, en aplicaciones basadas en la conversión de luz en energía o biomédicas,⁴⁴⁻⁴⁸ nos llevó a pensar que estas especies eran candidatas adecuadas en diferentes aplicaciones de estos ámbitos, sobre todo las relacionadas con el calentamiento fototérmico. Como se comentó en la introducción, este efecto es originado por la disipación de energía debido a la resonancia de los electrones de conducción, generando gran cantidad de calor, aumentando la temperatura. Este efecto está relacionado con la capacidad de absorber radiación por parte de las nanopartículas, por lo tanto, lo estará, a su vez, con su forma, tamaño y composición.¹⁷ Por ello, nos propusimos estudiar este efecto fototérmico en la muestra Au CSs (1), cuya absorción se sitúa en 622 nm, exponiendo a la muestra a luz blanca.

El empleo de este tipo de radiación ha sido menos estudiada en medicina comparada con la situada en el rango del infrarrojo cercano (NIR) debido a que en esta última región se sitúan las distintas ventanas biológicas, cuyas radiaciones proporcionan una mayor transparencia hacia la materia biológica.^{49,50} Para poder emplear luz de la región visible se requiere de absorbentes ópticos de banda ancha capaces de captar luz en toda la región visible,⁵¹ lo que hace que los coloidosomas sean perfectos para estas aplicaciones, ya que muestran absorción en la mayor parte de esta región. Las fuentes LED de luz blanca presentan un máximo a 450 nm con un hombro ancho entre 470-700 nm (Figura 1.31), lo que solapa con el espectro de absorción de los Au CSs sintetizados en este estudio, por lo que se esperaría una fuerte absorción y dispersión de luz por parte de los coloidosomas de oro.

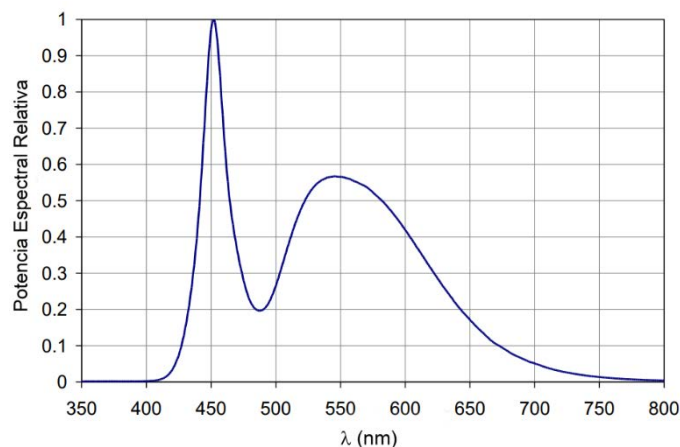


Figura 1.31. Distribución típica de la potencia espectral relativa de un LED de luz blanca. Imagen obtenida de la base de datos de LED Engin, proveedor de la fuente de radiación.

Así, para evaluar dicho efecto se preparó una dispersión de la muestra Au CSs (1) a una concentración de 8.9 mM empleando etanol como disolvente. Esta se expuso a una fuente LED de luz blanca, con una potencia por unidad de superficie aproximada de 200 mW/cm², inferior a las ofrecidas por fuentes láseres, con valores en torno a 1000-5000 mW/cm², mientras se mide la temperatura a lo largo del tiempo.

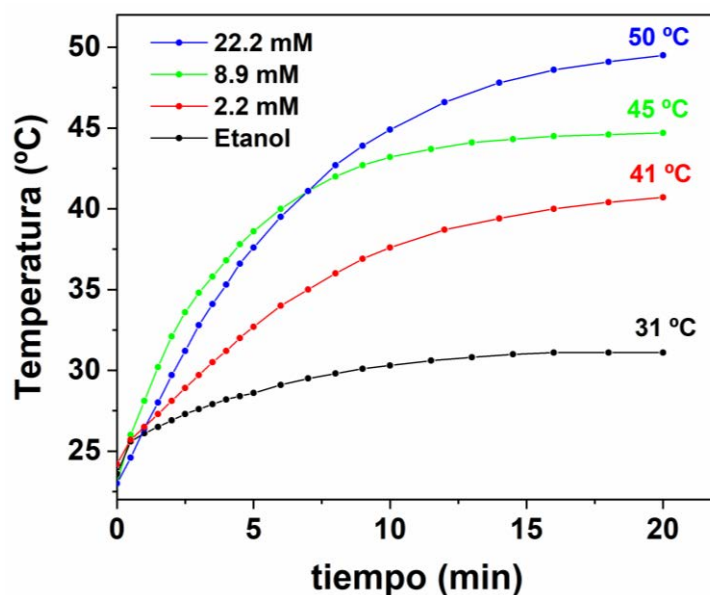


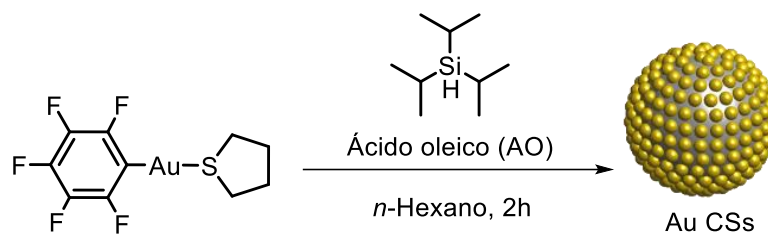
Figura 1.32. Incremento de temperatura de la muestra Au CSs (1) en disolución de etanol a diferentes concentraciones, 2.2 mM (rojo), 8.9 mM (verde) 22.2 mM (azul), irradiando con una fuente LED de luz blanca. Incremento de temperatura del disolvente (negro) en las mismas condiciones

En la Figura 1.32 se observa como la temperatura de la dispersión aumenta desde los 22°C hasta los 45°C (Figura 1.32 verde), mientras que el disolvente libre únicamente alcanza los 31°C (Figura 1.32 negro). A partir de estos resultados tan prometedores, nos propusimos evaluar el efecto de la concentración en esta propiedad. Así, se pudo observar como a una menor concentración, 2.2 mM, el calentamiento fototérmico alcanzaba los 41°C (Figura 1.32 rojo), mientras que, a mayores concentraciones, 22.2 mM, este aumentaba hasta los 50°C (Figura 1.32 azul). Cabe mencionar que se probaron mayores concentraciones de las mostradas. Sin embargo, no se alcanzaban mayores temperaturas que las obtenidas para la muestra a 22.2 mM. A la vista de estos resultados, queda patente la estrecha relación entre el calentamiento y la concentración de coloidosomas en rangos de concentraciones entre de 0-20 mM aproximadamente. Por todo ello, los Au CSs muestran un interesante potencial para el diseño de dispositivos de calentamiento fototérmico.

1.4.2. Síntesis de coloidosomas asistida por plasmón.

Con el fin de aprovechar el calentamiento fototérmico inducido por luz blanca, nos propusimos llevar a cabo la síntesis de coloidosomas de oro asistida por plasmón.⁵² Esta ruta se basa en la irradiación de la mezcla de reacción inicial con diferentes fuentes de radiación, en nuestro caso dispositivos de 4 LEDs, con el fin de excitar el plasmón de las nanopartículas que se vayan formando y poder sustituir el calentamiento térmico por el plasmónico.

Para ello se llevó a cabo la síntesis de coloidosomas en las mismas condiciones que para la muestra Au CSs (1) ($[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$: 8.9 mM, ácido oleico: 0.128 M, triisopropilsilano: 0.292 M, *n*-hexano: 2.5 mL) en tres experimentos diferentes: bajo irradiación LED blanca (Au CSs (8)), bajo irradiación LED verde monocromática de 532 nm (Au CSs (9)) y en condiciones de oscuridad (Au CSs (10)) (Ecuación 1.6). Tras 2 horas de reacción se obtuvieron disoluciones coloidales de color morado para la primera y de color granate para el caso de luz verde y ausencia de irradiación.



LED blanca (8), LED verde (9), oscuridad (10)

Ecuación 1.6. Reacción de descomposición de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tth})]$ bajo irradiación de diferentes fuentes LED y bajo oscuridad.

Durante todo el transcurso de la reacción se llevó a cabo el control de la temperatura de las diferentes síntesis asistidas por plasmón. Cuando la fuente de irradiación empleada es blanca, la temperatura va aumentando progresivamente durante los 30 primeros minutos hasta alcanzar los 38°C , manteniéndose durante las 2 horas de reacción. Si la fuente empleada es luz verde monocromática, la temperatura alcanzada durante los 30 minutos iniciales es de 31°C , permaneciendo estable el resto de tiempo. Por último, en condiciones de oscuridad la temperatura permaneció constante alrededor de los 26°C (Figura 1.33).

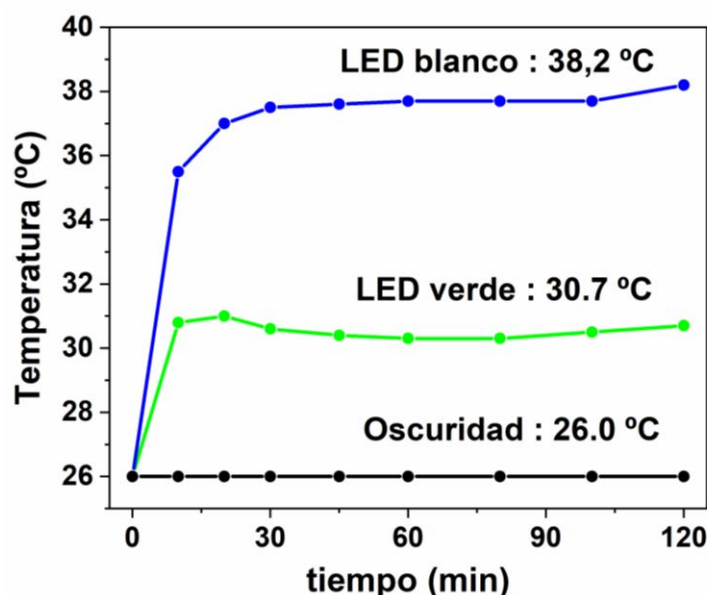


Figura 1.33. Incremento de temperatura de la mezcla de reacción durante la síntesis asistida por plasmón bajo luz blanca (azul), luz verde (verde) y ausencia de luz (negro).

Los espectros UV-Vis-NIR de las correspondientes disoluciones coloidales (Figura 1.34) muestran absorciones más energéticas que las correspondientes obtenidas a 60 °C (Au CSs 1-6) y, además, parecen estar ligadas a las temperaturas alcanzadas durante el tiempo de reacción. Así, el máximo se sitúa a mayores longitudes de onda cuando la radiación empleada es blanca (568 nm, temperatura: 38.2 °C) disminuyendo cuando la luz es verde (530 nm, temperatura: 30.7 °C) o en condiciones de oscuridad (506 nm, temperatura: 26.0 °C). Para esta última, apenas se distingue una banda característica de coloidosomas de oro, sino que se acerca más a la absorción típica de nanopartículas esféricas, lo cual podría indicar la presencia mayoritaria de este tipo de especies, aunque por la anchura de la misma no puede descartarse la presencia de agrupaciones de tamaño reducido.

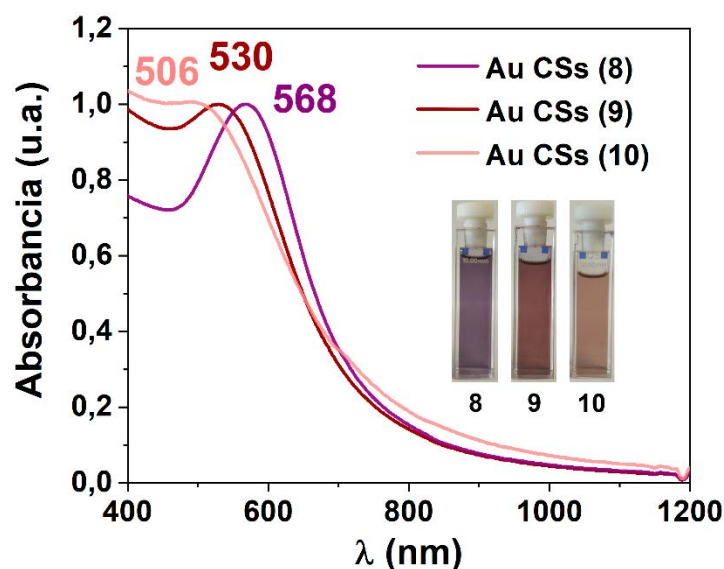


Figura 1.34. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras Au CSs (8-10) en disolución de *n*-hexano.

Las imágenes de TEM de estos materiales (Figura 1.35) muestran la presencia de coloidosomas de oro en todas ellas, con la diferencia de que presentan unas dimensiones reducidas y aparentemente una mayor densidad, sin cavidad central, con respecto a la síntesis de referencia (Au CSs (1)). Además, se ha podido observar cómo cuanto mayor es el desplazamiento de su máximo de absorción hacia el rojo, mayor es el tamaño de las especies autoensambladas. Para la síntesis bajo luz blanca, Au CSs (8), cuya absorción es la menos

energética, se obtuvieron estructuras de 124 ± 21 nm (esféricas de 4.7 ± 1.1 nm), seguido por la de luz verde, Au CSs (9), de 111 ± 20 nm (esféricas de 4.3 ± 1.2 nm) y, por último, los correspondiente a la ausencia de radiación, Au CSs (10), con estructuras de 101 ± 24 nm (esféricas de 3.8 ± 1.0 nm). Cabe mencionar la presencia tanto de nanopartículas esféricas aisladas como de pequeños coloidosomas en la muestra Au CSs (10), lo que está de acuerdo con la banda ancha de absorción que presenta en el visible.

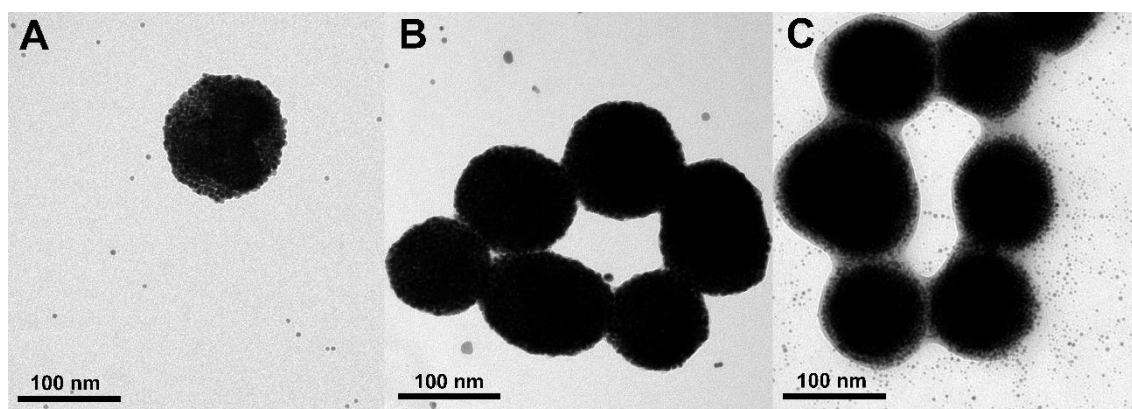
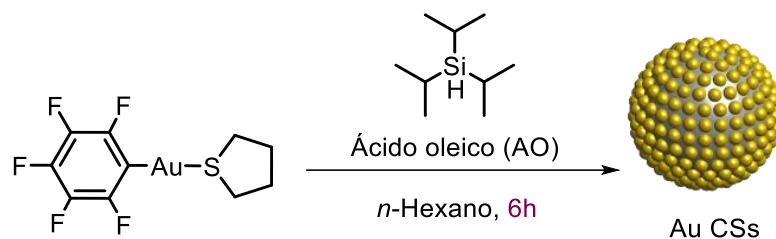


Figura 1.35. Imágenes de TEM de las muestras Au CSs (8) (A), Au CSs (9) (B) y Au CSs (10) (C).

La síntesis de estas especies se realiza a una temperatura mucho menor en comparación con las que se emplea un calentamiento térmico externo. Por ello nos planteamos repetir estas reacciones con un mayor tiempo de irradiación, 6 horas, para compensar la menor temperatura de reacción y, además, poder estudiar la influencia del tiempo en la obtención de coloidosomas de oro (Ecuación 1.7). En todos los casos, una vez alcanzado el máximo de temperatura, esta se mantuvo constante durante el resto del tiempo, situándose entre 38 y 40 °C para la luz blanca (Au CSs (11)), en torno a 31 °C para la luz verde (Au CSs (12)) y en 26 °C en condiciones de oscuridad (Au CSs (13)). Así, se obtuvieron disoluciones coloidales de color azul cuando una fuente LED es empleada y de color morado en su ausencia.



LED blanca (11), LED verde (12), oscuridad (13)

Ecuación 1.7. Reacción de descomposición de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$ bajo irradiación de diferentes fuentes LED y bajo oscuridad con tiempos de reacción de 6 horas.

Los espectros de absorción en disolución (Figura 1.36) y las imágenes de microscopía transmisión electrónica (Figura 1.37), muestran como emplear luz blanca permite obtener coloidosomas, Au CSs (11), similares en forma, tamaño (167 ± 22 nm; esféricas de 6.7 ± 2.3 nm) y absorción plasmónica (626 nm) a la muestra Au CSs (1), sintetizados bajo condiciones térmicas. El uso de luz verde favorece la formación de coloidosomas, Au CSs (12), con absorciones plasmónicas desplazadas al azul (604 nm) y menores dimensiones (147 ± 47 nm; esféricas de 5.7 ± 1.8 nm), además de parecer aglomerados mezclados con nanopartículas esféricas de oro. Por último, en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente, se obtienen aglomerados de nanopartículas con formas esféricas, Au CSs (13), de tamaño reducido (118.0 ± 38 nm; esféricas de 5.3 ± 1.4 nm) y una absorción plasmónica aún más desplazada hacia menores longitudes de onda (575 nm).

Además, a la vista de estos resultados, se ha podido comprobar como a mayores tiempos de reacción, se obtienen coloidosomas de mayores dimensiones, sin embargo, también se ha registrado una mayor dispersión de las estructuras y un mayor tamaño de las nanopartículas esféricas que los constituyen.

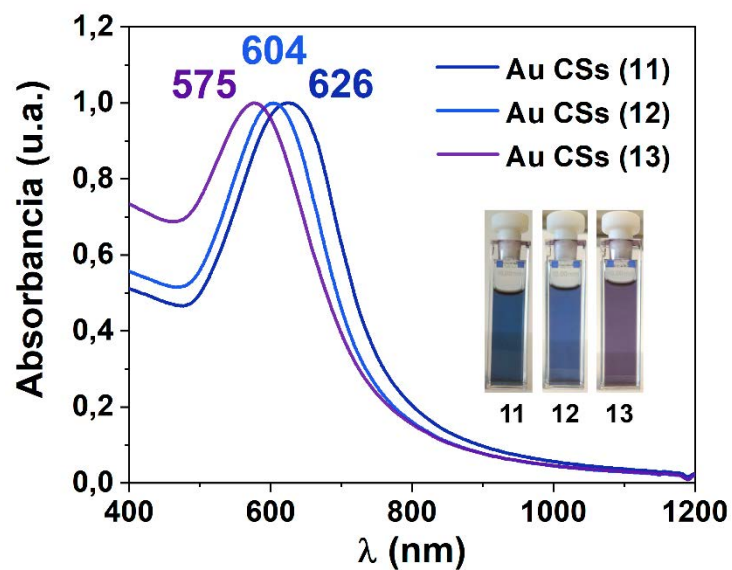


Figura 1.36. Espectros normalizados de UV-Vis-NIR de las muestras Au CSs (11-13) en disolución de *n*-hexano.

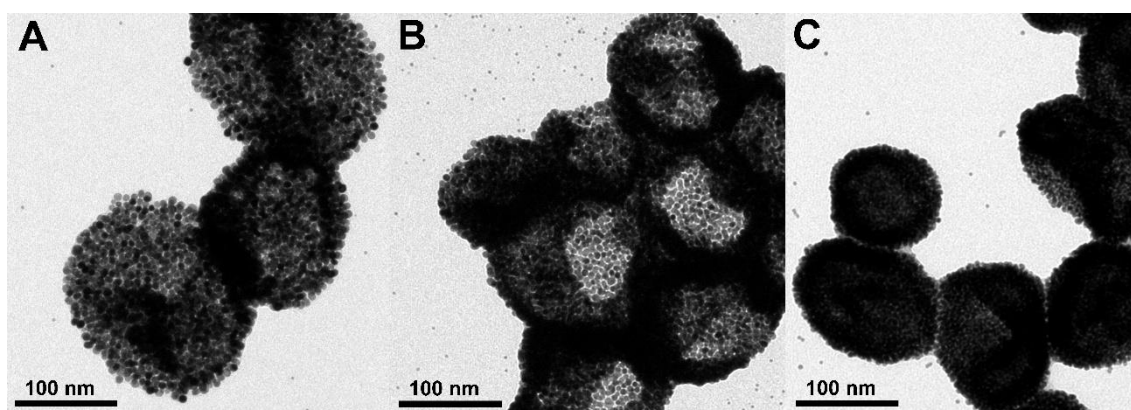


Figura 1.37. Imágenes de TEM de las muestras Au CSs (11) (A), Au CSs (12) (B) y Au CSs (13) (C).

Por todo ello, podemos concluir que el calentamiento fototérmico inducido por luz blanca o, en menor medida luz verde monocromática, hace que estas especies sean potencialmente útiles para el diseño de materiales de absorción óptica de banda ancha a altas concentraciones.^{37,53}

1.5. PROPIEDADES DE RESPUESTA A ESTÍMULOS DE COLOIDOSOMAS DE ORO.

Con el fin de demostrar la capacidad que poseen los coloidosomas de oro para modificar sus propiedades plasmónicas, nos planteamos probar su naturaleza dinámica en diferentes experimentos de desensamblaje/reensamblaje provocados por diferentes estímulos.

1.5.1. Procesos de desensamblaje/reensamblaje a través de la modificación del disolvente.

En primera instancia, al conocer que en disolventes polares como el THF la formación de coloidosomas de oro no es favorable, sino que únicamente se obtuvieron nanopartículas esféricas individuales, quisimos conocer como la modificación del disolvente puede provocar procesos de desensamblaje/reensamblaje.

Así, cuando se evapora el disolvente de reacción, *n*-hexano, y se añade etanol o THF, manteniendo ácido oleico y triisopropilsilano en el medio, se obtiene una disolución de color rojizo, cuyo máximo de absorción se sitúa en 475 nm, correspondiente a la ruptura de las estructuras de coloidosomas en nanopartículas esféricas separadas de unos 3 nm de diámetro. Tras la evaporación del nuevo disolvente, THF o EtOH, y la posterior adición de *n*-hexano se recupera el color azulado correspondiente a unos nuevos agregados con formas esféricas, de unos 160 nm de diámetro, que presentan una amplia absorción plasmónica en torno a 645 nm (Figura 1.38). Estas especies se forman a partir de un nuevo proceso de agregación, guiado por la formación de nanogotas de AO a los que se van uniendo las nanopartículas esféricas individuales. Este proceso de reensamblaje conduce a formas esféricas con un nuevo acoplamiento plasmónico característico, que se traduce en un ensanchamiento y desplazamiento hacia el rojo con respecto a los obtenidos para la muestra Au CSs (1), mostrando una cola en la región NIR.

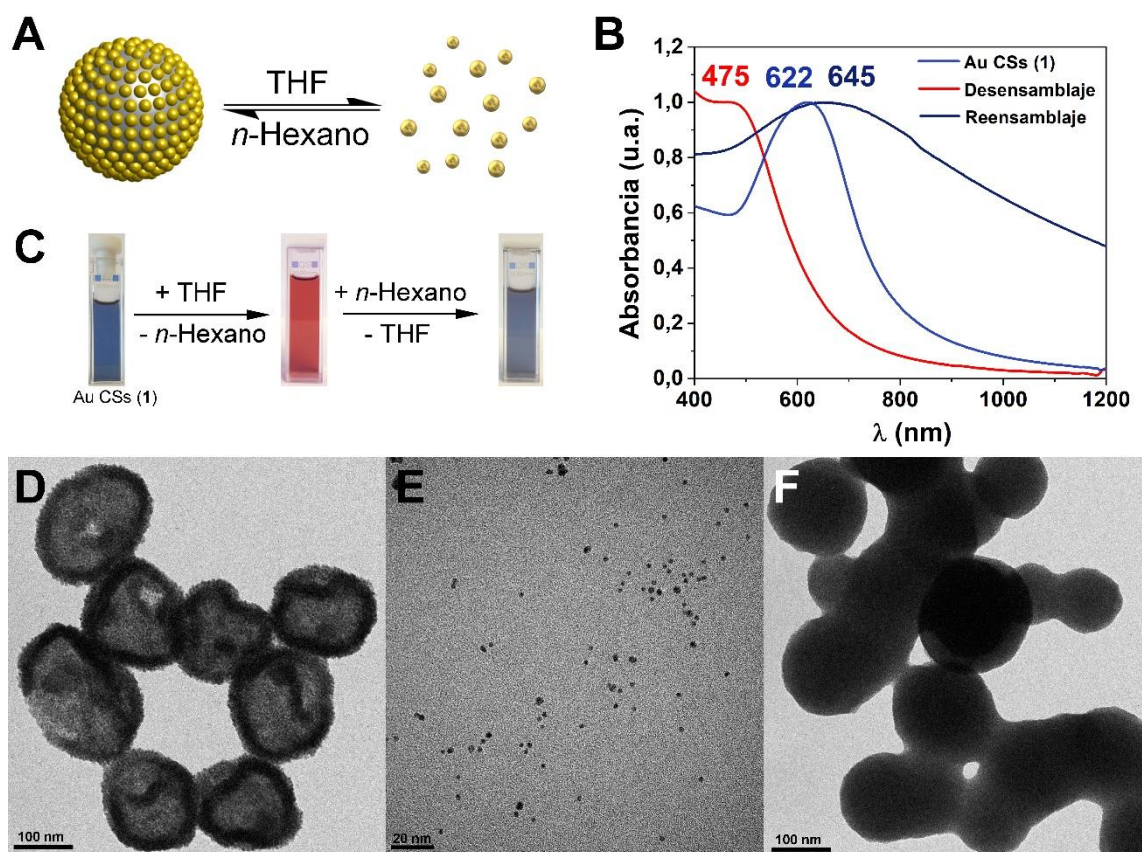


Figura 1.38. Esquema del proceso desensamblaje/reensamblaje (A) junto con los espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de cada paso del proceso (B) y las disoluciones correspondientes a cada espectro (C). Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (1) (D), de nanopartículas esféricas tras el desensamblaje (E) y de nuevos agregados tras el proceso de reensamblaje (F).

Además, estas nuevas especies reensambladas se estudiaron a través de HAADF-STEM (Figura 1.39) con el fin de conocer su naturaleza. En el espectro EDX (Figura 1.39C) se confirma la composición mayoritaria de oro y en las líneas de intensidad, tanto general (Figura 1.39B) como las centradas en los átomos metálicos (Figura 1.39D), se pueden observar agregados compactos en lugar de coloidosomas huecos como los presentes en la muestra de partida Au CSs (1), que ya se habían estudiado con anterioridad (Figura 1.11).

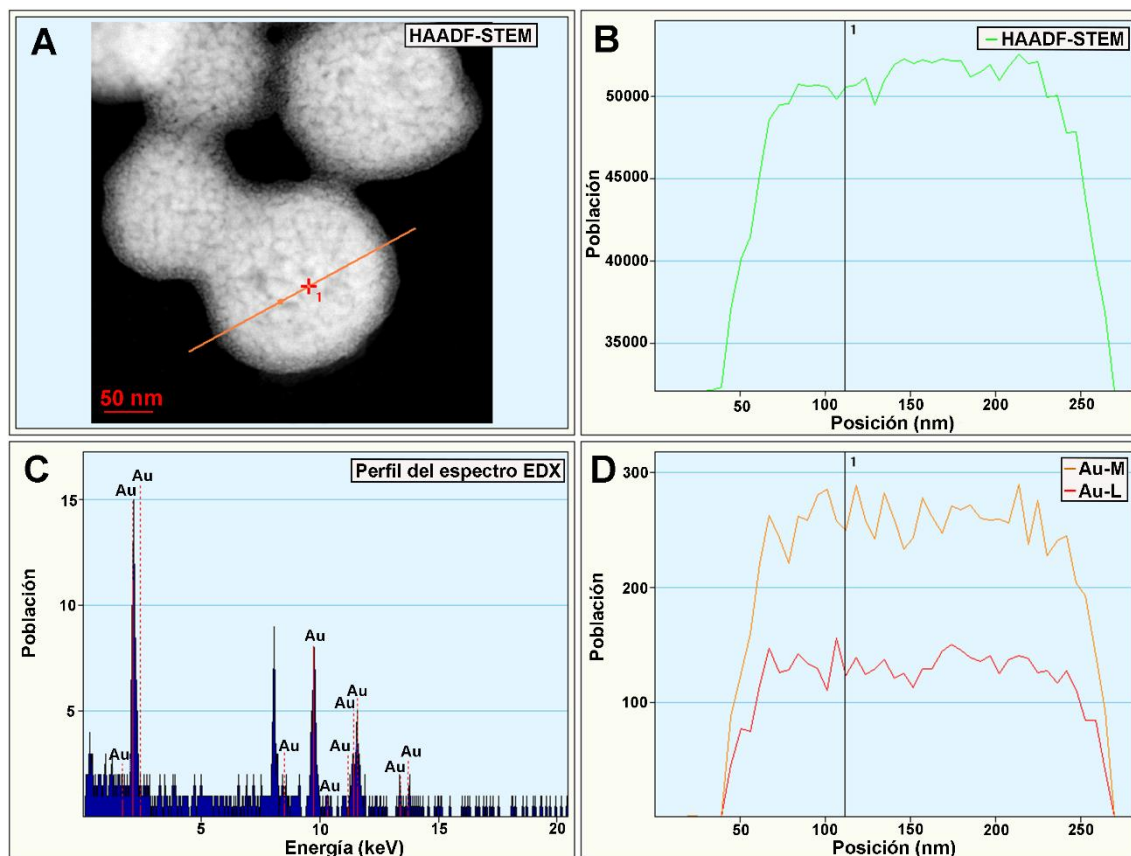


Figura 1.39. Imagen de HAADF-STEM (A), perfil de intensidad de la línea 1 de la imagen A (B), espectro EDX (C) y perfil de intensidad del oro de la línea 1 (D) para las nanoestructuras formadas después del proceso de desensamblaje/reensamblaje de la muestra Au CSs (1).

En resultados recientes, Park y colaboradores⁵⁴ han comparado la morfología y las propiedades plasmónicas de nanoestructuras de oro huecas y porosas obtenidas a través de la irradiación con una fuente láser sobre agregados de nanopartículas. De forma similar a los resultados descritos para los procesos de desensamblaje/reensamblaje de la muestra Au CSs (1), la absorción plasmónica de las nanoesferas huecas y porosas aparece en torno a 780 nm, mientras que los agregados de NPs de oro aparecen desplazados hacia el rojo, en torno a 830 nm, presentando una banda ancha.

Por otro lado, se realizaron medidas de dispersión dinámica de luz (DLS, *Dinamic Light Scattering*) en las diferentes etapas del proceso de desensamblaje/reensamblaje, confirmándose las observaciones realizadas por TEM. Antes de iniciar el proceso se detectó una población de 112 nm, que tras el desensamblaje da lugar a tres poblaciones principales de 7, 35 y 175 nm. Para las distribuciones de intensidad DLS, una cantidad muy pequeña de una especie

de gran tamaño tendrá un gran peso en la señal, ya que la intensidad es proporcional al diámetro a la sexta potencia. Por ello, el proceso de desensamblaje se representa de una forma más adecuada mediante la distribución de volumen DLS, para la que se observa una población principal de aproximadamente 7 nm. Finalmente, en el reensamblaje se obtuvieron agregados de mayor tamaño, de alrededor de 410 nm, que representan la aglomeración de las formas esféricas formadas tal y como se observaba en las imágenes de TEM (Figura 1.40).

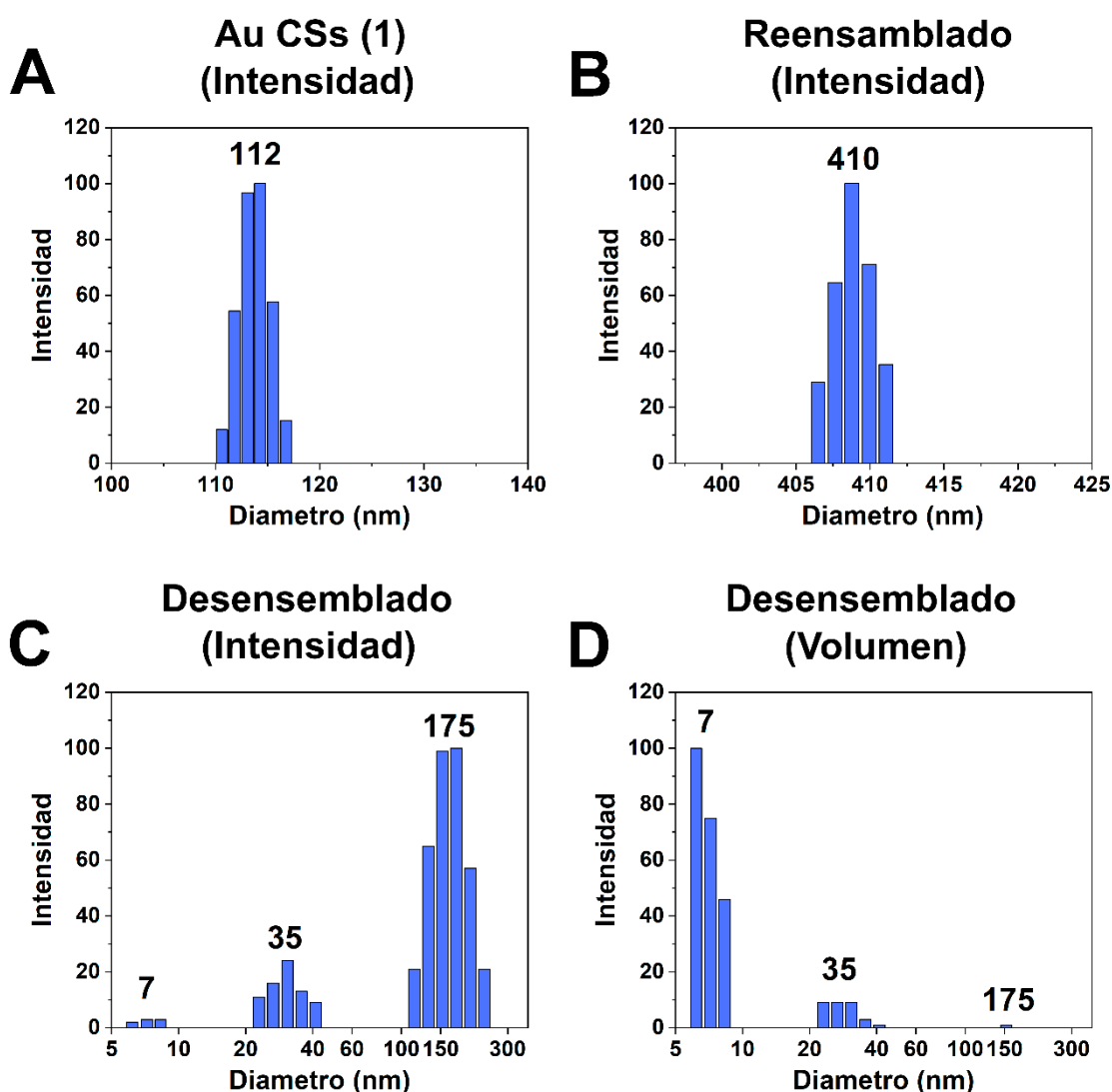


Figura 1.40. Medidas DLS de las nanoestructuras involucradas en el proceso de desensamblaje/reensamblaje de la muestra Au CSs (1): Distribución de intensidad antes del proceso de ruptura (A); Distribución de intensidad tras el proceso de reensamblado (B) y distribución de intensidad (C) y de volumen (D) tras el proceso de desensamblado.

El origen de este proceso de ruptura y posterior autoensamblaje estaría directamente relacionado con la presencia de ácido oleico durante el intercambio

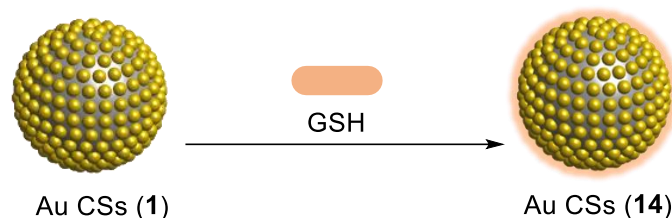
de disolvente dado el diferente comportamiento que presenta en cada uno de ellos. En disolventes como THF o etanol, este ácido presenta una gran solubilidad y miscibilidad, mientras que en *n*-hexano o tolueno, ambos de baja polaridad, da lugar a la formación de gotas de tamaño nanométrico que harán de plantilla para la formación de las nanoestructuras. En el caso de retirar del medio el exceso de AO, el proceso de desensamblaje/reensamblaje no tiene lugar, incluso cuando se emplean disolventes polares a los que se le añaden posteriormente más AO, lo que demuestra el papel fundamental de este agente en dicho proceso.

1.5.2. Proceso de desensamblaje a través del intercambio del ligando estabilizante.

Además del proceso previamente expuesto promovido por el cambio de disolvente, se detectó como el empleo del tripéptido L-glutathiona (GSH) origina un cambio estructural selectivo en los coloidosomas de oro según la forma en la que se añada. Esta nueva molécula presenta en su estructura un grupo tiol (-SH), que tiene una gran afinidad por las nanopartículas de oro, incluso mayor que la que presenta el grupo carboxilo del ácido oleico, lo cual, permitirá el intercambio de ligando.

Así, se añadió 1 mL de una disolución de 50 mM de GSH en agua en 10 porciones de 100 μ L sobre la muestra Au CSs (1) en etanol. Esto permite la sustitución de AO por GSH, manteniendo la morfología y modificando solo ligeramente el tamaño de los coloidosomas. De esta forma, los coloidosomas Au CSs (1), de 179 ± 29 nm y NPs esféricas de 4.0 ± 1.5 , dan lugar a la muestra Au CSs (14) (Ecuación 1.8), que presenta unas dimensiones de 164 ± 29 nm con NPs esféricas de 5.5 ± 1.2 nm. Además, en las imágenes de microscopía correspondientes a estas nuevas estructuras (Figura 1.41B) se puede observar cómo algunas de las nanopartículas esféricas más pequeñas aparecen desplazadas fuera de los coloidosomas. Este fenómeno se confirma observando el aumento en la distribución de tamaño de las nanopartículas esféricas que forman los coloidosomas, de 4.0 nm a 5.5 nm, y la disminución en el tamaño de los agregados, de 179 nm a 164 nm. Estos cambios en el tamaño junto con los cambios superficiales originados por la sustitución del grupo carboxílico del AO por el

grupo tiol de GSH, conducen a un importante cambio en sus propiedades plasmónicas, con un desplazamiento hacia el rojo y un ensanchamiento de su banda de absorción, situada en torno a 660 nm (Figura 1.41A). Una característica muy importante que adquieren los coloidosomas al intercambiar el ligando es que se vuelven hidrofílicos, lo que permitirá su empleo en medios acuosos.



Ecuación 1.8. Síntesis de la muestra Au CSs (14) a partir de la muestra Au CSs (1).

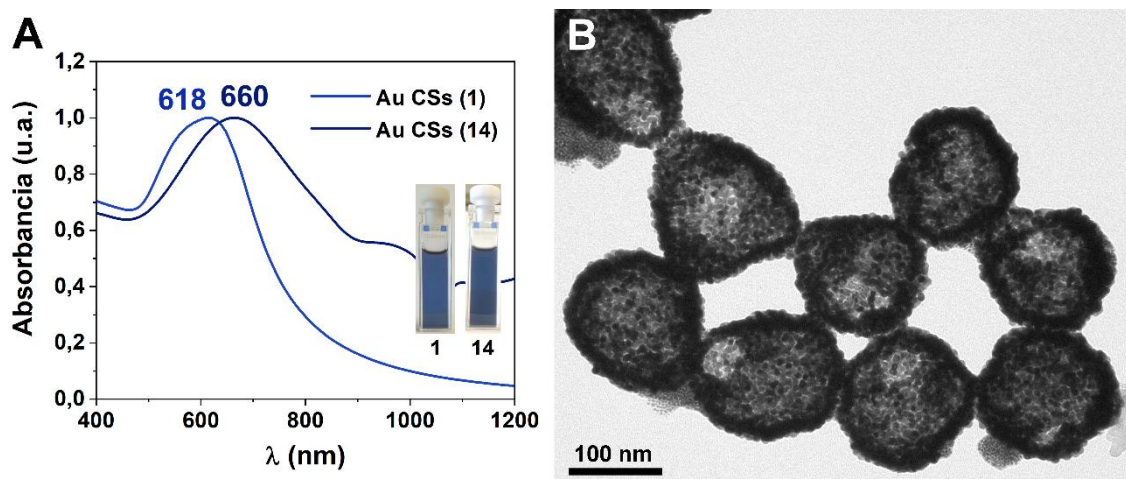


Figura 1.41. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras Au CSs (1) y Au CSs (14) en etanol (A). Imagen de TEM de la muestra Au CSs (14) (B).

Sin embargo, cuando los coloidosomas con cavidades huecas, como Au CSs (1), se sustituyen por otros más compactos, como la muestra Au CSs (6) (Figura 1.42A), y se tratan con 1 mL de la disolución 50 mM de GSH en agua, se observan cambios drásticos en sus estructuras, que dependerán de la forma de añadir el nuevo ligando. Si se añade en 20 porciones de 50 μ L, los CSs de oro se mantienen, pero comienzan a romperse y perder algunas nanopartículas esféricas (Figura 1.42B). Por otro lado, la adición en 10 porciones de 100 μ L conduce a coloidosomas casi desensamblados (Figura 1.42C) mientras que, si se añade 1 mL de GSH en un solo paso, da lugar a la apertura completa del coloidosoma liberando las nanopartículas esféricas (Figura 1.42D).

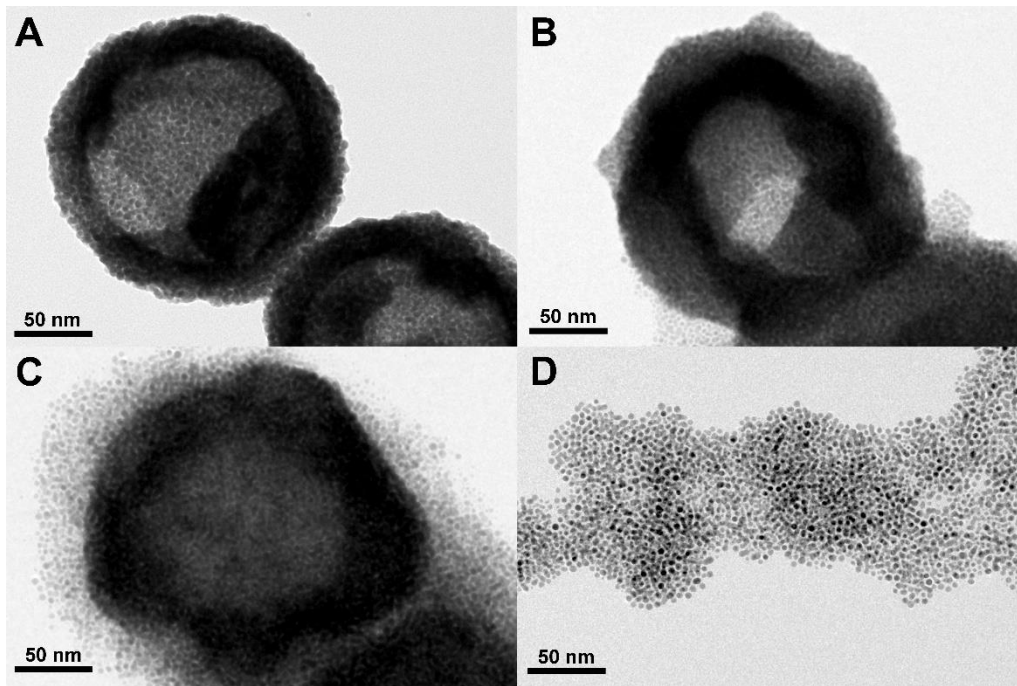


Figura 1.42. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (6): en etanol (A) y tras la adición de 1 mL de una disolución acuosa 50 mM de GSH en 20 porciones de 50 μ L (B), 10 porciones de 100 μ L (C) o 1 porción de 1 mL (D).

Este proceso de desensamblaje estará ligado, a su vez, a la modificación de las propiedades plasmónicas de dichas especies. Así, cuanto mayor es la ruptura de la estructura de coloidosomas, mayor es el desplazamiento de su absorción plasmónica hacia el azul, desde 622 nm para la muestra Au CSs (6) en etanol, hasta 585, 570 y finalmente 530 nm para la ruptura prácticamente completa (Figura 1.43).

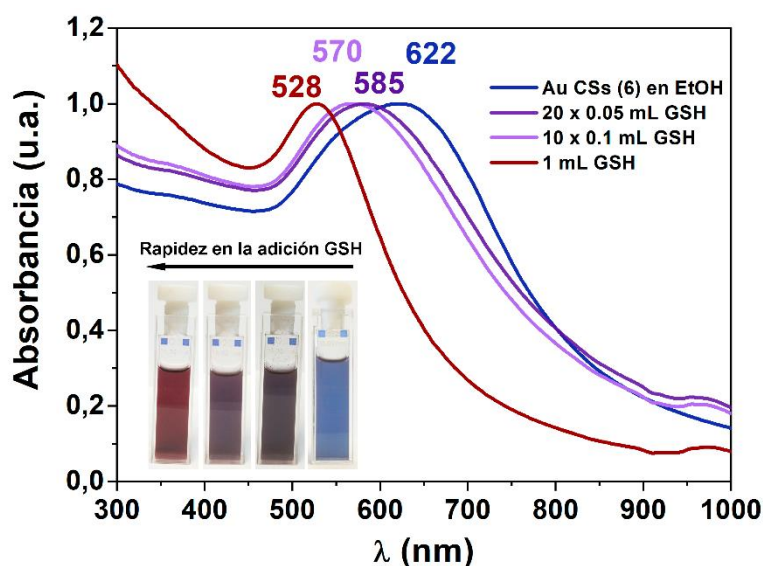


Figura 1.43. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR en función de la forma de adicionar GSH sobre la muestra Au CSs (6).

A la vista de estos resultados, la posibilidad de sustituir el ácido oleico por el tripéptido L-glutathiona, debido a la mayor afinidad de los grupos tiol por el oro, manteniendo intacta la estructura de los coloidosomas, solo puede realizarse sustituyendo el AO que actúa como estabilizante en la parte externa de las nanoestructuras través de un proceso lento de adición de pequeñas concentraciones del tripéptido. Una adición más rápida de este nuevo estabilizante provoca la sustitución de una mayor cantidad de AO, debido a una mayor concentración local y específica de GSH, conduciendo a la disociación estructural observada. Este fenómeno abre el camino para el uso de sistemas basados en Au CSs en aplicaciones de liberación de fármacos, ya que la GSH es un tripéptido ampliamente presente en las células.

1.5.3. Desensamblaje en función del pH del medio.

Adicionalmente, una vez conseguida la posibilidad de solubilizar estos coloidosomas en agua, debido al intercambio del ligando AO por GSH, hemos podido comprobar como su estructura es sensible al pH del medio en el que se encuentra. Por una parte, en medios ácidos no se detecta ninguna variación. Sin embargo, cuando se encuentran en disoluciones con pH básicos, comienzan a

sufrir procesos de desensamblaje, similares a los experimentos por la adición rápida de L-glutathiona.

Una vez intercambiado el ligando tras la adición lenta de una disolución de GSH sobre la muestra Au CSs (1) en etanol, se pueden aislar los coloidosomas por centrifugación permitiendo su disolución en agua. Así, se prepararon diferentes alícuotas de la muestra Au CSs (1) en agua, que fueron sometidas a diferentes medios ácidos a través de la adición de cantidades variables de ácido clorhídrico sin detectarse ningún cambio aparente ni en su coloración ni en la energía de su resonancia de plasmón superficial. Por otro lado, al añadir diferentes cantidades de hidróxido de sodio sobre nuevas alícuotas de los mismos coloidosomas, se pudo observar como las disoluciones, inicialmente de color azul, tornaban rápidamente a colores rojizos, siendo más intensos cuanto mayor era la concentración de base añadida (Figura 1.44C). Este fenómeno está asociado a la ruptura de la estructura característica de los coloidosomas y se puede comprobar a través de la posición del plasmón, ya que se produce un desplazamiento hacia el azul y un estrechamiento de su banda a medida que el pH de la disolución aumenta, desde 614 nm a pH 5.51 hasta 526 nm a pH 11.35 (Figura 1.44A). Además, se detectó como la intensidad de la banda de absorción debida al plasmón superficial era cada vez más intensa (Figura 1.44B). Inicialmente cuando las nanopartículas esféricas se ensamblan pasan a formar parte de nanoestructuras de mayor complejidad, reduciéndose el número de entidades encargadas de absorber la radiación. Sin embargo, cuando estas nanopartículas se separan, dejando de formar coloidosomas, el número de entidades individuales aumenta drásticamente y con ello la intensidad de su banda de absorción plasmónica.

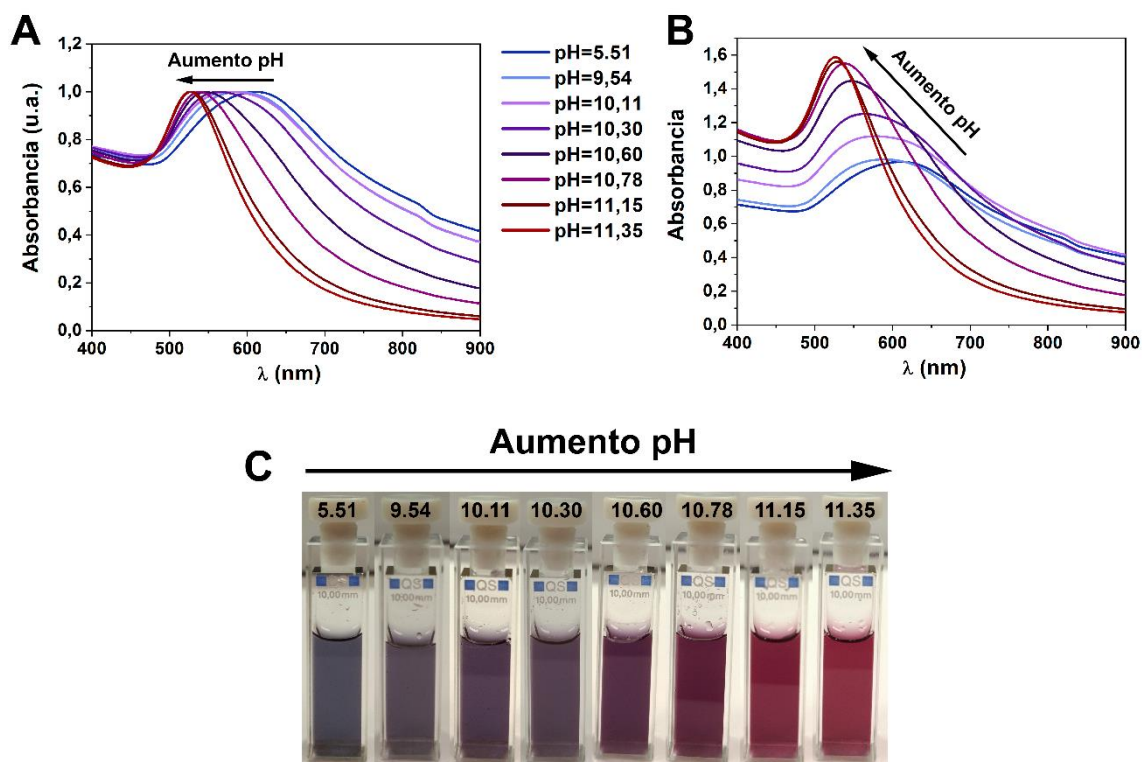


Figura 1.44. Espectros normalizados (A) y sin normalizar (B) de absorción UV-Vis-NIR en agua en función del pH del medio. Imágenes de las disoluciones de la muestra Au CSs (1) en agua correspondientes a cada valor de pH (C).

Estos procesos de desensamblaje en medios básicos podrían tener su origen en la desprotonación del grupo tiol de la L-glutathiona formando el correspondiente tiolato ($-S^-$), que se encontrará más presente a medida que el pH del medio se incremente. Este grupo funcional mostraría una mayor afinidad por los átomos de oro, lo que podría llevar a las nanopartículas esféricas a estar más protegidas cuanto mayor sea la cantidad de grupos tiolato en el medio, impidiendo así la posible agregación entre las mismas.

A la vista de todos los resultados mostrados en este capítulo, podemos concluir que se ha logrado un control minucioso de la síntesis de unas nuevas especies autoensambladas huecas, denominadas coloidosomas. Estas nanoestructuras, obtenidas gracias a la formación de nanogotas de AO en disolvente apolares, presentan unas propiedades totalmente diferentes a las nanopartículas individuales que lo forman debido al efecto del acoplamiento plasmónico. Entre ellas destaca el calentamiento fototérmico que presentan, llegando a temperaturas de hasta $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitiendo la sustitución del calentamiento térmico en la síntesis de los coloidosomas por calentamiento

fototérmico. Además, la naturaleza dinámica de estas especies da lugar a procesos de desensamblaje/reensamblaje gracias a la modificación del disolvente, la adición de L-glutaciona o la variación del pH en el medio.

1.6. BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Min, Y.; Akbulut, M.; Kristiansen, K.; Golan, Y.; Israelachvili, J. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 527–538.
- (2) Bishop, K. J. M.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Small* **2009**, *5*, 1600–1630.
- (3) Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220–11289.
- (4) Grzybowski, B. A.; Fitzner, K.; Paczesny, J.; Granick, S. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5647–5678.
- (5) Sánchez-Iglesias, A.; Claes, N.; Solís, D. M.; Taboada, J. M.; Bals, S.; Liz-Marzán, L. M.; Grzelczak, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 3183–3186.
- (6) Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaidis, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A. *Science* **2002**, *298*, 1006–1009.
- (7) Thompson, K. L.; Williams, M.; Armes, S. P. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 217–228.
- (8) San Miguel, A.; Behrens, S. H. *Soft Matter* **2011**, *7*, 1948–1956.
- (9) Shilpi, S.; Jain, A.; Gupta, Y.; Jain, S. K. *Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst.* **2007**, *24*, 361–391.
- (10) Dhiman, M.; Maity, A.; Das, A.; Belgamwar, R.; Chalke, B.; Lee, Y.; Sim, K.; Nam, J. M.; Polshettiwar, V. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6594–6603.
- (11) Sun, Q.; Gao, H.; Sukhorukov, G. B.; Routh, A. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32599–32606.
- (12) Yue, X.; Li, J.; Yan, N.; Jiang, W. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 2756–2762.
- (13) Ghosh, S. K.; Pal, T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797–4862.
- (14) Romo-Herrera, J. M.; Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1304–1315.
- (15) Klinkova, A.; Choueiri, R. M.; Kumacheva, E. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3976–3991.

- (16) Polavarapu, L.; Pérez-Juste, J.; Xu, Q. H.; Liz-Marzán, L. M. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7460–7476.
- (17) Baffou, G.; Quidant, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3898–3907.
- (18) Xu, F.; Zhang, P.; Zhang, J.; Yu, C.; Yan, D.; Mai, Y. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1062–1067.
- (19) Liu, J.; Fu, S.; Yuan, B.; Li, Y.; Deng, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7279–7281.
- (20) Larson-Smith, K.; Pozzo, D. C. *Langmuir* **2012**, *28*, 11725–11732.
- (21) Liu, D.; Zhou, F.; Li, C.; Zhang, T.; Zhang, H.; Cai, W.; Li, Y. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 9596–9600.
- (22) Zhang, L.; Fan, Q.; Sha, X.; Zhong, P.; Zhang, J.; Yin, Y.; Gao, C. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6103–6110.
- (23) Pickering, S. U. *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 2001–2021.
- (24) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3007–3016.
- (25) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir* **2001**, *17*, 4540–4547.
- (26) Yue, X.; Liu, X.; Yan, N.; Jiang, W. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20458–20468.
- (27) Yue, X.; Liu, X.; Yan, N.; Jiang, W. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12737–12740.
- (28) Sciortino, F.; Casterou, G.; Eliat, P. A.; Troadec, M. B.; Gaillard, C.; Chevance, S.; Kahn, M. L.; Gauffre, F. *ChemNanoMat* **2016**, *2*, 796–799.
- (29) Sciortino, F.; Thivolle, M.; Kahn, M. L.; Gaillard, C.; Chevance, S.; Gauffre, F. *Soft Matter* **2017**, *13*, 4393–4400.
- (30) García-Barrasa, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Soulantica, K.; Viau, G. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13*, 791–801.
- (31) Crespo, J.; Falqui, A.; García-Barrasa, J.; López-De-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M.; Sestu, M.; Soulantica, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2975–2984.

- (32) Crespo, J.; Ibarra, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2383–2388.
- (33) Crespo, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Elena Olmos, M.; Rodríguez-Castillo, M.; Cormary, B.; Soulantica, K.; Sestu, M.; Falqui, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16691–16694.
- (34) López-De-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Quintana, J.; Rodríguez-Castillo, M. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 198–205.
- (35) Amendola, V.; Pilot, R.; Frasconi, M.; Maragò, O. M.; Iatì, M. A. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 1–48.
- (36) Njoki, P. N.; Lim, I. I. S.; Mott, D.; Park, H. Y.; Khan, B.; Mishra, S.; Sujakumar, R.; Luo, J.; Zhong, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14664–14669.
- (37) Oldenburg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 243–247.
- (38) Guan, Y.; Xue, Z.; Liang, J.; Huang, Z.; Yang, W. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *502*, 6–12.
- (39) Wang, Y. C.; Rhéaume, É.; Lesage, F.; Kakkar, A. *Molecules* **2018**, *23*, 2851.
- (40) Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.-S.; Link, S.; Nordlander, P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3913–3961.
- (41) Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2080–2088.
- (42) Lange, H.; Juárez, B. H.; Carl, A.; Richter, M.; Bastús, N. G.; Weller, H.; Thomsen, C.; Von Klitzing, R.; Knorr, A. *Langmuir* **2012**, *28*, 8862–8866.
- (43) Ramón, R. S.; Gaillard, S.; Poater, A.; Cavallo, L.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1238–1246.
- (44) Boriskina, S. V.; Ghasemi, H.; Chen, G. *Mater. Today* **2013**, *16*, 375–386.
- (45) Yang, X.; Yang, M.; Pang, B.; Vara, M.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10410–10488.
- (46) Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A.

- Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2740–2779.
- (47) Caruso, F.; Hyeon, T.; Rotello, V.; Doane, T. L.; Burda, C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2885–2911.
- (48) Dykman, L.; Khlebtsov, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2256–2282.
- (49) Hemmer, E.; Benayas, A.; Légaré, F.; Vetrone, F. *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 168–184.
- (50) Sordillo, L. A.; Pu, Y.; Pratavieira, S.; Budansky, Y.; Alfano, R. R. *J. Biomed. Opt.* **2014**, *19*, 056004.
- (51) Tsao, S. H.; Wan, D.; Lai, Y. S.; Chang, H. M.; Yu, C. C.; Lin, K. Te; Chen, H. L. *ACS Nano* **2015**, *9*, 12045–12059.
- (52) Kamarudheen, R.; Castellanos, G. W.; Kamp, L. P. J.; Clercx, H. J. H.; Baldi, A. *ACS Nano* **2018**, *12*, 8447–8455.
- (53) Zhang, H.; Feng, L.; Liang, Y.; Xu, T. *Nanoscale* **2019**, *11*, 437–443.
- (54) Park, T. H.; Jang, D. J. *Nanoscale* **2018**, *10*, 20108–20112.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS
ANISOTRÓPICAS DE ORO-PLATA CON PROPIEDADES
PLASMÓNICAS Y SUS APLICACIONES A TRAVÉS DE
LA CONVERSIÓN DE LUZ EN ENERGÍA

2.1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los nanomateriales más prometedores y que se encuentra en auge en los últimos años son las nanobarras (NBs) unidimensionales de metales nobles, principalmente de oro y de oro-plata, debido a que sus formas anisotrópicas producen interesantes propiedades plasmónicas,^{1,2} que pueden ser sintonizadas a través de un delicado control de sus dimensiones. Estas especies son nanoestructuras con una dimensión significativamente más grande al resto, sin ser más extensa de 100 nm ni con una relación de aspecto (longitud/anchura) mayor de 10, en cuyo caso pasarían a denominarse nanohilos (NHs). La importancia de estos materiales queda reflejada en el amplio abanico de aplicaciones exitosas ya confirmadas, como son la bio- y quimio-detección,^{3,4} el almacenamiento de datos ópticos,⁵ el tratamiento fototérmico del cáncer,⁶ la catálisis⁷ y la fotocatalisis.⁸

Al interactuar la luz con este tipo de nanopartículas metálicas, estas manifiestan dos absorciones de resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR), correspondientes a las componentes transversal (t-SPR) y longitudinal (l-SPR) (Figura 2.1). La primera, de mayor energía, apenas sufre modificaciones con el cambio de diámetro, mientras que la segunda, puede ser sintonizable en un amplio rango de longitudes de onda, que va desde la radiación visible (desde 700 nm) hasta el infrarrojo cercano I (NIR-I, 700-900 nm) o incluso hasta el rango del infrarrojo cercano II (NIR-II, 1000-1700 nm).^{9,10} La forma más habitual de sintonizar la absorción l-SPR, es a través de la modificación de la relación de aspecto de las nanobarras, desplazándose hacia el rojo a medida que esta relación aumenta (Figura 2.2).^{6,11-13} Sin embargo, esta resonancia se podría dominar con mayor eficacia mediante el control combinado de la composición (diferentes metales nobles), el tamaño (relación aspecto) y la forma, lo que podría conllevar una mejora o incluso, la aparición de nuevas propiedades.

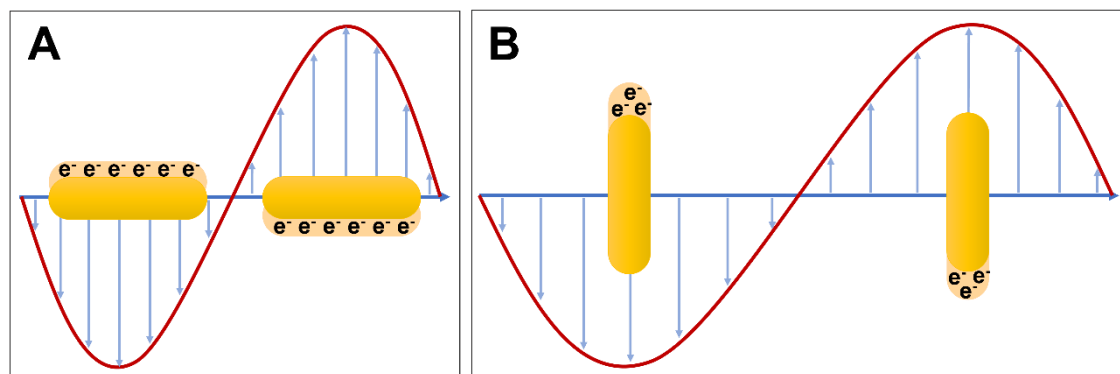


Figura 2.1. Resonancia de plasmón superficial localizada asociada a nanopartículas en forma de nanobarras, dividida en su componente transversal (t-SPR) (A), y su componente longitudinal (l-SPR) (B).

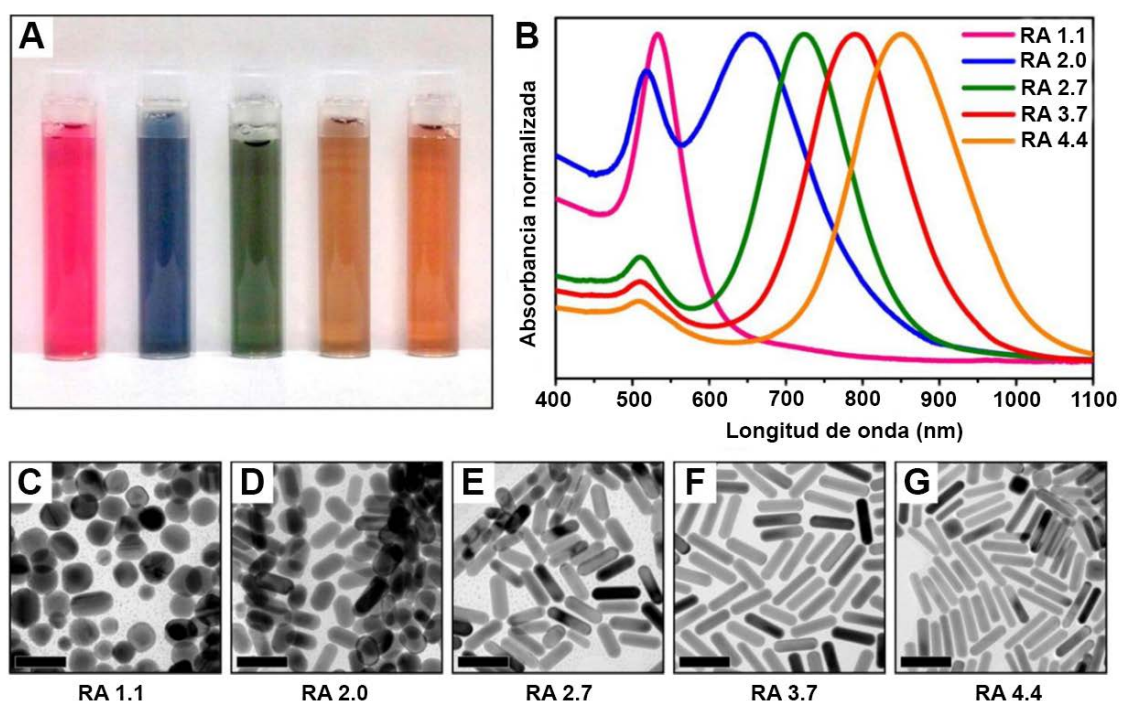


Figura 2.2. Ejemplo de la modificación del plasmón longitudinal (l-SPR) con la relación de aspecto (RA). Imágenes de las disoluciones (A), espectros UV-Vis-NIR (B) e imágenes de TEM (C-G) de nanopartículas con diferentes relaciones de aspecto.⁶

Como se había explicado en la introducción de esta memoria, las nanopartículas compuestas por más de un tipo de metal noble, especialmente las formadas por la combinación de oro y plata y cuya composición es minuciosamente controlada, muestran alta estabilidad y propiedades plasmónicas y catalíticas mejoradas en comparación con las mismas nanopartículas monometálicas. Además, muchas de estas propiedades pueden ser sintonizadas a través del control de su composición y/o de su ordenación

atómica.^{14,15} En el caso de las nanobarras bimetálicas de oro y plata, obtenidas a través de aproximaciones de química en disolución, se describen principalmente nanoestructuras con Au@Ag núcleo-capa, en el que un metal se reduce primero y el segundo comienza su nucleación alrededor de este, siendo las aleaciones de ambos metales mucho menos habituales.¹ La mayor representatividad de estas nanopartículas núcleo-capa se debe a una mayor simplicidad en su síntesis ya que, a pesar de la facilidad de segregación de las fases entre el oro y la plata, existe un menor valor de energía superficial de la plata con respecto al oro que favorece esta disposición espacial de los átomos de Au y Ag. Sin embargo, se ha comprobado que las aleaciones de ambos metales en un mismo tipo de nanopartículas (composición, forma y dimensiones) son mucho más estables.¹⁶ Dentro de las numerosas rutas sintéticas para la formación de aleaciones, varios trabajos han descrito el “recocido” controlado de nanobarras de oro plata con estructura núcleo-capa cuando se encuentran protegidas por una capa de SiO₂ (Figura 2.3 y Figura 2.4), aunque en ausencia de dicha protección, pueden llegar a dar formas esféricas isotrópicas.¹⁷⁻¹⁹

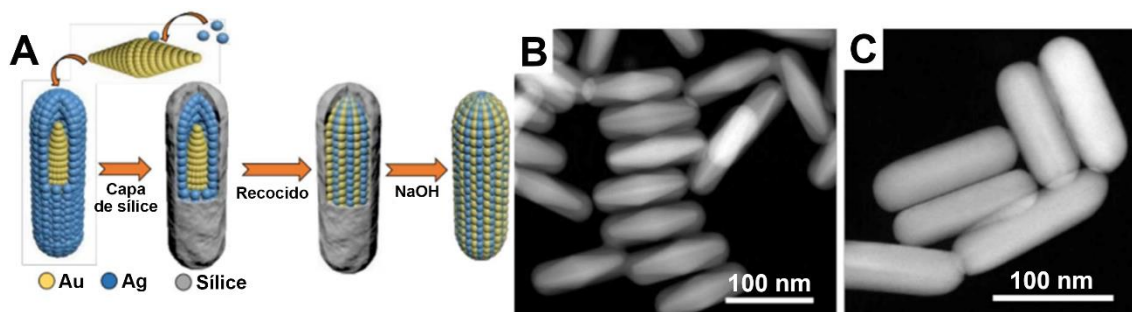


Figura 2.3. Esquema del proceso de síntesis de nanobarras de aleaciones de oro y plata (A). Imágenes de HAADF-STEM de las estructuras núcleo-capa (B) y de las aleaciones (C).¹⁷

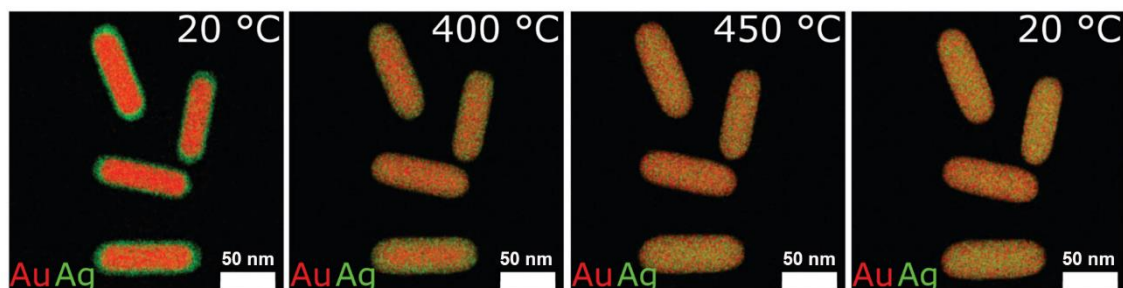


Figura 2.4. Imágenes EDX mostrando el mapa de distribución de la plata (verde) y el oro (rojo) en la formación de nanobarras de aleaciones bimetálicas mediante el proceso de “recocido”.¹⁸

Por lo tanto, la síntesis directa en un solo paso de estas nanoestructuras de oro y plata aleadas con forma de barras es un gran reto ya que, además, el interés por estos materiales es cada vez mayor debido a su versatilidad en cuanto a sus posibles aplicaciones. Así, se han utilizado, por ejemplo, en SERS (*Surface - Enhanced Raman Scattering* o Dispersión Raman de Superficie Mejorada) para la monitorización de reacciones catalíticas de oxidación y reducción empleando AuAg NBs aleadas y porosas²⁰ y para la detección de Rodamina 6G en aguas residuales empleando AuAg NBs recubiertas con sílice²¹ o la detección mejorada de 4-nitrotiofenol empleando Au NBs recubiertas de una capa de aleación de oro y plata.²²

Además de la composición, el control sobre el tamaño de las nanobarras o nanohilos coloidales de metales nobles proporciona una herramienta fundamental para la sintonización de su resonancia de plasmón superficial. Por ejemplo, estas especies de oro²³ y de oro-plata²⁴ con diámetros inferiores a 2 nm, en cuyo caso pasan a denominarse ultrafinas (UNBs e UNHs respectivamente), y longitudes que van desde varios nm hasta los μm , dan lugar a absorciones del plasmón longitudinal (l-SPR) notablemente desplazadas hacia el rojo llegando incluso hasta el infrarrojo lejano para el caso de Au UNHs o el infrarrojo medio para Au UNBs (Figura 2.5). Esto probablemente se deba al aumento de la constante dieléctrica que presentan estas estructuras, derivado de su naturaleza ultrafina.²⁵ Las características de estos materiales han permitido su aplicación como sensores de presión estables, mostrando una alta sensibilidad.²⁶

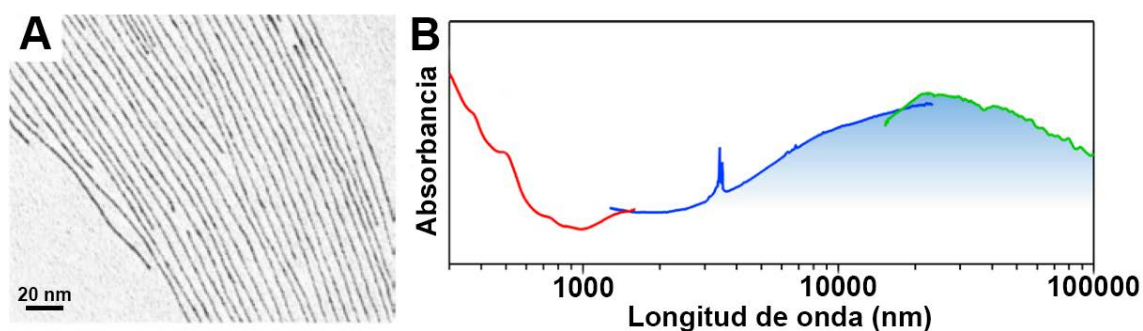


Figura 2.5. Imagen de TEM de Au UNHs (A) y su espectro de absorción (B) con las zonas UV-Vis-NIR (rojo), IR medio (azul) e IR lejano (verde).

Otros ejemplos muy interesantes son las nanobarras de estos metales de tamaño controlado cuyo diámetro es menor a 10 nm, denominadas mini Au NBs que muestran propiedades plasmónicas sintonizables en la región del visible y del infrarrojo cercano, lo que las dota de unas propiedades fototérmicas extremadamente eficientes.²⁷ Sin embargo, el aumento de la longitud en estas especies de menor tamaño suele conllevar un aumento del diámetro, lo que dificulta la sintonización de sus propiedades, por lo que hace que el desarrollo de nuevas rutas sintéticas para este tipo de nanoestructuras sea un gran reto.

Un tercer factor a tener en cuenta, y que influye notablemente en el ajuste de las propiedades plasmónicas de las nanobarras de metales nobles, es el control de la forma, lo cual suele conseguirse a través del sobrecrecimiento de estas especies. En este sentido, Song y colaboradores publicaron recientemente un estudio acerca de la remodelación de Au NBs mediada por ADN, formando desde *nanodumbbells*, nanopartículas con forma de mancuerna, a nanooctaedros, lo que permite controlar la absorción I-SPR en la región del NIR (Figura 2.6). Este gran desplazamiento hacia el rojo se encuentra íntimamente relacionado con el diámetro más estrecho en la región central de estas nanoestructuras.²⁸

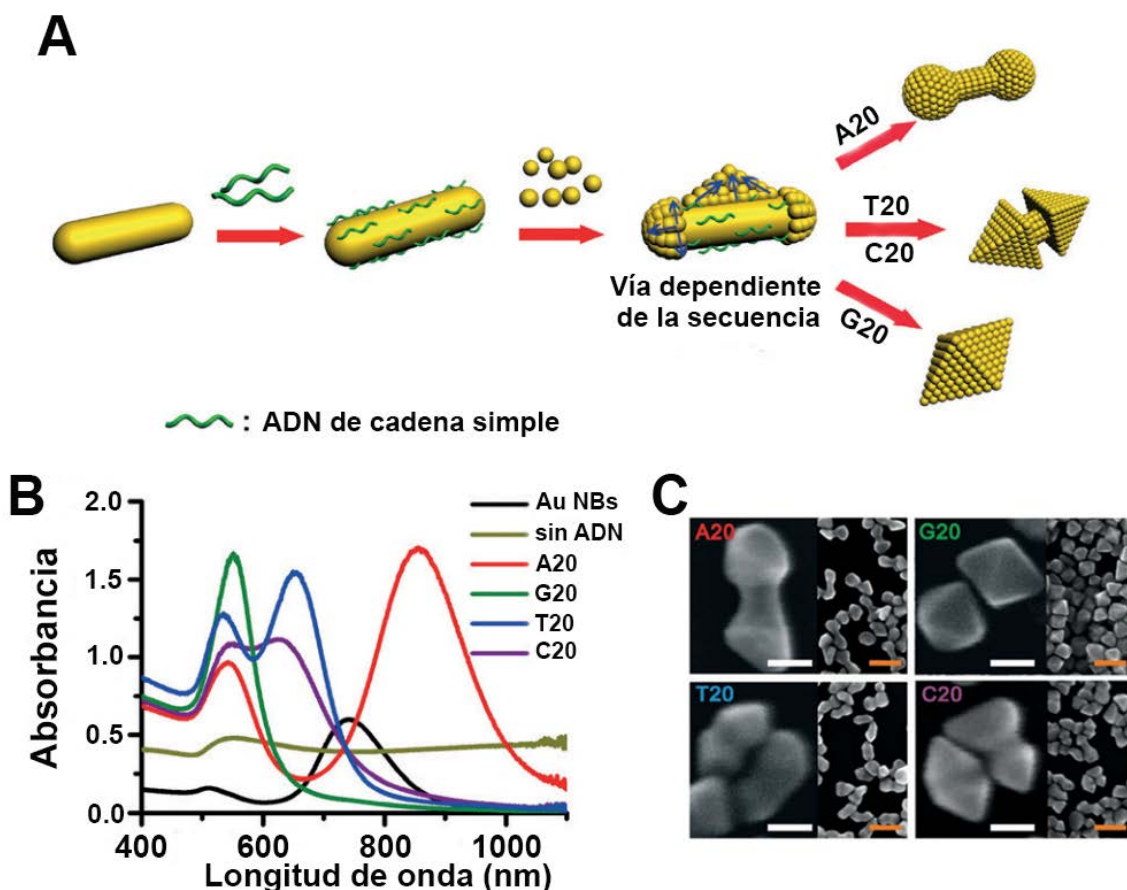


Figura 2.6. Mecanismo de crecimiento de Au NBs en presencia de diferentes secuencias de ADN (A) junto con sus espectros UV (B) y sus imágenes SEM (C).

De la misma forma, Zhang y colaboradores estudiaron el sobrecrecimiento de nanobarras de oro dando lugar a nanocubos o nanocuboides cóncavos y convexos con amplios desplazamientos de l-SPR hacia el rojo.²⁹ En el caso de estas especies bimetálicas, las NBs y los NHs se prepararon mediante la difusión de AgCl sobre semillas de oro con forma de nanobarras preformadas modificándose los diferentes modos plasmónicos.³⁰ Sin embargo, hasta la fecha no se ha descrito una ruta sintética que permita un control directo sobre la forma de estas especies con aspecto de barras constituidas por metales nobles con absorciones plasmónicas eficientes en la región NIR.

Además de la singular morfología y la sintonización de la resonancia de plasmón superficial a través del control estricto de su composición, tamaño y forma, estas nuevas nanoestructuras proporcionarían una combinación de características que las harían candidatas ideales para nuevas aplicaciones. Así, la confluencia del efecto fototérmico, el efecto óptico de campo cercano y la

inyección de electrones calientes, todas ellas explicadas con mayor detalle en la introducción, unido a la capacidad catalítica que poseen las nanopartículas de oro y plata, nos proporcionarán una plataforma muy prometedora para aplicaciones de conversión de luz en energía.

En esta línea, nuestro grupo de investigación ha estudiado la síntesis de aleaciones de oro y plata formando nanopartículas esféricas³¹ o nanohilos y nanobarras rectas de tamaño ultrafino,²⁴ que muestran absorciones de luz debidas a la resonancia de plasmón superficial tanto en el visible (esféricas, Figura 2.7) como en las regiones del infrarrojo cercano (UNBs, Figura 2.8A) y medio (UNHs, Figura 2.8B). La síntesis de estos nanomateriales anisotrópicos se realizó mediante la descomposición suave y controlada del complejo organometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ empleando ácido oleico (AO) puro como disolvente, reductor, agente estabilizante y director de forma.

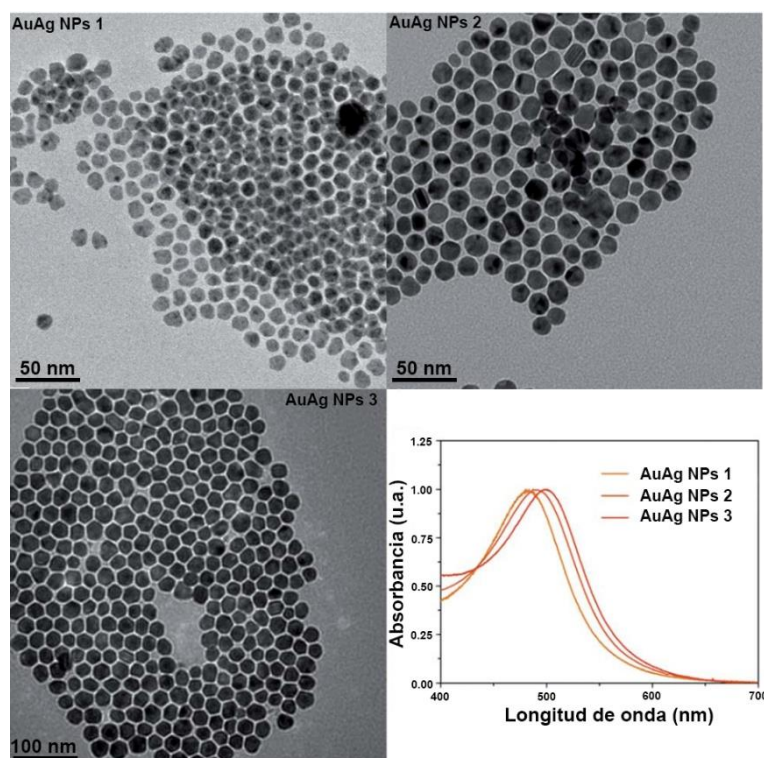


Figura 2.7. Nanopartículas esféricas de oro y plata y sus espectros de absorción UV-Vis.

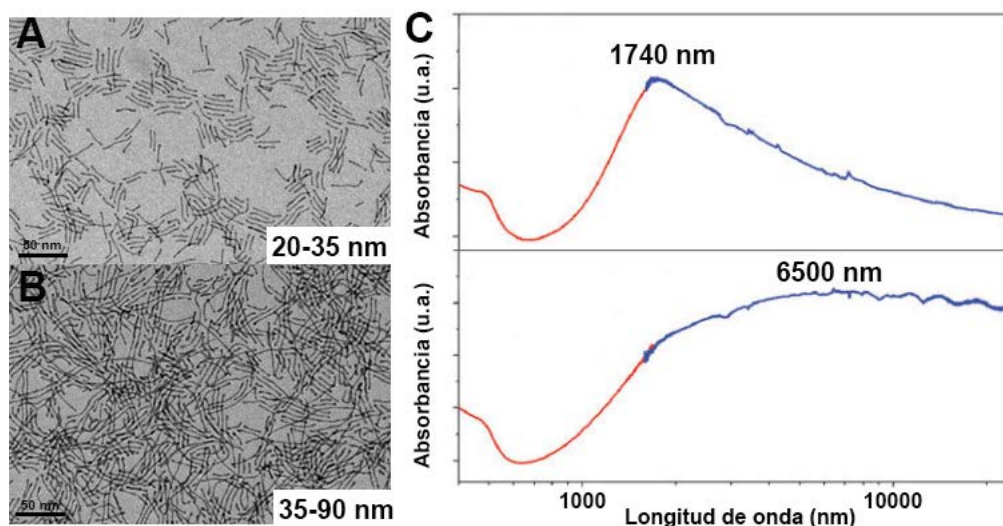


Figura 2.8. Imágenes de TEM de nanobarras ultrafinas (A) y nanohilos ultrafinos (B) de oro y plata, junto con sus espectros de absorción de máximos en el NIR y en el IR respectivamente.

Teniendo en cuenta todo lo descrito hasta el momento, este capítulo se centra en la síntesis de nanobarras unidimensionales bimetalicas de oro y plata (aleaciones) y de tamaño reducido, de unos 20-30 nm, empleando el método organometálico. A diferencia de la gran mayoría de nanobarras publicadas hasta la fecha, que presentan estructuras rectas, estas especies sintetizadas van a presentar formas onduladas, lo que podrá dotarlas de unas características plasmónicas particulares. De esta manera, en un único paso conseguiremos el control combinado de tamaño, forma y composición, proporcionando nanoestructuras con fuertes absorciones plasmónicas sintonizables en la región del NIR II (1000-1700 nm).

Estos materiales presentan alta hidrofobicidad, principalmente por la presencia de ácido oleico como agente estabilizante, lo que impide su empleo en aplicaciones biológicas, ya que es imprescindible su manipulación en medios acuosos. Por ello, nos centraremos en el intercambio de este agente por otros ligandos hidrofílicos que permitan su disolución en agua y, además, mantengan tanto la morfología como sus propiedades plasmónicas intactas.

Además, estas nanobarras onduladas, debido a la posición de su I-SPR en la zona del NIR, presentan interesantes propiedades fototérmicas y fotocatalíticas inducidas por plasmón. Así, cuando sobre estas especies incide una fuente de radiación infrarroja, tanto en disolución como en estado sólido, se

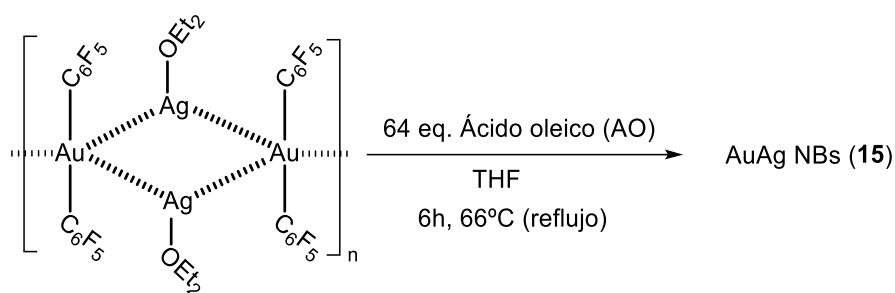
produce un aumento de temperatura local muy importante, el cual también será evaluado en la generación de vapor de agua cuando se encuentran en medios acuosos. Además, se probará su capacidad catalítica en determinadas reacciones, como la reducción de 4-nitrofenol, la reducción fotocatalítica inducida por radiación infrarrojo del 4-nitroestireno o la hidrólisis fotocatalítica de amonio borano ($\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$) para la liberación de H_2 .

2.2. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN E INTERCAMBIO DE LIGANDO ESTABILIZANTE DE NANOBARRAS DE ORO-PLATA A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ EN PRESENCIA DE ÁCIDO OLEICO.

En esta primera sección se profundizará en la síntesis de nanobarras bimetalicas de oro y plata, además de estudiar la influencia que ejerce, una vez más, el ácido oleico en el tamaño, morfología y propiedades de las mismas. Inicialmente, se describirá la formación de estas especies y cómo se pueden aislar del resto de nanopartículas esféricas que se generan como subproducto no deseado de reacción, gracias a la diferencia de solubilidad que presentan en diferentes medios orgánicos. Además, el ácido oleico podrá ser sustituido como agente estabilizante por nuevos ligandos con mayor afinidad por las nanopartículas metálicas, como la L-glutathione (GSH) empleada en el capítulo 1, que permitan su solubilidad en medios acuosos. Por último, se llevará a cabo la síntesis en presencia de cantidades variables de este ácido carboxílico de cadena larga con el fin de controlar y modular las propiedades de estas especies anisotrópicas.

2.2.1. Síntesis de nanobarras de Au-Ag a partir de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ en presencia de ácido oleico.

La descomposición del complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ (0.47 mM) se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de argón, en presencia de 64 equivalentes de ácido oleico (lo que corresponde a una concentración de 30 mM) con THF anhidro (30 mL) como disolvente. Así, la relación molar entre oro, plata y ácido oleico será de 2:2:64, es decir, 16 equivalentes de surfactante por centro metálico. La mezcla, inicialmente incolora, se mantiene durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C) bajo fuerte agitación y protegida de la luz. Transcurrido este tiempo, se obtiene una disolución coloidal de color granate oscuro correspondiente a la muestra AuAg NBs (15) (Ecuación 2.1).



Ecuaci\u00f3n 2.1. S\u00edntesis de la muestra AuAg NBs (15).

La caracterizaci\u00f3n mediante espectroscop\u00eda de absorpci\u00f3n UV-Vis-NIR de esta disoluci\u00f3n (Figura 2.9) muestra la presencia de dos bandas de absorpci\u00f3n diferenciadas. La primera es una banda estrecha, de alta intensidad y mayor energ\u00eda, con un m\u00e1ximo de absorpci\u00f3n en torno a 495 nm, mientras que la segunda es una banda ancha de menor energ\u00eda e intensidad, con un m\u00e1ximo alrededor de 1270 nm. Esto podr\u00eda ser indicativo de la coexistencia de m\u00e1s de un tipo de nanopart\u00edcula y/o la presencia de nanopart\u00edculas anisotr\u00f3picas

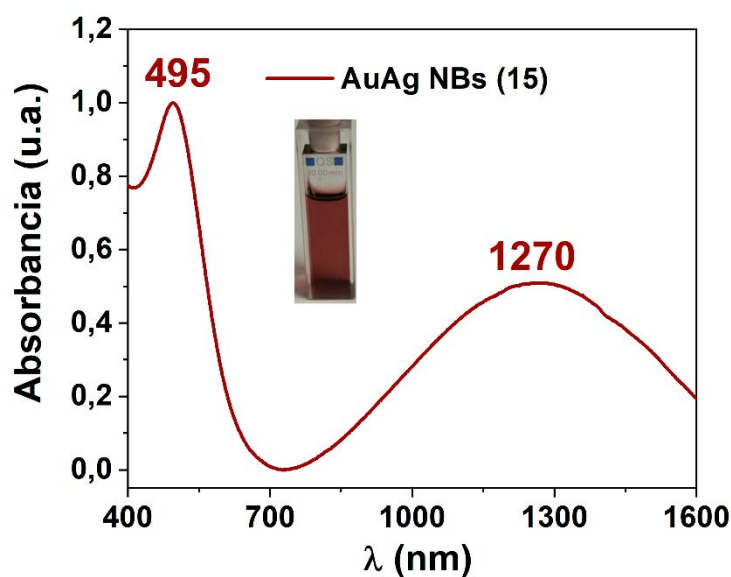


Figura 2.9. Espectro normalizado de absorpci\u00f3n UV-Vis-NIR de una disoluci\u00f3n de la muestra AuAg NBs (15) en THF.

Para conocer con precisi\u00f3n la morfolog\u00eda de la muestra, se llev\u00f3 a cabo su caracterizaci\u00f3n mediante microscop\u00eda de transmisi\u00f3n electr\u00f3nica (TEM), cuyos resultados se muestran en la Figura 2.10. En dichas im\u00e1genes se puede distinguir la presencia de dos poblaciones de nanopart\u00edculas, unas esf\u00e9ricas, de 3.6 ± 0.7 nm de di\u00e1metro, y otras anisotr\u00f3picas con forma alargada y curvada, a

las cuales denominaremos nanobarras (AuAg NBs), cuya longitud media es de 22.4 ± 8.8 nm y su anchura de 3.3 ± 0.6 nm (Figura 2.11). La combinación de las absorciones plasmónicas de ambas nanoestructuras será la responsable del color granate oscuro de la disolución.

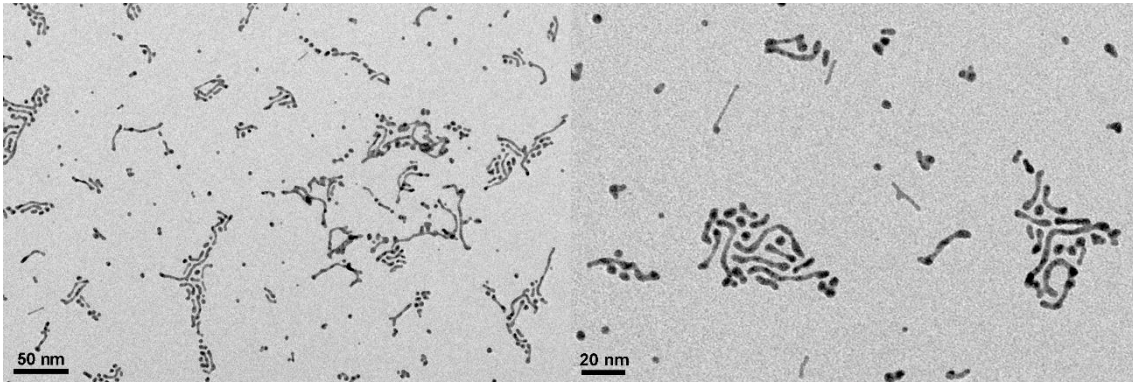


Figura 2.10. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (15).

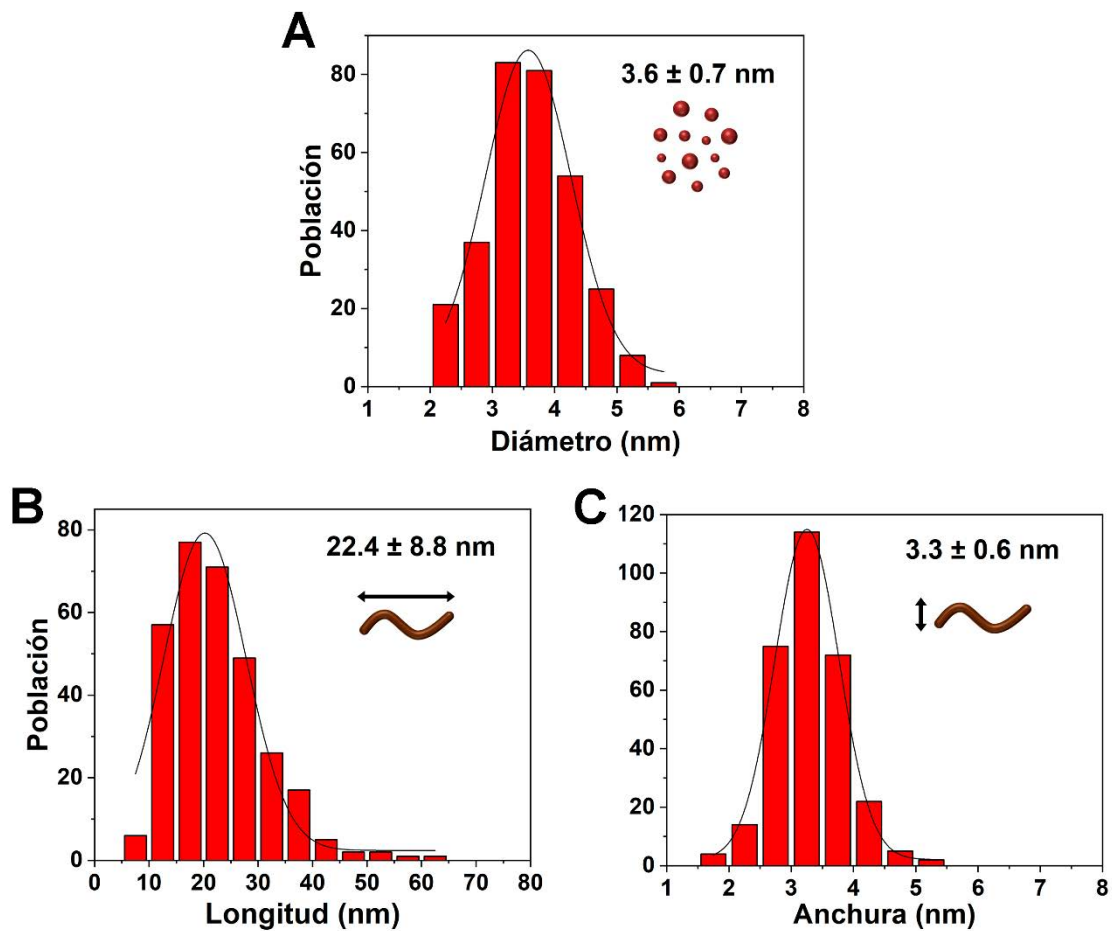


Figura 2.11. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas (A) y de la longitud (B) y anchura (C) de las nanobarras de la muestra AuAg NBs (15).

Teniendo en cuenta la presencia de ambas especies, la banda de menor energía (1270 nm) se asigna al plasmón longitudinal de dichas nanobarras, ya que la mayor distancia que deben recorrer los electrones libres en esta dirección, dentro de las nanoestructuras, dará lugar a resonancias a menores frecuencias, es decir, a mayores longitudes de onda. Por otro lado, la banda de mayor energía (495 nm) será la combinación de la absorción plasmónica de las nanopartículas esféricas, cuya resonancia será equivalente en todas las direcciones y la correspondiente al plasmón transversal de las nanobarras. Como la anchura de las especies anisotrópicas (3.3 nm) es equivalente al diámetro de las nanopartículas esférica (3.6 nm), las resonancias asociadas a estas aparecen a energías similares.

2.2.2. Estudio del mecanismo de descomposición del complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ en presencia de ácido oleico mediante espectroscopía de RMN de ^{19}F .

Para conocer el mecanismo de descomposición del precursor de oro (I) y plata (I) se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{19}F empleando d^8 -THF como disolvente. Así, en estos espectros pueden apreciarse las señales correspondientes a los átomos de flúor situados en posiciones *orto*, *meta* y *para* de las diferentes especies fluoradas involucradas en la formación de las nanobarras AuAg NBs (**15**). Centrando la atención en el espectro correspondiente a la reacción a tiempo cero (Figura 2.12), momento en el que se añade el ácido oleico sobre el complejo organometálico, se puede observar la presencia de hasta 4 especies distintas.

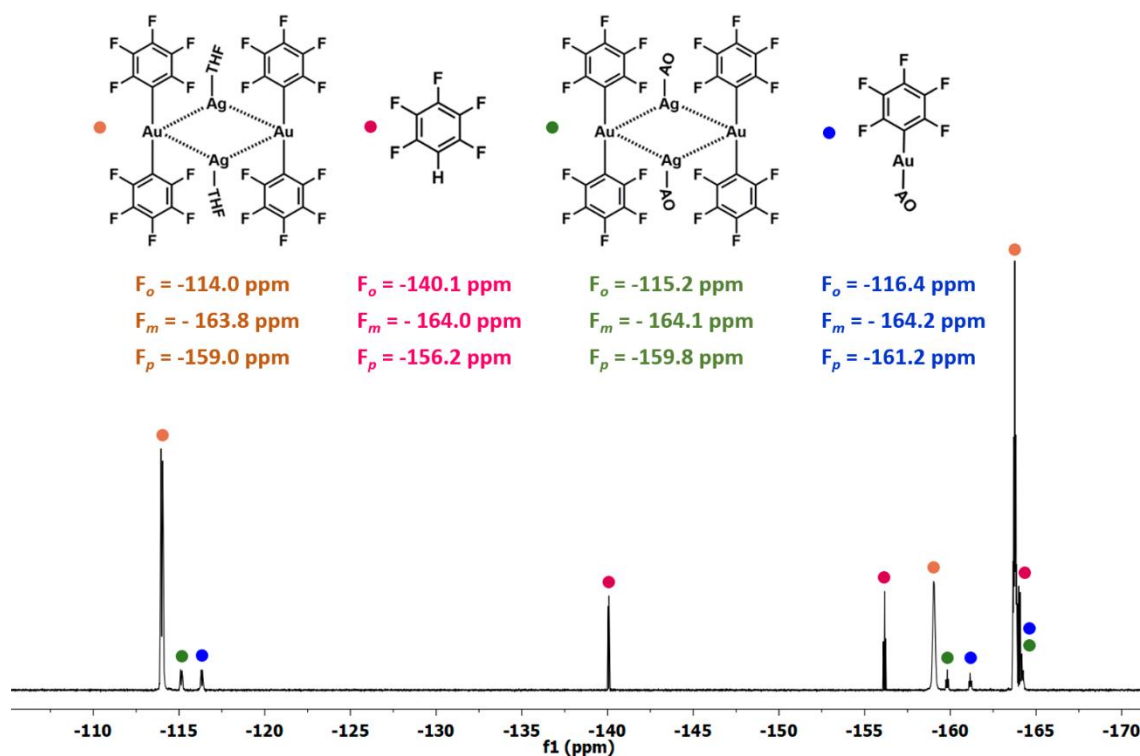


Figura 2.12. Espectro ^{19}F RMN en d^8 -THF de la reacción de formación de la muestra AuAg NBs (15) a tiempo cero.

La señal mayoritaria (naranja) se corresponde con el precursor bimetalico, $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$, en el que las moléculas de éter han sido sustituidas por moléculas de THF, intercambio que favorece la completa disolución del complejo. Por otro lado, tal y como se ha descrito en la formación de nanohilos ultrafinos de oro y plata, en los que se emplea el mismo precursor y AO como disolvente,²⁴ se observan las señales asociadas a la formación de pentafluorobenceno como subproducto de reacción (rosa).

En trabajos previos se ha descrito el mecanismo de formación de nanopartículas esféricas bimetalicas de oro y plata a partir de la descomposición del mismo complejo organometálico, $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$, empleando hexadecilamina (HDA) como agente estabilizante en lugar de AO.³¹ En dicho proceso se identifican las especies $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(HDA)_2]_n$ y $[Au(C_6F_5)(HDA)]$ como intermedios de reacción, lo que nos ha permitido asignar el resto de señales del espectro de ^{19}F RMN a los intermedios de reacción $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(AO)_2]_n$ (verde) y $[Au(C_6F_5)(AO)]$ (azul). El primero se forma gracias a la sustitución de las moléculas de disolvente por AO mientras que el segundo a través de la

redistribución de los ligandos perhalofenilo, que dará lugar a especies neutras $[M(C_6F_5)(AO)]$ ($M = Au, Ag$). Las señales asociadas a estos intermedios $[(Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(AO)_2)_n]$ y $[Au(C_6F_5)(AO)]$ presentarían menor intensidad debido, probablemente, a la formación rápida de otros intermedios inestables de tipo metal-carboxilato. De hecho, aunque los carboxilatos homolépticos de oro(I) no han sido descritos en la literatura por su inestabilidad, algunos como $[Au(CO_2R)(PPh_3)]$ ($CO_2R =$ carboxilatos funcionalizados con etilenglicol) han sido empleado como precursores en la síntesis de nanopartículas de este metal.³² Además, en este sentido es importante mencionar que la descarboxilación inducida térmicamente de carboxilatos de oro(I) o plata(I) de cadena larga ha sido descrita previamente como la responsable de la reducción de los iones metálicos en la formación de nanopartículas esféricas de tamaño reducido.³³ Por todo ello, la presencia de estos intermedios junto con la de compuesto C_6F_5H , hacen pensar que el ligando perhalofenilo actúa como base en la desprotonación de las moléculas de ácido oleico presentes en el medio, ya que se añade en exceso, dando lugar a especies $[M(oleato)]$ ($M = Au, Ag$), las cuales serán el punto de partida en la formación de las nanopartículas metálicas. Debido a este proceso, el complejo de plata $[Ag(C_6F_5)(AO)]$ no se detecta, ya que es mucho más inestable y probablemente se produzca una rápida desprotonación del mismo dando lugar al oleato de plata.

Así, con todos los datos obtenidos a través del espectro de RMN a tiempo cero y de los trabajos previos en este campo, se ha propuesto el siguiente mecanismo de descomposición del complejo $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$ en THF en presencia de ácido oleico (Esquema 2.1).

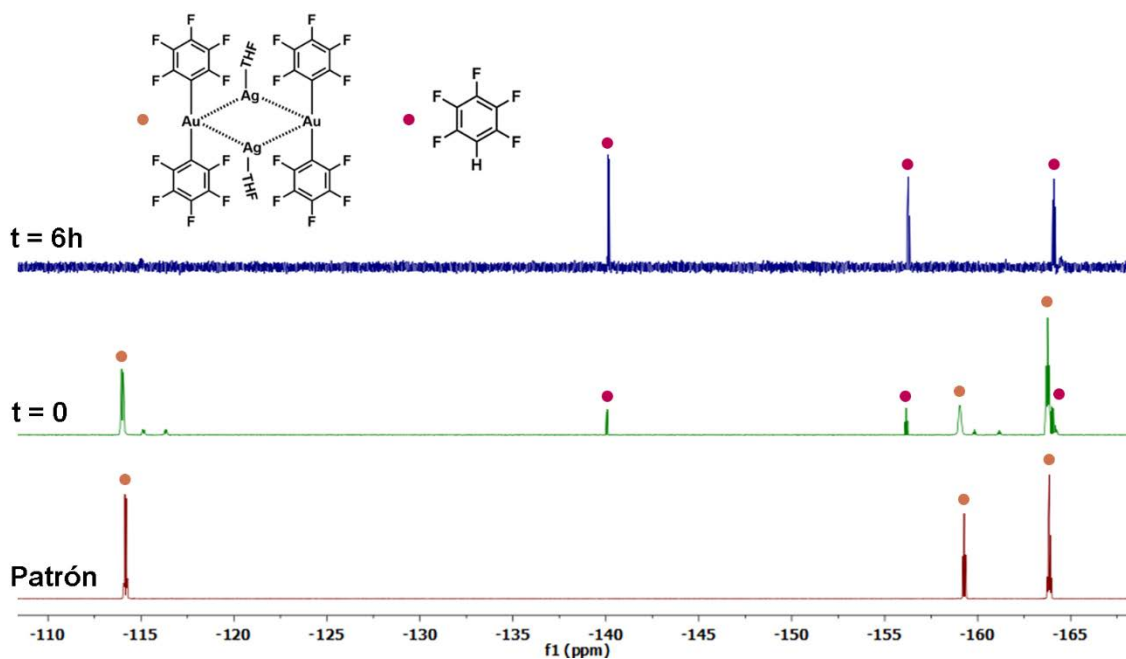


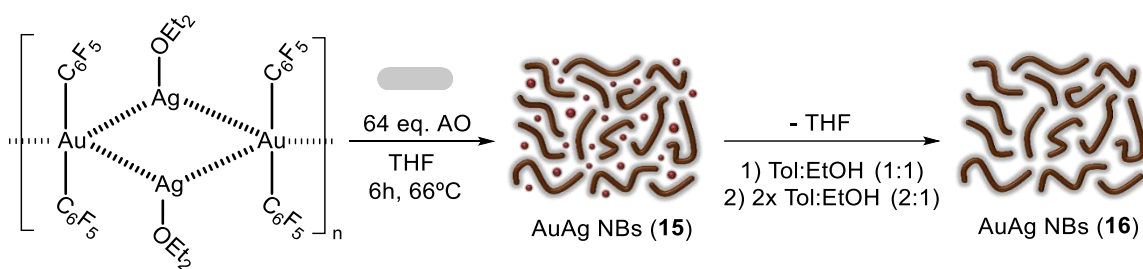
Figura 2.13. Espectros ^{19}F RMN en d^8 -THF de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ (rojo) y de la reacción de formación de la muestra AuAg NBs (**15**) a tiempo cero (verde) y tras 6 horas a reflujo (azul).

2.2.3. Proceso de purificación de las AuAg NBs mediante la eliminación de las nanopartículas esféricas.

Con el fin de separar las nanobarras de las nanopartículas esféricas se realizó un proceso de lavado basado en la diferente solubilidad de estas especies en disolventes orgánicos. En tolueno ambas nanoestructuras son completamente solubles, sin embargo, la adición de etanol, disolvente en el que las NBs son completamente insolubles, va a provocar la precipitación de estas nanoestructuras más voluminosas, manteniendo las nanopartículas esféricas de menor tamaño en disolución. Además, el etanol tendrá una segunda función, ya que, al ser miscible con el ácido oleico, nos permitirá retirar el exceso de este agente estabilizante.

Para ello, inicialmente se elimina el disolvente (THF) en el que se sintetizan las nanobarras llevando la muestra a sequedad evaporando a presión reducida, obteniéndose un sólido oscuro. A este se le añade una mezcla tolueno:etanol 1:1 y se centrifuga eliminando el sobrenadante (NPs esféricas). Posteriormente se aumenta la cantidad de tolueno y se añade una mezcla tol:etanol 2:1, tras lo que

se centrifuga y se elimina el sobrenadante. Este proceso se repite una vez más, obteniéndose, finalmente, un sólido oscuro correspondiente a AuAg NBs (16) (Ecuación 2.2). Este presenta una gran solubilidad en distintos medios orgánicos como tolueno, CH_2Cl_2 o THF, mostrando una coloración marrón una vez se encuentra en disolución. Su caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR en THF se muestra en la Figura 2.14 junto con la correspondiente de las nanobarras AuAg NBs (15) con el objetivo de señalar los cambios producidos en el proceso de purificación.



Ecuación 2.2. Síntesis general de la muestra AuAg NBs (16).

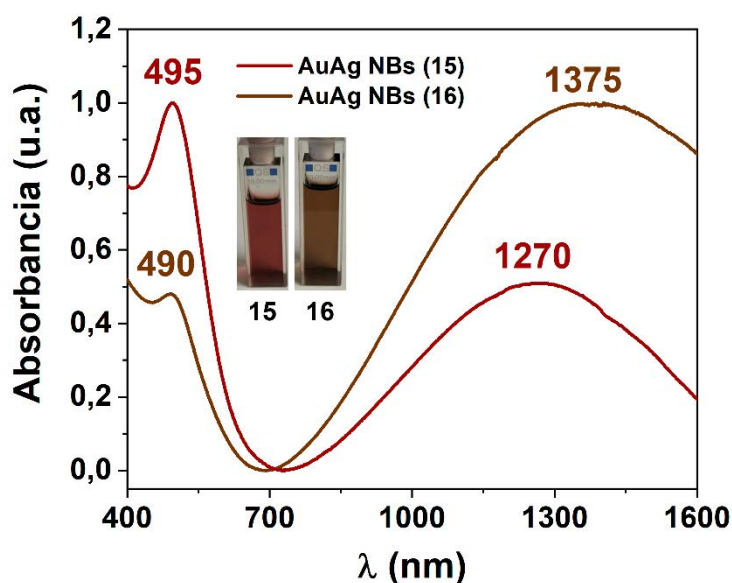


Figura 2.14. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras AuAg NBs (15-16) en disolución de THF.

Comparando ambas muestras, se observa como las intensidades relativas de las bandas de alta y baja energía (490 nm y 1375 nm respectivamente para la muestra AuAg NBs (16)) se han invertido tras el proceso de eliminación de las nanopartículas esféricas, y ahora la disolución es de color marrón. Este cambio

se atribuye a la ausencia de la contribución de las especies eliminadas (NPs esféricas) que afecta a la absorción de alta energía y a la menor intensidad del plasmón transversal de las nanobarras con respecto al longitudinal. La diferencia, en intensidad, de estas contribuciones es debida al reducido grosor de las nanoestructuras presentes (alrededor de 3 nm) ya que, como se había comentado anteriormente, cuando las dimensiones de una nanopartícula descienden de los 5 nm, la intensidad de la resonancia de plasmón superficial comienza a reducirse drásticamente, llegando incluso a no apreciarse cuando son menores a 2 nm.³⁴

En las imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (16) (Figura 2.15) se puede apreciar cómo tras el proceso de lavado no se detecta la presencia de nanopartículas esféricas. Las nanobarras aisladas presentan ahora una longitud de 24.0 ± 9.4 nm y una anchura de 3.5 ± 0.5 nm (Figura 2.16), algo superior a la registrada en la muestra de partida (22.4 ± 8.8 nm y 3.3 ± 0.6 nm). Este incremento se debe a que las nanobarras con menores dimensiones, parcialmente solubles en etanol, han sido retiradas junto con las nanopartículas esféricas, aumentando así la longitud media. Además, la eliminación parcial y selectiva de estas especies es la responsable del desplazamiento de la banda ancha de menor energía (desde 1270 nm hasta 1375 nm) ya que son las especies más pequeñas que presentan absorciones más energéticas.

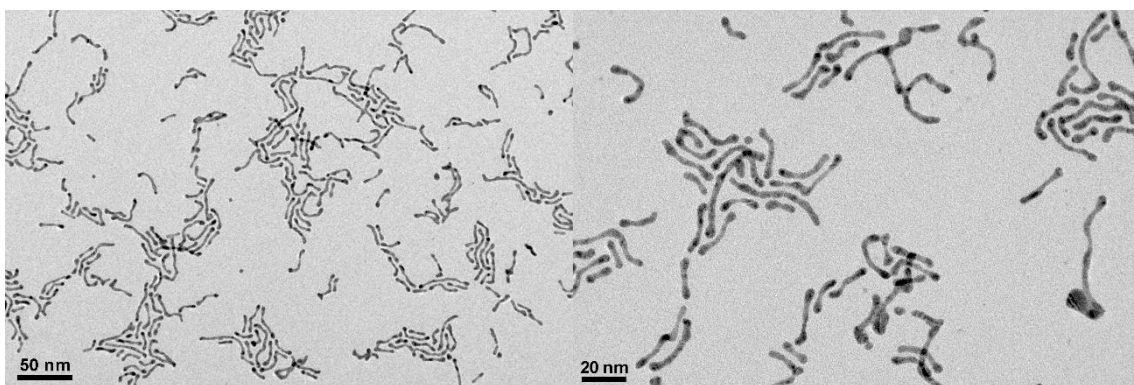


Figura 2.15. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (16).

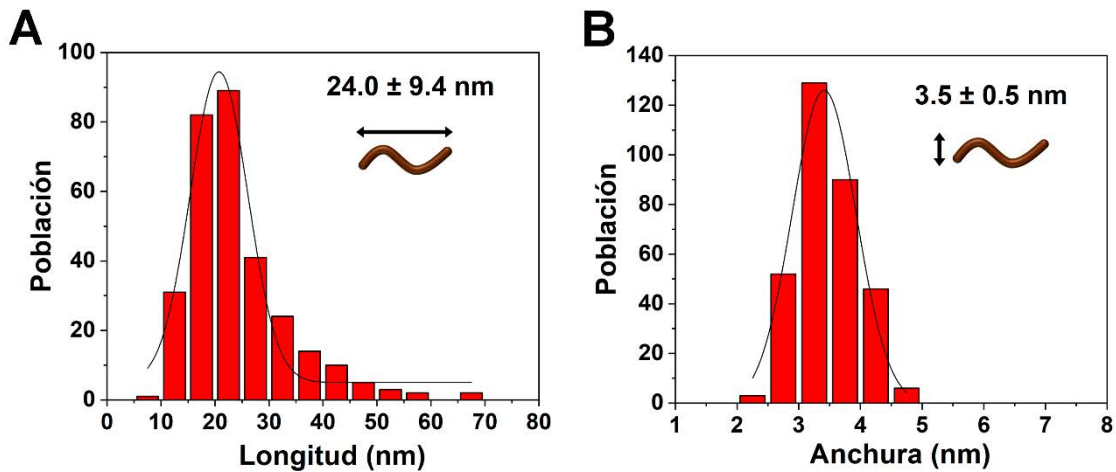


Figura 2.16. Histogramas de la distribución de longitudes (A) y anchuras (B) de la muestra AuAg NBs (16).

Por otra parte, a partir de la caracterización mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) de estas nanobarras, recogida en la Figura 2.17, se puede observar su naturaleza policristalina con diferentes orientaciones preferentes. Estas desviaciones serían, probablemente, debidas a defectos o pequeños cambios locales en la orientación cristalina en una zona determinada durante la fase de crecimiento de las nanopartículas. Además, de forma similar a como se ha descrito en trabajos previos de nanopartículas bimetálicas sobre TiO_2 ,³⁵ se puede observar como AuAg NBs crecen sistemáticamente a lo largo de la dirección [111] con una distancia interplanar para el oro o la plata de alrededor de 0.24 nm, correspondiente a una estructura cúbica centrada en las caras.

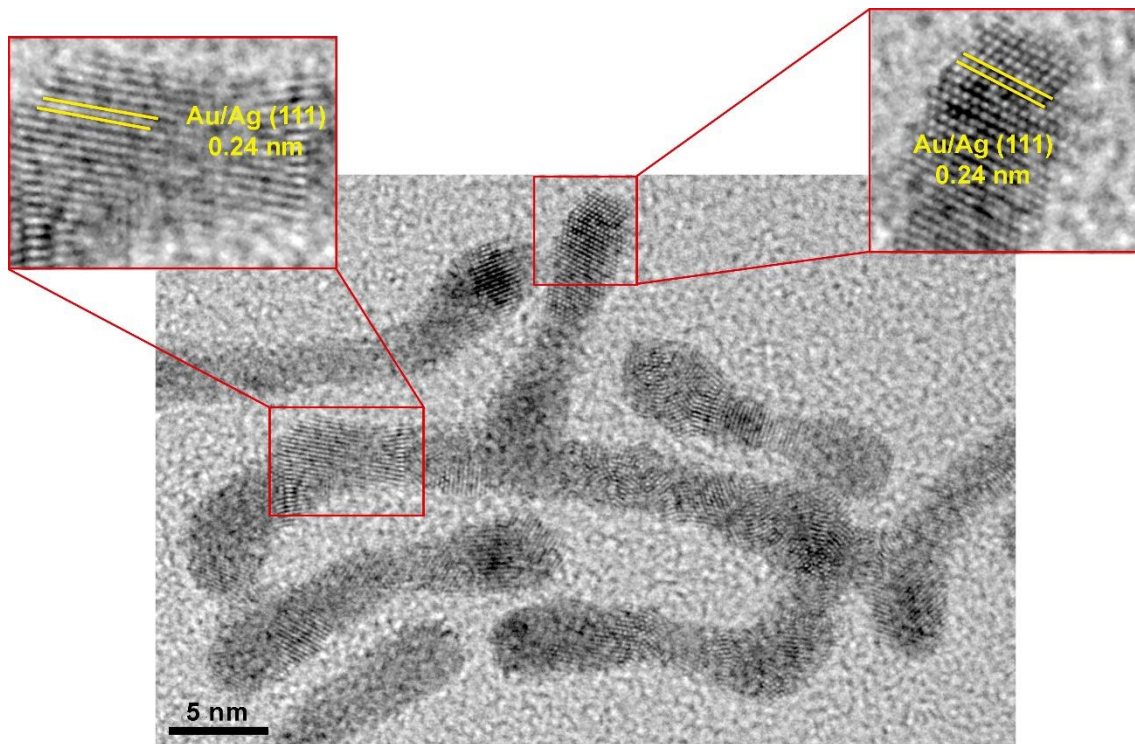


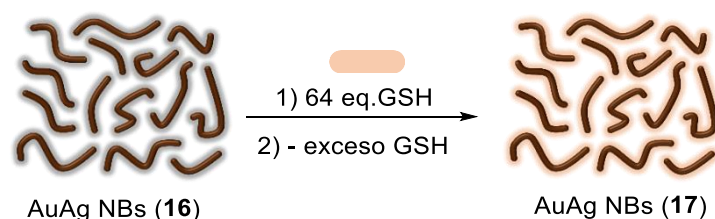
Figura 2.17. Imágenes de HR-TEM de la muestra AuAg NBs (16).

Es importante mencionar que, tal y como muestran las imágenes de HR-TEM, las nanobarras detectadas suelen mostrar un ensanchamiento en las puntas o, incluso, dentro de la propia estructura. Esto podría atribuirse a la formación inicial de nanopartículas esféricas de oro y plata que actúan como semillas, a partir de las cuales comienzan a crecer las nanobarras gracias a la deposición de los átomos metálicos dirigida por el ácido oleico, o bien que se produzca la coalescencia de estas pequeñas esferas entre sí, ya que el ensanchamiento se produce también en algunas zonas del interior. Este último mecanismo, apoyado por el hecho de que el diámetro de las NPs esféricas iniciales es de un tamaño equivalente al grosor de las nanobarras formadas, también ha sido propuesto por Xia y colaboradores para nanohilos de oro ondulados.³⁶ La combinación de ambos mecanismos explicaría las diferentes anchuras que presentan las nanobarras a lo largo de su estructura.

2.2.4. Biocompatibilización de las nanobarras de AuAg mediante el intercambio de ácido oleico por otros ligandos hidrofílicos.

El empleo de ácido oleico en la síntesis de las nanobarras de AuAg es esencial para ejercer un control sobre el crecimiento y la formación de estas especies. Sin embargo, el carácter hidrofóbico de este no permite la solubilidad de las nanobarras en medios acuosos. Por ello, para lograr la biocompatibilización de estas especies se ha llevado a cabo el intercambio de este ligando estabilizante por otros sistemas hidrofílicos, como son el tripéptido L-glutationa (GSH), empleado en el capítulo 1, el polímero poli(etilenglicol) metil eter tiol (PEG-SH) o este último con un grupo amina adicional (NH₂-PEG-SH). Los tres ligandos tienen en común la presencia de un grupo tiol (-SH) en su estructura, el cual presenta mayor afinidad por las nanopartículas de oro y plata que el grupo carboxilato del ácido oleico, permitiendo su intercambio. Además, los polímeros, PEG-SH y NH₂-PEG-SH, se emplearán como sustrato sobre el que se depositen las nanopartículas.

Para el intercambio de AO por el tripéptido GSH, se disuelve en 10 mL de THF la totalidad de la muestra de nanobarras AuAg NBs (16), formando una disolución de color marrón a la que se añaden 64 equivalentes de L-glutationa, mismo exceso que se emplea de ácido oleico, en agua destilada (10 mL). La mezcla de ambas disoluciones, que son perfectamente miscibles, se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se centrifuga y tras la eliminación del sobrenadante, que contiene el exceso de GSH y es incolora, se obtiene un sólido oscuro correspondiente a la muestra AuAg NBs (17) (Ecuación 2.3), que presenta una gran solubilidad en medios acuosos.



Ecuación 2.3. Síntesis de AuAg NBs (17) a partir de la muestra AuAg NBs (16).

La caracterización mediante espectroscopía UV-Vis-NIR en disolución de la muestra se realizó en DMSO (Figura 2.18), ya que el agua presenta fuertes absorciones en la región donde se sitúa el plasmón longitudinal de las nanobarras estudiadas. Al compararlo con la muestra AuAg NBs (16), se observa como la banda de menor energía apenas sufre un pequeño desplazamiento hacia el rojo (1400 nm) mientras que la banda correspondiente al plasmón transversal sufre un aumento de intensidad sin modificarse su posición (490 nm) tras el intercambio del agente estabilizante. Esta similitud concuerda, además, con los datos obtenidos mediante sus imágenes de TEM (Figura 2.19), donde se observan nanobarras prácticamente idénticas a las de la muestra AuAg NBs (16), con una longitud media de 23.6 ± 7.7 nm y una anchura de 3.6 ± 0.6 nm.

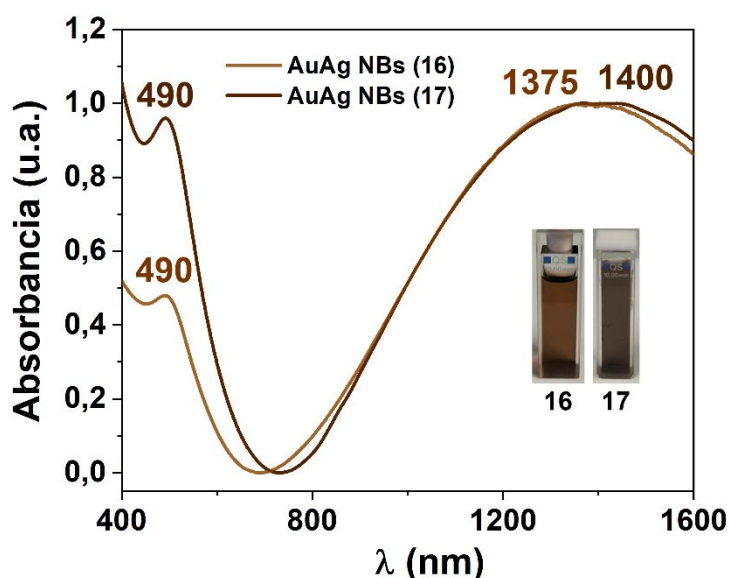


Figura 2.18. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de la muestra AuAg NBs (16) en disolución de THF y de la muestra AuAg NBs (17) en disolución de DMSO.

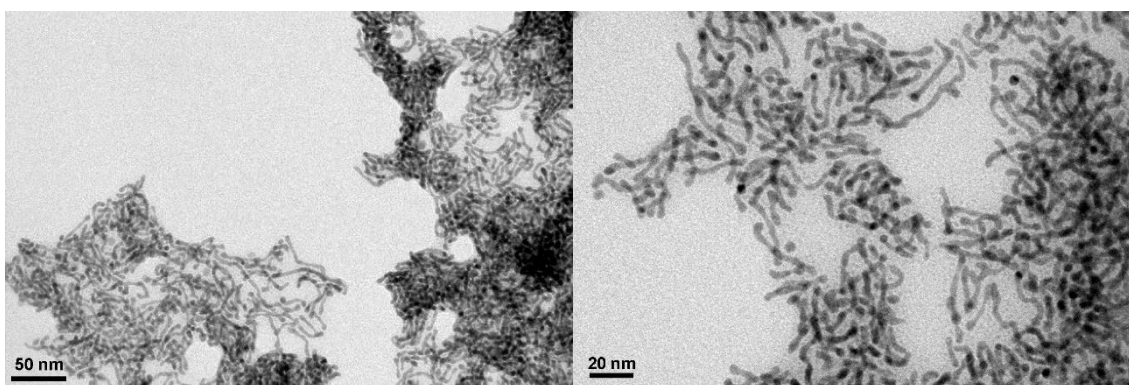
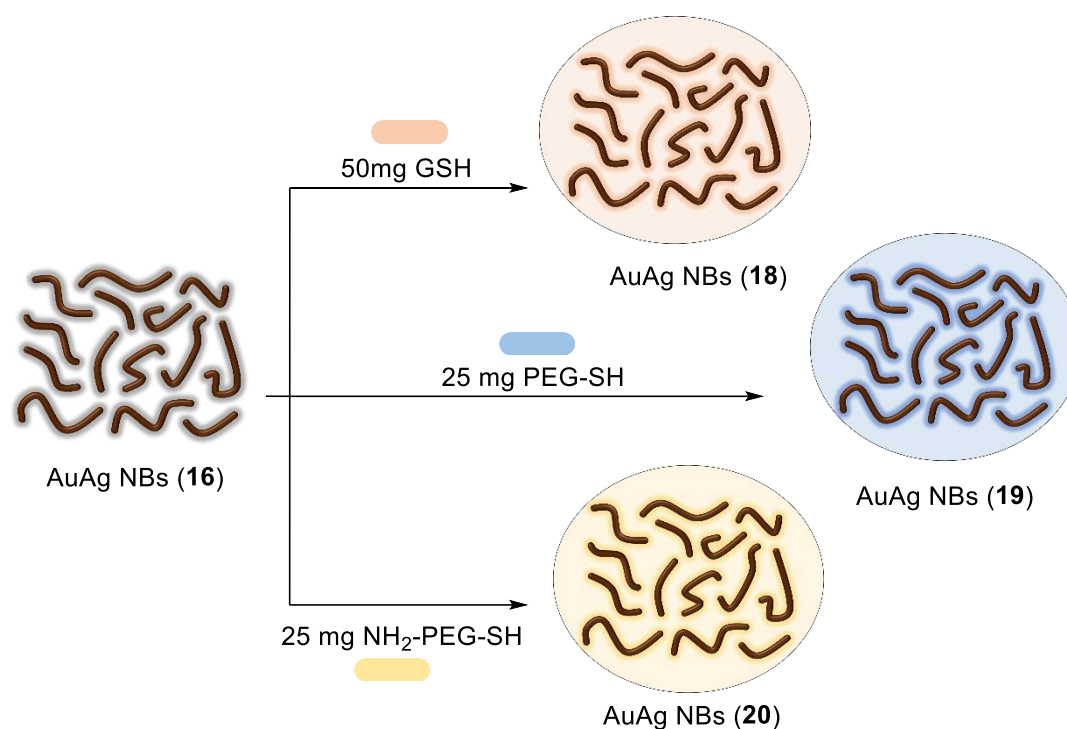


Figura 2.19. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (17).

Debido a la alta solubilidad en agua de las muestras con PEG-SH y NH₂-PEG-SH, que impide su precipitación mediante centrifugación, se decidió emplear ambos ligandos como soporte para dichas nanobarras. Por esta razón, el exceso empleado de estos polímeros es significativamente menor a 64 equivalentes, ya que representarían una cantidad demasiado grande respecto a las AuAg NBs. Esta misma función se quiso probar con el compuesto ya estudiado, L-glutaciona, pero en este caso empleando el doble de cantidad que de los polímeros anteriores debido a que el proceso de intercambio no es tan efectivo con este tripéptido.

Así, se prepara una disolución con la totalidad de las nanopartículas obtenidas en la síntesis de la muestra AuAg NBs (**16**) en THF (10 mL) y se añade una disolución acuosa (10 mL) de L-glutaciona (50 mg), PEG-SH (25 mg) o NH₂-PEG-SH (25 mg). La mezcla final de color marrón se mantiene 2 horas bajo fuerte agitación y tras este tiempo se elimina el disolvente orgánico evaporando a presión reducida. La disolución resultante se liofiliza durante 2 días para la completa eliminación del agua, obteniéndose finalmente un sólido marrón esponjoso correspondiente a la muestras AuAg NBs (**18**), para L-glutaciona, AuAg NBs (**19**), para PEG-SH, y AuAg NBs (**20**) para NH₂-PEG-SH (Ecuación 2.4), los cuales presentan gran solubilidad en medios acuosos.



Ecuación 2.4. Síntesis de las muestras AuAg NBs (18-20) a partir de la muestra AuAg NBs (16).

La caracterización de estas muestras tanto espectroscópica (UV-Vis-NIR) en DMSO (Figura 2.20) como microscópica (Figura 2.21), muestran la presencia de nanoestructuras muy similares a las obtenidas para la muestra AuAg NBs (16) (máximos de absorción: 490 y 1375 nm; longitud: 24 ± 9 nm y anchura: 3.5 ± 0.5 nm) pero altamente hidrofílicas, lo que permite confirmar la eficacia del intercambio del ácido oleico por estos nuevos agentes. Así, las nanoestructuras con el tripéptido GSH, AuAg NBs (18), presentan una longitud media de 23.2 ± 7.7 nm, una anchura de 3.4 ± 0.5 y unas absorciones en disolución de DMSO en torno a 495 y 1375 nm. Por otro lado, las nanoestructuras con el polímero PEG-SH, AuAg NBs (19), muestran una longitud media de 24.5 ± 10.3 nm y una anchura de 3.9 ± 0.5 , situándose sus correspondientes absorciones en disolución de DMSO en torno a 480 y 1390 nm. Finalmente, con el polímero NH₂-PEG-SH, AuAg NBs (20), las nanoestructuras tienen una longitud de 23.8 ± 8.3 nm, una anchura de 4.1 ± 0.5 nm y unas bandas de absorción en disolución situadas a 495 y 1500 nm.

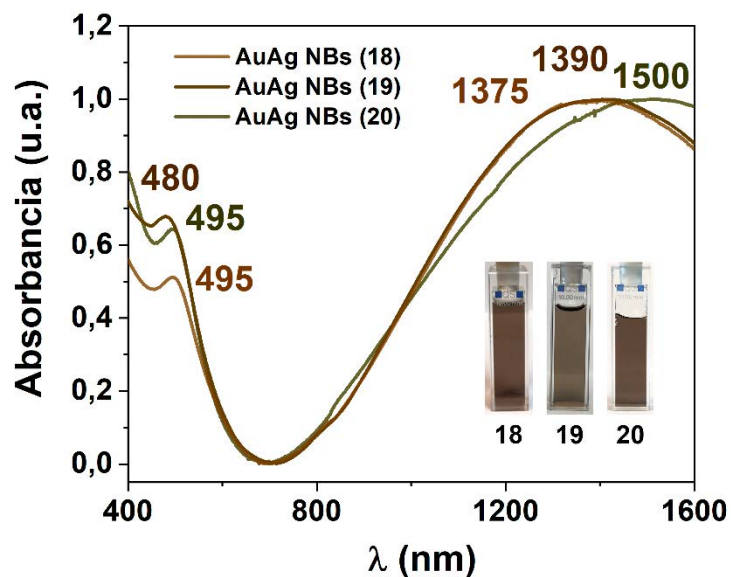


Figura 2.20. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras AuAg NBs (18-20) en disolución de DMSO.

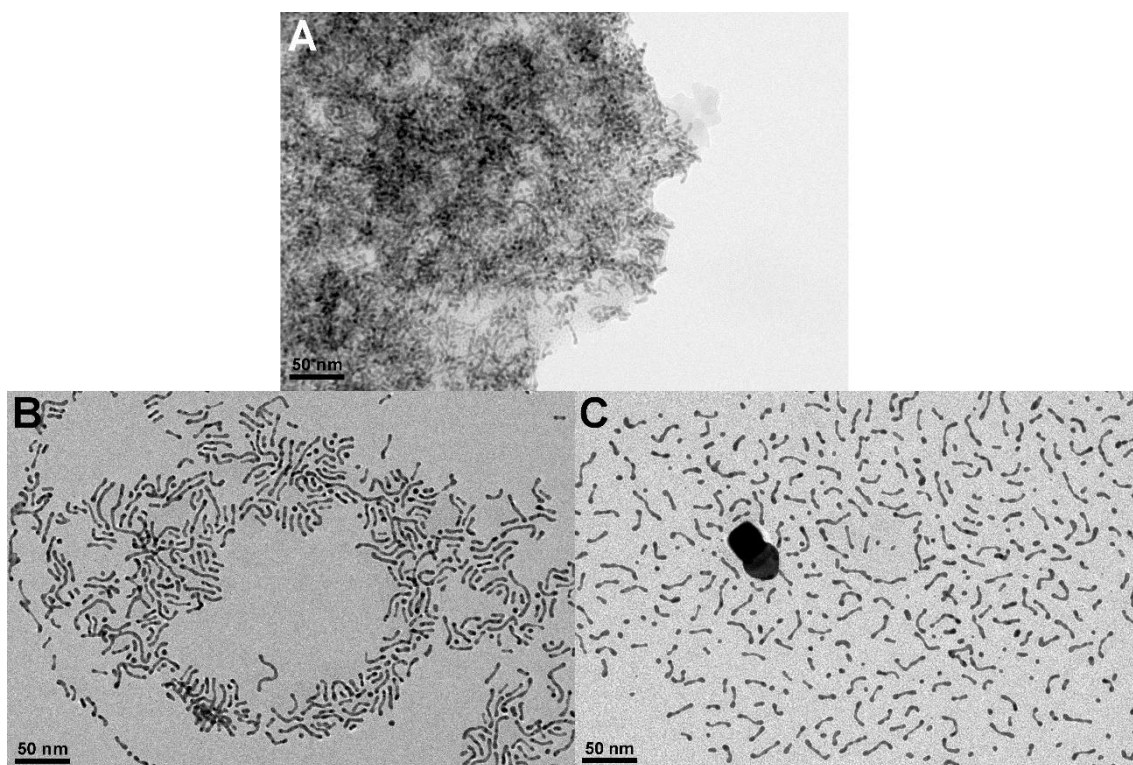


Figura 2.21. Imágenes de TEM de las muestras AuAg NBs (18) (A), AuAg NBs (19) (B) y AuAg NBs (20) (C).

Profundizando en el estudio de estos nuevos materiales híbridos, se analizó la composición de las muestras AuAg NBs (18) y AuAg NBs (19) para conocer la cantidad de metal presente en las mismas. Dicho estudio se lleva a cabo a través de la técnica XPS, espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X. Esta

técnica se basa en la detección de los fotoelectrones emitidos por la superficie de una muestra al ser expuesta a un haz de rayos X. Así, permite obtener información, cualitativa y cuantitativa, acerca de los elementos presentes en dicha superficie, pudiendo conocer tanto su concentración atómica como su estado químico. Los análisis correspondientes a las muestras AuAg NBs (18) y AuAg NBs (19) se recogen en las Figura 2.22 y Figura 2.23 respectivamente.

El espectro completo para ambos materiales muestra la presencia de picos intensos, asignados a O 1s y C 1s, mientras que los picos de baja intensidad se asignan a Ag 3d, S 2p y Au 4f, además de N 1s para el caso de la muestra AuAg NBs (18), tal y como se indican en las imágenes. A partir del análisis de sus espectros XPS se ha podido conocer su composición atómica y, con ello, la relación entre oro y plata. Así, para la muestra con exceso de GSH, AuAg NBs (18), se obtuvo una composición atómica de Ag de 0.08% y de Au del 0.05%, lo que conduce a una relación molar Ag:Au de 62:38. Por su parte, la muestra con el polímero PEG-SH, AuAg NBs (19), presentó una composición de 0.24% para la plata y 0.28% para el oro, cuya relación molar Ag:Au es de 46:54.

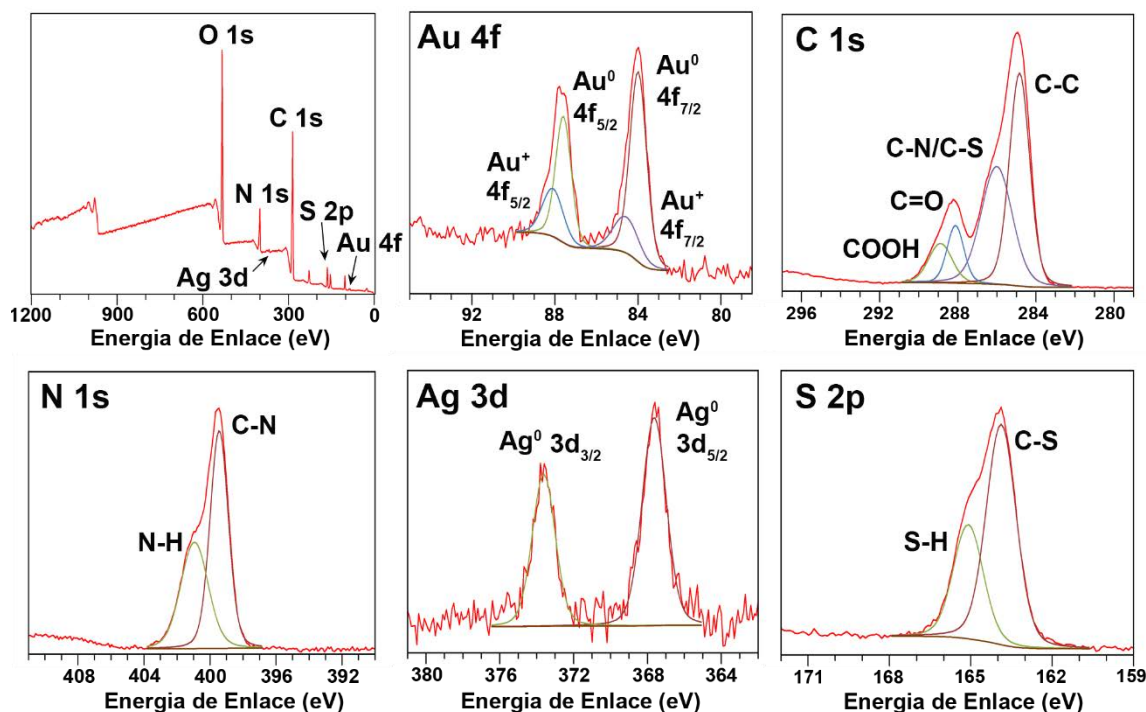


Figura 2.22. Espectro XPS completo (izquierda, arriba) y los espectros XPS de alta resolución para Au 4f, Ag 3d (centro), C 1s, S 2p (derecha) y N 1s (izquierda abajo) para la muestra AuAg NBs (18).

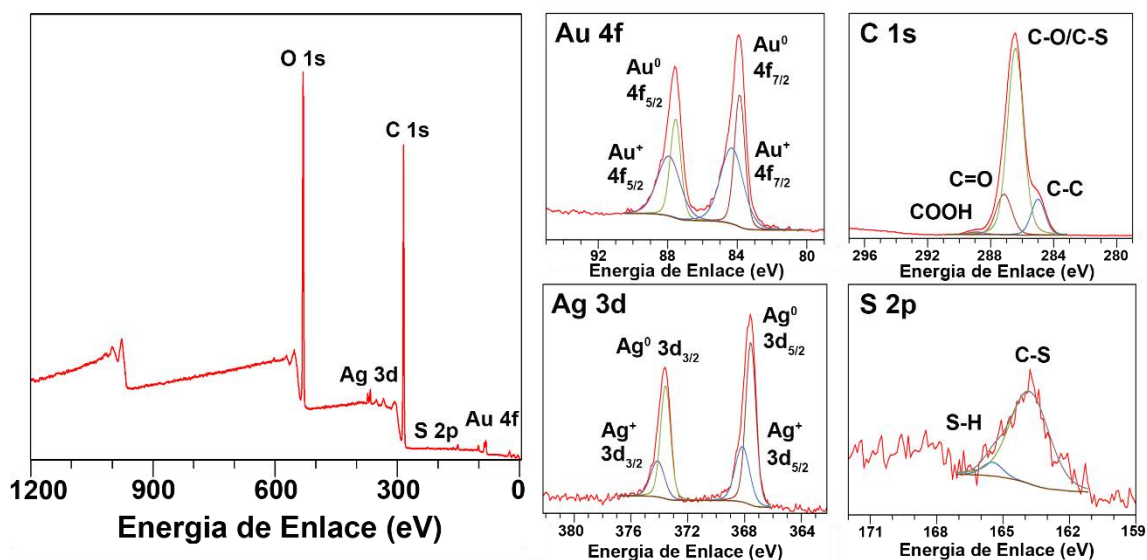


Figura 2.23. Espectro XPS completo (izquierda) y los espectros XPS de alta resolución para Au 4f, Ag 3d, C 1s y S 2p (derecha) para la muestra AuAg NBs (19).

En ambos casos se obtuvieron porcentajes metálicos muy inferiores a lo esperado, lo cual probablemente se deba a la eliminación de las nanopartículas esféricas y las nanobarras de menores dimensiones de dichas muestras, tal y como se ha comentado anteriormente en este mismo capítulo.

Por otro lado, el control sobre la relación Ag:Au presenta una alta complejidad debido a que la velocidad y los procesos de descomposición de cada metal pueden llegar a ser completamente diferentes. En nuestro caso, tal y como se había estudiado previamente a través de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la especie intermedia $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{AO})]$, que actúa como uno de los precursores de las nanopartículas metálicas, no se pudo detectar debido a su alta inestabilidad, lo que nos indica la mayor velocidad de descomposición de la plata con respecto al oro, cuyo intermedio sí es detectado. Además, una vez obtenido este metal en estado de oxidación 0, puede darse un proceso de reemplazamiento galvánico, a través del cual, la plata colaboraría en la reducción de los centros de Au(I) a Au(0), recuperando, de nuevo, el estado de oxidación +1. Por todo ello, no es de extrañar que este tipo de nanopartículas bimetalicas puedan llegar a presentar composiciones Ag:Au variables entre muestras similares, a pesar de que en el precursor organometálico se encuentren en la misma proporción.

En cuanto a las señales de alta resolución para el sólido AuAg NBs (18) encontramos que la región Au 4f se ajusta a dos dobletes espín-órbita de diferente intensidad e igualmente separados en energía (alrededor de 3.6 eV). El primero, de menor energía, a 84.0 eV y 87.6 eV pueden asignarse a Au⁰, mientras que los menos intensos, a 84.6 y 88.1 eV se asignan a átomos de oro en estado de oxidación +1. La presencia de estos últimos podría atribuirse a átomos de bajo número de coordinación en la superficie de las nanobarras de pequeño tamaño (diámetro menor de 10 nm).^{37,38} En el caso del espectro de Ag 3d, se obtiene únicamente un doblete con una separación de 6.0 eV, asignándose ambos picos (367.6 y 373.6 eV) a la plata metálica, Ag⁰. El espectro para la región de C 1s se ajusta a un pico intenso y tres más débiles, todos ellos relacionados con las moléculas de GSH presentes en la muestra. El primero, a 284.8 eV, está relacionado con los enlaces C-C, el segundo, 286.0 eV, con los enlaces C-N y C-S mientras que los picos menos intensos, a 288.1 y 288.9 eV, podrían estar asociados a los grupos C=O y COOH respectivamente.³⁹ La señal a 399.5 eV se corresponde con el N 1s y se divide en dos picos, uno relacionado con los enlaces C-N (399.4 eV) y el otro con los N-H (400.9 eV).⁴⁰ Por último, la región del S 2p muestra dos señales, a 163.9 eV correspondiente a C-S y otra a 165.1 eV asignada al grupo S-H.⁴⁰

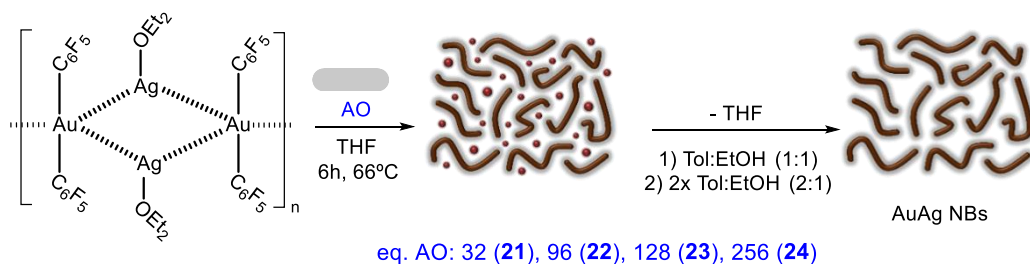
Por su parte, para la muestra AuAg NBs (19) encontramos una situación similar en la zona de Au 4f, con dos dobletes espín-órbita separados por 3.7 eV aproximadamente. El más intenso y de menor energía a 83.9 y 87.6 eV se corresponde con Au⁰ mientras que el menos intenso a 84.3 y 87.9 eV está relacionado con Au¹⁺. La plata, en este caso, presenta un perfil similar al oro, con dos dobletes separados por 6.0 eV. Así, se pueden asignar a plata metálica, Ag⁰, los picos de menor energía, 367.6 y 373.6 eV mientras que el otro doblete de menor intensidad se relacionan con la plata en estado de oxidación +1, a 368.2 y 374.1 eV.⁴¹ En cuanto a la región del C 1s, existe alguna diferencia con la muestra anterior, ya que el pico más intenso, a 286.4 eV, en este caso es el correspondiente a los enlaces CO y CS del polímero. Los menos intensos, a 285.0, 287.2 y 288.7 eV se relacionan con los enlaces C-C y los grupos C=O y COOH respectivamente. Finalmente, la región de S 2p, presenta un pico débil, el cual se ajusta a dos señales a 163.8 y 165.5 eV asignadas a C-S y S-H.

2.2.5. Síntesis de AuAg NBs en función de la cantidad de ácido oleico empleada.

Como se había comentado anteriormente, el ácido oleico va a jugar un papel muy relevante en la formación de las nuevas nanoestructuras. Inicialmente, este ligando actúa como agente reductor del precursor organometálico para posteriormente ejercer de agente estabilizante. Sin embargo, al igual que en el capítulo 1, este ácido será decisivo en el pre-ensamblaje a nivel molecular, lo que determinará la forma y el tamaño de las especies formadas. Por ello, variando la proporción entre el ácido oleico y el complejo de Au(I)-Ag(I) se conseguirá un excelente control sobre las dimensiones de las AuAg NBs, lo que nos permitirá modular sus propiedades.

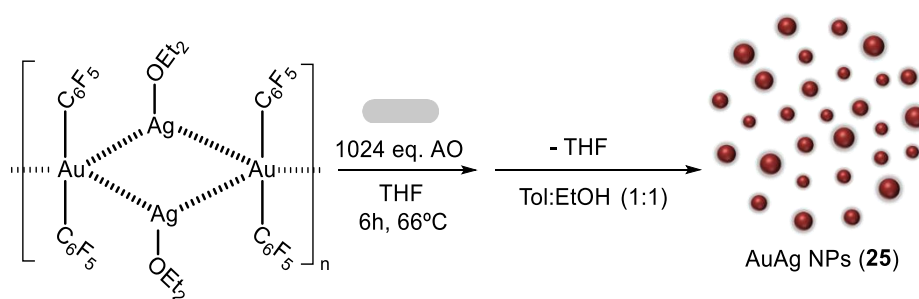
Así, la descomposición del complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ (0.47 mM) se lleva a cabo en THF (30 mL) en presencia de distintas cantidades de ácido oleico (32 (**21**), 96 (**22**), 128 (**23**), 256 (**24**) y 1024 (**25**) equivalentes, lo que corresponde a 8, 24, 32, 64 y 256 equivalentes por centro metálico respectivamente). La mezcla resultante se mantiene en condiciones de reflujo (66 °C) durante 6 horas, protegida de la luz y bajo fuerte agitación.

Cuando se emplean desde 32 a 256 equivalentes, una vez transcurrido el tiempo de reacción se obtiene una disolución granate intensa, a la que se elimina el disolvente evaporando a presión reducida hasta sequedad, obteniéndose un sólido negro. Al igual que en AuAg NBs (**16**) para eliminar las nanopartículas esféricas, se lava mediante centrifugación, una vez con una mezcla tolueno:etanol en proporción 1:1 y 2 veces con una proporción 2:1, desechando el sobrenadante de color rojo rubí. Tras ello el sólido final obtenido corresponde a la formación de AuAg NBs (Ecuación 2.5).



Ecuación 2.5. Síntesis de las muestras AuAg NBs (**21-24**).

Por otro lado, en caso de 1024 equivalentes, trascurridas las 6 horas de reacción se obtiene una disolución de color rojo rubí, cuyo disolvente se elimina por evaporación a presión reducida. Para eliminar el exceso de ácido oleico, se lava dos veces con mezclas tolueno:etanol (1:1), y tras retirar el sobrenadante después de un proceso de centrifugación se obtiene un sólido rojizo, correspondiente a la muestra AuAg NPs (25) (Ecuación 2.6). Al intentar precipitar las NPs aumentando la cantidad de tolueno en la mezcla de lavado, al igual que en el caso de las nanobarras, se observó que todo permanecía en disolución. Este hecho junto con el color rojizo de la disolución hace pensar que se trata exclusivamente de nanopartículas esféricas.



Ecuación 2.6. Síntesis de la muestra AuAg NPs (25).

La comparación de los espectros UV-Vis-NIR en disolución de las muestras AuAg NBs (21-24) junto con la muestra AuAg NBs (16) previamente analizada (Figura 2.24), muestran como la banda correspondiente al plasmón transversal apenas sufre variaciones en cuanto a su posición. Por otro lado, la banda asignada al plasmón longitudinal sufre ligeros desplazamientos hacia menores energías a medida que la cantidad de ácido oleico aumenta. A pesar de estas modificaciones, todas las disoluciones mantienen una coloración marrón. Sin embargo, cuando la relación metal:AO es demasiado elevada (1024 equivalentes para la muestra AuAg NPs (25)), la banda de menor energía desaparece, presentando una única absorción de mayor energía situada a 520 nm, acorde con el significativo color rojo de su disolución.

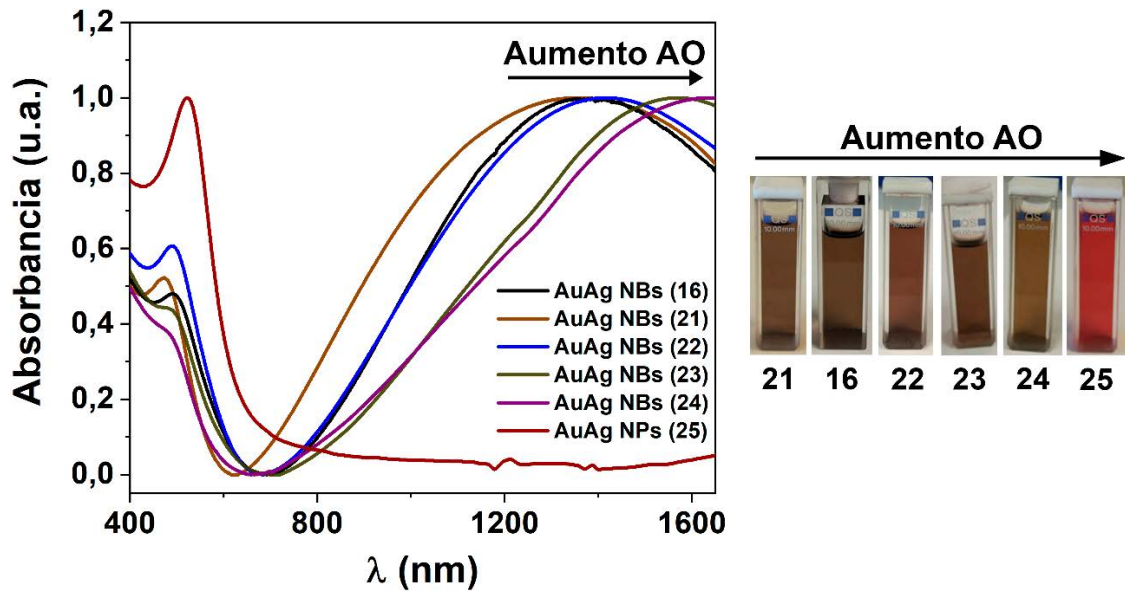


Figura 2.24. Espectros normalizados de absorción de las muestras AuAg NBs (16, 21-24) y AuAg NPs (25).

Analizando las imágenes TEM, se detectó la presencia de nanobarras curvadas de diferentes dimensiones para las muestras AuAg NBs (21-24) mientras que para el producto AuAg NPs (25) únicamente se observa la presencia de nanopartículas esféricas, como se podía prever por su espectro de absorción UV-Vis-NIR. Estas imágenes quedan recogidas en la Figura 2.25 junto con la correspondiente a la muestra AuAg NBs (16) para facilitar la comparación.

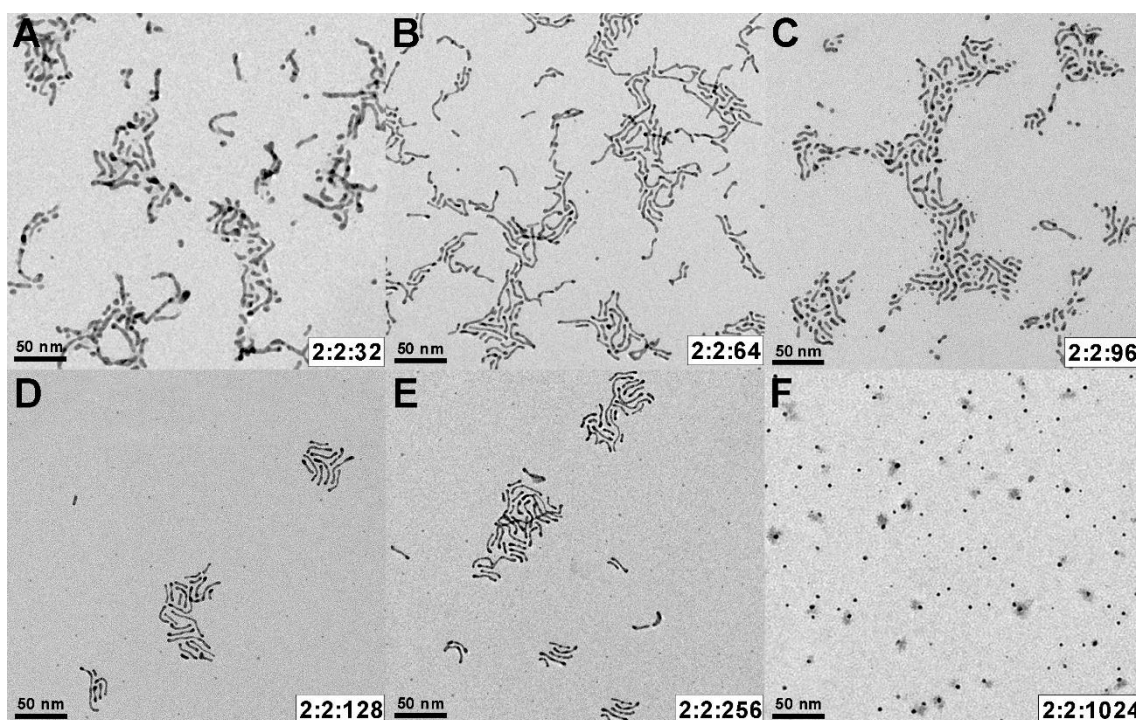


Figura 2.25. Imágenes de TEM de las muestras AuAg NBs (**21**) (A); AuAg NBs (**16**) (B); AuAg NBs (**22**) (C); AuAg NBs (**23**) (D); AuAg NBs (**24**) (E) y AuAg NPs (**25**) (F).

Todos los datos obtenidos mediante la caracterización espectroscópica y microscópica para las muestras AuAg NBs (**16**, **21-24**) y AuAg NPs (**25**) se recogen en la Tabla 2.1. También se recoge los valores de relación de aspecto, que equivalen a la relación entre la longitud y la anchura de las nanobarras registradas.

Tabla 2.1. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR y microscopía de transmisión electrónica para las muestras AuAg NBs (**16**, **21-24**) y AuAg NPs (**25**).

Muestra	Equivalentes AO	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Longitud (nm)	Anchura (nm)	RA (Longitud/anchura)
21	32	473-1352	23.5 ± 8.9	4.9 ± 0.8	4.8
16	64	490-1375	24.0 ± 9.4	3.5 ± 0.5	6.9
22	96	490-1420	25.8 ± 7.9	3.7 ± 0.5	7.0
23	128	490-1575	28.9 ± 11.4	3.5 ± 0.5	8.25
24	256	480-1630	30.6 ± 11.2	3.2 ± 0.4	9.6
25	1024	522	3.7 ± 0.5 (esféricas)	-	-

A la vista de estos resultados, se puede deducir como a medida que aumenta la relación entre AO y el precursor organometálico, entre 32 y 256 equivalentes, la banda correspondiente al plasmón longitudinal se desplaza hacia menores energías, desde 1352 nm para la muestra AuAg NBs (21) hasta 1630 nm para la muestra AuAg NBs (24). Estas variaciones son debidas al aumento progresivo de la longitud de estas especies con la cantidad de AO añadida, desde 23.5 nm hasta 30.6 nm, ya que cuanto mayor es esta dimensión, menor es la frecuencia de resonancia de los electrones libres de estas nanopartículas y mayor su longitud de onda. Representando la longitud de las nanobarras frente el máximo de absorción de la banda ancha de menor energía, para las muestras entre 32 y 256 equivalentes (Figura 2.26), encontramos que existe una relación lineal entre ambas, lo que nos permitirá tener la capacidad de controlar y modular las propiedades de estas nanoestructuras.

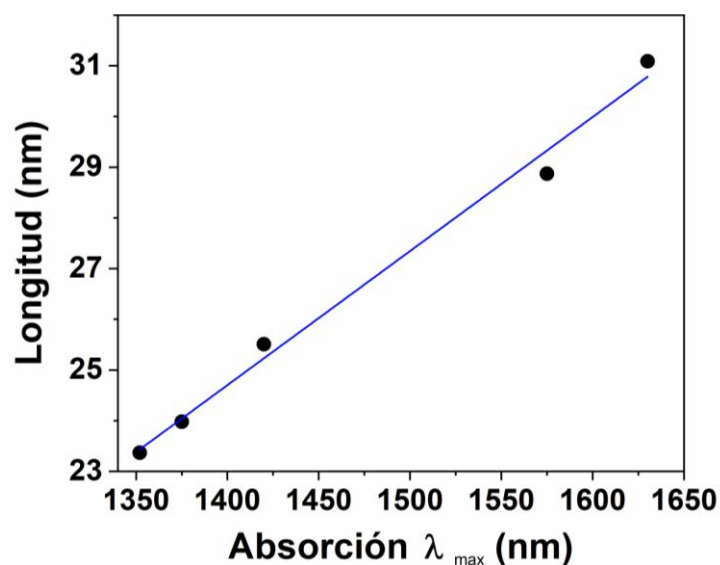


Figura 2.26. Relación entre la longitud de las NBs y el máximo de absorción correspondiente al plasmón longitudinal para la muestra AuAg NBs (16, 21-24).

En el caso de la anchura de estas especies y su correspondiente absorción plasmónica de alta energía, apenas sufren variaciones con la cantidad de ácido oleico empleada, situándose el máximo entre 470 y 490 nm con una anchura de entre 3 y 5 nm.

Se ha publicado previamente un comportamiento similar para el desplazamiento de la banda correspondiente a l-SPR para nanobarras de

aleaciones de oro y plata de gran tamaño y diámetro. Estas nanoestructuras muestran absorciones entre 1125 y 1740 nm con relaciones de aspecto (longitud/diámetro) entre 5 y 9 para nanobarras cuya anchura es de alrededor de 40 nm.¹⁷ Además, con dimensiones similares a las descritas en esta memoria, se han publicado tanto mini Au NBs (diámetros menores a 10 nm),²⁷ como Au²³ y AuAg²⁴ UNBs con absorciones para el l-SPR a más de 1000 nm, las cuales se desplazan inequívocamente según la relación de aspecto que presentan dichas especies. En nuestro caso, la posición de la banda debida al plasmón longitudinal (1350-1630 nm) se relaciona con la longitud de las nanobarras (23.5-30.6 nm) y no con la relación de aspecto (entre 4.8 y 9.6), debido, posiblemente, a la gran dispersión registrada para la anchura de estas especies (entre 3 y 5 nm), ya que, al presentar dimensiones tan reducidas, pequeñas variaciones morfológicas tienen un gran efecto en sus propiedades.

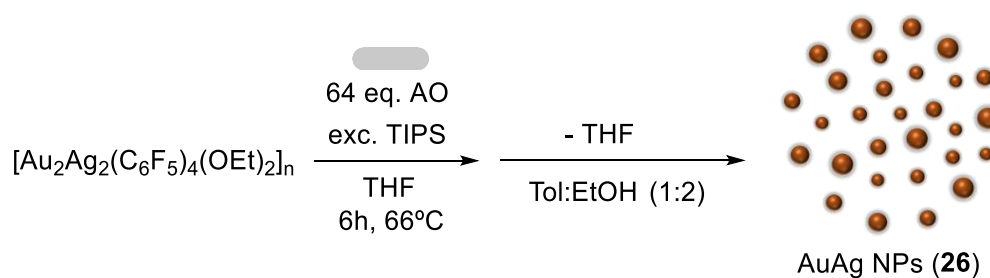
Por otro lado, cuando la cantidad de ácido oleico es demasiado alta, 1024 equivalentes para la muestra AuAg NPs (**25**), parece no ser favorable la formación de estructuras anisotrópicas, obteniéndose nanopartículas esféricas de unos 3.7 nm de diámetro. Esto tiene consecuencias en el espectro de absorción, donde únicamente se registra una absorción plasmónica, esta vez situada a 522 nm.

2.2.6. Síntesis de AuAg NPs en presencia de triisopropilsilano como agente reductor.

Con el objetivo de estudiar los efectos que tendría en la síntesis de NBs la presencia de un agente reductor, se repitió la síntesis manteniendo las mismas condiciones que para AuAg NBs (**15**) pero con la adición de triisopropilsilano (TIPS), el cual ya fue empleado en el capítulo 1 para la obtención de coloidosomas de oro. Sin embargo, al añadir el reductor observamos la formación de disoluciones de color anaranjado, propias de nanopartículas esféricas, que nos propusimos estudiar en más detalle.

La síntesis de estas comienza con la disolución del complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ (0.47 mM) en THF (30 mL), bajo atmósfera inerte de

argón. En estas condiciones se añaden 64 equivalentes de ácido oleico (30 mM), y exceso de triisopropilsilano (24 mM). La mezcla, que rápidamente comienza a tornar a una coloración anaranjada oscura, se mantiene bajo fuerte agitación y protegida de la luz durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C). Aparentemente el tiempo de descomposición debería ser menor que en el caso de las nanobarras, sin embargo, se mantuvo dicho tiempo para asegurarnos que la descomposición del complejo organometálico es completa. Transcurrido este tiempo, se obtuvo una disolución coloidal de color naranja oscuro, cuyo disolvente es eliminado evaporando a presión reducida hasta sequedad, resultando en un sólido oscuro. Con el fin de eliminar el exceso de reductor y de ácido oleico, se llevaron a cabo dos lavados de una mezcla tolueno:etanol (1:2), obteniéndose un sólido oscuro, correspondiente a la muestra AuAg NPs (**26**) (Ecuación 2.7), el cual presenta una gran solubilidad en THF, tolueno o CH₂Cl₂, entre otros.



Ecuación 2.7. Síntesis de la muestra AuAg NPs (**26**).

De forma similar al resto de nanopartículas descritas en este capítulo, se llevó a cabo su caracterización espectroscópica UV-Vis-NIR en disolución de THF, la cual se recoge en la Figura 2.27 junto con el correspondiente espectro de absorción de la muestra AuAg NBs (**16**). Así, comparando el mismo procedimiento experimental en presencia o en ausencia de triisopropilsilano, encontramos que la adición del reductor no favorece la formación de nanobarras, desapareciendo la absorción característica del plasmón longitudinal en la zona del infrarrojo cercano. Únicamente se detecta una banda intensa en torno a 478 nm, probablemente debida a nanopartículas esféricas más pequeñas que las encontradas en la muestra AuAg NPs (**25**), ya que una absorción más energética, a misma composición y forma, suele indicar un tamaño más reducido.

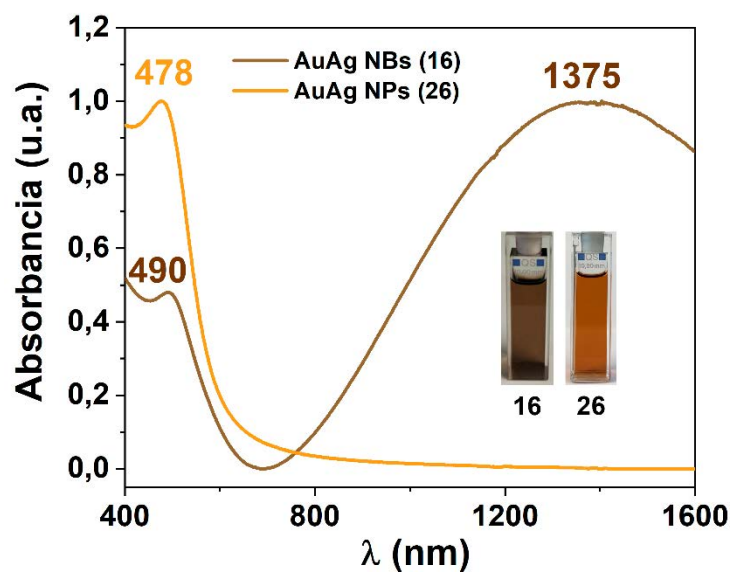


Figura 2.27. Espectros de absorción normalizados UV-Vis-NIR de las muestras AuAg NBs (16) y AuAg NPs (26).

La formación de NPs esféricas se confirma mediante la caracterización por microscopía de transmisión electrónica (Figura 2.28). En dichas imágenes se puede observar la presencia de nanopartículas esféricas de un tamaño muy reducido, con un diámetro de 2.6 ± 0.5 nm, tal y como se había comentado, menores que las registradas para la muestra AuAg NPs (25) e incluso que la anchura de las nanobarras previamente sintetizadas.

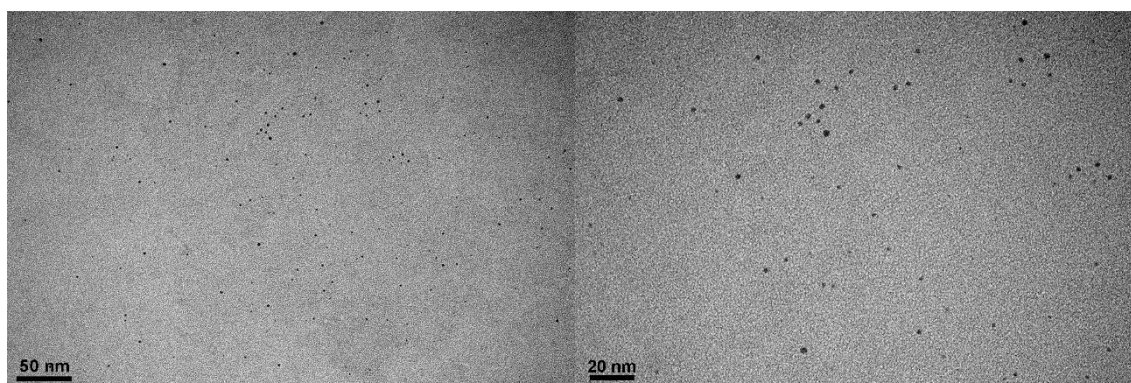


Figura 2.28. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs (26).

2.3. PROPIEDADES FOTOTÉRMICAS DE LAS NANOBARRAS DE ORO Y PLATA INDUCIDAS POR LUZ INFRARROJA.

Como se había comentado en el capítulo 1, la radiación correspondiente al infrarrojo cercano (NIR), entre 800 y 2500 nm aproximadamente, ha sido ampliamente estudiada en el ámbito de la medicina debido a la mayor transparencia que presentan ciertas longitudes de onda en esta región hacia la materia orgánica con respecto a la luz visible. Más concretamente, para su aplicación en terapia fototérmica, nos referimos a las radiaciones que se encuentran dentro de las denominadas ventanas biológicas. Así, se han identificado 3 de estas regiones que engloban distintas longitudes de onda, la primera (NIR-I) que comprende la zona entre 700 y 950 nm, la segunda (NIR-II) que abarca desde 1000 a 1350 nm y la tercera (NIR-III) que se encuentra entre 1550 y 1870 nm.^{42,43} Estas ventanas presentan una mayor transparencia a medida que aumenta su longitud de onda y cada una es delimitada según la absorción de determinadas biomoléculas orgánicas, como el colágeno, lípidos o hemoglobina. Sin embargo, la principal causa que separa cada una de las ventana es la absorción característica del agua, cuyos modos de vibración se sitúan alrededor de 900, 1200, 1400 y 1900 nm, siendo algunos de ellos determinantes, por sí mismos, en los límites de estas ventanas biológicas.⁴⁴ En la siguiente figura se destacan estas ventanas con la representación del coeficiente de pérdida de la piel humana (Figura 2.29A) y del coeficiente de atenuación de la sangre, piel y tejido graso (Figura 2.29B) según la longitud de onda, siendo ambos una representación de la pérdida de intensidad de la radiación al atravesar el tejido humano.⁴²

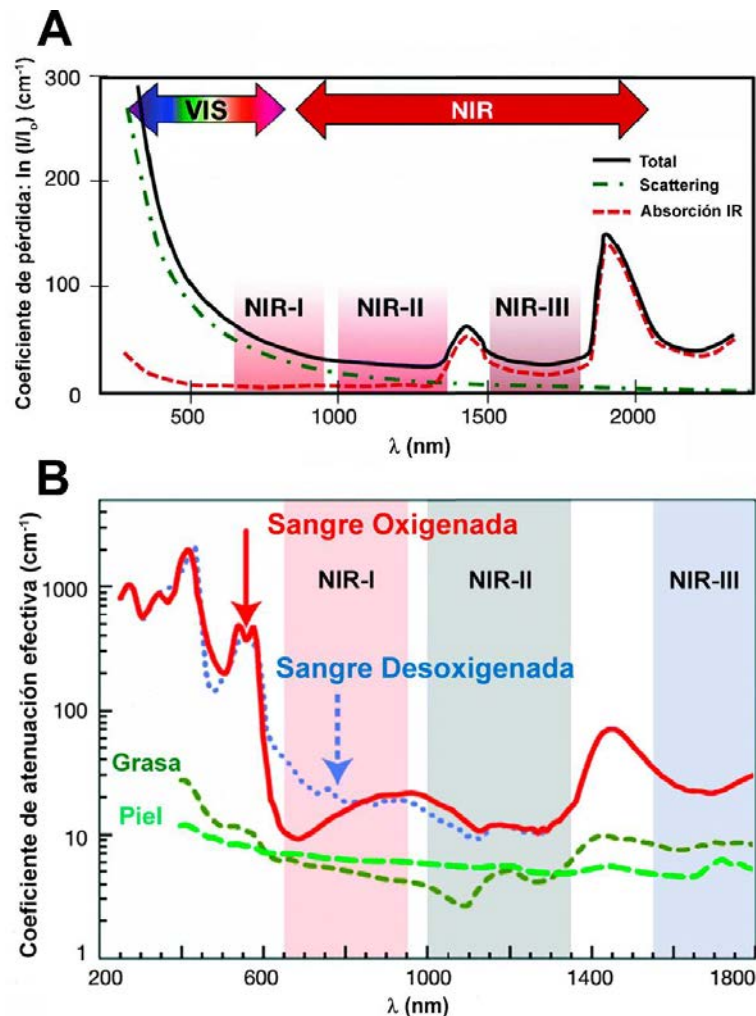


Figura 2.29. Coeficiente de pérdida de la piel según la longitud de onda, lo que equivale a su espectro de absorción (A) y coeficiente de atenuación efectiva según la longitud de onda en diferentes tejidos y fluidos (B) mostrando la posición de las diferentes ventanas biológicas.

Así, la importancia de esta región del infrarrojo junto a la absorción tan característica de las nanobarras de oro y plata correspondiente a su plasmón longitudinal (750-1700 nm) y a nuestra experiencia previa con los coloidosomas de oro, nos hizo pensar que estas especies podrían presentar interesantes propiedades de cara a su uso en terapia fototérmica.⁴⁵ En este ámbito, existen numerosos ejemplos de nanopartículas de oro con importantes resultados,^{6,46,47} debido a la gran capacidad que tienen para aumentar su temperatura de forma local. Esto unido a la presencia de plata, que presenta en tamaños nanométricos importantes propiedades antimicrobianas,^{48,49} puede hacer de estas especies prometedores candidatos en este tipo de aplicaciones biomédicas.

Por ello, inicialmente, nos propusimos evaluar el calentamiento fototérmico de las muestras derivadas de la síntesis con 64 equivalentes de ácido oleico, tanto en disolución como en estado sólido, en presencia de radiaciones situadas en estas ventanas biológicas. Para ello se emplearán fuentes de radiación LEDs, con longitudes de onda situadas en el NIR-I, de 850 y 940 nm, con una potencia por unidad de superficie aproximada de 0.6 W/cm^2 y una cámara termográfica de infrarrojo que permite determinar la temperatura en tiempo real. Finalmente, se estudiará la estabilidad de estas muestras tras el proceso de calentamiento a través de microscopía de transmisión electrónica.

2.3.1. Calentamiento fototérmico de AuAg NBs en disolución.

En primer lugar, quisimos evaluar el calentamiento fototérmico en las nanobarras estabilizadas con ácido oleico, cuya presencia no permite su solubilidad en agua, pero sí en diferentes disolventes orgánicos. Para ello, se preparó una disolución de la muestra AuAg NBs (**16**) en 3 mL de THF con una concentración aproximada de metal de 0.15 mg/mL . Así, al someter esta disolución a una radiación LED de 850 nm, la temperatura aumenta desde $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura inicial) hasta $42 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que, si se emplea el LED de 940 nm, se alcanzan temperaturas máximas de hasta $62 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo 25 y $26 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente las temperaturas alcanzadas por el disolvente. Estos resultados quedan representados en la Figura 2.30 junto con las imágenes tomadas mediante la cámara termográfica IR al comienzo y al final del calentamiento.

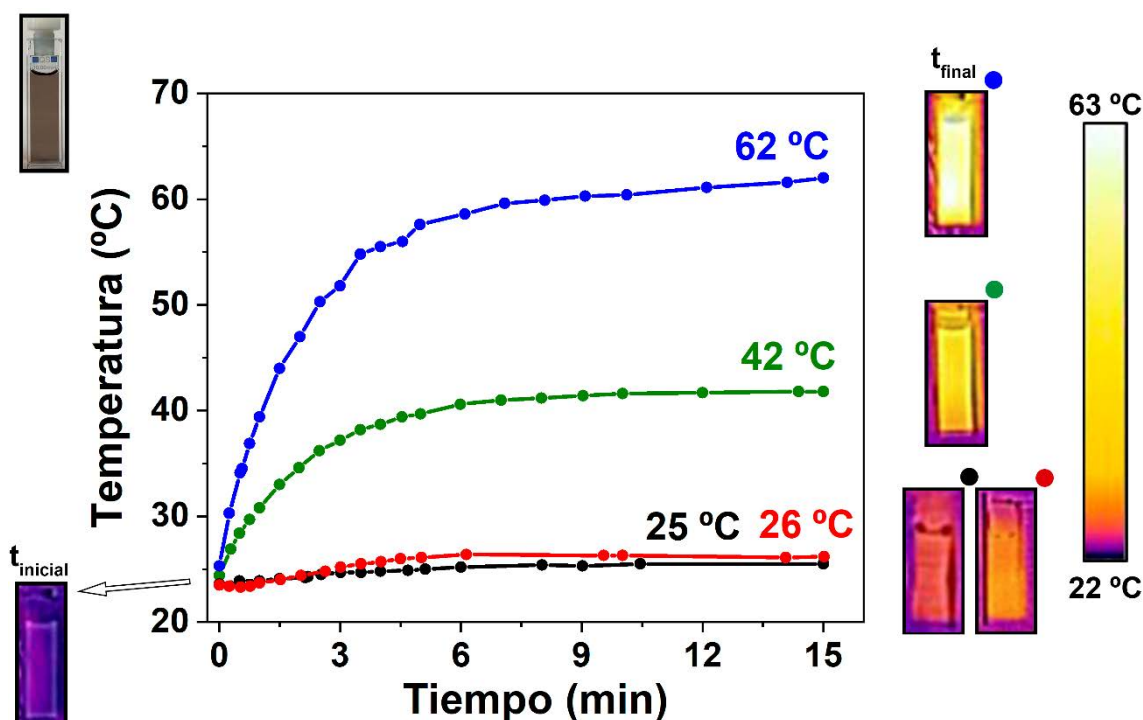


Figura 2.30. Incremento de temperatura de una disolución de la muestra AuAg NBs (16) (0.15 mg/mL de metal) con LEDs de 850 (verde) y 940 nm (azul) y el incremento de la temperatura del disolvente libre con LEDs de 850 (negro) y 940 nm (rojo).

Como se había comentado anteriormente, el calentamiento fototérmico está íntimamente relacionado con la capacidad de absorber radiación por parte de las nanopartículas para producir una resonancia de plasmón superficial. En el caso de la muestra AuAg NBs (16), cuyo espectro está representado en la Figura 2.14, la absorbancia aumenta, debido al plasmón longitudinal, a partir de 750 nm hasta alcanzar su máximo en 1375 nm. De esta manera, su disolución presentará una mayor absorbancia a 940 nm que a 850 nm, lo que está de acuerdo con la diferencia de temperaturas alcanzadas con cada LED (62 °C frente a 42 °C) (Figura 2.31). Es importante mencionar que la temperatura medida es la alcanzada por la disolución en la que se encuentran las nanopartículas, sin embargo, la temperatura local que pueden llegar a alcanzar estas especies puede llegar a ser mucho mayor.

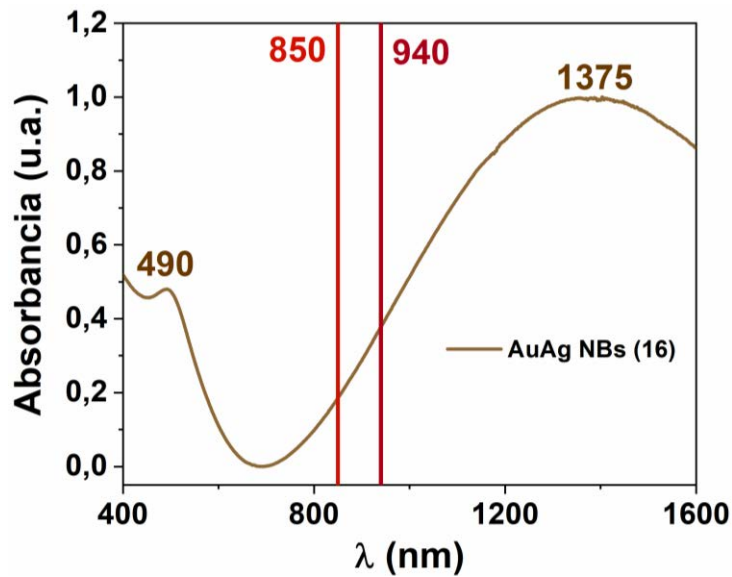


Figura 2.31. Espectro de absorción UV-Vis-NIR de la muestra AuAg NBs (16) junto con las longitudes de onda correspondientes a los LEDs empleados en el calentamiento fototérmico (850 y 940 nm).

Por otro lado, un problema muy común en nanopartículas de este tipo es la inestabilidad térmica que presentan algunas de ellas a altas temperaturas, pudiendo fundirse unas con otras o precipitando en estado masivo. Este fenómeno puede deberse a la imposibilidad del agente estabilizante para evitar los procesos de coalescencia entre nanopartículas individuales a altas temperaturas y a la gran disminución de la temperatura de fusión de los metales cuando su tamaño decrece considerablemente.^{50,51} Por ello, llevamos a cabo un estudio de la estabilidad de la muestra AuAg NBs (16) mediante espectroscopía UV-Vis-NIR en disolución y TEM tanto antes como después de ser sometida a la irradiación con el LED de 940 nm (Figura 2.32 y Figura 2.33 respectivamente), que, en nuestro caso, es la fuente de radiación que mayor calentamiento fototérmico genera.

A través de ambas técnicas se puede observar cómo estas nanobarras sufren una sustancial modificación tras el proceso de calentamiento. Así, la banda de absorción de menor energía sufre un gran ensanchamiento, posiblemente debido al hecho de que estas nanopartículas comienzan a fundirse, entrelazándose unas con otras, como se puede detectar en sus imágenes de microscopía (Figura 2.33).

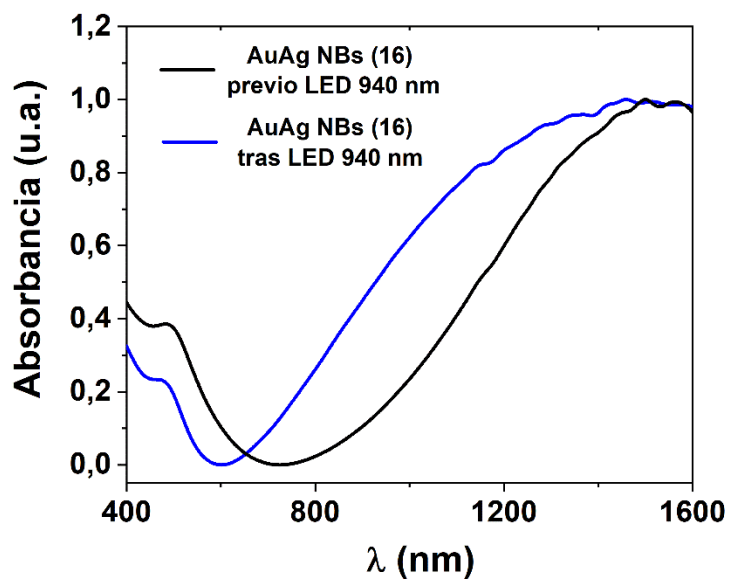


Figura 2.32. Espectro normalizado de absorción UV-Vis-NIR de la muestra AuAg NBs (16) en THF antes (negro) y después (azul) de ser sometido a una radiación LED de 940 nm que origina un calentamiento de la muestra hasta 62 °C.

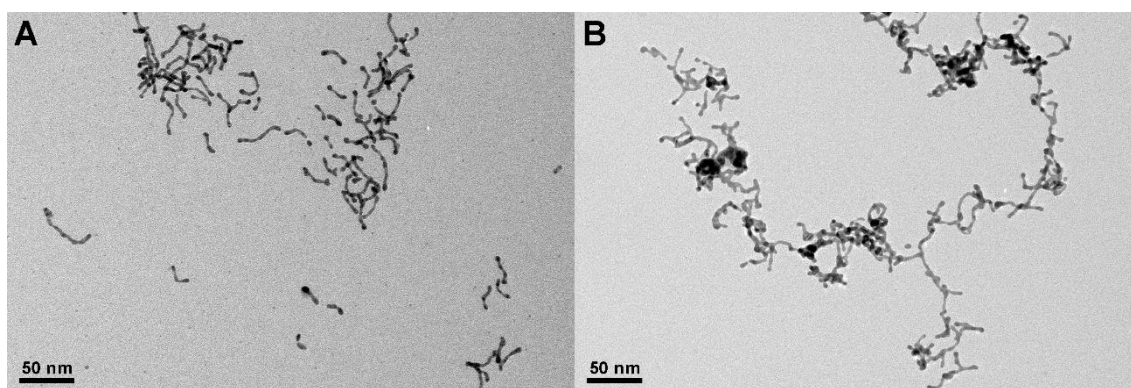


Figura 2.33. Imágenes de TEM para la muestra AuAg NBs (16) antes (A) y después (B) de ser irradiada con un LED de 940 nm.

Esta inestabilidad térmica que presenta la muestra AuAg NBs (16) es posiblemente debida a la presencia de ácido oleico como agente estabilizante. Esto, unido a la necesidad de manipular estas especies en medios acuosos, nos llevaron a realizar un estudio similar para una muestra en la que el ácido oleico haya sido intercambiado por otro ligando o polímero que permita su biocompatibilidad, en este caso PEG-SH. Así, se preparó una disolución de la muestra AuAg NBs (19) (10 mg) en 3 mL de agua desionizada, con concentración de metal aproximada de 0.15 mg/mL, para poder comparar con la muestra estudiada anteriormente. Los resultados obtenidos para ambas radiaciones y las

imágenes de la cámara termográfica IR para cada temperatura máxima quedan recogidos en la Figura 2.34.

El intercambio de agente estabilizante y el medio en el que se encuentran dichas nanopartículas podrían jugar un papel decisivo en su calentamiento fototérmico. Sin embargo, el hecho de que las AuAg NBs sean prácticamente idénticas en forma y tamaño en ambas muestras propicia que se obtengan resultados similares. Así, para la muestra AuAg NBs (19), al ser irradiado con el LED de 850 nm, se alcanza una temperatura máxima de 43 °C, siendo 25 °C la temperatura alcanzada por el disolvente (agua). En cambio, cuando se emplea el LED de 940 nm, se llegan a registrar temperaturas máximas de 62 °C, mientras que el disolvente únicamente alcanza los 32 °C, siendo esta última la única diferencia con el caso anterior.

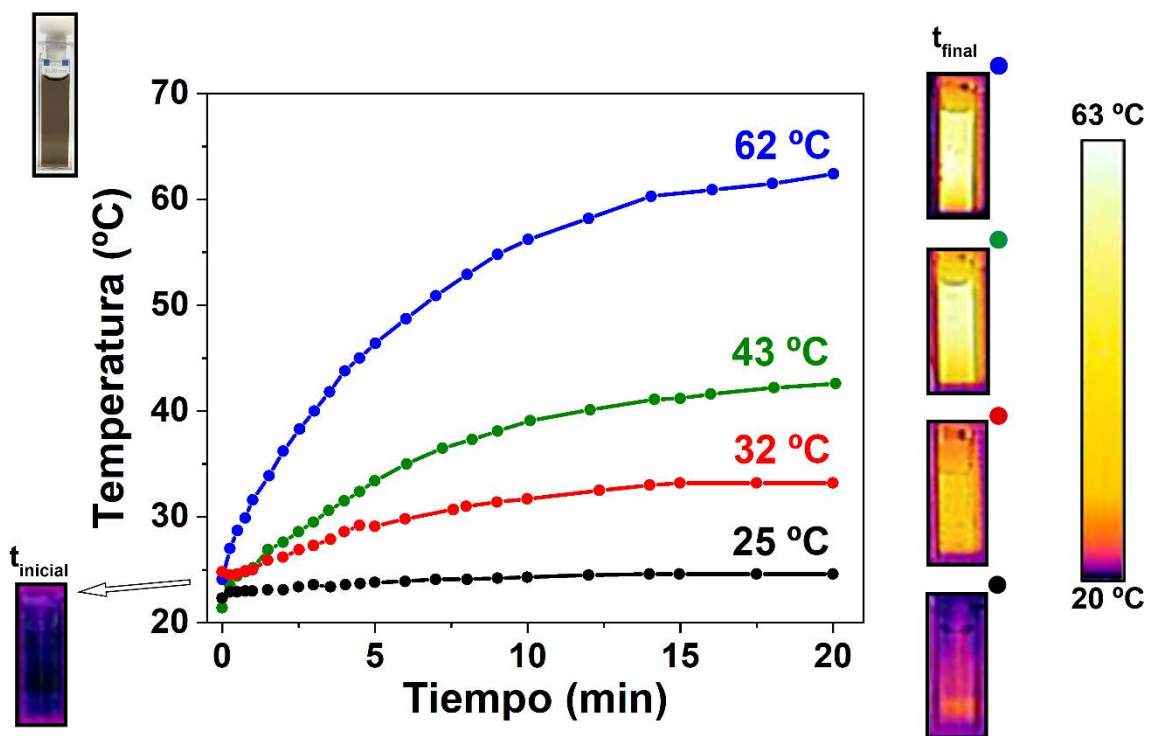


Figura 2.34. Incremento de temperatura de una disolución de la muestra AuAg NBs (19) (0.15 mg/mL de metal) con LEDs de 850 (verde) y 940 nm (azul) y el incremento de la temperatura del disolvente libre con LEDs de 850 (negro) y 940 nm (rojo).

En el estudio de la estabilidad de estas nanobarras, realizado a través de sus espectros de absorción y de sus imágenes de microscopía antes y después del proceso de calentamiento con el LED de 940 nm (Figura 2.35 y Figura 2.36

respectivamente), no se detectaron problemas de degradación de las NBs. Por un lado, sus absorciones plasmónicas apenas varían y, por otro, presentan las mismas dimensiones, en cuanto a forma y tamaño, en ambos momentos. Así, antes de la irradiación se registraron AuAg NBs con una longitud de 24.5 ± 10.3 nm y un grosor de 3.9 ± 0.5 nm, mientras que tras dicho calentamiento las nanobarras presentan 23.8 ± 8.3 nm y 4.6 ± 0.6 nm para la longitud y el grosor, respectivamente.

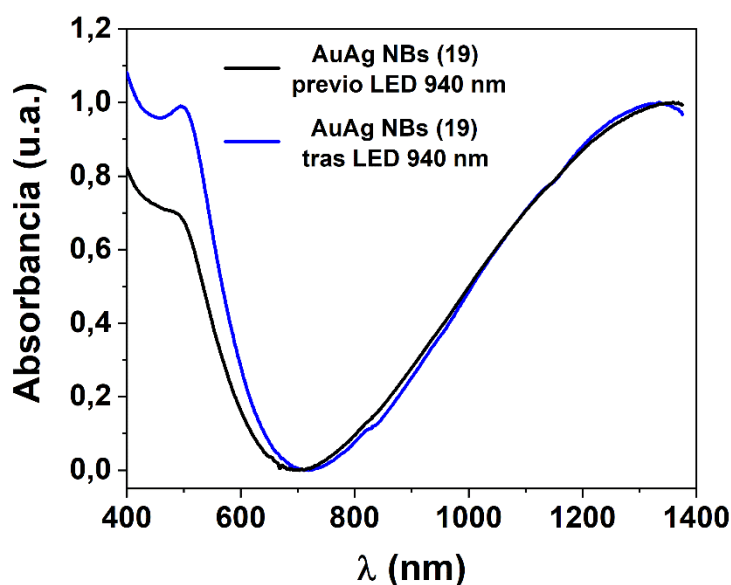


Figura 2.35. Espectro normalizado de absorción UV-Vis-NIR de la muestra AuAg NBs (19) en H₂O antes (negro) y después (azul) de ser sometido a una radiación LED de 940 nm que origina un calentamiento de la muestra hasta 62 °C. A partir de 1375 nm se corta el espectro debido a las fuertes absorciones que presenta el agua en estas longitudes de onda.

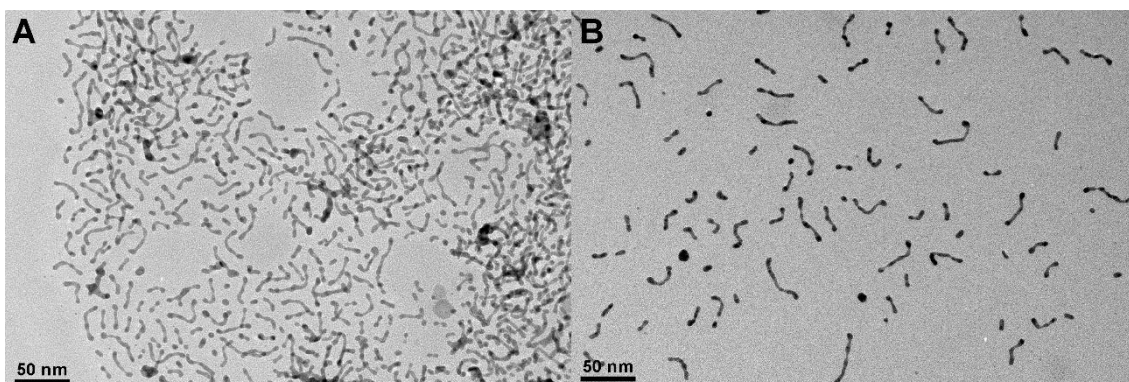


Figura 2.36. Imágenes de TEM para la muestra AuAg NBs (19) antes (A) y después (B) de ser irradiada con un LED de 940 nm.

Otra variable a tener en cuenta es la capacidad que pueden tener estas especies para volver a elevar su temperatura una vez recuperada la temperatura inicial (temperatura ambiente en nuestro caso). Para ello, se realizaron varios ciclos de irradiación con cada LED sobre la muestra AuAg NBs (19), recogándose ambos resultados en la Figura 2.37. De esta manera, observamos como tras cada proceso de enfriamiento se volvía a alcanzar una temperatura máxima similar, confirmándose la repetitividad de este proceso de calentamiento.

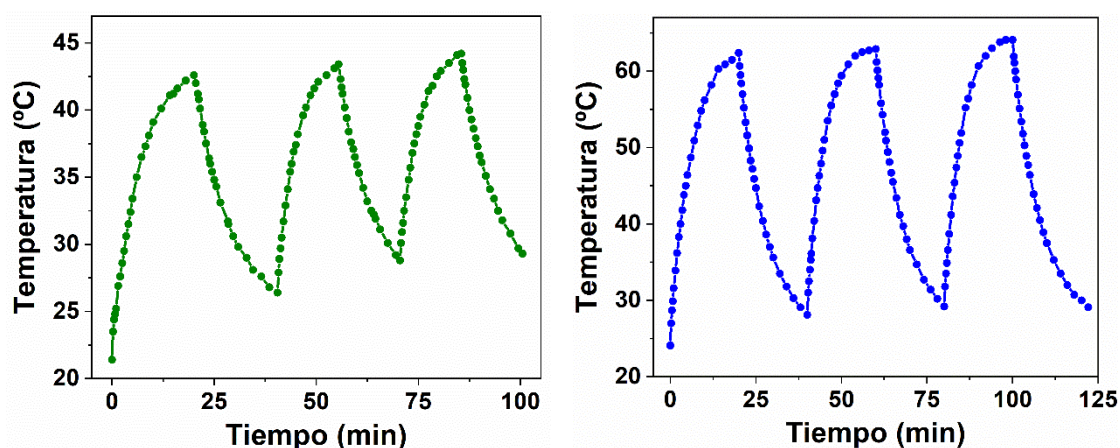


Figura 2.37. Ciclos de calentamiento para la muestra AuAg NBs (19) en disolución acuosa al irradiar con un LED de 850 nm (verde) y 940 nm (azul).

Así, con todos los datos reunidos para el proceso de calentamiento fototérmico para la muestra AuAg NBs (19) se puede confirmar que el intercambio del ácido oleico por un polímero hidrofílico, como el PEG-SH, mejora la estabilidad de estas especies ante un aumento elevado de su temperatura, evitando procesos de degradación. Además, este intercambio no afecta a la temperatura máxima alcanzada, siendo en ambos casos de unos 62 °C.

Por otro lado, alcanzar temperaturas tan elevadas en disolución acuosa permitiría emplear este tipo de especies como nanocalentadores en la purificación de agua a través de la generación de vapor. Así, para evaluar su potencial en este tipo de aplicaciones, se preparó una disolución idéntica a la empleada en el estudio de su efecto fototérmico (10 mg de la muestra AuAg NBs (19) en 3 mL de agua) en una cubeta de cuarzo. Esta disolución, abierta al aire, se expuso a un LED de 940 nm a una distancia en la que dicho dispositivo presenta una potencia aproximada de 0.6 W/cm². Además, este mismo experimento se realizó sin la

presencia de nanopartículas para conocer la evaporación de agua únicamente debido al LED. La masa de ambos experimentos se fue midiendo con el tiempo, y sus resultados se muestran en la Figura 2.38.

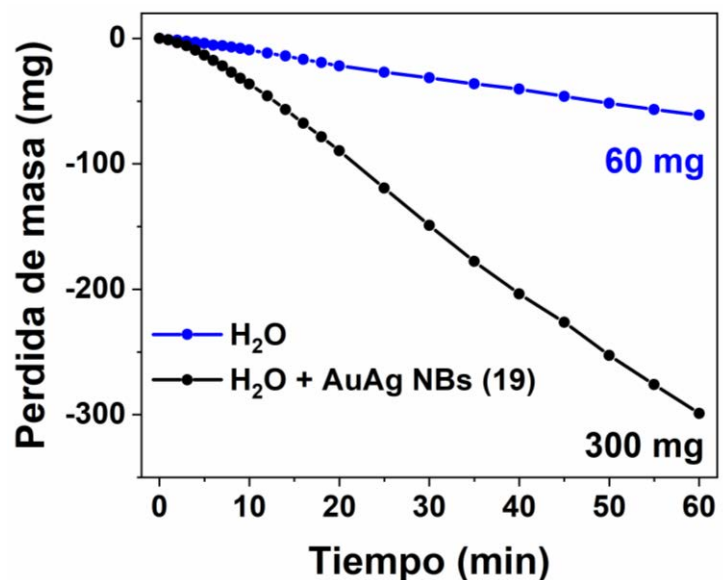


Figura 2.38. Pérdida de masa de una disolución de la muestra AuAg NBs (19) (10 mg en 3 mL de agua, 0.15 mg/mL de metal) (negro) y del agua destilada (azul) con el tiempo al irradiar con un LED de 940 nm.

La irradiación de la disolución acuosa de la muestra AuAg NBs (19) conlleva una pérdida de 300 mg de vapor de agua en 60 minutos, a un ratio de $5.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 2.39A), calculado a partir de un ajuste lineal del proceso, alcanzando una temperatura de $62 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, en ausencia de estas nanopartículas, se produce una pérdida de 60 mg de vapor de agua en el mismo tiempo, a un ratio de $1.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 2.39B), llegando a $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La diferencia entre ambos experimentos, 240 mg/hora , corresponden al efecto fototérmico de las nanobarras al absorber la radiación infrarroja. Este resultado es comparable con los publicados para coloidosomas de oro, los cuales producen una pérdida de vapor de 425 mg en 30 minutos (ratio de $14.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$), aunque en este caso emplean una irradiación en un rango continuo entre 400-1000 nm, simulando el espectro solar, bastante más potente que la luz monocromática producida por un LED de 940 nm.⁵²

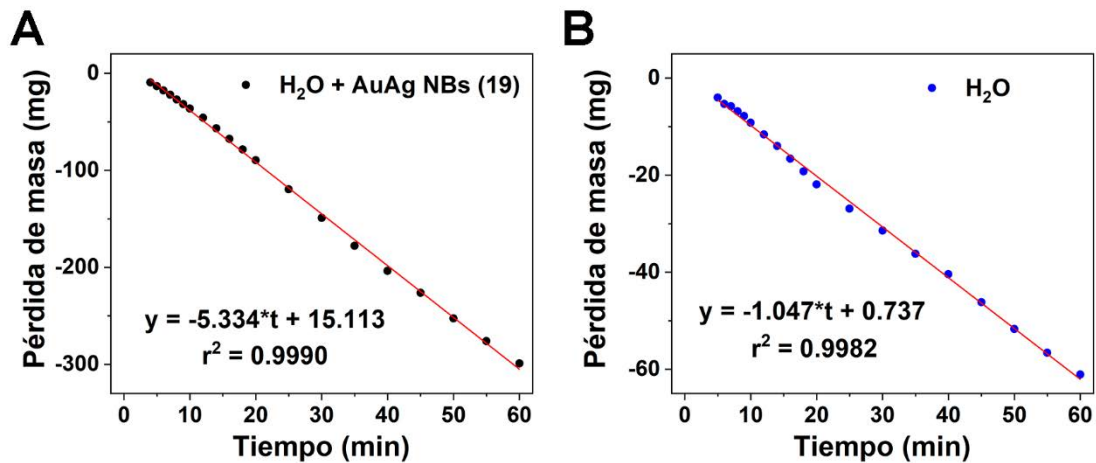


Figura 2.39. Ajuste lineal para la evaporación de agua en presencia (A) o ausencia (B) de la muestra AuAg NBs (19) al irradiar con un LED de 940 nm.

Teniendo en cuenta la potencia del LED empleado, la masa evaporada y el tiempo empleado, se calculó su eficiencia termal (Ecuación 2.8), siendo esta del 25.1% (cálculo en la parte experimental). Por tanto, este efecto fototérmico, previamente estudiado y que provoca una alta evaporación de agua, podría hacer que este tipo de especies fueran candidatas a emplearse en un nuevo abanico de aplicaciones, como la purificación de agua de mar a agua potable.⁵²

$$\eta = \frac{Q_e}{Q_s}$$

η = eficiencia termal

Q_e = potencia de evaporación del agua

Q_s = poder de la luz incidente

$$Q_e = \frac{dm \cdot He}{dt} = v \cdot He$$

m = masa del agua evaporada v = ratio de evaporación del agua

He = calor de evaporación del agua (2260 kJ/kg) t = tiempo

Ecuación 2.8. Ecuaciones para el cálculo de la eficiencia termal.⁵²

En este sentido, existe un creciente interés por la inmovilización de nanoestructuras plasmónicas sobre superficies 2D para el diseño de materiales heteroestructurados mejorados que tengan aplicación en la generación de vapor

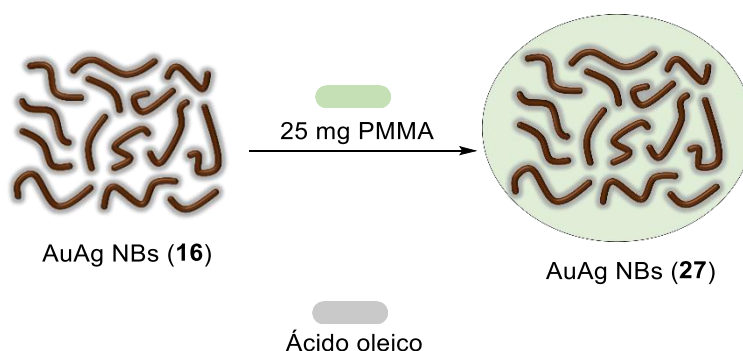
de agua. Por ejemplo, se han ensamblado nanobarras de oro en bioespumas de celulosa que ofrecen una generación de vapor altamente eficiente, produciendo $19.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ de vapor de agua cuando se irradia con una fuente láser de 808 nm de $1.3 \text{ W}/\text{cm}^2$, alcanzándose temperaturas de 48°C debido al calentamiento fototérmico de las nanopartículas.⁵³ En otra publicación, Wu y colaboradores describieron un novedoso material fototérmico basado en nanocápsulas de oro incorporadas sobre nanofibras de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).⁵⁴ Este material recolecta eficientemente la luz en el rango del NIR, empleando un láser de 808 nm con una potencia de $0.4 \text{ W}/\text{cm}^2$ y dando lugar a un aumento de su temperatura hasta los 96°C con una tasa de generación de vapor de $6.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Además, en una publicación reciente, se empleó una heteroestructura compuesta por nanobarras de oro y nanoláminas de óxido de grafeno 2D (GO_x) para la generación fototermal de vapor de agua mediante la irradiación con un láser NIR de 808 nm y una potencia de $0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$. Este material conduce a una tasa de generación de vapor de $2.23 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ alcanzándose una temperatura máxima de 52°C .⁵⁵ A la vista de todos estos ejemplos, el uso de nanoestructuras plasmónicas en el diseño de nanomateriales híbridos para la generación de vapor de agua es un campo de investigación muy prometedor.

2.3.2. Calentamiento fototérmico de AuAg NBs en estado sólido.

Por otro lado, en muchas ocasiones el empleo de ligandos hidrofílicos, como GSH o PEG-SH, como agentes estabilizantes de nanopartículas de oro, dificultan el empleo de estas especies en estado sólido. Además, una vez disueltas no es sencilla su eliminación del medio en el que se encuentran, normalmente disoluciones acuosas. Esto, unido a las ventajas que ofrece usar estas nanoestructuras en estado sólido, como su empleo en catálisis heterogénea o el aumento de su capacidad de recuperación, nos llevaron a buscar la deposición de AuAg NBs en un material que favoreciera su empleo en estado sólido y, a su vez, permitiera su adhesión sobre diferentes soportes, como el vidrio. Por ello, en nuestro caso decidimos emplear polimetilmetacrilato (PMMA), un polímero transparente con gran termoplaticidad que permitirá crear películas de grosor

reducido de nuestras nanopartículas. De esta manera, es de suponer que su efecto fototérmico se verá favorecido debido a la eliminación del disolvente, ya que la mayor parte del calor generado al irradiar estas nanopartículas con las fuentes de luz LEDs se empleaba en su calentamiento.

Así, se disuelve la totalidad del sólido obtenido en la síntesis de la muestra AuAg NBs (16) en CH_2Cl_2 (2.5 mL), formando una disolución de color marrón. A esta mezcla se añaden 25 mg de PMMA y se mantiene bajo fuerte agitación durante 5 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se deja evaporar el disolvente al aire, obteniéndose una especie de láminas, que se congelan con nitrógeno líquido, favoreciendo la formación de un polvo marrón correspondiente a la muestra AuAg NBs (27). Como se representa en la Ecuación 2.9, este polímero únicamente actúa como soporte de las nanopartículas, ya que por su composición no es capaz de desplazar al ácido oleico, el cual, continúa actuando como agente estabilizante de estas nanobarras.



Ecuación 2.9. Síntesis de la muestra AuAg NBs (27) a partir de la muestra AuAg NBs (16).

La caracterización mediante microscopía de transmisión electrónica de estas nanopartículas (Figura 2.40) muestra como la deposición de la muestra AuAg NBs (16) sobre este polímero no modifica la forma característica de estas nanobarras curvadas. Además, las dimensiones de estas especies permanecen prácticamente inalteradas, presentando una longitud de 25 ± 8 nm y un grosor de 3.7 ± 0.5 nm.

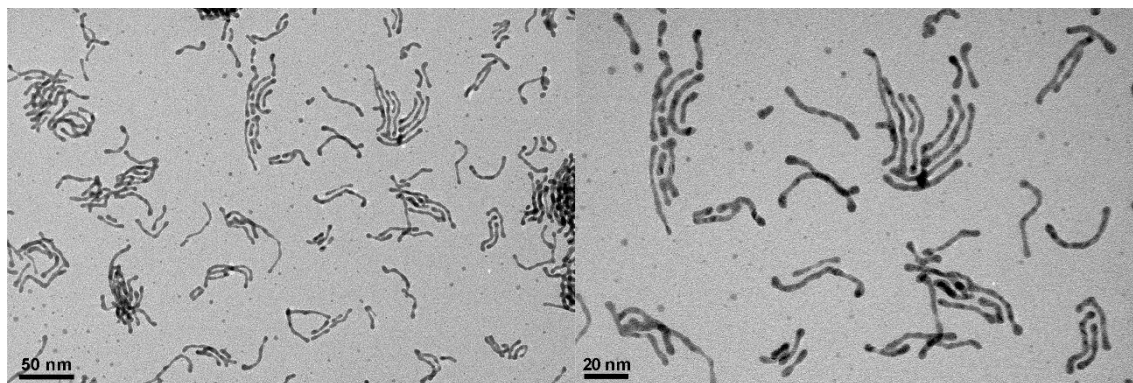


Figura 2.40. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (27).

Para poder evaluar el efecto fototérmico de estas especies en estado sólido, se preparó una fina película de la muestra AuAg NBs (27) sobre un soporte de cuarzo. Para ello, se disuelven 10 mg del compuesto en 5 mL de CH_2Cl_2 y se extienden sobre una lámina de cuarzo, de forma controlada y dejando que se evapore el disolvente al aire. Una vez que esta se encuentra totalmente seca se somete, de forma similar a los casos en disolución, a una irradiación LED de 850 y 940 nm. Los resultados del calentamiento fototérmico para ambas fuentes de radiación se recogen en la Figura 2.41. Así, para la radiación de 850 nm se alcanzó una temperatura máxima de 76 °C, mientras que para el LED de 940 nm se llegó hasta los 130 °C, ambos en menos de 6 minutos, siendo temperaturas muy superiores a las registradas para muestras similares en disolución. Esta diferencia se debe a la mayor eficiencia del calentamiento fototérmico en estado sólido. Por un lado, las nanopartículas se encuentran concentradas en un menor espacio y, por otro, la ausencia de disolvente evita pérdidas de energía en el calentamiento del mismo, además de las posibles absorciones que esté presente.

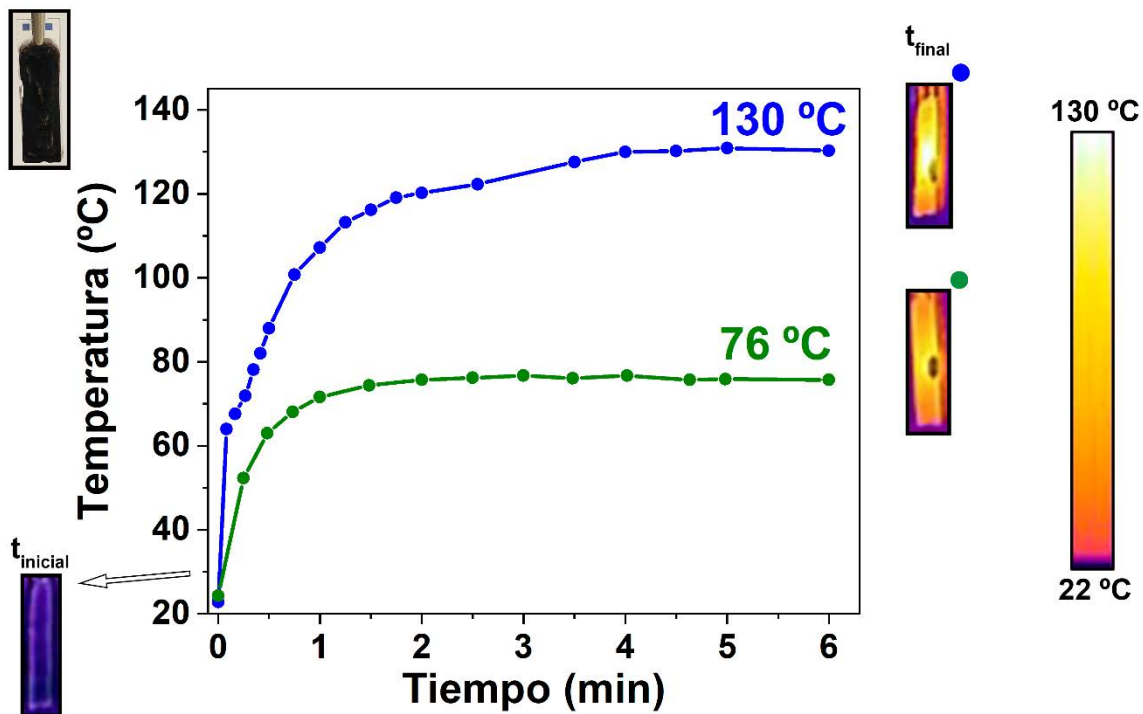


Figura 2.41. Incremento de temperatura de la muestra AuAg NBs (27) (0.5 mg metal), en película de PMMA, con LEDs de 850 (verde) y 940 nm (azul).

Como en casos anteriores, se estudió la estabilidad de estas especies una vez completado el proceso de calentamiento con el LED de 940 nm (Figura 2.42). De esta forma, en sus imágenes de TEM observamos como apenas se modifica su estructura tras alcanzarse temperaturas tan elevadas (130 °C), lo que nos indica la mayor protección de estas especies por el polímero empleado como soporte. Estas nanobarras presentan ahora una longitud de 25.3 ± 8.8 nm y una anchura de 4.0 ± 0.6 nm, dimensiones prácticamente idénticas a las registradas para la muestra AuAg NBs (27) previo al calentamiento.

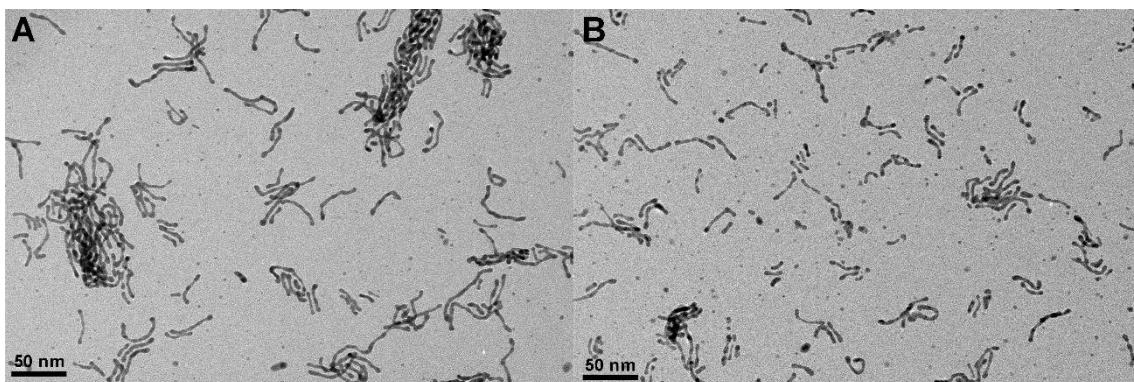


Figura 2.42. Imágenes de TEM para la muestra AuAg NBs (27) antes (A) y después (B) de ser irradiada con un LED de 940 nm.

2.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE NANOBARRAS DE ORO Y PLATA.

Como se había comentado anteriormente, las nanopartículas monometálicas de oro o bimetálicas de oro/plata han sido ampliamente estudiadas en el ámbito de la catálisis. Una de las principales ventajas de las nanopartículas es que presentan una gran relación superficie/volumen con respecto a los materiales a mayor escala, lo cual permite disponer de una mayor superficie de contacto con los reactivos, aumentando la eficiencia y la velocidad de la reacción a catalizar. Además, se ha demostrado, en muchas ocasiones, como estos materiales pueden llegar a ser catalizadores activos de ciertos procesos una vez que se reduce su tamaño hasta la nanoescala, como ocurre con las nanopartículas de oro en reacciones de oxidación.⁵⁶

Por otro lado, la absorción de energía por parte de estos catalizadores, debida a sus interesantes propiedades plasmónicas, puede mejorar estos procesos e incluso hacer que reacciones en los que la mera presencia de estas nanopartículas no es suficiente, puedan llevarse a cabo. Esto se debe a los efectos derivados de la resonancia de plasmón superficial localizada, como son el efecto fototérmico, el efecto óptico de campo cercano y la inyección caliente de electrones. Estos, previamente analizados detalladamente en la introducción, van a poder actuar de forma aislada o en conjunto, mejorando significativamente el rendimiento del proceso catalítico.⁵⁷

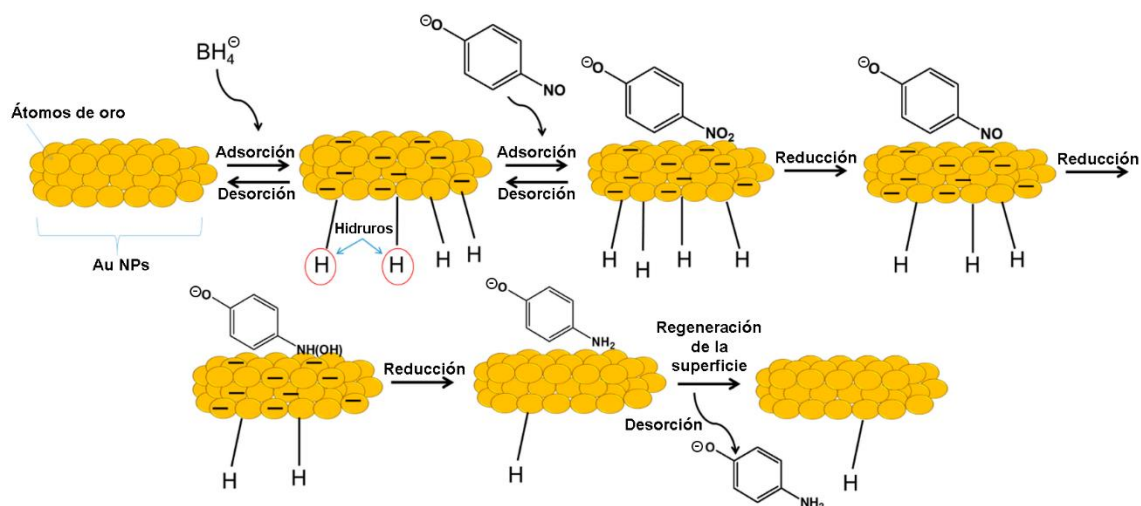
Así, en este apartado se llevará a cabo el estudio de las propiedades catalíticas de AuAg NBs en diferentes reacciones, evaluando, a su vez, si la absorción de energía por parte de estas afecta al proceso catalítico. Las reacciones a estudiar serán, la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, la reducción selectiva de 4-nitroestireno y la hidrólisis de amonio borano ($\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$) para la producción de hidrógeno.

2.4.1. Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Una de las reacciones modelo habitualmente empleadas para evaluar la capacidad catalítica de las nanopartículas de oro es la reducción de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) en presencia de NaBH_4 . Esta conversión es empleada en diversas aplicaciones prácticas como, por ejemplo, en la eliminación de los compuestos nitroaromáticos del medio ambiente,⁵⁸ los cuales son conocidos contaminantes. Además, el producto de la reacción, 4-AF, es un importante material de partida en la síntesis de valiosos productos farmacéuticos, entre ellos el paracetamol.⁵⁹

Este proceso, que no se produce de forma espontánea, presenta grandes ventajas, ya que no da lugar a reacciones laterales, permite un análisis exhaustivo de su cinética y además se realiza en condiciones suaves, a temperatura ambiente y en agua.⁶⁰ Termodinámicamente, esta reacción es favorable, ya que la diferencia de potencial entre el potencial de reducción de 4-NF a 4-AF (-0.76 V) y el potencial de reducción de ácido bórico a borohidruro (-1.33 V) es mayor que cero ($\Delta V = 0.57$ V). Sin embargo, cinéticamente no lo es, debido a la alta energía de activación que se requiere para la reacción entre la molécula dadora, en este caso $[\text{BH}_4^-]$, y la aceptora, 4-NF. Así, la presencia de nanopartículas metálicas de oro y/o plata facilitará el paso de electrones entre ambas, disminuyendo dicha barrera energética, favoreciendo la viabilidad de este proceso de reducción.

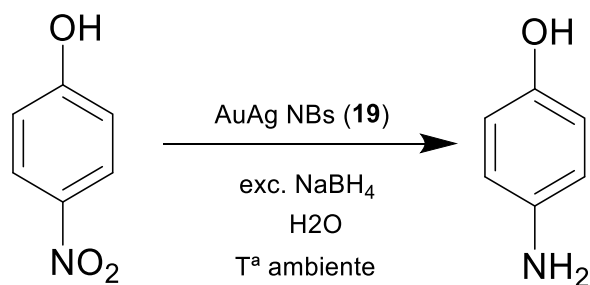
El mecanismo de este proceso, que ha sido ampliamente estudiado, comienza con la absorción de los hidruros provenientes de $[\text{BH}_4^-]$ sobre la superficie de las nanopartículas que quedan cargadas negativamente. Seguido se produce la adsorción de 4-NF, que tras una primera reducción con un hidruro da lugar a la especie 4-nitrofenolato, la cual presenta un color amarillo intenso en disolución. El proceso de reducción continúa formando 4-hidroxiaminofenol y finaliza con la obtención de 4-AF, el cual es liberado tras un proceso de desorción, recuperando la nanopartícula su estado inicial (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Mecanismo de reducción de 4-NF para dar 4-AF en presencia de nanopartículas de oro.

El seguimiento de esta reacción se lleva a cabo mediante espectroscopía UV-Vis monitorizando la banda de absorción característica que presenta el 4-nitrofenolato a 400 nm. Esta especie, formada a través de la adición de NaBH_4 sobre 4-NF, irá consumiéndose a medida que se produzca la reacción de reducción catalizada, lo que se traducirá en un descenso de la intensidad de su banda de absorción, a la vez que la banda correspondiente al 4-AF irá aumentando. Ante la necesidad de realizarse en disolución acuosa, se empleará la muestra AuAg NBs (**19**), la cual ha sido ampliamente estudiada en este capítulo y presenta una gran solubilidad en este medio.

Así, en una cubeta estándar de cuarzo con 2.5 mL de agua destilada y 125 μL de una disolución de 4-NF con una concentración $2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (0.313 μmol) se añaden 150 μL de una disolución de NaBH_4 con una concentración 1M (0.150 mmol) formando una disolución amarilla intensa, correspondiente al anión 4-nitrofenolato. Sobre esta se añaden 100 μL de una disolución acuosa de la muestra AuAg NBs (**19**) (5 mg en 0.5 mL de agua destilada) (Ecuación 2.10).



Ecuación 2.10. Reacción de reducción de 4-NF a 4-AF en presencia de NaBH_4 y de la muestra AuAg NBs (19).

Tras la adición de estas nanopartículas se registra el espectro de absorción UV-Vis de la mezcla cada 15 segundos hasta la desaparición completa de la banda situada a 400 nm. Los espectros superpuestos de todas las medidas quedan representados en la Figura 2.43.

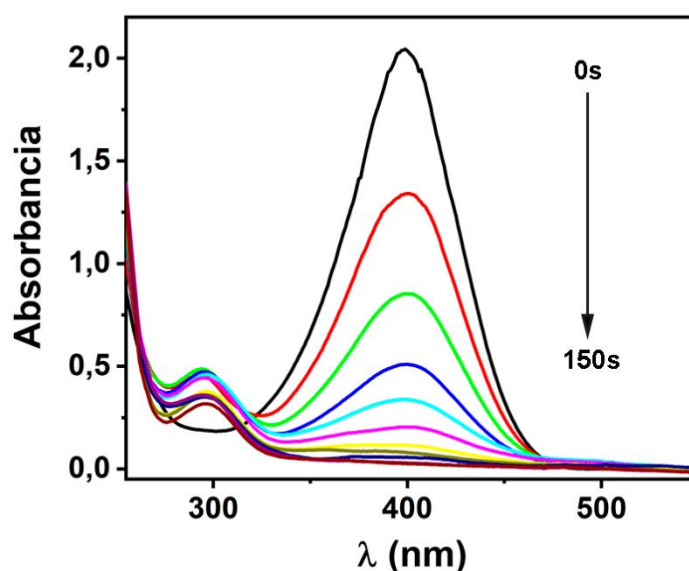


Figura 2.43. Espectros UV-Vis recogidos cada 15 segundos (0-150s) de la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs (19) como catalizador.

En dicha figura se puede observar el descenso de la banda correspondiente al anión 4-nitrofenolato hasta su desaparición, mientras que, a 290 nm, aproximadamente, se comienza a detectar la presencia de 4-AF. A simple vista se observa como el color amarillo característico va desapareciendo hasta formar una disolución completamente incolora una vez se ha consumido todo el reactivo para dar la especie amino. Es importante mencionar, que al contrario que en muchos ejemplos de esta reacción catalizada con nanopartículas de oro,^{61,62} no se

requiere ningún tiempo de inducción previo. Esto probablemente se deba a la alta solubilidad del catalizador en el medio, que permite el contacto inmediato entre los reactivos y las nanopartículas.

Monitorizando la intensidad de la banda de 400 nm, se registra un descenso exponencial de la misma (Figura 2.44A). De acuerdo con la bibliografía se esperaría que dicha reducción siguiera una cinética de pseudoprimer orden. De este modo, conociendo que la concentración es proporcional a la absorbancia, representamos el logaritmo neperiano de la absorbancia relativa (A_t/A_o) frente al tiempo, siendo A_o la absorbancia a tiempo cero y A_t la absorbancia a tiempo de reacción t (Figura 2.44B). Al realizar el ajuste lineal de esta representación se obtiene la constante cinética de acuerdo con la siguiente Ecuación 2.11.

$$\ln \frac{A_t}{A_o} = \ln \frac{C_t}{C_o} = -kt$$

Ecuación 2.11. Cinética de pseudoprimer orden. La absorbancia es proporcional a la concentración.

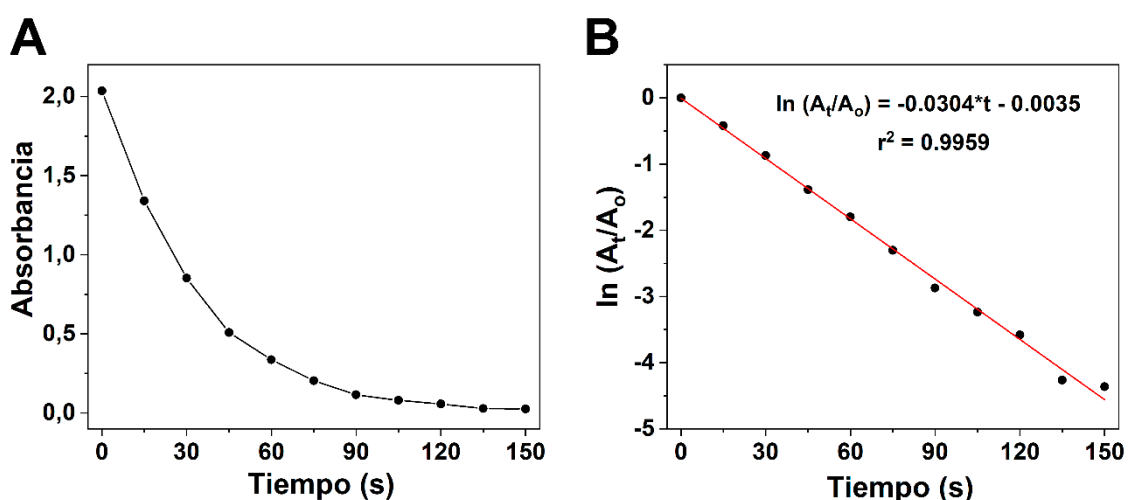


Figura 2.44. Representación gráfica de la absorbancia (A) y de $\ln(A_t/A_o)$ (B) frente al tiempo, junto con el ajuste lineal del segundo para la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs (19) como catalizador.

Como se puede observar, los datos representados se ajustan perfectamente a una regresión lineal ($r^2 = 0.9959$), confirmándose la cinética de pseudoprimer orden, pudiéndose obtener de este ajuste la constante cinética del proceso catalítico, $k = 0.03037 \text{ s}^{-1}$. Así, a la vista de estos datos podemos confirmar la excelente capacidad que tienen estas nanobarras para catalizar la reducción del

4-NF, completando esta reacción en apenas 150 segundos. De hecho, esta conversión es incluso más rápida que una recientemente publicada por nuestro grupo de investigación para nanopartículas de oro-plata sobre un análogo de azul de Prusia, con una constante $k = 9.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, donde tanto las nanopartículas plasmónicas como este análogo muestran actividad catalítica para la reducción del 4-NF.⁶³

Además, para este proceso catalítico se llevó a cabo el cálculo de su energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona la temperatura de la reacción con su constante cinética (Ecuación 2.12).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Ecuación 2.12. Ecuación de Arrhenius.

Para ello, se llevó a cabo la reducción de 4-NF catalizada a diferentes temperaturas (25, 30, 35 y 40 °C, siendo temperatura ambiente la reacción previamente estudiada) en agua y en presencia de la muestra AuAg NBs (19). Así, representando el logaritmo neperiano de las constantes cinéticas (Figura 2.45) frente al inverso de su temperatura de reacción, podremos calcular la energía de activación a través de la pendiente obtenida. Dicha representación gráfica se recoge en la Figura 2.46.

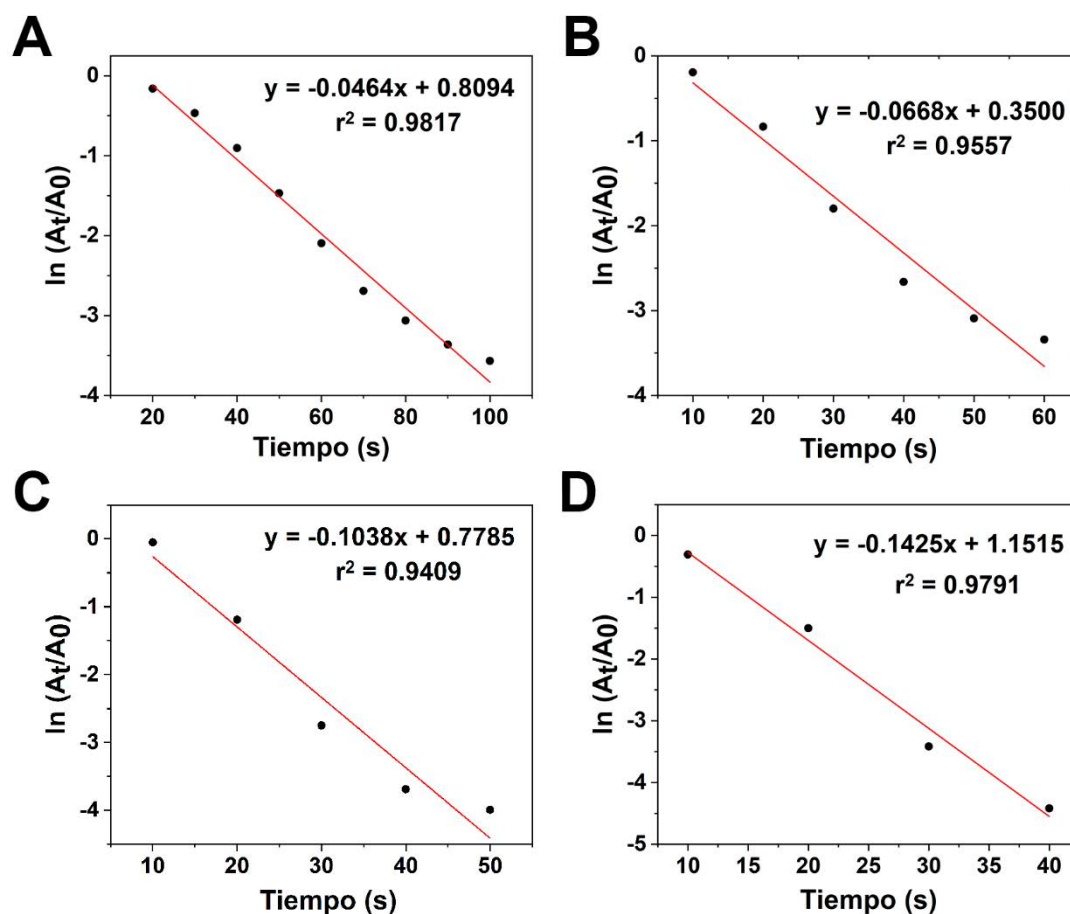


Figura 2.45. Representación gráfica de $\ln(A_t/A_0)$ frente al tiempo para la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs (19) a 25°C (A), 30°C (B), 35°C (C) y 40°C (D), junto con los ajustes lineales de cada uno.

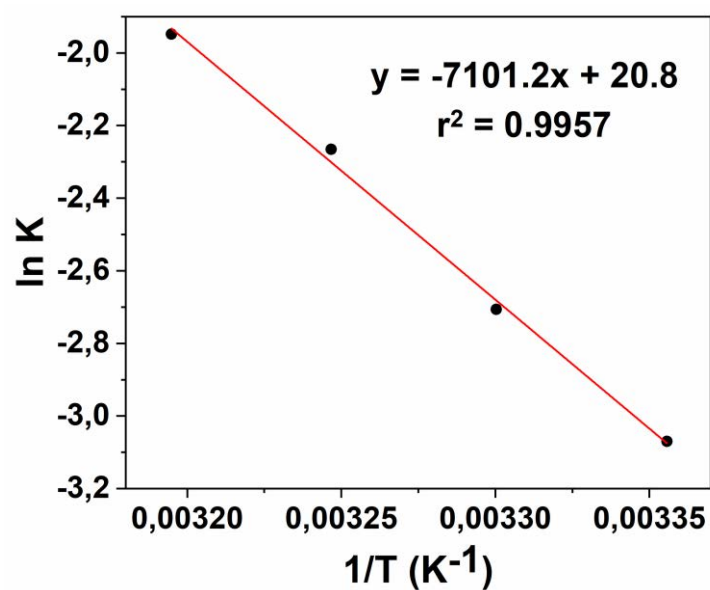
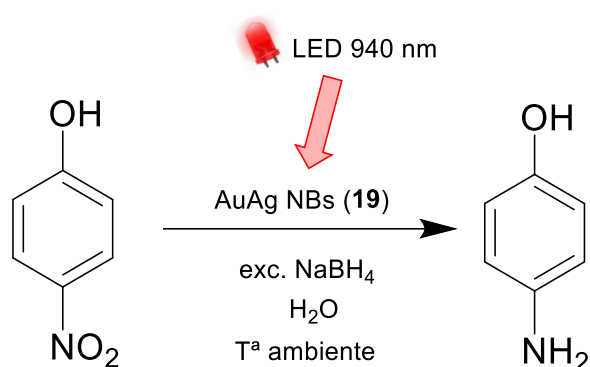


Figura 2.46. Representación de $\ln k$ frente a la inversa de la temperatura para las reacciones de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs (19) a 25, 30, 35 y 40°C.

De esta manera, se obtuvo un valor de E_a de 59.0 kJ/mol. Este resultado es similar a los previamente publicados para nanopartículas bimetálicas de oro y plata estabilizadas con Pluronic F127 (51-70 kJ/mol)⁶⁴ y comparable con los obtenidos para nanopartículas bimetálicas con diferentes composiciones de oro y plata estabilizadas con quitosano (27-58 kJ/mol).⁶⁵

Por otro lado, se llevó a cabo la misma reacción irradiando la mezcla con un LED de 940 nm, provocando la absorción, por parte del catalizador, de dicha radiación con el fin de mejorar el proceso (Ecuación 2.13).



Ecuación 2.13. Reacción de reducción de 4-NF a 4-AF en presencia de NaBH_4 , de la muestra AuAg NBs (19) y de un LED de 940 nm.

Al igual que en el caso anterior se registró el espectro UV-Vis de la muestra cada 15 segundos una vez añadido el catalizador. La fuente de irradiación se encuentra conectada durante todo el proceso salvo en el momento de registrar el espectro. Los resultados para cada tiempo quedan representados en la Figura 2.47.

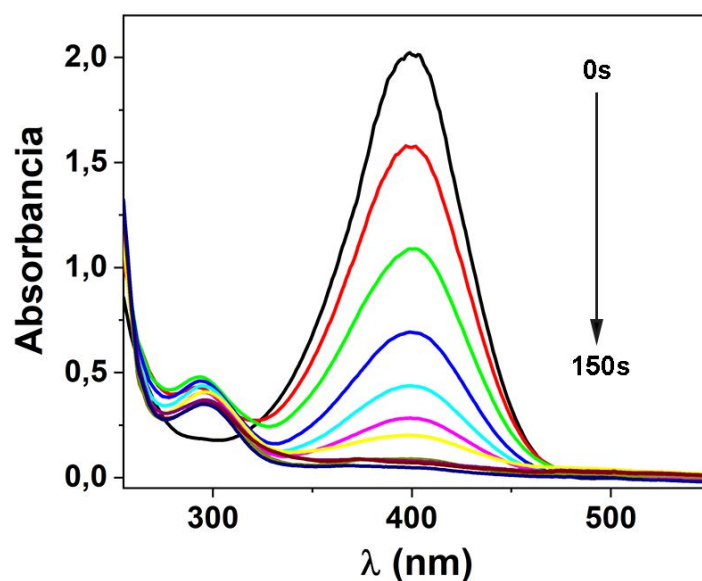


Figura 2.47. Espectros UV-Vis recogidos cada 15 segundos (0-150s) de la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs (19) como catalizador y una fuente LED de 940 nm.

Monitorizando la banda correspondiente al 4-nitrofenolato a 400 nm y realizando el mismo análisis que en el caso anterior, podemos observar un decaimiento exponencial, correspondiente a una cinética de pseudoprimer orden. Las gráficas de absorbancia y $\ln(A_t/A_0)$ frente al tiempo quedan representadas en la Figura 2.48. El ajuste lineal se realizó entre los puntos correspondientes a 0 y 90 segundos ya que los datos a partir de este punto presentan una gran variación con respecto a la tendencia previa debido a que se ha consumido prácticamente todo el reactivo y la absorbancia a 400 nm es casi nula.

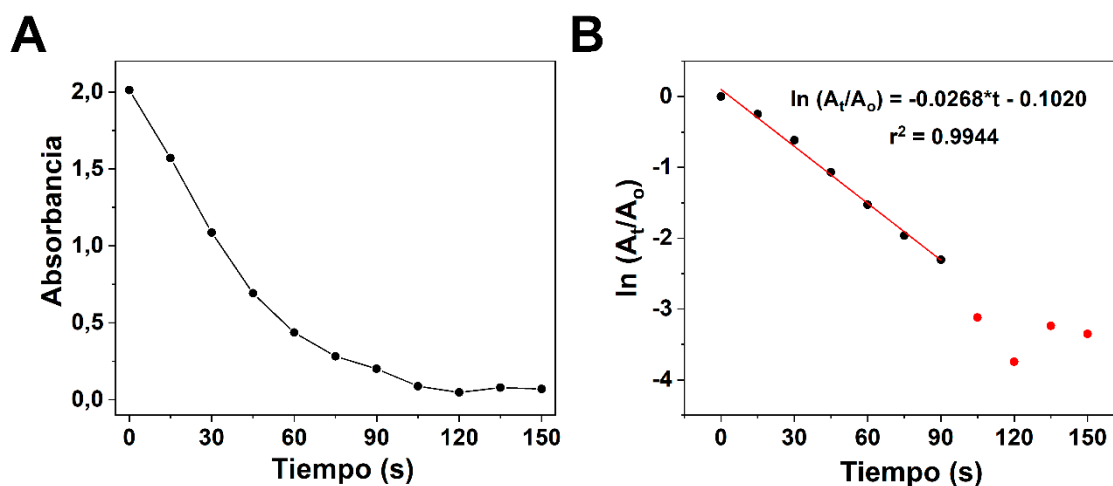


Figura 2.48. Representación gráfica de la absorbancia (A) y de $\ln(A_t/A_0)$ (B) frente al tiempo, junto con el ajuste lineal del segundo para la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs (19) como catalizador a la vez que se irradia con un LED de 940 nm.

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que esta reacción sigue una cinética de pseudoprimer orden, ajustándose perfectamente a una regresión lineal ($r^2 = 0.9944$), obteniéndose un valor de la constante cinética de $k = 0.02679 \text{ s}^{-1}$. Este valor es muy similar, incluso algo menor, que el obtenido para la reacción en la que no se emplea el LED infrarrojo. De esta manera, podemos concluir que la absorción de energía por parte de las nanoestructuras no favorece este proceso catalítico, probablemente debido a la rapidez con la que este se lleva a cabo y a la baja cantidad de catalizador añadida.

2.4.2. Reducción selectiva de 4-nitroestireno.

Por otro lado, la hidrogenación selectiva de grupos nitro ($-\text{NO}_2$) en presencia de otros grupos funcionales susceptibles a ser también reducidos ha sido ampliamente estudiada en la producción de anilinas funcionalizadas. Este interés se debe a que estas aminas aromáticas funcionalizadas tienen una gran importancia industrial ya que son intermedios de productos farmacéuticos, agroquímicos, polímeros, tintes y de química fina.^{66,67} El empleo de agentes reductores, tales como, hierro, estaño, zinc, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ o NH_4OH , muchos de los cuales se encuentran patentados, ofrece buenos resultados en la reducción del grupo nitro, sin embargo, dan lugar a gran variedad de subproductos. Una ruta alternativa es la hidrogenación catalítica con H_2 que, en presencia de un

catalizador adecuado, permite la reducción selectiva de estos compuestos. Así, en los últimos años, han sido publicados un gran número de estos catalizadores basados en metales de los grupos 10 y 11. De forma general, los basados en Pd y Pt suelen reducir tanto el grupo nitro como el resto de grupos funcionales, mientras que los basados en Ag, a pesar de ser altamente selectivos, presentan normalmente una menor capacidad catalítica.^{68,69} Esto es debido a que normalmente, la selectividad en las transformaciones catalíticas suele conllevar a la pérdida de actividad,⁶⁷ por lo que el diseño de catalizadores eficientes y selectivos al mismo tiempo es un gran reto. En esta línea, uno de los más adecuados es el descrito por Corma y colaboradores, que consiste en pequeñas nanopartículas de oro soportadas sobre un semiconductor como el TiO₂.⁷⁰

En nuestro caso, para continuar evaluando la capacidad catalítica de las nanobarras descritas en este capítulo, se ha escogido la reducción de 4-nitroestireno a 4-aminoestireno en metanol como reacción modelo, en la que el 4-nitroestireno además de un grupo nitro, presenta un doble enlace C=C susceptible de ser reducido.⁷¹ Aunque se suelen emplear diferentes fuente de hidrógeno, elegimos el compuesto NH₃·BH₃, que presenta grandes ventajas en el almacenamiento de este elemento (contiene un 19.6% en peso de H) además de una gran estabilidad en el tiempo.⁷² En este proceso se podrán obtener diferentes productos de reacción, ya sean por la reducción selectiva del grupo nitro (4-aminoestireno), la reducción selectiva del doble enlace (4-etilnitrobenceno) o la reducción completa de ambos (4-etilaminobenceno) (Figura 2.49). Además, si la catálisis no es suficientemente eficaz se podría llegar a detectar el reactivo de partida e incluso, intermedios de alguno de los productos previamente mencionados.

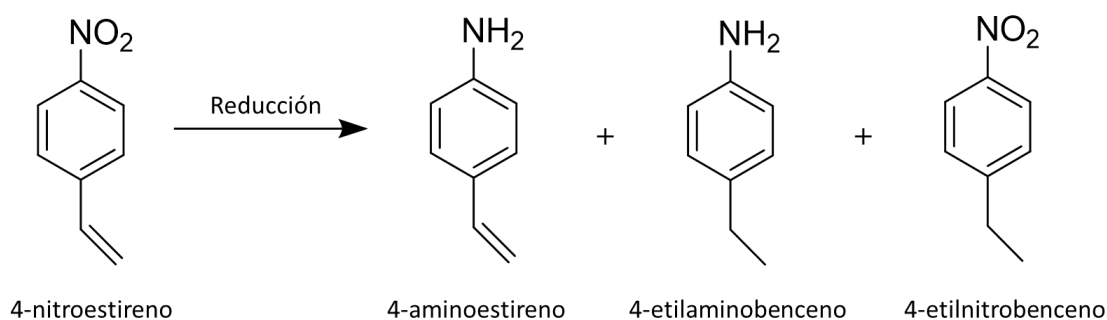
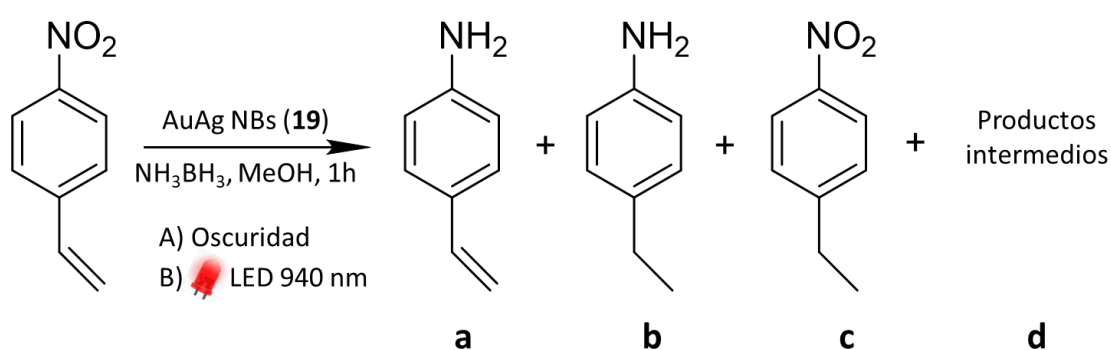


Figura 2.49. Posibles compuestos detectados en la reducción de 4-nitroestireno.

Al igual que en la reducción de 4-nitrofenol, se escogió la muestra AuAg NBs (19) como catalizador, ya que presenta una gran solubilidad en metanol, permitiéndonos completar su estudio. Es de suponer que la presencia de ambos metales permite la obtención de excelentes resultados sin el empleo de soportes y/o semiconductores, ya que se combinan la gran selectividad de la plata, con la mayor capacidad catalítica del oro. Además, para evaluar el efecto plasmónico que pueda tener el catalizador en dicho proceso, se realizará un segundo experimento, irradiando la muestra con un LED de 940 nm.

Así, se prepara una disolución de 4-nitroestireno (30 mg, 0.2 mmol) en 2 mL metanol, a la que se añade la muestra AuAg NBs (19) (5 mg) y exceso de $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ (15 mg en 0.6 mL de metanol, 0.5 mmol). La mezcla se mantiene bajo agitación durante 1 hora a temperatura ambiente en condiciones de oscuridad o bajo la exposición a un LED de 940 nm (Ecuación 2.14). Cabe mencionar que la temperatura al irradiar con el LED no varía ya que la concentración de nanopartículas es muy pequeña. Tras este tiempo se filtra para eliminar las nanopartículas del medio y la disolución resultante se extrae con una mezcla cloroformo:agua, descartando la fase acuosa. Finalmente, la fase orgánica es analizada mediante cromatografía gases-masas donde se podrán detectar los diferentes productos de reacción. Los resultados de este análisis se encuentran en la Tabla 2.2.



Ecuación 2.14. Reacción de reducción de 4-nitroestireno en presencia de la muestra AuAg NBs (19).

Tabla 2.2. Resultados de la reducción selectiva de 4-nitroestireno en presencia de la muestra AuAg NBs (19) en condiciones de oscuridad o bajo irradiación de un LED de 940 nm.

Condiciones	Selectividad (%)				Conversión (%)
	a	b	c	d	
Oscuridad	82	0	9	9	35
LED 940 nm	88	12	0	0	100

En oscuridad se registró una selectividad del 82% en la reducción del grupo nitro para dar 4-aminoestireno, detectándose únicamente un 9% de 4-etilnitrobenceno y otro 9% de productos intermedios. Sin embargo, en las condiciones que se realiza dicha reacción la conversión es significativamente baja, del 35%.

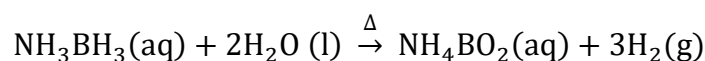
Por otro lado, bajo la irradiación de un LED de 940 nm, el rendimiento de la reacción corresponde al 100%, ya que no se detectó la presencia de 4-nitroestireno. Además, la selectividad aumenta, con respecto al caso sin irradiación, para dar 4-aminoestireno, siendo ahora del 88%, obteniéndose también un 12% de 4-etilaminobenceno.

Así, a la vista de estos resultados, podemos confirmar que la absorción de radiación NIR por parte de la muestra AuAg NBs (19) mejora considerablemente tanto el rendimiento como la selectividad del proceso catalítico reduciendo únicamente el grupo nitro del reactivo de partida. Con respecto a los datos bibliográficos se han conseguido resultados similares para estructuras multicapas basadas en nanopartículas de oro, que muestran un comportamiento similar en dicha transformación empleando luz visible.⁷¹ En nuestro caso, la mejora del proceso se debe, principalmente, a la generación de electrones calientes, efecto asociado a la absorción de plasmón, en la superficie de ambos metales, aunque no se puede descartar una contribución fototérmica producida a través de un aumento localizado de la temperatura en dicha superficie.⁷³ Es importante mencionar que la fotocatalisis empleando nanobarras de oro “desnudas” es un fenómeno relativamente raro,^{1,74} siendo los sistemas estabilizados con semiconductores mucho más comunes. De hecho, estas

nanobarras bimetálicas compiten en la reducción selectiva de estos compuestos con sistemas heteroestructurados más complejos como (I) nanopartículas de cobre depositadas sobre *quantum dots* de carbono (CDs) que actúan como fotocalizadores bajo luz visible;⁷⁵ (II) un sistema fotocatalítico multicomponente de Cu₃P-CDs-Cu, el cual consigue una alta selectividad en dicha reducción a tiempos cortos⁷⁶ o (III) clusters de platino depositados sobre la superficie de nanoláminas de Bi₂MoO₆, los cuales producen una selectividad del 100% y una conversión completa bajo luz visible.⁷⁷

2.4.3. Hidrólisis de NH₃·BH₃ para la producción de H₂.

El hidrógeno como fuente de energía es considerado como una alternativa ideal a los combustibles fósiles convencionales hacia un futuro sostenible, ya que, además de ser un recurso abundante y ecológico, dispone de una alta densidad energética. El desafío es encontrar una fuente de este combustible que sea barata, segura y con alta capacidad de almacenamiento.⁷⁸ Una de las más prometedoras es el uso del compuesto amonio borano, NH₃·BH₃, que empleamos en el apartado anterior para la reducción del 4-nitroestireno. Este compuesto posee una gran importancia en este ámbito, ya que contiene un 19.6% en peso de hidrógeno, más alto incluso que el de la gasolina, y presenta una alta estabilidad en el tiempo, con un punto de fusión entre 110-125 °C.⁷⁹ El NH₃·BH₃ dispone de 3 equivalentes de H₂, que se liberan uno a uno, en disolución acuosa, en un proceso de descomposición térmica en 3 pasos consecutivos. (Ecuación 2.15).⁵²



Ecuación 2.15. Descomposición térmica de NH₃·BH₃ en disolución acuosa.

El principal problema es que este proceso no es lo suficientemente efectivo en términos de energía, por lo que en los últimos años se han desarrollado multitud de catalizadores, presentando muchos de ellos metales nobles, que permiten liberar los 3 equivalentes de H₂ de forma más eficiente.^{72,78,80} Dentro de estos, solo un número muy reducido se ha centrado en la producción fotocatalítica inducida por el plasmón. Entre ellos, nanopartículas de oro en forma de

mancuerna⁸¹ o heteroestructuras más complejas basadas en plata, como las nanopartículas de plata con diferentes relaciones de aspecto dentro de la estructura mesoporosa SBA-15^{82,83} y, más recientemente, los nanocubos plasmónicos de Ag@Pd.⁷⁸

Así, teniendo en cuenta que el empleo de la muestra AuAg NBs (**19**) favorecerían el proceso de hidrogenación de 4-nitroestireno a través de una fotocatalisis plasmónica al irradiar con un LED de 940 nm, ya sea por la generación de electrones calientes o de su calentamiento fototérmico, nos propusimos evaluar su efecto en la producción de este H₂ en condiciones similares.

Para el seguimiento de la deshidrogenación, la reacción se desarrolla en un matraz de dos bocas, uno cerrado con un septum y el otro conectado a un sensor de presión. Con este dispositivo se podrá detectar el aumento de presión durante el proceso catalítico y, además, determinar el ratio de producción de H₂ (o vapor de agua, ya que se realiza en disolución acuosa) a través de un ajuste lineal de los primeros minutos de la curva de evolución de la presión, donde se observa un aumento lineal.

De esta forma, se realizaron 4 experimentos diferentes, con el fin de conocer los diferentes efectos que favorecen la formación de H₂. En cada experimento, 5 mL de una disolución acuosa de NH₃·BH₃ (100 mM) (5 mL de agua destilada en caso del experimento 1) se mantiene bajo vacío durante 30 minutos y se añade la muestra la muestra AuAg NBs (**19**) (8 mg, concentración final de 1.6 mg/mL) en los experimentos indicados. Tras ello, la mezcla se irradia con un LED de 940 nm o bien se coloca en un baño de aceite a 50°C y se monitoriza la presión hasta que esta se estabiliza. La temperatura del baño de aceite se sitúa a 50°C debido a que es la temperatura que alcanza la disolución acuosa al irradiar con el LED de 940 nm debido al efecto fototérmico de las nanobarras. Las condiciones de cada uno se recogen en la Tabla 2.3, mientras que los resultados del aumento de presión se muestran en la Figura 2.50.

Tabla 2.3. Resumen de las condiciones empleadas en cada experimento en la producción de H₂.

Experimento (color)	NH ₃ ·BH ₃ (100 mM)	AuAg NBs (19) (1.6 mg/mL)	Calentamiento térmico (50 °C)	Calentamiento fototérmico (LED 940 nm, 50 °C)
1 (rojo)	×	✓	×	✓
2 (verde)	✓	×	✓	×
3 (azul)	✓	✓	✓	×
4 (negro)	✓	✓	×	✓

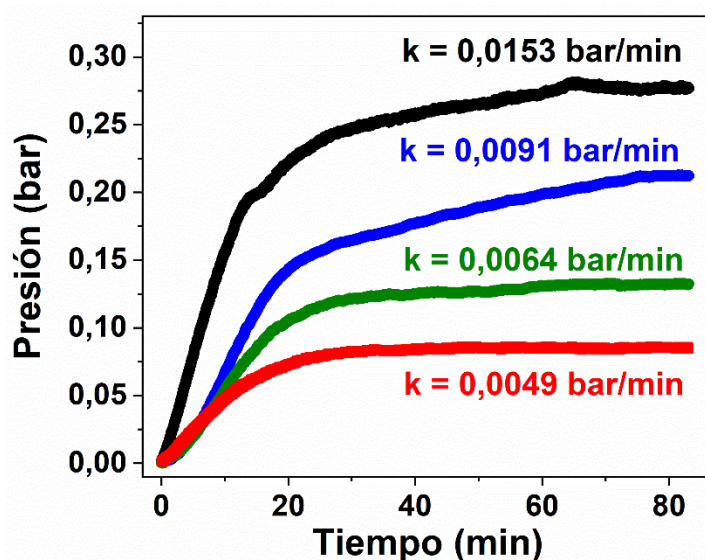


Figura 2.50. Representación de la producción de vapor de agua a través del calentamiento fototérmico de la muestra AuAg NBs (19) (rojo) y las presiones generadas en el estudio de la producción de H₂ a partir de NH₃·BH₃ bajo condiciones térmicas sin catalizador (verde), bajo condiciones térmicas en presencia del catalizador AuAg NBs (19) (azul) y bajo irradiación con un LED de 940 nm en presencia del catalizador AuAg NBs (19) (negro).

El primer experimento (rojo), en presencia de la muestra AuAg NBs (19) en disolución acuosa e irradiando con un LED de 940 nm, se realiza para conocer la formación de vapor de agua en las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción. Esto conlleva un aumento de presión hasta los 0.08 bares, con tasa de generación de vapor de agua de 0.0049 bar/min. Hay que tener en cuenta que

esta presión siempre se generará cuando tengamos la misma disolución acuosa a 50 °C.

El segundo (verde), en ausencia de nanopartículas, se lleva a cabo calentando una disolución de $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ en un baño a 50 °C, para igualar el efecto del calentamiento con el LED. En este caso se alcanza una presión de 0.13 bares, con una tasa de generación de H_2 y vapor de agua de 0.0064 bar/min. Teniendo en cuenta que el vapor de agua generado a esta temperatura produce un cambio de presión de 0.08 bares, la diferencia con el segundo experimento, alrededor de 0.05 bares, se asignará a la descomposición térmica del $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ para dar H_2 a esta temperatura. Así, esta producción de H_2 , generada a 50°C, podría relacionarse con el calentamiento fototérmico de las nanopartículas, ya que si fueran expuestas a un LED de 940 nm consiguen alcanzar la misma temperatura.

Un tercer experimento (azul) se llevó a cabo tanto en presencia del reactivo $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ como de catalizador AuAg NBs (**19**) en disolución acuosa, bajo un calentamiento térmico a 50 °C y en ausencia de irradiación LED. La presión registrada en este caso fue de 0.21 bares, con una tasa de generación de H_2 y vapor de agua de 0.0091 bar/min. Así, la diferencia con el anterior experimento, alrededor de 0.08 bares, será el efecto catalítico de estas nanopartículas a 50 °C, ya que su presencia es lo único que ha variado entre ambos.

Finalmente, el último experimento (negro) se llevó a cabo en las mismas condiciones que el anterior, sin embargo, el calentamiento térmico se sustituyó por la irradiación con el LED de 940 nm, gracias al cual se alcanza la misma temperatura de 50 °C. Así, se obtuvo un incremento de presión de 0.28 bares con una tasa de generación de H_2 y vapor de agua de 0.0153 bar/min. El incremento de 0.07 bares con respecto al tercer experimento se podrá asignar a la producción de H_2 debida a los efectos plasmónicos derivados de la absorción de radiación por parte de las nanopartículas, en este caso la generación de electrones calientes, ya que el efecto fototérmico ya había sido evaluado en los experimentos anteriores. Además, la diferencia con el primer experimento, 0.20 bares, podría asignarse a toda la producción de H_2 asociada a las nanobarras, ya sea por efectos térmicos, catalíticos o plasmónicos.

Así, todas estas conclusiones extraídas de los diferentes experimentos quedan reflejadas en la Figura 2.51, en la que se representa cada una de las presiones asignadas a los fenómenos comentados en cada uno de los experimentos.

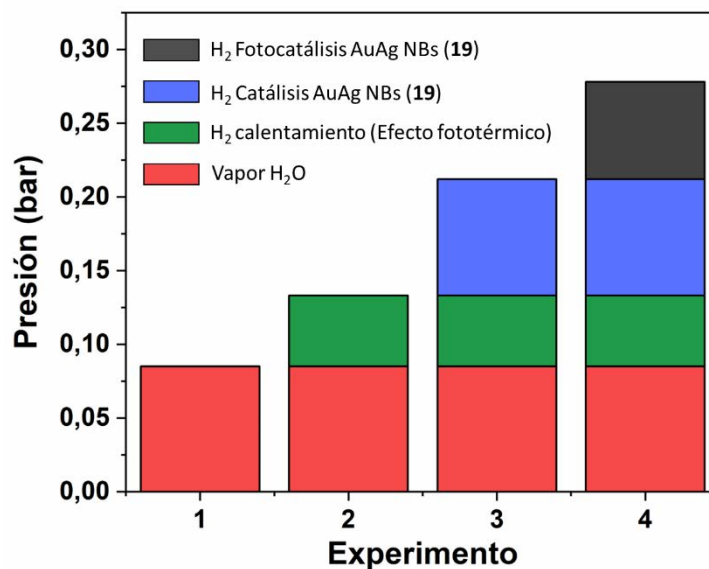


Figura 2.51. Representación gráfica de cada uno de los experimentos mostrando la contribución de cada incremento de presión. El experimento 1 representa la producción de vapor de agua a través del calentamiento fototérmico de la muestra AuAg NBs (19), los siguientes, representan la producción de H₂ a partir de NH₃·BH₃ bajo condiciones térmicas sin catalizador (2), bajo condiciones térmicas en presencia del catalizador (3) o bajo irradiación con un LED de 940 y presencia del catalizador (4).

Por último, los ajustes lineales para calcular las tasas de generación de gas, ya sea de vapor de agua o de H₂, se recogen en la Figura 2.52. Llama la atención que los experimentos 1 y 4, en los cuales están presentes las nanobarras bimetalicas, la generación de vapor comienza desde el primer momento, mientras que, en ausencia de estas, experimentos 2 y 3, existe un tiempo de inducción en el que apenas se genera gas. Este tiempo de inducción podría deberse al tiempo que tarda en difundir el calentamiento en el matraz, lo cual se consigue evitar gracias al plasmón de las nanopartículas.

A la vista de estos resultados, queda patente el buen rendimiento de las nanobarras de oro y plata para la formación de H₂ en la deshidrogenación tanto fotocatalítica como fototérmica de NH₃·BH₃. En general, el uso de fotocatalizadores plasmónicos, como son estas nanopartículas empleadas, las

cuales disponen de una fuerte actividad en el NIR, podrían ser un punto de partida importante en el diseño de aplicaciones prácticas que empleen fuentes de energía renovables (como la región NIR de la luz solar) para la generación de energía de hidrógeno sostenible, almacenada en sistemas sólidos de fácil uso.

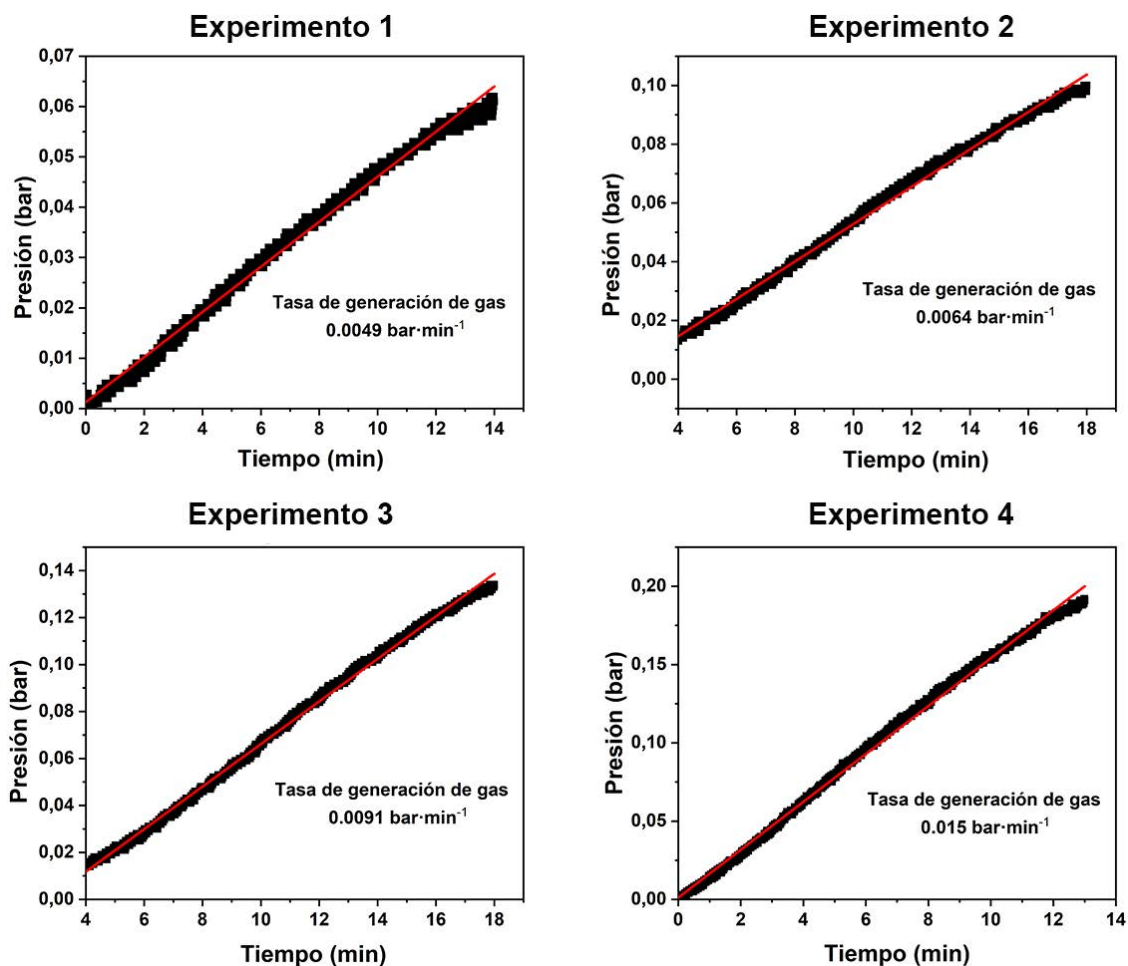


Figura 2.52. Ajustes lineales de la presión generada en los experimentos 1-4 en el estudio de la generación de H_2 a partir de $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$.

2.5. BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Zheng, J.; Cheng, X.; Zhang, H.; Bai, X.; Ai, R.; Shao, L.; Wang, J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 13342–13453.
- (2) Zhuo, X.; Henriksen-Lacey, M.; Jimenez De Aberasturi, D.; Sánchez-Iglesias, A.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5879–5889.
- (3) Wang, L.; Zhu, Y.; Xu, L.; Chen, W.; Kuang, H.; Liu, L.; Agarwal, A.; Xu, C.; Kotov, N. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 5472–5475.
- (4) Vigderman, L.; Khanal, B. P.; Zubarev, E. R.; Vigderman, L.; Khanal, B. P.; Zubarev, E. R. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4811–4841.
- (5) Zijlstra, P.; Chon, J. W. M.; Gu, M. *Nature* **2009**, *459*, 410–413.
- (6) Abadeer, N. S.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4691–4716.
- (7) Khalavka, Y.; Becker, J.; Sönnichsen, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1871–1875.
- (8) Linic, S.; Aslam, U.; Boerigter, C.; Morabito, M. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 567–576.
- (9) Xu, H.; Kan, C.; Miao, C.; Wang, C.; Wei, J.; Ni, Y.; Lu, B.; Shi, D. *Photonics Res.* **2017**, *5*, 27–32.
- (10) Burrows, N. D.; Harvey, S.; Idesis, F. A.; Murphy, C. J. *Langmuir* **2017**, *33*, 1891–1907.
- (11) Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- (12) Hinman, J. G.; Stork, A. J.; Varnell, J. A.; Gewirth, A. A.; Murphy, C. J. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 9–33.
- (13) Zhang, L.; Xia, K.; Lu, Z.; Li, G.; Chen, J.; Deng, Y.; Li, S.; Zhou, F.; He, N. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1794–1798.
- (14) Gilroy, K. D.; Ruditskiy, A.; Peng, H. C.; Qin, D.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10414–10472.

- (15) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- (16) Qi, W. H.; Lee, S. T. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9580–9587.
- (17) Ni, Y.; Kan, C.; He, L.; Zhu, X.; Jiang, M.; Shi, D. *Photonics Res.* **2019**, *7*, 558–565.
- (18) Albrecht, W.; Van Der Hoeven, J. E. S.; Deng, T. S.; De Jongh, P. E.; Van Blaaderen, A. *Nanoscale* **2017**, *9*, 2845–2851.
- (19) Bai, Y.; Gao, C.; Yin, Y. *Nanoscale* **2017**, *9*, 14875–14880.
- (20) Ke, S.; Kan, C.; Zhu, X.; Wang, C.; Gao, W.; Li, Z.; Zhu, X.; Shi, D. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *91*, 262–269.
- (21) Cao, M.; Liu, Q.; Chen, M.; Chen, L.; Yang, D.; Hu, H.; He, L.; Zhang, G.; Zhang, Q. *ACS Omega* **2018**, *3*, 18623–18629.
- (22) Huang, J.; Zhu, Y.; Liu, C.; Zhao, Y.; Liu, Z.; Hedhili, M. N.; Fratilocchi, A.; Han, Y. *Small* **2015**, *11*, 5214–5221.
- (23) Takahata, R.; Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8489–8491.
- (24) Crespo, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Elena Olmos, M.; Rodríguez-Castillo, M.; Cormary, B.; Soulantica, K.; Sestu, M.; Falqui, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16691–16694.
- (25) Takahata, R.; Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Imura, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6640–6647.
- (26) Gong, S.; Schwalb, W.; Wang, Y.; Chen, Y.; Tang, Y.; Si, J.; Shirinzadeh, B.; Cheng, W. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8.
- (27) Chang, H. H.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1427–1435.
- (28) Song, T.; Tang, L.; Tan, L. H.; Wang, X.; Satyavolu, N. S. R.; Xing, H.; Wang, Z.; Li, J.; Liang, H.; Lu, Y. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 8114–8118.
- (29) Zhang, Q.; Zhou, Y.; Villarreal, E.; Lin, Y.; Zou, S.; Wang, H. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4161–4169.

- (30) Guo, T.; Tan, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 561–569.
- (31) Crespo, J.; Falqui, A.; García-Barrasa, J.; López-De-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M.; Sestu, M.; Soulantica, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2975–2984.
- (32) Tuchscherer, A.; Schaarschmidt, D.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Lang, H. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 2738–2746.
- (33) Lee, S. J.; Han, S. W.; Choi, H. J.; Kim, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2892–2900.
- (34) Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Zhu, H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814–1833.
- (35) Atout, H.; Bouguettoucha, A.; Chebli, D.; Crespo, J.; Dupin, J. C.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Martínez, H.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 11727–11736.
- (36) Zhu, C.; Peng, H. C.; Zeng, J.; Liu, J.; Gu, Z.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20234–20237.
- (37) Caux, M.; Menard, H.; Alsalik, Y. M.; Irvine, J. T. S.; Idriss, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 15974–15987.
- (38) Fujigaya, T.; Kim, C.; Hamasaki, Y.; Nakashima, N. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–10.
- (39) Han, H.; Lee, J.; Park, D. W.; Shim, S. E. *Macromol. Res.* **2010**, *18*, 435–441.
- (40) Song, Z.; Li, W.; Niu, F.; Xu, Y.; Niu, L.; Yang, W.; Wang, Y.; Liu, J. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *5*, 230–239.
- (41) Haidari, H.; Goswami, N.; Bright, R.; Kopecki, Z.; Cowin, A. J.; Garg, S.; Vasilev, K. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2365–2371.
- (42) Hemmer, E.; Benayas, A.; Légaré, F.; Vetrone, F. *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 168–184.
- (43) Smith, A. M.; Mancini, M. C.; Nie, S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 710–711.
- (44) Sordillo, L. A.; Pu, Y.; Pratavieira, S.; Budansky, Y.; Alfano, R. R. *J.*

- Biomed. Opt.* **2014**, *19*, 056004.
- (45) Chen, J.; Ye, Z.; Yang, F.; Yin, Y. *Small Sci.* **2021**, *1*, 2000055.
- (46) Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115–2120.
- (47) Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Lasers Med. Sci.* **2008**, *23*, 217–228.
- (48) Shrivastava, S.; Bera, T.; Roy, A.; Singh, G.; Ramachandrarao, P.; Dash, D. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 225103.
- (49) Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 76–83.
- (50) Borel, J. P. *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 1–9.
- (51) Gülseren, O.; Ercolessi, F.; Tosatti, E. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 7377–7380.
- (52) Dhiman, M.; Maity, A.; Das, A.; Belgamwar, R.; Chalke, B.; Lee, Y.; Sim, K.; Nam, J. M.; Polshettiwar, V. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6594–6603.
- (53) Tian, L.; Luan, J.; Liu, K. K.; Jiang, Q.; Tadepalli, S.; Gupta, M. K.; Naik, R. R.; Singamaneni, S. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 609–616.
- (54) Wu, T.; Li, H.; Xie, M.; Shen, S.; Wang, W.; Zhao, M.; Mo, X.; Xia, Y. *Mater. Today Energy* **2019**, *12*, 129–135.
- (55) Zhou, J.; Gu, Y.; Deng, Z.; Miao, L.; Su, H.; Wang, P.; Shi, J. *Sustain. Mater. Technol.* **2019**, *19*, e00090.
- (56) Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- (57) Baffou, G.; Quidant, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3898–3907.
- (58) Qin, L.; Zeng, G.; Lai, C.; Huang, D.; Zhang, C.; Cheng, M.; Yi, H.; Liu, X.; Zhou, C.; Xiong, W.; Huang, F.; Cao, W. *Sci. Total Environ.* **2019**, *652*, 93–116.
- (59) Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *287*, 114–136.
- (60) Hervés, P.; Pérez-Lorenzo, M.; Liz-Marzán, L. M.; Dzubiella, J.; Lub, Y.;

- Ballauff, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577–5587.
- (61) Gatard, S.; Salmon, L.; Deraedt, C.; Ruiz, J.; Astruc, D.; Bouquillon, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2671–2677.
- (62) Wunder, S.; Lu, Y.; Albrecht, M.; Ballauff, M. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 908–916.
- (63) Mamontova, E.; Rodríguez-Castillo, M.; Oliviero, E.; Guari, Y.; Larionova, J.; Monge, M.; Long, J. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2248–2260.
- (64) Holden, M. S.; Nick, K. E.; Hall, M.; Milligan, J. R.; Chen, Q.; Perry, C. C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52279–52288.
- (65) Murugadoss, A.; Kai, N.; Sakurai, H. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1280–1282.
- (66) Tan, Y.; Liu, X. Y.; Zhang, L.; Wang, A.; Li, L.; Pan, X.; Miao, S.; Haruta, M.; Wei, H.; Wang, H.; Wang, F.; Wang, X.; Zhang, T. *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 2753–2757.
- (67) Serna, P.; Corma, A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7114–7121.
- (68) Shimizu, K. I.; Miyamoto, Y.; Satsuma, A. *J. Catal.* **2010**, *270*, 86–94.
- (69) Shimizu, K. I.; Miyamoto, Y.; Kawasaki, T.; Tanji, T.; Tai, Y.; Satsuma, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17803–17810.
- (70) Corma, A.; Serna, P.; García, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6358–6359.
- (71) Li, J.; Long, Y.; Liu, Y.; Zhang, L.; Wang, Q.; Wang, X.; Song, S.; Zhang, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59*, 1103–1107.
- (72) Fu, F.; Wang, C.; Wang, Q.; Martínez-Villacorta, A. M.; Escobar, A.; Chong, H.; Wang, X.; Moya, S.; Salmon, L.; Fouquet, E.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10034–10042.
- (73) Jain, V.; Kashyap, R. K.; Pillai, P. P. *Adv. Optical Mater.* **2022**, *10*, 2200463.
- (74) Pal, S.; Dutta, A.; Paul, M.; Chattopadhyay, A. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3204–3210.
- (75) Ren, Y.; Hao, C.; Chang, Q.; Li, N.; Yang, J.; Hu, S. *Green Chem.* **2021**, *23*, 2938–2943.

- (76) Ren, Y.; Hao, C.; Chang, Q.; Li, N.; Yang, J.; Hu, S. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 25374–25380.
- (77) Shi, Y.; Wang, Z.; Liu, C.; Wu, T. K.; Liu, R.; Wu, L. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *304*, 121010.
- (78) Xu, P.; Lu, W.; Zhang, J.; Zhang, L. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12366–12377.
- (79) Singh, A. K.; Xu, Q. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 652–676.
- (80) Zhan, W. W.; Zhu, Q. L.; Xu, Q. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6892–6905.
- (81) Zhu, M.; Dai, Y.; Fu, W.; Wu, Y.; Zou, X.; You, T.; Sun, Y. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 165707.
- (82) Fuku, K.; Hayashi, R.; Takakura, S.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 7446–7450.
- (83) Verma, P.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Yamashita, H. *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 3616–3622.

CAPÍTULO 3

NUEVOS NANOMATERIALES HÍBRIDOS
PLASMÓNICOS BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE
ORO Y PLATA.

3.1. INTRODUCCIÓN.

El rápido crecimiento de la población mundial unido al continuo proceso de industrialización, hacen prever que sea necesario el doble de energía para abastecer a todo el planeta para el año 2050.¹ De hecho, la mayor demanda energética depende en gran medida de los combustibles fósiles, como el petróleo, el carbón o el gas natural. Estas fuentes de energía, cuyo consumo, normalmente, es altamente contaminante, se están agotando rápida e inevitablemente. Por ello, en los últimos años, se ha centrado la atención en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la conversión y almacenamiento de energía y en la búsqueda de nuevas fuentes de energías sostenibles que permitan resolver estos problemas.² Entre las diversas fuentes alternativas y renovables, la energía solar presenta un gran potencial debido a su nula contaminación y a su gran abundancia, siendo un recurso muy económico, de manera que su empleo y aprovechamiento son de las máximas prioridades actualmente.³

En este sentido, un prometedor enfoque es el uso de fotocatalizadores, normalmente semiconductores, que sean capaces de aprovechar esta energía para su empleo en diversas aplicaciones como dispositivos fotovoltaicos, “*water splitting*” o división de agua para la obtención de H₂, la síntesis selectiva de compuestos orgánicos o la degradación de bacterias o contaminantes, entre otras.⁴⁻⁷ Así, la conversión directa de energía solar en combustibles y energía química⁸ se ha considerado una de las vías con las que hacer frente a la crisis energética y medioambiental, siendo una de las más ecológicas y sostenibles.

Aunque el desarrollo de estos semiconductores es una temática muy actual, su empleo en este tipo de aplicaciones viene desarrollándose desde 1970, cuando se describió la división del agua fotocatalizada por un electrodo de dióxido de titanio, TiO₂, bajo luz ultravioleta.⁹ A partir de ese momento surgieron gran variedad de semiconductores, como ZnO, Fe₂O₃, CdS e incluso algunos polímeros orgánicos, aunque estos últimos suelen presentar serios problemas de estabilidad.

El funcionamiento general de un semiconductor, representado en la Figura 3.1 se basa en la absorción de radiación de energía igual o superior a la de su

band gap, diferencia energética entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Esto provoca la promoción de un electrón desde la BV a la BC, generando a su vez un hueco (carga positiva) en la BV. Esta separación de cargas, electrón, negativa, y hueco, positiva, es realmente interesante ya que una vez migradas a la superficie del semiconductor pueden dar lugar a reacciones de reducción (vía 1) y oxidación (vía 2) respectivamente. En estos casos, además de la diferencia energética entre BV y BC, es fundamental el valor del potencial de cada una, lo cual determinará el tipo de reacciones que podrán producirse. Por otro lado, ambos procesos compiten con lo que se denomina la recombinación de cargas, tanto en la superficie (vía 3) como en el interior (vía 4) del semiconductor, proceso por el cual, el electrón y el hueco se anulan volviendo a la situación inicial, de tal forma que el resto de las reacciones secundarias quedarían impedidas. De hecho, una lenta recombinación de cargas es una cualidad indispensable a la hora de evaluar un semiconductor.¹⁰

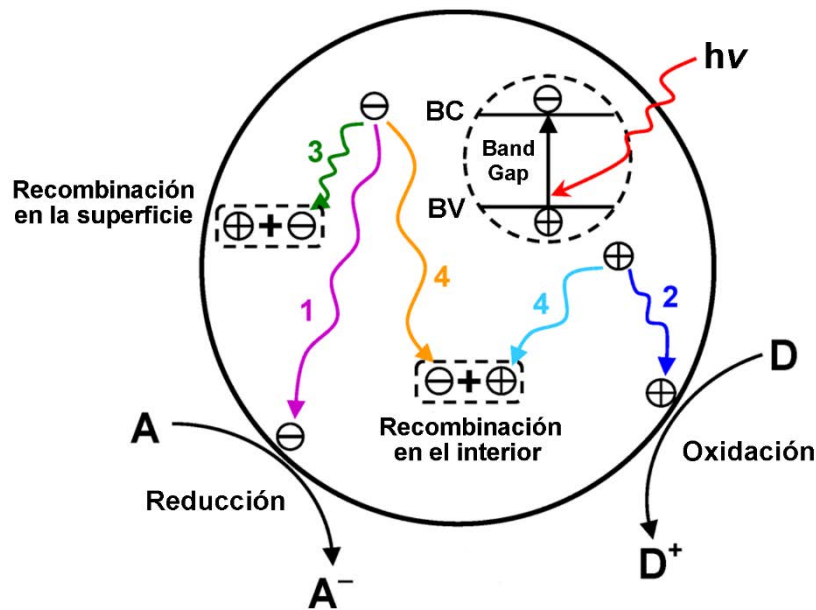


Figura 3.1. Esquema del mecanismo general de funcionamiento de un semiconductor. La división de cargas puede dar lugar a reacciones de reducción (1) y oxidación (2), sin embargo, estos procesos compiten con la recombinación de las mismas (3 y 4).

Teniendo en cuenta que la luz solar está formada por radiación ultravioleta (UV) (5%), visible (43%) e infrarroja (IR) (52%) (Figura 3.2),¹¹ el principal problema que suelen presentar estos semiconductores es el bajo aprovechamiento de esta energía, ya que la mayoría suelen presentar un *band gap* en la región

ultravioleta, la radiación menos abundante. Por ello, en las últimas décadas se han desarrollado gran variedad de nuevos fotocatalizadores que son capaces de emplear la luz visible o infrarroja cercana, dentro de los cuales, uno de los más prometedores y que más fuerte ha emergido es el nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$).^{12,13}

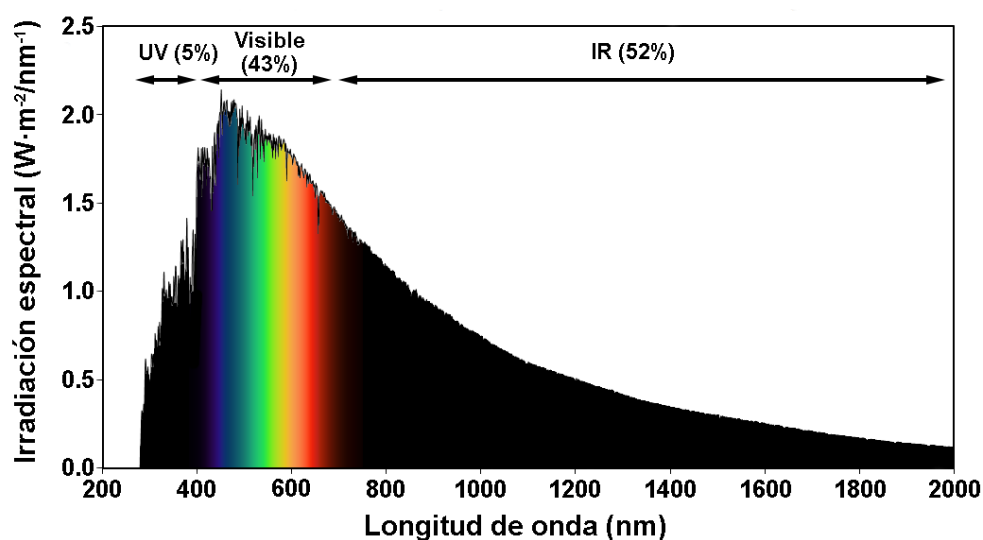
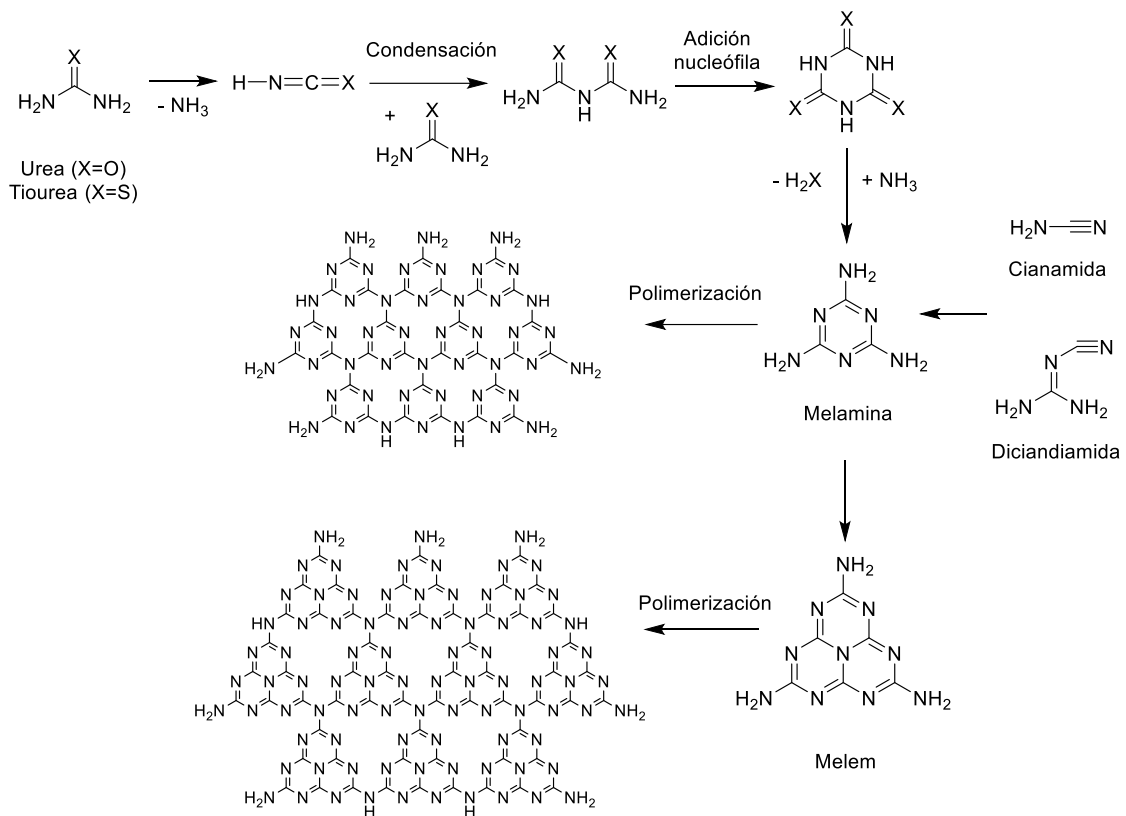


Figura 3.2. Espectro de la luz solar, representado mediante su irradiación según la longitud de onda.

Este fotocatalizador ya era empleado en diferentes procesos de catálisis heterogéneas, pero fue a partir del 2009 cuando Wang y colaboradores describieron por primera vez el empleo de este semiconductor libre de metal en la producción de hidrógeno a partir de agua bajo luz visible.¹⁴ Su estructura, constituida únicamente por enlaces C-N y N-H terminales, se basa en láminas 2D planas interconectadas por aminas terciarias.¹⁵ Su *band gap* característico, de 2.7 eV, sitúa su absorción en torno a 470 nm, lo que le permite emplear la luz visible para promocionar electrones desde la banda de valencia a la de conducción. Además, su alta relación superficie:volumen, su estabilidad química y térmica y su alta capacidad de absorción en el visible lo hacen realmente interesante. Otro punto a favor de este material es su sencilla producción a partir de precursores ricos en nitrógeno que normalmente son abundantes y económicos. Así, su síntesis puede realizarse a partir de melamina,^{16,17} cianamida,¹⁸ dicianidamida,¹⁷ urea,¹⁹ tiourea²⁰ o tiocianato de amonio,²¹ entre otros, que tras una polimerización térmica y posterior exfoliación darán lugar a

una red de anillos triazina o tri-s-triazina interconectados entre sí por átomos de nitrógenos trigonales. En el Esquema 3.1 se describen las distintas rutas sintéticas para la formación de este material con más o menos porosidad y en la Figura 3.3 se representan algunas imágenes de microscopía dependiendo del precursor empleado. Sin embargo, por otra parte, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ presenta algunas desventajas, como su estrecha ventana de absorción en el visible y la rápida recombinación de cargas.²²



Esquema 3.1. Mecanismos de formación de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir de distintos precursores.

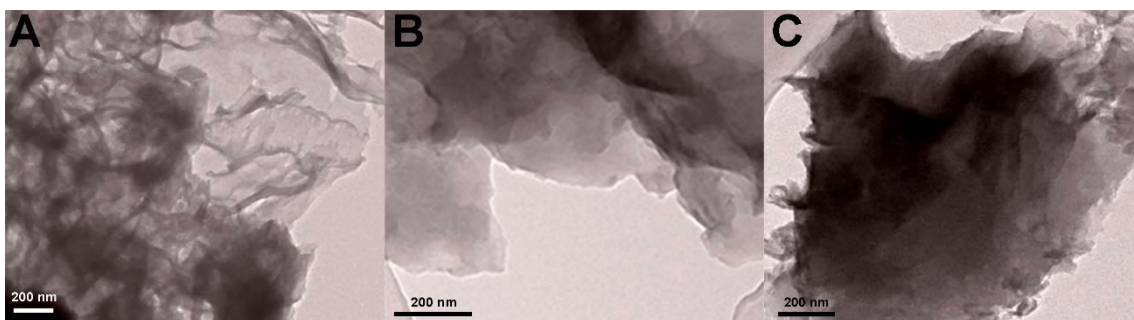


Figura 3.3. Imágenes de TEM de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintetizado a partir de urea (A), tiourea (B) y diciandiamida (C).

Debido a los problemas generales que presentan tanto el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como el resto de semiconductores y fotocatalizadores, se han llevado a cabo multitud de estrategias con el fin de mejorar su rendimiento, basadas, por ejemplo, en el dopaje n/p con metales, heterouniones de semiconductores, empleo de MOFs, etc.²³⁻²⁷ Una de las modificaciones más importantes, y sobre la cual se centra este trabajo es la inclusión de nanopartículas plasmónicas en su superficie. Estas NPs suelen presentar fuertes absorciones de luz en el rango del visible e incluso del infrarrojo cercano debido a su LSPR. Así, ya han sido descritos numerosos casos de nitruro de carbono con este tipo de nanoestructuras,²⁸⁻³² formados a través de una gran variedad de rutas sintéticas, como los ultrasonidos,³³ la reducción^{22,34} o la deposición^{35,36} y fotodeposición,³⁷ entre otros.²⁹ Sin embargo, muy pocos son capaces de recolectar luz de la región del NIR,³⁸ la región más abundante de la luz solar.

Estos tipos de materiales híbridos, semiconductor-NPs plasmónicas, van a permitir superar de forma sinérgica algunos de los principales problemas que estos fotocatalizadores presentan. Por un lado, los efectos derivados de la resonancia de plasmón superficial favorecen la formación de pares electrón-hueco y reducen significativamente su recombinación a través de la absorción de radiaciones menos energéticas (visible + NIR) que el *band gap* del semiconductor, lo que permite aprovechar mayor cantidad del espectro de la luz solar. Esto se encuentra favorecido por tres rutas diferentes (Figura 3.4): (I) el efecto fototérmico favorece la promoción de electrones desde BV a BC del semiconductor a través de un aumento local de la temperatura; (II) la mejora óptica de campo cercano promueve la transferencia de fotones al semiconductor, aumentando así la formación de excitones y (III) los electrones calientes formados en las nanopartículas metálicas se inyectan a la BC del semiconductor, separando completamente el par electrón-hueco, pudiéndose incluso dar reacciones en la superficie de la nanopartícula, que podrá actuar como co-catalizador.³⁹

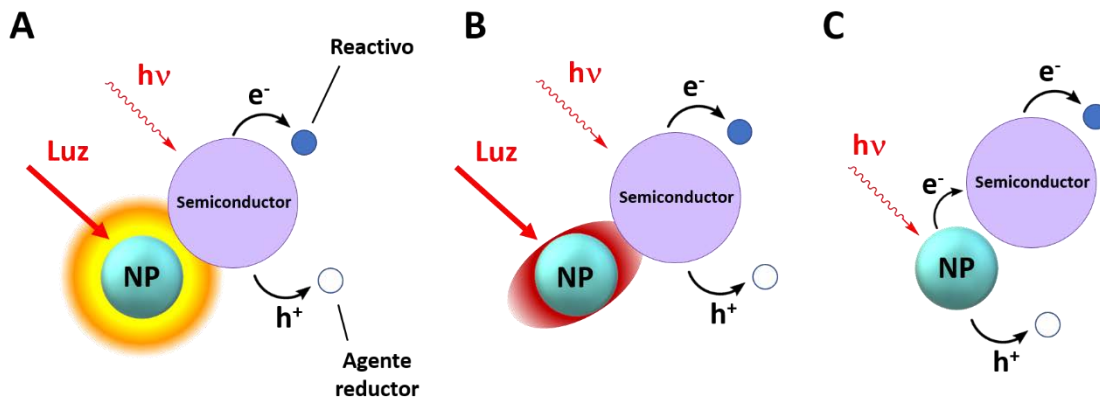


Figura 3.4. Efectos derivados de la resonancia de plasmón superficial. Efecto fototérmico (A), efecto óptico de campo cercano (B) e inyección de electrones calientes (C).

Por otro lado, cuando las nanopartículas metálicas se inyectan en la superficie del sustrato se crea una diferencia de potencial en la interfase entre ambos componentes, denominada barrera de Schottky, que será dependiente de la energía relativa de trabajo de cada uno. Este fenómeno favorece la transferencia unidireccional de los electrones fotogenerados en el semiconductor al metal, que actúa como reserva de cargas negativas, favoreciendo la separación de cargas de una forma más eficaz y la supresión de la recombinación electrón-hueco, mejorando su función como co-catalizador.^{15,40}

En estos materiales híbridos el mecanismo sufre ciertas modificaciones con respecto al estudiado en la Figura 3.1. Así, en la Figura 3.5 se representa un ejemplo del mecanismo fotocatalítico de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con nanopartículas de oro. En este caso cuando se irradia con luz ultravioleta, los electrones que promocionan desde la BV a la BC pueden transferirse a las NPs, ya que su superficie es más accesible energéticamente que la BC. Estos electrones pueden participar en la producción de radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) mientras que los huecos generados en la BV favorecen la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Por otro lado, cuando se emplea luz visible o infrarroja, dependiendo del tipo de nanopartículas de oro, los electrones no son capaces de superar el *band gap* del $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Ahora, los electrones que se encuentran en resonancia debido a la absorción de radiación por parte de las NPs metálicas serán la principal fuente de cargas. De tal manera, estos electrones calientes se transfieren a la BC del semiconductor favoreciendo la generación de $\cdot\text{O}_2^-$, mientras que los huecos positivos en la superficie de la

nanopartícula participarán en la formación de $\cdot\text{OH}$. Estos radicales generados junto con otras especies, como hidróxidos (OH^-) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2), entre otros, forman las especies reactivas de oxígeno (ROS) que intervienen activamente en procesos de *water splitting* y de degradación de contaminantes.⁴¹

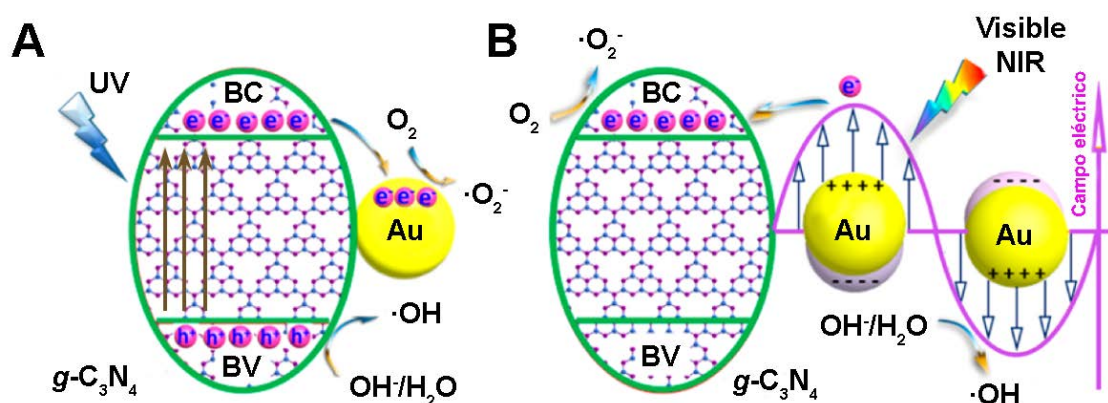


Figura 3.5. Mecanismos fotocatalítico de un sistema Au-NYF/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (NYF: $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) bajo luz UV (A) y luz visible/NIR (B).⁴²

En este ámbito, nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente la formación de nanomateriales híbridos de oro y oro/plata con $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sintetizando las nanopartículas a través del método organometálico en presencia de un poliol.²² Estos materiales han sido empleados en la degradación de medicamentos, como el ibuprofeno en agua, mejorando los resultados obtenidos para el semiconductor sin nanopartículas. En sus imágenes de microscopía (Figura 3.6) se pueden observar la presencia de dos poblaciones de pequeñas nanopartículas esféricas bimetalicas en la superficie de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Las más pequeñas, 3 nm de diámetro, presentan una mayor concentración de plata, mientras que las de mayor tamaño, 10 nm, presentan una mayor concentración de oro. La combinación de ambas permite una absorción muy ancha entre 400 y 600 nm debida a su LSPR, lo que favorece un mayor aprovechamiento de la luz que incida sobre ellas.

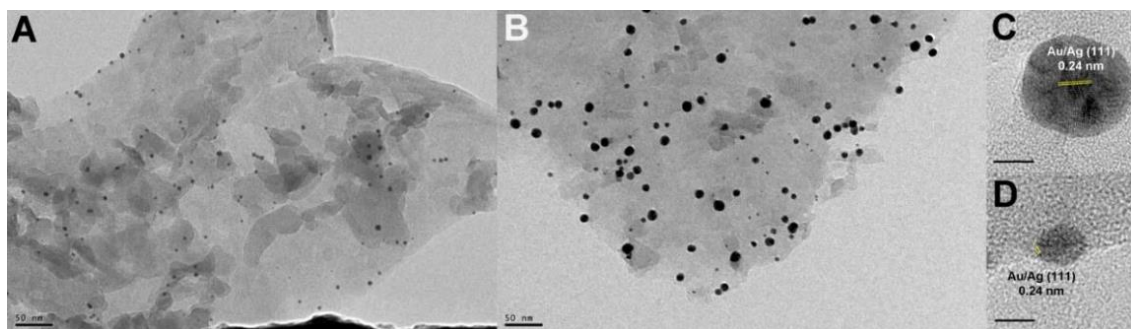


Figura 3.6. Imágenes de TEM de nanomateriales híbridos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con nanopartículas de oro y plata.²²

Continuando con la formación de nanomateriales híbridos, en los últimos años ha aumentado el interés en compuestos como el azul de Prusia (PB) y sus análogos. Este compuesto presenta una fórmula química $A_{1-x}Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_{1-x/4}B_{x/4} \cdot nH_2O$, donde n es el número de moléculas de agua, A es un catión monovalente y B una vacante cianometalato, necesaria para asegurar la electroneutralidad. En dicha estructura los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} están unidos a través de puentes ciano para formar una estructura cristalina porosa tridimensional centrada en las caras.⁴³ Comúnmente, el PB es empleado como pigmento en pinturas, sin embargo, a escala nanométrica adquiere propiedades nuevas y mejoradas, que ha permitido, entre otras cosas, su solubilidad en medios acuosos y expandir su uso y el de sus análogos en los ámbitos del magnetismo o de la biomedicina. Así, en esta línea y en colaboración con el grupo de Larionova y Guari de la Universidad de Montpellier, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas bimetálicas esféricas de oro y plata sobre nanopartículas de un análogo de azul de Prusia con Ni(II) y Cr(III). De esta manera, se obtuvieron unos nanomateriales híbridos, cuyo análisis de microscopía y espectroscopía UV-Visible quedan representadas en la Figura 3.7, con interesantes propiedades magnéticas, plasmónicas y catalíticas,⁴⁴ gracias a las cuales se llevó a cabo la reducción de 4-nitrofenol asistida por plasmón.

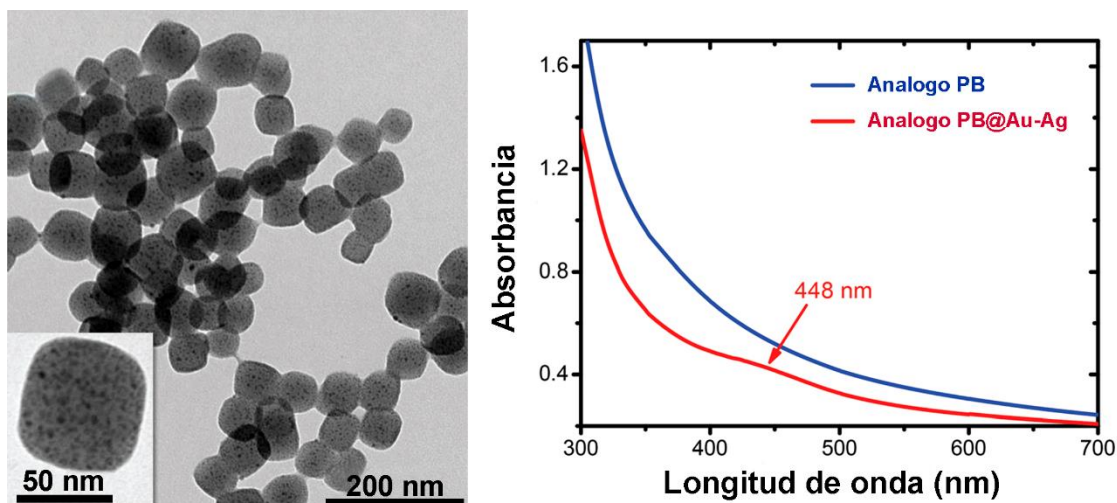


Figura 3.7. Imagen de TEM de un análogo de azul de prusia con nanopartículas bimetálicas de oro y plata y su espectro de absorción en comparación con la misma estructura sin NPs.⁴⁴

Teniendo en cuenta lo mencionado previamente en esta introducción, este capítulo se centra en la síntesis de nuevos nanomateriales híbridos, tanto homometálicos de oro como heterometálicos de oro/plata, empleando un semiconductor, como el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, como sustrato. Además, en algunos casos se obtendrán materiales similares con nanopartículas de SiO_2 , un material dieléctrico, con el fin de poder comparar resultados al emplear diferentes fuentes de radiación. Para ello se utilizarán las diferentes nanopartículas sintetizadas en los capítulos previos, como los coloidosomas de oro, las nanobarras de oro-plata o las nanopartículas esféricas de oro y oro-plata, que se depositarán sobre los diferentes sustratos mediante un proceso de deposición o impregnación,³⁶ quedando adheridas a su superficie. De esta manera, los materiales obtenidos serán evaluados en diferentes tipos de aplicaciones, como el calentamiento fototérmico o la degradación de medicamentos en agua.

A su vez, las nanobarras bimetálicas serán depositadas sobre nanocubos de azul de Prusia, con el fin de generar nuevos nanomateriales plasmónicos con propiedades catalíticas mejoradas. Este tipo de especies en los que un núcleo inorgánico magnético es recubierto por nanopartículas metálicas plasmónicas, presentan grandes absorciones tanto en el rango del visible como en el NIR además de interesantes propiedades catalíticas. La presencia de ambos tipos de nanoestructuras creará un efecto sinérgico que podrá mejorar la capacidad catalítica de ambos por separado.

3.2. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE NUEVOS NANOMATERIALES PLASMÓNICOS HÍBRIDOS DE ORO Y ORO/PLATA.

Este primer apartado se centrará en la síntesis de nuevos nanomateriales híbridos plasmónicos, empleando nanopartículas homometálicas de oro y heterometálicas de oro y plata sobre diferentes sustratos, como el nitruro de carbono grafitico, nanopartículas de sílice o nanocubos de azul de Prusia. Además, en primer lugar, se describirá la síntesis y la caracterización del semiconductor, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, lo que nos permitirá conocer cómo se modifican sus propiedades tras la deposición de las diferentes nanoestructuras, descritas en capítulos anteriores, sobre su superficie. En todas las síntesis se empleará el método de deposición/impregnación, en el que las nanopartículas se inyectan en disolución y se depositan en la superficie de los diferentes sustratos que pueden encontrarse disueltos o suspendidos en el mismo disolvente.

3.2.1. Síntesis y caracterización de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

La síntesis del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ que se emplea a lo largo de este capítulo se realiza a partir de melamina tal y como se describe en la bibliografía.¹⁶ Para ello, el precursor se deposita en un crisol tapado y se somete a un proceso térmico en mufla, primero 2 horas a 520 °C para posteriormente mantenerse otras 2 horas a 540 °C. El producto, una vez enfriado, se moltura hasta conseguir un polvo amarillo pálido homogéneo.

En primer lugar, su caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis en estado sólido (Figura 3.8) muestra como su límite de absorción se encuentra alrededor de 440 nm, siendo prácticamente nula en el resto de la región visible. De esta forma comprobamos como este semiconductor solo es capaz de absorber radiación en la región del UV y una pequeña porción del visible.

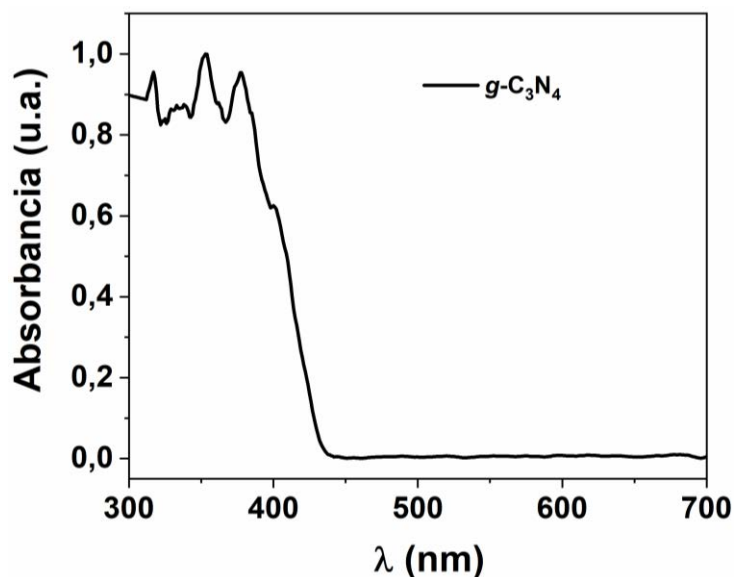


Figura 3.8. Espectro normalizado de absorción UV-Vis en estado sólido de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

A partir del espectro de absorción es posible calcular la diferencia energética (*band gap*) entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Para ello, es necesario realizar un diagrama de Tauc (*Tauc plots* comúnmente), cuyo método fue publicado por el propio Tauc en 1968 para semiconductores de silicio y germanio amorfos.⁴⁵ Así, transformando la longitud de onda a electron-Voltio y representando $(\alpha E)^{1/2} \cdot (\text{eV})^{1/2}$, donde E es el valor de la energía de absorción en cada punto y α el coeficiente de absorción, se obtiene, extrapolando la zona lineal, el valor de la diferencia energética entre ambas bandas, en este caso de 2.79 eV (Figura 3.9).

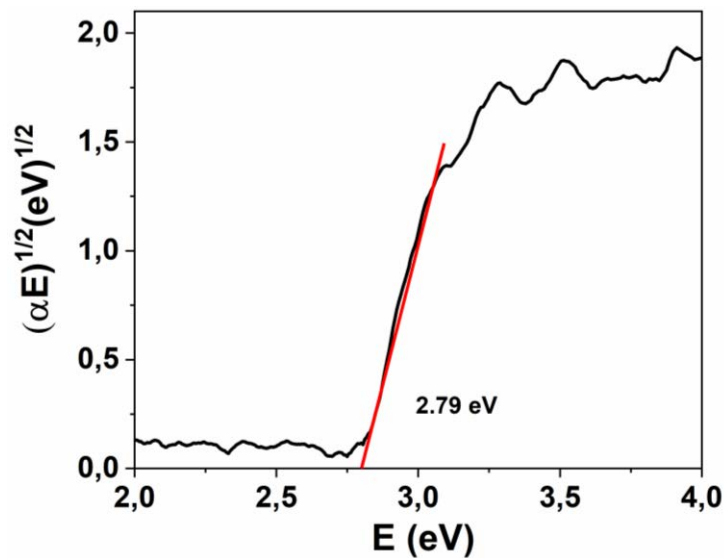


Figura 3.9. Representación del *Tauc plot* para $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Por su parte, la caracterización mediante microscopía de transmisión electrónica muestra una estructura 2D en la que varias capas de C_3N_4 se encuentran superpuestas, tal y como se puede observar en la Figura 3.10.

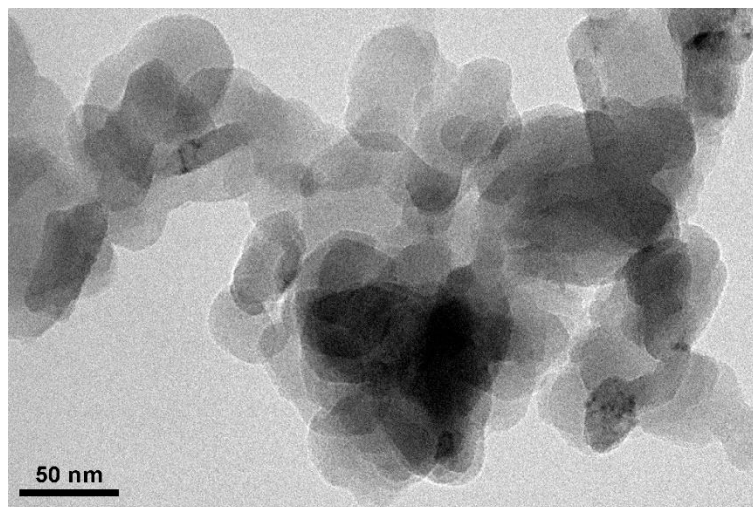
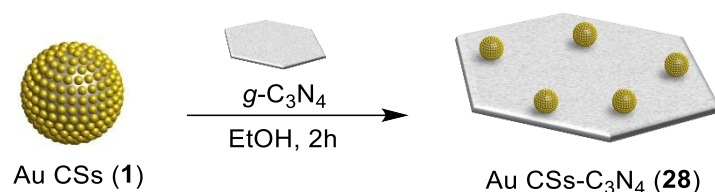


Figura 3.10. Imagen de TEM de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.2.2. Deposición de coloidosomas de oro sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Para la obtención de estos nanomateriales híbridos partiremos de una muestra de coloidosomas, en este caso la muestra Au CSs (1) cuya síntesis viene detallada en el capítulo 1. Así, la deposición de estas nanopartículas se

lleva a cabo añadiendo una disolución de toda la muestra obtenida en la síntesis de Au CSs (1) en etanol (3 mL) sobre una dispersión de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (44 mg) en el mismo disolvente (10 mL). Considerando un rendimiento del 100% en la síntesis de estos coloidosomas, estas nanopartículas representarían un 10% en peso (alrededor de 4.4 mg de metal frente a 44 mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$) con respecto a la cantidad añadida de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Tras 2 horas bajo fuerte agitación, se retira el disolvente mediante centrifugación y se lava 2 veces con etanol (10 mL). Finalmente, se resuspende en agua (2 mL) y se liofiliza para la obtención de un sólido azul pálido correspondiente a la muestra Au CSs- C_3N_4 (28) (Ecuación 3.1).



Ecuación 3.1. Síntesis de la muestra Au CSs- C_3N_4 (28) a partir de la muestra Au CSs (1).

En primera instancia, se caracterizó la muestra mediante espectroscopía de absorción UV-Vis en estado sólido empleando KBr como blanco. Su espectro queda representado en la Figura 3.11A junto con el correspondiente para $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Así, se puede observar cómo en la muestra Au CSs- C_3N_4 (28) la absorción característica del semiconductor se ve levemente desplazada hacia mayores energías, lo cual podría deberse a una mayor exfoliación de las capas del nitruro de carbono tras todo el proceso de síntesis. Además, a 575 nm aparece una nueva absorción, que corresponderá a los coloidosomas de oro, confirmando la presencia de estas especies en la muestra. Además, realizando el mismo estudio empleando el propio $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como blanco (Figura 3.11B), podemos observar más claramente esta absorción situada en torno a 610 nm, la cual es equivalente a la que presentan dichos coloidosomas en disolución (alrededor de 620 nm) tal y como se había analizado en el primer capítulo.

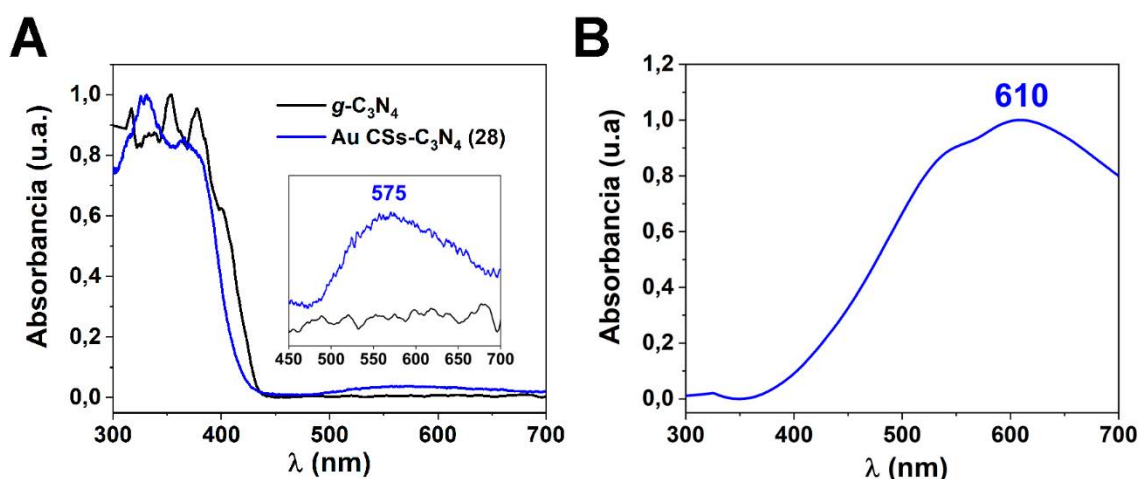


Figura 3.11. Espectro normalizado de absorción UV-Vis en estado sólido de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y de la muestra Au CSs- C_3N_4 (28) empleando como blanco KBr (A) o el propio $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (B).

Con los datos obtenidos para la absorción en estado sólido de la muestra Au CSs- C_3N_4 (28), se realizó el cálculo de su *band gap* energético, obteniéndose un valor de 2.85 eV. Este valor, algo superior al calculado para el nitruro de carbono (2.79 eV) está de acuerdo con el ligero desplazamiento hacia menores longitudes de onda del límite de absorción en la muestra con respecto al semiconductor aislado, probablemente porque presenta un mayor nivel de exfoliación.

Por otro lado, para confirmar la deposición de los coloidosomas en la superficie del semiconductor se llevó a cabo su caracterización mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) (Figura 3.12). En las imágenes se puede distinguir la morfología característica del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, observándose varias capas 2D del semiconductor superpuestas en cuya superficie, preferentemente en los extremos, se depositan los coloidosomas. En cuanto a las dimensiones de estas últimas especies, encontramos que presentan un diámetro promedio de 180 ± 14 nm, muy similar al correspondiente del precursor Au CSs (1), cuyo diámetro era de 179 ± 29 nm, confirmando que tras el proceso de deposición su morfología permanece inalterada.

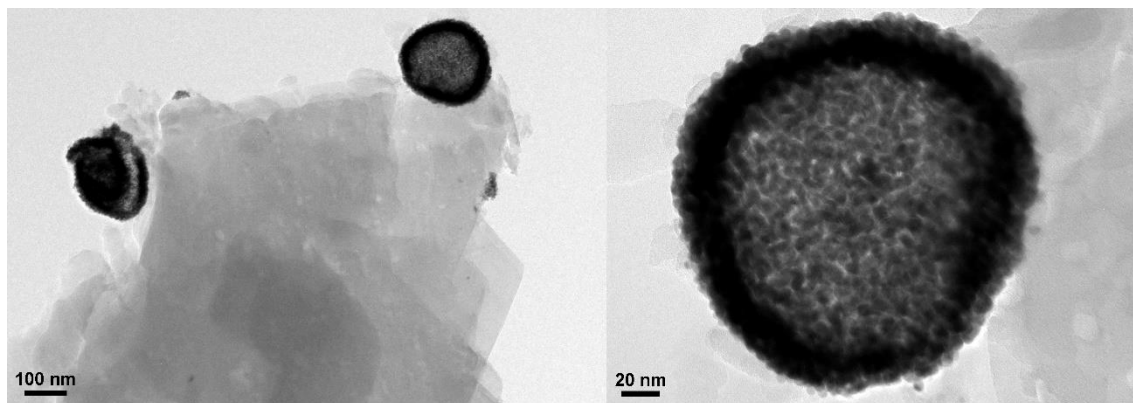


Figura 3.12. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs-C₃N₄ (28).

Además, al igual que se había realizado en el capítulo 1, estas nanopartículas de oro depositadas han sido estudiadas mediante la técnica HAADF-STEM junto con un detector EDX (Figura 3.13), pudiéndose confirmar la naturaleza hueca característica de los coloidosomas. Gracias al perfil de intensidades, tanto en el general (Figura 3.13B) como en el centrado en los átomos metálicos (Figura 3.13D), se distingue una cavidad central de alrededor de 100 nm, región donde se encuentra una menor población de átomos, cuyas paredes presentan un grosor de entre 30 y 50 nm, zonas donde la cantidad de átomos es mayor. Por su parte, el espectro EDX (Figura 3.13C) muestra una composición mayoritaria de átomos de oro.

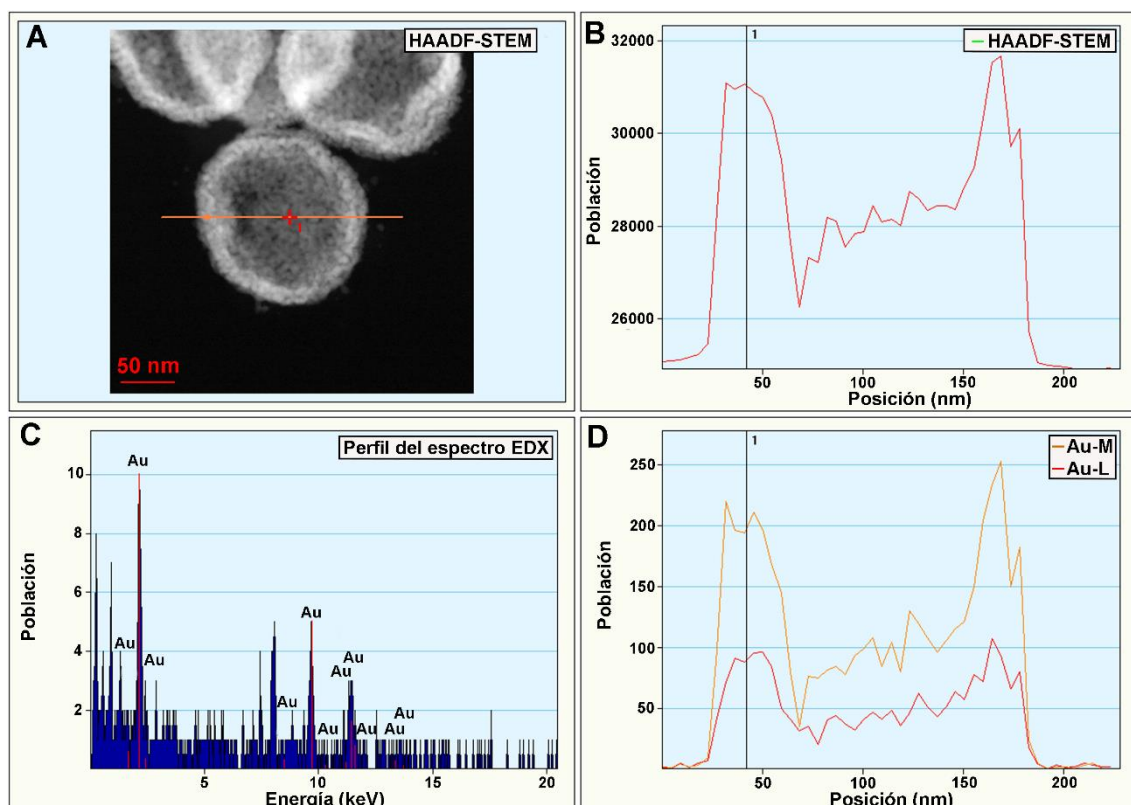


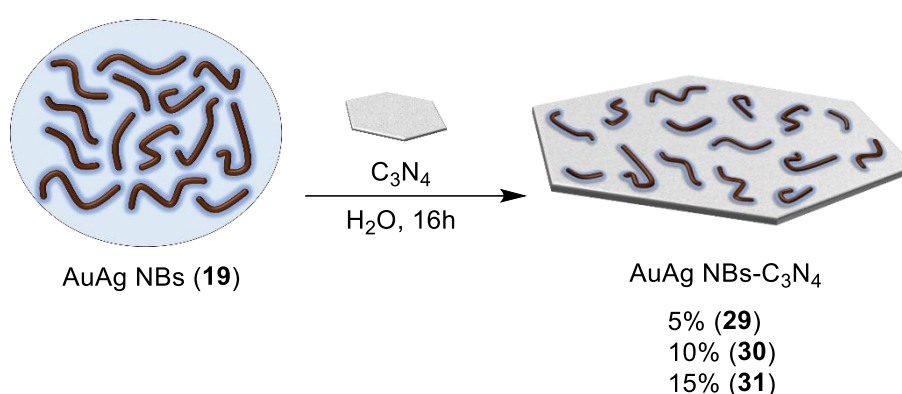
Figura 3.13. Imagen de HAADF-STEM (A), perfil de intensidad de la línea 1 de la imagen A (B), espectro EDX (C) y perfil de intensidad del oro de la línea 1 (D) para la muestra Au CSs-C₃N₄ (28).

Con toda esta caracterización se puede confirmar la correcta deposición de los coloidosomas de oro sobre las capas de *g*-C₃N₄ que, a su vez, se encuentran superpuestas unas sobre otras. Además, durante este proceso dichas nanopartículas no sufren apenas variaciones, presentando dimensiones y propiedades prácticamente idénticas y, además, la misma naturaleza hueca.

3.2.3. Deposición de nanobarras de oro-plata sobre *g*-C₃N₄.

Para la formación de estos materiales partimos de las nanobarras obtenidas en el capítulo 2 estabilizadas con el polímero PEG-SH, AuAg NBs (19), debido a su buena solubilidad en agua. De esta manera, para la deposición de estas nanopartículas se añade una disolución con cantidades variables de la muestra AuAg NBs (19) (10 mg (29), 20 mg (30) o 30 mg (31)) en agua destilada (10 mL) sobre una dispersión de *g*-C₃N₄ (44 mg) en el mismo disolvente (10 mL).

Suponiendo un 100% de rendimiento en la obtención de estas nanopartículas bimetalicas, estas representarían un 5, 10 y 15 % respectivamente frente a la cantidad de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ empleada (2.5, 5 y 7.5 mg de metal respectivamente por 50 mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$). La mezcla se mantiene toda la noche bajo fuerte agitación y tras ello se retira el disolvente por centrifugación, lavando 2 veces con agua (10 mL). Finalmente, se resuspende en una pequeña cantidad de agua (2 mL) y se liofiliza durante 2 días, dando lugar a un sólido amarillo grisáceo correspondiente a la formación de las muestras AuAg NBs- C_3N_4 (**29-31**) (Ecuación 3.2).



Ecuación 3.2. Síntesis de las muestras AuAg NBs- C_3N_4 (**29-31**) a partir de la muestra AuAg NBs (**19**).

La caracterización espectroscópica UV-Vis-NIR en estado sólido de las 3 muestras, empleando KBr como blanco, queda recogida en la Figura 3.14A junto con el espectro de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Todas las muestras presentan un perfil muy similar en la zona de alta energía, experimentando una fuerte absorción por debajo de 430 nm aproximadamente, que es asignada al semiconductor. Sin embargo, en las muestras con nanobarras se puede observar una pequeña absorción en torno a 500 nm, posiblemente debida al plasmón transversal de estas especies. Por su parte, la caracterización empleando el propio $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como blanco (Figura 3.14B), muestra una fuerte absorción a menores energías, alrededor de 1100 nm, correspondiente al plasmón longitudinal tan característico de las AuAg NBs, algo desplazado con respecto a las muestras sin nitruro de carbono (alrededor de 1300 nm). Además, se calcularon los *band gaps* para cada uno de los materiales, obteniéndose valores de 2.78 eV para la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (**29**), 2.76 eV para la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (**30**) y 2.71 eV para la muestra AuAg NBs- C_3N_4

(31). La ligera disminución de esta barrera energética con respecto a la correspondiente para $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.79 eV) probablemente se deba a la formación de una heterounión entre el semiconductor y el metal de las nanobarras de oro y plata.

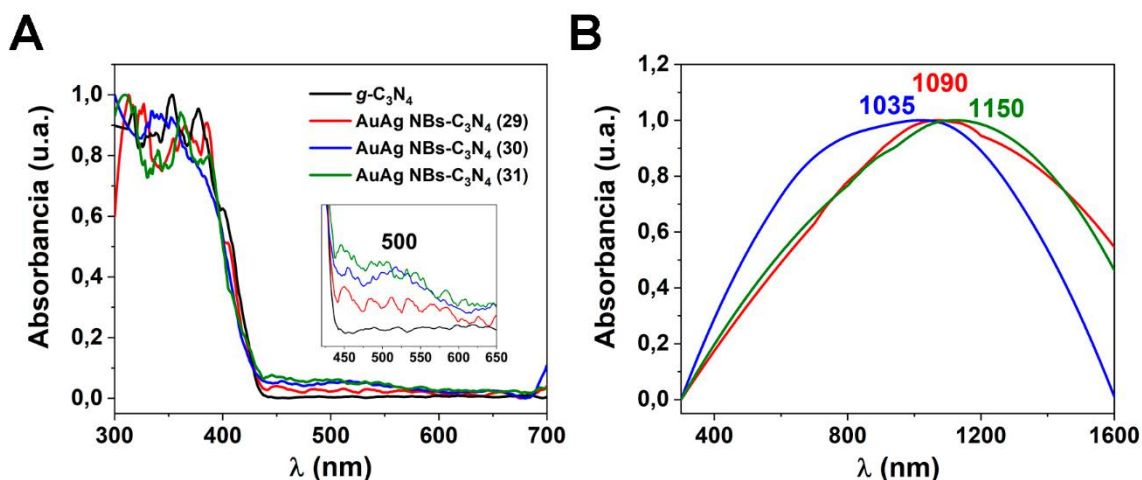


Figura 3.14. Espectro normalizado de absorción UV-Vis-NIR en estado sólido de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y de las muestras AuAg NBs- C_3N_4 (29-31) empleando como blanco KBr (A) o el propio $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (B).

Su caracterización mediante microscopía de transmisión electrónica (Figura 3.15), nos permite confirmar la correcta deposición de las nanobarras bimetalicas sobre la superficie de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En los tres casos, las dimensiones de las NBs son prácticamente idénticas, sin apenas modificaciones con respecto a la muestra de partida AuAg NBs (19) (longitud: 24.5 ± 10.3 nm, anchura: 3.9 ± 0.5 nm), quedando patente que durante el proceso de deposición la morfología de estas especies permanece inalterada. Así, los valores de longitud y anchura para cada uno de ellas son los siguientes: 23.7 ± 7.1 nm y 4.7 ± 0.9 nm para la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (29); 23.8 ± 7.0 nm y 3.8 ± 0.6 nm para la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (30) y 23.7 ± 8.1 nm y 4.1 ± 0.6 nm para la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (31).

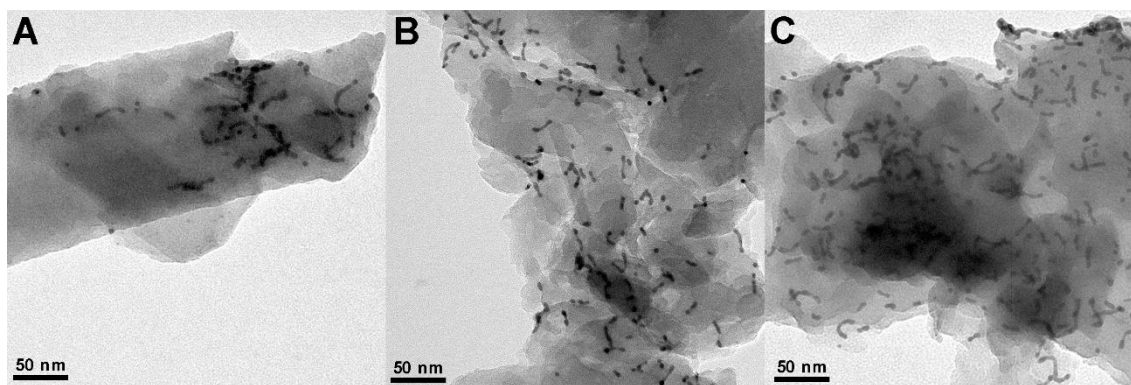


Figura 3.15. Imágenes de TEM de las muestras AuAg NBs-C₃N₄ (29) (A), AuAg NBs-C₃N₄ (30) (B) y AuAg NBs-C₃N₄ (31) (C).

Además, con el fin de conocer la composición de estos nanomateriales con especies de oro y plata sobre el semiconductor, se llevó a cabo un estudio HAADF-STEM/EDX para la muestra al 10%, AuAg NBs-C₃N₄ (30). Por un lado, en la Figura 3.16 quedan recogidas las imágenes de HAADF-STEM donde se observa la estructura 2D de las nanocapas del semiconductor junto con la presencia de pequeñas nanobarras bimetálicas en su superficie con alto contraste debido a la gran variación según su número atómico Z .

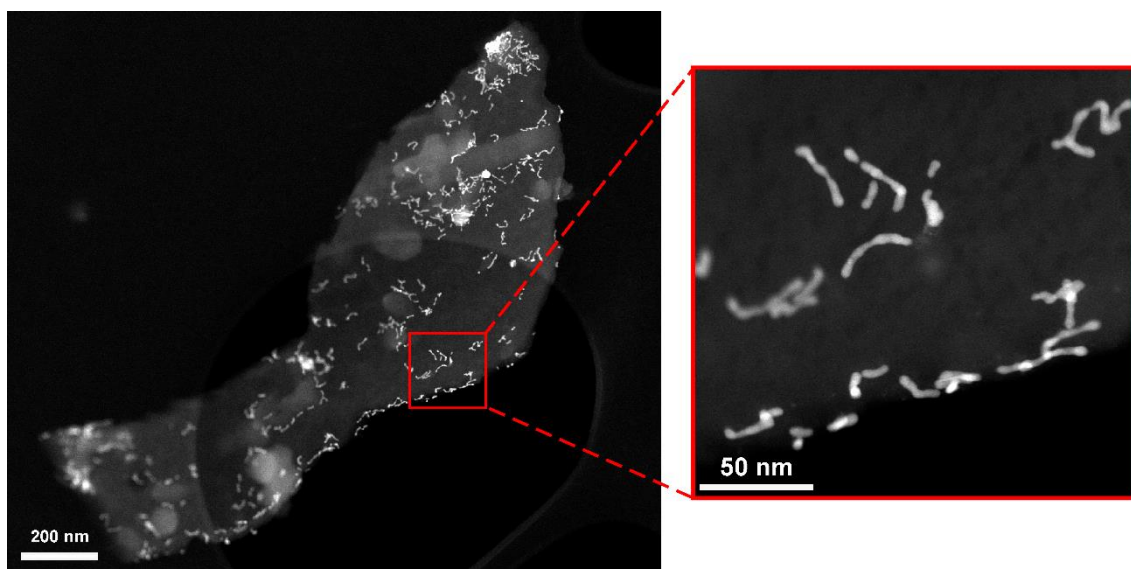


Figura 3.16. Imágenes de HAADF-STEM de la muestra AuAg NBs-C₃N₄ (30).

Por otro lado, el análisis EDX de una pequeña porción con un mapeado para los átomos de C, N, Au y Ag de la muestra queda representado en la Figura 3.17. En ella se puede observar la homogénea distribución de los átomos de carbono y

de nitrógeno, principalmente correspondientes al nitruro de carbono, que cubre toda la porción analizada, y del polímero PEG-SH, que sigue estabilizando a las nanopartículas. En cuanto a su composición metálica, parece ser que estas especies presentan una mayor concentración de átomos de oro que de átomos de plata. Este hecho podría deberse a la mayor velocidad de descomposición de la plata, cuyos átomos en estado de oxidación 0 precipitan en estado masivo antes de formar las nanobarras, pudiendo llegar a formar un espejo de plata en el matraz donde se produce la descomposición.

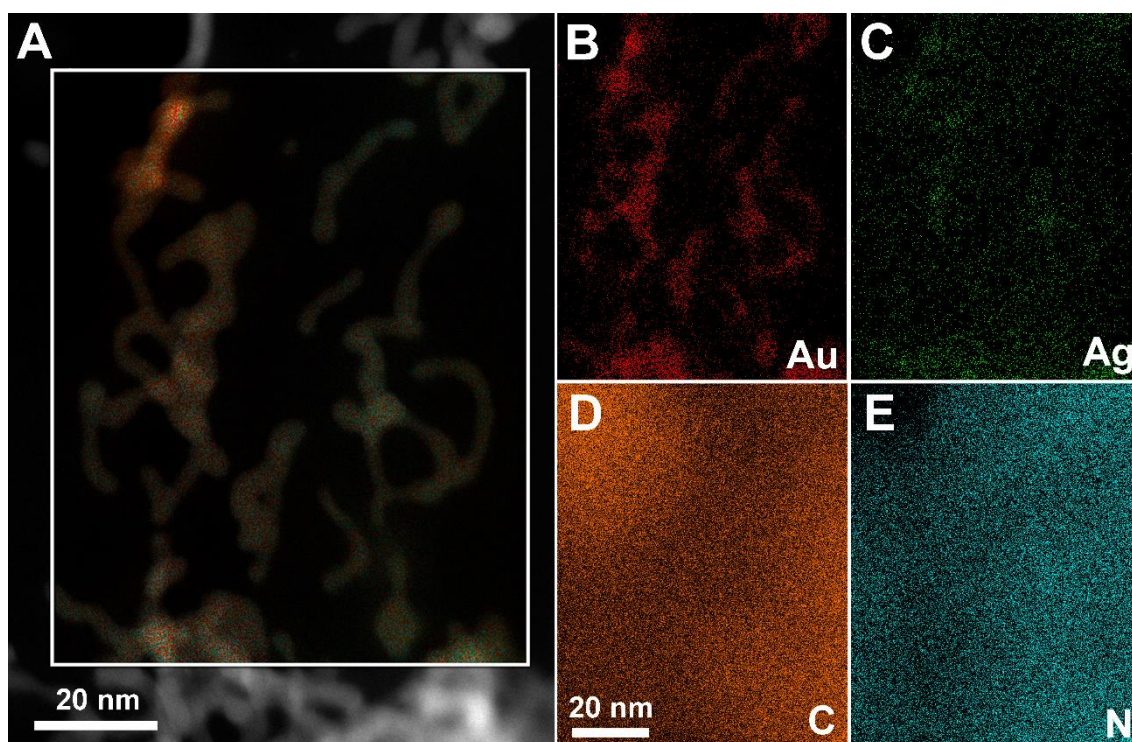


Figura 3.17. Imágenes de EDX del mapeo elemental para los elementos Au, Ag, C y N para la muestra AuAg NBS- C_3N_4 (30). La imagen (A) muestra todos los elementos mapeados a la vez, mientras que las imágenes (B-E) muestran los elementos individuales.

Continuando con la caracterización de la muestra AuAg NBS- C_3N_4 (30), se llevó a cabo un estudio sobre su composición mediante espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X. Esta técnica nos permitirá obtener información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la superficie de nuestro material. Los resultados obtenidos para el material mencionado se recogen en la Figura 3.18.

En el espectro completo se puede observar la presencia de 3 picos intensos, asignados para O 1s, N 1s y C 1s, mientras que los de baja intensidad se asignan a los metales, Ag 3d y Au 4f. Analizando el espectro de XPS se pudo conocer la composición atómica tanto de la plata, 0.79%, como del oro, 0.77%. Estos datos obtenidos son significativamente mayores que los recogidos para la muestra empleada como precursor, AuAg NBs (19), (Ag: 0.24% y Au: 0.28%) probablemente debido a que el análisis XPS es una técnica que estudia la superficie del material sólido, zona en la que se depositan las nanopartículas bimetalicas, elevando así su concentración con respecto al $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En cuanto a su relación Ag:Au, de 51:49, se obtuvo un valor similar a la muestra AuAg NBs (19), cuya relación era de 46:54, debido al empleo de las mismas especies para la síntesis de los nanomateriales híbridos.

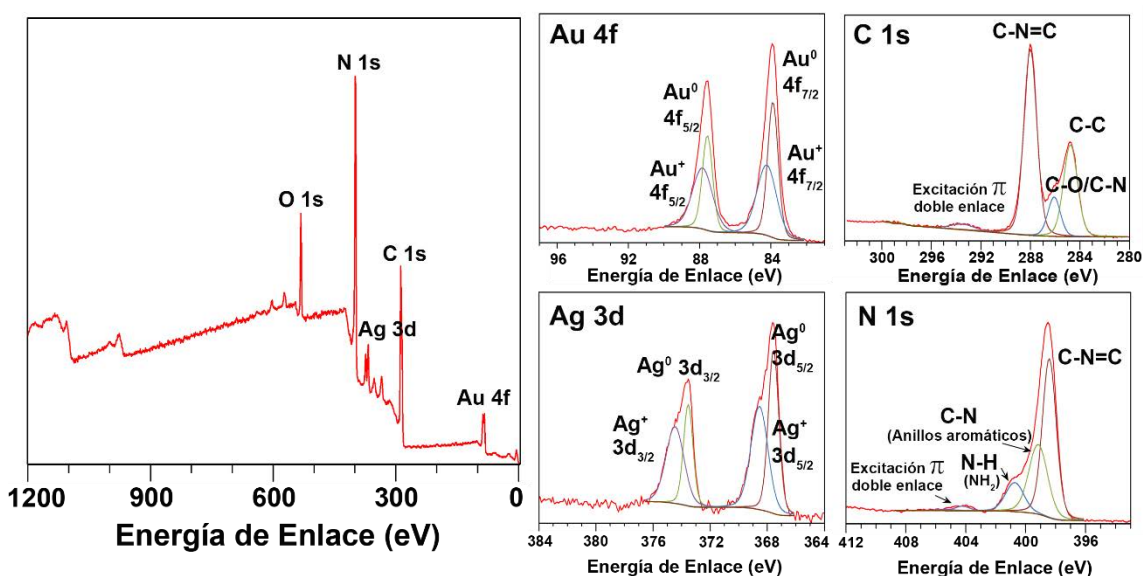


Figura 3.18. Espectro XPS completo (izquierda) y los espectros XPS de alta resolución para Au 4f, Ag 3d, C 1s y N 1s (derecha) para la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (30).

Atendiendo a sus señales de alta resolución, encontramos por deconvolución de las señales que las regiones Au 4f y Ag 3d se ajustan, de manera similar a las nanobarras analizadas en el capítulo 2, a dos dobletes espín-órbita, con una diferencia energética entre ellos de 3.6 eV para el oro y 6.0 eV para la plata. De esta manera, en el espectro de Au 4f se puede asignar las señales de menor energía, 83.9 y 87.6 eV, a oro metálico, Au^0 , mientras que las de mayor energía, 84.2 y 87.8 eV a los átomos en estado de oxidación +1. Al igual que en análisis

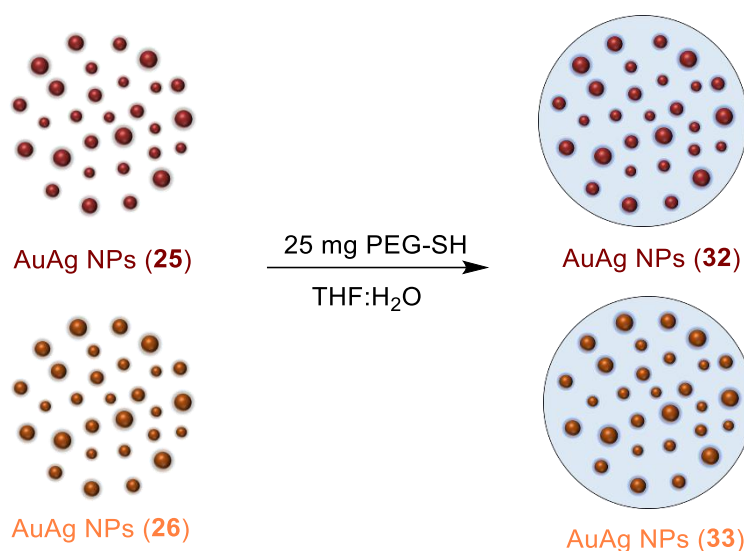
anteriores, la presencia de Au^{+1} se podría atribuir a átomos de bajo número de coordinación en la superficie de las nanobarras de pequeño tamaño (diámetro menor de 10 nm).^{46,47} En el caso de Ag 3d, se asigna a plata metálica, Ag^0 , el doblete de menor energía, 367.6 y 373.5 eV, y a la plata en estado de oxidación +1, el de menor intensidad, a 368.5 y 374.5 eV.⁴⁸ Por su parte, la región de C 1s se ajusta a 4 picos diferentes. El pico más intenso a 288.0 eV es asignado a los átomos de carbono sp^2 de las unidades triazina del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (C-N=C), mientras que con el pico de menor intensidad, a 293.5 eV, se asigna a las excitaciones π del mismo doble enlace.^{49,50} Por otro lado, el pico a 286.1 eV corresponde a los enlaces C-O y C-N y pico de menor energía, centrado en 284.8 eV, a los enlaces C-C, todos ellos presentes en el ligando PEG-SH.⁵¹ Finalmente, la región de N 1s también se ajusta a 4 picos al realizar la deconvolución de la señal. De forma similar al C 1s, los picos a 398.4 y 404.2 eV corresponden con los átomos de N sp^2 del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (C-N=C) y a las excitaciones π del doble enlace respectivamente. Los enlaces C-N que unen los anillos aromáticos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y están presentes en las moléculas de polímero, se podrían asignar al pico a 399.2 eV, mientras que, los enlaces N-H de los grupos NH_2 al pico centrado en 400.7 eV.^{49,50}

3.2.4. Deposición de nanopartículas esféricas de Au y Ag sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

La síntesis de estos nanomateriales se realizará a partir de los dos tipos de nanopartículas esféricas obtenidas en el capítulo 2. Por un lado, la muestra AuAg NPs (**25**), sintetizadas de forma similar a AuAg NBs pero en presencia de un exceso muy elevado de ácido oleico (1024 equivalentes), que mostraban una fuerte absorción en el visible en torno a 522 nm, lo que corresponde con una coloración rojiza, y unas dimensiones de 3.7 ± 0.5 nm de diámetro. Por otro lado, la muestra AuAg NPs (**26**), que se obtenía en las mismas condiciones que la muestra AuAg NBs (**16**), con 64 equivalentes de ácido oleico, pero en este caso se añadía un exceso del reductor triisopropilsilano, que conducía a la formación de nanopartículas esféricas muy pequeñas en lugar de nanobarras. Estas especies de tamaño muy reducido, con un diámetro de 2.6 ± 0.5 nm, presentaban una absorción en disolución centrada alrededor de 478 nm, lo que se traduce en disoluciones de color anaranjado. Inicialmente, se deberá sustituir el ácido oleico

como agente estabilizante de ambas nanopartículas por el polímero PEG-SH, de forma similar al procedimiento empleado con las AuAg NBs, para su manipulación en medios acuosos y tras ello se depositarán sobre el nitruro de carbono.

Todo el sólido obtenido en la síntesis de las muestras AuAg NPs (25) o (26) se disuelve en THF (5 mL) y se añade una disolución del polímero PEG-SH (25 mg) en agua destilada (5 mL). La mezcla, de color rojizo para la muestra AuAg NPs (25) o de color naranja para la muestra AuAg NPs (26), se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas y una vez transcurrido este tiempo se elimina el disolvente orgánico evaporando a presión reducida. La disolución acuosa resultante se liofiliza durante 2 días para la completa eliminación del agua, obteniéndose un sólido esponjoso de color rojo o naranja, correspondiente a las muestras AuAg NPs (32) y AuAg NPs (33), respectivamente (Ecuación 3.3).



Ecuación 3.3. Síntesis de las muestras AuAg NPs (32-33) a partir de las muestras AuAg NPs (25-26) respectivamente.

La caracterización espectroscópica UV-Vis-NIR para ambas muestras junto con sus respectivos precursores queda representada en la Figura 3.19. En ella se puede observar cómo apenas hay variación tras el intercambio del ligando, salvo pequeños ensanchamientos de la banda de absorción. Así, el espectro de la muestra AuAg NPs (32) presenta un máximo de absorción en torno a 520 nm

(Figura 3.19A), mientras que el espectro de la muestra AuAg NPs (**33**) en torno a 484 nm (Figura 3.19B).

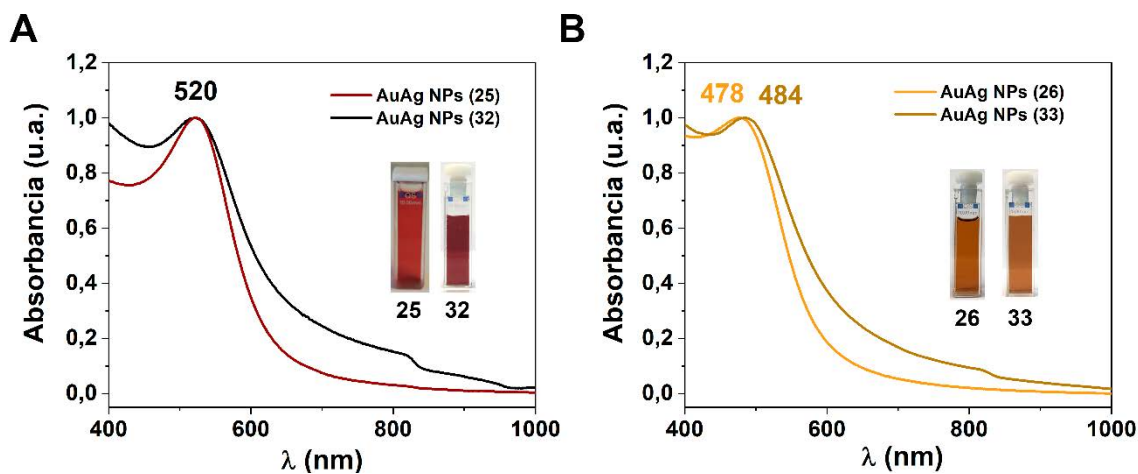


Figura 3.19. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras AuAg NPs (**32-33**) junto con el de sus precursores AuAg NBs (**25-26**).

Por otro lado, el estudio de su morfología y dimensiones se llevó a cabo mediante microscopía de transmisión electrónica (Figura 3.20), registrándose diámetros promedio de 3.8 ± 0.7 nm para la muestra AuAg NPs (**32**) y 2.8 ± 0.8 nm para la muestra AuAg NPs (**33**), prácticamente idénticos a los precursores (3.7 ± 0.5 nm para la muestra AuAg NPs (**25**) y 2.6 ± 0.5 nm para la muestra AuAg NPs (**26**)). La diferencia de dimensiones entre las nanopartículas esféricas de cada una de las muestras será una de las principales razones por las que sus espectros de absorción difieren en aproximadamente 40 nm. Esto se debe a que, al disminuir el tamaño, los electrones libres de las nanopartículas resuenan a mayor frecuencia debido a su mayor confinamiento lo que se traduce en plasmones más energéticos.⁵²

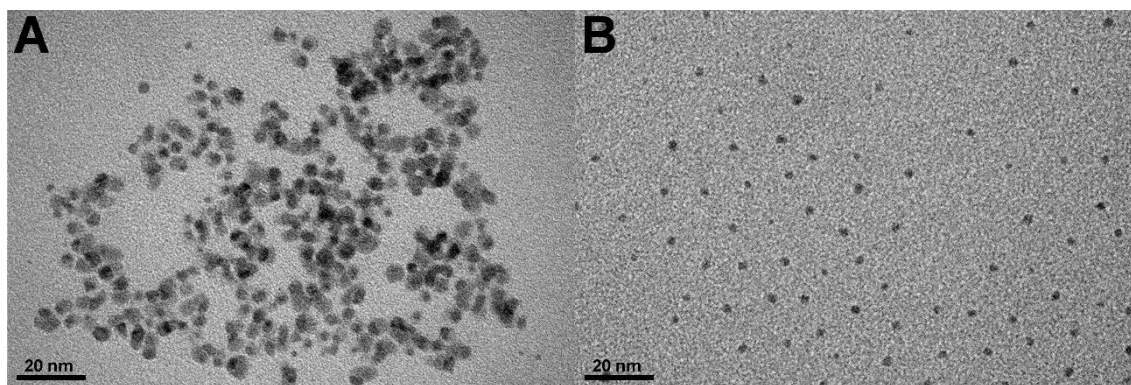
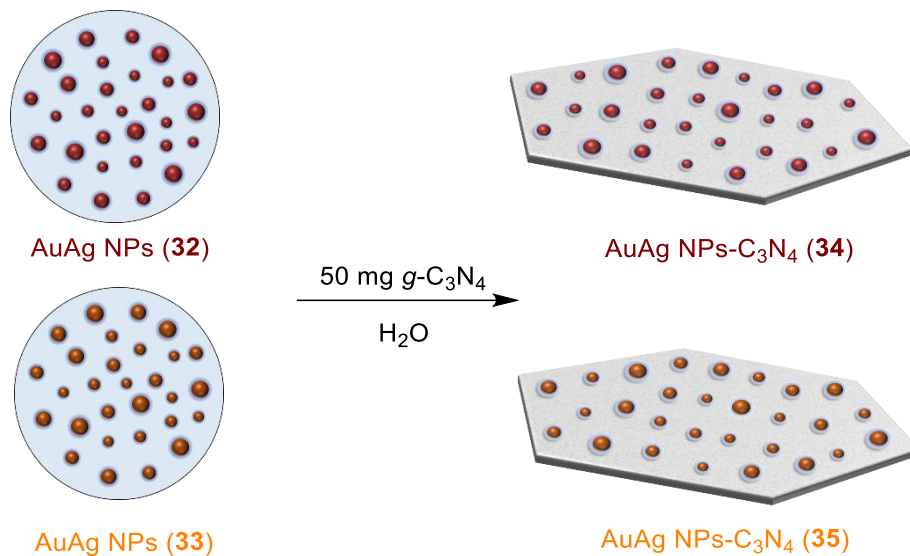


Figura 3.20. Imágenes de TEM de las muestras AuAg NPs (**32**) (A) y AuAg NPs (**33**) (B).

A la vista de estos resultados, tanto espectroscópicos como microscópicos, se puede confirmar que la sustitución del ácido oleico como estabilizante por el polímero PEG-SH no modifica la estructura de las nanopartículas.

Una vez posibilitada su manipulación en medios acuosos, se procedió a su deposición sobre el semiconductor $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Para ello, sobre una dispersión de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (50 mg) en agua destilada (10 mL), se añade una disolución de la muestra AuAg NPs (**32**) o de AuAg NPs (**33**) (20 mg) en agua (10 mL), tornando a un color rojizo y anaranjado respectivamente. Suponiendo un rendimiento del 100% en la formación de estas nanopartículas esféricas, estas representarían un 10% en peso con respecto a la cantidad de nitruro de carbono empleada (5 mg de metal en los 20 mg de compuesto, 50 mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$). La mezcla se mantiene toda la noche bajo fuerte agitación y trascurrido este tiempo se retira el disolvente mediante centrifugación, lavando 2 veces con agua destilada (10 mL). El material resultante se resuspende de nuevo en agua (2 mL) y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido oscuro correspondiente a las muestras AuAg NPs- C_3N_4 (**34**), de color rojizo, y AuAg NPs- C_3N_4 (**35**), de color naranja (Ecuación 3.4).



Ecuación 3.4. Síntesis de las muestras AuAg NPs-C₃N₄ (34-35) a partir de las muestras AuAg NPs (32-33).

Los espectros de absorción en estado sólido de estos materiales, empleando KBr como blanco, se recogen en la Figura 3.21, junto con el correspondiente del nitruro de carbono grafítico. En ambos casos se puede detectar un desplazamiento hacia mayores energías de la banda correspondiente al semiconductor. Además, se registra la aparición de una pequeña banda, en torno a 530 nm, para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (34), y a 480 nm, para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (35), cada una correspondiente a las nanopartículas esféricas empleadas en su síntesis. Con estos espectros de absorción se calcularon los *band gaps* para cada uno de los materiales híbridos, obteniéndose unos valores de 2.73 eV para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (34) y 2.57 eV para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (35). Estos valores obtenidos son significativamente menores que el calculado para el g-C₃N₄ (2.79 eV) debido a la formación de una diferencia de potencial en la interfase del semiconductor y el metal de las nanopartículas, barrera de Schottky, que favorece la separación de cargas.

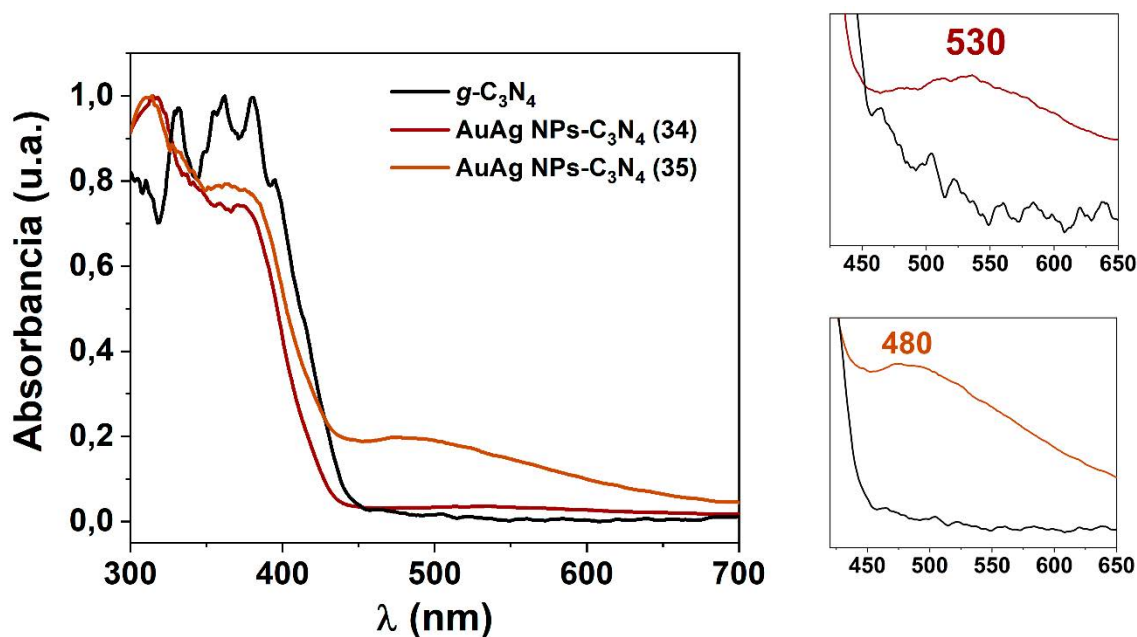


Figura 3.21. Espectro normalizado de absorción UV-Vis en estado sólido de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y las muestras AuAg NPs- C_3N_4 (34-35) empleando como KBr como blanco.

Las bandas de absorción de menor energía correspondientes a las nanopartículas esféricas junto con la variación de ambos *band gaps* con respecto al $g\text{-C}_3\text{N}_4$, nos muestran la presencia de estas especies e incluso su deposición sobre el semiconductor. Para confirmar esta información se realiza la caracterización por microscopía de transmisión electrónica al igual que en los casos anteriores (Figura 3.22).

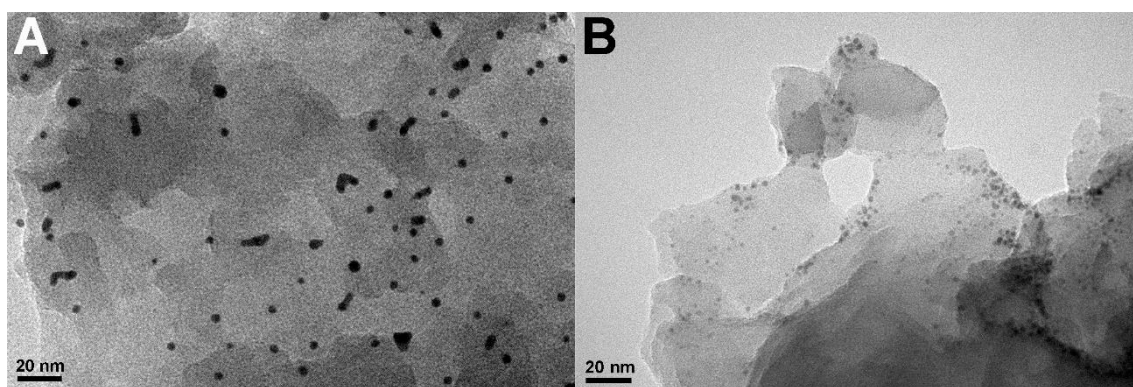


Figura 3.22. Imágenes de TEM de las muestras AuAg NPs- C_3N_4 (34) (A) y AuAg NPs- C_3N_4 (35) (B).

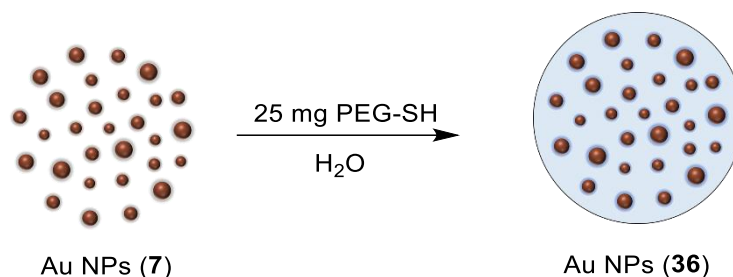
En las imágenes obtenidas se puede distinguir la estructura 2D característica del semiconductor, con varias capas superpuestas y sobre ellas

pequeñas nanopartículas esféricas, en este caso de oro y plata, confirmándose así su correcta deposición. Es importante mencionar que para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (**34**) (Figura 3.22A) también se distinguen pequeñas nanobarras, las cuales probablemente se forman en la síntesis inicial, o como consecuencia de aglomeraciones de las propias esferas, producidas en el intercambio del agente estabilizante. En cuanto a sus dimensiones, se obtuvieron unos diámetros promedio de 3.8 ± 0.8 nm para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (**34**) y de 3.0 ± 0.6 nm para la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (**35**), ambos muy similares a los precursores, pudiéndose confirmar que no sufren variaciones durante el proceso de deposición.

3.2.5. Deposición de nanopartículas esféricas de Au sobre β -C₃N₄ y nanopartículas esféricas de sílice.

Para la síntesis de estos nanomateriales, se empleará como precursor las nanopartículas esféricas descritas en el capítulo 1, Au NPs (**7**), que se sintetizaban en las mismas condiciones que los coloidosomas Au CSs (**1**), cambiando el disolvente *n*-hexano por THF. De esta forma se obtenían unas nanopartículas esféricas metálicas de 2.8 ± 0.5 nm de diámetro, lo que corresponde con una absorción máxima de 486 nm, presentando una coloración rojiza.⁵²

El primer objetivo, al igual que en casos anteriores, será disponer de estas nanopartículas en agua. Para ello, todo el sólido obtenido en la síntesis de la muestra Au NPs (**7**) se disuelve en THF (2.5 mL) y se añade una disolución acuosa (5 mL) de PEG-SH (25 mg). Esta mezcla, de color rojizo, se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas y posteriormente se elimina el THF en el rotavapor. El exceso de AO y TIPS, empleado en la síntesis de las nanopartículas esféricas, se elimina mediante tres extracciones con tolueno (5 mL), donde ambos reactivos quedarán disueltos, desechando la fase orgánica. Finalmente, la fase acuosa es liofilizada durante 2 días, obteniéndose un sólido rojizo esponjoso correspondiente a la muestra Au NPs (**36**), que presenta gran solubilidad en agua, metanol y etanol, entre otros (Ecuación 3.5).



Ecuación 3.5. Síntesis de la muestra Au NPs (36) a partir de la muestra Au NPs (7).

Su espectro de absorción UV-Vis-NIR en disolución acuosa se recoge en la Figura 3.23 junto con el correspondiente de las nanopartículas empleadas como material de partida, que fue registrado en THF. En dicha gráfica se puede observar como el intercambio de ácido oleico por PEG-SH como agente estabilizante apenas varía su absorción, presentando ambos un máximo en torno a 485 nm y una coloración rojiza. Además, en las imágenes de TEM de la muestra Au NPs (36) (Figura 3.24) se pueden distinguir estas nanopartículas esféricas de oro con un diámetro promedio de 2.9 ± 1.0 nm, prácticamente iguales a las obtenidas en la muestra Au NPs (7).

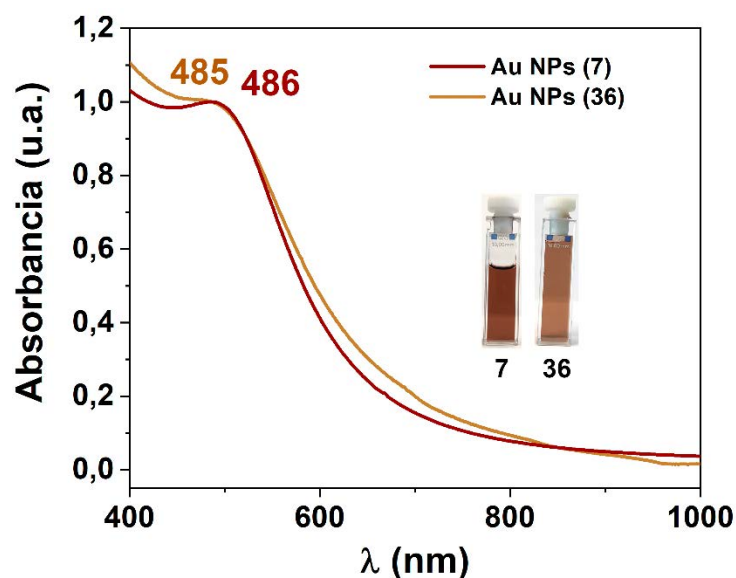


Figura 3.23. Espectros normalizados de absorción UV-Vis-NIR de las muestras Au NPs (7) (THF) y Au NPs (36) (H_2O).

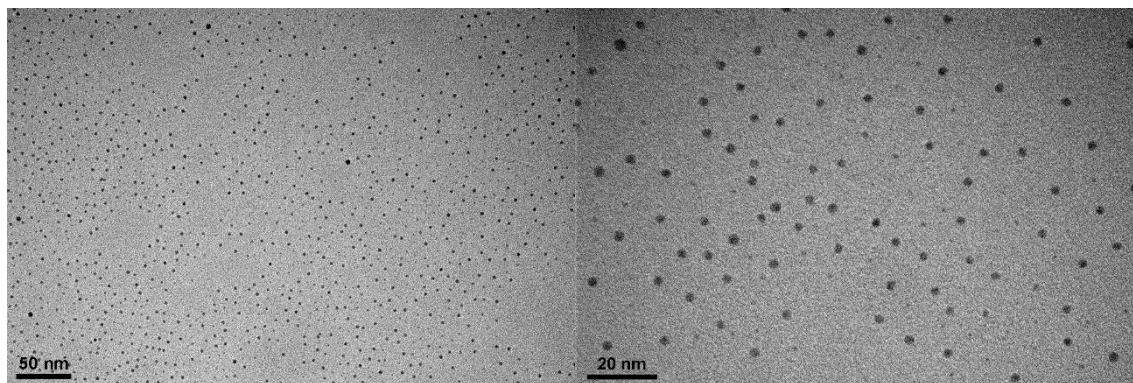
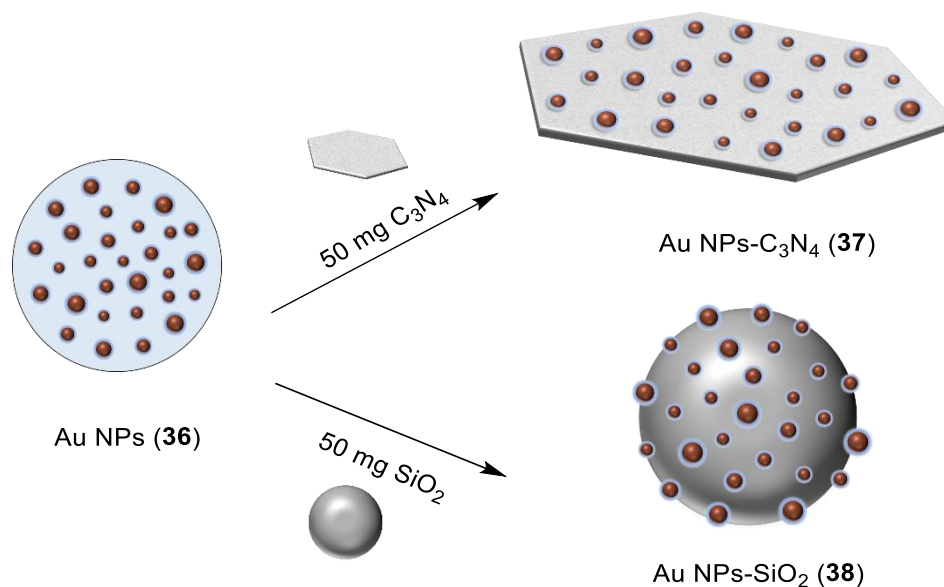


Figura 3.24. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs (36).

Una vez intercambiado con éxito el ligando, las nanopartículas Au NPs (36), se depositan sobre diferentes sustratos. Por un lado, se emplea, como en los casos anteriores, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como semiconductor y, por otro, nanopartículas esféricas no conductoras de sílice comerciales con un diámetro menor de 50 nm. De esta manera, se pueden comparar resultados en diferentes reacciones catalíticas en las que el *band gap* del catalizador pueda llegar a ser determinante.

Para la deposición de estas nanopartículas se prepara una dispersión de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (50 mg) o de nanopartículas de sílice de menos de 50 nm de diámetro (185 mg de una dispersión acuosa al 27% en peso, lo que equivale a 50 mg) en agua (10 mL), siendo la primera una mezcla de color amarillo pálido y la segunda de color blanco. Sobre estas se añade una disolución de la muestra Au NPs (36) (20 mg) en agua (10 mL), tornando ambas a un color rojizo. Al igual que en casos anteriores, si tuviéramos en cuenta un 100% del rendimiento en la síntesis de las nanopartículas de oro, estas representarían un 10% en peso de la cantidad de sustrato (5 mg de metal frente a 50 mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ o de sílice). Dicha mezcla se mantiene bajo fuerte agitación durante toda la noche y se retira el disolvente mediante centrifugación, lavando dos veces con agua (10 mL) para eliminar las especies no depositadas. Finalmente, se resuspende en una pequeña cantidad de agua (2 mL) y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido rojizo oscuro correspondiente a la muestra Au NPs- C_3N_4 (37) o Au NPs- SiO_2 (38), respectivamente (Ecuación 3.6).



Ecuación 3.6. Síntesis de las muestras Au NPs-C₃N₄ (37) y Au NPs-SiO₂ (38) a partir de la muestra Au NPs (36).

En primer lugar, la caracterización de ambas muestras mediante espectroscopía UV-Vis en estado sólido, empleando KBr como blanco, se recoge en la Figura 3.25. En ellas se puede distinguir una banda que presenta un máximo a 500 nm, para el caso del semiconductor, y a 505 nm, en el caso del aislante, que corresponderá a las nanopartículas esféricas de oro que han sido depositadas sobre su superficie. Por su parte, la muestra Au NPs-C₃N₄ (37) presenta la absorción característica del nitruro de carbono en la zona de alta energía, a partir de la cual se puede calcular su *band gap* a través de la representación *tauc*, obteniendo un valor de 2.74 eV. A pesar de que la banda de absorción del semiconductor se encuentra algo desplazada en este material, la presencia de las nanopartículas esféricas en la zona de 500 nm origina que el cálculo del *band gap* sea prácticamente igual al obtenido para *g*-C₃N₄ (2.79 eV).

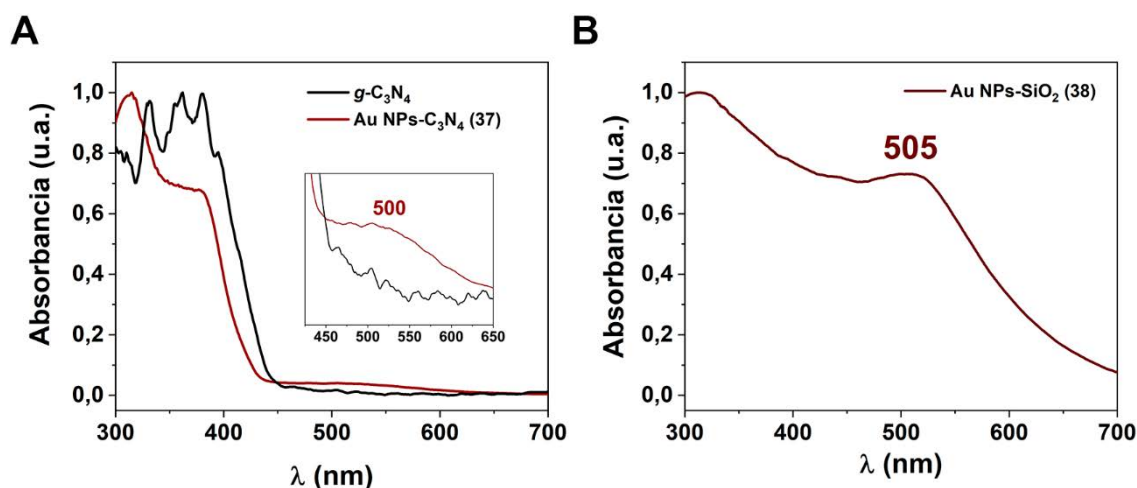


Figura 3.25. Espectro normalizado de absorción UV-Vis en estado sólido de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y de las muestras Au NPs- C_3N_4 (**37**) (A) y Au NPs- SiO_2 (**38**) (B).

Además, a través de sus imágenes de microscopía (Figura 3.26) se pueden observar las morfologías características de ambos materiales con gran cantidad de nanopartículas de oro en su superficie. Por un lado, para la muestra Au NPs- C_3N_4 (**37**) se distingue la superposición de capas 2D de nitruro de carbono y por otro, para la muestra Au NPs- SiO_2 (**38**), las nanopartículas esféricas de sílice, siendo en ambos casos las NPs metálicas de 2.8 ± 0.5 nm de diámetro.

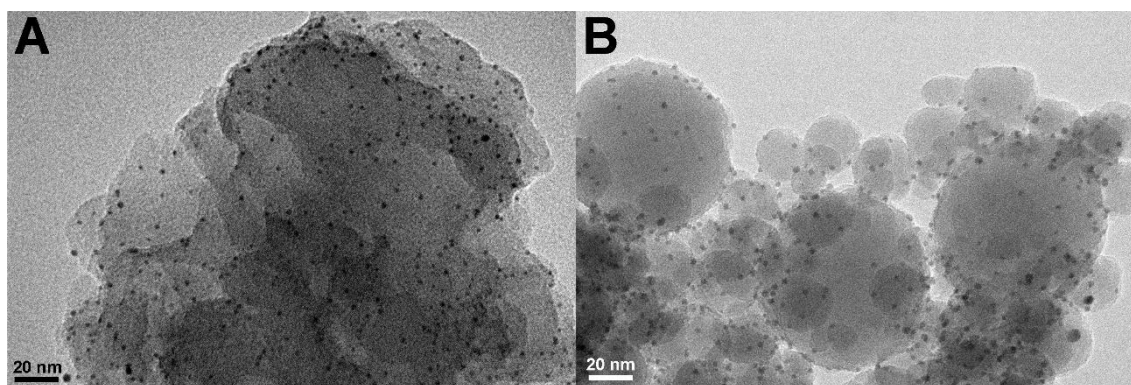


Figura 3.26. Imágenes de TEM de las muestras Au NPs- C_3N_4 (**37**) (A) y Au NPs- SiO_2 (**38**) (B).

Profundizando en el análisis de la composición de estos materiales híbridos se realizó un estudio XPS con el fin de conocer la concentración de metal que los componen. Para la muestra con el semiconductor, Au NPs- C_3N_4 (**37**), cuyos resultados se recogen en la Figura 3.27, el espectro completo muestra la presencia de 3 picos de alta intensidad, correspondientes a O 1s, N 1s y C 1s

mientras que se registra un pico de menor intensidad para el Au 4f. Para la muestra Au NPs-SiO₂ (38) (Figura 3.28) la situación es algo distinta, ya que presenta un pico de muy alta intensidad correspondiente a O 1s, dos de intensidad algo más baja, C 1s y Si 2p, y otro de muy baja intensidad asignado a Au 4f. A partir de estos se obtuvo una composición atómica para el oro de 0.24% en el caso de la muestra Au NPs-C₃N₄ (37) y de 0.25% para la muestra Au NPs-SiO₂ (38). Esta misma concentración metálica está de acuerdo con las mismas cantidades de nanopartículas de oro y de sustrato sólido empleadas en ambos casos.

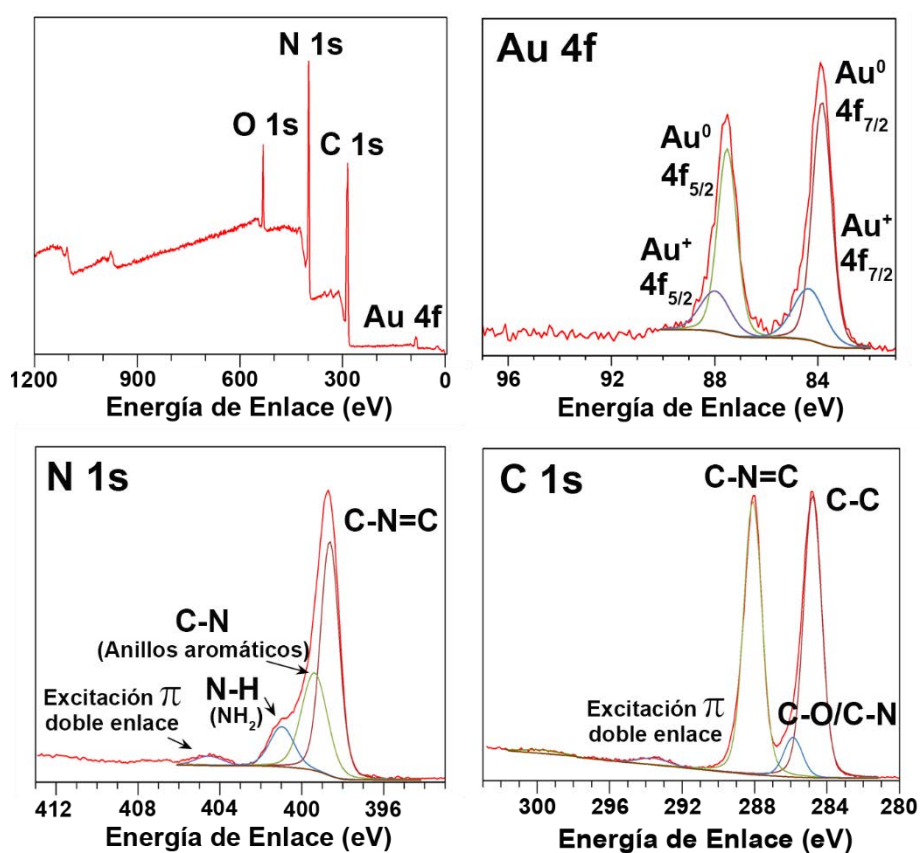


Figura 3.27. Espectro XPS completo (izquierda arriba) y los espectros XPS de alta resolución para Au 4f (derecha arriba), C 1s (derecha abajo) y N 1s (izquierda abajo) para la muestra Au NPs-C₃N₄ (37).

Analizando las zonas de alta resolución para Au NPs-C₃N₄ (37) (Figura 3.27), encontramos, por deconvolución de las señales, dos dobletes en la región de Au 4f debido al acoplamiento espín-órbita igualmente separados por 3.7 eV aproximadamente. El de mayor intensidad, a 83.8 y 87.5 eV se puede asignar a los átomos metálicos, Au⁰, mientras que los de mayor energía, a 84.3 y 88.0 eV,

quedan relacionados con los centros de oro en estado de oxidación +1.^{46,47} Por su parte, las regiones de C 1s y N 1s presentan un perfil prácticamente idéntico al mostrado por la muestra de nitruro de carbono con nanobarras de oro y plata, analizada anteriormente (Figura 3.18). Por un lado, C 1s presenta un pico a 288.1 eV asignado a los átomos de carbono sp^2 de los grupos triazina del semiconductor (C-N=C) y otro a 293.6 eV relacionado con las excitaciones π del mismo doble enlace.^{49,50} Además, se puede asignar el pico en torno a 284.8 eV a los enlaces C-C del PEG-SH, el cual estabiliza las nanopartículas, y otro a 285.9 eV, con los enlaces C-N y C-O tanto del nitruro de carbono como del mismo polímero.⁵¹ Finalmente, la región N 1s presenta 4 picos diferenciados tras la deconvolución. Los átomos de nitrógeno sp^2 del semiconductor se asignan al pico de mayor intensidad, 398.6 eV, mientras que las excitaciones π del doble enlace, al de menor intensidad, a 404.5 eV. Por otro lado, el pico a 399.4 eV se asigna a los enlaces C-N de los anillos aromáticos y el pico a 401.0 eV, a los enlaces N-H de los grupos NH_2 .^{49,50}

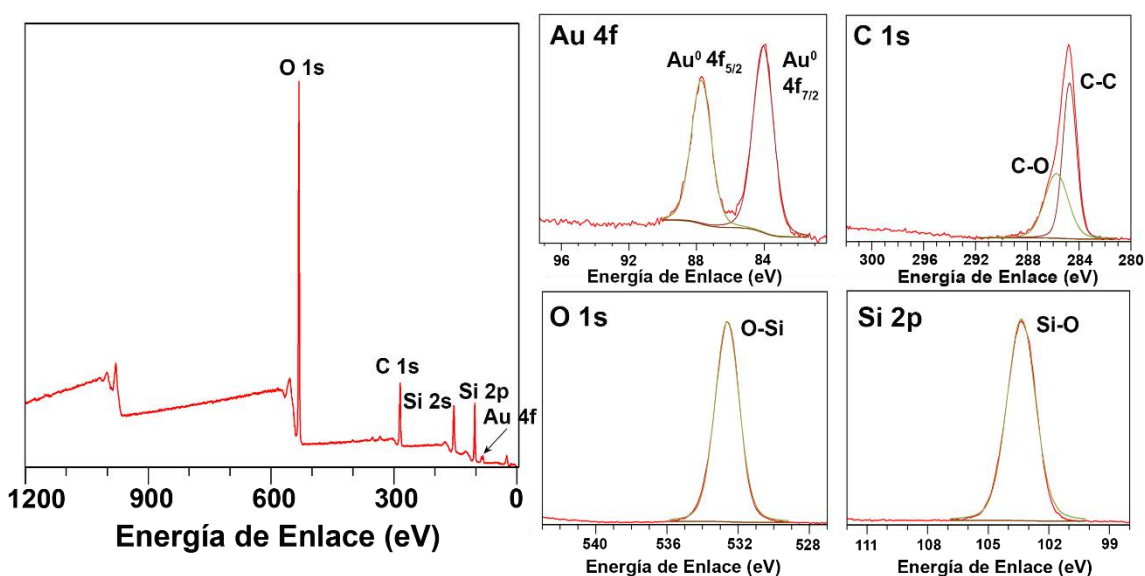


Figura 3.28. Espectro XPS completo (izquierda) y los espectros XPS de alta resolución para Au 4f, C 1s, O 1s y Si 2p (derecha) para la muestra Au NPs-SiO₂ (**38**).

En el caso de la muestra Au NPs-SiO₂ (**38**) en la región de Au 4f únicamente encontramos, por deconvolución de las señales, un doblete separado energéticamente por 3.7 eV, cuyos picos centrados en 84.0 y 87.7 eV, se asignan a centros de oro metálicos, Au⁰. Para la región del C 1s se distinguen dos picos,

uno de mayor intensidad (284.8 eV) relacionado con los enlaces C-C y otro de mayor energía (285.8 eV), relacionado con los enlaces C-O, ambos presentes en el polímero PEG-SH que cubría las nanopartículas metálicas.⁵¹ Por su parte, las regiones de O 1s y Si 2p quedan únicamente reducidas a las señales correspondientes a los enlaces Si-O, a 532.6 eV para el primero y a 103.4 eV para el segundo.⁵³ Llama la atención que en la zona del O 1s solo se distinga un pico, ya que como habíamos comentado previamente, en la región del C 1s aparecía la señal correspondiente al C-O. Esto probablemente se deba a la baja presencia de este tipo de enlace con respecto al Si-O, lo cual puede enmascarar dicha señal.

Por otro lado, para la muestra con nitruro de carbono grafitico, Au NPs- C_3N_4 (37), se amplió este estudio realizando una caracterización mediante HAADF-STEM/EDX. Así, en primer lugar, se puede observar en las imágenes de HAADF-STEM (Figura 3.29) la estructura 2D de las capas de C_3N_4 y la presencia de pequeñas nanopartículas esféricas de oro, las cuales aparecen más brillantes debido al alto contraste en el número atómico Z que presentan frente al resto de elementos.

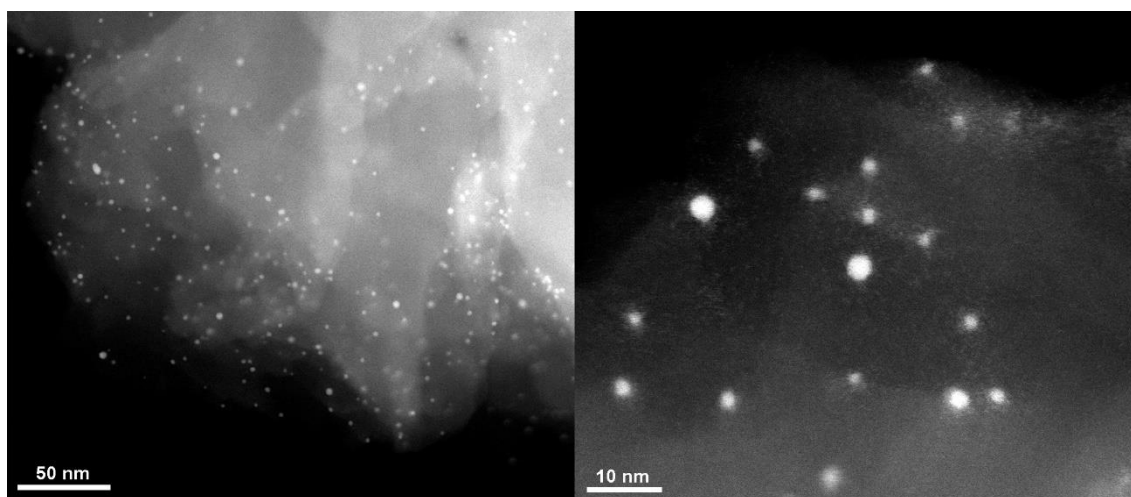


Figura 3.29. Imágenes de HAADF-STEM de la muestra Au NPs- C_3N_4 (37).

Además, se realizó el análisis EDX en una pequeña porción de la muestra (Figura 3.30A), con un mapeado individual de composición atómica para C, N y Au. En la misma se observa una distribución homogénea de los átomos de carbono (Figura 3.30B) y nitrógeno (Figura 3.30C) en las zonas donde se pueden distinguir las capas de $g-C_3N_4$, sin olvidar que el ligando estabilizante, PEG-SH,

también está compuesto principalmente por átomos de carbono. Por su parte, los átomos de oro (Figura 3.30D) se sitúan principalmente formando las nanopartículas esféricas de tamaño pequeño junto con algunas pequeñas agrupaciones subnanométricas, las cuales probablemente se formen a lo largo de la síntesis de estas especies en presencia de ácido oleico y TIPS.

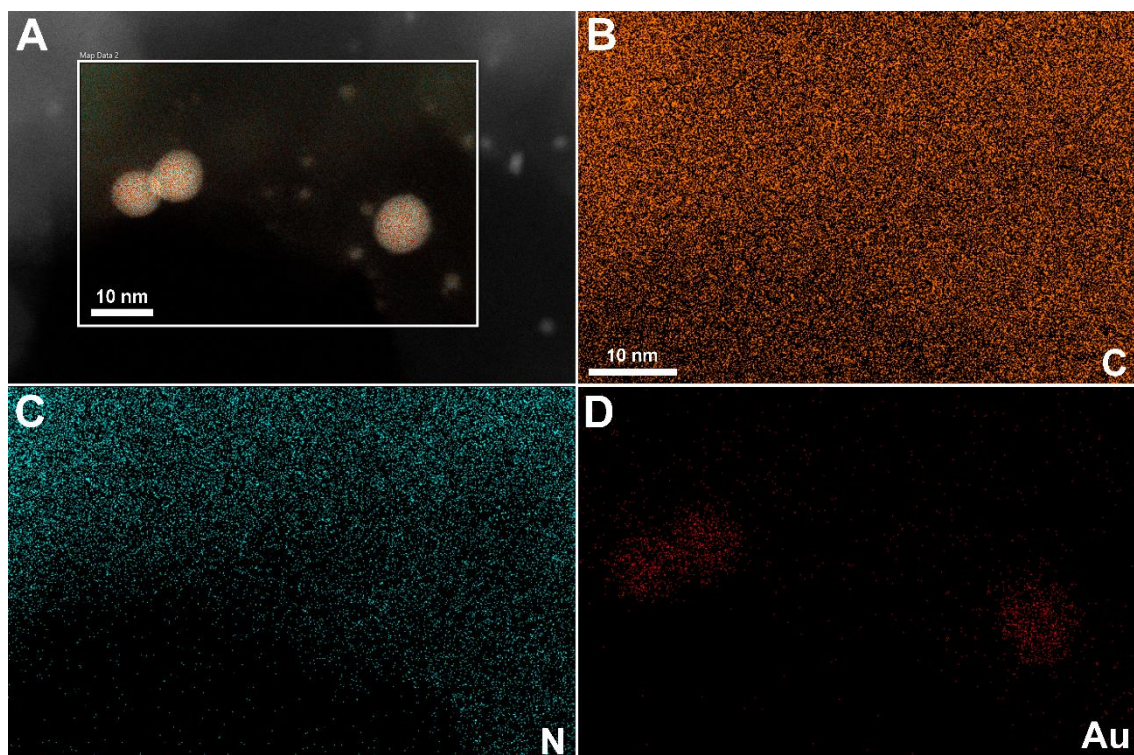


Figura 3.30. Imágenes de EDX del mapeo elemental para los elementos Au, C y N para la muestra Au NPs-C₃N₄ (37). La imagen (A) muestra todos los elementos mapeados a la vez, mientras que las imágenes (B-D) muestran los elementos individuales.

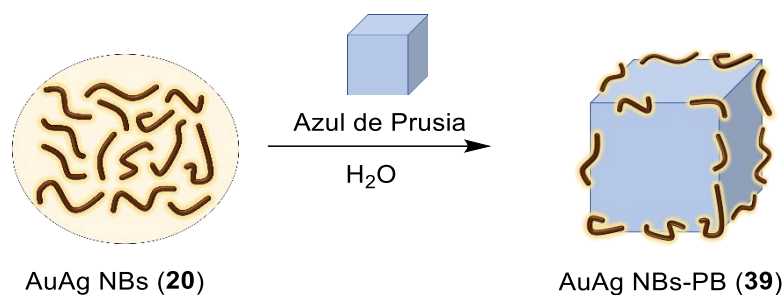
3.2.6. Deposición de nanobarras de Au y Ag sobre nanocubos de azul de Prusia.

Como se ha comentado previamente en la introducción de este capítulo, la combinación de un centro magnético, como son las nanopartículas de azul de Prusia, con nanoestructuras plasmónicas metálicas, va a dar lugar a nuevos nanomateriales plasmónicos, que absorban en gran parte de la radiación visible y del NIR. De esta forma, este apartado se centra en la deposición de nanobarras bimetalicas de oro y plata, descritas en el capítulo 2, sobre nanocubos de azul de Prusia de 80 nm. Esta investigación se realiza en colaboración con el grupo de

Larionova y Guari, que se encarga de la síntesis y caracterización de las nanopartículas de PB.

La combinación de ambas especies no es sencilla, ya que el agente estabilizante de las nanopartículas de oro y plata va a jugar un papel decisivo en su deposición. Por ello, tras un estudio exhaustivo se encontró que el polímero NH₂-PEG-SH es el que mejores resultados ofrecía cuando se empleaba en un medio ácido, permitiendo aumentar la afinidad de las nanopartículas de AuAg por los nanocubos de azul de Prusia. Por ello, en esta sección se emplearán las nanobarras estabilizadas con este polímero, AuAg NBs (**20**), que presentaban una longitud de 23.7 ± 7.0 nm, una anchura de 4.1 ± 0.5 nm, y unas bandas de absorción en disolución situadas a 495 y 1500 nm, asignadas a la resonancia de plasmón superficial transversal y longitudinal respectivamente, formando una disolución acuosa de color marrón.

Así, sobre una disolución de la muestra AuAg NBs (**20**) (16 mg) en agua (6 mL) se añade HCl 1 M (40 μ L) para situar el pH entre 2 y 5, medio en el que las nanobarras permanecen inalteradas y, tras ello, se añade una disolución de nanocubos de azul de Prusia de aproximadamente 80 nm de tamaño (4 mg) en agua (2 mL), obteniéndose una mezcla de color azul debido a la alta absorción de este material. Suponiendo un 100% de rendimiento en la obtención de AuAg NBs, la proporción entre el metal y el PB sería de 1:1. Tras 2 horas de fuerte agitación, el disolvente se retira mediante centrifugación, lavando con otros 10 mL de agua destilada. El sedimento resultante se redisuelve en agua (2 mL) y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido esponjoso de color azul oscuro muy intenso correspondiente a la muestra AuAg NBs-PB (**39**) (Ecuación 3.7).



Ecuación 3.7. Síntesis de la muestra AuAg NBs-PB (39) a partir de la muestra AuAg NBs (20).

La caracterización de este nuevo nanomaterial mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR en disolución acuosa es recogida en la Figura 3.31 junto con el espectro del PB empleado como precursor. En dichos espectros se puede observar una banda muy intensa en torno a 750 nm. Esta absorción, asignada a la estructura del azul de Prusia se ve ligeramente desplazada en la muestra AuAg NBs-PB (39) con respecto al PB (755 nm frente a 735 nm). Este desplazamiento junto con el pequeño ensanchamiento de la señal que sufre, nos podría indicar la presencia de las nanobarras de oro-plata en la muestra, sin embargo, debido a la alta intensidad de la absorción por parte del PB, la absorción plasmónica de estas NBs queda enmascarada. Además, es importante mencionar, que en la zona donde las nanoestructuras metálicas presentan mayor absorbancia se sitúan alguna de las absorciones características del agua (entre 1350 y 1550 nm) por lo que es imposible distinguirlas con claridad.

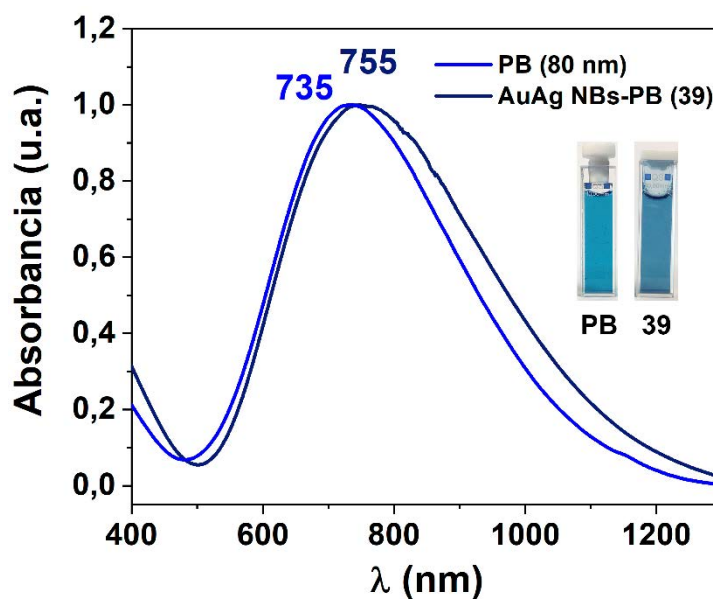


Figura 3.31. Espectro de absorción normalizado UV-Vis-NIR en disolución acuosa de la muestra AuAg NBs-PB (39) y del PB empleado como precursor.

Para asegurarnos de la correcta deposición de las AuAg NBs sobre los nanocubos, se realizó un estudio mediante microscopía de transmisión electrónica (Figura 3.32). En el mismo, se puede observar como la mayor parte de las nanobarras de oro y plata se sitúan en la superficie de las estructuras cúbicas de mayor tamaño de azul de Prusia, quedando algunas pocas sin depositar. Llama la atención que estas especies anisotrópicas se sitúan preferentemente en las aristas de los cubos, probablemente por ser las regiones más accesibles tanto estéricamente como electrostáticamente. En dicho material, las nanobarras presentan una longitud de 23.8 ± 7.6 nm y una anchura de 4.1 ± 0.6 nm, prácticamente idénticos a los registrados para la muestra AuAg NBs (20), por lo que no se modifican durante el proceso. A la vista de estos resultados, se puede confirmar la correcta combinación de ambas especies, con la deposición de las nanobarras sobre los nanocubos de PB.

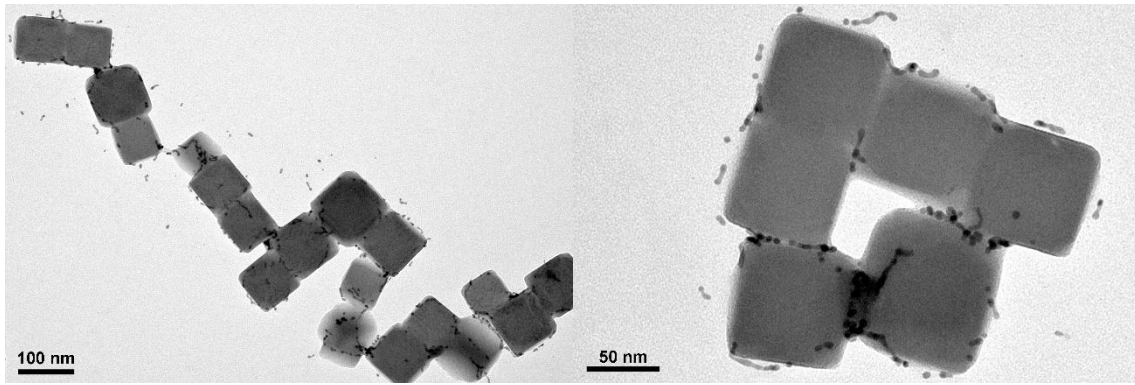


Figura 3.32. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs-PB (39).

3.3. PROPIEDADES FOTOTÉRMICAS DE NANOBARRAS DE ORO Y PLATA INDUCIDAS POR LUZ INFRARROJA.

Tal y como se ha descrito previamente en el capítulo 2 de esta memoria, algunas de las nanopartículas plasmónicas presentadas disponen de unas propiedades fototérmicas muy interesantes. Entre todas ellas, podemos destacar la gran generación de energía térmica por parte de las nanobarras de oro y plata, que llegaban a alcanzar temperaturas de hasta 63 °C, en disolución acuosa, o incluso de 130 °C, en películas de PMMA, cuando eran irradiadas con un LED de 940 nm. Esta radiación, situada en la primera ventana del NIR (700-950 nm), presenta una gran transparencia hacia los tejidos orgánicos siendo capaz de atravesarlos sin ser absorbida ni ocasionando daños, lo que ha expandido su empleo en gran variedad de aplicaciones en medicina. Además, la combinación de estas nanopartículas plasmónicas con otros materiales como el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, las nanopartículas de sílice o los nanocubos de PB, puede ampliar y potenciar las propiedades de las mismas, entre ellas las propiedades fototérmicas, dando lugar a un efecto sinérgico entre ambos componentes, favoreciendo así su mayor empleo en diferentes ámbitos como la catálisis o la fotocatalisis.

Por ello, inicialmente nos planteamos evaluar el calentamiento fototérmico de los nanomateriales híbridos previamente sintetizados al ser irradiados con este tipo de radiación. Así, por un lado, comprobaremos si estas especies anisotrópicas mantienen dichas propiedades al ser depositadas en la superficie del semiconductor $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y, por otro, si su combinación con nanocubos de azul de Prusia favorece un efecto sinérgico entre ambos y potencia dicho calentamiento. Para ello se empleará, en todos los casos, un LED de 940 nm con una potencia por unidad de superficie aproximada de 0.6 W/cm² y una cámara termográfica infrarroja para registrar la temperatura a tiempo real.

3.3.1. Calentamiento fototérmico de los materiales AuAg NBs-C₃N₄.

Inicialmente, nos propusimos comparar el efecto fototérmico de estos materiales con nanopartículas bimetálicas sobre la superficie de nitruro de carbono con el calentamiento generado por el semiconductor aislado. Para ello,

se preparó una suspensión de la muestra AuAg NBs-C₃N₄ (30) (10 mg) y otra de *g*-C₃N₄ (10 mg) en agua (3 ml), con el fin de mantener la misma concentración aproximada, las cuales fueron sometidas a un baño de ultrasonidos durante 30 minutos para su correcta dispersión. Estas muestras, bajo fuerte agitación, son sometidas a la irradiación de un LED de 940 nm mientras se registra su temperatura (Figura 3.33). Así, encontramos que para la muestra AuAg NBs-C₃N₄ (30) dicho efecto fototérmico favorece el calentamiento hasta los 54 °C, siendo 41 °C la temperatura alcanzada por el semiconductor y 35 °C la alcanzada por el agua.

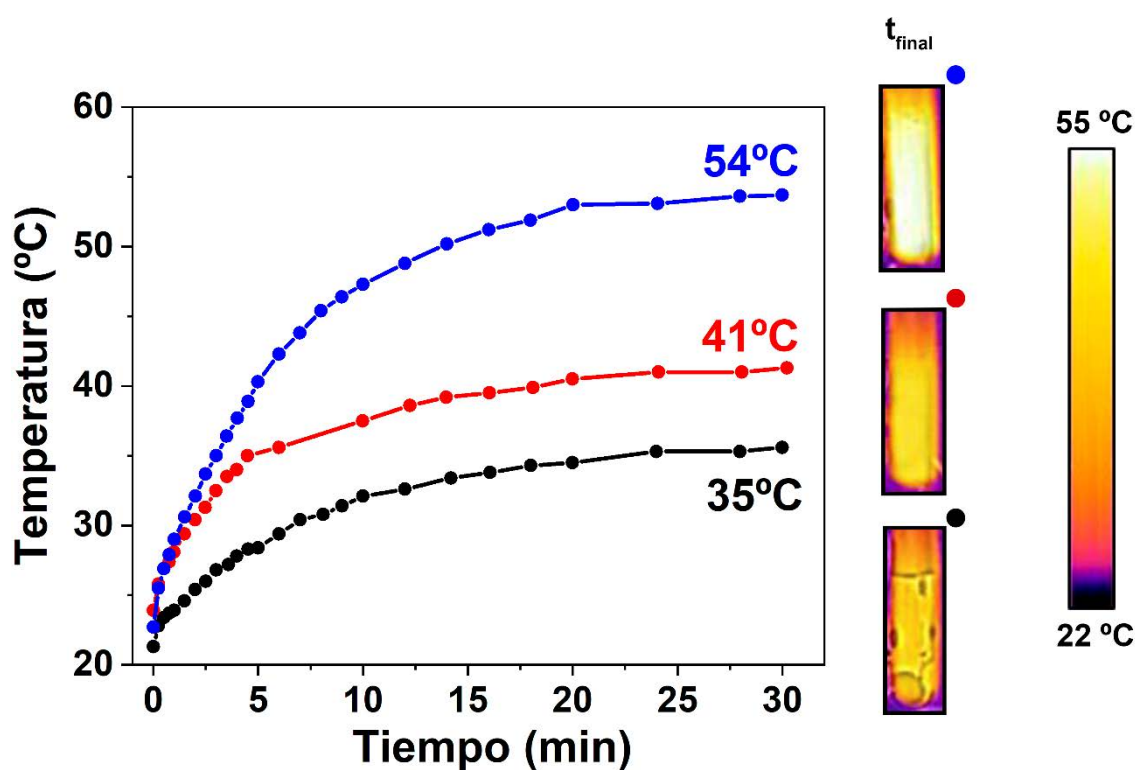


Figura 3.33. Incremento de temperatura de una dispersión de la muestra AuAg NBs-C₃N₄ (30) (azul) o de *g*-C₃N₄ (rojo) y del disolvente (negro) al ser irradiadas con un LED de 940 nm.

Una vez comprobado dicho efecto, se procedió a evaluar el calentamiento en función de la concentración de nanopartículas empleadas en la síntesis de estos materiales híbridos. Para ello, se prepararon, además, otras dos dispersiones con la misma concentración (10 mg en 3 mL de agua) de las muestras AuAg NBs-C₃N₄ (29) y AuAg NBs-C₃N₄ (31), que presentan una menor y mayor concentración de nanobarras respectivamente en comparación a la muestra

previamente estudiada, y se sometieron a las mismas condiciones de irradiación. De esta manera, se pudo comprobar como a mayores concentraciones la temperatura apenas varía, llegándose a alcanzar los 55 °C, mientras que a menores cantidades de nanopartículas metálicas esta desciende hasta los 48 °C. Estos resultados, recogidos en la Figura 3.34, nos muestra cómo a medida que aumentamos la cantidad de AuAg NBs el efecto fototérmico se ve favorecido, hasta alcanzar un valor de concentración, a partir del cual, dicho efecto no se incrementa. A la vista de estos resultados, parece que este valor de concentración se encuentra entre las muestras AuAg NBs- C_3N_4 (30) y (31).

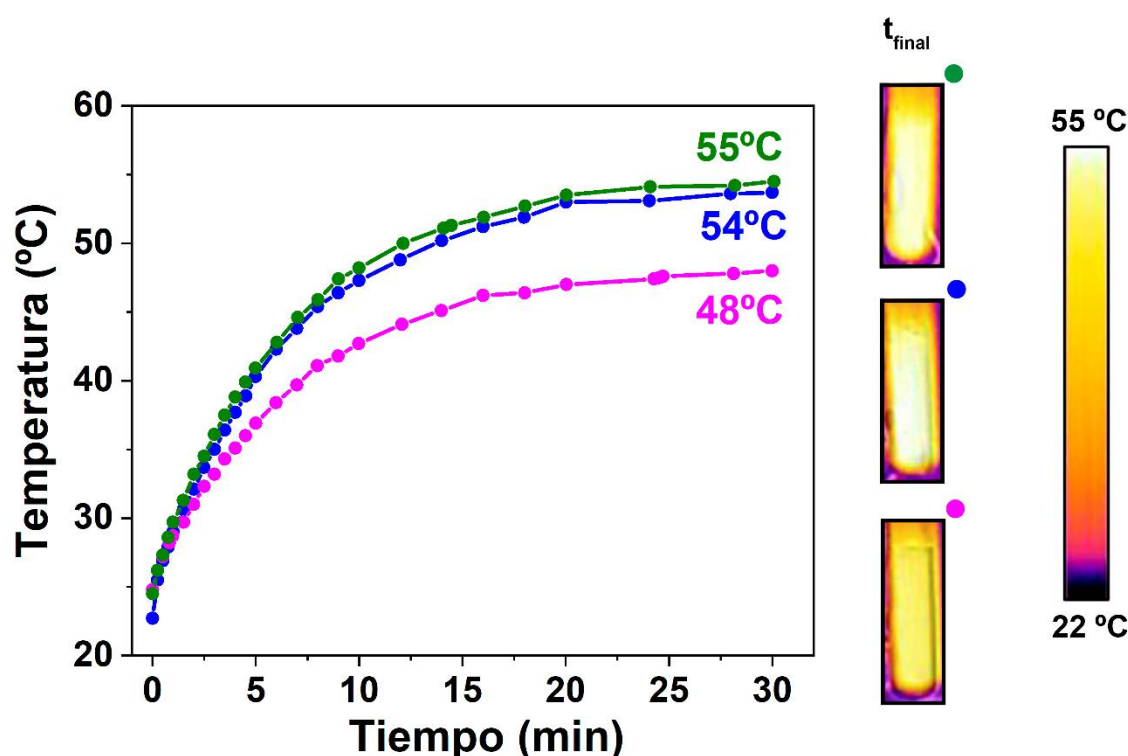


Figura 3.34. Incremento de temperatura de dispersiones de las muestras AuAg NBs- C_3N_4 (29) (rosa), (30) (azul) y (31) (verde).

3.3.2. Calentamiento fototérmico de AuAg NBs-PB.

Por otra parte, cabría esperar que la combinación de dos o más tipos de nanopartículas que presenten una fuerte absorción de luz con un calentamiento fototérmico asociado, fueran capaces de manifestar un efecto fototérmico conjunto, mayor que el de cada una de las especies individuales por separado. Por ello, nos propusimos medir el calentamiento generado por la muestra AuAg

NBs-PB (**39**) y comparar con las especies que lo forman para evaluar si existe un efecto sinérgico entre ambas. Dicha muestra, al presentar una mayor absorción por parte de los nanocubos de PB, se comparará principalmente con este precursor, ya que será el que mayor contribución presente.

De esta forma se prepararon dos disoluciones acuosas (3 mL), una de nanocubos de azul de Prusia y otra de la muestra AuAg NBs-PB (**39**), en las que se sintonizó su máximo de absorción a un mismo valor de absorbancia, en este caso 1.5, para disponer de la misma concentración aproximadamente en ambas mezclas. Al igual que en el caso anterior, estas fueron sometidas a una irradiación con un LED de 940 nm, registrándose su temperatura a tiempo real con una cámara termográfica infrarroja. Los resultados de este estudio, recogidos en la Figura 3.35, muestran un calentamiento fototérmico prácticamente idéntico en las dos disoluciones, llegándose a alcanzar temperaturas de 63 °C. A la vista de estos datos, parece poco probable la existencia de un efecto conjunto entre las dos especies de nanoestructuras, ya que su calentamiento no sufre ninguna modificación con respecto al azul de Prusia. En cualquier caso, el hecho de que el nanomaterial híbrido presente buenas propiedades fototérmicas permite pensar en futuras aplicaciones de estos materiales en el ámbito de la catálisis o la biomedicina.

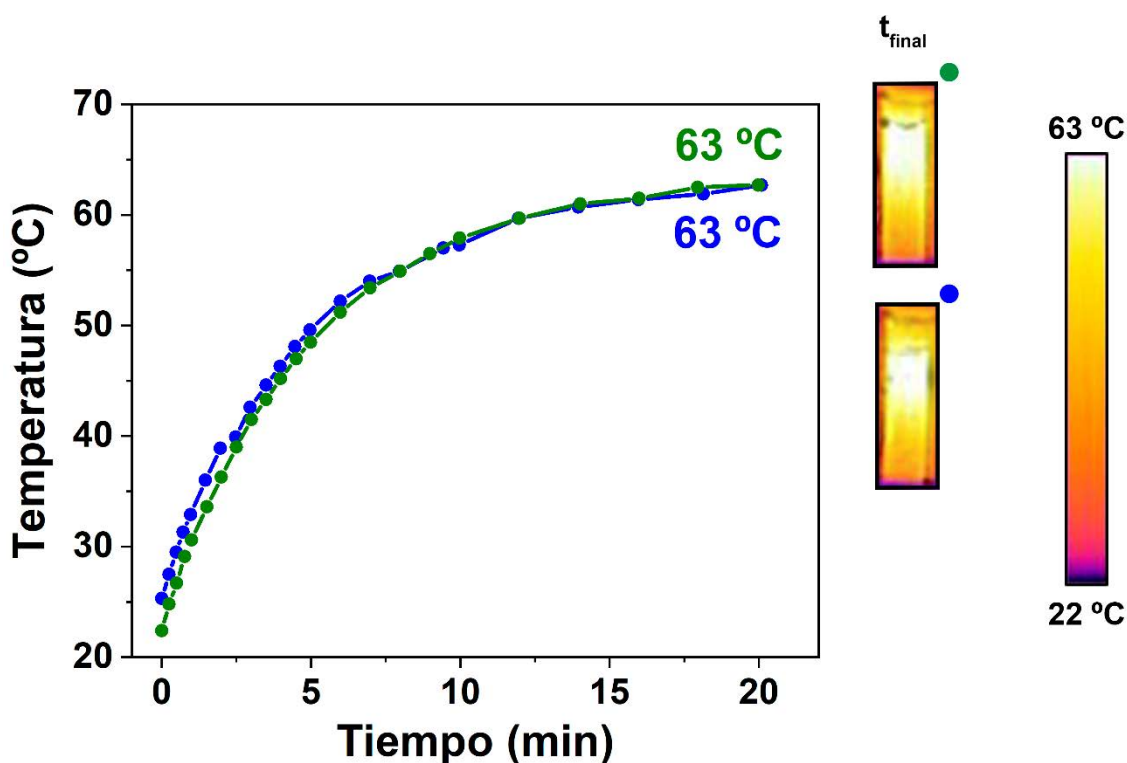


Figura 3.35. Incremento de temperatura de unas disoluciones acuosas de PB (azul) y de la muestra AuAg NBs-PB (39) (verde), las cuales presentan su máximo de absorción a un valor de intensidad de 1.5.

Por otro lado, de forma similar al estudio realizado para la muestra AuAg NBs (27), en la que las especies anisotrópicas de oro y plata se depositaban formando una película con el polímero PMMA, nos propusimos evaluar el efecto fototérmico de este material híbrido y el de su precursor en estado sólido. En este caso, se empleará como alternativa al polímero PMMA, otro polímero como es el alcohol polivinílico (PVA), ya que este ofrece la posibilidad de trabajar en medio acuoso, donde las especies a estudiar presentan gran solubilidad.

Así, inicialmente se preparan dos disoluciones de este polímero (25 mg) en agua (5 mL) calentando a una temperatura aproximada de 100 °C mientras se mantiene bajo fuerte agitación para la correcta disolución del compuesto. Una vez conseguido se deja enfriar y se añaden, por separado, las muestras estudiadas en el caso anterior, las cuales presentaban el mismo valor de absorbancia y que nos permite mantener la misma concentración en ambas. Estas mezclas se depositaron en su totalidad en láminas de cuarzo dejando evaporar el disolvente tras cada adición, obteniendo una muestra sólida con la especie AuAg NBs-PB (39) y otra con el precursor de PB.

Dichas láminas fueron expuestas a un LED de 940 nm, midiendo la temperatura con una cámara termográfica infrarroja (Figura 3.36). Al igual que en el caso de las nanobarras por separado, el calentamiento en estado sólido es significativamente mayor que en disolución llegando a alcanzar temperaturas de 127 °C para el azul de Prusia y 115 °C para la muestra AuAg NBs-PB (39). Este aumento con respecto a las muestras en disolución (63°C para ambas) se debe a la mayor eficiencia del calentamiento fototérmico en estado sólido. Por un lado, las nanopartículas se encuentran confinadas en un menor espacio y, por otro, la ausencia de disolvente evita pérdidas de energía en dicho calentamiento, ya que gran parte de esta energía generada se emplea en calentar el disolvente. Además, la diferencia entre ambas muestras, siendo menor la que contiene nanobarras bimetalicas, nos conduce a descartar cualquier tipo de efecto conjunto entre ambas nanoestructuras.

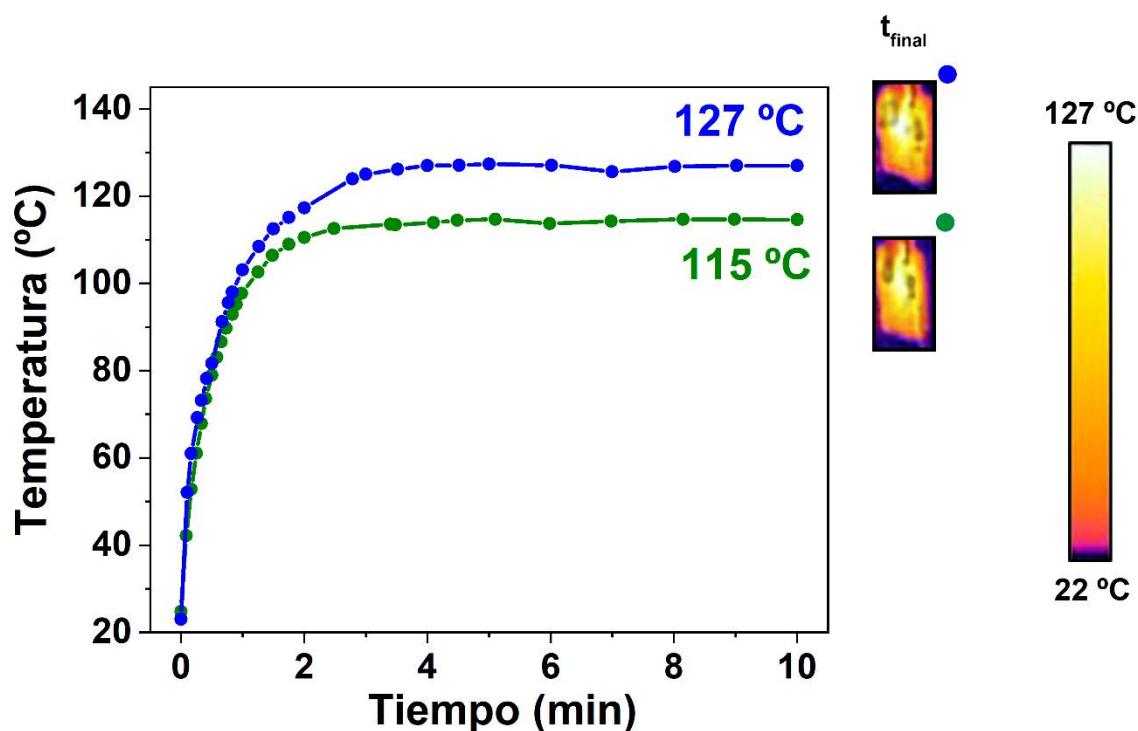


Figura 3.36. Incremento de temperatura de PB (azul) y de la muestra AuAg NBs-PB (39) (verde) en estado sólido formando películas de PVA.

Estas propiedades fototérmicas que presentan los materiales híbridos compuestos por nanobarras de AuAg sobre nitruro de carbono grafítico o sobre nanocubos de azul de Prusia son realmente prometedoras pese a no generarse un

efecto fototérmico entre ambos componentes. Esto forma parte de un estudio inicial de sus propiedades que podrá continuarse con su aplicación en diversas áreas como, por ejemplo, la fotocatalisis, siendo aptos para las diferentes reacciones mostradas en el capítulo 2 (fotocatalisis selectiva de 4-nitroestireno o la producción de H_2 a partir de NH_3BH_3).

3.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE NANOMATERIALES PLASMÓNICOS HÍBRIDOS.

Tal y como se había comentado y demostrado en capítulos anteriores, las nanopartículas tanto de oro como de oro y plata presentan un gran potencial en el ámbito de la catálisis, ya sea por su reducido tamaño (alta relación superficie/volumen) y su composición o por el hecho de presentar grandes absorciones de luz, con los efectos derivados a su resonancia de plasmón superficial (catálisis plasmónica). Además, si estas se depositan o se combinan con diferentes sustratos como en nuestro caso, semiconductores o PB, este potencial es aún mayor. De hecho, el empleo de estos materiales híbridos ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas, siendo nuestro grupo de investigación parte activa en este ámbito.

Por todo ello, en este apartado se describirá un estudio de las propiedades de los materiales híbridos previamente descritos en diferentes reacciones catalíticas y cómo la combinación de nanoestructuras puede conducir a resultados mejorados con respecto a las componentes por separado. De tal manera, se analizarán en reacciones de reducción, como el paso de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, analizada en el capítulo 2, o la degradación de medicamentos en agua, en nuestro caso del antibiótico norfloxacin, cuyo interés ha crecido en los últimos años debido a la masiva presencia de los mismos en las aguas residuales.

3.4.1. Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Esta reacción en presencia de un exceso de NaBH_4 es comúnmente empleada como modelo para evaluar la capacidad catalítica de nanopartículas de oro, ya que no da lugar a reacciones colaterales, permite el análisis exhaustivo de su cinética y se realiza en condiciones suaves a temperatura ambiente. Sin embargo, la necesidad de realizarse en medios acuosos nos llevó a modificar sensiblemente el procedimiento empleado en el análisis de la muestra AuAg NBs (19) ya que las muestras depositadas sobre nitruro de carbono únicamente pueden ser dispersadas en estos disolventes y no disueltas.

De tal forma, en un Schlenk con 50 mL de agua destilada y 2.5 mL de una disolución de 4-NF con una concentración $2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ($6.25 \mu\text{mol}$) se añaden 3 mL de una disolución de NaBH_4 con una concentración 1M (3 mmol) formando una disolución amarilla intensa, correspondiente al anión 4-nitrofenolato. Sobre esta se añaden 3 mg de la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (**30**) y se mantiene bajo fuerte agitación para la correcta dispersión del catalizador. Una vez añadidas las nanopartículas se toman alícuotas de la mezcla a diferentes tiempos y tras un proceso de filtración para eliminar el catalizador y detener la catálisis, se mide su espectro UV-Vis, repitiendo dicho proceso hasta que la banda situada a 400 nm desaparezca por completo. Los espectros superpuestos de todas las medidas quedan representados en la Figura 3.37.

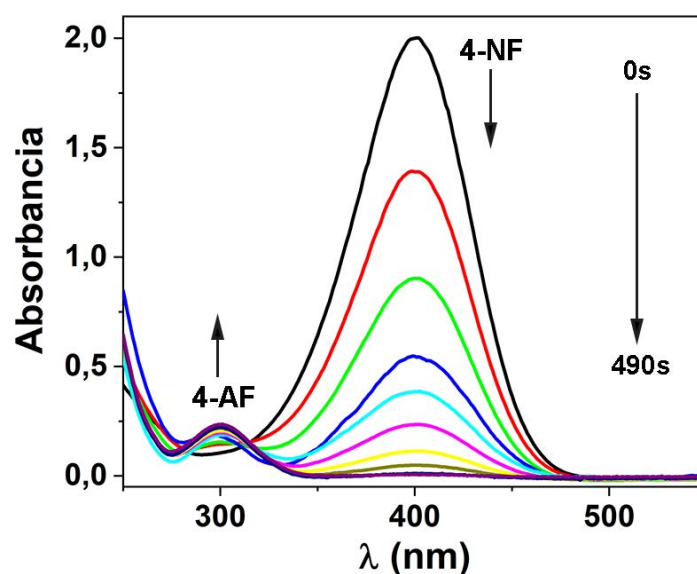


Figura 3.37. Espectros UV-Vis recogidos a diferentes tiempos (0-490s) de la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (**30**) como catalizador.

A medida que la reacción avanza, el color amarillo característico de la especie nitroaromática va desapareciendo, correspondiente al descenso de la banda en torno a 400 nm. Por su parte, se comienza a detectar la presencia de 4-AF con el aumento de banda centrada alrededor de 290 nm. Monitorizando la intensidad de la absorción de menor energía se registra un descenso exponencial de la misma (Figura 3.38A) siguiendo una cinética de pseudoprimer orden. Así, representamos el logaritmo neperiano de la absorbancia relativa (A_t/A_0) frente al tiempo, siendo A_0 la absorbancia a tiempo cero y A_t la absorbancia a tiempo de

reacción t (Figura 3.38B), teniendo en cuenta que la absorbancia es proporcional a la concentración. Esta representación se ajusta perfectamente a una recta ($r^2 = 0.9970$) confirmándose la cinética de pseudoprimer orden, de la cual se puede obtener la constante cinética de este proceso catalítico, $k = 0.0123 \text{ s}^{-1}$. De esta forma se confirma la capacidad de las nanobarras de catalizar esta reacción de reducción una vez están depositadas sobre nitruro de carbono.

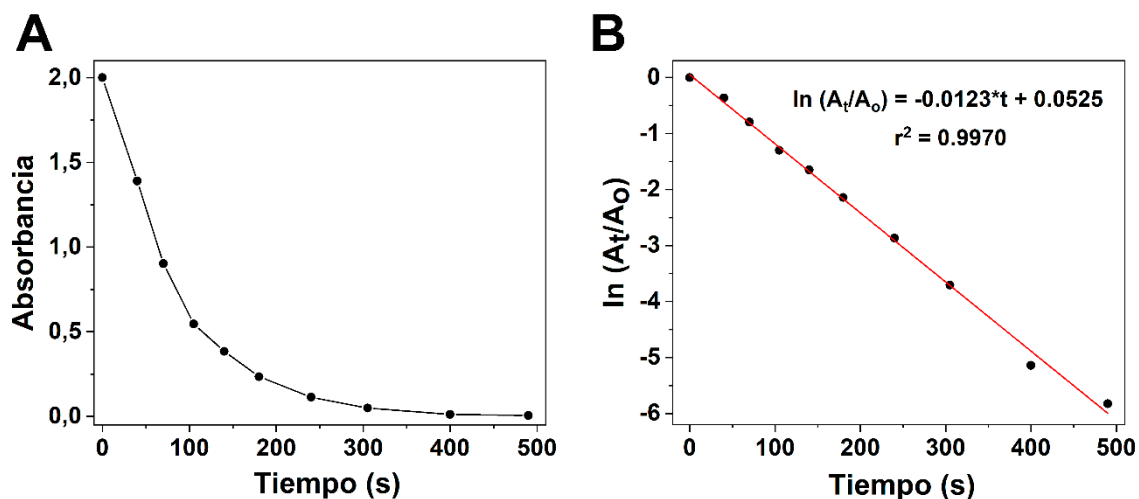


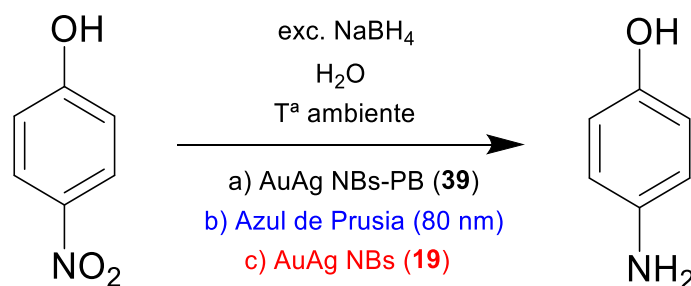
Figura 3.38. Representación gráfica de la absorbancia (A) y de $\ln(A_t/A_0)$ (B) frente al tiempo, junto con el ajuste lineal del segundo para la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBS-C₃N₄ (30) como catalizador.

El valor de la constante cinética obtenida es algo menor al registrado para las mismas nanobarras aisladas (AuAg NBS (19)), cuya catálisis se ha descrito en el capítulo 2 y cuyo valor era de 0.0304 s^{-1} a temperatura ambiente. Esto probablemente sea debido a que la muestra AuAg NBS-C₃N₄ (30) forma una dispersión mientras que la muestra AuAg NBS (19) se disuelve perfectamente en el medio de reacción, facilitando así el proceso catalítico. Además, esta conversión catalítica es significativamente más rápida que un material, publicado recientemente, formado por nitruro de carbono grafitico dopado con fósforo y decorado con nanobarras de oro, cuya constante a temperatura ambiente es de $k = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.⁵⁴

Por otro lado, nos propusimos comprobar si al contrario de lo que ocurría con el calentamiento fototérmico, la combinación de dos tipos de nanopartículas, como son las nanobarras de oro y plata y los nanocubos de azul de Prusia, mejora el rendimiento catalítico de ambas especies por separado. Al ser todas las

especies solubles en medios acuosos, estos experimentos se pudieron realizar de forma similar al realizado en el capítulo 2 para la muestra AuAg NBs (19).

Así, en una cubeta estándar de cuarzo con 2.5 mL de agua destilada se añaden 125 μL de una disolución de 4-NF con una concentración $2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (0.313 μmol) y 150 μL de una disolución de NaBH_4 con una concentración 1M (0.150 mmol) dando lugar a una disolución amarilla intensa, correspondiente al anión 4-nitrofenolato. Sobre esta mezcla se añade 5 μL de una disolución acuosa de la muestra AuAg NBs-PB (39) (4.5 mg en 0.5 mL), por lo que la cantidad añadida del compuesto corresponde a 0.045 mg (0.022 mg de metal teórico). Con el fin de comparar con las nanopartículas por separado, se realizaron experimentos similares añadiendo exclusivamente una disolución de azul de Prusia (5 μL de una disolución de 4.5 mg de PB en 0.5 mL de agua, lo que corresponde a 0.045 mg del compuesto) o una disolución de la muestra AuAg NBs (19) (8 μL de una disolución de 5 mg en 0.5 mL de agua, lo que corresponde teóricamente a 0.02 mg del compuesto) (Ecuación 3.8).



Ecuación 3.8. Reacción de reducción de 4-NF a 4-AF en presencia de NaBH_4 y la muestra AuAg NBs-PB (39) (a), azul de Prusia (b) o la muestra AuAg NBs (19) (c).

En todos los casos se monitorizó la banda correspondiente al anión 4-nitrofenolato a 400 nm, observándose la desaparición de esta en favor de la formación de la especie amino. Como puede observarse en la Figura 3.39, el proceso de reducción es significativamente más rápido cuando se emplea la muestra AuAg NBs-PB (39), alrededor de 5 minutos, con respecto a sus precursores, alrededor de 15 minutos para la muestra AuAg NBs (19) y 25 para el azul de Prusia, lo que nos podría indicar un efecto sinérgico para la combinación de ambas nanopartículas. Cabe mencionar el importante tiempo de adsorción necesario en la reducción empleando los nanocubos de azul de Prusia,

de alrededor de 15 minutos. Esto podría deberse a la mayor dificultad de los reactivos, tanto 4-NF como el NaBH_4 , para penetrar en la estructura porosa de dichas nanopartículas. Este proceso parece reducirse cuando se combinan estas especies con nanobarras de oro y plata, siendo el tiempo de inducción de apenas 90 segundos, a partir del cual, el 4-nitrofenol comienza a desaparecer muy rápidamente.

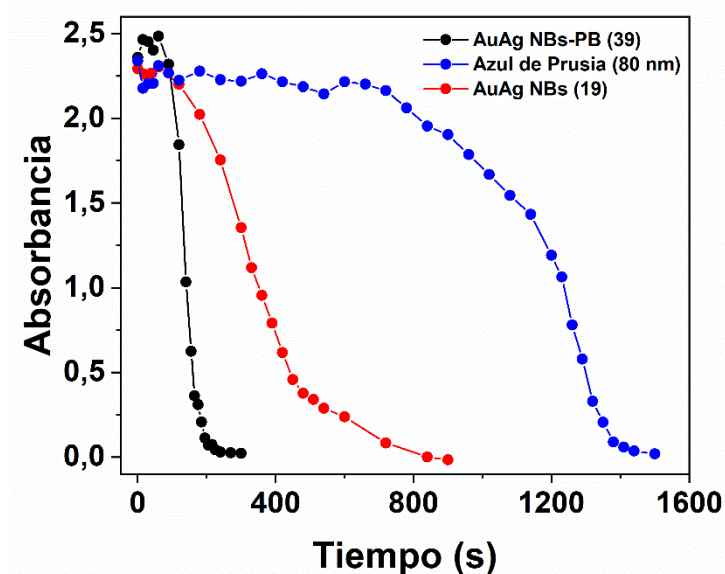


Figura 3.39. Representación gráfica de la absorbancia frente al tiempo para la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs-PB (39) (negro) o sus precursores, la muestra AuAg NBs (19) (rojo) y los nanocubos de azul de Prusia (azul), como catalizador.

La constante cinética de cada proceso se calcula a partir de la representación del logaritmo neperiano de la absorbancia relativa (A_t/A_0) frente al tiempo, recogiendo únicamente los valores de t en los que el decaimiento es exponencial (Figura 3.40). Así, para la muestra AuAg NBs-PB (39) se obtuvo un valor de $k = 0.0361 \text{ s}^{-1}$ con una regresión lineal con $r^2 = 0.9900$, para la muestra AuAg NBs (19), una $k = 0.0060 \text{ s}^{-1}$ y un $r^2 = 0.9839$, y para los nanocubos de azul de Prusia una constante $k = 0.0151 \text{ s}^{-1}$ con un ajuste con $r^2 = 0.9783$. La mayor constante cinética presentada por la muestra que combina ambas nanopartículas era de esperar debido al decaimiento tan pronunciado que se puede observar. Sin embargo, a pesar de que el azul de Prusia requiere 10 minutos más para reducir todo el 4-NF, su constante es mayor que la correspondiente a las nanobarras de oro y plata, ya que una vez se ha completado el tiempo de adsorción el decaimiento exponencial se produce de una manera más pronunciada y en menor

tiempo (unos 500-600 segundos para el azul de Prusia y unos 700 segundos para la muestra AuAg NBs (19)).

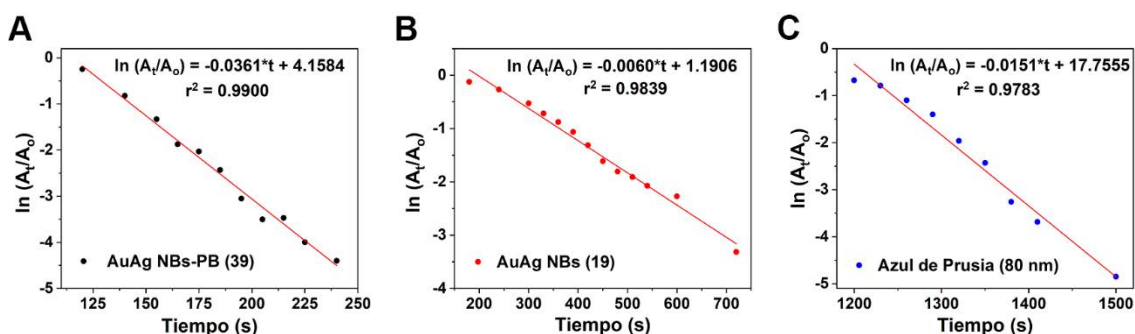


Figura 3.40. Representación gráfica de $\ln(A_t/A_0)$ frente al tiempo, junto con el ajuste lineal para la reacción de reducción de 4-NF empleando la muestra AuAg NBs-PB (39) (A) o sus precursores, la muestra AuAg NBs (19) (B) y los nanocubos de azul de Prusia (C), como catalizador.

Los resultados obtenidos para el material híbrido AuAg NBs-PB (39) son realmente prometedores ya que, con una cantidad muy pequeña, es capaz de reducir todo el reactivo en apenas 100 segundos desde que transcurre el tiempo de inducción. Probablemente esta mejora se da por el efecto sinérgico entre los dos nanomateriales, que presentan actividad catalítica por separado. Además, este compuesto presenta resultados mucho mejores que otro de los materiales híbridos estudiados, AuAg NBs- C_3N_4 (30), que presenta una $k = 0.0123 \text{ s}^{-1}$. Esta mejora posiblemente se deba al diferente estado en el que se encuentran los catalizadores, ya que AuAg NBs-PB (39) es soluble en agua, mientras que AuAg NBs- C_3N_4 (30) forma una dispersión. Además, como se había comparado en casos anteriores, esta conversión es aún más rápida que la publicada para un material híbrido similar como son las nanopartículas de oro y plata con un análogo de azul de Prusia con Ni(II) y Cr(III), que presentan una constante de $k = 9.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.⁵⁵

3.4.2. Degradación de norfloxacin bajo luz visible.

Por otro lado, la medicina y la industria farmacéutica han experimentado un gran avance en los últimos años favoreciendo, significativamente, el desarrollo de un gran número de medicamentos, en especial de antibióticos. Sin embargo, el hecho de que tanto sus desechos como sus aguas residuales de

producción sean vertidos a los diferentes entornos acuáticos (por ejemplo ríos) ha provocado un aumento gradual de los mismos en estos medios, lo que conlleva una grave contaminación ecológica.⁵⁶ Además, en muchas ocasiones no es posible eliminar completamente estos contaminantes en las plantas de tratamiento de aguas residuales,⁵⁷ por lo que la eliminación rápida y eficaz de estos residuos ha emergido como un tema de investigación importante ya que, entre otros efectos, su ingesta conllevaría al desarrollo progresivo de resistencia a estos medicamentos.⁵⁸ Así, tal y como se había comentado anteriormente, han surgido gran variedad de fotocatalizadores que son capaces de aprovechar los diferentes tipos de radiaciones para desencadenar la degradación de estos medicamentos.^{59,60} Dentro de los mismos, podemos destacar el nitruro de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) que, como hemos estudiado, es capaz de aprovechar parte de la luz visible para promocionar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción y generar la separación de cargas necesaria para promover la formación de ROS. Además, la combinación de este tipo de semiconductores con diferentes nanopartículas plasmónicas puede llegar a favorecer la eficacia de este proceso.

Uno de los medicamentos que están reclamando gran atención es el antibiótico norfloxacin (Figura 3.41), habitualmente empleado en humanos y animales para una amplia variedad de enfermedades, como infecciones urinarias o gastrointestinales,⁶¹ y que ha sido detectado en aguas residuales de todo el planeta.⁵⁶ Su degradación está siendo ampliamente estudiada empleando diferentes materiales,^{62,63} algunos de ellos basados en $g\text{-C}_3\text{N}_4$,⁶⁴ debido a la gran importancia de su eliminación en medios acuosos, en los que su concentración crítica ha sido estimada en 6.4 mg/L.⁶⁵ Así, en esta sección nos propusimos analizar este proceso de degradación fotocatalítica bajo luz visible en presencia de uno de los nanomateriales híbridos estudiados en este capítulo, Au NPs- C_3N_4 (**37**). Estos resultados se compararán con los obtenidos en presencia únicamente de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ para poder evaluar el efecto de la deposición de las nanopartículas de oro sobre el semiconductor. Además, estudiaremos el efecto de la luz en dicha degradación o el intercambio de un semiconductor por un material dieléctrico como ocurre en la muestra Au NPs- SiO_2 (**38**).

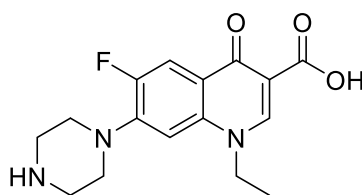


Figura 3.41. Estructura del antibiótico norfloxacino.

Para el desarrollo de dichos procesos fotocatalíticos, se prepara una disolución de norfloxacino con una concentración de 10 ppm (mg/L) a la que se añaden 5 mg de la muestra Au NPs-C₃N₄ (**37**) y se mantiene en baño de ultrasonidos durante 5 minutos para la correcta dispersión del material híbrido. Inicialmente esta mezcla se mantiene durante 30 minutos bajo fuerte agitación y en oscuridad para conseguir un equilibrio adsorción-desorción entre el catalizador y las moléculas de antibiótico. Tras ello, la mezcla se expone a luz visible empleando como fuente de radiación una lámpara LED de luz colimada con una potencia por unidad de superficie de aproximadamente 0.116 W/cm², empleando el dispositivo Apria systems representado en la Figura 3.42. De esta mezcla se recogen alícuotas a determinados tiempos y se determina la concentración de norfloxacino mediante HPLC.



Figura 3.42. Equipo Apria systems empleado para la degradación de norfloxacino.

Este mismo experimento se llevó a cabo en ausencia de radiación o intercambiando el catalizador por la muestra Au NPs-SiO₂ (38) o g-C₃N₄, manteniendo las mismas cantidades y condiciones de fotocatalisis. Así, en todos los casos se representa la concentración relativa a (C_t/C_0) frente al tiempo, siendo C_t la concentración a tiempo t y C_0 la concentración en el momento en el que se comienza a exponer a dicha radiación visible ($t=0$) (Figura 3.43).

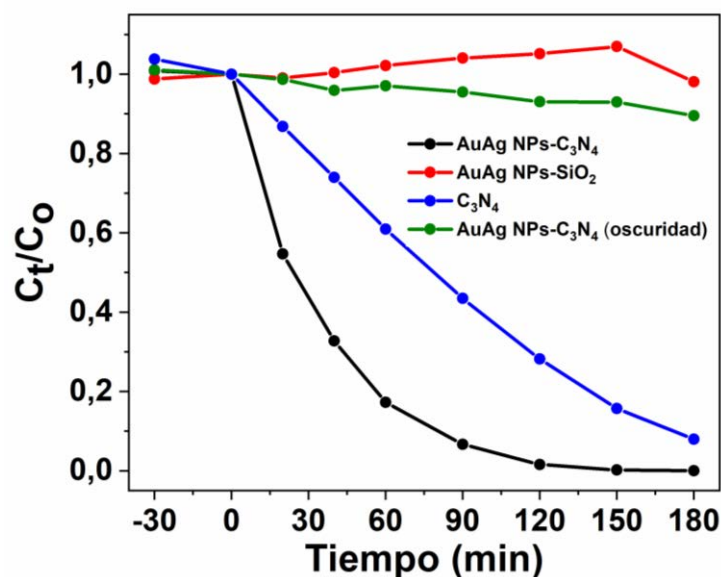


Figura 3.43. Representación gráfica de la concentración relativa frente al tiempo para la degradación de norfloxacino al someter la muestra a radiación visible en presencia de las muestras Au NPs-C₃N₄ (37) (negro), Au NPs-SiO₂ (38) (rojo) o C₃N₄ (azul) y en ausencia de esta radiación empleando como catalizador la muestra Au NPs-C₃N₄ (37) (verde).

A la vista de estos resultados, encontramos que la presencia de un semiconductor, como es el nitruro de carbono, tanto con nanopartículas de oro depositadas (negro) como en ausencia de estas (azul), conducen a la degradación de 10 ppm del antibiótico de manera completa en apenas 3 horas, únicamente cuando son irradiados con luz visible. Por su parte, cuando el semiconductor es sustituido por la muestra Au NPs-SiO₂ (38) (rojo) o en ausencia de radiación, la degradación del antibiótico norfloxacino es prácticamente nula, ya que no se produce la separación de cargas necesaria para generar las especies reactivas de oxígeno (ROS) que degraden el medicamento.

Además, podemos distinguir como dicho proceso en presencia de nanopartículas de oro depositadas sobre el semiconductor se desarrolla más rápidamente, llegando a completarse prácticamente en menos de 2 horas. Tal y

como se había comentado en la introducción de este capítulo, la inclusión en un semiconductor de nanopartículas plasmónicas favorece, por diversos mecanismos, la separación electrón-hueco a la vez que se reduce la recombinación de ambos. Esto favorece el rendimiento de estos nanomateriales híbridos permitiendo llevar a cabo la degradación del norfloxacin de forma más eficaz.

Desde el punto de vista del semiconductor, el proceso de degradación fotocatalítica está favorecido por la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción gracias a la absorción de luz visible. De esta forma se generan cargas positivas, huecos h^+ , en la BV y cargas negativas, electrones e^- , en la BC. Esta separación dará lugar a diferentes especies reactivas de oxígeno, como radicales superóxido ($\cdot O_2^-$) y radicales hidroxilo ($\cdot OH$), que son muy reactivas y pueden favorecer diversos procesos de degradación. A pesar de la importancia del valor de la separación energética entre la BV y la BC (*band gap*), este no es el único parámetro determinante, ya que la posición de ambas bandas jugará un papel muy relevante. Los valores de potencial frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE) de la BC y la BV pueden ser estimados a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E_{BV} = X - E_e + 0.5E_g$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g$$

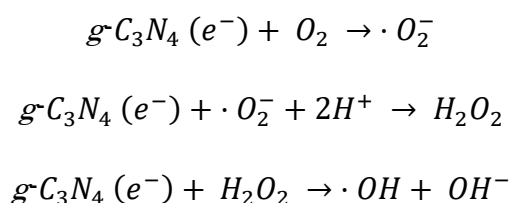
Ecuación 3.9. Ecuaciones para el cálculo del potencial de la banda de conducción y la banda de valencia de un semiconductor.

Donde X es el valor absoluto de electronegatividad del semiconductor (media de la electronegatividad de todos los átomos que lo componen), E_e es la energía de los electrones libres (siempre 4.5 eV) y E_g , la energía del *band gap* del semiconductor.

Este estudio se realizó para el semiconductor nitruro de carbono, ya que, a pesar de conocer los valores del *band gap* para los diferentes materiales híbridos a partir de la representación *Tauc*, se desconocen los valores absolutos de electronegatividad de los mismos (X). Así, teniendo en cuenta que la electronegatividad, X, para $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es de 4.73 eV y el *band gap*, calculado por el

método *Tauc plots*, es de 2.79 eV, obtenemos un valor de $E_{BV} = 1.625$ eV y $E_{BC} = -1.165$ eV.

Debido a que la banda de conducción es más negativa que el potencial $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 eV, vs. NHE), los electrones presentes en la misma van a conseguir reducir el O_2 para formar radicales superóxido ($\cdot O_2^-$). Por su parte, la banda de valencia es menos positiva que los potenciales de $\cdot OH/OH^\cdot$ (2.38 eV, vs. NHE) y de $\cdot OH/H_2O$ (2.72 eV, vs. NHE) lo que imposibilita la formación directa de los radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Sin embargo, esta especie puede formarse a partir de $\cdot O_2^-$ indirectamente a través de la siguiente ruta de reducción^{41,66}:



Ecuación 10. Secuencia de reacciones para la formación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) a partir de oxígeno.

Así, con todos los datos obtenidos, en la Figura 3.44, se representa un diagrama esquematizado del proceso de separación de cargas y un posible mecanismo para la degradación del norfloxacino, siendo los principales responsables de su degradación las especies reactivas de oxígeno producidas y los huecos (h^+) generados en la banda de valencia, cuyo poder oxidante puede llegar a ser muy relevante.

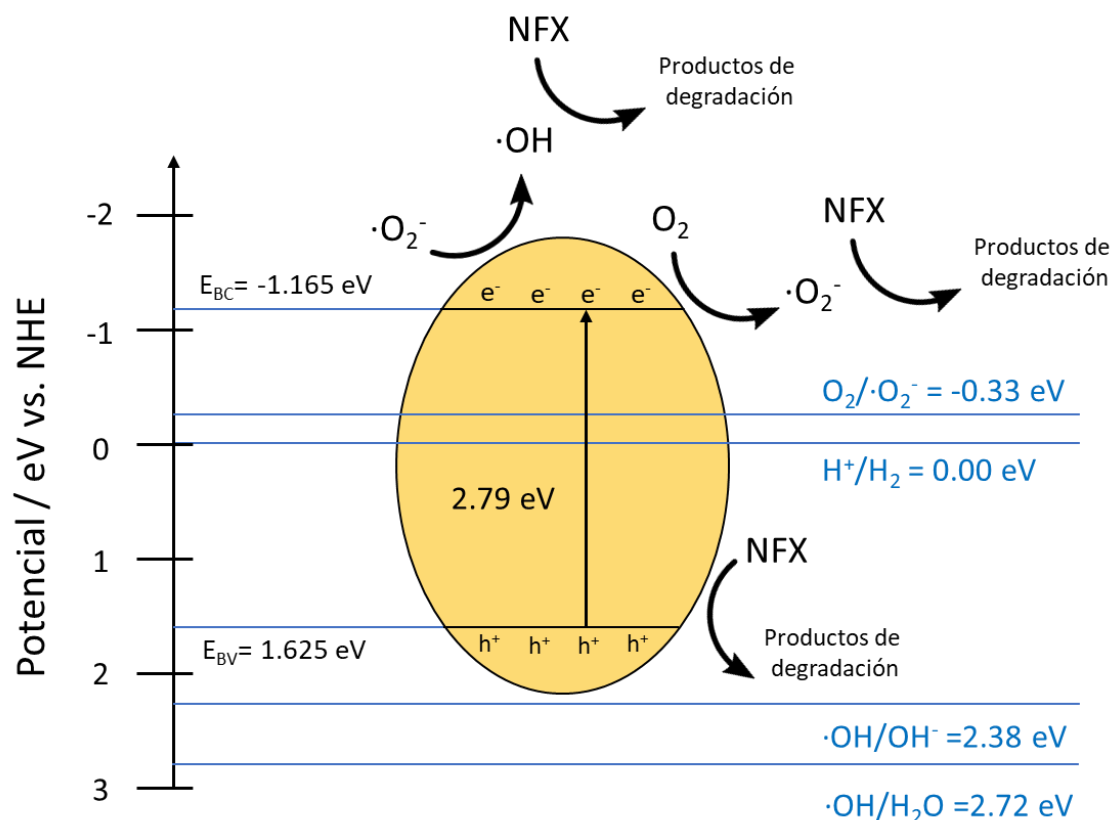


Figura 3.44. Diagrama esquematizado del proceso fotocatalítico para $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Este proceso, planteado inicialmente para el semiconductor aislado, se produciría de forma similar para los materiales híbridos con nanopartículas de oro. En estos casos, las nanopartículas metálicas podrían inyectar electrones a la banda de conducción del semiconductor, actuar como almacenes de electrones o bien una combinación de ambas (Figura 3.5), mejorando en todos los casos la separación de cargas. El proceso por el que actúan no es fácil de determinar ya que tendría que llevarse a cabo un estudio únicamente excitando el plasmón de las nanopartículas metálicas. Además, estas especies podrían intervenir en la formación de radicales hidroxilo, radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) y en la propia degradación del antibiótico. En nuestro caso, a la vista de los resultados para estas especies depositadas sobre un aislante, Au NPs-SiO₂ (**38**), este último proceso de degradación directa podría descartarse.

Teniendo en cuenta las 3 posibles especies responsables de la degradación del antibiótico, radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y los huecos fotogenerados (h^+), nos propusimos estudiar el papel que desempeña cada uno.

Para ello, se realizó el mismo experimento inicial, en presencia de la muestra Au NPs-C₃N₄ (37) (negro) y luz visible, añadiendo, por un lado, *tert*-butanol (verde) y, por otro, trietanolamina (rojo) como secuestradores de $\cdot\text{OH}$ y h^+ respectivamente.^{22,67,68} Además, un tercer experimento se llevó a cabo con un borboteo de N₂ (azul) para eliminar todo el oxígeno e impedir la formación de $\cdot\text{O}_2^-$. Los resultados de concentración relativa frente al tiempo para cada experimento quedan recogidos en la Figura 3.45.

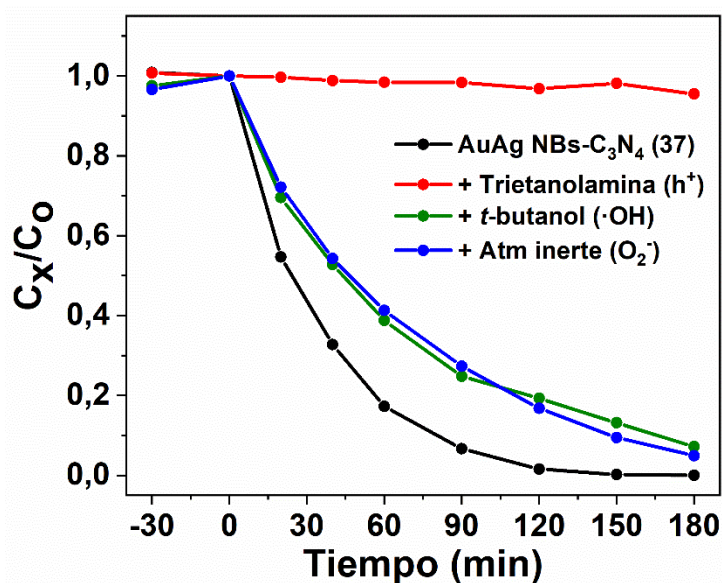


Figura 3.45. Representación gráfica de la concentración relativa frente al tiempo para la degradación de norfloxacino al someter la muestra a radiación visible en presencia de la muestra Au NPs-C₃N₄ (37) (negro) y tras la adición de trietanolamina (rojo) o *t*-butanol (verde) o la eliminación del oxígeno borboteando N₂.

En dicha representación se puede observar como la degradación se inhibe prácticamente por completo en presencia de trietanolamina, es decir, cuando inhibimos la acción de los huecos positivos (h^+), lo que nos indicaría que la principal vía de degradación del antibiótico transcurre a través del poder oxidante de los mismos. Por otro lado, cuando se emplea *t*-butanol o se realiza bajo atmósfera inerte, el rendimiento de la degradación disminuye de forma prácticamente idéntica con respecto al experimento de referencia. Teniendo en cuenta que la formación de $\cdot\text{OH}$, depende exclusivamente de la presencia de $\cdot\text{O}_2^-$, como se había comentado anteriormente, el proceso en atmósfera inerte sería capaz de inhibir ambas rutas de degradación. De esta forma, en el caso de que ambos radicales tuvieran un papel relevante en el proceso, el experimento en

ausencia de oxígeno debería ofrecer una menor degradación que al emplear *t*-butanol. Probablemente, como ambas presentan un perfil similar, los radicales superóxido no intervengan en la degradación y solo sean determinantes en el proceso de formación de $\cdot\text{OH}$.

3.5. BILIOGRAFÍA.

- (1) Dai, L.; Chang, D. W.; Baek, J. B.; Lu, W. *Small* **2012**, *8*, 1130–1166.
- (2) Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- (3) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- (4) Boukherroub, R.; Ogale, S. B.; Robertson, N. *Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation*, Elsevier **2020**.
- (5) Dionysiou, D. D.; Li Puma, G.; Ye, J.; Schneider, J.; Bahnemann, D. *Photocatalysis: Application*, Royal Society of Chemistry **2016**.
- (6) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *38*, 253–278.
- (7) Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T.; Zhong, J.; Kang, Z. *Science* **2015**, *347*, 970–974.
- (8) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911–921.
- (9) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (10) Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7159–7329.
- (11) Peiris, S.; McMurtrie, J.; Zhu, H. Y. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 320–338.
- (12) Kowsari, E. *Nanocomposites for Visible Light-induced photocatalysis*, Springer International Publishing **2017**, 203-249.
- (13) Vasant Kumar, R.; Coto, M. *Visible Light-Active Photocatalysis*, WILEY-VCH **2018**, 499-526.
- (14) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.

- (15) Teixeira, I. F.; Barbosa, E. C. M.; Tsang, S. C. E.; Camargo, P. H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7783–7817.
- (16) Gu, Q.; Gao, Z.; Zhao, H.; Lou, Z.; Liao, Y.; Xue, C. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 49317–49325.
- (17) Li, J.; Cao, C.; Zhu, H. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 115605.
- (18) Maeda, K.; Wang, X.; Nishihara, Y.; Lu, D.; Antonietti, M.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4940–4947.
- (19) Dong, F.; Wu, L.; Sun, Y.; Fu, M.; Wu, Z.; Lee, S. C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15171–15174.
- (20) Yu, J.; Wang, K.; Xiao, W.; Cheng, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11492–11501.
- (21) Cui, Y.; Zhang, G.; Lin, Z.; Wang, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 413–419.
- (22) Jiménez-Salcedo, M.; Monge, M.; Tena, M. T. *Materials* **2021**, *14*, 3912.
- (23) Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15666–15671.
- (24) Primo, A.; Corma, A.; García, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13*, 886–910.
- (25) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234–5244.
- (26) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; García, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 5414–5445.
- (27) Hasija, V.; Raizada, P.; Sudhaik, A.; Sharma, K.; Kumar, A.; Singh, P.; Jonnalagadda, S. B.; Thakur, V. K. *Appl. Mater. Today* **2019**, *15*, 494–524.
- (28) Patnaik, S.; Sahoo, D. P.; Parida, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 1297–1312.
- (29) Cheng, N.; Tian, J.; Liu, Q.; Ge, C.; Qusti, A. H.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6815–6819.

- (30) Sridharan, K.; Jang, E.; Park, J. H.; Kim, J. H.; Lee, J. H.; Park, T. J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9126–9132.
- (31) Cao, S.; Li, Y.; Zhu, B.; Jaroniec, M.; Yu, J. *J. Catal.* **2017**, *349*, 208–217.
- (32) Kavitha, R.; Nithya, P. M.; Girish Kumar, S. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *508*, 145142.
- (33) Pawar, R. C.; Kang, S.; Ahn, S. H.; Lee, C. S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24281–24292.
- (34) Chen, L.; Zeng, X.; Si, P.; Chen, Y.; Chi, Y.; Kim, D. H.; Chen, G. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 4188–4195.
- (35) Xue, J.; Ma, S.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; He, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9630–9637.
- (36) Samanta, S.; Martha, S.; Parida, K. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1453–1462.
- (37) Nguyen, T. B.; Huang, C. P.; Doong, R. an. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *240*, 337–347.
- (38) Atta, S.; Pennington, A. M.; Celik, F. E.; Fabris, L. *Chem* **2018**, *4*, 2140–2153.
- (39) Baffou, G.; Quidant, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3898–3907.
- (40) Fu, J.; Yu, J.; Jiang, C.; Cheng, B. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701503.
- (41) Pattnaik, S. P.; Behera, A.; Martha, S.; Acharya, R.; Parida, K. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 5726–5742.
- (42) Zhang, Q.; Deng, J.; Xu, Z.; Chaker, M.; Ma, D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6225–6234.
- (43) Guari, Y.; Cahu, M.; Félix, G.; Sene, S.; Long, J.; Chopineau, J.; Devoisselle, J. M.; Larionova, J. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *461*, 214497.
- (44) Mamontova, E.; Rodríguez-Castillo, M.; Oliviero, E.; Guari, Y.; Larionova, J.; Monge, M.; Long, J. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2248–2260.
- (45) Tauc, J. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3*, 37–46.

- (46) Caux, M.; Menard, H.; Alsalik, Y. M.; Irvine, J. T. S.; Idriss, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 15974–15987.
- (47) Fujigaya, T.; Kim, C.; Hamasaki, Y.; Nakashima, N. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–10.
- (48) Haidari, H.; Goswami, N.; Bright, R.; Kopecki, Z.; Cowin, A. J.; Garg, S.; Vasilev, K. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2365–2371.
- (49) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J. O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- (50) Fina, F.; Ménard, H.; Irvine, J. T. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13929–13936.
- (51) Han, H.; Lee, J.; Park, D. W.; Shim, S. E. *Macromol. Res.* **2010**, *18*, 435–441.
- (52) Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2005**, *22*, 32–41.
- (53) Arunmetha, S.; Karthik, A.; Srither, S. R.; Vinoth, M.; Suriyaprabha, R.; Manivasakan, P.; Rajendran, V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 47390–47397.
- (54) Mohtasham, H.; Gholipour, B.; Rostamnia, S.; Ghiasi-Moaser, A.; Farajzadeh, M.; Nouruzi, N.; Jang, H. W.; Varma, R. S.; Shokouhimehr, M. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *614*, 126187.
- (55) Mamontova, E.; Rodríguez-Castillo, M.; Oliviero, E.; Guari, Y.; Larionova, J.; Monge, M.; Long, J. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2248–2260.
- (56) aus der Beek, T.; Weber, F. A.; Bergmann, A.; Hickmann, S.; Ebert, I.; Hein, A.; Küster, A. *Environ. Toxicol. Chem.* **2016**, *35*, 823–835.
- (57) Patel, M.; Kumar, R.; Kishor, K.; Mlsna, T.; Pittman, C. U.; Mohan, D. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3510–3673.
- (58) Andersson, D. I.; Hughes, D. *Nat. Rev. Microbiol.* **2010**, *8*, 260–271.
- (59) Homem, V.; Santos, L. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 2304–2347.
- (60) Di, J.; Xia, J.; Ge, Y.; Li, H.; Ji, H.; Xu, H.; Zhang, Q.; Li, H.; Li, M. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168–169*, 51–61.

- (61) Rowen, R. C.; Michel, D. J.; Thompson, J. C. *Pharmacother. J. Hum. Pharmacol. Drug Ther.* **1987**, *7*, 92–106.
- (62) Fang, L.; Miao, Y.; Wei, D.; Zhang, Y.; Zhou, Y. *Chemosphere* **2021**, *262*, 128032.
- (63) Zhu, F.; Wu, Y.; Liang, Y.; Li, H.; Liang, W. *Chem. Eng. J.* **2020**, *389*, 124276.
- (64) Jiang, J.; Li, Y. *Crystals* **2021**, *11*, 1173.
- (65) Fick, J.; Lindberg, R. H.; Tysklind, M.; Larsson, D. G. J. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2010**, *58*, 516–523.
- (66) Tonda, S.; Kumar, S.; Shanker, V. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *75*, 51–58.
- (67) Yang, Z.; Yan, J.; Lian, J.; Xu, H.; She, X.; Li, H. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5679–5685.
- (68) Jiménez-Salcedo, M.; Monge, M.; Tena, M. T. *Chemosphere* **2020**, *247*, 125910.

CONCLUSIONES

C.1. CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados en esta memoria se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha conseguido el autoensamblaje de nanopartículas esféricas de pequeño tamaño para la formación de nanoestructuras más complejas, denominadas coloidosomas, a través del empleo de un precursor organometálico de oro, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$. Este proceso se encuentra favorecido por la formación, sin precedentes, de nanogotas de ácido oleico en un medio apolar, *n*-hexano, sobre las cuales se van depositando las nanopartículas metálicas una vez el compuesto de oro comienza a descomponerse. Además, sus dimensiones y su naturaleza, hueca o compacto, se pueden controlar atendiendo a la estequiometría entre el precursor y el agente director.

- Los coloidosomas presentan una gran capacidad de conversión de luz en energía térmica al ser irradiadas con LEDs, en este caso blancos o verdes, gracias a su intensa absorción en la región del visible. Este efecto puede ser empleado para la propia síntesis de estas especies, pudiendo sustituir el calentamiento térmico al que son sometidos en su formación habitual por la luz.

- Los coloidosomas de oro poseen la capacidad de sufrir procesos de agregación/desagregación dependiendo el medio en el que se encuentren. Por un lado, en medio apolares, como *n*-hexano o tolueno, permanecen agregados, sin embargo, el empleo de medio polares como el THF, rompe dichas estructuras, obteniéndose las nanopartículas esféricas que los forman de manera aislada. Además, el intercambio del ácido oleico por L-glutaciona o el aumento de la basicidad del medio también pueden romper parcial o completamente la estructura de los coloidosomas.

- Por otro lado, se han sintetizado nanoestructuras bimetálicas anisotrópicas, nanobarras, mediante la descomposición controlada del precursor $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ en presencia de ácido oleico. Las dimensiones de estas especies se han conseguido controlar a través de la estequiometría entre ambos reactivos, lo que va a permitir modular sus propiedades, entre ellas su resonancia de plasmón superficial longitudinal, de tal manera que cuanto mayor sea su

longitud, más desplazada hacia el rojo se encuentra la absorción asociada a esta absorción resonante. Además, su manipulación en medios acuosos, que es determinante de cara a sus posibles aplicaciones biológicas, se ha conseguido a través del intercambio del agente estabilizante, ácido oleico, por otros ligandos o polímeros hidrofílicos.

- Las nanobarras de oro y plata presentan un fuerte efecto fototérmico tanto en disolución, donde se alcanzan temperaturas de 63°C, como en estado sólido, llegando hasta los 120°C. Se ha comprobado que la estabilización con polímeros como PEG-SH o PMMA permite alcanzar dichas temperaturas sin alterar la estructura de las nanopartículas, algo que no ocurre cuando el agente estabilizante es el ácido oleico, sufriendo procesos de degradación.

- Asimismo, estas especies bimetalicas son capaces de actuar como catalizadores en diferentes reacciones, como la transformación de 4-NF a 4-AF, la reducción selectiva del 4-nitroestireno o la formación de H₂ a partir de NH₃BH₃. Estos procesos catalíticos estarán, a su vez, favorecidos cuando las AuAg NBs sean irradiadas con un LED que emita en el NIR, debido a los efectos plasmónicos que se producen.

- Las nanopartículas descritas en esta memoria se han conseguido depositar, de manera muy eficiente, sobre diferentes sustratos como nitruro de carbono grafítico, nanopartículas de sílice o nanocubos de PB a través de un proceso de impregnación.

- Las propiedades características de las especies que forman estos materiales híbridos, como son su capacidad catalítica o fotocatalítica, se ven potenciadas gracias a la combinación de las mismas. En este sentido, se ha observado un efecto sinérgico en la reducción de 4-NF cuando se combinan nanobarras de oro y plata con azul de Prusia y en la degradación de un medicamento, en este caso el norfloxacino, al combinar nanopartículas esféricas de oro con un importante semiconductor como es el g-C₃N₄.

C.2. PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS

- Single-step assembly of gold nanoparticles into plasmonic colloidosomes at the interface of oleic acid nanodroplets.
J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo
Nanoscale Advances, 2021, 3, 198-205
- Mini AuAg Wavy Nanorods Displaying Plasmon-Induced Photothermal and Photocatalytic Properties.
J. Quintana, J. Crespo, A. Falqui, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo
Advances Photonics Research, 2022, 2200246

C.3. OTRAS PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

- Unequal coordination environment in complexes of the type $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{R})_4(\text{L})_2]_n$. An immiscible solvent mixture as a key point in the control of ligand replacement.
J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana M. Rodríguez-Castillo
Dalton Transactions, 2018, 47, 3231-3238
- Stimuli-Responsive Solvatochromic Au(I)-Ag(I) Clusters: Reactivity and Photophysical Properties Induced by the Nature of the Solvent.
J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana M. Rodríguez-Castillo
Inorganic Chemistry, 2019, 58, 1501-1512

PARTE EXPERIMENTAL

E.1. INSTRUMENTACIÓN.

E.1.1. Espectros de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum two con un accesorio ATR que permite la medida en estado sólido y que cubre el rango de 4000-450 cm^{-1} .

E.1.2. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F fueron registrados en espectrómetros Bruker Avance 400 y ARX 300 empleando como disolventes d^8 -THF y d^8 -tolueno y como referencias externas se emplea SiMe_4 para ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y CCl_3F para ^{19}F . Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

E.1.3. Espectros de masas.

Los espectros de masas se han realizado empleado un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo MicroTOF-Q de Bruker con ionización ESI en modo negativo.

E.1.4. Espectros UV-Vis-NIR.

Los espectros de absorción UV-Vis-NIR en disolución se han registrado en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR. Para los espectros en estado sólido, diluyendo las muestras con KBr o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, se acopló al mismo equipo un accesorio para muestras sólidas Harrick Praying Mantis.

En el caso de la catálisis de 4-nitrofenol a 4-aminofenol se empleó, para registrar los espectros UV-Vis, un espectrofotómetro de haz simple Hewlett Packard 8453 con detector de fotodiodos. Este equipo registra los espectros por transformada de Fourier, lo que permite reducir el tiempo de medida considerablemente y no afectar al tiempo de catálisis.

E.1.5. Análisis del seguimiento de partículas (NTA).

El análisis del seguimiento de partículas o *Nanoparticle Tracking Analysis* (NTA) fue llevado a cabo en un equipo Nanosight NS300 de Malvern equipado con un láser de 45 mW que trabaja a $\lambda = 488$ nm. Las secuencias de video fueron registradas con una cámara ultrasensible sCMOS que opera a 25 frames por segundos y se evaluó a través del software analítico NANOSIGHT NTA 2.0.

E.1.6. Dispersión dinámica de luz (DLS).

Los experimentos de dispersión dinámica de luz o *Dinamic Light Scattering* (DLS) se realizaron en analizador del tamaño de partículas Brookhaven Instruments Corporatin 90 PLUS en disoluciones de etanol o *n*-hexano para obtener las distribuciones de tamaño e intensidad.

E.1.7. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión o *Transmission Electron Microscopy* (TEM) se obtuvieron con un microscopio JEOL JEM 2100 o con un microscopio Tecnai T20. Las muestras para estos análisis se prepararon directamente a partir de dispersiones en etanol o *n*-hexano para los coloidosomas, en THF o agua para las nanobarras y nanopartículas esféricas, en etanol para las muestras con nitruro de carbono y nanopartículas esféricas de sílice y en agua para la muestra con azul de Prusia, depositando de 2 a 3 gotas sobre un grid de cobre cubierto de una capa de carbono.

E.1.8. Microscopía electrónica de Transmisión por Barrido (STEM).

Las medidas de *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM) se registraron en un Tecnai F30 de Thermofisher a un voltaje de trabajo de 300 kV.

E.1.9. Imágenes de campo oscuro anular de altos ángulos (HAADF).

Las imágenes de *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) se obtuvieron con un detector Fischione acoplado a un equipo STEM.

E.1.10. Espectros de Dispersión de rayos X (EDS o EDX).

Los *Energy Dispersive X-ray Spectra* (EDS o EDX) se registraron acoplado un detector EDAX al equipo de HAADF-STEM. Los perfiles de intensidad se realizaron para confirmar la composición química y la naturaleza de las muestras, en el caso de los coloidosomas, su estructura hueca.

E.1.11. Experimentos de calentamiento fototérmico o síntesis asistida por plasmón.

Para las muestras del capítulo 1, coloidosomas, los experimentos de calentamiento fototérmico y la síntesis asistida por plasmón se emplearon 4 LEDs (*Light emitting diode system*) de luz blanca, 10 W cool white LEDENgin LZ4-00CW08, o 4 LEDs de luz verde, 10 W 523 nm LedEngin LZ4-40G108, distribuidos en un dispositivo fabricado en el laboratorio de disipación de calor de aluminio refrigerado por agua. El seguimiento de la temperatura de la disolución se realiza con un termómetro digital.

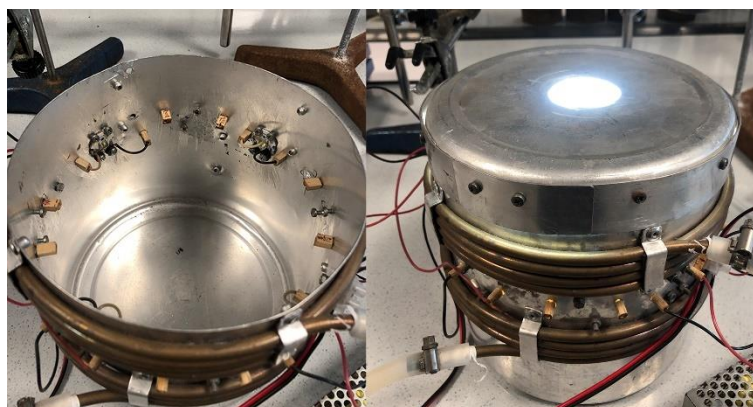


Figura E.1. Dispositivo fabricado en el laboratorio de 4 LEDs blancos empleado en los experimentos de calentamiento fototérmico y de síntesis asistida por plasmón para las muestras del capítulo 1.

Para las muestras del capítulo 2 y 3, nanobarras y materiales híbridos, los estudios de calentamiento fototérmico se realizaron con un LED infrarrojo de 850 nm, 3.75 W NIR LedEngin LZ4-00R608, o de 940 nm, 3.75 W NIR LedEngin LZ4-00R708, unido a un dispositivo casero de disipación de calor de aluminio refrigerado por aire. El seguimiento del incremento de la temperatura en los diferentes experimentos fue medido con una cámara termográfica FLIR E6-XT IR.

E.1.12. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los experimentos de x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) se llevaron a cabo en un espectrómetro Kratos AXIS Supra usando una fuente monocromática Al K α (1486.6 eV) que opera a 12 kV y 10 mA. Los espectros generales se adquirieron a una energía de paso del analizador de 160 eV, mientras que los espectros de alta resolución con una energía de paso constante de 20 eV con cambios de 0.1 eV. Los fotoelectrones se detectaron con un ángulo de despegue de $F = 0^\circ$ con respecto a la superficie. La presión basal en la cámara de análisis fue menor de $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente y la escala de energía de enlace (BE) se referenció internamente al pico de C 1s (C-C = 284.9 eV)

E.1.13. Cromatografía de gases/masas.

Las medidas de cromatografía de gases/masas (GC/MS) se llevaron a cabo usando un cromatógrafo de gases de Agilent Technologies modelo 7890 con un detector de masas modelo 5977B MSD.

E.1.14. Experimentos de liberación de H₂.

Los experimentos de detección de H₂, realizados en el capítulo 2, se llevaron a cabo empleando un dispositivo ManontheMoonTech Series X103, el cual consiste en un matraz esférico de 2 cuellos, uno cerrado con un septum y otro conectado a un sensor de presión con un transmisor de datos.

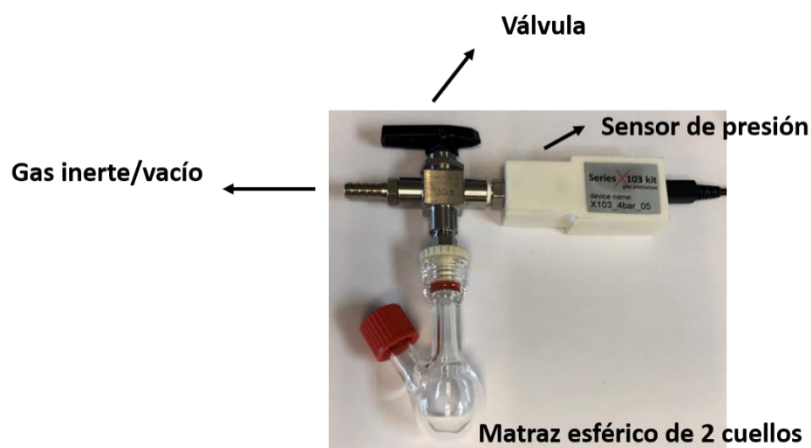


Figura E.2. Dispositivo ManontheMoonTech Series X103 empleado para medir la diferencia de presiones en la producción de H₂.

E.1.15. Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

Los análisis de la degradación de norfloxacinó se realizaron en un cromatógrafo de líquidos Agilent modular 1100/1200 equipado con un automuestreador G1329A, un detector de matraz de diodos G1315D y una columna Phenomenex Luna[®] LC C18 100 Å (tamaño de partícula de 5 µm y dimensiones de 150 mm x 4.6 mm). Como fase móvil se emplean mezclas de agua con 0.1% de ácido fórmico (A) y acetonitrilo (B) siempre trabajando a un flujo de 1 mL/min. El método empleado se detalla en la siguiente tabla.

Tabla E.1. Gradiente empleado en el análisis del norfloxacinó mediante HPLC.

Tiempo	%A	%B	Flujo (mL/min)
0.00	85.0	15.0	1.000
5.00	65.0	35.0	1.000
10.00	0.0	100.0	1.000
15.00	0.0	100.0	1.000
19.00	85.0	15.0	1.000
20.00	85.0	15.0	1.000

E.2. SÍNTESIS DE REACTIVOS.

Los reactivos empleados en este trabajo fueron adquiridos principalmente en Sigma-Aldrich y Alfa-Aesar, y han sido empleados tal y como se recibieron.

La síntesis de los compuestos organometálicos de partida se realizó mediante los métodos expuestos en la bibliografía que se detalla al final de la parte experimental.

- $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]_1$
- $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n^2$

E.3. RESOLUCIÓN DE ECUACIONES.

E.3.1. Eficiencia termal.

La ecuación para el cálculo de la eficiencia termal, la cual se detalla en el capítulo 2, es la siguiente:

$$\eta = \frac{Q_e}{Q_s}$$

η = eficiencia termal

Q_e = potencia de evaporación del agua

Q_s = poder de la luz incidente

Ecuación E.1. Ecuaciones para el cálculo de la eficiencia termal

La potencia de la luz incidente la extraemos del láser empleado, este caso un láser de 940 nm con una potencia por unidad de superficie de 0.6 W/cm²:

$$0.6 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} = 6000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 21600 \frac{\text{kJ}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

$$\text{Siendo } 1 \text{ W} = 3.6 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

Para el cálculo de la potencia de evaporación del agua se emplea la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{dm \cdot He}{dt} = v \cdot He$$

m = masa del agua evaporada v = ratio de evaporación del agua

$$He = \text{calor de evaporación del agua} \left(2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \quad t = \text{tiempo}$$

Así, con un área de evaporación de 1 cm^2 y una cantidad de agua evaporada debido a las nanopartículas de 240 mg en 1 hora :

$$1 \text{ cm}^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$240 \text{ mg} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$$

$$v = \frac{2.4 \cdot 10^{-4} \text{ kg}}{1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} \text{ en } 1 \text{ hora} = 2.4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}$$

$$Q_e = v \cdot He = 2.4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}} \cdot 2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 5424 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2 \text{ h}}$$

Teniendo los valores de Q_e y Q_s podemos realizar el cálculo de la potencia termal:

$$\eta = \frac{Q_e}{Q_s} = \frac{5424 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2 \text{ h}}}{21600 \frac{\text{kJ}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}} = 0.251$$

En porcentaje corresponde al **25.1%**

E.3.2. Cálculo de los valores de BC y BV.

Para el cálculo de los valores energéticos de BC y BV del nitruro de carbono gráfico emplearemos las siguientes ecuaciones:

$$E_{BV} = X - E_e + 0.5E_g$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g$$

Siendo:

X = Electronegatividad del semiconductor, en nuestro caso 4.73 eV

$E_e =$ Energía de los electrones libres, siempre 4.5 eV

$E_g =$ Energía del band gap del semiconductor, en nuestro caso 2.79 eV

Ecuación E.2. Ecuaciones para el cálculo de los valores energéticos de BC y BV

Así, sustituyendo los valores correspondientes:

$$E_{BV} = 4.73 - 4.5 + 0.5 \cdot 2.79$$

$$E_{BV} = 1.625 \text{ eV}$$

$$E_{BC} = 1.625 - 2.79$$

$$E_{BC} = -1.165 \text{ eV}$$

E.4. SÍNTESIS DE COLOIDOSOMAS DE ORO A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN DE $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$.

E.4.1. Síntesis de Au CSs (1).

En un tubo de vidrio se añaden 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en 2.5 mL de *n*-hexano y se adicionan 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90%. La suspensión resultante se sonica durante 3 minutos con el fin de disolver el compuesto de oro(I). Tras ello, se añaden 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, comenzando a distinguirse una coloración rojiza. La mezcla se trasvasa a un tubo de alta presión y se introduce en un baño de aceite a 60 °C. Se mantiene 2 horas sin agitación, obteniéndose una disolución de color azul intenso correspondiente a Au CSs (1). El sólido puede separarse del disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm), desechando el sobrenadante. Así, estos coloidosomas pueden disolverse en *n*-hexano, tolueno o etanol, manteniendo su estructura.

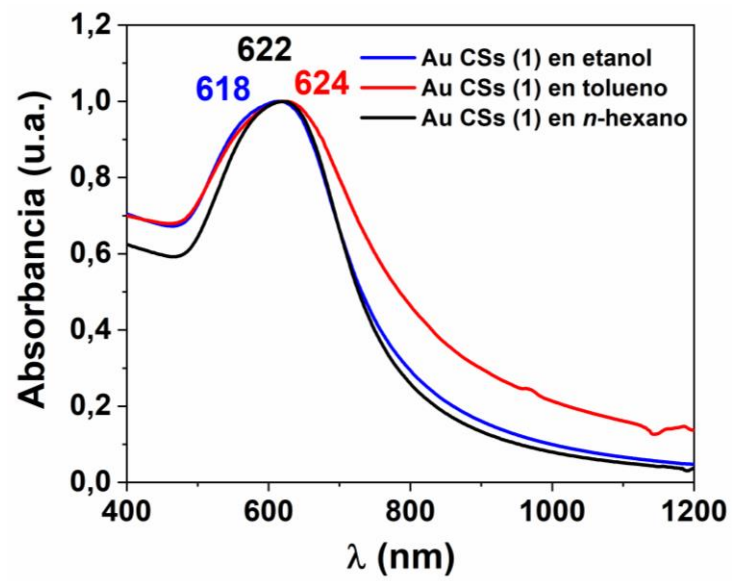


Figura E.3. Espectro normalizado de absorción UV-Vis de la muestra Au CSs (1) en *n*-hexano (negro), etanol (azul) y tolueno (rojo).

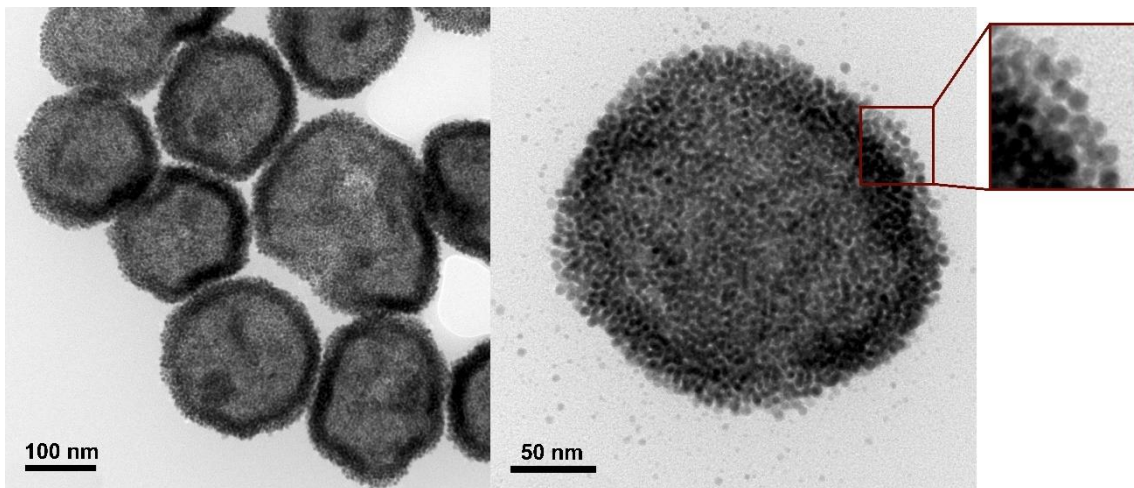


Figura E.4. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (1) (Figura 1.8).

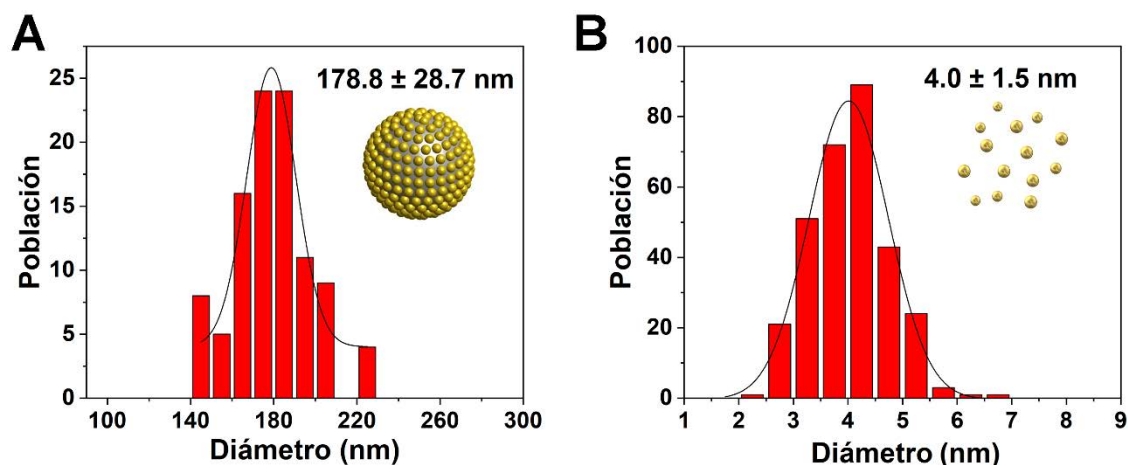


Figura E.5. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (1).

E.4.2. Síntesis de Au CSs (2).

5 mg (0.011 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ se añaden, en un tubo de vidrio, sobre 2.5 mL de *n*-hexano y se adicionan 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90%. La mezcla se sonica durante 3 minutos para disolver el precursor de oro y se añaden 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, apareciendo una ligera tonalidad rojiza. La mezcla se trasvasa a un tubo de alta presión y se introduce en un baño de aceite a 60 °C. Tras 2 horas de reacción sin agitar se obtiene una disolución de color morado correspondiente a Au CSs (2). La muestra puede aislarse del disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm), retirando el sobrenadante. Además, estas nanoestructuras pueden disolverse en *n*-hexano, tolueno o etanol, manteniendo su estructura.

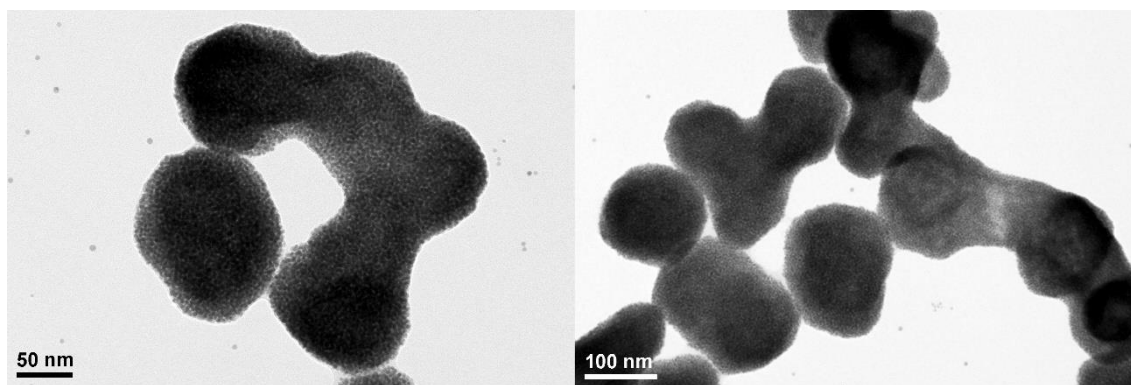


Figura E.6. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (2) complementarias a la Figura 1.13A.

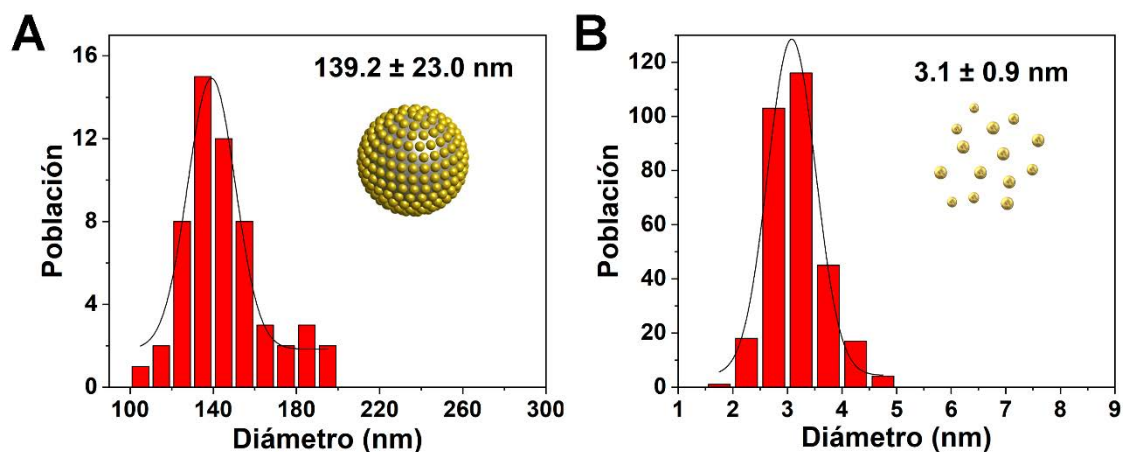


Figura E.7. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (2).

E.4.3. Síntesis de Au CSs (3).

A una suspensión de 15 mg (0.033 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en 2.5 mL de *n*-hexano, en un tubo de vidrio, se añaden 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90% y se sonica durante 3 minutos para disolver el precursor de Au(I). Se adicionan 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, apareciendo una coloración rojiza correspondiente al inicio de la reducción del oro. Se trasvasa a un tubo de alta presión y se introduce en un baño de aceite a 60 °C. Tras 2 horas sin agitación se obtiene una disolución de color azul oscuro correspondiente a Au CSs (3). El sólido puede aislarse del disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm), desechando el sobrenadante. Así, estos coloidosomas pueden disolverse en *n*-hexano, tolueno o etanol, manteniendo su estructura.

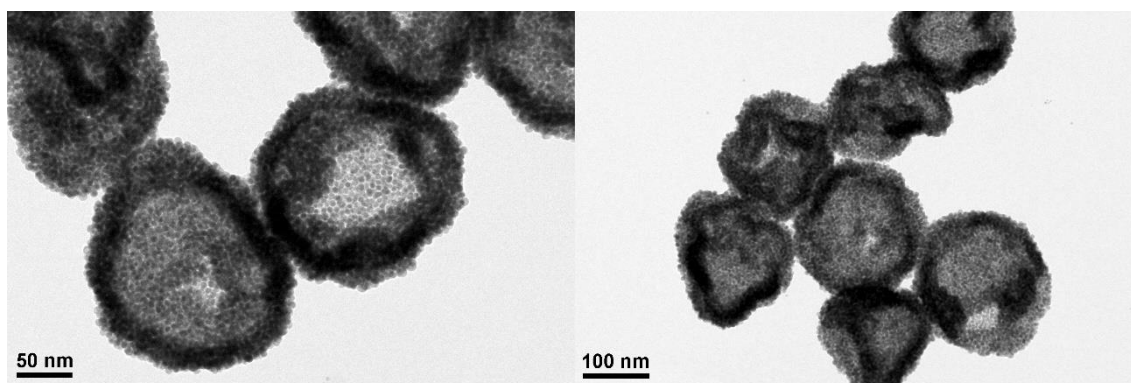


Figura E.8. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (3) complementarias a la Figura 1.13B.

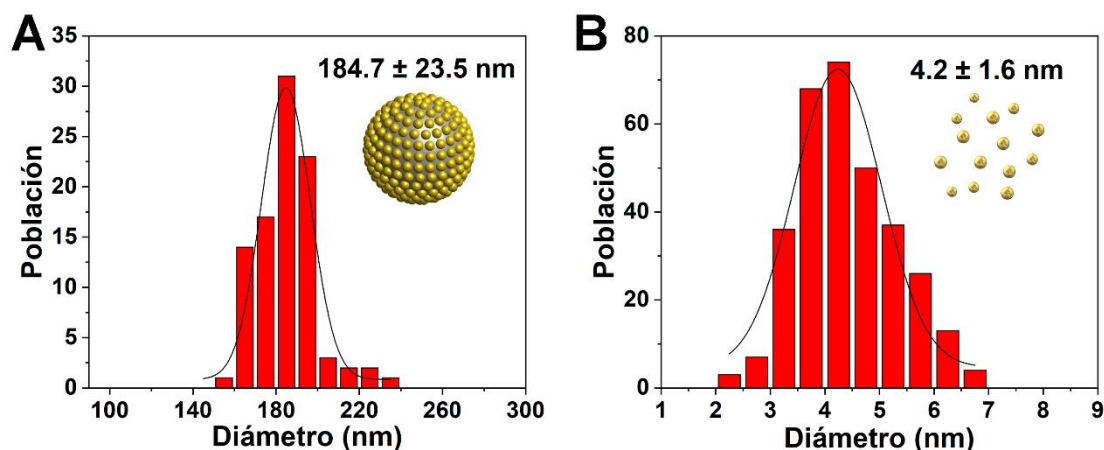


Figura E.9. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (3).

E.4.4. Síntesis de Au CSs (4).

En un tubo de vidrio, se añaden 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ sobre 2.5 mL de *n*-hexano, a los que se adicionan 50 μL de ácido oleico 90% (0.16 mmol) y tras ello se sonica durante 3 minutos para la completa disolución del complejo de oro(I). Se adicionan 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, momento en el que la disolución comienza a tornarse a un color rojizo. Se trasvasa a un tubo de alta presión y se mantiene en baño de aceite a 60 °C durante 2 horas sin agitación. Una vez transcurrido este tiempo se obtiene una disolución de color morado correspondiente a la formación de coloidosomas de oro con forma de erizo, Au CSs (4), presentando pequeñas nanobarras en su superficie. El sólido puede aislarse del disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm), desechando el sobrenadante. Así, estos coloidosomas pueden disolverse en *n*-hexano, tolueno o etanol, manteniendo su estructura.

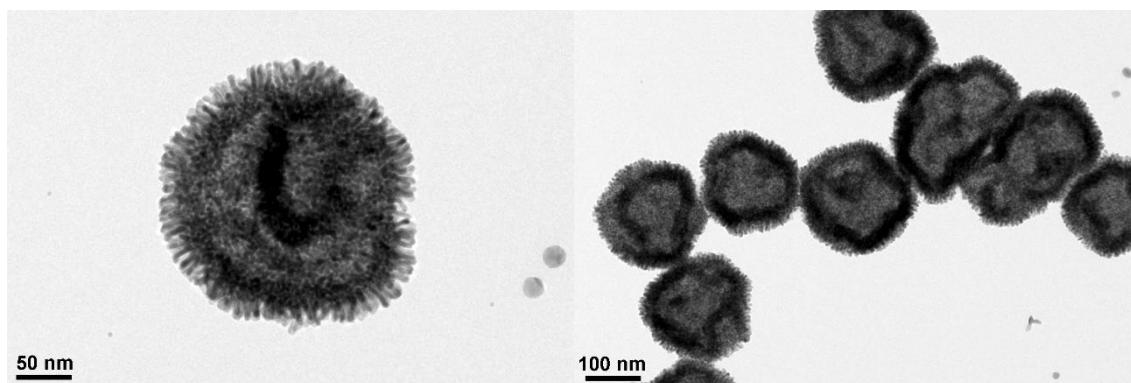


Figura E.10. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (4) complementarias a la Figura 1.15A

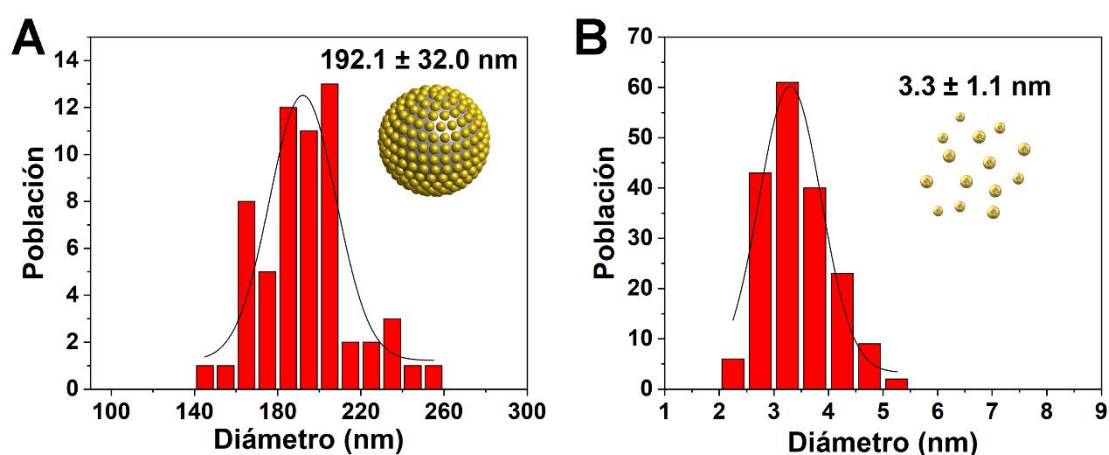


Figura E.11. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (4).

E.4.5. Síntesis de Au CSs (5).

En un tubo de vidrio, 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ se añaden sobre 2.5 mL de *n*-hexano y se adicionan 300 μL de ácido oleico 90% (0.95 mmol). La mezcla se sonica durante 3 minutos para disolver el precursor de oro(I) y se añaden 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano. La disolución, que comienza a tornarse a un color rojizo, se trasvasa a un tubo de alta presión y se mantiene 2 horas en un baño de aceite a 60 °C sin agitación. Tras este tiempo se obtiene una disolución de color azul intenso correspondiente a Au CSs (5). El sólido puede aislarse del disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm), desechando el sobrenadante. Así, estos coloidosomas pueden disolverse en *n*-hexano, tolueno o etanol, manteniendo su estructura.

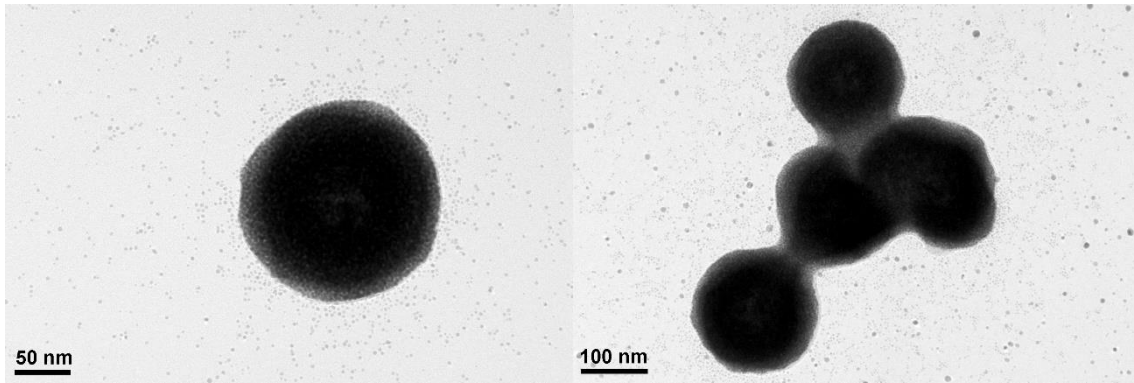


Figura E.12. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (5) complementarias a la Figura 1.15B.

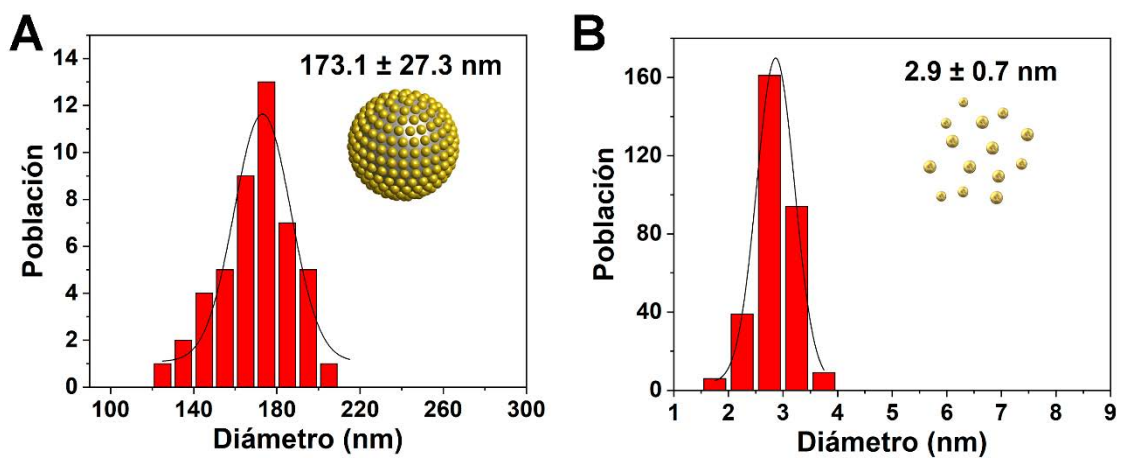


Figura E.13. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (5).

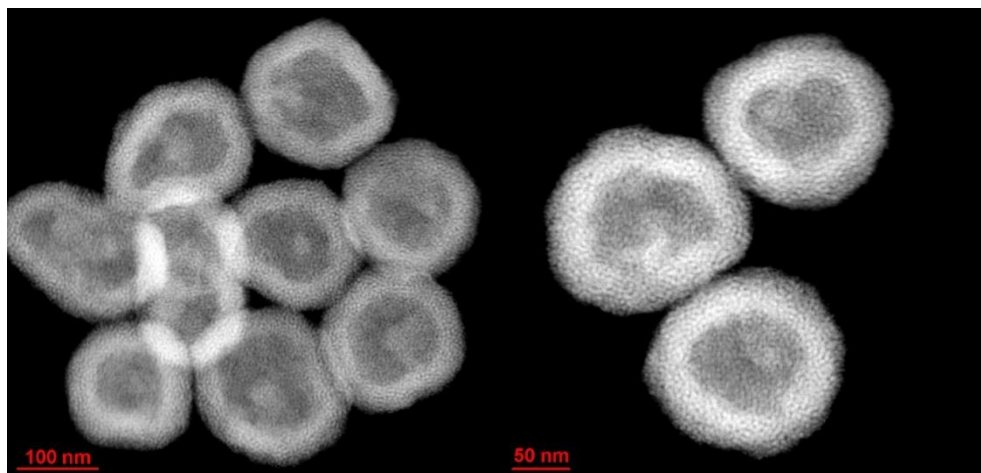


Figura E.14. Imágenes de HAADF-STEM de la muestra Au CSs (5).

E.4.6. Síntesis de Au CSs (6).

A una suspensión de 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$ en 2.5 mL de *n*-hexano, en un tubo de vidrio, se adicionan 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90% y la mezcla se sonica durante 3 minutos para disolver el complejo de Au(I). Se añaden 450 μL (2.20 mmol) de triisopropilsilano, tornándose la disolución a un color rojizo y se trasvasa a un tubo de alta presión. Este se introduce en un baño de aceite a 60 °C y se mantiene 2 horas sin agitación. Tras ello se obtiene una disolución de color azul correspondiente a Au CSs (6). El sólido puede aislarse del disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm), desechando el sobrenadante. Así, estos coloidosomas pueden disolverse en *n*-hexano, tolueno o etanol, manteniendo su estructura.

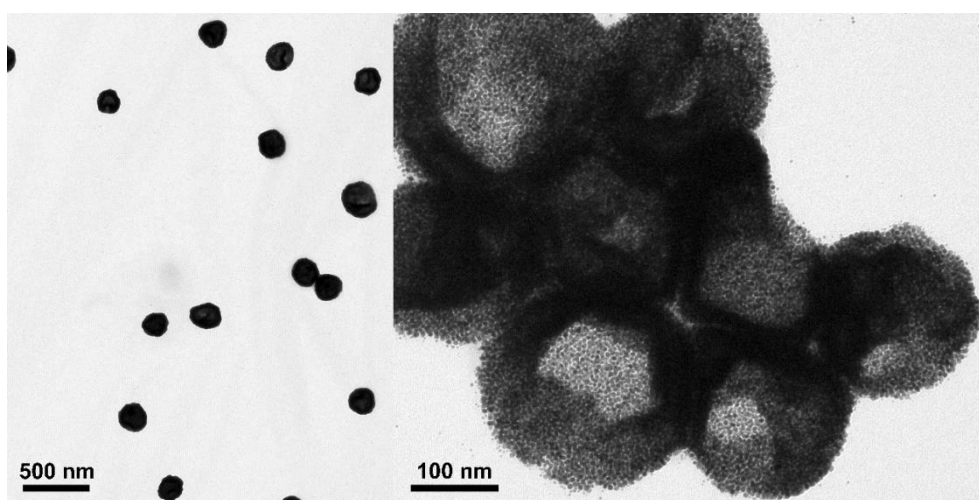


Figura E.15. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (6) (Figura 1.18).

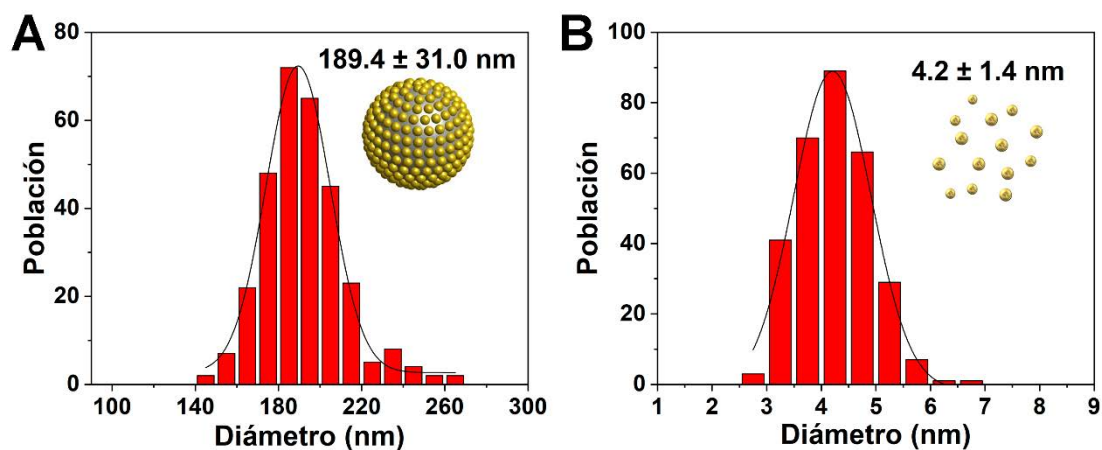


Figura E.16. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (6).

E.4.7. Síntesis de Au NPs (7).

10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ se disuelven en 2.5 mL de THF en un tubo de vidrio y se añaden 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico. A esta mezcla, perfectamente disuelta, se adicionan 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, tornando rápidamente a un color rojo oscuro-marrón. Se trasvasa a un tubo de alta presión donde se mantiene sin agitación durante 2 horas en un baño de aceite a 60 °C. Tras este tiempo, la disolución obtenida, que mantenía el color inicial, aunque algo más intenso, se corresponde con Au NPs (7). Al contrario que en los casos anteriores de Au CSs (1-6), la muestra no puede aislarse por centrifugación y se almacena en disolución.

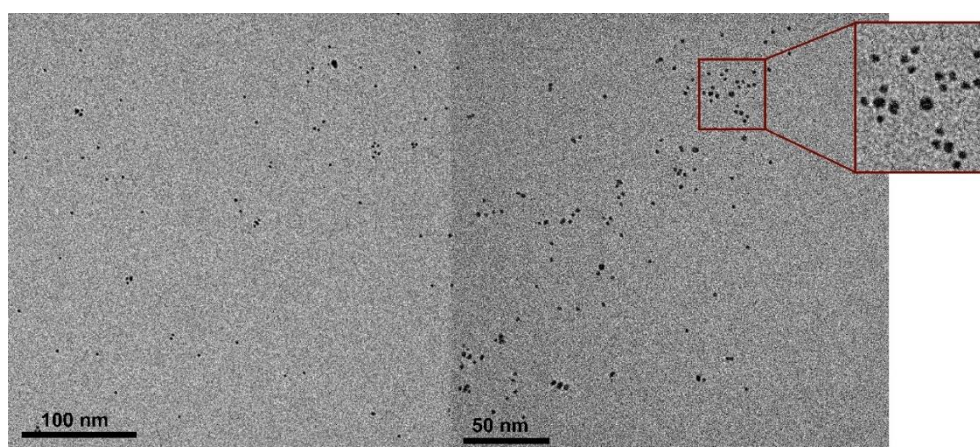


Figura E.17. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs (7) (Figura 1.20).

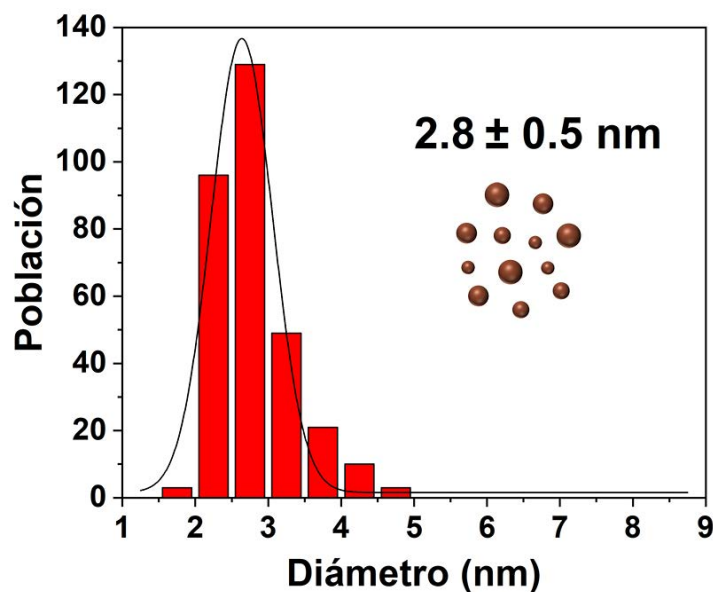


Figura E.18. Histogramas de la distribución de tamaños de la muestra Au NPs (7).

E.4.8. Síntesis de Au CSs (8).

En un tubo de vidrio, se añaden 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ sobre 2.5 mL de *n*-hexano, a los que se añaden 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90% y se sonica 3 minutos para disolver el compuesto. Se añaden 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, momento en el que comienza a aparecer una tonalidad de color rojizo. La mezcla, con el tubo de vidrio cerrado, se mantiene durante 2 horas sin agitación en el centro de un sistema con 4 LEDs de luz blanca, cada uno con una potencia por unidad de superficie de 200 mW/cm². Durante este tiempo se alcanzan temperaturas de 38-40 °C debido al efecto fototérmico de las nanopartículas sintetizadas. Así, se obtiene una disolución de color morado correspondiente a Au CSs (8).

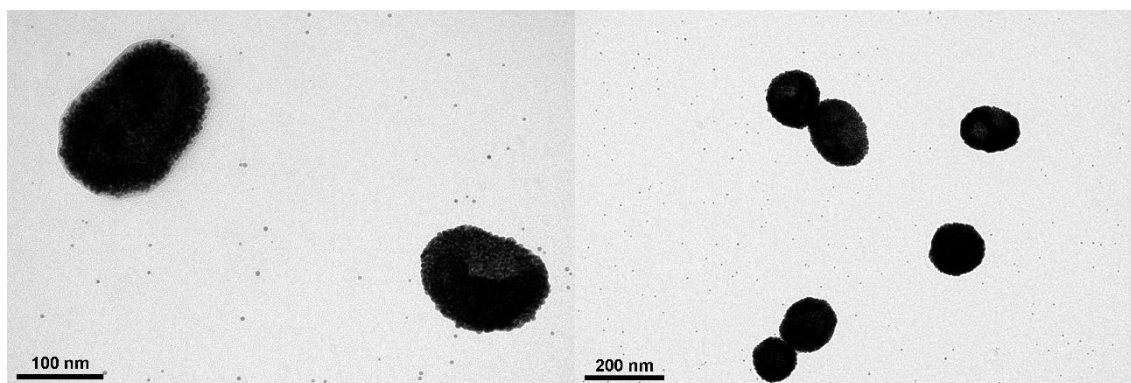


Figura E.19. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (8) complementarias a la Figura 1.35A.

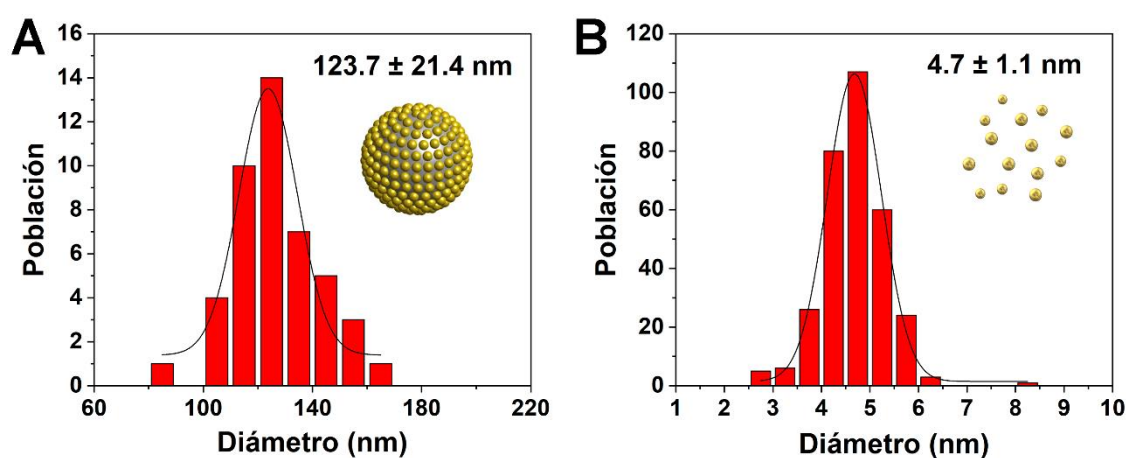


Figura E.20. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (8).

E.4.9. Síntesis de Au CSs (9).

A una suspensión de 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en 2.5 mL de *n*-hexano en un tubo de vidrio se añaden 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90% y se sonica durante 3 minutos. Una vez disuelto el precursor de oro(I) se adicionan 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, apareciendo una tonalidad rojiza. La mezcla, con el tubo de vidrio cerrado, se expone a luz verde monocromática de 532 nm en un sistema de 4 LEDs, cada uno con una potencia por unidad de superficie de 200 mW/cm^2 , durante 2 horas sin agitación. Tras este tiempo, en el que se alcanza una temperatura de 31 $^\circ\text{C}$ debido al efecto fototérmico que presentan las nanopartículas que se forman, se obtiene una disolución granate correspondiente a Au CSs (9).

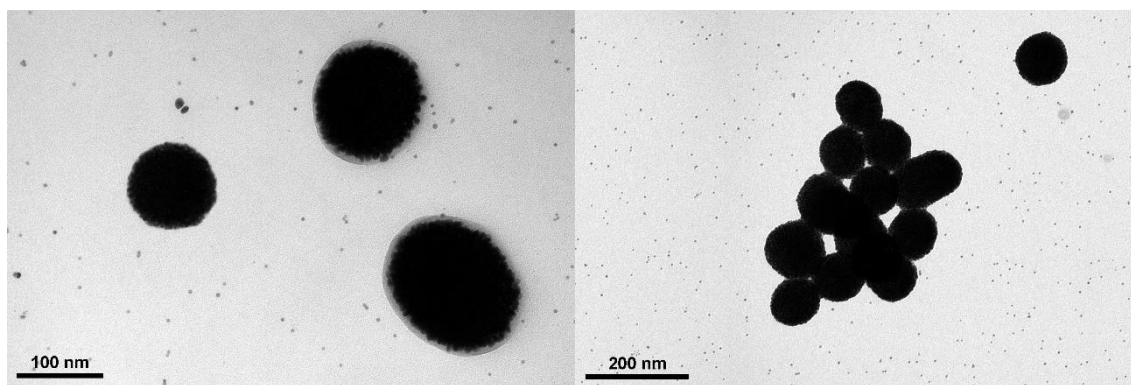


Figura E.21. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (9) complementarias a la Figura 1.35B.

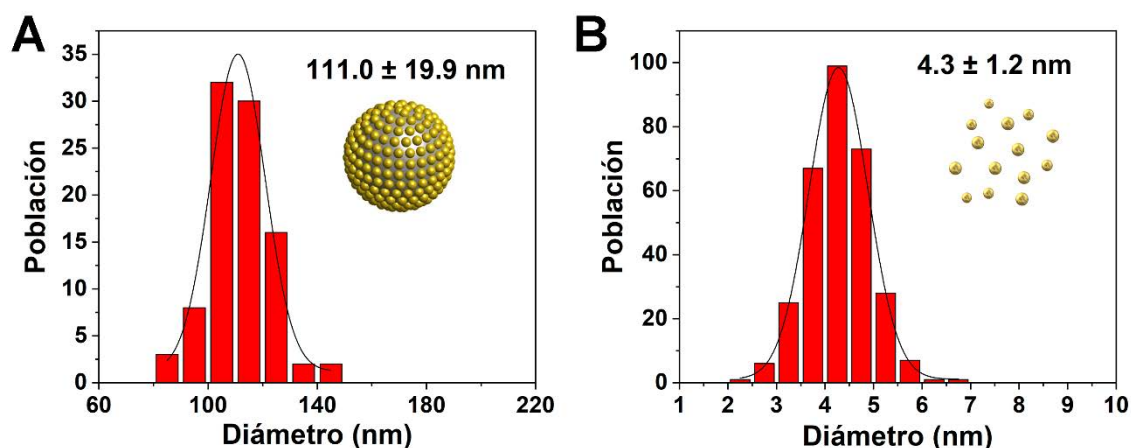


Figura E.22. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (9).

E.4.10. Síntesis de Au CSs (10).

En 2.5 mL de *n*-hexano en un tubo de vidrio se suspenden 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, se añaden 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico y se sonica durante 3 minutos para disolver el complejo de Au(I). Seguido se adicionan 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, momento en el que el oro (I) comienza a reducirse apareciendo una tonalidad rojiza. Dicha mezcla se mantiene en el tubo de vidrio cerrado, aislado de la luz y a temperatura ambiente (26 °C) durante 2 horas sin agitación. Tras este tiempo se obtiene una disolución de color granate correspondiente a Au CSs (10).

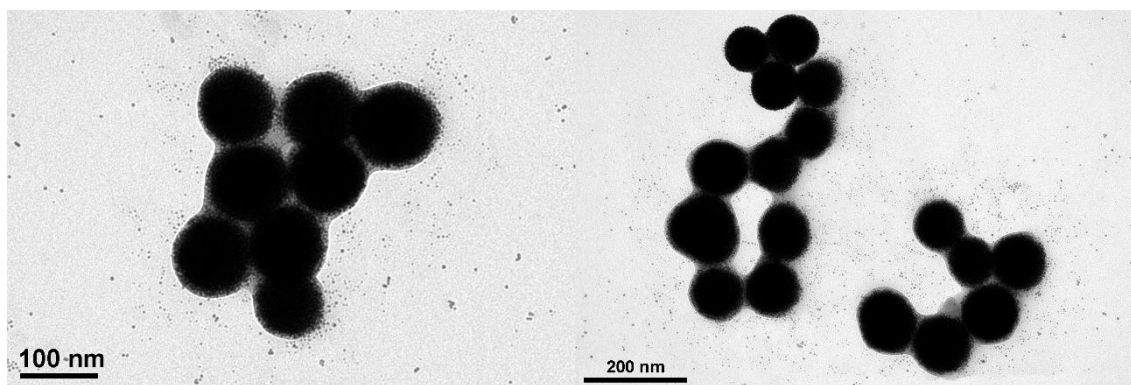


Figura E.23. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (10) complementarias a la Figura 1.35C.

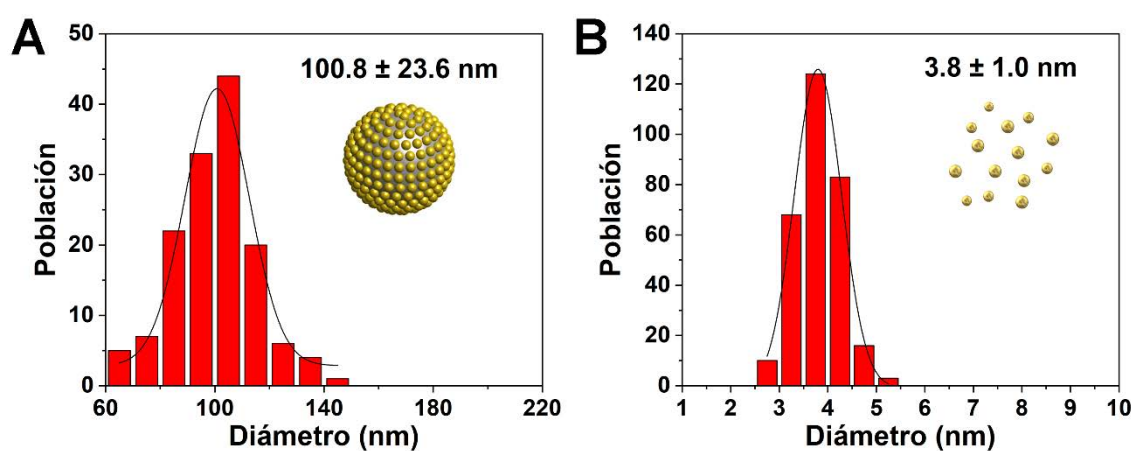


Figura E.24. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (10).

E.4.11. Síntesis de Au CSs (11).

En un tubo de vidrio, 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ se añaden sobre 2.5 mL de *n*-hexano y se adicionan 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90%. Esta mezcla se sonica durante 3 minutos y una vez disuelto el compuesto de oro(I) se añaden 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, comenzando la reducción del metal, distinguiéndose una tonalidad rojiza. Así, se mantiene la disolución cerrada en el tubo de vidrio en el centro de un sistema de 4 LEDs de luz blanca, cada uno con una potencia por unidad de superficie de 200 mW/cm², durante 6 horas sin agitación, alcanzándose temperaturas de 38-40 °C debido al efecto fototérmico de las especies formadas. Tras este tiempo se obtiene una disolución azul correspondiente a Au CSs (11).

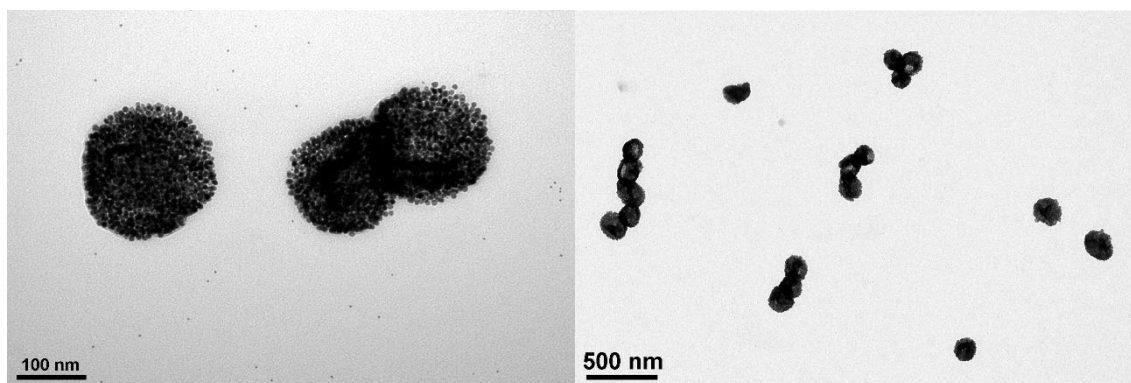


Figura E.25. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (11) complementarias a la Figura 1.37A.

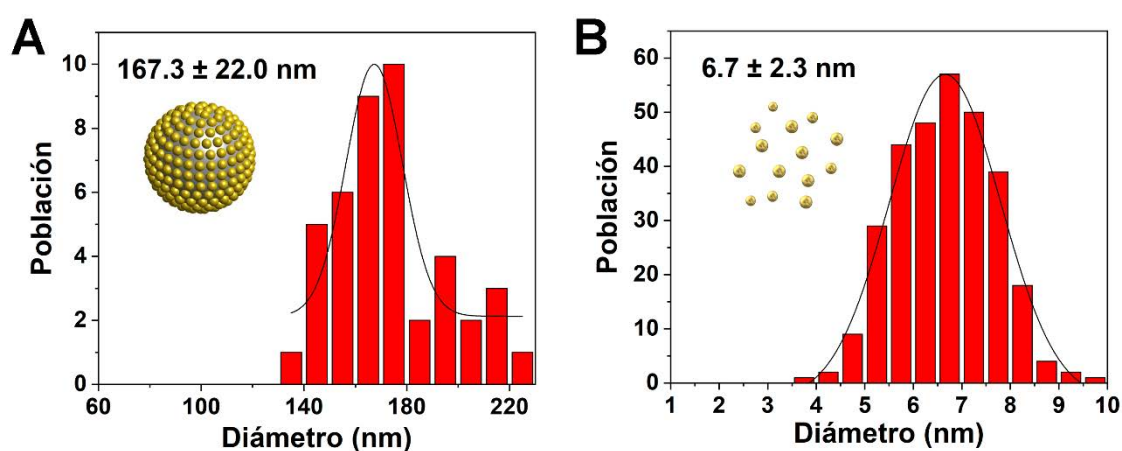


Figura E.26. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (11).

E.4.12. Síntesis de Au CSs (12).

A una suspensión de 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en 2.5 mL de *n*-hexano en un tubo de vidrio se adicionan 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90% y se sonica durante 3 minutos hasta la completa disolución del precursor organometálico. Se añaden 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, apareciendo una ligera tonalidad rojiza debido al comienzo de la reducción del oro (I). La mezcla se mantiene en el tubo de vidrio cerrado y se expone durante 6 horas, sin agitación, a luz verde monocromática de 532 nm en un sistema de 4 LEDs, cada uno con una potencia por unidad de superficie de 200 mW/cm². Tras este tiempo, en el que se alcanzan temperaturas de 31 °C, se obtiene una disolución azul correspondiente a Au CSs (12).

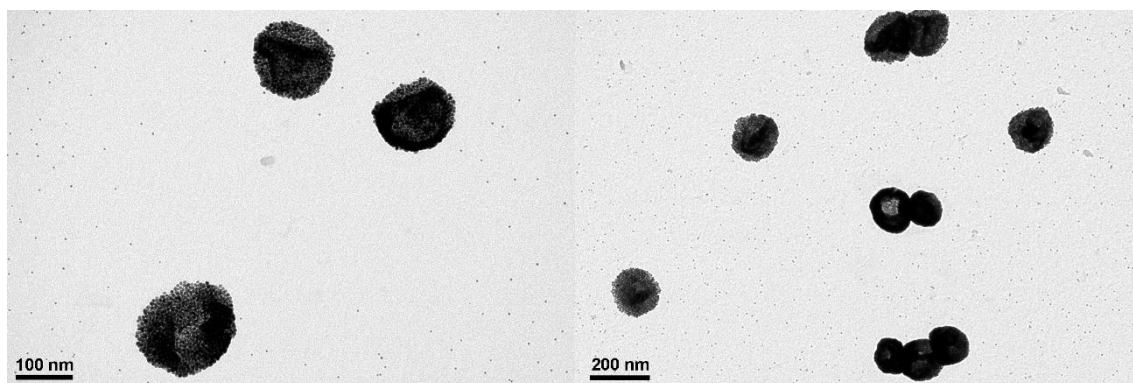


Figura E.27. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (12) complementarias a la Figura 1.37B.

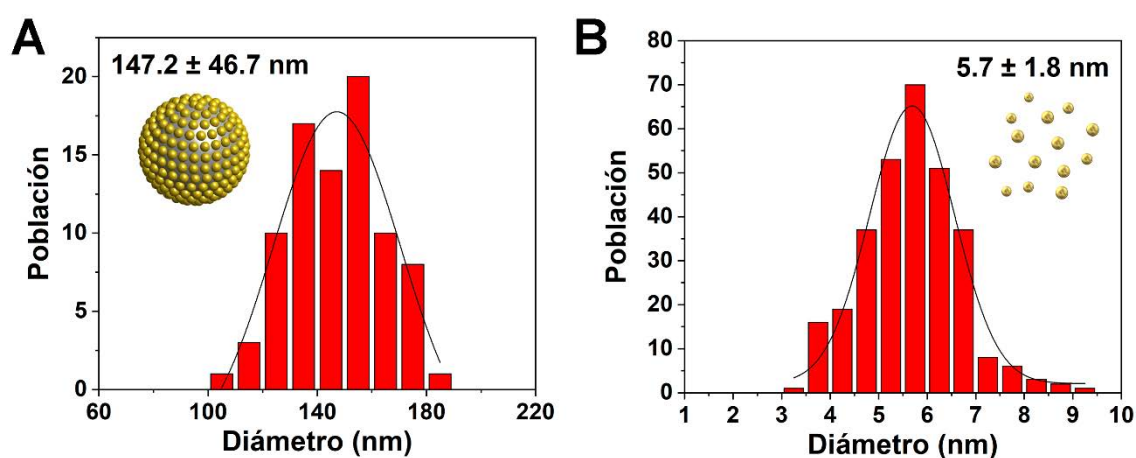


Figura E.28. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (12).

E.4.13. Síntesis de Au CSs (13).

En un tubo de vidrio, se introducen 10 mg (0.022 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$ en 2.5 mL de *n*-hexano, se añaden 100 μL (0.32 mmol) de ácido oleico 90% y la suspensión obtenida se sonica durante 3 minutos y una vez disuelto el complejo de oro se adicionan 150 μL (0.73 mmol) de triisopropilsilano, distinguiéndose una tonalidad rojiza por la reducción del metal. La mezcla se mantiene cerrada en el tubo de vidrio aislado de la luz durante 6 horas sin agitación a temperatura ambiente (26 °C). Tras este tiempo, se obtiene una disolución de color morado correspondiente a Au CSs (13).

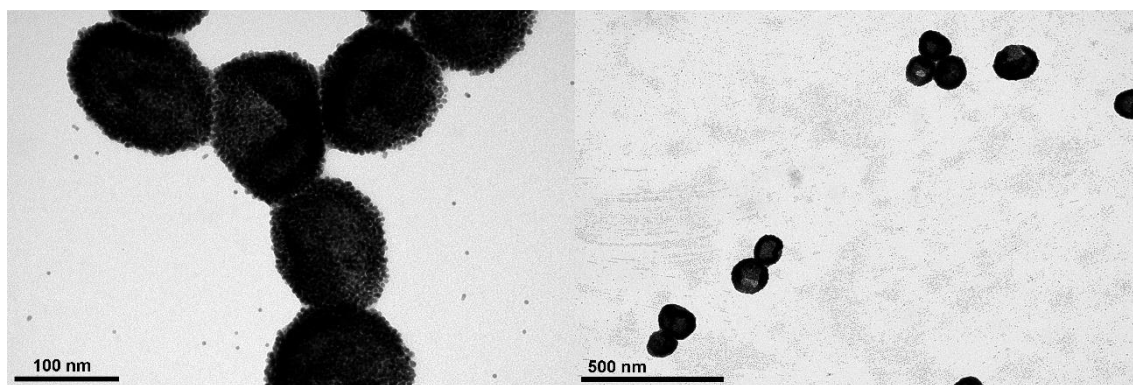


Figura E.29. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (13) complementarias a la Figura 1.37C.

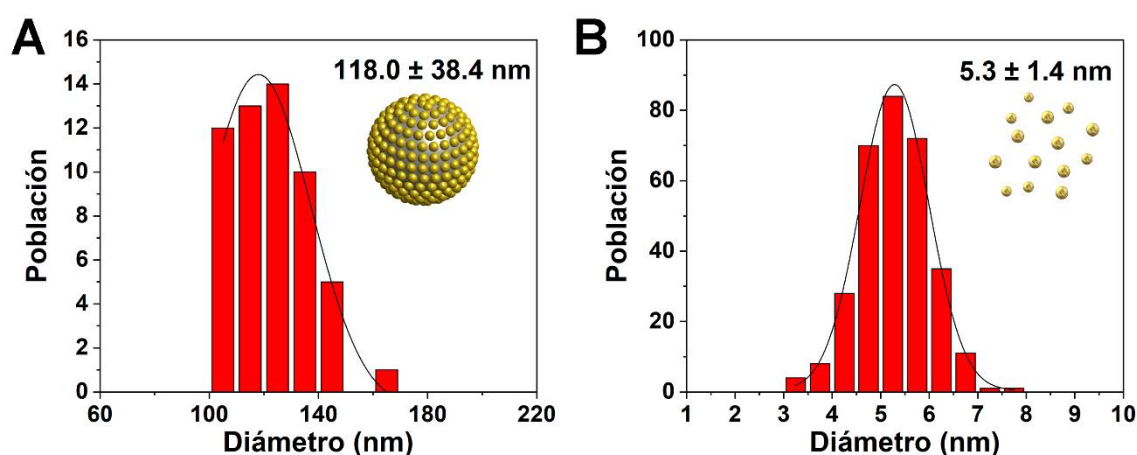


Figura E.30. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (13).

E.4.14. Síntesis de Au CSs (14).

El sólido obtenido tras la centrifugación en la síntesis Au CSs (1), se disuelve en 2 mL de etanol y se añade bajo agitación 1 mL de una disolución acuosa de L-glutamina 50 mM en porciones de 100 μ L. La disolución resultante se mantiene durante 5 minutos bajo agitación sin, aparentemente, ningún cambio. Tras este tiempo, se centrifuga y se retira el sobrenadante. Así, los nuevos coloidosomas obtenidos, correspondiente a Au CSs (14), son solubles en medios acuosos, manteniendo la resonancia de plasmón superficial (LSPR) y la morfología.

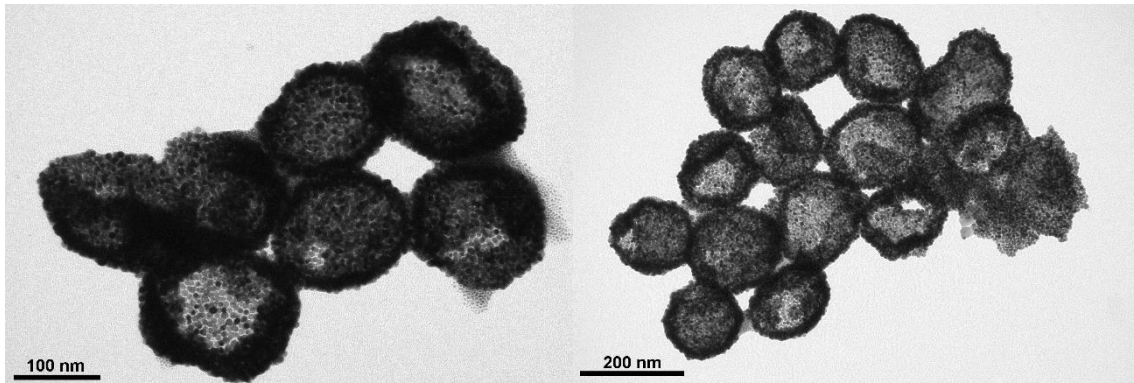


Figura E.31. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs (14) complementarias a la Figura 1.41B.

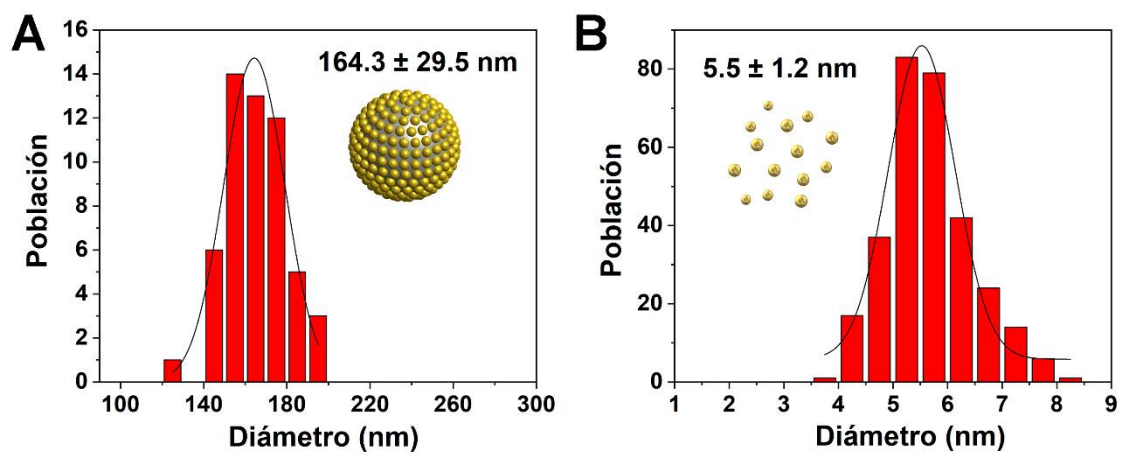


Figura E.32. Histogramas de la distribución de tamaños de coloidosomas (A) y de nanopartículas esféricas (B) en la muestra Au CSs (14).

E.5. SÍNTESIS DE NANOBARRAS DE ORO-PLATA A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN DE $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$.

E.5.1. Síntesis de AuAg NBs (15).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón, se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro bajo condiciones de atmósfera inerte y se añaden 283 mg (316 μL , 0.9 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 64 equivalentes (16 equivalentes por centro metálico). Esta mezcla, inicialmente incolora, se mantiene bajo fuerte agitación durante 6 horas protegida de la luz y en condiciones de reflujo (66 °C). Tras este tiempo se obtiene una disolución de color rojizo correspondiente a AuAg NBs (15).

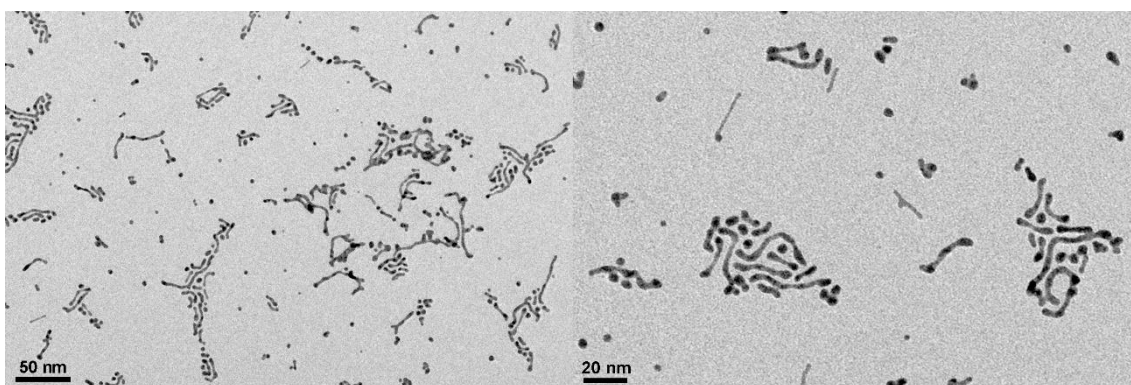


Figura E.33. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (15) (Figura 2.10).

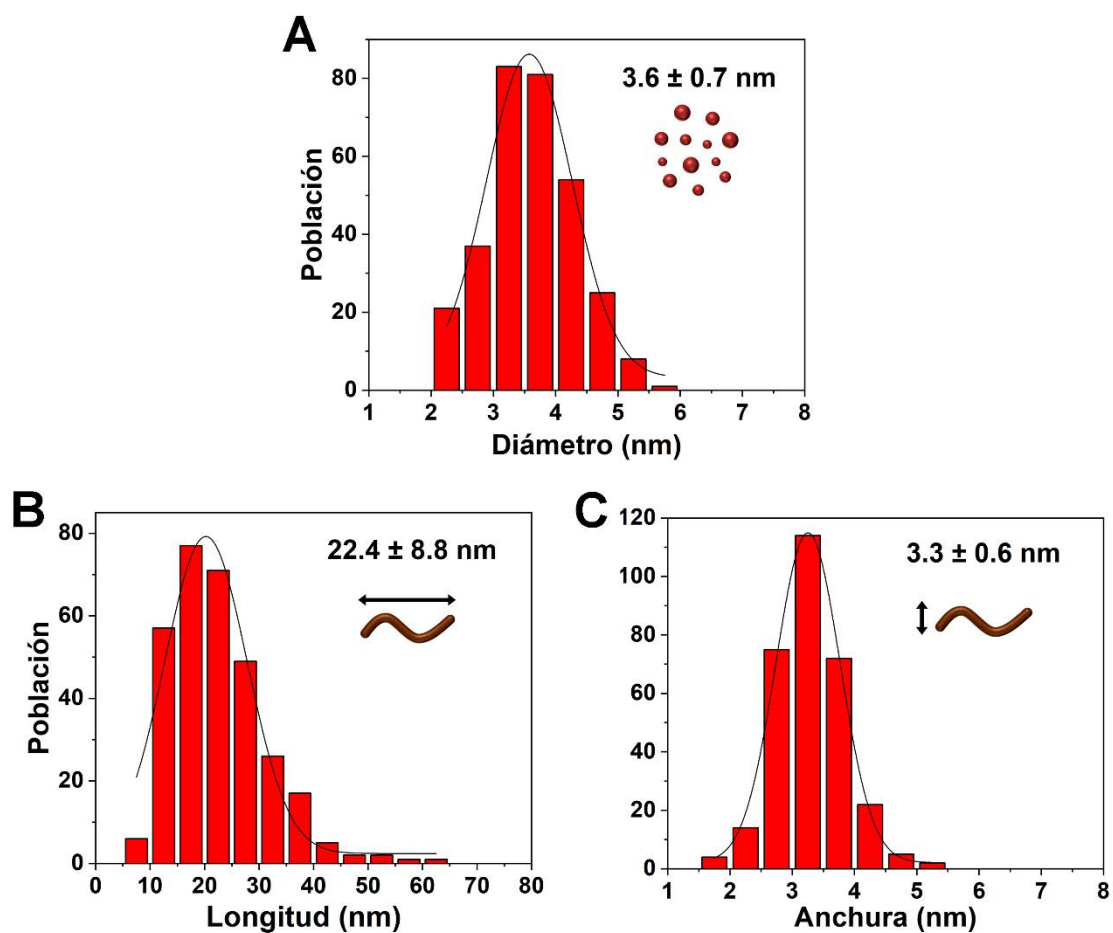


Figura E.34. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas (A) y de la longitud (B) y anchura (C) de las nanobarras de la muestra AuAg NBs (15) (Figura 2.11).

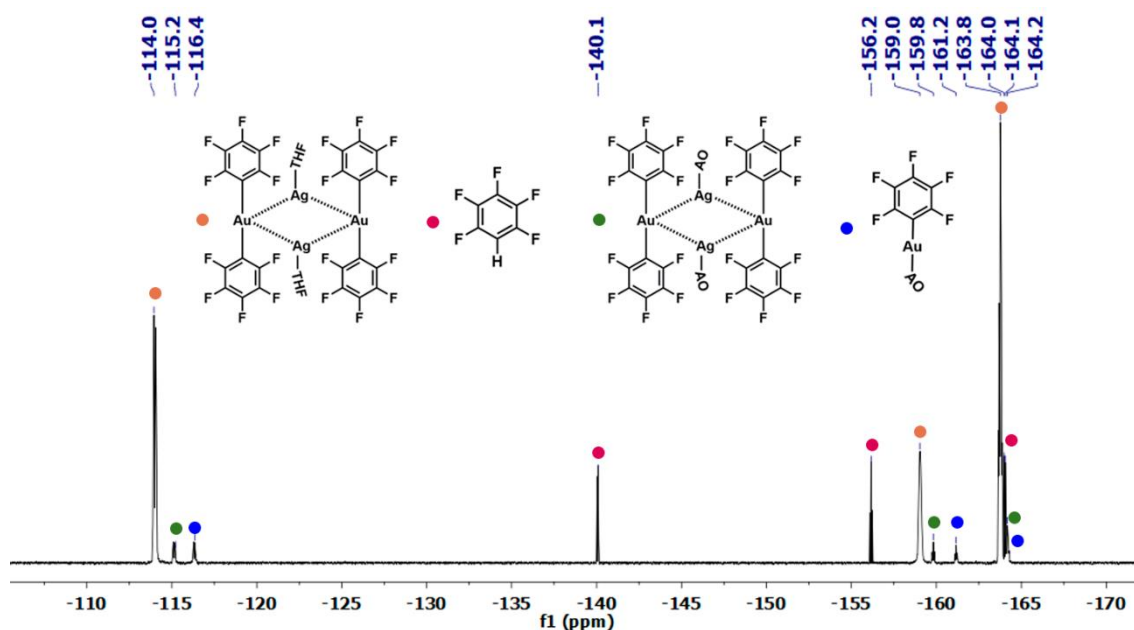


Figura E.35. Espectro ^{19}F RMN en d^8 -THF de la reacción de formación de la muestra AuAg NBs (15) a tiempo cero.

^{19}F RMN (300 MHz, d^8 -THF) δ (ppm) -114.0 (m, 2F, F_o , $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$), -115.2 (m, 2F, F_o , $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{AO})_2]_n$), -116.4 (m, 2F, F_o , $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{AO})]$), -140.1 (m, 2F, F_o , $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$), -156.2 (m, 1F, F_p , $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$), -159.0 (m, 1F, F_p , $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$), -159.8 (m, 1F, F_p , $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{AO})_2]_n$), -161.2 (m, 1F, F_p , $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{AO})]$), -163.8 (m, 2F, F_m , $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$), -164.0 (m, 2F, F_m , $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$), -164.1 (m, 2F, F_m , $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{AO})_2]_n$), -164.2 (m, 2F, F_m , $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{AO})]$).

E.5.2. Síntesis de AuAg NBs (16).

La totalidad de la disolución obtenida en la síntesis de la muestra AuAg NBs (15) se evapora a presión reducida hasta sequedad obteniéndose un sólido oscuro. Este se suspende en 20 mL de una mezcla tolueno:etanol (1:1) y tras un minuto de sonicación se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm, desechando el sobrenadante de color rojizo. Tras la obtención de un sólido oscuro como sedimento se realiza, por duplicado, el mismo proceso de lavado con 15 mL de una mezcla tolueno:etanol (2:1), desechando siempre el sobrenadante. Así, finalmente se obtiene un sólido de color oscuro que se corresponde con AuAg NBs (16), el cual es capaz de disolverse en diferentes medios orgánicos, como THF, *n*-hexano o tolueno formando una disolución marrón.

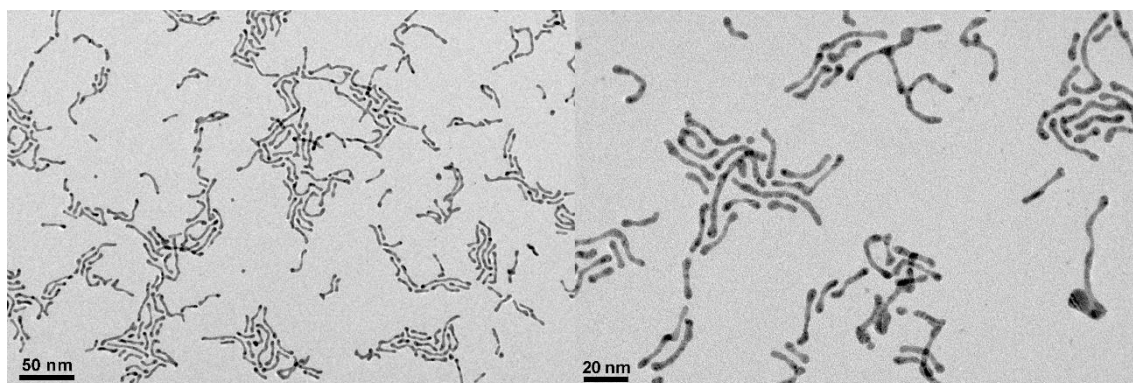


Figura E.36. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (16) (Figura 2.15).

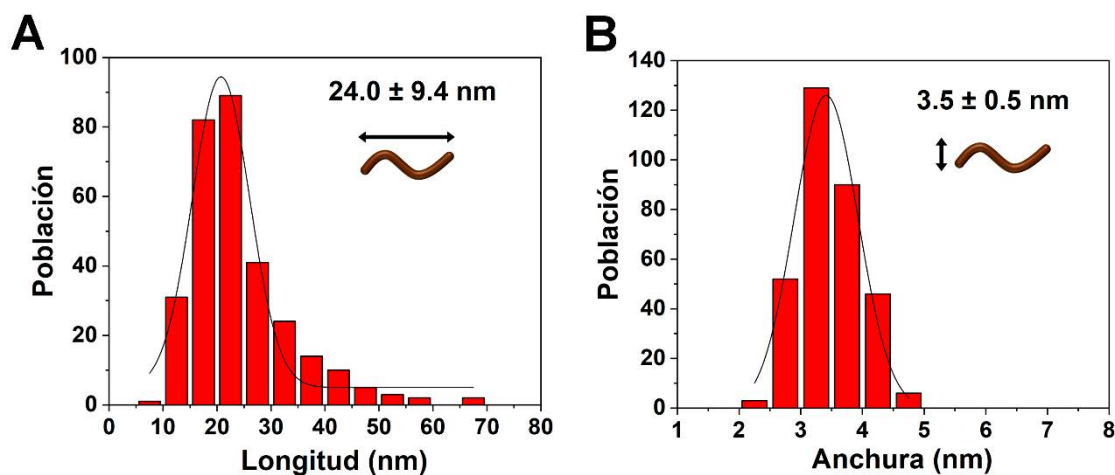


Figura E.37. Histogramas de la distribución de longitudes (A) y anchuras (B) de la muestra AuAg NBs (16).

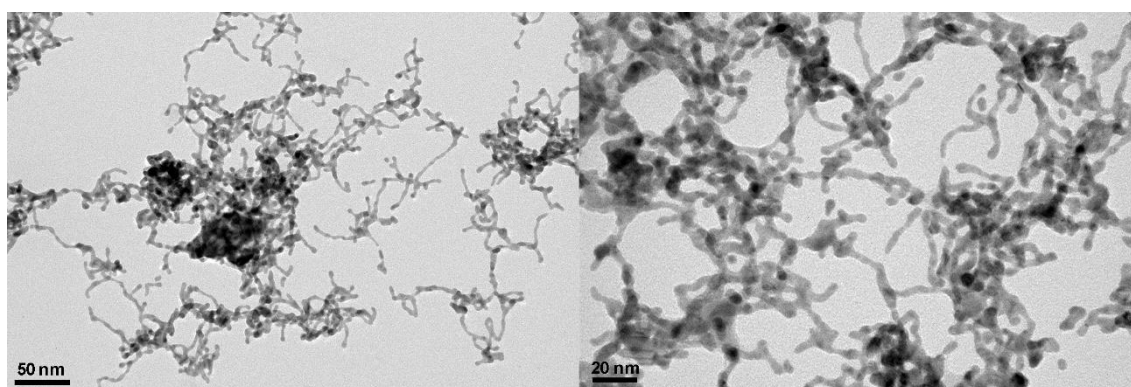


Figura E.38. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (16) tras un proceso de calentamiento con un LED de 940 nm. Imágenes complementarias a la Figura 2.33B.

E.5.3. Síntesis de AuAg NBs (17).

En un matraz de vidrio de 50 mL provisto de un agitador magnético, la totalidad del sólido obtenido en AuAg NBs (16) se disuelve en 10 mL de THF formando una disolución marrón a la cual se añaden 277 mg (0.9 mmol) de L-glutamina, en la misma proporción que se añadió ácido oleico, disueltos en 10 mL de agua destilada. La mezcla resultante se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas, observándose la misma coloración marrón. Transcurrido este tiempo se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm y se desecha el sobrenadante incoloro, el cual contiene el exceso de L-glutamina, obteniéndose como sedimento un sólido oscuro, correspondiente a AuAg NBs (17). Estas

nanobarras son solubles en medios acuosos formando una disolución de color marrón.

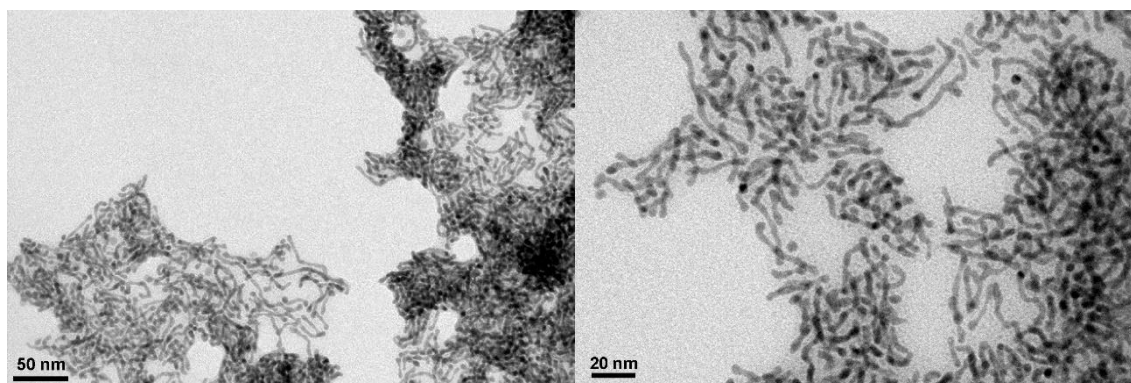


Figura E.39. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (17) (Figura 2.19).

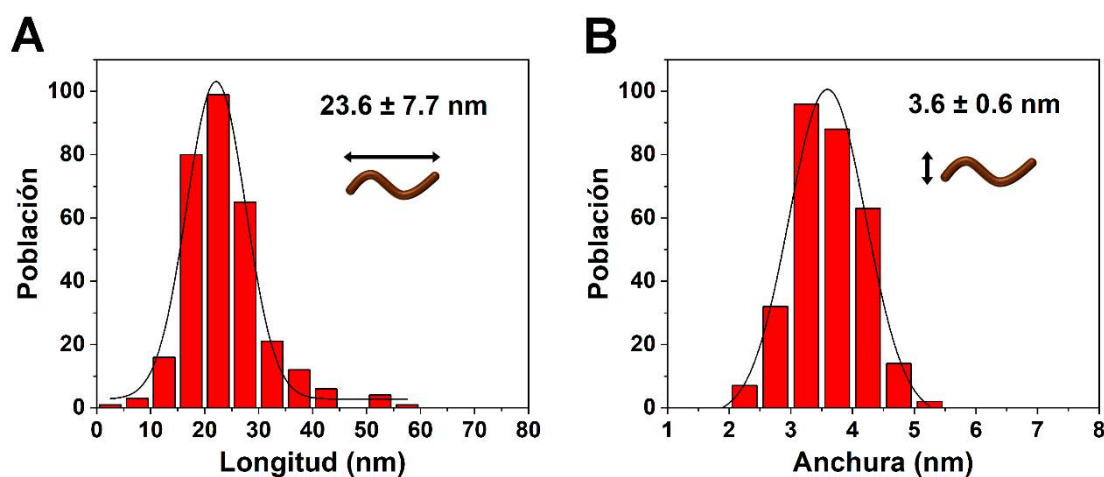


Figura E.40. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (17).

E.5.4. Síntesis de AuAg NBs (18).

En un matraz de vidrio de 50 mL provisto de un agitador magnético se disuelve la totalidad del sólido obtenido en la reacción de formación de AuAg NBs (16) con 10 mL de THF. A esta disolución marrón se añaden 50 mg (0.16 mmol) de L-glutaciona disueltos en 10 mL de agua destilada. Esta mezcla se mantiene 2 horas bajo fuerte agitación manteniendo la coloración inicial. Tras este tiempo, se evapora el disolvente orgánico (THF) a presión reducida y la disolución acuosa resultante se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido marrón esponjoso correspondiente a AuAg NBs (18). Estas nanobarras son capaces de disolverse en medios acuosos, formando una disolución de color marrón.

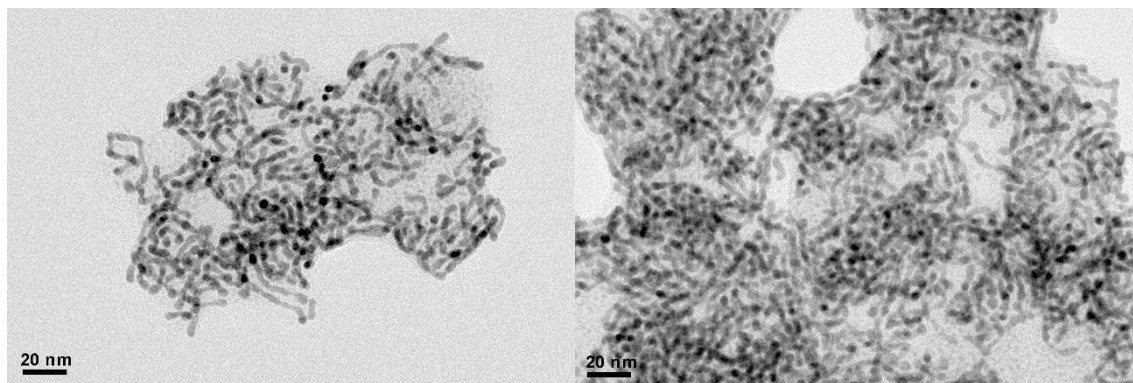


Figura E.41. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (18) complementarias a la Figura 2.21A.

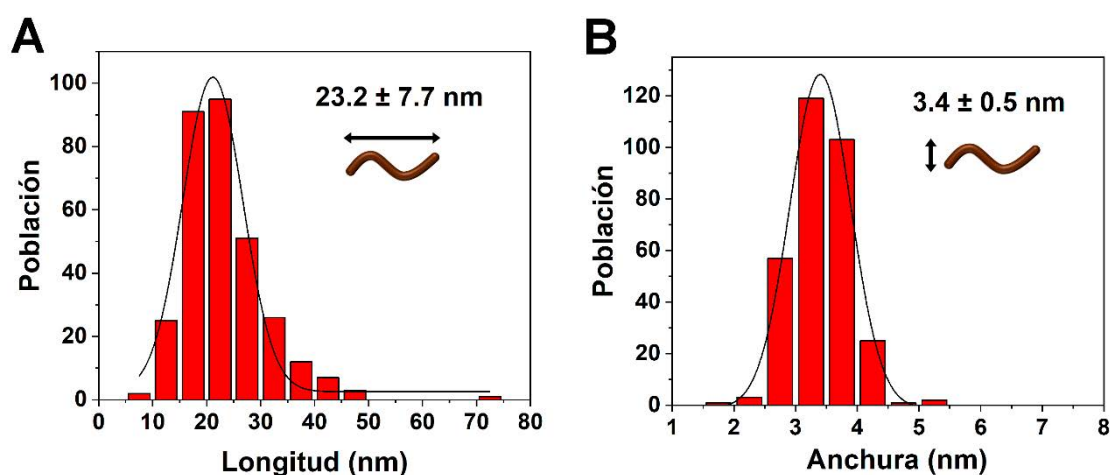


Figura E.42. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (18).

E.5.5. Síntesis de AuAg NBs (19).

En un matraz de vidrio de 50 mL provisto de un agitador magnético se disuelve todo el sólido obtenido en la síntesis de AuAg NBs (16) en 10 mL de THF y se añaden 25 mg de PEG-SH (Poli(etilenglicol) metil eter tiol) disueltos en 10 mL de agua destilada. Esta disolución, que mantiene el color marrón característico de las nanobarras empleadas, se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas. Trascurrido este tiempo, el THF se evapora en el rotavapor y tras ello, la disolución acuosa resultante se liofiliza durante 2 días. Así, se obtiene un sólido marrón esponjoso correspondiente a AuAg NBs (19), el cual presenta una alta solubilidad en agua, metanol, etanol y DMSO entre otros disolvente, formando una disolución de color marrón.

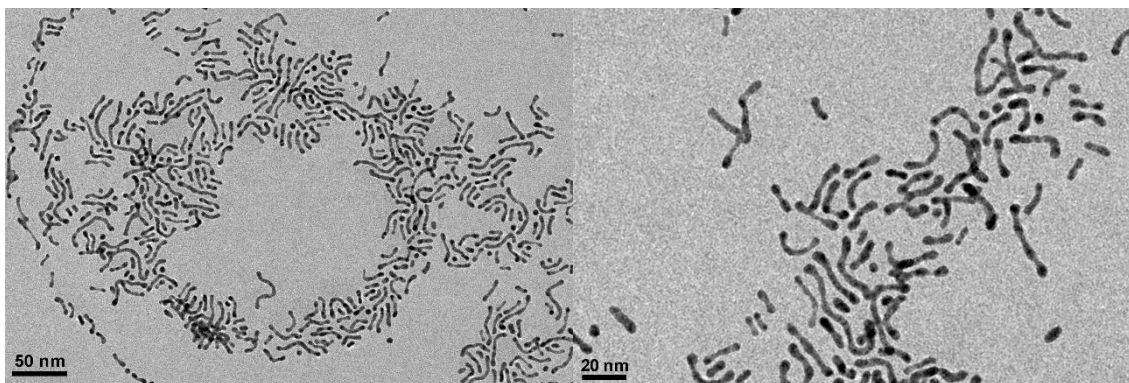


Figura E.43. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (19) complementarias a la Figura 2.21B.

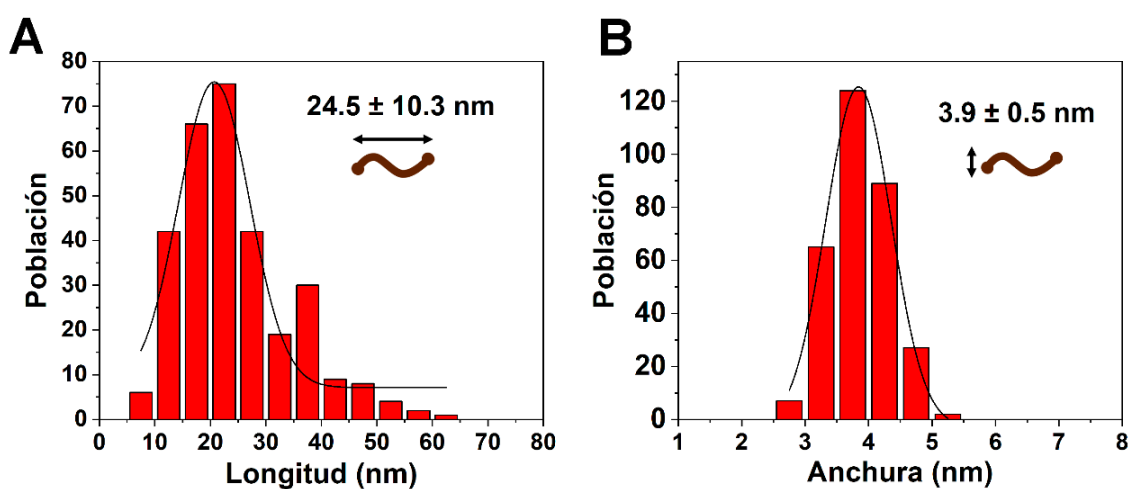


Figura E.44. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (19).

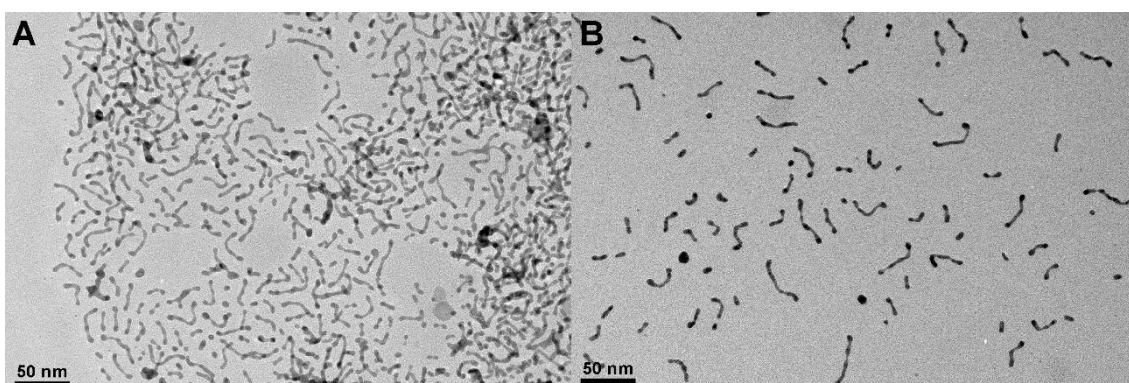


Figura E.45. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (19) tras un proceso de calentamiento con un LED de 940 nm. Imágenes complementarias a la Figura 2.36B.

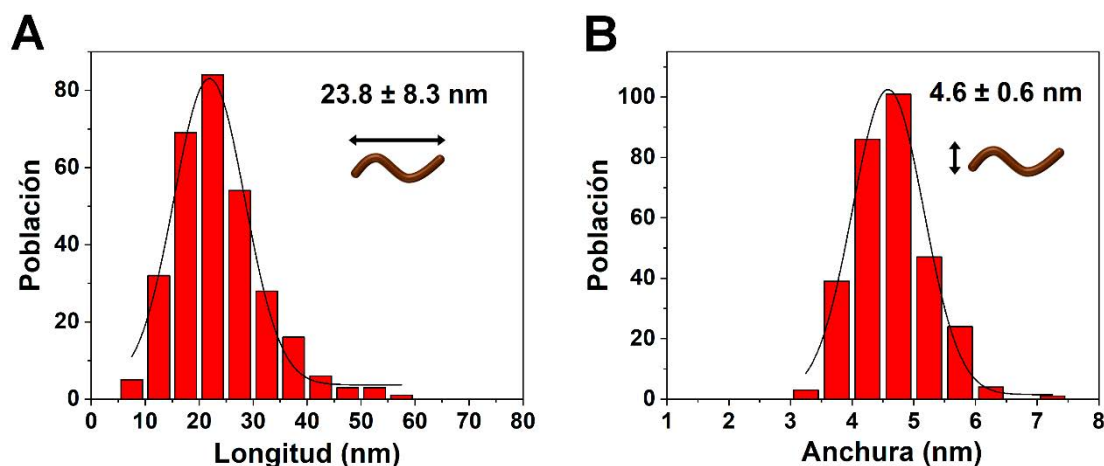


Figura E.46. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (19) tras irradiar con un LED de 940 nm.

E.5.6. Síntesis de AuAg NBs (20).

En un matraz de vidrio de 50 mL provisto de un agitador magnético se disuelve la totalidad del producto obtenido en la síntesis de AuAg NBs (16) en 10 mL de THF y se añaden 10 mL de una disolución acuosa que contiene de 25 mg de NH₂-PEG-SH (Amino Poli(etilenglicol) metil eter tiol). La mezcla, de color marrón, se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se elimina el THF mediante evaporación a presión reducida y la disolución acuosa resultante se liofiliza durante 2 días, para obtener así, un sólido marrón esponjoso correspondiente a AuAg NBs (20), el cual presenta una alta solubilidad en agua, dando lugar una disolución de color marrón.

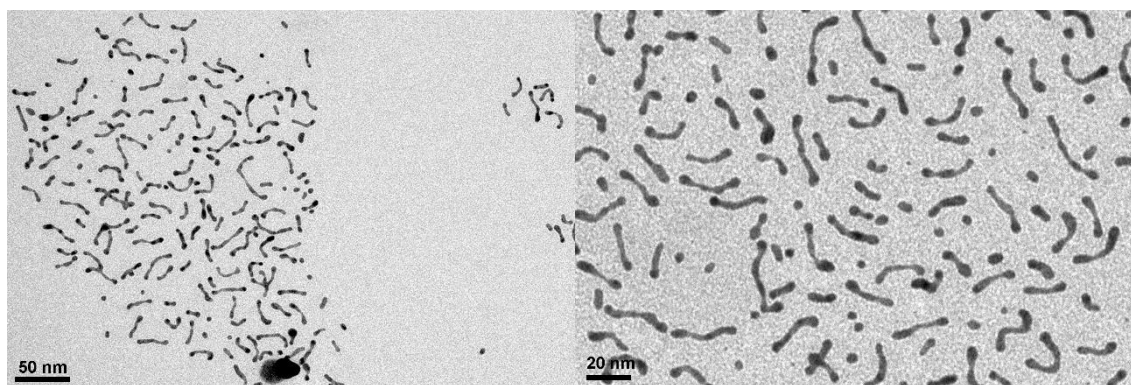


Figura E.47. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (20) complementarias a la Figura 2.21C.

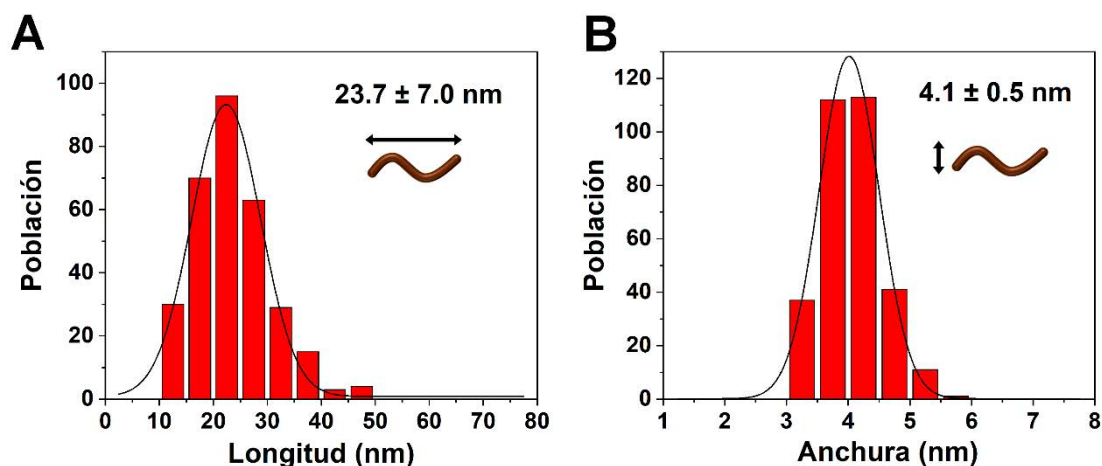


Figura E.48. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (20).

E.5.7. Síntesis de AuAg NBs (21).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón y un agitador magnético, se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro en condiciones de atmósfera inerte de argón, formando una disolución incolora. Se añaden 142 mg (158 μL , 0.45 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 32 equivalentes (8 equivalentes por centro metálico) y se mantiene durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 $^\circ\text{C}$) bajo fuerte agitación y protegida de la luz. Tras este tiempo se obtiene una disolución de color rojizo correspondiente a la formación tanto de nanobarras como de nanopartículas esféricas de oro y plata. El disolvente de esta mezcla se evapora a presión reducida obteniéndose un sólido oscuro. Este se suspende en 20 mL de una mezcla tolueno:etanol (1:1) y tras un minuto de sonicación se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm, desechando el sobrenadante de color rojizo obtenido. El sólido se vuelve a lavar por duplicado con 15 mL de una mezcla tolueno:etanol (2:1) y las mismas condiciones de centrifugación empleadas anteriormente, desechando siempre el sobrenadante. Finalmente se obtiene un sólido oscuro que corresponde a AuAg NBs (21) el cual puede disolverse en diferentes medios orgánicos, como THF, *n*-hexano o tolueno formando una disolución marrón.

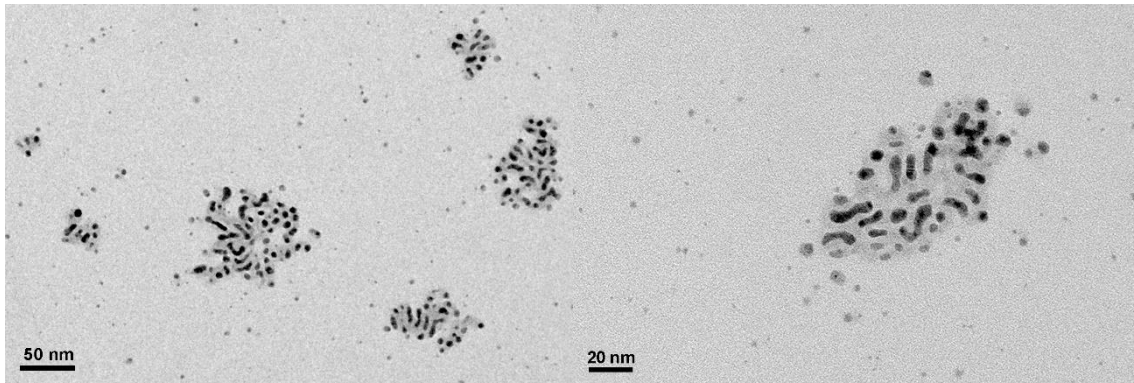


Figura E.49. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (21) previas al proceso de lavado.

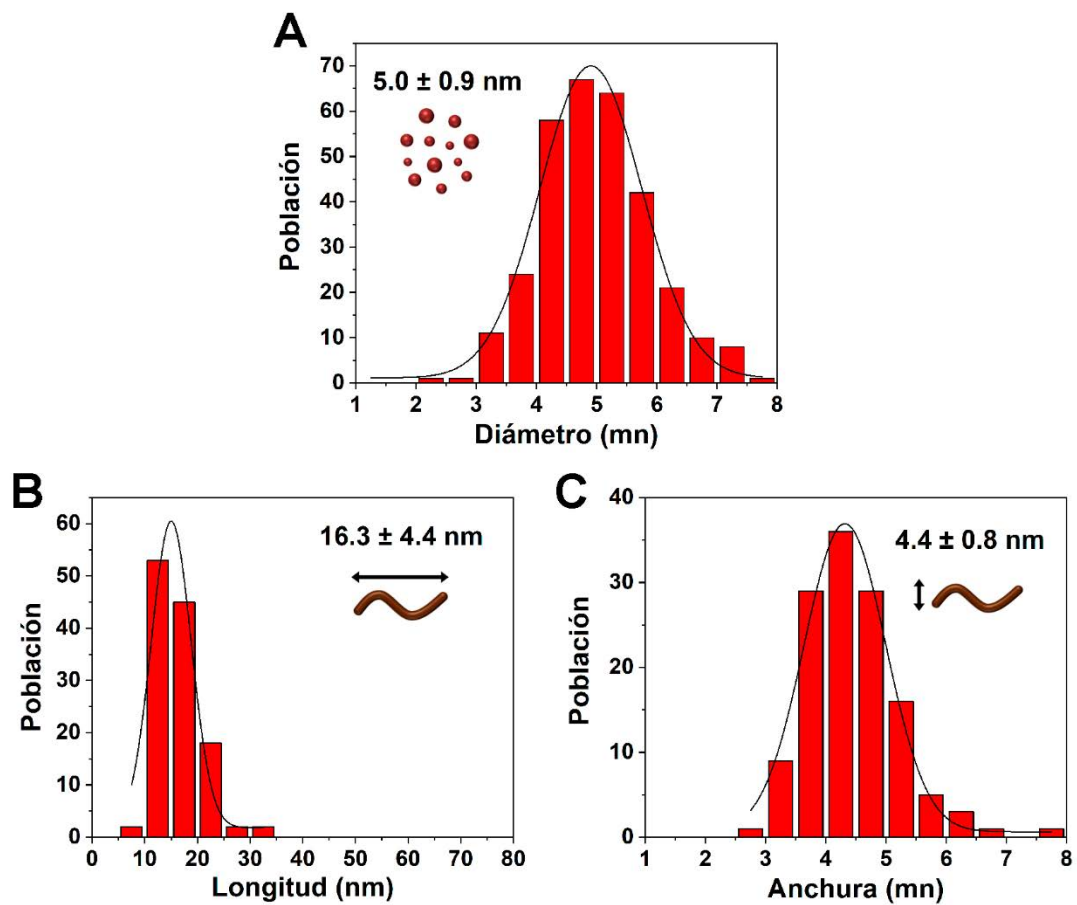


Figura E.50. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas (A) y de la longitud (B) y anchura (C) de las nanobarras de la muestra AuAg NBs (21) antes del proceso de lavado.

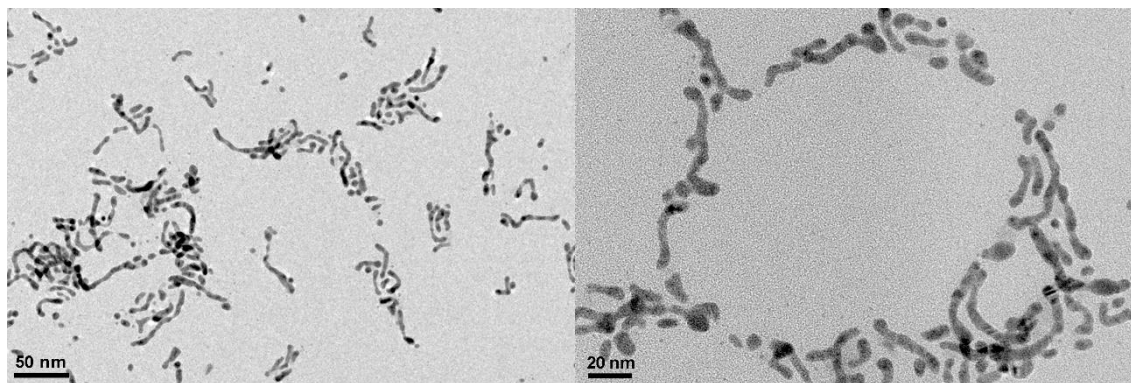


Figura E.51. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (21) una vez lavada, complementarias a la Figura 2.25A.

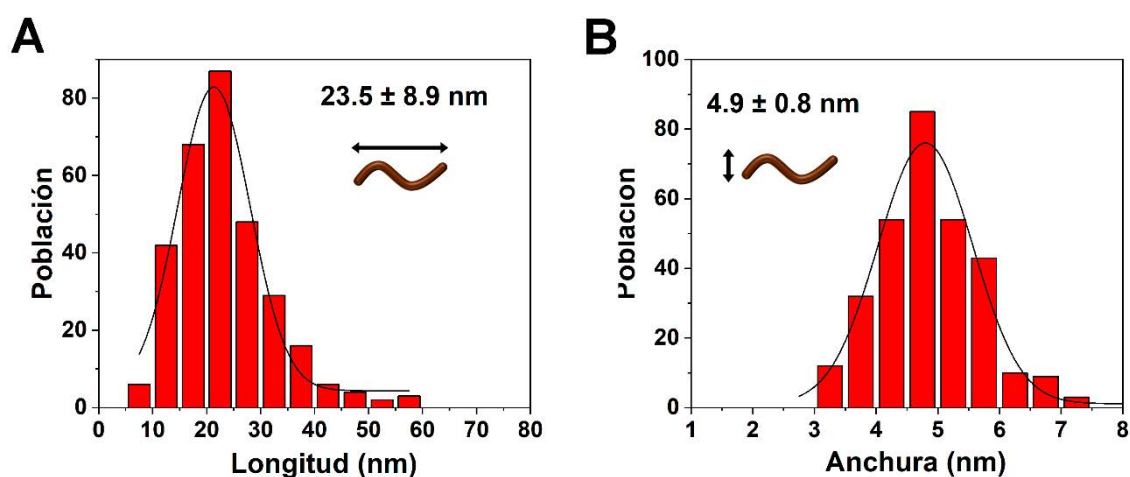


Figura E.52. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (21) una vez lavada.

E.5.8. Síntesis de AuAg NBs (22).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón y un agitador magnético, se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro en condiciones de atmósfera inerte de argón, formando una disolución incolora. Se añaden 425 mg (474 μL , 1.35 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 96 equivalentes (24 equivalentes por centro metálico) y se mantiene, bajo fuerte agitación y protegida de la luz, durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C). Tras este tiempo se obtiene una disolución de color rojizo correspondiente a la formación tanto de nanobarras como nanopartículas esféricas de oro y plata. El disolvente de esta mezcla se elimina por evaporación a presión reducida obteniéndose un sólido

oscuro. Este se suspende en 20 mL de una mezcla tolueno:etanol (1:1) y tras un minuto de sonicación se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm, desechando el sobrenadante de color rojizo. El sólido obtenido se vuelve a lavar por duplicado con 15 mL de tolueno:etanol (2:1) y las mismas condiciones de centrifugación empleadas anteriormente, desechando siempre el sobrenadante. Finalmente se obtiene un sólido oscuro que corresponde a AuAg NBs (**22**) el cual puede disolverse en diferentes medios orgánicos, como THF, *n*-hexano o tolueno formando una disolución marrón.

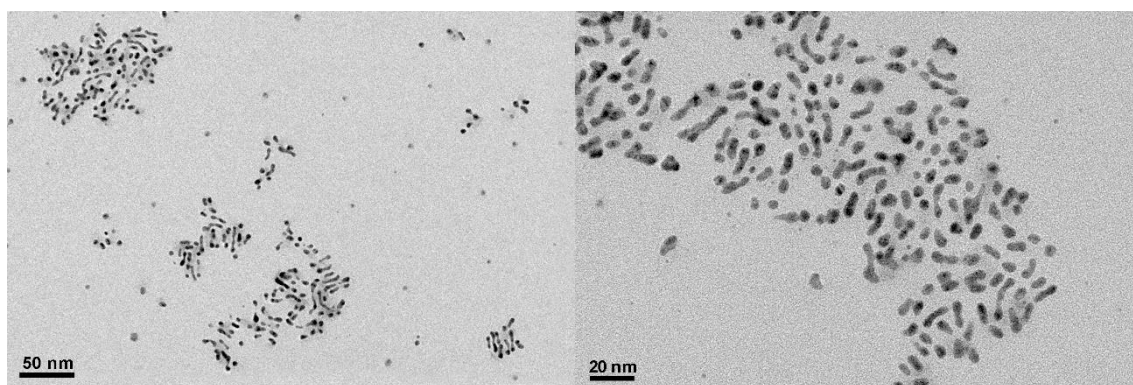


Figura E.53. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (**22**) previas al proceso de lavado.

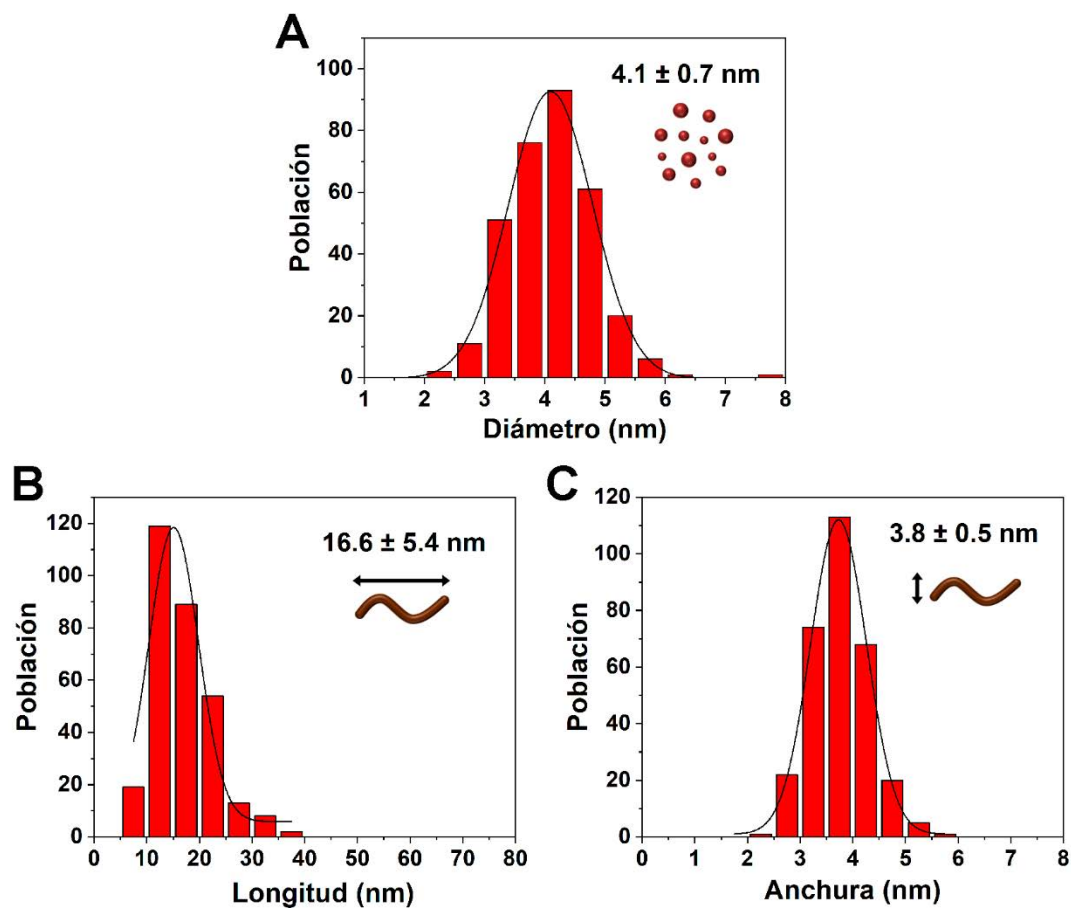


Figura E.54. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas (A) y de la longitud (B) y anchura (C) de las nanobarras de la muestra AuAg NBs (22) antes del proceso de lavado.

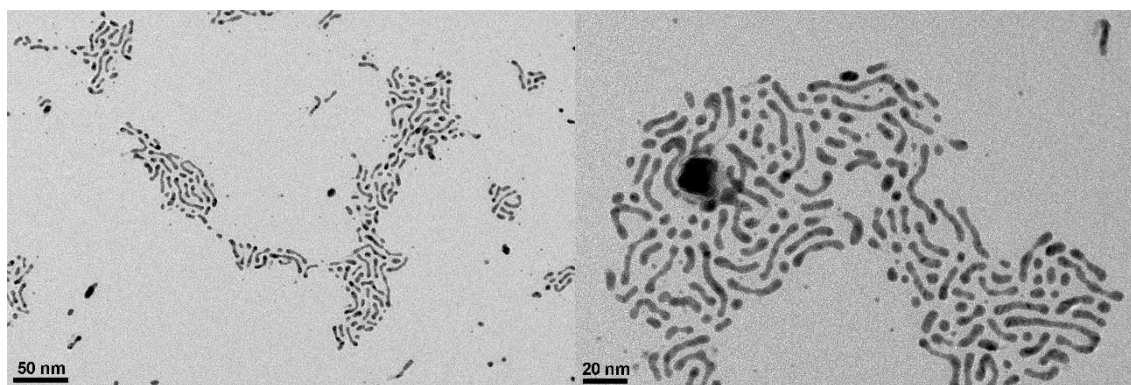


Figura E.55. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (22) una vez lavada, complementarias a la Figura 2.25C.

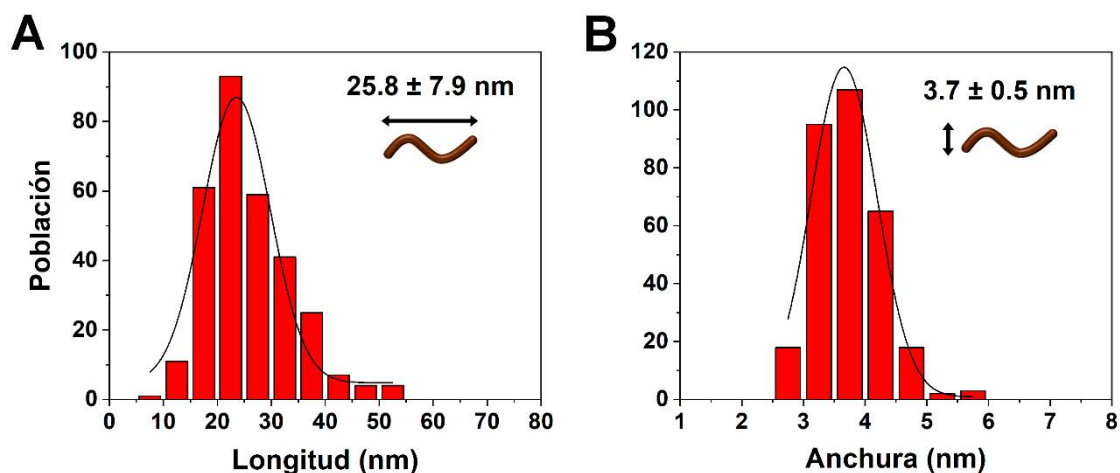


Figura E.56. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (22) una vez lavada.

E.5.9. Síntesis de AuAg NBs (23).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón y un agitador magnético, se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro en condiciones de atmósfera inerte de argón, formando una disolución incolora. Se añaden 566 mg (632 μL , 1.8 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 128 equivalentes (32 equivalentes por centro metálico) y se mantiene, bajo fuerte agitación y protegida de la luz, durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C). Tras este tiempo se obtiene una disolución de color rojizo correspondiente a la formación tanto de nanobarras como nanopartículas esféricas de oro y plata. El disolvente de esta mezcla se evapora a presión reducida, obteniéndose un sólido oscuro. Este se suspende en 20 mL de una mezcla tolueno:etanol (1:1) y tras un minuto de sonicación se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm, desechando el sobrenadante de color rojizo. El sólido obtenido se vuelve a lavar por duplicado con 15 mL de una mezcla tolueno:etanol (2:1) y las mismas condiciones de centrifugación, desechando siempre el sobrenadante. Finalmente se obtiene un sólido oscuro que corresponde a AuAg NBs (23) el cual puede disolverse en diferentes medios orgánicos, como THF, *n*-hexano o tolueno formando una disolución marrón.

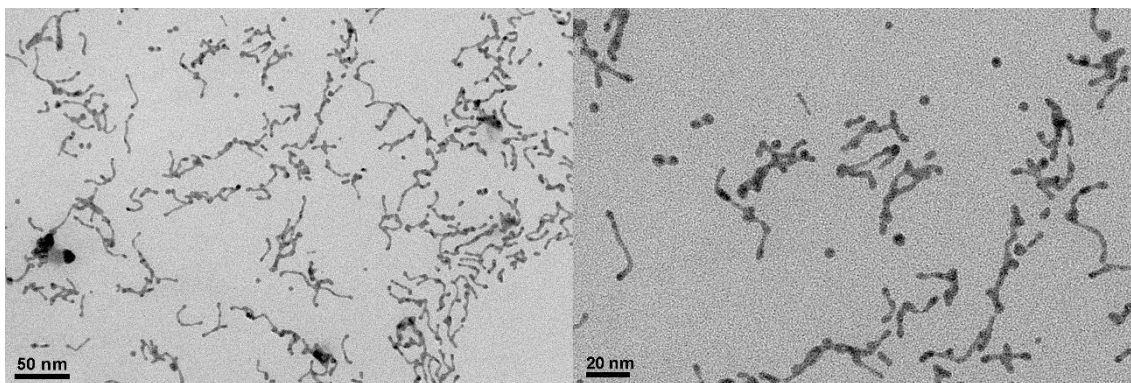


Figura E.57. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (23) previas al proceso de lavado.

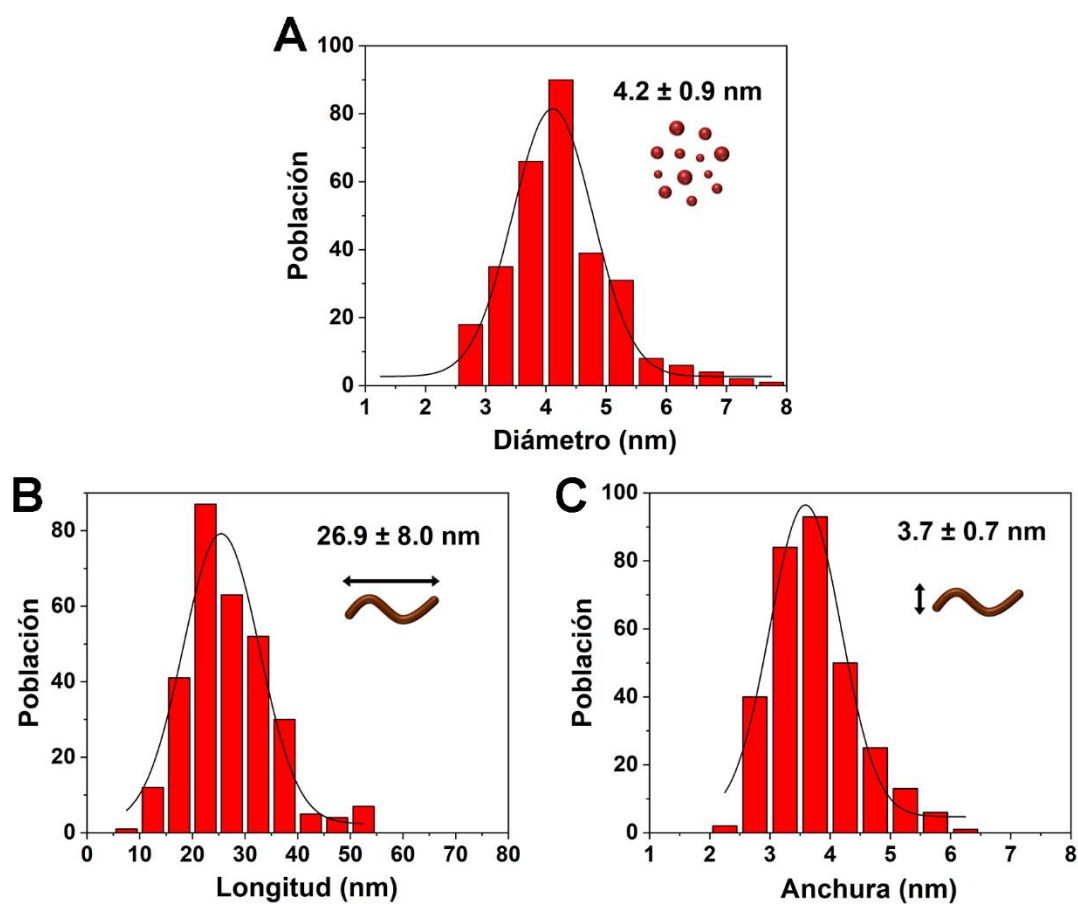


Figura E.58. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas (A) y de la longitud (B) y anchura (C) de las nanobarras de la muestra AuAg NBs (23) antes del proceso de lavado.

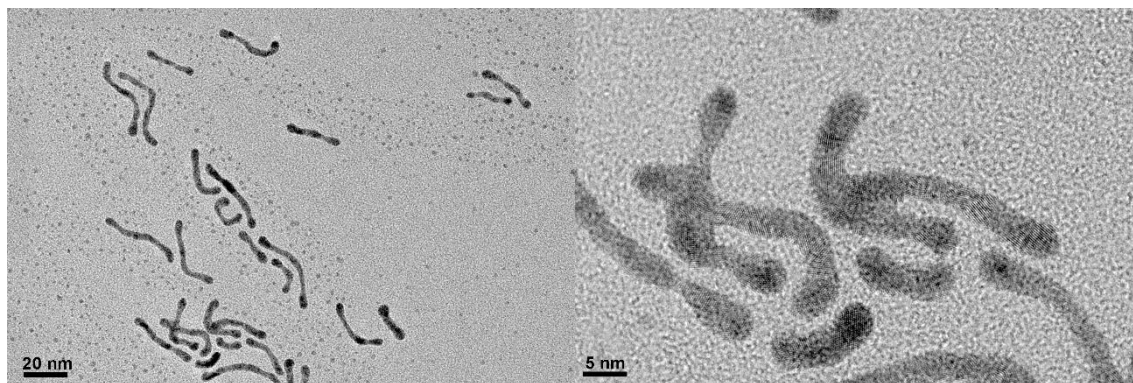


Figura E.59. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (23) una vez lavada, complementarias a la Figura 2.25D.

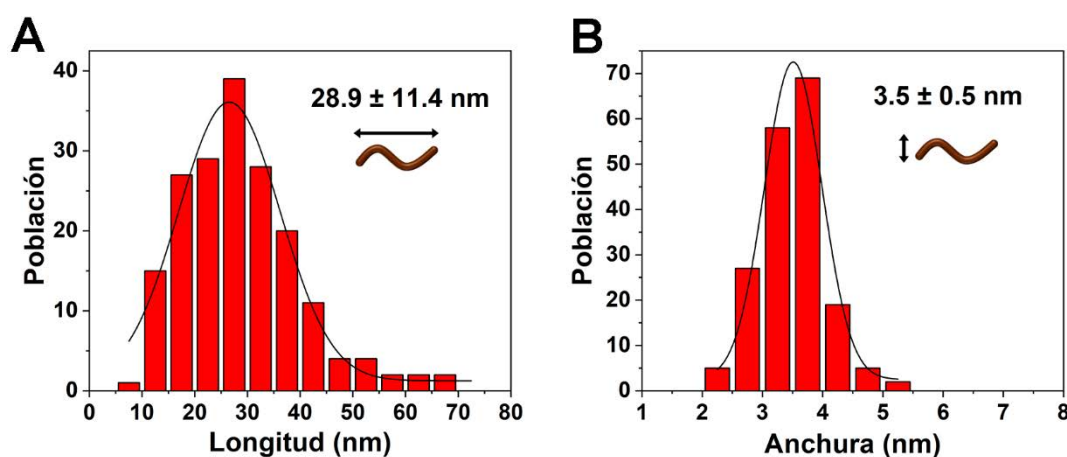


Figura E.60. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (23) una vez lavada.

E.5.10. Síntesis de AuAg NBs (24).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón y un agitador magnético, se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro en condiciones de atmósfera inerte de argón, formando una disolución incolora. Se añaden 1.132 g (1.264 mL, 3.6 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 256 equivalentes (64 equivalentes por centro metálico) y se mantiene durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C) bajo fuerte agitación y protegida de la luz. Tras este tiempo se obtiene una disolución de color rojizo correspondiente a la formación tanto de nanobarras como nanopartículas esféricas de oro y plata. El disolvente de esta mezcla se evapora en el rotavapor hasta sequedad obteniéndose un sólido oscuro.

Este se suspende en 20 mL de una mezcla tolueno:etanol (1:1) y tras un minuto de sonicación se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm, desechando el sobrenadante obtenido de color rojizo. El sólido se vuelve a lavar por duplicado con 15 mL de una mezcla tolueno:etanol (2:1) y las mismas condiciones de centrifugación empleadas anteriormente, desechando siempre el sobrenadante. Finalmente se obtiene un sólido oscuro que corresponde a AuAg NBs (24) el cual puede disolverse en diferentes medios orgánicos, como THF, *n*-hexano o tolueno formando una disolución marrón.

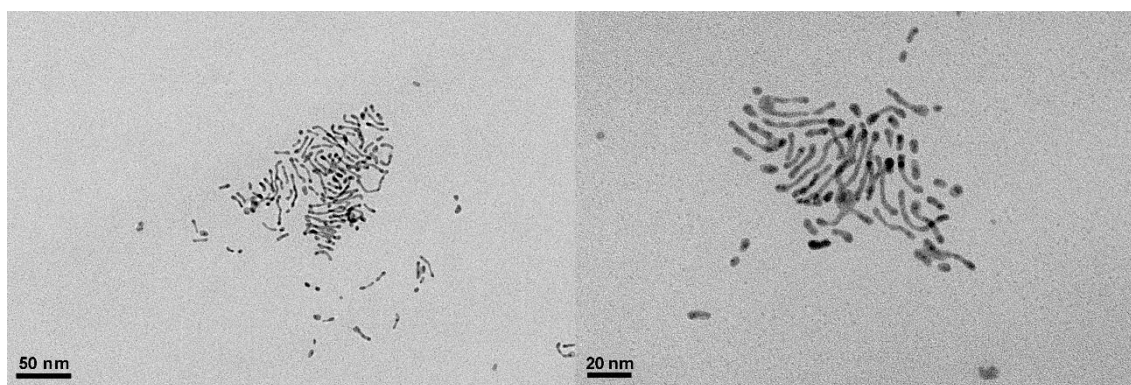


Figura E.61. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (24) previas al proceso de lavado.

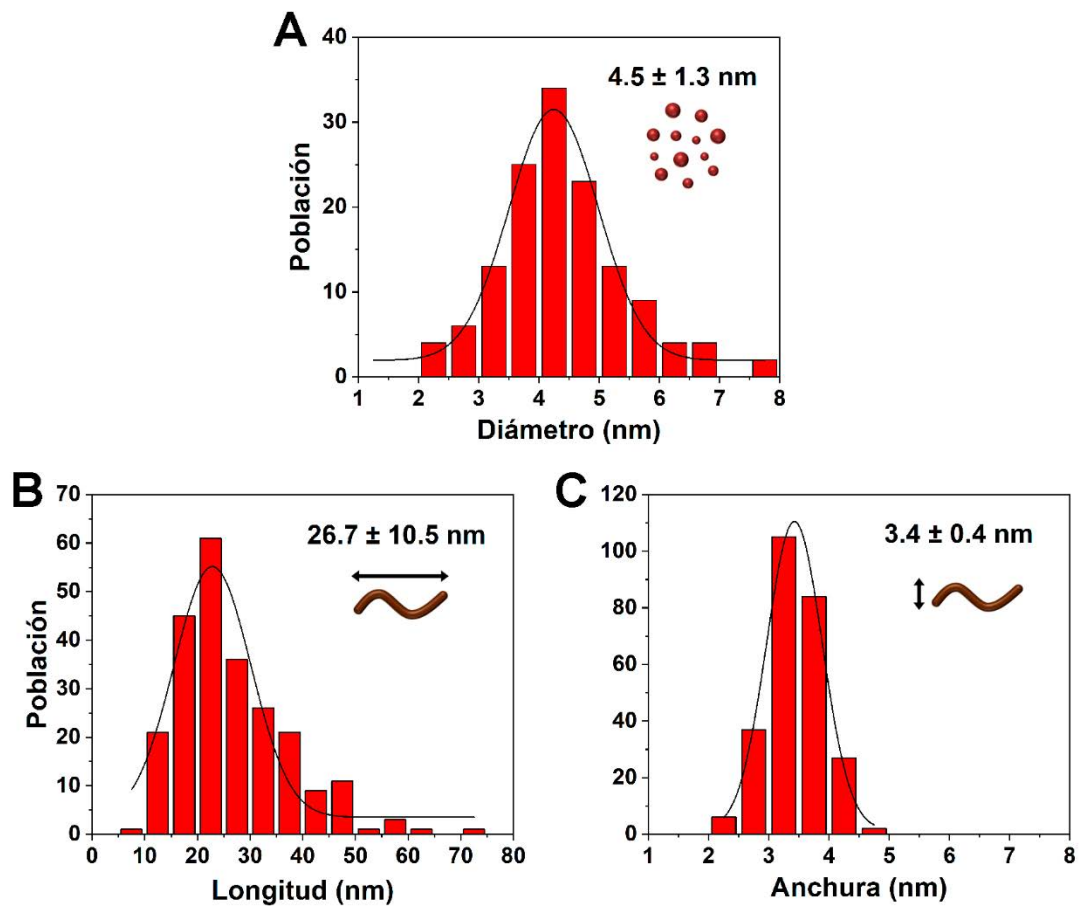


Figura E.62. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas (A) y de la longitud (B) y anchura (C) de las nanobarras de la muestra AuAg NBs (24) antes del proceso de lavado.

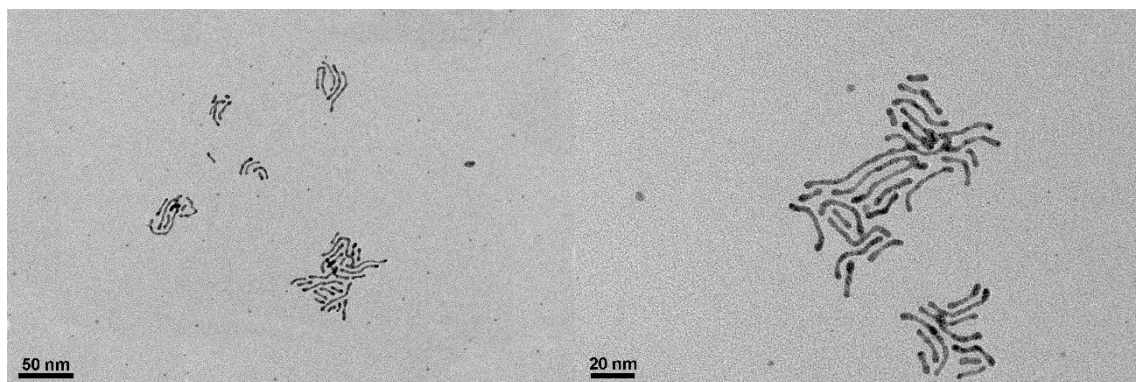


Figura E.63. Imágenes de TEM de AuAg NBs (24) una vez lavada, complementarias a la Figura 2.25E.

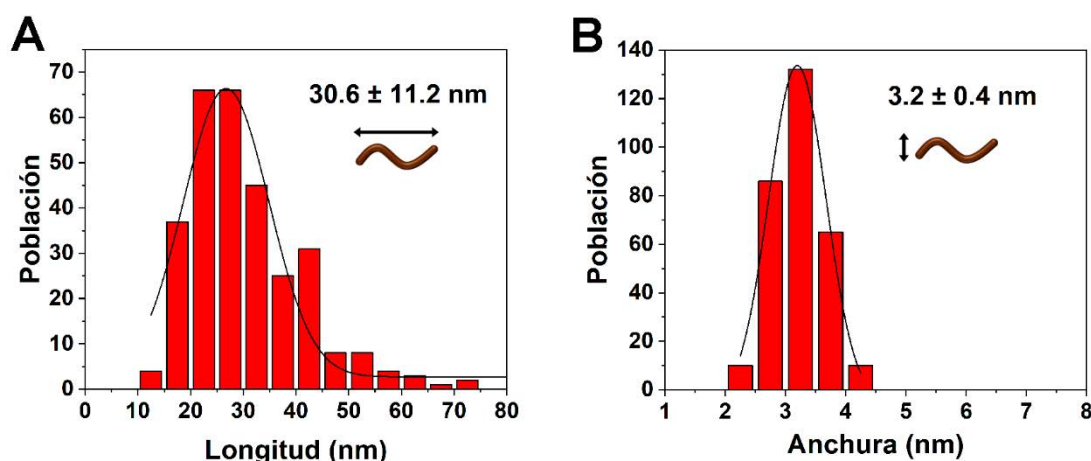


Figura E.64. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (24) una vez lavada.

E.5.11. Síntesis de AuAg NPs (25).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón y un agitador magnético, se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro en condiciones de atmósfera inerte de argón, formando una disolución incolora. Se añaden 4.528 g (5.056 mL, 14.4 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 1024 equivalentes (256 equivalentes por centro metálico) y se mantiene, bajo fuerte agitación y protegida de la luz, durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C). Tras este tiempo se obtiene una disolución de color rojizo correspondiente a la formación de nanopartículas esféricas. El disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose un sólido oscuro. Este se suspende en 20 mL de una mezcla tolueno:etanol (1:1) y tras un minuto de sonicación se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm. Se deshecha el sobrenadante y el sólido obtenido se corresponde con AuAg NPs (25), el cual puede disolverse en diferentes medios orgánicos, como THF, *n*-hexano o tolueno formando una disolución roja.

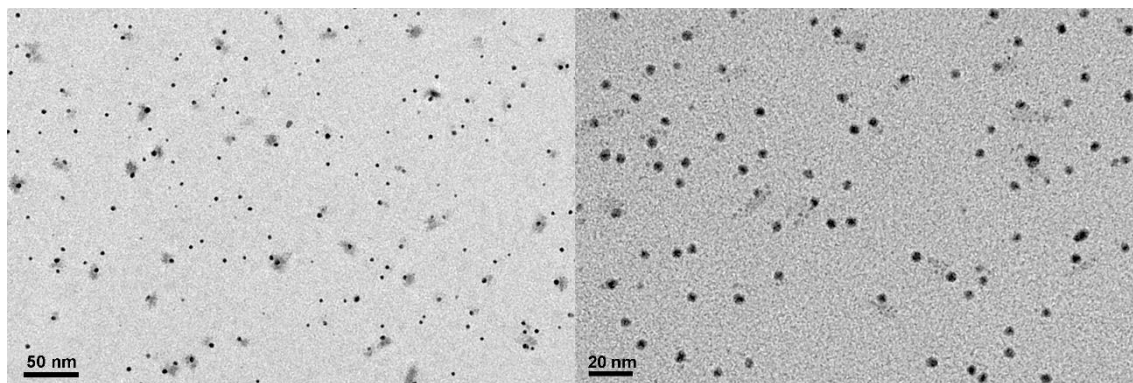


Figura E.65. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs (25) una vez lavada, complementarias a la Figura 2.25F.

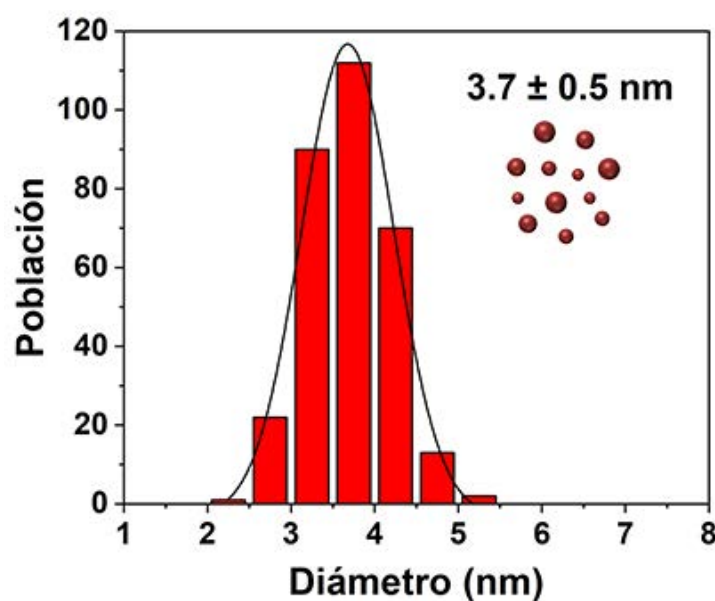


Figura E.66. Histogramas de la distribución de tamaños de la muestra AuAg NPs (25) una vez lavada.

E.5.12. Síntesis de AuAg NPs (26).

En un matraz topacio de dos bocas, provisto de una llave de paso de argón y un agitador magnético, se prepara una disolución de 20 mg (0.014 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ en 30 mL de THF anhidro en condiciones de atmósfera inerte de argón. Sobre esta, se añaden 283 mg (316 μL , 0.9 mmol) de ácido oleico 90%, cantidad correspondiente a 64 equivalentes (16 equivalentes por centro metálico) y 150 μL (116 mg, 0.73 mmol) de triisopropilsilano. La mezcla, que tras la adición del reductor comienza a presentar una coloración anaranjada, se

mantiene bajo fuerte agitación durante 6 horas en condiciones de reflujo (66 °C) y protegida de la luz. Trascurrido este tiempo, se obtuvo una disolución coloidal de color naranja oscuro, cuyo disolvente es eliminado a presión reducida, obteniendo un sólido oscuro. El exceso de reductor y ácido oleico se eliminan mediante dos lavados con una mezcla tolueno:etanol (1:2), resultando un sólido oscuro tras la última centrifugación, el cual se corresponde con AuAg NPs (26).

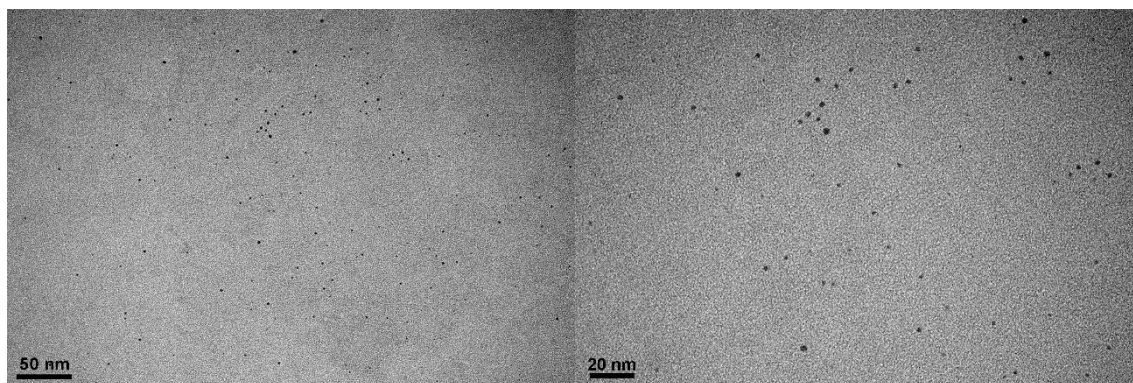


Figura E.67. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs (26) (Figura 2.28).

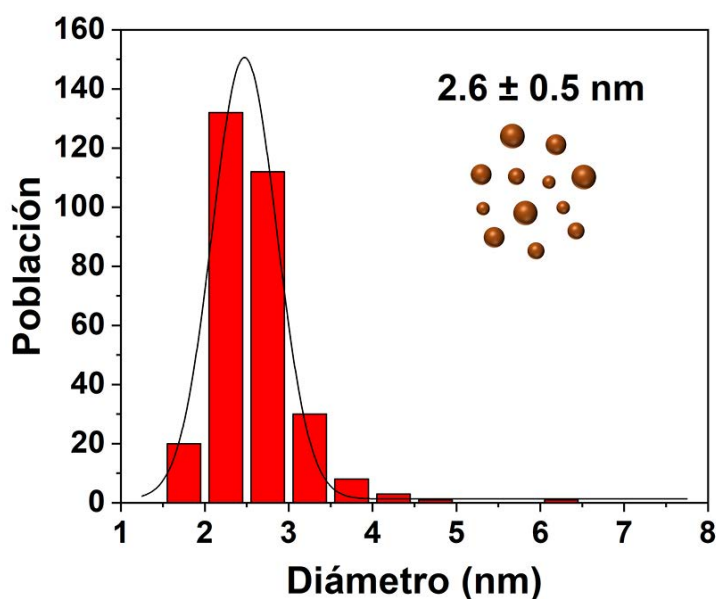


Figura E.68. Histogramas de la distribución de tamaños de la muestra AuAg NPs (26) una vez lavada.

E.5.13. Síntesis de AuAg NBs (27).

En un vial de vidrio, provisto de un agitador magnético, se disuelve la totalidad del producto final obtenido en AuAg NBs (16), en 2.5 mL de CH_2Cl_2

formando una disolución de color marrón. Se añaden 25 mg de PMMA (Polimetilmetacrilato) y se mantiene bajo fuerte agitación durante 5 minutos. Tras este tiempo, se deja evaporar el disolvente al aire, dando lugar a unas láminas de color marrón. Estas se enfrían con N_2 líquido y con la ayuda de una espátula se rompen formando un polvo de color marrón que se corresponde con AuAg NBs (27). Este es capaz de disolverse en diferentes medios orgánicos como tolueno o CH_2Cl_2 , formando una disolución de color marrón.

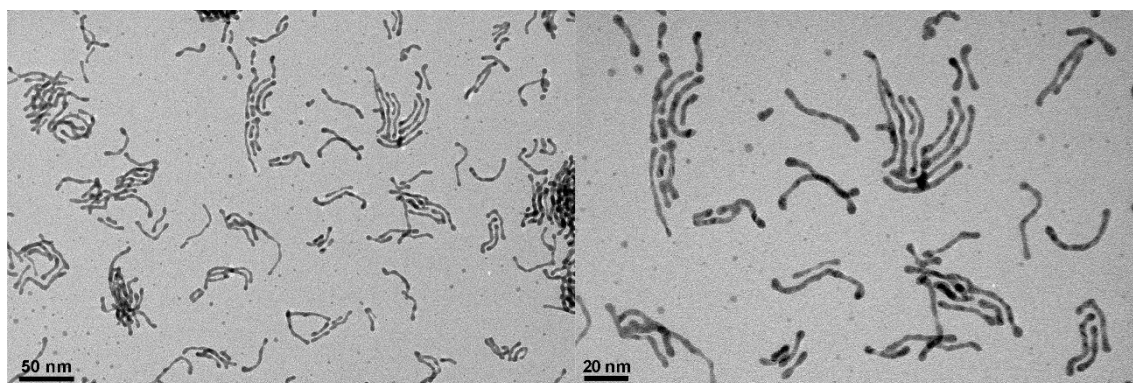


Figura E.69. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (27) (Figura 2.40).

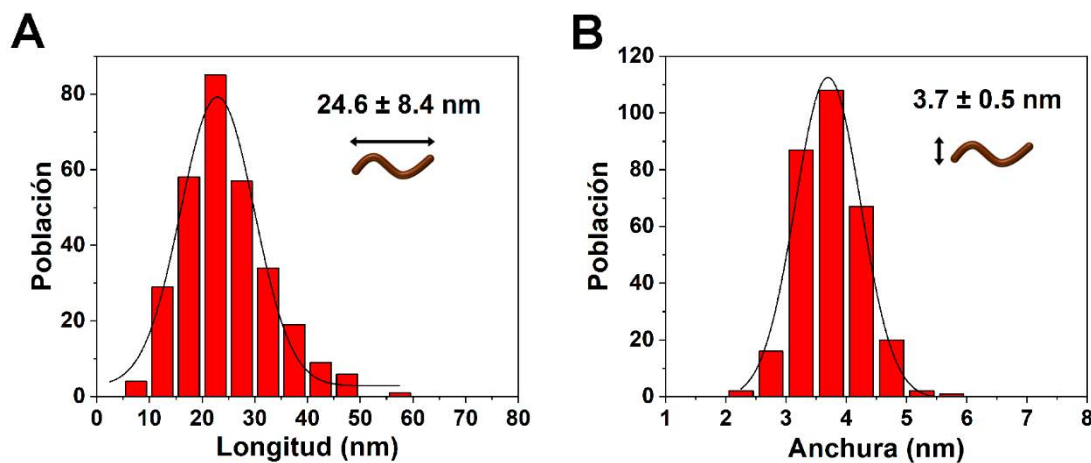


Figura E.70. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (27).

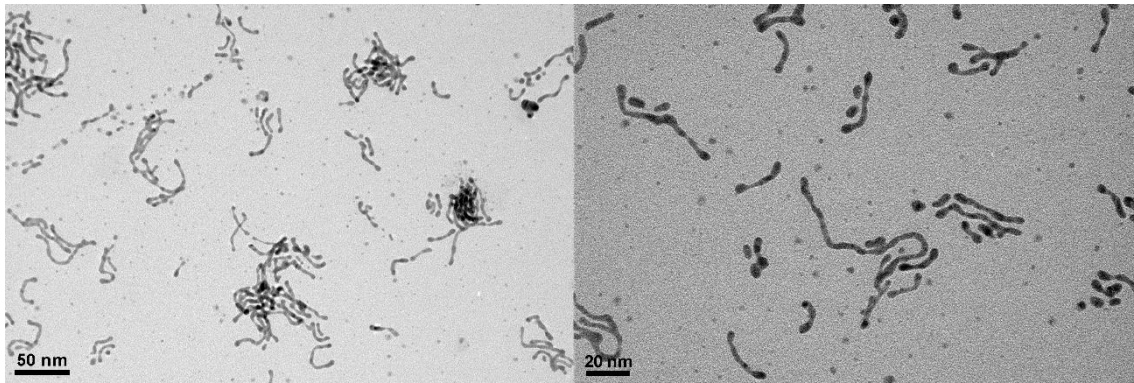


Figura E.71. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs (27) tras un proceso de calentamiento con un LED de 940 nm. Imágenes complementarias a la Figura 2.42B.

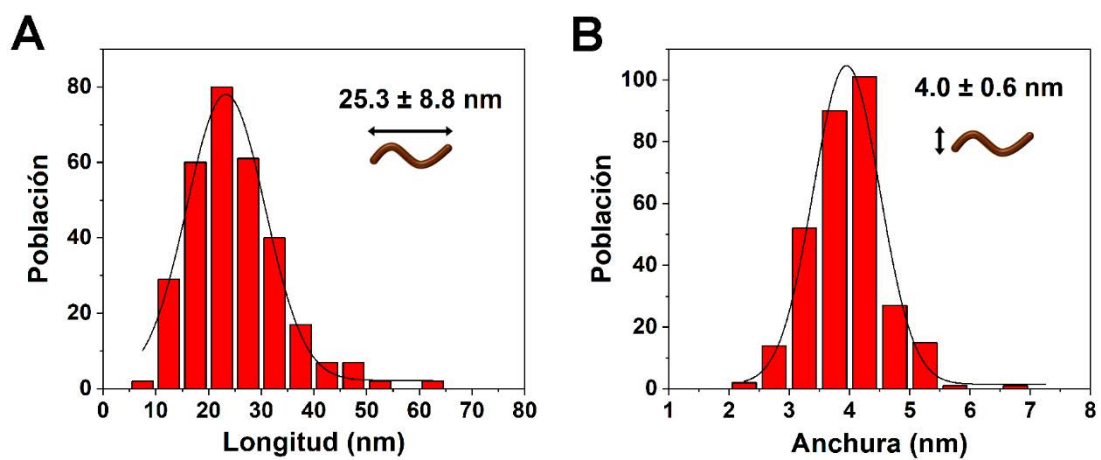


Figura E.72. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de la muestra AuAg NBs (27) tras irradiar con un LED de 940 nm.

E.6. SÍNTESIS DE NANOMATERIALES HÍBRIDOS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO Y ORO-PLATA.

E.6.1. Síntesis de Au CSs-C₃N₄ (28).

Se prepara una suspensión de 44 mg de *g*-C₃N₄, sólido amarillo claro, en 10 mL de etanol y se mantiene en baño de ultrasonidos durante 30 minutos para la correcta dispersión del semiconductor. A esta se le añade una disolución de todo el contenido obtenido en la síntesis de Au CSs (1), cuyo disolvente ha sido eliminado por centrifugación, en 3 mL de etanol, tornando la mezcla a un color azulado. Suponiendo un rendimiento del 100% en la síntesis de estos coloidosomas, estas nanopartículas representarían un 10% en peso (alrededor de 4.4 mg de metal frente a 44 mg de *g*-C₃N₄) con respecto a la cantidad añadida de *g*-C₃N₄. Esta mezcla se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas con el fin de depositar los coloidosomas sobre el sustrato y, una vez transcurrido dicho tiempo, se centrifuga desechando el sobrenadante. El sólido obtenido se lava dos veces con 10 mL de etanol para eliminar las nanopartículas no depositadas sobre *g*-C₃N₄ y tras la última centrifugación se resuspende en 2 mL de agua para después liofilizar la mezcla durante 2 días. Así, finalmente se obtiene un sólido de color azul pálido correspondiente a Au CSs-C₃N₄ (28).

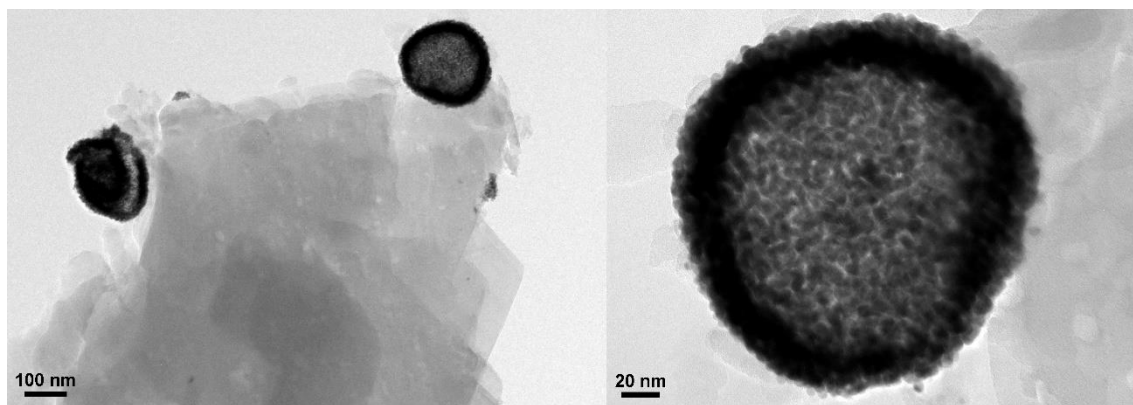


Figura E.73. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs-C₃N₄ (28) (Figura 3.12).

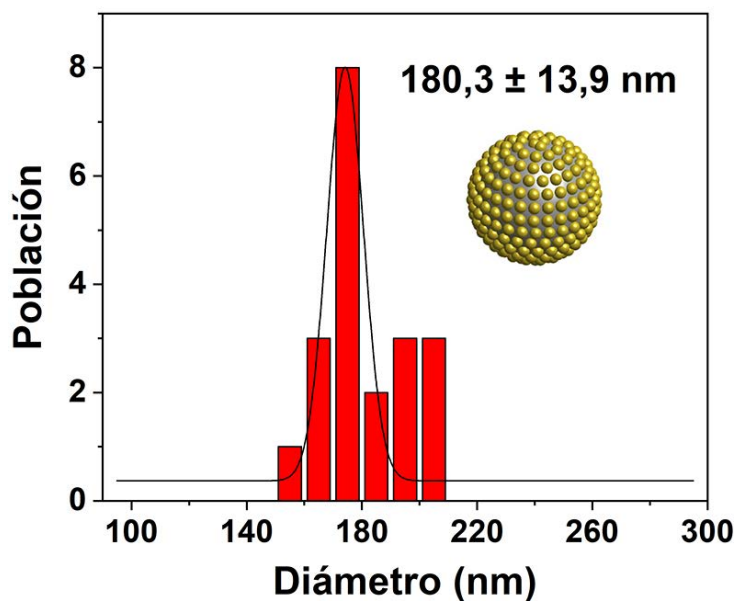


Figura E.74. Histogramas de la distribución de tamaños de los coloidosomas presentes en la muestra Au CSs-C₃N₄ (28).

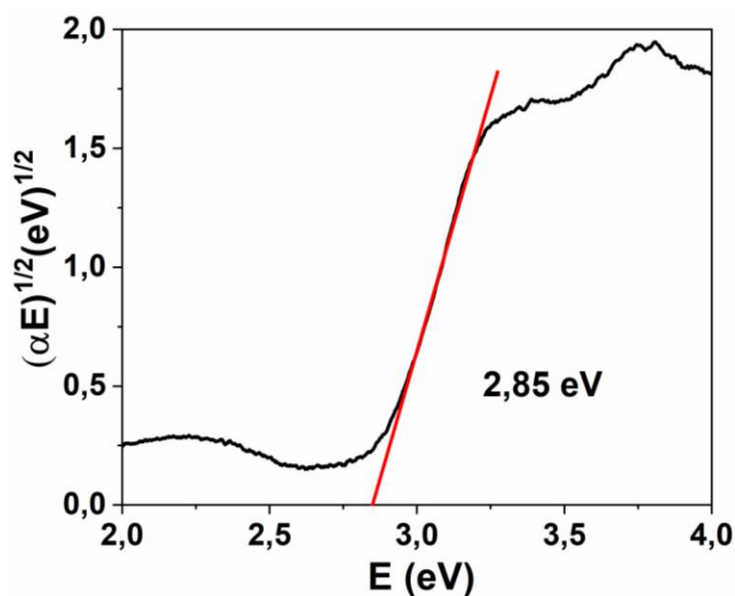


Figura E.75. Representación del Tauc plot para el sólido Au CSs-C₃N₄ (28).

E.6.2. Síntesis de AuAg NBs-C₃N₄ (29).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se suspenden 50 mg de *g*-C₃N₄ en 10 mL de agua destilada y se mantienen durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos formando una dispersión de color amarillo pálido. Sobre esta se añaden 10 mg de AuAg NBs (19) disueltos en otros 10 mL

de agua destilada, tornando toda la mezcla a un color marrón. Suponiendo un 100% de rendimiento en la obtención de AuAg NBs (19), estas representarían un 5% frente a la cantidad de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ empleada (2.5 mg de metal respectivamente por 50 mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$). Esta mezcla se mantiene bajo fuerte agitación toda la noche, aproximadamente 16 horas, para la correcta deposición de las especies anisotrópicas sobre el sustrato. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente mediante centrifugación y se lava dos veces con 10 mL de agua destilada para retirar las especies no depositadas sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$. El sólido obtenido se resuspende en 2 mL de agua destilada y se liofiliza durante 2 días, dando lugar a un sólido de color amarillo grisáceo correspondiente a AuAg NBs- C_3N_4 (29).

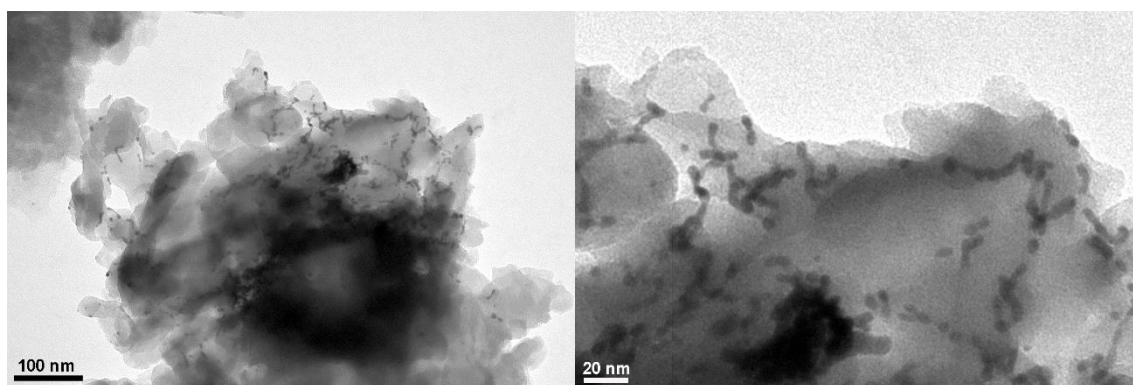


Figura E.76. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs- C_3N_4 (29) (Figura 3.15A).

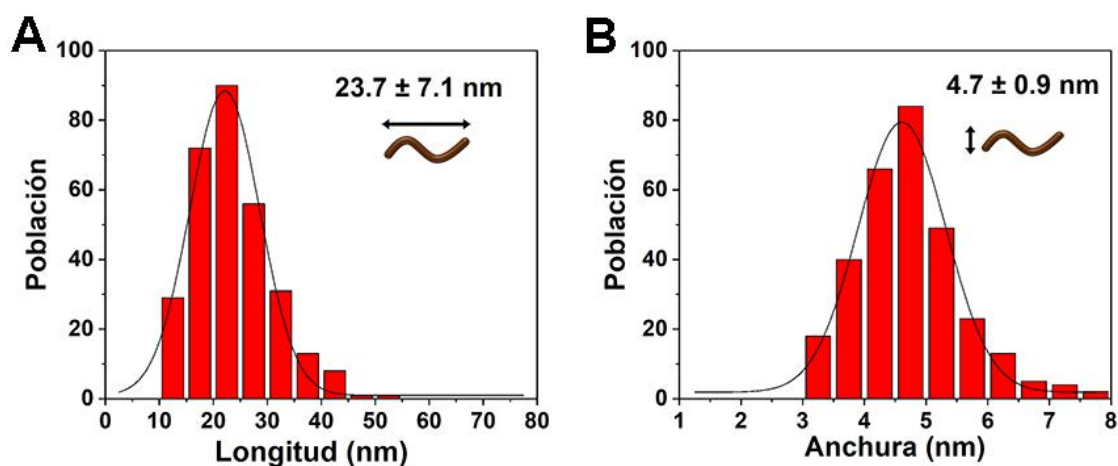


Figura E.77. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de las nanobarras presentes en la muestra AuAg NBs- C_3N_4 (29).

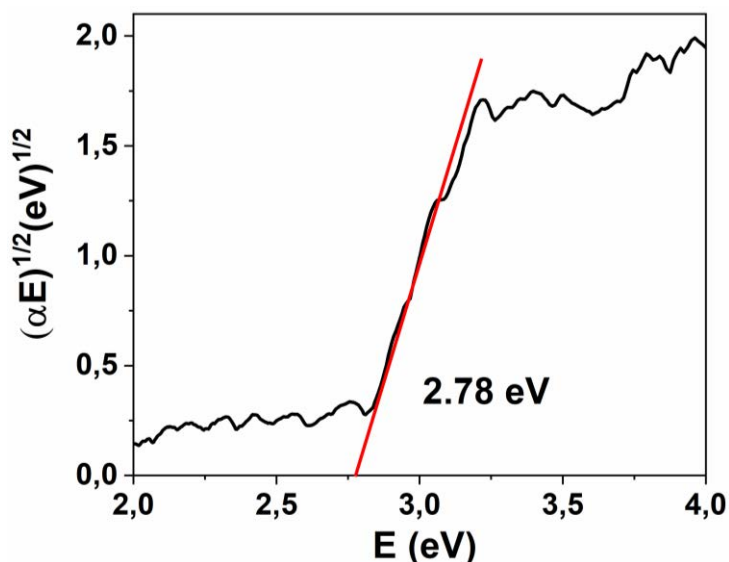


Figura E.78. Representación del Tauc plot para el sólido AuAg NBs-C₃N₄ (29).

E.6.3. Síntesis de AuAg NBs-C₃N₄ (30).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se añaden 50 mg de *g*-C₃N₄ en 10 mL de agua destilada y la mezcla se mantiene durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos formando una dispersión de color amarillo pálido. Sobre esta se añaden 20 mg de AuAg NBs (19) disueltos en otros 10 mL de agua destilada, tornando toda la mezcla a un color marrón. Suponiendo un 100% de rendimiento en la obtención de las nanopartículas bimetálicas, estas representarían un 10% frente a la cantidad de *g*-C₃N₄ empleada (5 mg de metal respectivamente por 50 mg de *g*-C₃N₄). Esta mezcla se mantiene bajo fuerte agitación toda la noche, aproximadamente 16 horas, para la correcta deposición de las especies anisotrópicas sobre el sustrato. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente mediante centrifugación y se lava dos veces con 10 mL de agua destilada para retirar las especies no depositadas sobre *g*-C₃N₄. El sólido obtenido se resuspende en 2 mL de agua destilada y se liofiliza durante 2 días, dando lugar a un sólido de color amarillo grisáceo correspondiente a AuAg NBs-C₃N₄ (30).

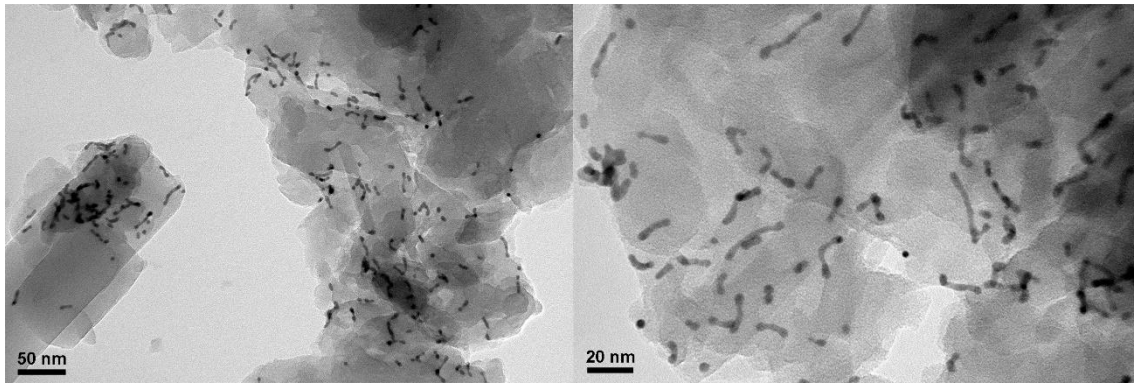


Figura E.79. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs-C₃N₄ (30) (Figura 3.15B).

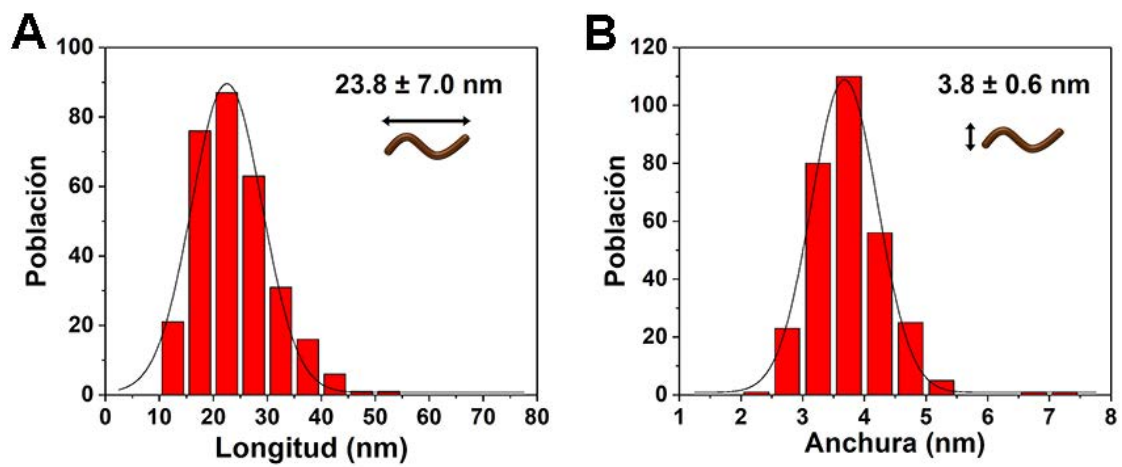


Figura E.80. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de las nanobarras presentes en la muestra AuAg NBs-C₃N₄ (30).

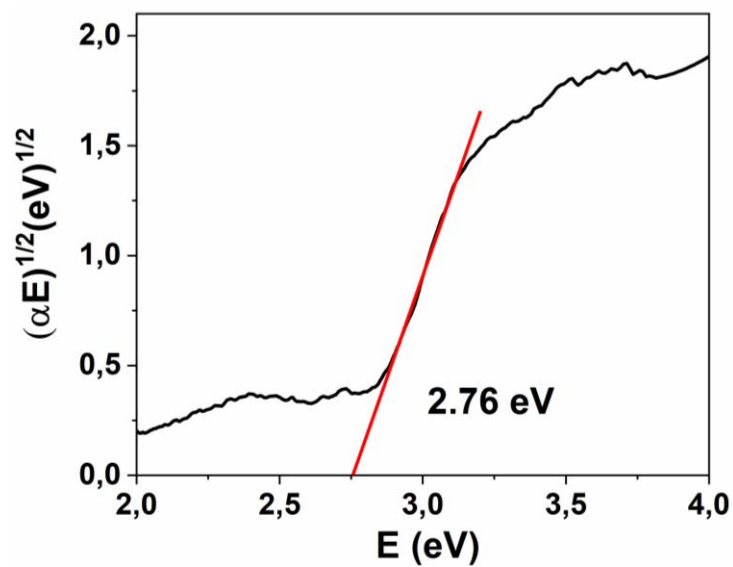


Figura E.81. Representación del Tauc plot para el sólido AuAg NBs-C₃N₄ (30).

E.6.4. Síntesis de AuAg NBs-C₃N₄ (31).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se añaden 50 mg de *g*-C₃N₄ en 10 mL de agua destilada y se mantienen durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos formando una dispersión de color amarillo pálido. Sobre esta se añaden 30 mg de AuAg NBs (19) disueltos en otros 10 mL de agua destilada, tornando toda la mezcla a un color marrón. Suponiendo un 100% de rendimiento en la obtención de las nanopartículas bimetálicas, estas representarían un 15% frente a la cantidad de *g*-C₃N₄ empleada (7.5 mg de metal respectivamente por 50 mg de *g*-C₃N₄). Esta mezcla se mantiene bajo fuerte agitación toda la noche, aproximadamente 16 horas, para la correcta deposición de las especies anisotrópicas sobre el sustrato. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente mediante centrifugación y se lava dos veces con 10 mL de agua destilada para retirar las especies no depositadas sobre *g*-C₃N₄. El sólido obtenido se resuspende en 2 mL de agua destilada y se liofiliza durante 2 días, dando lugar a un sólido de color amarillo grisáceo correspondiente a AuAg NBs-C₃N₄ (31).

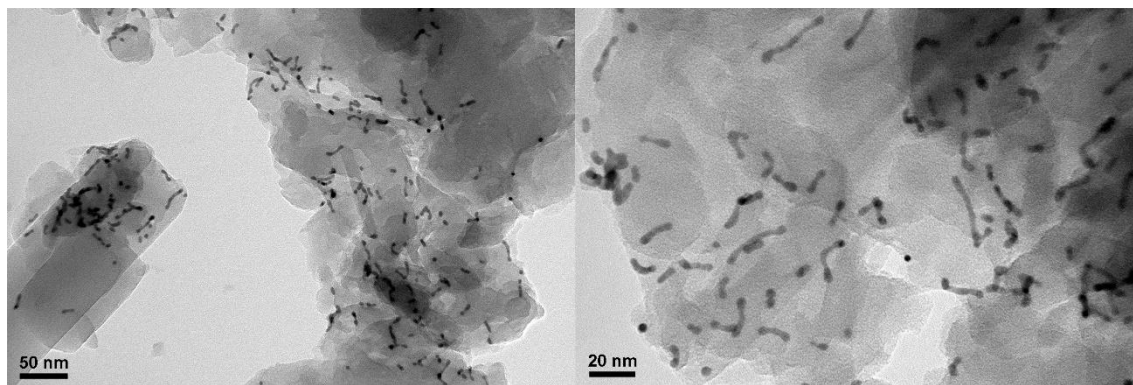


Figura E.82. Imágenes de TEM de la muestra Au CSs-C₃N₄ (31) (Figura 3.15C).

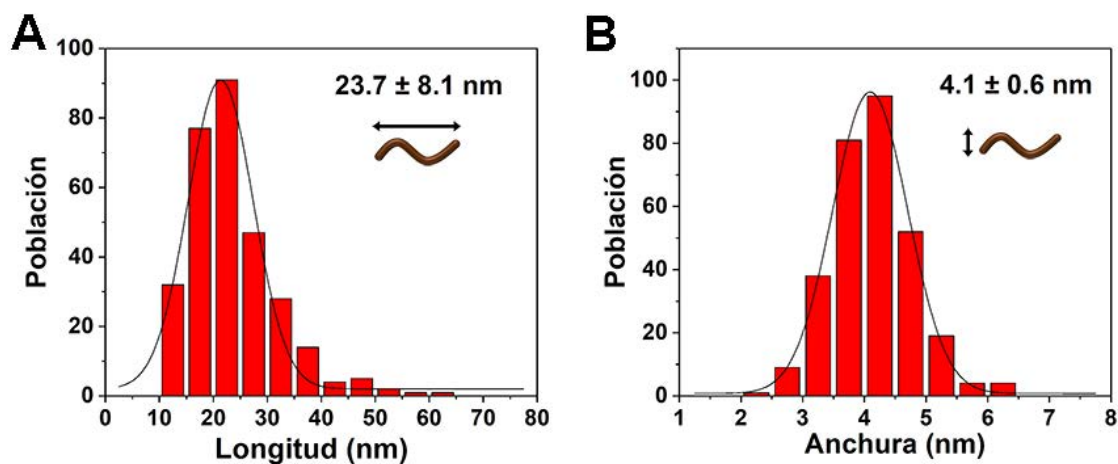


Figura E.83. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de las nanobarras presentes en la muestra AuAg NBs-C₃N₄ (31).

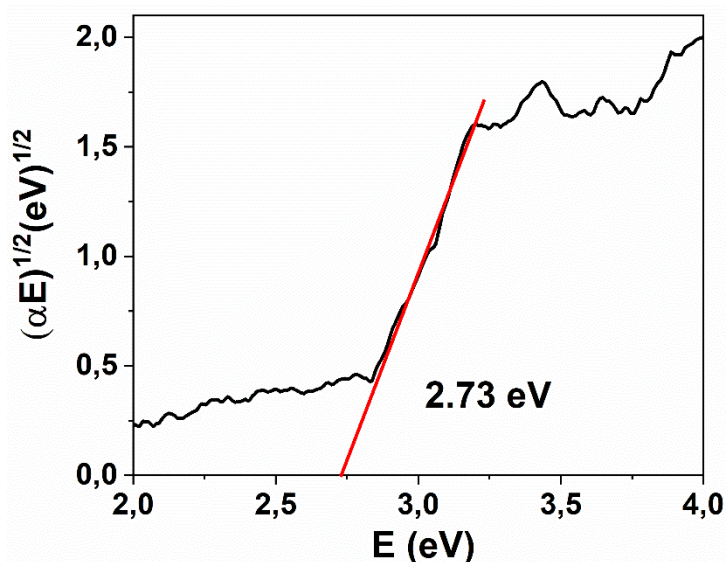


Figura E.84. Representación del Tauc plot para el sólido AuAg NBs-C₃N₄ (31).

E.6.5. Síntesis de AuAg NPs (32).

En un matraz esférico de 50 mL provisto de un agitador magnético se disuelve la totalidad del sólido obtenido en la síntesis de AuAg NPs (25) en 5 mL de THF dando lugar a una disolución de color rojizo. Sobre esta se añaden 25 mg de PEG-SH disuelto en 5 mL de agua destilada y se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente orgánico mediante evaporación a presión reducida y la disolución acuosa resultante se liofiliza durante 2 días para la completa eliminación del agua. Así,

se obtiene un sólido esponjoso de color rojo correspondiente a AuAg NPs (**32**), el cual presenta una gran solubilidad en agua, etanol o metanol, entre otros.

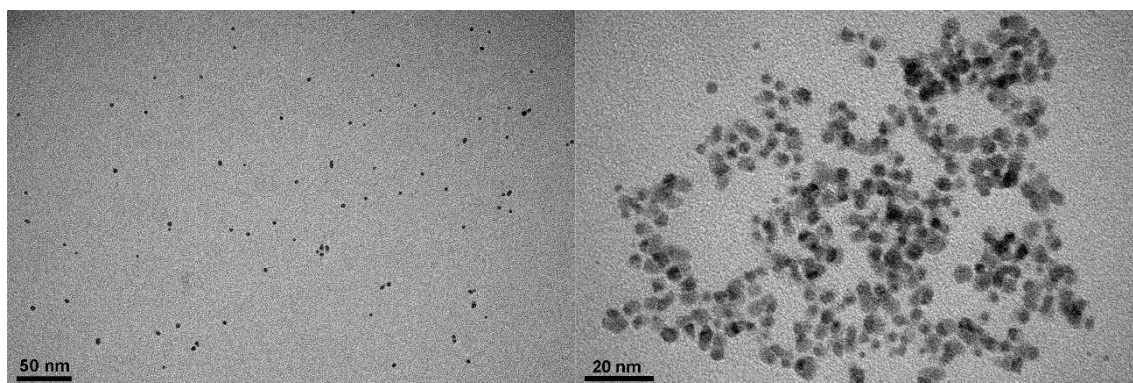


Figura E.85. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs (**32**) complementarias a la Figura 3.20A.

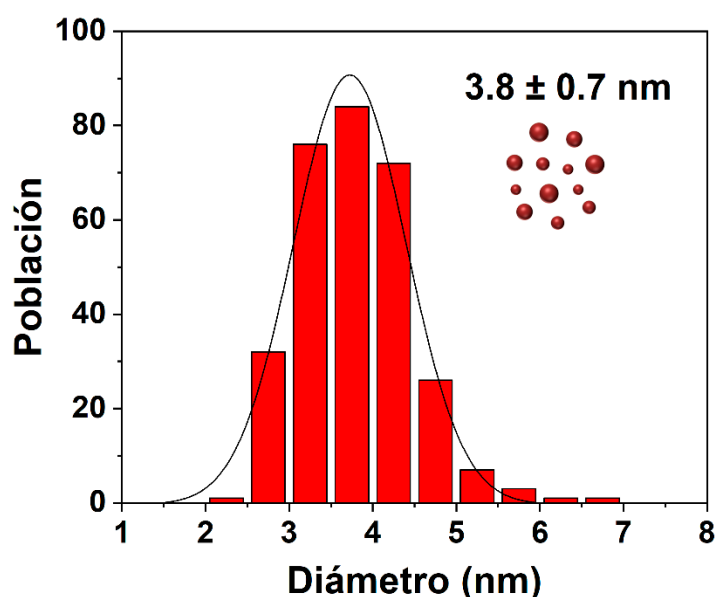


Figura E.86. Histogramas de la distribución de tamaños de la muestra AuAg NPs (**32**).

E.6.6. Síntesis de AuAg NPs (**33**).

En un matraz esférico de 50 mL provisto de un agitador magnético se disuelve la totalidad del sólido obtenido en la síntesis de AuAg NPs (**26**) en 5 mL de THF dando lugar a una disolución de color anaranjado. Sobre esta se añaden 25 mg de PEG-SH disuelto en 5 mL de agua destilada y se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente

orgánico mediante evaporación a presión reducida y la disolución acuosa resultante se liofiliza durante 2 días para la completa eliminación del agua. Así, se obtiene un sólido esponjoso de color rojo correspondiente a AuAg NPs (33), el cual presenta una gran solubilidad en agua, etanol o metanol, entre otros.

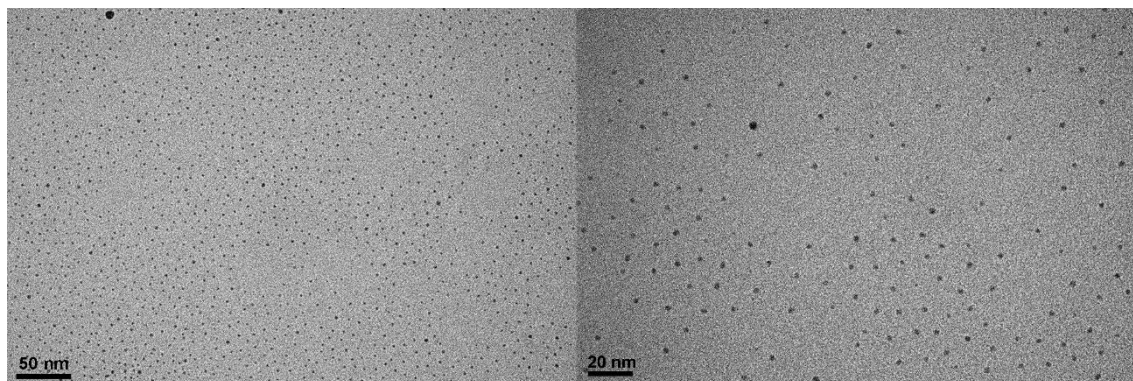


Figura E.87. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs (33) complementarias a la Figura 3.20B.

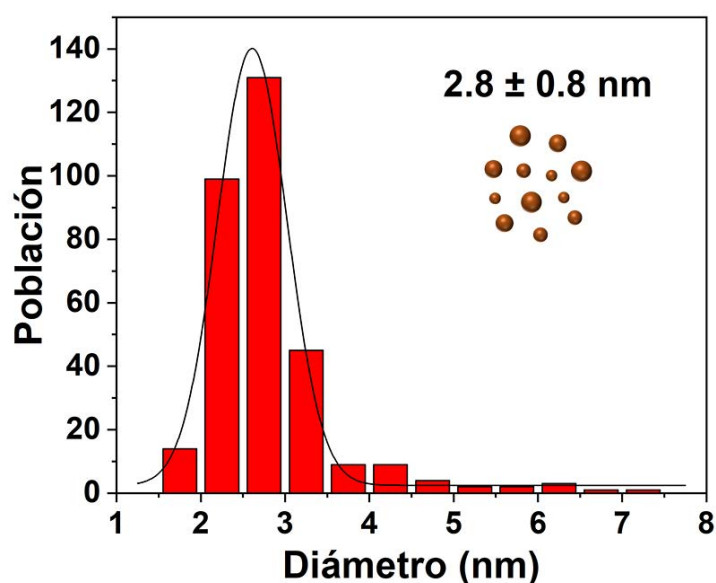


Figura E.88. Histogramas de la distribución de tamaños de la muestra AuAg NPs (33).

E.6.7. Síntesis de AuAg NPs-C₃N₄ (34).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se añaden 50 mg de *g*-C₃N₄ en 10 mL de agua destilada y se mantienen durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos formando una dispersión de color amarillo

pálido. Sobre esta se añaden 20 mg de AuAg NPs (**32**) disueltos en 10 mL de agua, tornado la mezcla a un color rojizo. Suponiendo un rendimiento del 100% en la formación de las nanopartículas esféricas, estas representarían un 10% en peso con respecto a la cantidad de nitruro de carbono empleada (aproximadamente 5 mg de metal en los 20 mg de compuesto y 50 mg de *g*-C₃N₄). Dicha mezcla se mantiene bajo fuerte agitación durante toda la noche, aproximadamente 16 horas, y transcurrido este tiempo se elimina el disolvente mediante centrifugación, lavando 2 veces con 10 mL de agua destilada para eliminar las nanoestructuras no depositadas sobre *g*-C₃N₄. El sólido resultante se resuspende en 2 mL de agua destilada y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido de color rojizo correspondiente a AuAg NPs-C₃N₄ (**34**).

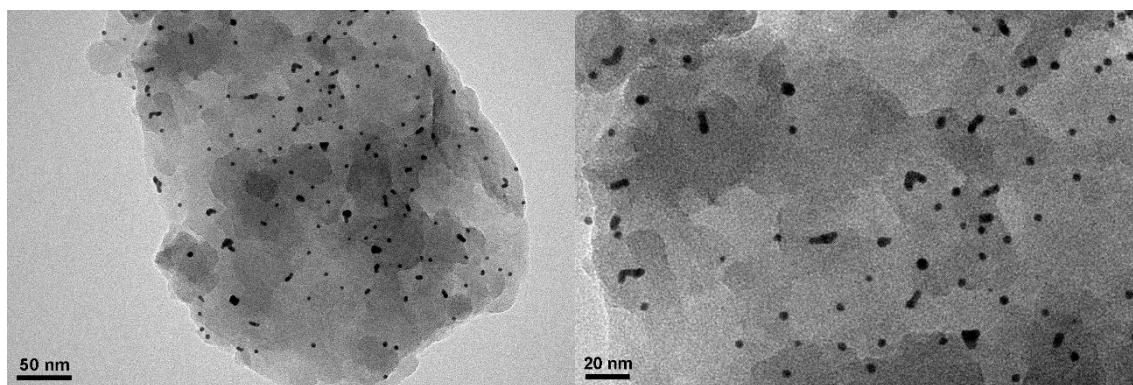


Figura E.89. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (**34**) complementarias a la Figura 3.22A.

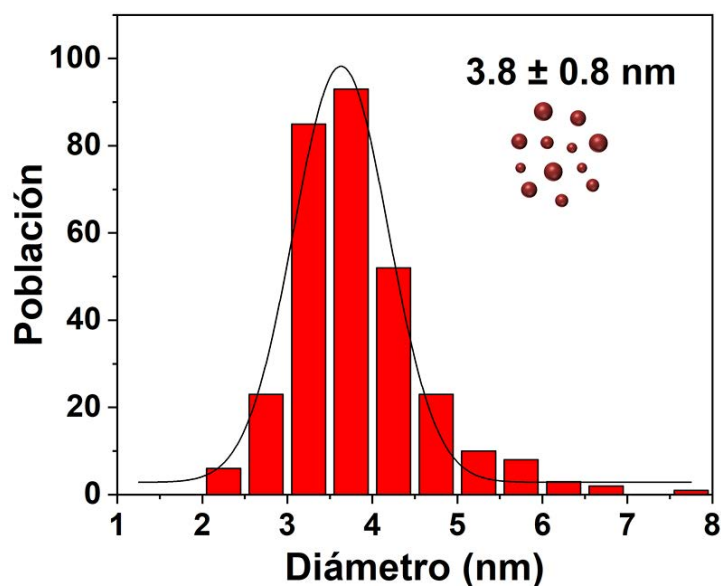


Figura E.90. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas presentes en la muestra AuAg NPs-C₃N₄ (34).

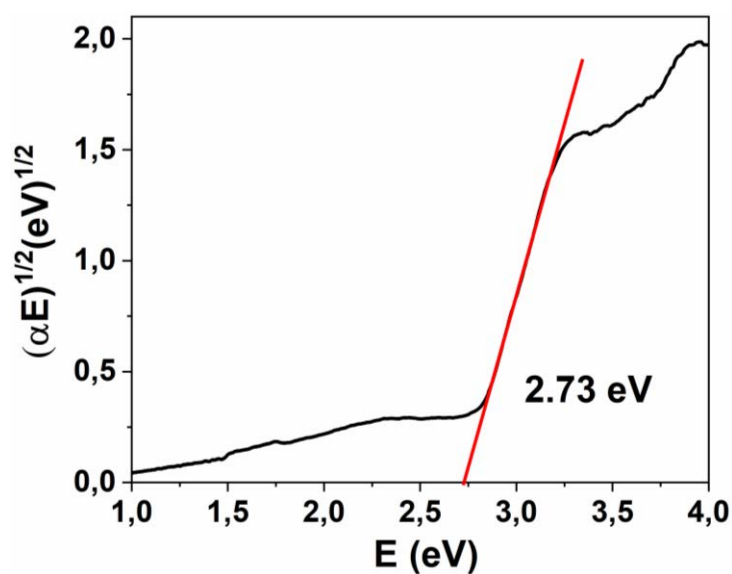


Figura E.91. Representación del Tauc plot para el sólido AuAg NPs-C₃N₄ (34).

E.6.8. Síntesis de AuAg NPs-C₃N₄ (35).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se añaden 50 mg de *g*-C₃N₄ en 10 mL de agua destilada y se mantienen durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos formando una dispersión de color amarillo pálido. Sobre esta se añaden 20 mg de AuAg NPs (33) disueltos en 10 mL de agua, tornado la mezcla a un color marrón/naranja. Suponiendo un rendimiento del

100% en la formación de las nanopartículas esféricas, estas representarían un 10% en peso con respecto a la cantidad de nitruro de carbono empleada (aproximadamente 5 mg de metal en los 20 mg de compuesto y 50 mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$). Dicha mezcla se mantiene bajo fuerte agitación durante toda la noche, aproximadamente 16 horas, y transcurrido este tiempo se elimina el disolvente mediante centrifugación, lavando 2 veces con 10 mL de agua destilada para eliminar las nanoestructuras no depositadas sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$. El sólido resultante se resuspende en 2 mL de agua destilada y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido de color anaranjado correspondiente a AuAg NPs- C_3N_4 (35).

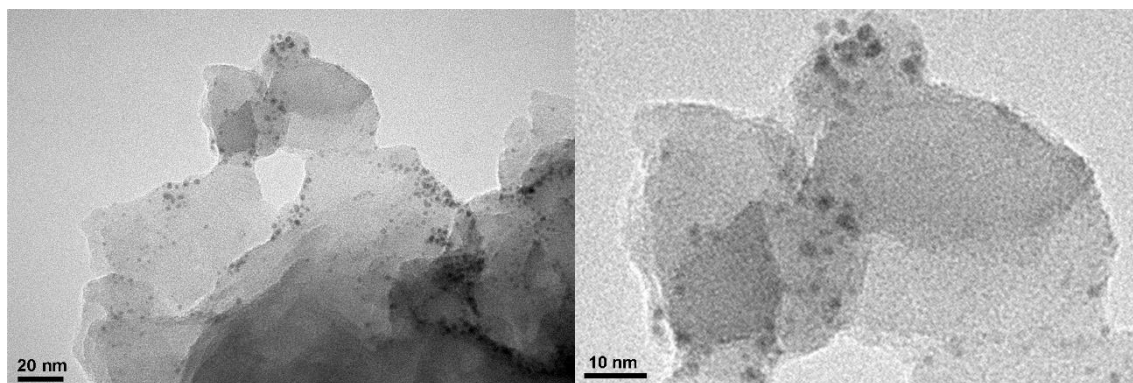


Figura E.92. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NPs- C_3N_4 (35) complementarias a la Figura 3.22B.

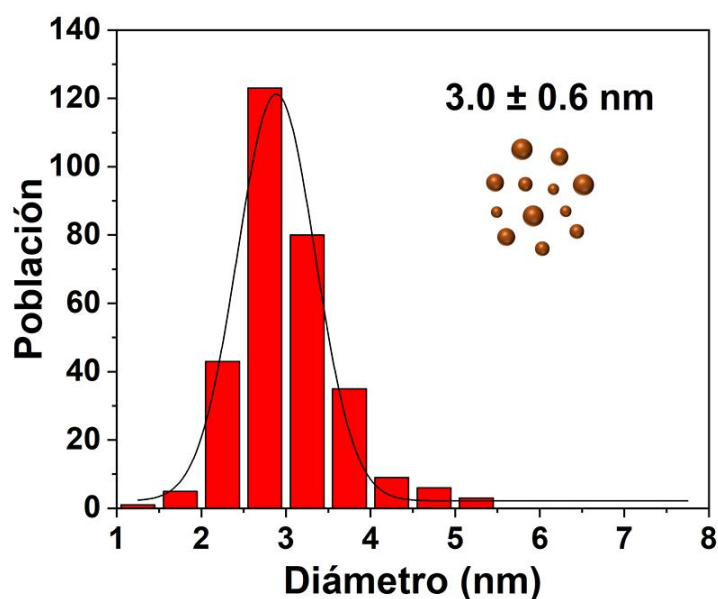


Figura E.93. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas presentes en la muestra AuAg NPs- C_3N_4 (35).

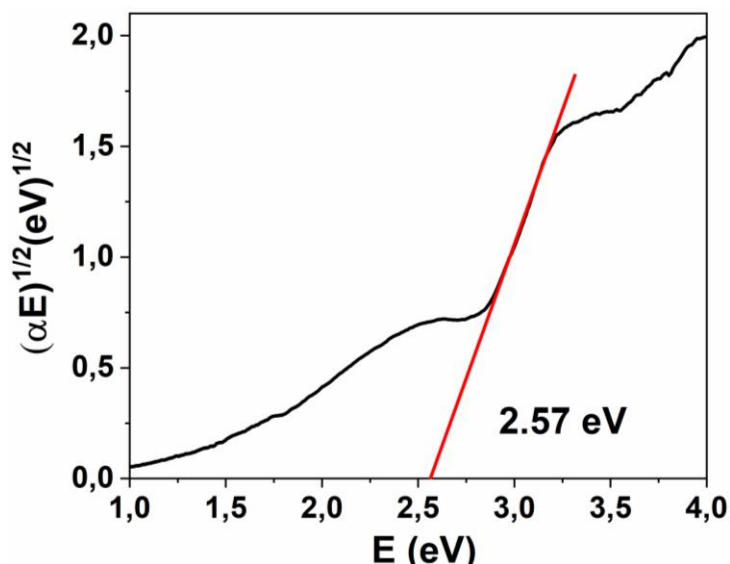


Figura E.94. Representación del Tauc plot para el sólido AuAg NPs-C₃N₄ (35).

E.6.9. Síntesis de Au NPs (36).

En un matraz esférico de 50 mL provisto de un agitador magnético se disuelve la totalidad del sólido obtenido en la síntesis de Au NPs (7) en 2.5 mL de THF dando lugar a una disolución rojiza. Sobre esta se añaden 25 mg de PEG-SH disuelto en 5 mL de agua destilada y se mantiene bajo fuerte agitación durante 2 horas. Tras este tiempo se elimina el THF mediante evaporación a presión reducida y el exceso de ácido oleico y de triisopropilsilano empleado en la síntesis de dichas nanopartículas esféricas es eliminado mediante 3 extracciones con 5 mL de tolueno, ya que ambos reactivos son solubles en la fase orgánica. Finalmente, la mezcla se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido esponjoso de color rojo correspondiente a Au NPs (36), el cual presenta una gran solubilidad en agua, etanol o metanol, entre otros.

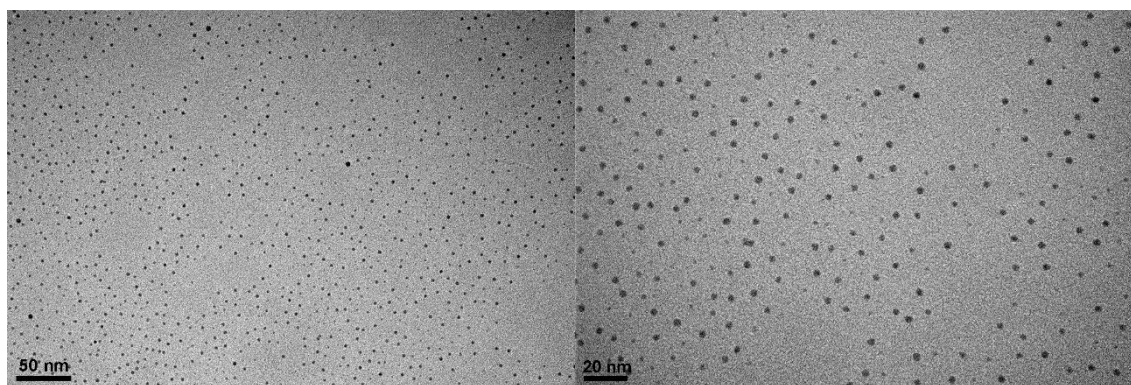


Figura E.95. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs (36) (Figura 3.24).

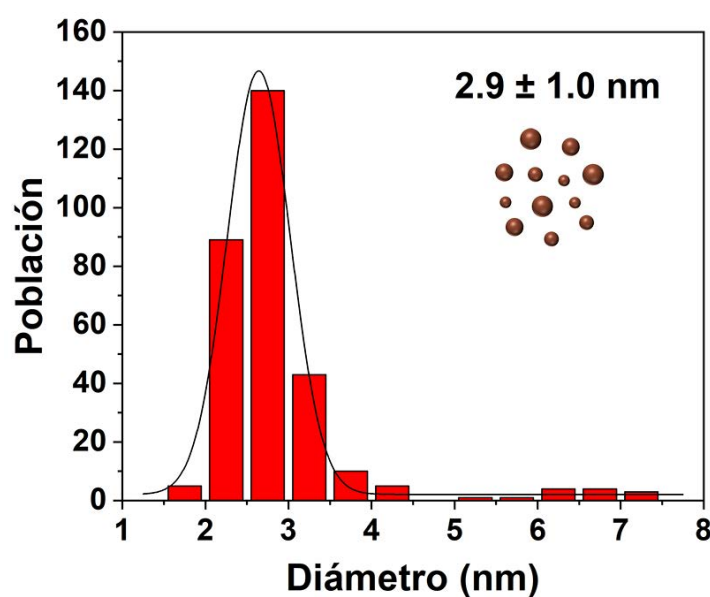


Figura E.96. Histogramas de la distribución de tamaños de la muestra Au NPs (36).

E.6.10. Síntesis de Au NPs-C₃N₄ (37).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se añaden 50 mg de *g*-C₃N₄ en 10 mL de agua destilada y se mantienen durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos formando una dispersión de color amarillo pálido. Sobre esta se añaden 20 mg de Au NPs (36) disueltos en 10 mL de agua destilada, tornando la mezcla a un color rojizo. Considerando un 100% el rendimiento en la síntesis de nanopartículas de oro, estas representarían un 10% en peso de la cantidad de semiconductor (5 mg de metal frente a 50 mg de *g*-C₃N₄). Dicha mezcla se mantiene bajo fuerte agitación durante toda la noche,

aproximadamente 16 horas, transcurrido este tiempo se elimina el disolvente mediante centrifugación (10 minutos, 5000 rpm). El sedimento obtenido se lava otras 2 veces con 10 mL de agua destilada para eliminar los restos no depositados sobre *g*-C₃N₄. El sólido resultante se resuspende en 2 mL de agua destilada y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido de color rojizo correspondiente a Au NPs-C₃N₄ (37).

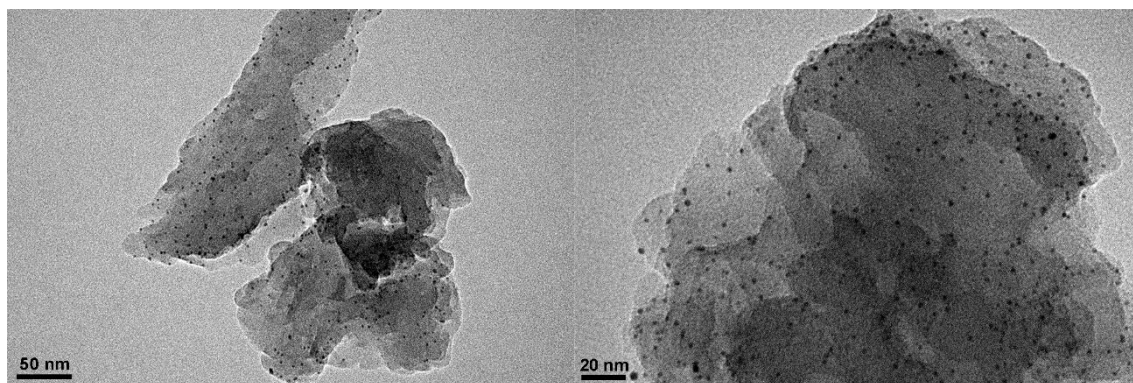


Figura E.97. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs-C₃N₄ (37) complementarias a la Figura 3.26A.

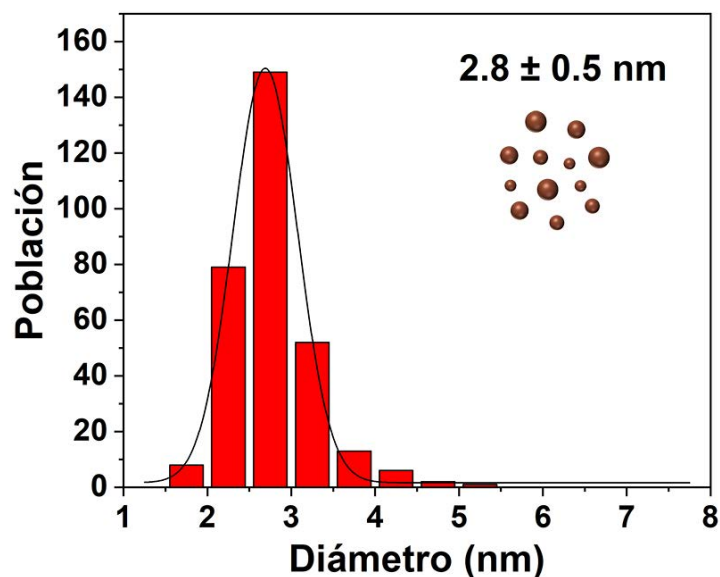


Figura E.98. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas presentes en la muestra Au NPs-C₃N₄ (37).

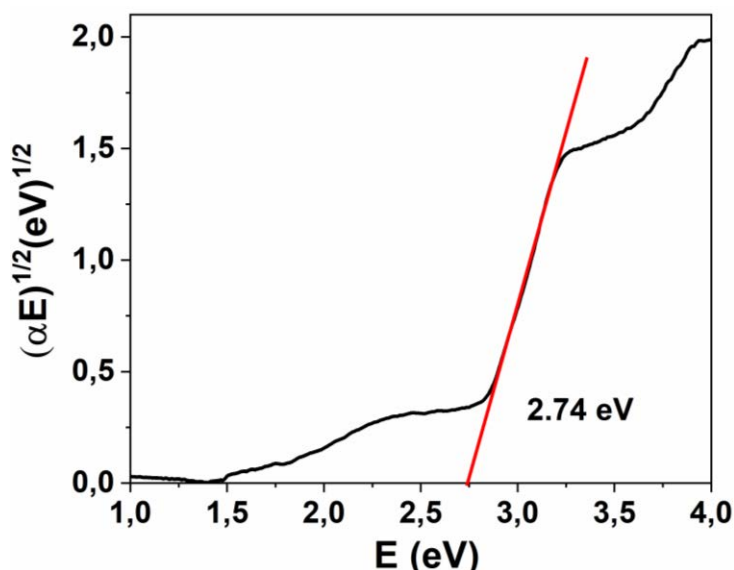


Figura E.99. Representación del Tauc plot para el sólido Au NPs-C₃N₄ (37).

E.6.11. Síntesis de Au NPs-SiO₂ (38).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se diluyen 185 mg de una dispersión blanquecina del 27% en peso en agua (lo que equivale a 50 mg de compuesto) de nanopartículas esféricas de sílice de menos de 50 nm de diámetro con 10 mL de agua destilada. Sobre esta se añaden 20 mg de Au NPs (36) disueltos en otros 10 mL de agua destilada, tornando la mezcla a un color rosáceo. Considerando un 100% el rendimiento en la síntesis de nanopartículas de oro, estas representarían un 10% en peso de la cantidad de aislante (5 mg de metal frente a 50 mg de sílice). Dicha mezcla se mantiene bajo fuerte agitación durante toda la noche, aproximadamente 16 horas, y transcurrido este tiempo se elimina el disolvente mediante centrifugación. El sólido obtenido se lava otras 2 veces con 10 mL de agua destilada para eliminar los restos no depositados. El sólido resultante se resuspende en 2 mL de agua destilado y se liofiliza durante 2 días, obteniéndose un sólido de color rojizo correspondiente a Au NPs-SiO₂ (38).

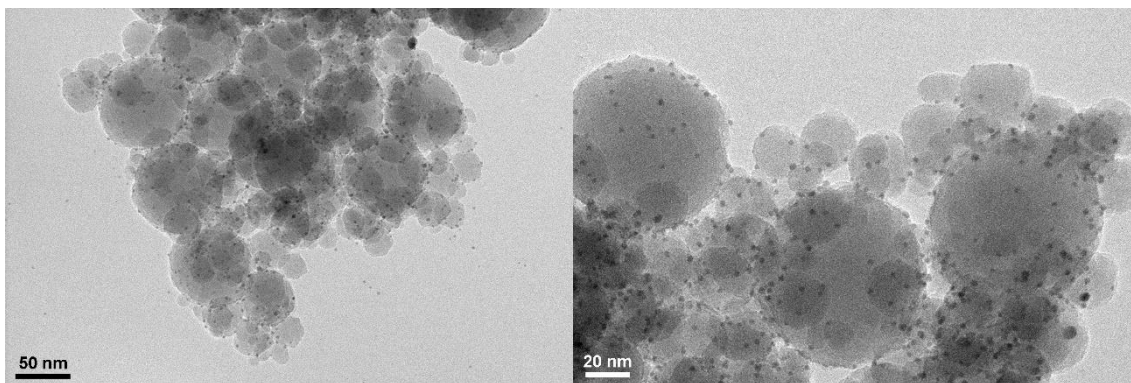


Figura E.100. Imágenes de TEM de la muestra Au NPs-SiO₂ (38) complementarias a la Figura 3.26B.

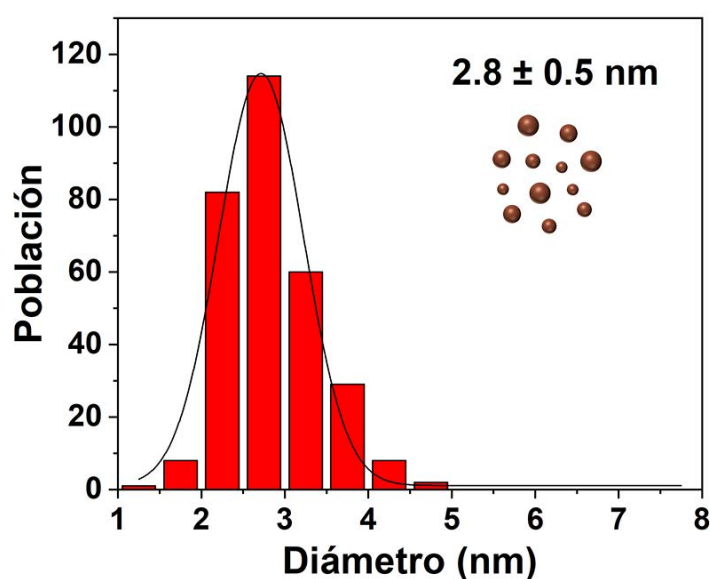


Figura E.101. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas presentes en la muestra Au NPs-SiO₂ (38).

E.6.12. Síntesis de AuAg NBs-PB (39).

En un matraz esférico de 50 mL, provisto de un agitador magnético, se disuelven 16 mg de AuAg NBs (20) en 6 mL de agua destilada y se añaden 40 μ L de HCl 1M para situar el pH de la disolución entre 2 y 5. Sobre esta se añaden 4 mg de nanocubos de azul de Prusia (PB) de 80 nm de tamaño en 2 mL de agua destilada, obteniéndose una mezcla de color azul debido a la alta coloración de este pigmento. Suponiendo un 100% de rendimiento en la síntesis de AuAg NBs (20), la proporción entre el metal y PB sería de 1:1. La mezcla se mantiene bajo

fuerte agitación durante 2 horas y se elimina el disolvente mediante centrifugación, lavando el sólido obtenido con 10 mL de agua destilada. Finalmente, se redisuelve en 2 mL de agua y se liofiliza durante 2 días, obteniendo un sólido esponjoso de color azul oscuro muy intenso correspondiente a AuAg NBs-PB (39).

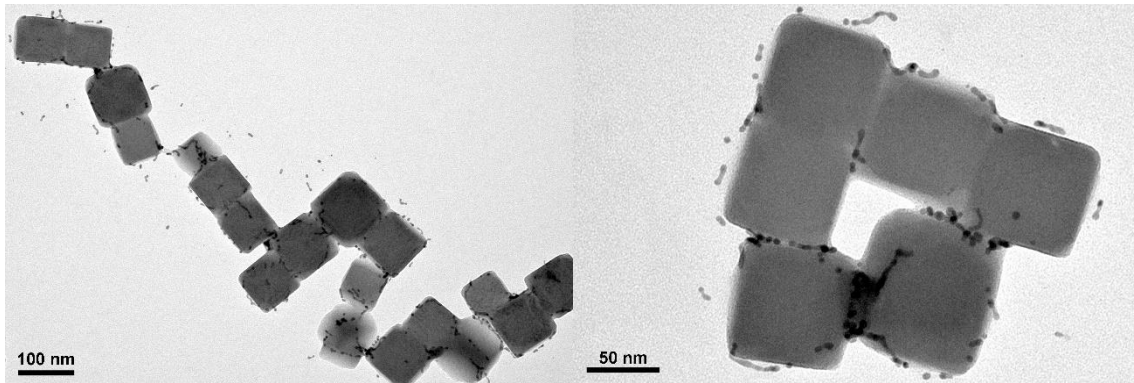


Figura E.102. Imágenes de TEM de la muestra AuAg NBs-PB (39) (Figura 3.32).

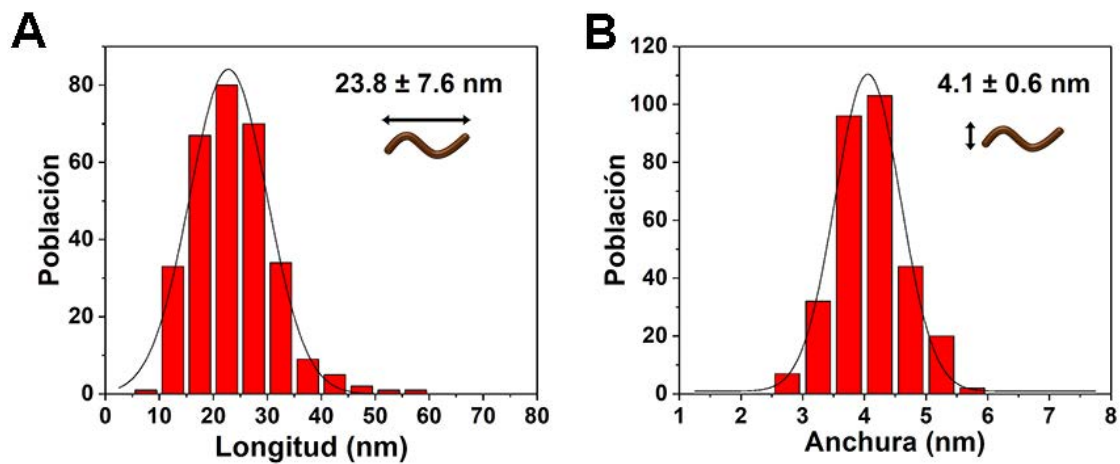


Figura E.103. Histogramas de la distribución de longitud (A) y anchura (B) de las nanobarras presentes en la muestra AuAg NBs-PB (39).

E.7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 353–354.
- (2) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069–8076.