
Síntesis, caracterización
espectral y eléctrica de
nanopartículas metálicas:
Platino

Lic. Gonzalo Pérez Oyenard

Tutor: Dr. Eduardo Méndez

Laboratorio de Biomateriales
Instituto de Química Biológica
Facultad de Ciencias
Universidad de la República (Uruguay)

- 2015 -

"La dignidad no consiste en los honores recibidos sino en el propio reconocimiento de merecer lo que tenemos".

Aristóteles

Tabla de contenido

Agradecimientos	6
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Platino: Propiedades y características	8
1.2. Síntesis de nanopartículas de Platino	9
1.2.1. Control del tamaño y de la uniformidad.....	11
1.2.2. Control de la forma	11
1.2.3. El rol del agente reductor	13
1.2.4. El rol del agente protector	15
1.3. Propiedades ópticas de las nanopartículas de platino	18
1.3.1. Resonancia del plasmón superficial (SPR)	18
1.3.2. Teoría de Mie	19
1.3.3. Simuladores de espectros UV-Vis basados en la Teoría de Mie.....	21
1.3.4. Fuente de datos	22
1.3.5. ¿Cuál es la longitud de onda de la banda SPR para las PtNPs?	22
1.4. Aplicaciones de las nanopartículas de Platino.....	26
1.5. El ácido 2-tiobarbitúrico como potencial agente protector	27
1.5.1. Propiedades químicas del TBA.....	27
1.5.2. Propiedades espectrales de TBA.....	29
1.5.2.1. Espectroscopia electrónica (UV-Vis)	29
1.5.2.2. Espectroscopia vibracional (FTIR)	32
1.5.3. Propiedades electroquímicas del TBA	33
1.5.4. Complejos metálicos con ácido 2-tiobarbitúrico	34
1.5.5. Síntesis de nanopartículas recubiertas con TBA: Antecedentes.....	36
2. OBJETIVOS.....	39
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
3.1. Reactivos y soluciones	40

3.2. Simulaciones de los espectros UV-Vis basadas en la teoría de Mie	41
3.3. Instrumentación.....	42
3.3.1. Espectroscopia en el rango UV-Visible.....	42
3.3.2. Espectroscopia en el rango infrarrojo medio (FTIR)	42
3.3.3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	43
3.3.4. Estudios electroquímicos	43
3.4. Procedimientos experimentales	44
3.4.1. Síntesis de PtNPs “desnudas”	45
3.4.2. Cinética de reducción del $H_2Pt^{IV}Cl_6$ en presencia de TBA	45
3.4.3. Síntesis de PtNPs-TBA a partir del complejo Pt(II)-TBA	46
3.4.4. Síntesis de PtNPs con citrato en medio acuoso	46
3.4.5. Desplazamiento de los iones citrato con TBA	46
4. RESULTADOS.....	47
4.1. Simulaciones de los espectros electrónicos	47
4.2. Síntesis de PtNPs en ausencia de TBA	49
4.3. Cinética de reducción de ácido cloroplatínico en presencia de TBA	52
4.4. Síntesis de PtNPs a partir de complejo Pt(II)-TBA.....	59
4.5. Síntesis de PtNPs con citrato en medio acuoso	64
4.6. Síntesis de PtNPs - TBA por desplazamiento de citrato en medio acuoso.....	69
4.7. Estudios electroquímicos	72
5. DISCUSIÓN	74
5.1. Localización de la banda de plasmón superficial en las PtNPs	74
5.2. Síntesis de PtNPs: aspectos cinéticos y termodinámicos	76
5.3. Estabilidad de las PtNPs	81
5.4. Comportamiento electroquímico	82
6. CONCLUSIONES.....	84
7. REFERENCIAS	86

ANEXO 1.....	90
ANEXO 2.....	91
ANEXO 3.....	92

Agradecimientos

Primero y como más importante quiero hacer mención al Dr. Eduardo Méndez; faltan palabras para agradecerle su dirección en este trabajo de investigación. Su aporte y compromiso en momentos clave hicieron posible la conclusión de este posgrado en Química.

Agradezco a los integrantes del Laboratorio de Biomateriales, por su cordialidad y compañía que hicieron del trabajo en el laboratorio una experiencia enriquecedora. Destaco en particular la disposición del Lic. Santiago Botasini; su contribución en los experimentos de infrarrojo fue muy importante, así como también su generosidad a la hora de compartir conocimientos sobre la temática de estudio. Un saludo especial a Fernanda, Laura, Paula, Aldana y Jessica. También a Gonzalo Heijo por sus dosis de buen humor.

Agradezco al Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias, del cual tuve el gusto de formar parte durante varios años, por compartir los equipos de uso común para la realización de las experiencias.

Quiero agradecer a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) y al Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas (PEDECIBA) por la financiación brindada durante el desarrollo de este posgrado.

Finalmente, saludo a mi familia y amigos, así como también a todos aquellos que me acompañaron de una forma u otra durante el largo tránsito hacia la conclusión de este posgrado.

Gonzalo Pérez Oyenard

Setiembre, 2015

1. INTRODUCCIÓN

La Nanociencia ha surgido como una disciplina de una alta especificidad que, sin embargo, terminó siendo reconocida mundialmente como un área trans-disciplinar. Una faceta importante que da cuenta de este hecho es el desarrollo de la Nanotecnología, como área de aplicación de los conocimientos generados desde la Nanociencia. Virtualmente todas las áreas científicas actualmente desarrolladas tiene una contraparte “nano”: Nanofísica, Nanoquímica, Nanobiología, Nanofotónica, Nanomagnetismo, Nanotoxicología, y un largo etcétera. Pero también, diferentes áreas sociales que se ocupan de la incidencia de las Ciencias en la sociedad, también han encontrado un campo de desarrollo: Nanoseguridad, Nanoprotección, Nanoregulación, etc.

Uno de los principales desarrollos de las Nanociencias está en la subdisciplina Nanofotónica, que se emparenta con aplicaciones directas dentro del área de los Nanosensores/Nanobiosensores. La Nanofotónica y sus aplicaciones hacen uso de una propiedad presente en algunas nanopartículas, que es la existencia del *plasmón superficial*. Las nanopartículas que poseen esta propiedad se llaman *nanopartículas plasmónicas*, y entre ellas se encuentran las nanopartículas de oro, plata y cobre.

Entre los nanomateriales plasmónicos, aquellos de oro y plata son los que han recibido la mayor atención. En el caso del oro, debido a que su banda de absorción del plasmón superficial se encuentra en una región del espectro visible que da lugar a intensas y vivas coloraciones, sus aplicaciones se han centrado primordialmente en el desarrollo de nanosensores. En el caso de la plata, si bien presenta una banda de absorción del plasmón superficial en la región visible del espectro, los colores que producen sus disoluciones coloidales no son tan vívidos. Sin embargo, las propiedades antisépticas de estos materiales hacen de las nanopartículas de plata las más empleadas en aplicaciones comerciales de todo tipo, incluyendo objetos de uso cotidiano.

Por su parte, las nanopartículas de platino (PtNPs) han encontrado un lugar de privilegio dentro del desarrollo de catalizadores, por lo que gran parte de sus estudios están destinados a la formación de PtNPs adsorbidos sobre otros materiales, y en el estudio de sus propiedades catalíticas. Desde el punto de vista de la Nanofotónica, los estudios relacionados con el plasmón superficial de las PtNPs son escasos y contradictorios.

En lo que sigue, desarrollaremos algunos aspectos fundamentales de las PtNPs. Particularmente nos concentraremos en las nanopartículas esféricas, y en las aplicaciones relacionadas con la Nanofotónica.

1.1. Platino: Propiedades y características

El Platino es un elemento perteneciente al grupo 10 de la tabla periódica, dentro de los metales de transición. Junto con el oro, el paladio y la plata, integra el grupo de los metales nobles debido a su elevado potencial para la reacción de oxidación que le permite ser relativamente inerte frente a la mayoría de las sustancias (Tabla 1). A su vez, la característica electrónica de su orbital $5d$ parcialmente vacío le permite alojar electrones extra, una característica que lo convierte en un excelente electrocatalizador ¹.

Tabla 1. Propiedades del Platino

Masa atómica	195.084 uma
Estructura cristalina	cúbica centrada en las caras
Densidad	21450 kg m ⁻³
Calor específico	130 J K ⁻¹ kg ⁻¹
Conductividad eléctrica	9.5 x 10 ⁶ S m ⁻¹
Conductividad térmica	71.6 W K ⁻¹ m ⁻¹
Punto de fusión	1769 °C
Punto de ebullición	3825 °C
Entalpía de vaporización	469 kJ mol ⁻¹
Entalpía de fusión	22.17 kJ mol ⁻¹
Radio atómico	139 pm
Radio covalente	136 pm
Radio de van der Waals	175 pm
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Potencial de reducción	1,74 V
Electronegatividad	2.28
1ª energía de ionización	870 kJ mol ⁻¹
2ª energía de ionización	1791 kJ mol ⁻¹

El platino se disuelve solamente en agua regia, y sus principales estados de oxidación son +2 y +4 aunque los estados +5 y +6 también existen. Estos últimos están confinados al PtF_5 y PtF_6 , siendo el primero muy inestable frente a la reacción de dismutación a PtF_4 y PtF_6 ².

Para el estado de oxidación +4 se conocen todos los halogenuros, que forman complejos de geometría octaédricas. La hidrólisis del $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ produce $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el cual se disuelve en HCl para formar H_2PtCl_6 . El ácido cloroplatínico, $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$, es el material de partida para la síntesis de los derivados del platino. Se hidroliza en medio acuoso para dar $\text{H}[\text{PtCl}_5(\text{OH}_2)]$ y $\text{H}[\text{PtCl}_4(\text{OH}_2)_2]$, en una reacción que puede ser revertida agregando HCl. El Pt(IV) forma una amplia gama de complejos de geometría octaédricos que son cinéticamente inertes, es decir, reacciona con $t_{1/2} \gg 1 \text{ min}$ ².

Los complejos de Pt(II) tienden a presentar un arreglo planar cuadrado ^{1e}. Existe una amplia variedad de complejos con ligandos monodentados: $[\text{PtX}_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I, CN, SCN), $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ (X = Cl, Br; L = NH_3 , NR_3 , RCN, py, PR_3 , SR_2), y $[\text{PtL}_4]^{2+}$ (L = PR_3 , NH_3 , NR_3 , MeCN). Por su parte, la escasez de complejos con oxígeno como átomo donador se debe a que el Pt(II) es un centro metálico blando, lo que hace que incluso su ion tetraacuado, $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ sea inestable ².

1.2. Síntesis de nanopartículas de Platino

Las estrategias de síntesis de PtNPs se han enfocado principalmente a su empleo en electrocatálisis, y por lo tanto buscan aumentar la superficie expuesta y establecer morfologías específicas que aporten una actividad catalítica incrementada y con mayor especificidad ³. Las propiedades catalíticas de las PtNPs dependen fuertemente de su morfología y de su tamaño ⁴ así como de la relación con el área total efectiva. Existe una diversidad de métodos para sintetizar PtNPs que dan lugar a variadas formas ⁵: cubos, hilos, tubos, esferas, multipodos, poliedros y cajas ^{6,7}. Todas estas formas dependen fuertemente de los parámetros de la síntesis, de la naturaleza de los reactivos, del medio de reacción (acuoso u orgánico), de la temperatura y del tiempo de síntesis ³. Por ejemplo, estudios recientes revelan que se pueden obtener nanohilos de Pt ³ en medio acuoso, mientras que se obtienen principalmente partículas esféricas con el método de microemulsiones acuosas en fase orgánica ⁸. Por otro lado, las PtNPs de forma dendrítica aparecen cuando la síntesis se realiza en medio acuoso de alta fuerza iónica en presencia de nitrito ³. A su vez, la reducción de sales de Pt en presencia de otros metales, como por ejemplo cristales de cobalto, conduce a la aparición de una gran variedad de formas de PtNPs ⁹. Se pueden producir nanocubos, poliedros y nanocubos trancos a partir del precursor

acetilacetionato de Pt(II) en presencia de ácido oleico/oleilamina como reductor y en presencia de trazas de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^{6b}.

La síntesis de PtNPs, así como la de otras nanopartículas metálicas, se basa en la reducción de una sal del metal por parte de un agente reductor, en determinado medio, y en presencia de un agente protector¹⁰. Los precursores de Pt más utilizados son el ácido clorplatínico, H_2PtCl_6 ¹¹, el cloroplatinato de potasio, K_2PtCl_6 ¹², el tetracloroplatinato de potasio, K_2PtCl_4 ¹³, y el acetilacetionato de platino, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ¹⁴. El rol del agente protector, el cual se tratará en detalle más adelante, es crucial a la hora de la síntesis de las nanopartículas nacientes impidiendo su agregación. Existen dos estrategias generales para la síntesis de PtNPs. Por un lado la síntesis directa en solución acuosa^{4b,15} donde la sal metálica, el agente protector y el reductor se encuentran en la misma fase. La otra estrategia consiste en agregar los reactivos iónicos disueltos en pequeños volúmenes de fase acuosa a una fase orgánica, para formar micelas^{8a,16}. El microambiente generado en cada micela permite que los procesos de reducción de la sal metálica, crecimiento de las PtNPs nacientes y recubrimiento por el agente protector se realicen de forma controlada, asegurando un control sobre el tamaño de la PtNPs resultante así como de su homogeneidad. A su vez, este método permite la disolución de agentes protectores hidrofóbicos, con los cuales resulta dificultosa la síntesis directa en fase acuosa.

El proceso de nucleación y crecimiento de las PtNPs y los mecanismos vinculados a la creación de las diferentes morfologías se encuentra aún en discusión, debido a la complejidad de los sistemas utilizados^{3,8a,17} así como también a la falta de técnicas analíticas *in situ* que permitan el seguimiento de la reacción en tiempo real. Sin embargo, está generalmente aceptado que la reducción se da de forma consecutiva, en un primer paso de Pt(IV) a Pt(II) para luego dar lugar al Pt(0). Estas reacciones no son simultáneas, debido a que la presencia de Pt(IV) inhibiría la reducción de Pt(II). Algunos estudios indican que debe convertirse un 95% del Pt(IV) para que la reacción pueda derivar en Pt(0)¹⁸.

La síntesis electroquímica de PtNPs debe ser asistida por el desprendimiento simultáneo de gas hidrógeno^{18b}, que se consigue con la aplicación de altos potenciales catódicos¹⁹, e incluso de altas temperaturas^{14b,20}. Esta necesidad de incluir condiciones extremas de reducción, y que no son necesarias en el caso de la síntesis de otras nanopartículas de metales nobles (Au, Ag), están de acuerdo con un mecanismo complejo de reducción que involucre varias etapas, como se mencionó previamente.

Si bien la formación de las PtNPs por métodos electroquímicos parece ser un problema resuelto, esta metodología da lugar a PtNPs adsorbidas sobre los electrodos, por lo que no sería útil para la síntesis de una disolución coloidal de PtNPs. De hecho, son muy pocos los antecedentes de la síntesis en solución de PtNPs, lo que da cuenta de su dificultad. Es por esto que se requieren estudios que tiendan a una mejor comprensión de la complejidad del sistema de síntesis en solución, tomando en cuenta todas las reacciones involucradas en este proceso.

1.2.1. Control del tamaño y de la uniformidad

Como ya se mencionó, son muchos los parámetros que pueden afectar el tamaño y la forma de las PtNPs, dado el proceso de nucleación y posterior crecimiento. En los estados iniciales, los átomos metálicos derivados de la reducción de los iones de Pt colisionan para producir pequeños clústeres³. Cuando el tamaño de los clústeres es menor que cierto valor crítico, el sistema se estabiliza (disminuye su energía de Gibbs) formando otros nuevos a partir de colisiones espontáneas, dando lugar a la fase de crecimiento que conduce a las nanopartículas. De esta forma, se distinguen tres variables importantes a ser considerados durante la síntesis: la energía de Gibbs superficial de las nanopartículas nacientes, la temperatura de reacción y la concentración de los iones metálicos a ser reducidos, la cual a su vez es dependiente de la concentración de agente reductor.

Las altas energías superficiales de Gibbs producen elevados tamaños críticos dificultando la generación de clústeres y por lo tanto su posterior nucleación. Por otro lado, las altas temperaturas de reacción y la alta concentración de los precursores aceleran el proceso de nucleación, ya que se favorece el número de colisiones que forman los clústeres. Es de esperar entonces que la síntesis a altas temperatura favorezca la formación de nanopartículas de mayor tamaño, mientras que mayores concentraciones de agente reductor permitan la aparición de mayor cantidad de clústeres de menor tamaño. La adecuada combinación de estos factores permite el diseño de metodologías sintéticas que incluyan el control de la forma y del tamaño.

1.2.2. Control de la forma

La forma de las PtNPs puede ser controlada por factores termodinámicos o cinéticos, los cuales toman en cuenta la naturaleza de las propiedades estructurales del Pt y su interacción con el solvente, el agente protector y el agente reductor. La celda unidad con la cual cristaliza el Pt es centrada en las caras (*fcc*, del inglés *face centered cube*), la cual está conformada por tres planos de bajo índice de Miller (100), (110) y (111). De esta forma, las superficies de Pt

generalmente exponen uno de estos planos hacia la superficie, siendo el plano (111) el que posee la menor energía superficial, mientras que el plano (110) es el que tiene la de más alta energía superficial. De esta manera, las morfologías “simples” como las tetraédrica, cúbica y octaédrica, así como sus formas trunca, son predichas a partir de cristales *fcc*³. Sin embargo, la introducción de defectos, falta o exceso de átomos en la celda unidad, repercute en la formación de formas con menor simetría, tales como los nanohilos, platos, trípodos planos y múltipodos²¹ (Figura 1).

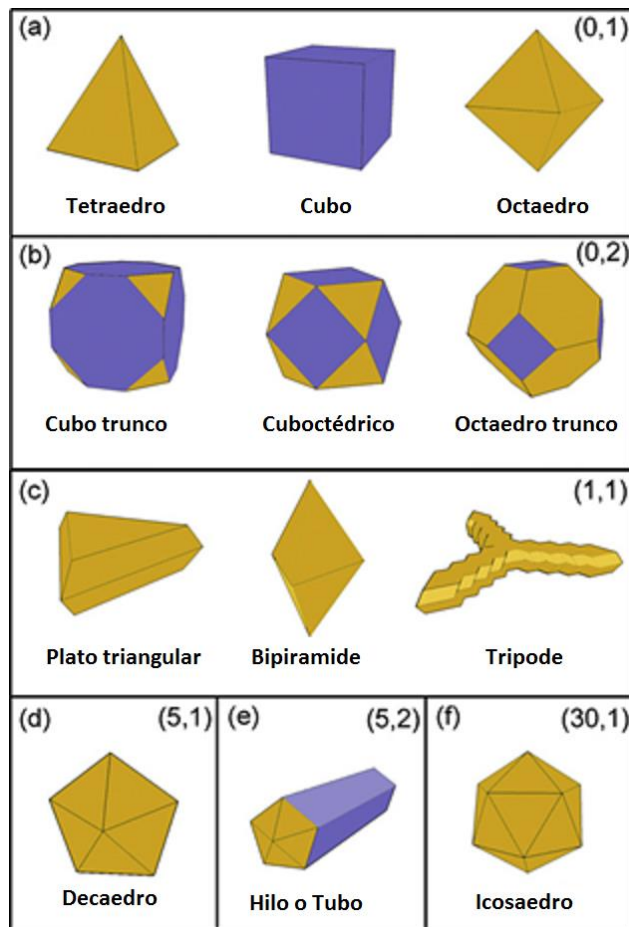


Figura 1. Posibles formas de nanopartículas de platino. a- Formada por una única faceta expuesta sin defectos; b- formadas por dos facetas distintas sin defectos; c-f formadas por dos facetas con defectos. La notación (m, n) representan el número de defectos m y el número de facetas n del cristal expuestos a la superficie. Adaptado de Ref. ³.

Para aquellas formas sin defectos, la inhibición selectiva del crecimiento de determinadas superficie o la modificación de su estabilidad relativa es la clave para que se obtengan formas no-esféricas. Estudios *in situ* de la cinética de crecimiento y evolución de nanocristales de Pt en solución demuestran que el crecimiento a baja concentración de precursor ocurre de forma lenta y lleva a morfologías facetadas, las cuales son características de un control termodinámico. Por otro lado, cuando la concentración de precursor es alta el crecimiento se da a una velocidad mucho mayor, favoreciéndose la aparición de nanoestructuras porosas ^{15b}.

El diseño de estrategias sintéticas que tomen en cuenta el control del tipo y número de defectos es vital a la hora de lograr formas de baja simetría ³. Otras condiciones incluyendo la concentración, el tiempo y la temperatura son también críticos. La formación de planos espejo es termodinámicamente favorecida si la disminución de la energía de Gibbs superficial es compensada por el incremento de energía que conlleva a la aparición de estos defectos. La formación de diferentes morfologías en las nanopartículas pueden ser atribuidos a defectos existentes en el núcleo naciente y su posterior crecimiento. Por ejemplo, el crecimiento en planos equivalentes (211) con una faceta (111) lleva a la formación de trípodes planos ⁷.

1.2.3. El rol del agente reductor

Varios agentes reductores, con distinto poder reductor, son utilizados para la síntesis de PtNPs. En medio acuoso, los más utilizados son borohidruro de sodio, hidrazina, hidrógeno gaseoso, citrato de sodio y ácido ascórbico (Figura 2) ^{4a}.

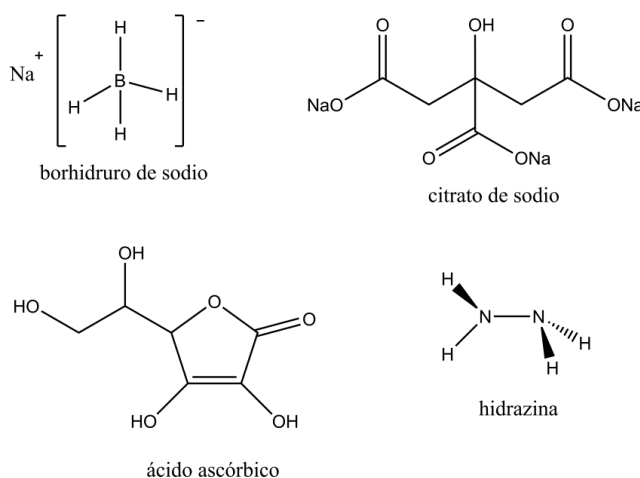
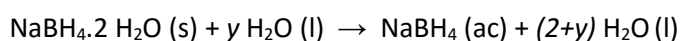
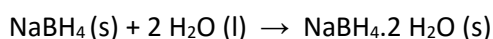


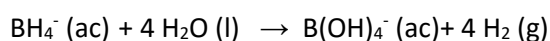
Figura 2. Agentes reductores comúnmente empleados en la síntesis de PtNPs

El elevado poder reductor del borohidruro se explica por el intercambio de 8 electrones que experimenta en su oxidación a ortoborato. Las morfologías resultantes de las PtNPs dependen del pH de reacción: a pH altos la baja velocidad de reducción facilita la formación de cubos. Por otro lado, si el medio de síntesis es ácido, el borohidruro rápidamente se hidroliza generando hidrógeno, el cual finalmente oficia como agente reductor dando lugar a la aparición de nanopartículas de forma cubo-octaédrica.

La oxidación de borohidruro en medio acuoso comienza con la absorción de agua del medio para formar los iones acuosos:



seguido de la oxidación de borohidruro catalizada en medio ácido:



La combinación de la hidrólisis y la oxidación (ambas reacciones con el agua) hacen que el reactivo sea muy inestable y que pierda gradualmente su capacidad reductora con el tiempo. Para minimizar esta efecto se debe de almacenar el borohidruro en desecadores con una humedad no mayor del 20 % (este valor se alcanza con ácido sulfúrico concentrado). Para ello, es necesario controlar la calidad del reactivo, en particular por la ausencia de productos oxidados¹ que se forman con el paso del tiempo²².

Por otro lado, cuando se utiliza ácido ascórbico como agente reductor se obtienen estructuras porosas^{15b}. La adsorción de ácido ascórbico sobre Pt es débil y se produce en forma disociativa cuando el metal se encuentra polarizado, dejando un residuo adsorbido de CO²³. El potencial redox de este agente es 0.264 V_{Ag|AgCl}, lo que lo hace adecuado para la reducción de los iones del Pt²³.

¹ En las ecuaciones se denota como "B(OH)₄⁻" al producto de oxidación. Sin embargo, no existe una definición exacta de este producto de oxidación, al que se le denomina en forma genérica "ortoborato". Comunicación personal del Prof. Dr. Carlos Kremer.

1.2.4. El rol del agente protector

Los agentes protectores cumplen un rol fundamental en el mecanismo de formación de las nanopartículas ya que son responsables de la estabilidad de la solución coloidal formada^{4b,6b,24}. La disminución de la energía de Gibbs total producida por la adsorción del agente protector previene el crecimiento de las nanopartículas e impiden el proceso de agregación. Este fenómeno ocurre gracias a la capacidad de los agentes protectores de interactuar con la superficie metálica de las nanopartículas, ya sea de forma covalente (protección por adsorción química) o iónica (protección electrostática), por impedimento estérico (protección estérica), o por factores mixtos (protección electroestérica).

Los agentes protectores también pueden determinar la morfología que adquieren las nanopartículas en su síntesis. Como ya se mencionó, cuando el agente protector se adsorbe selectivamente sobre determinada faceta del Pt, la morfología de la nanopartícula puede ser controlada. Esto se debe a las distintas propiedades electrónicas y arreglos atómicos que posee cada faceta superficial; los átomos solubles accederán de forma más fácil a zonas desprotegidas de la superficie, determinando un crecimiento anisotrópico. Debido a esto, la preferencia de adsorción de determinado agente protector en una faceta con respecto a otras dirige el crecimiento de la nanopartícula hacia determinadas direcciones cristalográficas²⁵.

Por otro lado, los agentes protectores pueden oficiar de sitios de unión para unir otros ligandos a la nanopartícula una vez formada²⁶. De esta manera, las nanopartículas pueden ser biofuncionalizadas mediante la unión de anticuerpos u otras moléculas biológicas de interés para su uso en biomedicina²⁷.

Las sustancias orgánicas, ya sean aquellas conteniendo regiones hidrofóbicas que pueden fisisorberse sobre la superficie metálica, o con grupos activos que permitan la formación de interacciones covalentes o iónicas con ésta, pueden ser usadas como agentes protectores. Las largas cadenas hidrofóbicas de carbono pueden ejercer un impedimento estérico al contacto entre las nanopartículas dificultando su agregación y deteniendo su crecimiento. Por ejemplo, se pueden alcanzar PtNPs de morfologías cúbica y tetraédrica utilizando ácido acrílico y poliacrilato como agentes protectores³. Otros agentes utilizados han sido el ácido oleico y oleilamina, que favorecen la formación de nanopartículas cúbicas²⁸. El citrato es uno de los agentes protectores más utilizados, y se une débilmente a la superficie de las nanopartículas

nacientes ^{13b,24,29}, pudiendo ser desplazado ³⁰. Esto lo convierte en una excelente alternativa para llevar a cabo reacciones de sustitución de ligando.

Los iones y las moléculas inorgánicas tienen un rol fundamental en la morfología de las nanoestructuras nacientes del Pt que se producen durante la síntesis de las nanopartículas. Las especies inorgánicas se adsorben selectivamente sobre ciertas facetas del platino, de forma análoga a como lo hacen las moléculas orgánicas adsorbibles, favoreciendo o inhibiendo el crecimiento de las nanopartículas en determinadas direcciones. Por ejemplo, las especies de Ag afectan la forma de las nanopartículas de Pt de manera significativa. Tanto su forma metálica Ag(0) como su ion Ag_4^{+2} se adsorben con preferencia sobre los planos (100) por sobre los planos (111) ³¹, alterando las velocidades de crecimiento de las nanopartículas nacientes en estas direcciones, y favoreciendo la formación de estructuras cúbicas, cubo-octaédrica y octaédrica ³. La presencia de iones de Co en el medio de síntesis alteran las morfologías de las PtNPs resultantes ⁹. La presencia de pequeñas trazas de $Fe(CO)_5$ lleva a la formación de múltiples morfologías ^{6b}. Por otro lado, los iones nitrito forman complejos con Pt(II) y Pt(IV), induciendo el crecimiento preferencialmente a lo largo de la dirección (111), formando tetraedros y octaedros con facetas expuestas (111) bien definidas. Los iones sulfato se adsorben fuertemente a superficies (111) ³² por lo que pueden inhibir el crecimiento en esta dirección, no favoreciendo la forma cúbica.

Finalmente, el grado de hidrólisis de los oxoaniones de Pt(IV), $PtCl_5(H_2O)^-$ y $PtCl_4(H_2O)_2$, son claves en el control de la morfología ³. Estas especies se adsorben selectivamente sobre los planos (111) del Pt dando lugar a nanopartículas de forma cúbica.

En suma, la variedad de condiciones experimentales, precursores, medios de reacción y agentes reductores dan cuenta de la formación de diferentes morfologías para las PtNPs. A modo de ejemplo, en la Tabla 2 se ejemplifican una diversidad de resultados publicados que dan cuenta de esto.

Tabla 2. Morfologías de nanopartículas de Pt obtenidas por diferentes rutas de síntesis en solvente acuoso.

Adaptado de Ref. ³.

Precursor	Reductor	Surfactante	Condiciones	Forma
K ₂ PtCl ₄	H ₂	Na[PA]	TA, 12 H	C, T
K ₂ PtCl ₄	H ₂	Acido Acrílico	TA, 12 H	C, T
K ₂ PtCl ₄	H ₂	PNIPA	LCST	C
K ₂ PtCl ₄	H ₂	PNEA	LCST	Tri
K ₂ PtCl ₄	H ₂	PVP, PNIPA	TA	Tri, Cu, Hex
K ₂ PtCl ₆	H ₂	Na[PA]	TA	C, OT
K ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP	25-45 °C	T
H ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP	TA	T
K ₂ PtCl ₆	H ₂	Na ₃ [Cit]	TA	C, T, Hex
H ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP	TA	Tet, SF
K ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP	TA	Tet
Na ₂ PtCl ₄	PVP	PVP	80 °C	Tri, E
K ₂ PtCl ₆	Na ₃ [Cit]	Na[PA]	Reflujo 3.5 hs.	E
K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄ , H ₂ , AA	TTAB	50 °C	C, CO, PP
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB	TA	C
K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB	RT, 12 H	DD
H ₂ PtCl ₆	EtOH	PNIPA	Reflujo	E
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄ , H ₂	Pluronic L64	TA	E
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	MSA	TA	E
Na ₂ PtCl ₆	Vitamina B ₂	Vitamina B ₂	TA	E
H ₂ PtCl ₆	Hidrazina	AOT	TA	E
K ₂ PtCl ₄	Rayos gamma	CTAB	TA	NR
H ₂ PtCl ₆	Hidrazina	Berol 050	TA	E
K ₂ PtCl ₄	UV, AA	SDS, Brij-35	TA	E
H ₂ PtCl ₆	H ₂	AA	TA	THH

PVP: poly(N-vinil-2-pirrolidona), Na[PA]: poliacrilato de sodio, PNIPA: Poli(N-isopropilacrilamida); PNEA: Poli(N-etilacrilamida); TTAB: bromuro de tetradeciltrimetilamonio, CTAB: bromuro de hexadeciltrimetilamida, Pluronic L64: polímero EO₁₃PO₃₀EO₁₃. MSA: ácido mercatposuccinico; AOT: bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; SDS: dodecilsulfato de sodio; DSPC: 1,2- distearoil-sn-glicero-3-fosfatidilcolina; MeOH: metanol; TA: Temperatura ambiente; C: cubo; T: tetraedro; O: octaedro; THH: tetrahexaedro; CO: cuboctaedro; OT: octaedro truncado, E: esférica; Tri: triangular; Cu: Cuadrada; Tet: tetragonal; Hex: hexagonal; NR: nanorod.

1.3. Propiedades ópticas de las nanopartículas de platino

Una onda electromagnética plana (se considera por simplicidad dos dimensiones) interactúa con los electrones libres de una nanopartícula metálica generando la oscilación colectiva de los mismos. Cuando una onda produce una oscilación en la misma frecuencia que su campo incidente se genera un efecto resonante; esta onda es conocida como *onda resonante*.

Es de esperar que el espectro de las disoluciones coloidales de nanopartículas esféricas muestre una ancha banda monótona sin señales particulares. Sin embargo, el espectro de absorción se ve influenciado por el mencionado efecto resonante, dando lugar a una banda de absorción más o menos bien definida en el espectro electrónico. Esta banda de absorción, conocida como *banda de plasmón* es una de las propiedades físicas característica de las nanopartículas, y depende de la constante dieléctrica del material, del tamaño y forma, y del medio en el que se encuentran embebidas. De acuerdo con la posición de esta banda en el espectro queda definido el color de las disoluciones coloidales que contienen a estas nanopartículas, lo cual es importante a la hora de proponer aplicaciones en el área de la nanofotónica.

El fenómeno anteriormente descrito es característico de las nanopartículas metálicas y se conoce como resonancia plasmón superficial (SPR, del inglés *Surface Plasmon Resonance*).

1.3.1. Resonancia del plasmón superficial (SPR)

Las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas en la región UV-Vis se encuentran dominadas por la absorción del plasmón superficial causada por la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción del metal en respuesta a la oscilación del campo eléctrico de la radiación incidente. Cuando estos nanomateriales se encuentran dispersos en una solución forma lo que se conoce como *solución coloidal*, y la absorbancia en función de la longitud de onda, A_λ , queda descrita de la misma forma que en las soluciones comunes:

$$A_\lambda = \log(\exp \sigma_{ext,\lambda} b)$$

donde b es la longitud del paso óptico, y σ_{ext} es el coeficiente de extinción, que depende de la longitud de onda λ , y viene dado por la suma de la dispersión y de la absorción de la luz incidente por el material.

En el límite de dilución de la solución, en el que las interacciones entre las nanopartículas son débiles y pueden ser ignoradas, el coeficiente de extinción de la muestra puede ser modelado en función de la concentración de las nanopartículas:

$$\sigma_{ext,\lambda} = f(C_{abs,\lambda} + C_{sca,\lambda})$$

donde f es el número de partículas por unidad de volumen, y $C_{abs,\lambda}$ y $C_{sca,\lambda}$ son las secciones transversales de absorción y dispersión, respectivamente. Estos últimos dos términos contienen la respuesta óptica de la nanopartícula, que se puede obtener resolviendo las ecuaciones de Maxwell, ya que el tamaño de las nanopartículas aún es lo suficientemente grande como para cumplir con la teoría electromagnética clásica. Sin embargo, las nanopartículas son pequeñas como para mostrar una dependencia de sus propiedades ópticas con su tamaño y forma. Esto quiere decir que cada punto de la nanopartícula debe ser descrito a partir de la función dieléctrica macroscópica, que depende de la longitud de onda de la radiación incidente y del tamaño de la nanopartícula.

1.3.2. Teoría de Mie

En 1908, Gustav Mie desarrolló un método riguroso para calcular la intensidad de la luz dispersada por esferas uniformes³³. El mismo se basa en la resolución analítica de las ecuaciones de Maxwell utilizando condiciones de frontera esféricas. Sin embargo, estas soluciones precisas involucran un número grande de cálculos complejos, lo que dificultó su uso masivo hasta la llegada de las computadoras. En ese mismo año, Peter Debye dio una solución para la dispersión de las ondas electromagnéticas provenientes de un cilindro. Para ello hizo uso de las ahora llamadas “series de Debye”, las cuales pueden ser empleadas también para estudiar la dispersión producida por las esferas.

La teoría de Mie, también conocida como de Lorentz-Mie, indica que sólo los materiales con coeficientes de extinción imaginarios negativos y reales positivos pequeños son susceptibles de presentar el fenómeno de resonancia del plasmón superficial. Ejemplos notorios de esto son las nanopartículas de oro y plata, aunque nanopartículas de otros metales presentan el mismo fenómeno³⁴. Las soluciones describen distintos modos resonantes (bipolar, cuadrupolar, etc.) cuya incidencia depende del tamaño de la nanopartícula. También predicen que al aumentar el tamaño de las nanopartículas ocurrirá un corrimiento hacia el rojo en la posición de la banda del

plasmón. Este efecto ha sido ampliamente demostrado a nivel experimental para los sistemas coloidales de oro y plata.

Las soluciones que brinda la teoría de Mie permiten predecir con exactitud los tamaños de nanopartículas a partir de los espectros de absorción experimentales. Sin embargo, al tratarse de una teoría de base electrodinámica clásica, su validez queda limitada a tamaños mayores de ca. 10 nm, por debajo de estos tamaños deben considerarse los efectos cuánticos ³⁵.

Cuando el tamaño de las nanopartículas es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente, el campo eléctrico de la radiación incidente es constante en el espacio, pero se encuentra desfasada en el tiempo, régimen conocido como límite cuasi-estático. En este límite, el movimiento de las cargas en la esfera es homogéneo, produciendo una distribución dipolar de cargas sobre la superficie (Figura 3), mientras que para esferas de mayor tamaño, se excitan distribuciones multipolares.

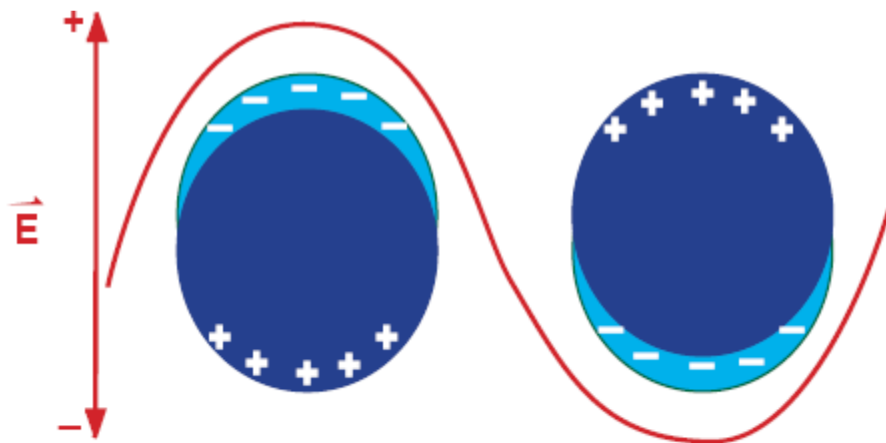


Figura 3. Esquema de la distribución dipolar de la banda del plasmón superficial bajo los efectos de un campo eléctrico sobre una nanopartícula de pequeño tamaño ($d \ll \lambda$). Adaptado de Ref. ³⁶

La sección transversal de absorción que surge de la Teoría de Mie es:

$$C_{abs,\lambda} = \frac{18\pi f \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2}$$

donde ε_m es la constante dieléctrica del medio en el que las nanopartículas se encuentran embebidas, ε_1 y ε_2 son las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja, que dependen del tamaño.

De acuerdo con esta ecuación, cuando ε_2 es pequeña, la sección transversal de absorción tiene su máximo cuando se satisface la condición $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$

1.3.3. Simuladores de espectros UV-Vis basados en la Teoría de Mie

Las soluciones precisas de Mie involucran un número grande de cálculos complejos, lo que dificultó su uso masivo hasta la llegada de las computadoras. Aun así, en la actualidad es necesario emplear algoritmos de cálculos basados en diferentes aproximaciones³⁷.

Una de estas aproximaciones se debió a Peter Debye, quien dio una solución para la dispersión de las ondas electromagnéticas provenientes de un cilindro, haciendo uso de las actualmente conocidas “series de Debye”, las cuales pueden ser empleadas también para estudiar la dispersión producida por las esferas.

Entre los programas de simulación para los espectros de extinción de las soluciones coloidales, que se basan en la Teoría de Mie, el más conocido es el programa “MiePlot”, cuya última versión es la v4.5³⁸. Este programa es de uso libre, y ha sido empleado para modelar nanopartículas, principalmente de plata³⁹. El programa MiePlot permite simular el espectro de absorción de un sistema coloidal de nanopartículas con propiedades físicas definidas, haciendo uso de series de Debye. Este programa se utilizará en este trabajo para simular los espectros de las nanopartículas de Pt y así predecir la dependencia de la posición del plasmón con respecto al tamaño de partícula.

La página web de la firma productora de nanopartículas, “nanoComposix”, tiene un calculador de Mie (Mie Calculator) para diferentes materiales de nanopartículas, incluyendo esferas simples, o esferas tipo *core-shell* de diferentes materiales (<http://nanocomposix.com/pages/tools>). En su página web, no se hace referencia al algoritmo usado.

Tanto la página web de nanoComposix, como el programa MiePlot han sido usados en el Laboratorio de Biomateriales (Facultad de Ciencias, UdelaR) para la simulación de sus espectros experimentales con nanopartículas de oro y plata, y ambos han mostrado resultados

equivalentes, con un buen grado de coincidencia con los espectros experimentales y los datos obtenidos por TEM. En este trabajo de Tesis se mostrarán los resultados obtenidos para las PtNPs (Secciones 4.1 y 5.1).

1.3.4. Fuente de datos

La parte real e imaginaria de la constante dieléctrica del platino se puede obtener a partir de los valores de n y k que se encuentran tabulados a partir de los estudios de Rakić *et al.* ⁴⁰, y que se encuentran implementados en la página web *RefractiveIndex.info* (Figura 4).

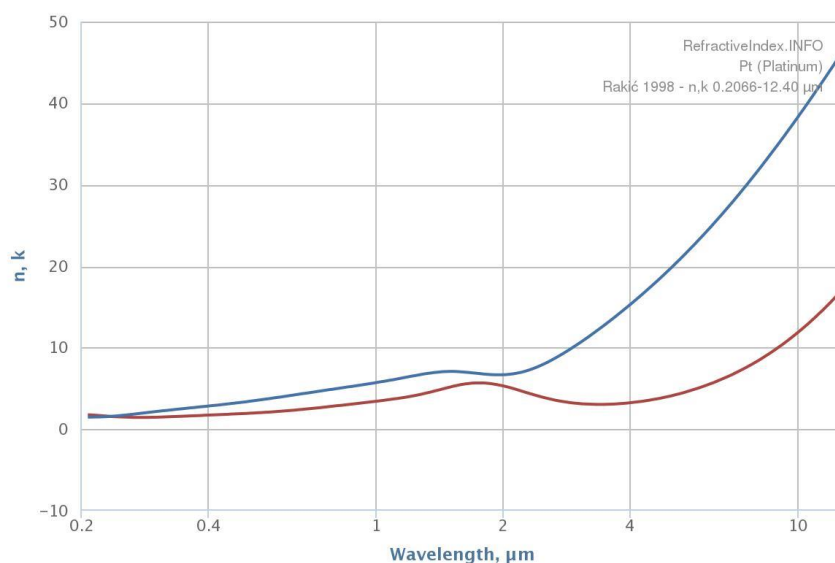


Figura 4. Variación de los valores de n (línea roja) y k (línea azul) para el Platino en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Obtenido de <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Pt&page=Rakic>

1.3.5. ¿Cuál es la longitud de onda de la banda SPR para las PtNPs?

Los cálculos basados en la Teoría de Mie que Creighton y Eadon ³⁴ realizaron para la simulación de los espectros UV-Vis de nanopartículas coloidales de 52 metales, permitieron distinguir dos grupos principales. Por un lado, aquellos elementos que muestran bandas de absorción bien resueltas en los espectros electrónicos, que incluye al Sc, Ti, V, Y, Cd, Eu, Yb, Hg y Th, junto con los metales del bloque s , y los más conocidos Cu, Ag y Au. El otro grupo está integrado por la mayoría de los metales, y muestran un espectro electrónico formado por una absorción continua en el rango visible, que se extiende a una banda amplia y poco resuelta en la región UV, en el entorno de los 200 nm.

Históricamente, la búsqueda de la banda de absorción del SPR de las PtNPs ha sido objeto de un limitado número de estudios. Turkevich *et al.* ⁴¹ registraron el espectro electrónico en la región Vis y observaron una disminución progresiva de la absorbancia entre 400 nm y 700 nm. Las PtNPs obtenidas por reducción del ácido cloroplatínico con citrato ⁴² tienen una dependencia del espectro UV-Vis con el tamaño de las nanopartículas hasta un valor de 4 nm, pero en ningún caso se detectó una banda definida en todo el rango UV-Vis. Estos autores encontraron que los espectros UV-Vis para las soluciones coloidales de PtNPs podían ser representados por la función $S = -d\log A/d\log \lambda$, la cual resultó constante para cada espectro en el rango 250 – 600 nm, mostrando una relación inversa con el tamaño de las PtNPs. Esta función ha sido empleada por otros autores en sus análisis de los espectros vibracionales de las PtNPs ⁴³, pero no se ha aportado ninguna interpretación a las pendientes observadas.

Bigall *et al.* ⁴⁴ sintetizaron PtNPs-citrato de diferentes tamaños en el rango 29 – 107 nm, y estudiaron sus propiedades ópticas. Encontraron que la posición de la banda SPR varía linealmente con el tamaño de las PtNPs-citrato, con un coeficiente de variación de 0.3 nm por cada nm de cambio en la posición de la banda de absorción. Los valores extremos obtenidos para la posición de la banda SPR fueron 248 nm y 494 nm para PtNPs-citrato de 29 nm y 107 nm, respectivamente, y encontraron que sus predicciones empleando la teoría de Mie diferían en unos -25 nm para la posición del plasmón, lo que se traduciría en un error sistemático en la predicción del tamaño de -7.5 nm.

La empresa comercial nanoComposix muestra en sus certificados los espectros experimentales para sus productos PtNPs-citrato de 5, 30, 50 y 70 nm de diámetros nominales (ver ejemplo en Anexo 2), pero las simulaciones en su propia página empleando su software “Mie Calculator” no puede hacer los cálculos en la región UV para las PtNPs, y sólo reporta los espectros para la región visible. El espectro experimental reportado para las PtNPs-citrato comercializadas por esta empresa, con un diámetro nominal 4.9 ± 0.8 nm (TEM), presentan un máximo relativo muy poco visible en el entorno de los 260 nm (Figura 5), aunque la empresa destaca su valor de absorbancia para una longitud de onda de 350 nm.

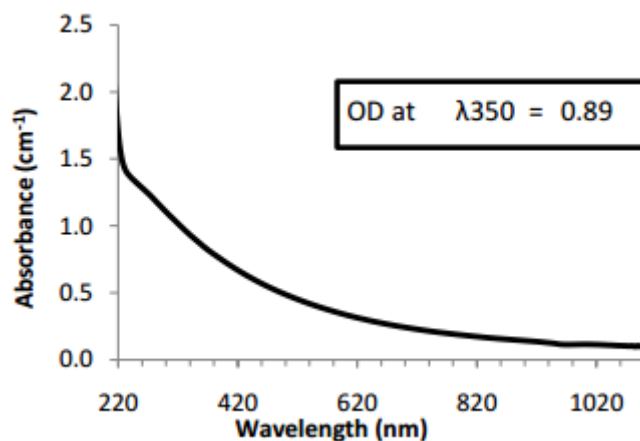


Figura 5. Espectro experimental para PtNPs-citrato elaborados por nanoComposix. Ver Anexo 2 por más información

Las PtNPs de 3 nm recubiertas con octadecanotiol presentan una banda SPR bien notorio en 266 nm⁴⁵, en un registro espectral claramente diferente al reportado por la empresa nanoComposix (Figura 6).

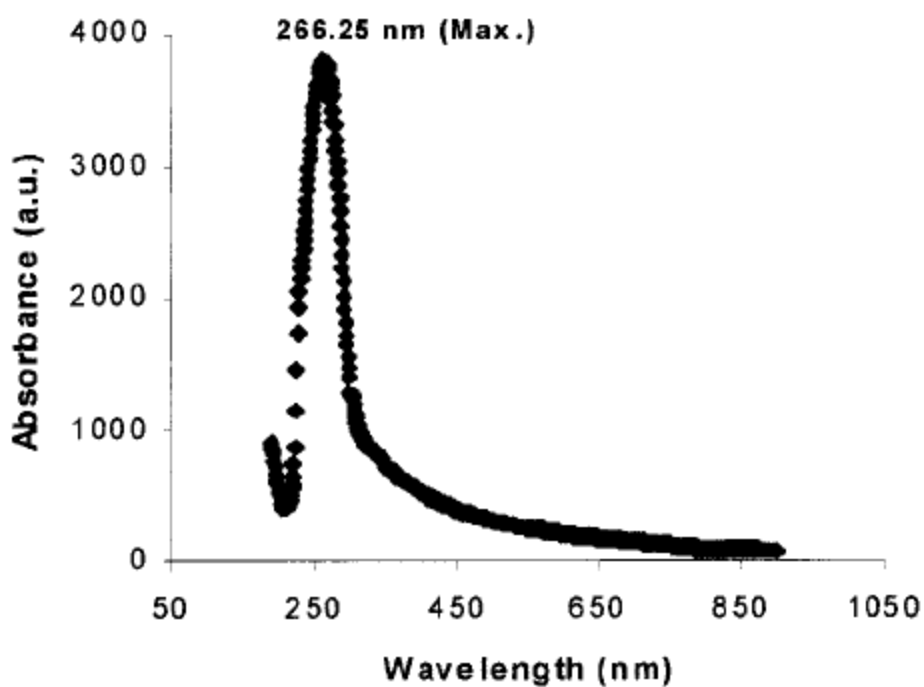


Figura 6. Espectro UV-Vis para las PtNPs-octadecanotiol reportado en la Ref.⁴⁵

Esta banda, que se ubica en una región del espectro próxima a la de la sal de partida [sal de Pt(IV)], también fue reportada por Gharibshahi y Saion ³⁵ empleando PtNPs sintetizadas por radiólisis. Estos autores encontraron que, en el rango de tamaños entre 3 y 6 nm, los espectros de las PtNPs dan lugar a dos bandas SPR, con perfiles muy claros en los registros espectrales, de manera que la posición de sus bandas se encuentra claramente definida (Tabla 3). Las predicciones teóricas de ambas bandas se hizo en base a cálculos cuánticos, obteniendo una concordancia muy buena con los hallazgos experimentales ³⁵.

Tabla 3. Posición de las bandas de SPR reportadas para las PtNPs sintetizadas por radiólisis ³⁵

Tamaño PtNPs (nm)	λ_{SPR1} (nm)	λ_{SPR2} (nm)
5.3	216.6	264.6
4.2	216.0	264.0
3.8	214.8	262.3
3.5	213.8	261.3
3.4	212.7	260.9

Las PtNPs recubiertas por el polímero natural *kindagogu* no muestran ninguna banda de plasmón por encima de los 300 nm, límite inferior estudiado en este trabajo ⁴⁶. Empleando otros agentes de recubrimiento más comunes, como el PVP, se obtiene PtNPs de 6 nm de diámetro, sin banda de plasmón apreciable en la región UV-Vis ⁴⁷.

Este limitado número de antecedentes deja en claro que la posición de la banda de SPR para las PtNPs es un tema aún sin resolver, y en este trabajo de Tesis se pretende hacer un aporte en ese sentido.

1.4. Aplicaciones de las nanopartículas de Platino

El diseño de sensores basados en nanopartículas es un campo interdisciplinario en activa investigación ⁴⁸ debido a las cualidades electrónicas, ópticas, magnéticas, mecánicas y catalíticas que poseen las nanopartículas ⁴⁹. Éstas permiten construir plataformas de alta sensibilidad y selectividad para la detección de diferentes moléculas de interés analítico.

Estos sensores se basan en la absorción de la luz por parte de las nanopartículas debido al fenómeno de plasmón superficial. Debido a la gran relación superficie/volumen que poseen las nanopartículas, este fenómeno es sensible a pequeñas variaciones a nivel de superficie. Estas variaciones pueden involucrar un aumento o decremento del tamaño total de partícula (debido a la agregación/desagregación de las nanopartículas, respectivamente), adsorción de moléculas, etc. ⁵⁰. De esta forma, pueden generarse sistemas analíticos con límites de detección inferiores a aquellos de las técnicas convencionales, empleando sistemas analíticos que poseen la ventaja adicional de ser fácilmente descentralizables.

Contrariamente a las nanopartículas de oro y plata, las nanopartículas de platino no absorben en el rango visible ⁵¹, por lo que no pueden ser utilizados para sensores colorimétricos. Sin embargo, resultados recientes demuestran que las nanopartículas de este metal tienen potencial uso en detección de peróxido y otros agentes oxidantes ⁴⁸. Otro importante campo de aplicación está en la nanoóptica, ya que las nanopartículas más comúnmente empleadas en esta disciplina (plata, cobre, oro) no cubren el rango de menores longitudes de onda (UV).

Otras ramas de potencial interés tecnológico se basan en su incrementada actividad catalítica debido al aumento del área interfacial. La aplicación de nanosistemas de platino para la reducción de agentes de polución ambiental en los escapes de los automóviles es un ejemplo de ello. En estas y otras aplicaciones, la estabilidad de las nanopartículas es un aspecto de importancia, ya que no sólo produce cambios en las propiedades ópticas, sino que conlleva una reducción del área efectivamente expuesta para interactuar con el ambiente ⁵².

Finalmente, cabe considerar el recubrimiento de las nanopartículas con sustancias polifuncionales, como el ácido 2-tiobarbitúrico (TBA). Esta molécula ofrece varias ventajas a la hora de considerarla como agente protector de las PtNPs. Por un lado podría aportar, *a priori*, una mayor estabilidad a las disoluciones coloidales de PtNPs, gracias a la proximidad de los átomos de S y N en su estructura que favorecen una adsorción tipo quelato superficial ⁵³. Por

otro lado, la multiplicidad de grupos funcionales, y su riqueza en tautómeros, abre un amplio abanico de posibles interacciones entre las PtNPs y otras sustancias de interés ⁵⁴. Adicionalmente, estudios realizados con este agente sobre otras nanopartículas ^{53, 55} demuestran que la fuerza de la unión a la superficie permite “congelar” la evolución del crecimiento de las mismas, pudiendo incluso ser aplicado al estudio de sistemas bajo control cinético.

1.5. El ácido 2-tiobarbitúrico como potencial agente protector

El ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) tiene relevancia en Bioquímica y Medicina por ser un reactivo sensible al malondialdehído, producto de la oxidación de los ácidos grasos ⁵⁶. Desde el punto de vista de sus propiedades fisicoquímicas, este compuesto ha recibido una atención privilegiada en los últimos años, ya que su estructura química contiene átomos de hidrógeno móviles que favorece la existencia de múltiples formas tautoméricas. Además, su relación con las estructuras de las bases pirimidínicas, y la riqueza de grupos funcionales lo hace un reactivo muy versátil.

1.5.1. Propiedades químicas del TBA

El TBA es una mercaptopirimidina sustituida, en la que el doble enlace C=S, debido a su menor carácter polar, induce una mayor densidad de carga sobre los átomos de nitrógeno que en el caso de su compuesto madre, el ácido barbitúrico ⁵⁷.

La riqueza en cuanto a la química del TBA tiene su origen en varios hechos: i) presencia de 3 átomos de H móviles, ii) riqueza en la variedad de sustituciones en el anillo mercaptopirimidínico, iii) presencia de un sistema de orbitales π (Figura 7).

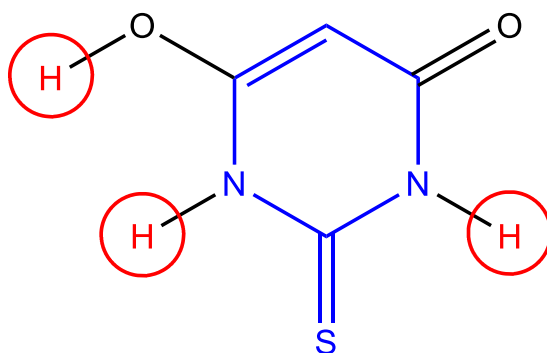


Figura 7. Tautómero prevalente del ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) mostrando el anillo mercaptopirimidínico (azul), los grupos funcionales carbonilo y oxhidrilo, y los átomos de H móviles (rojo).

La presencia de los 3 átomos de H móviles permite la existencia de 10 formas tautoméricas (Figura 8) de las que, de acuerdo con estudios teóricos, prevalecen las formas N10 y N1 ⁵³. Los estudios experimentales demostraron la prevalencia de la forma N10 en el sólido cristalino ⁵⁸ y en el cristal hidratado ^{58b}, mientras que la forma N1 se encuentra en otras 4 formas polimórficas del sólido ^{58b}.

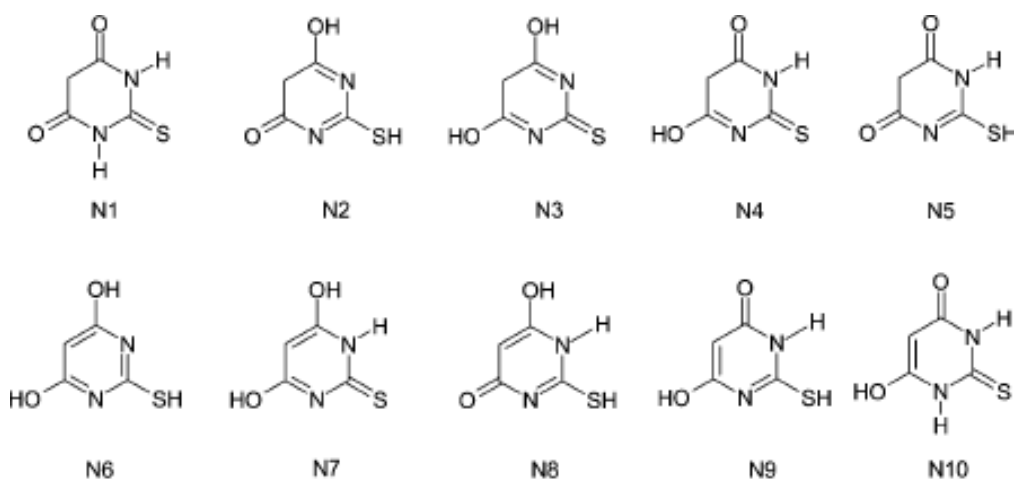


Figura 8. Representación esquemática de todas las posibles estructuras tautoméricas del ácido 2- tiobarbitúrico (TBA). Las formas prevalentes son el N1 y el N10. Tomado de Ref. ⁵⁹.

En solución, el TBA presenta un comportamiento ácido-básico interesante, ya que las ionizaciones se producen en los extremos de pH, permaneciendo como una molécula neutra en un rango de pH extendido (2.25 – 10.55) que le permite interactuar con otras moléculas por medio de interacciones por puente de Hidrógeno ⁵⁷. La estructura aniónica en medio básico puede surgir de las formas N1 y N10, por disociación de los protones en las posiciones C5 o del grupo OH, respectivamente.

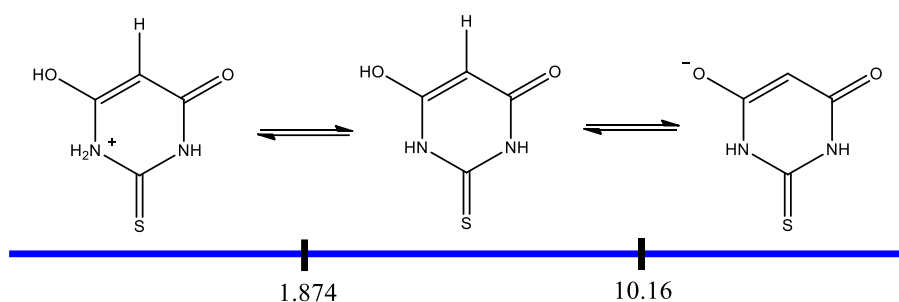


Figura 9. Dependencia del pH de las formas de TBA existentes en solución acuosa. Se destacan los valores de pKa para las reacciones de protonación (1.874) y de disociación ácida (10.16). Adaptado de Ref. ⁵³.

1.5.2. Propiedades espectrales de TBA

La multiplicidad de formas tautoméricas que presenta el TBA dificulta la interpretación de los estudios espectroscópicos, por lo que es necesario recurrir al apoyo de cálculos teóricos para dar soporte a las medidas experimentales. Estos cálculos teóricos han estado dirigidos a la mejor comprensión de los datos espectrales en la región UV-Vis ^{53,59}, FTIR ^{53,60}, y NMR de H¹ y C¹³.⁵³

1.5.2.1. Espectroscopia electrónica (UV-Vis)

En medio acuoso neutro, el espectro electrónico muestra una banda de absorción que se extiende en toda la región UV, y que se revela como compleja en la derivada segunda (Figura 10). Las bandas componentes se encuentran centradas en 262 nm, con un hombro bien definido en 285 nm y un máximo relativo centrado en 240 nm ⁶¹.

Los estudios teóricos empleando DFT-TD (*time-dependent density functional theory*) concuerdan en la presencia simultánea de los tautómeros N1 y N10 en solución (Tabla 4) ^{53,59} en proporción equimolar ⁵³. Méndez *et al.* ⁵³ muestran que los resultados se encuentran desfasados un valor constante de 15 nm, y sugieren que una corrección con un término constante produciría predicciones con un alto grado de coincidencia con los valores experimentales.

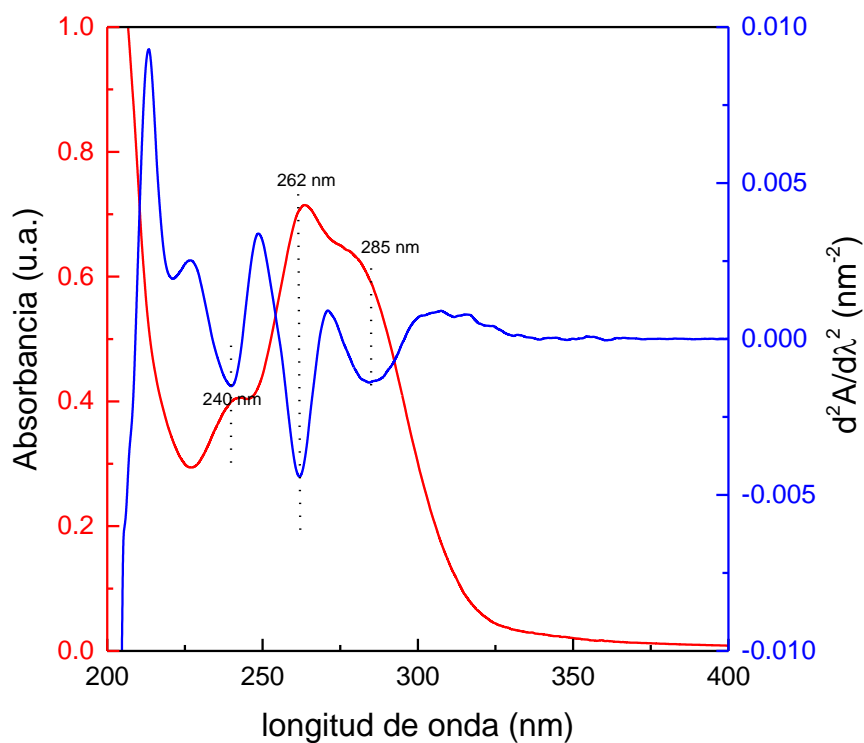


Figura 10. Espectro UV-Vis del ácido 2-tiobarbitúrico en medio neutro (rojo) y derivada segunda del espectro con la localización de los máximos espectrales (mínimos de la derivada segunda).

Tabla 4. Resultados de los cálculos teóricos empleando los métodos DFT-TD para la predicción de las bandas de absorción del espectro electrónico de los tautómeros N1 y N10 en medio acuoso neutro (entre paréntesis se indica la intensidad de la contribución)

Tautómero	Zuccarello <i>et al.</i> ⁵⁹		Méndez <i>et al.</i> ⁵³	
N1	265 nm	(0.057)	265 nm	(0.40)
	226 nm	(0.013)	223 nm	(0.11)
N10	274 nm	(0.017)	275 nm	(0.08)
	255 nm	(0.011)	257 nm	(0.22)
			250 nm	(0.06)
			233 nm	(0.002)
			226 nm	(0.003)

El análisis conjunto de los valores predichos en los cálculos teóricos permiten asignar las principales bandas de absorción a los tautómeros considerados; así las bandas de absorción centradas en 262 nm ($\epsilon = 16600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 240 nm ($\epsilon = 8700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) están asociadas al tautómero N10, mientras que la banda de absorción centrada en 285 nm ($\epsilon = 24000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) está asociada al tautómero N1. Las proporciones relativas de N1 y N10 presentes en solución pueden estimarse a partir de las absorbancias medidas a 285 nm y 262 nm, respectivamente

$$\frac{A_{262}}{A_{285}} = \frac{\epsilon_{262}b[\text{N10}]}{\epsilon_{285}b[\text{N1}]}$$

$$\frac{A_{262}}{A_{285}} = 0.69 \frac{[\text{N10}]}{[\text{N1}]}$$

Para el espectro mostrado en la Figura 10, la relación entre las concentraciones de equilibrio para los tautómeros presentes es $[\text{N10}]/[\text{N1}] = 1.7$.

Sin embargo, un aumento significativo en la banda de absorción a 240 nm, dado su menor coeficiente de absortividad molar, debe tomarse como un importante desplazamiento del equilibrio entre N1 y N10 en favor de N10. Este es el caso reportado cuando el TBA se disuelve en cloroformo (Figura 11).

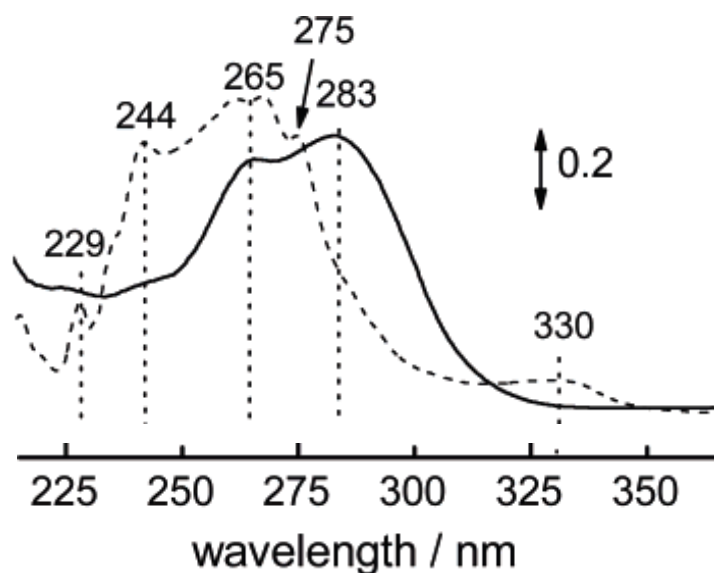


Figura 11. Espectros UV-Vis para el TBA en cloroformo (punteada) y en metanol (llena). Adaptado de Ref. ⁵³

1.5.2.2. Espectroscopia vibracional (FTIR)

El espectro FTIR del TBA sólido (Figura 12) muestra la prevalencia del tautómero N10⁵³.

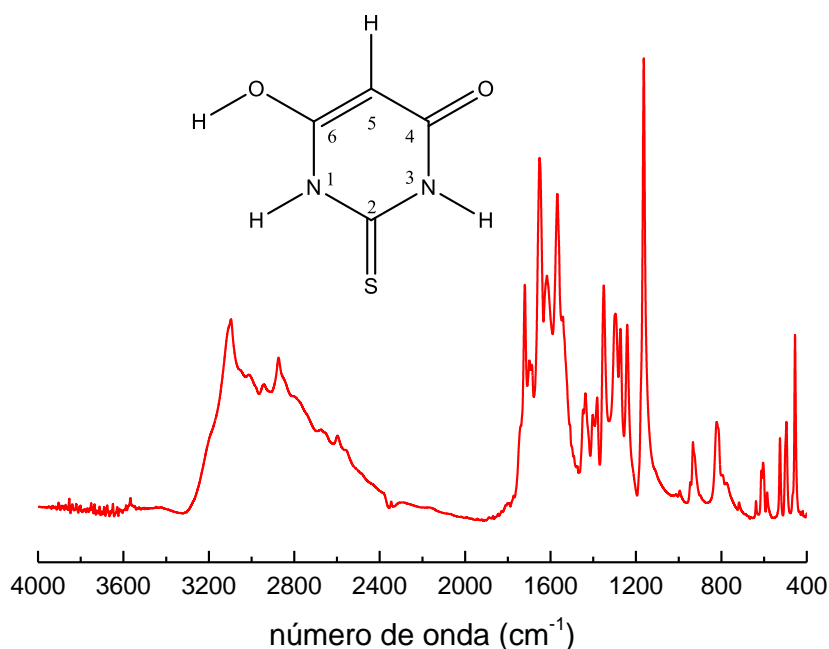


Figura 12. Espectro FTIR del ácido 2-tiobarbitúrico sólido, obtenido en una pastilla de KBr.

Entre las vibraciones de menor energía, entre 1000 – 400 cm⁻¹, se presentan los movimientos de aleteo en el plano y fuera del plano. En primer lugar, del propio anillo, en las bandas centradas en 454 cm⁻¹ (en el plano) y 494 cm⁻¹ (fuera del plano). Luego, los aleteos fuera del plano de los enlaces N-H, δ_{N_1-H} en 585 cm⁻¹ y δ_{N_3-H} en 612 cm⁻¹, y del enlace C-H, δ_{C_5-H} en 812 cm⁻¹.

Entre 1800 – 1000 cm⁻¹, aparece una banda de absorción compleja en 1162 cm⁻¹ correspondiente al δ_{N-H} , acompañada de dos hombros a menor y mayor energía, correspondientes a $\nu_{C=S}$ y δ_{C_5-H} . En esta región se observan otras absorciones correspondientes principalmente a movimientos de estiramiento de enlace: ν_{OH} en 1239 cm⁻¹, $\nu_{N_1-C_2-N_3}$ en 1350 cm⁻¹, $\nu_{C=C}$ en 1648 cm⁻¹ y $\nu_{C=O}$ en 1720 cm⁻¹.

Finalmente, en la región de mayor energía, se observan las vibraciones correspondientes a los estiramientos de los grupos sustituyentes hidrogenados: $\nu_{\text{C}_5\text{-H}}$ y $\nu_{\text{N}_3\text{-H}}$ en 3096 cm^{-1} y $\nu_{\text{N}_1\text{-H}}$ y $\nu_{\text{O-H}}$ en 3450 cm^{-1} .

1.5.3. Propiedades electroquímicas del TBA

Son muy escasos los estudios electroquímicos en relación al TBA. Esta molécula se adsorbe fuertemente sobre diferentes materiales electródicos, como el Au^{54,62}, Hg⁶² y Cu⁶³. Los estudios difusionales frente al complejo de hexaaminorutenio (II/III) muestran que el TBA forma una capa uniforme sobre el Au con una dimensionalidad superficial ligeramente superior a la bidimensionalidad, lo que produce una alteración en el comportamiento difusional de las especies en solución, cuya naturaleza obedece a la geometría fractal. Esta alteración está dada por la capacidad de interacción que posee la capa de TBA adsorbida sobre diversos tipos de compuestos, en este caso, compuestos nitrogenados. Adicionalmente, frente a la cupla redox hexacianoferrato (II/III) en solución, se produce la adsorción selectiva de la especie de Fe(II) sobre el TBA, lo que nuevamente da cuenta de su capacidad de interacción con otros compuestos nitrogenados⁶⁴. Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica sugieren que la adsorción de TBA sobre el Au se produce con una transferencia parcial de carga⁵⁴, dando lugar a una capa adsorbida con una constante dieléctrica de valor 38, lo que la hace particularmente diferente a la de los tioles de cadena larga (cuyo valor de constante dieléctrica es de 3), y más parecido a la capa de agua adyacente a la interface metal|solución acuosa, que tiene un valor de 40. Por otra parte, el valor para la constante de decaimiento para la transferencia electrónica, $0.35 \times 10^8\text{ cm}^{-1}$, es el más alto reportado hasta ahora para un tiol adsorbido⁵⁴. Este valor hace que una monocapa de TBA adsorbida sobre un electrodo no resulte un impedimento para la transferencia electrónica.

En medio básico, el TBA se desorbe de la superficie de Oro a un potencial $E < -0.8\text{ V}_{\text{Ag|AgCl}}$, con una señal de reducción compleja que da cuenta de su adsorción como quelato superficial. En medio ácido, el análisis por Microbalanza de Cuarzo Electroquímica muestra, en experimentos dinámicos, que la desorción oxidativa se produce a través de la oxidación progresiva de la molécula, que pasa por la oxidación del residuo carbonoso en primer lugar, seguido de la escisión de la molécula dejando el átomo de S adsorbido, que es posteriormente oxidado a sulfato y eliminado de la superficie⁶⁴. Este proceso oxidativo de escisión es evidente en los masogramas para $E > +0.25\text{ V}_{\text{Ag|AgCl}}$, pero electroquímicamente se detecta para $E > +0.60\text{ V}_{\text{Ag|AgCl}}$ ⁶⁴.

1.5.4. Complejos metálicos con ácido 2-tiobarbitúrico

El TBA es capaz de formar complejos estables con iones diferentes iones metálicos (Figura 13). Debido a la presencia de grupos funcionales tan diversos, y la posible existencia de múltiples equilibrios tautoméricos, la posibilidad de formación de diferentes complejos es, en principio, amplia.

1																	18
1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.8
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (97.91)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Hf 178.49	59 Ta 180.95	60 W 183.84	61 Re 186.21	62 Os 190.23	63 Ir 192.22	64 Pt 195.08	65 Au 196.97	66 Hg 200.59	67 Tl 204.38	68 Pb 207.2	69 Bi 208.98	70 Po (209)	71 At (210)	72 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Rf (261.1)	91 Ha (262.1)	92 Sg (263.1)	93 Ns (262.1)	94 Hs (265.1)	95 Mt (266.1)	96 Unn (268)	97 Unu (269)							
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97				
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (262.1)				

Figura 13. Elementos de la Tabla Periódica cuyos complejos con TBA fueron reportados en la literatura

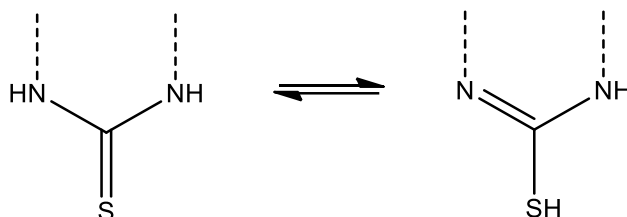
Cuando el TBA se coordina con los iones metálicos de los bloques *s*, *p*, *d* y *f*, lo hace estableciendo enlaces covalentes sólo con el O, con el O y el S, con el S y el N o simultáneamente con el O, el S y el N (Tabla 5). Obsérvese que en algunos casos (e.g. Zn^{2+} , Cd^{2+}) existen reportes contradictorios. No hemos encontrado en la literatura consultada referencias a la formación de complejos entre iones del platino y el ácido tiobarbitúrico.

Tabla 5. Átomos donores involucrados en los diferentes complejos metálicos con el TBA reportados en la literatura

Átomo donador del TBA	Ion metálico	Referencia
O	Li ⁺ , Na ⁺	65
	Ca ²⁺ ,	66
	Sr ²⁺	66-67
	Mn ²⁺ , Zn ²⁺	68
	Eu ³⁺	58a
	Mg ²⁺	67,69
	Nd ³⁺	70
	Fe ²⁺ , Co ²⁺	71
S	Pd ²⁺	72
	Ru ³⁺	73
	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	71
O, S	Cd ²⁺	65a,71,74
	Pb ²⁺	75
	Sn ²⁺	76
	K ⁺	77
	Fe ²⁺ , Ni ²⁺	71,78
	Co ²⁺	69,78
	Cs ⁺ , Rb ⁺	79
	Ba ²⁺	80
Ag ⁺	81	
S, N	Au ⁺	82
	Co ³⁺	83
S, N, O	Tl ⁺	84

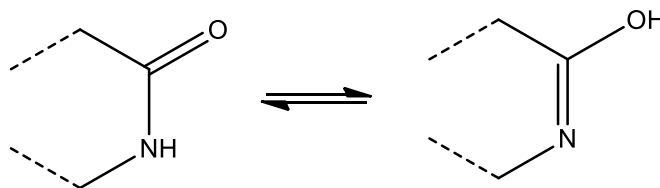
Junto con los estudios estructurales de rayos X, la espectroscopia infrarroja es una herramienta fundamental para determinar el sitio de unión entre el ion metálico y la molécula de TBA. Zaki y Mohamed ⁷¹ recomiendan algunos criterios diagnósticos para interpretar los espectros infrarrojos de los complejos de TBA. La banda de absorción correspondiente a la vibración del grupo carbonilo, $\nu_{C=O}$, localizada en 1690 cm^{-1} se desplaza a frecuencias menores si la unión entre el carbono y el oxígeno pierde su carácter de doble enlace, indicando un posible sitio de unión al metal. Por otra parte, la banda de absorción correspondiente a ν_{N-H} localizada en 3200 cm^{-1} puede desaparecer por dos motivos: producirse la unión al metal a través del átomo

de nitrógeno, o que el grupo NH participe de un equilibrio enol-tiol de manera de favorecer la formación de una unión simple C-SH, y la formación de un tiolato con el metal:



La predominancia de la forma tautomérica enol-tiólica está acompañada por la aparición de las bandas de absorción para las vibraciones $\nu\text{C}=\text{N}$ ($1600 - 1570 \text{ cm}^{-1}$) y $\nu\text{C}-\text{S}$ ($790 - 770 \text{ cm}^{-1}$). A estas señales se agregaría la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace tiol-metal, $\nu\text{Me}-\text{S}$ ($540 - 410 \text{ cm}^{-1}$).

Otro posible equilibrio tautomérico que se relaciona con la formación de un enlace con el ion metálico es el siguiente:



que también explicaría la desaparición de la banda $\nu\text{N}-\text{H}$, y se correspondería con la aparición de las bandas de vibración $\nu\text{O}-\text{H}$ ($2890 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) y $\nu\text{C}-\text{O}$ ($1390 - 1360 \text{ cm}^{-1}$).

Finalmente, cabe tener en cuenta también la formación de adsorbatos de TBA sobre superficies metálicas. Sobre Au policristalino, el TBA se adsorbe formando un quelato superficial a través de los átomos de nitrógeno y azufre⁵⁴. Sobre superficies de Hg y de Cu, el TBA se adsorbe a través del átomo de S⁶²⁻⁶³.

1.5.5. Síntesis de nanopartículas recubiertas con TBA: Antecedentes

La utilización de TBA como grupo protector de las nanopartículas permite múltiples interacciones, dado que posee diferentes grupos químicos de interés: amida, carboxilo y tiol. Esto permite que pueda interactuar con diferentes sustancias, convirtiendo a las nanopartículas recubiertas de TBA en posibles nanosensores de interés.

Existe antecedentes de la síntesis de nanopartículas de oro recubiertas con TBA ⁵³. Los estudios de espectroscopia infrarroja indican que el TBA forma dos uniones con el Au, una a través del grupo tiol y otro a través del átomo de nitrógeno *sp*³ del heterociclo, formando entre los dos enlaces un quelato superficial que le brinda una particular estabilidad a la unión, como se desprende de los perfiles de descomposición térmicos ⁵³.

La energía del enlace del Pt-S (55 kJ mol⁻¹) es significativamente menor que la del enlace Pt-O (391 kJ mol⁻¹) o Pt-N (374 kJ mol⁻¹) ⁸⁵ (Tabla 6). Estos últimos valores son del mismo orden que los del enlace Pt-Pt, 361 kJ mol⁻¹. Estos valores son muy interesantes, ya que *a priori* sugieren que el Pt tendrá preferencia por la unión a los átomos de N o de O, más que al S, contrariamente a lo que sucede con el Au.

Tabla 6. Energías de enlace, en kJ mol⁻¹, entre átomos de interés. Tomado de ⁸⁵.

Enlace	Energía de enlace (kJ mol ⁻¹)
Pt-Pt	361
Pt-O	391
Pt-N	374
Pt-S	55
Au-S	418
Au-N	410 - 439

En el caso que el grupo tiol quedara libre, abre la posibilidad de que interactúe con una gran variedad de metales pesados, lo que lo convertiría en un sensor específico de metales pesados que valdría la pena explorar. Por otra parte, la formación de AuNPs recubiertas con TBA da lugar a la agregación de las mismas ⁵³ debido a las interacciones por puente de hidrógeno entre los grupos OH y H (Figura 14). Pero si el TBA se adsorbiera sobre las PtNPs a través de los átomos de O o de N, éstos quedarían “ocupados” para la formación de interacciones por puente de H, y así

se podría obtener una solución coloidal no agregada, lo cual facilitaría el desarrollo de sensores basados en PtNPs.

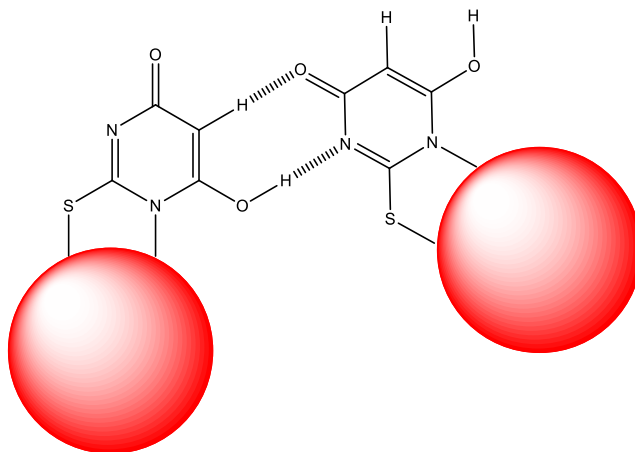


Figura 14. Interacción entre dos moléculas de TBA adsorbidas sobre dos nanopartículas de Au adyacentes. Esta interacción induce la agregación de las nanopartículas. Adaptado de ⁵³.

Una de las características que hacen más interesantes al uso del TBA como agente de protección de las nanopartículas metálicas es que, debido a su capacidad de interactuar fuertemente con la superficie, es capaz de “congelar” procesos controlados termodinámicamente. Por ejemplo, en la evolución de las nanopartículas de plata desde triángulos (control cinético) a discos (control termodinámico), estas nanopartículas pasan por una serie de intermediarios (nano-corazones), que el agregado de TBA a la disolución es capaz de detener en su evolución hacia el producto termodinámicamente estable ⁵⁵. De esta manera, el TBA asegura, en principio, contar con un agente que provee a las PtNPs de una estabilidad termodinámica tal que permita su estudio por diferentes métodos.

2. OBJETIVOS

Del estudio de los antecedentes acerca de las PtNPs surge una gran incógnita relacionada con las propiedades de absorción de la luz electromagnética, y en particular de su banda de absorción correspondiente al plasmón superficial. La enorme mayoría de los trabajos publicados acerca de la síntesis de las PtNPs omiten mostrar el comportamiento espectral de las mismas en la región UV-Vis-NIR. La presencia de color en las disoluciones coloidales de otras nanopartículas (oro, plata, selenio, etc.) es distintivo y fundamental para el empleo de las mismas en el diseño de sensores ópticos. La ausencia de tal coloración no necesariamente implica ausencia de banda de plasmón superficial, sino que puede relacionarse con la posibilidad de que esta banda esté localizada en la región UV del espectro electromagnético, como lo sugieren algunos pocos antecedentes ⁴⁴.

El empleo de estas nanopartículas como sensores ópticos estará en estrecha relación con la posibilidad de inducir un cambio en la posición de la banda de absorción del plasmón superficial por agregación. Para ello, el empleo del ácido tiobarbitúrico como agente protector, con su variedad de grupos funcionales, podría servir para tal fin. Por otra parte, la necesidad de desarrollos en el área de la nanofotónica que cubran la región UV del espectro hacen de por sí interesante el estudio de las PtNPs.

En el presente trabajo de Tesis, se persigue como objetivo general *profundizar en el conocimiento relacionado con la detección de la banda de absorción correspondiente al plasmón superficial de las nanopartículas de Platino, con el fin de generar las bases para el posible uso de estas nanopartículas en diferentes áreas.*

Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos particulares:

1. Conocer el comportamiento del plasmón superficial en función del tamaño de las PtNPs, a partir de la simulación teórica de las curvas de absorción de la radiación electromagnética, en base a las ecuaciones de Mie.
2. Sintetizar PtNPs empleando diferentes metodologías de manera de producir soluciones coloidales con diferentes propiedades plasmónicas.
3. Estudiar el efecto que tiene el ácido tiobarbitúrico (TBA) como agente protector en las reacciones de desplazamiento y en el comportamiento plasmónico de las soluciones coloidales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo experimental fue llevado a cabo en su totalidad en el Laboratorio de Biomateriales del Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias (UdelaR). Las medidas de microscopía fueron realizadas en los Servicios Especializados de la Facultad de Ciencias, y las medidas espectrofotométricas se llevaron a cabo en los equipos de uso común del Instituto de Química Biológica.

3.1. Reactivos y soluciones

Los reactivos empleados fueron de la mayor pureza disponible, y se usaron sin posterior purificación (Tabla 7). En el caso del $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, su pureza fue controlada por FTIR de acuerdo al procedimiento desarrollado en el Laboratorio de Biomateriales ²².

Tabla 7. Reactivos empleados en el trabajo

Reactivo	Proveedor	Pureza
ácido cloroplatínico	Sigma-Aldrich	37.5 % (Pt)
borohidruro de sodio	Aldrich	98 %
bromuro de potasio	Pike	para FTIR
metaborato de sodio heptahidrato	Aldrich	99 %
citrate de Sodio	Carlo Erba	99 %
ácido 2-tiobarbitúrico	Aldrich	98 %
dicromato de potasio	Sigma-Aldrich	99 %

Para la preparación de las disoluciones acuosas, se empleó agua MilliQ (resistividad superior a 18.2 MΩ cm). El material de vidrio fue previamente lavado con agua regia (HNO_3/HCl 1:3 v/v), y enjuagado con abundante agua MilliQ. Las normas de seguridad generales y específicas para los reactivos empleados se detallan en el Anexo 1.

El espectro UV-Vis del ácido cloroplatínico (Figura 15) muestra un banda de absorción predominante centrada en 263 nm ($\epsilon = 16.74 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁸⁶ debida a transferencia de carga entre el ligando y el átomo metálico, y una banda minoritaria centrada en ca. 345 nm.

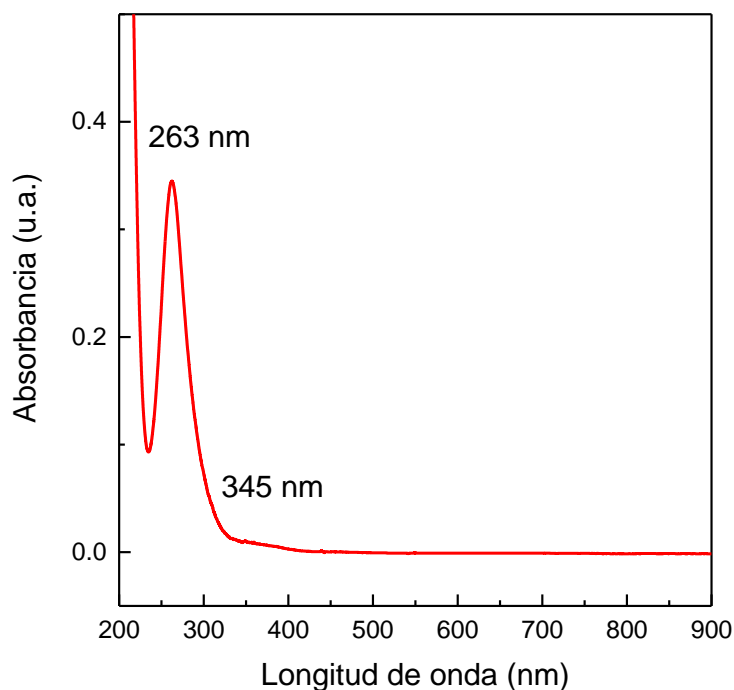


Figura 15. Espectro UV-Vis de una disolución 20 mM de H_2PtCl_6 en medio acuoso

3.2. Simulaciones de los espectros UV-Vis basadas en la teoría de Mie

Las simulaciones teóricas de los espectros de absorción UV-Vis basados en la resolución de las ecuaciones de Maxwell contenidas en la teoría de Mie fueron realizadas empleando el programa MiePlot v.4.305, y recalculados con la versión v4.5 de reciente aparición³⁸. Para la simulación se emplearon los parámetros detallados en el Anexo 3.

Todos los métodos de cálculo incluidos en el programa asumen la condición de “dispersión elástica”, para la que la longitud de onda de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente. Los cálculos no cubren la condición de “dispersión inelástica” (p. ej. dispersión Raman

o fluorescencia), para las que la radiación emitida tiene una longitud de onda diferente a la de la luz incidente.²

3.3. Instrumentación

Para la realización de este trabajo de Tesis, se emplearon los equipos existentes en el Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Ciencias, junto con equipos de uso común del Instituto de Química Biológica y los Servicios de Alta Tecnología de la misma Facultad.

3.3.1. Espectroscopia en el rango UV-Visible

Las soluciones de precursores de platino, y soluciones coloidales obtenidas se midieron en un espectrofotómetro UV-1603 SHIMADZU (Japón) utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. En el caso de las soluciones coloidales, se registró hasta el rango del IR cercano (900 nm), de manera de detectar posibles agregados de nanopartículas, que suelen absorber por encima de los 600 nm. Todos los espectros se realizaron a una velocidad de barrido de longitud de onda de 5 nm s⁻¹. Los espectros se visualizaron utilizando el programa UVPC. El equipo fue chequeado por la exactitud en la localización de la longitud de onda empleando soluciones estándar de dicromato de potasio.

Los espectros con bandas de absorción poco definidas o superpuestas fueron derivados (derivadas segunda) para una mejor detección de las mismas. En estos casos, los espectros fueron suavizados empleando el método numérico Savitzky-Golay ($n = 20$), y posteriormente derivados con las herramientas incluidas en el programa Microcal Origin (versión 7 o superior).

3.3.2. Espectroscopia en el rango infrarrojo medio (FTIR)

Los análisis de espectroscopia en el rango del infrarrojo se llevaron a cabo en un espectrómetro infrarrojo IR-Prestige 21 de SHIMADZU (Japón), con transformada de Fourier (FTIR). Para su análisis las muestras sólidas se mezclaron íntimamente junto con KBr (relación 1:4 w/w) en un mortero de ágata, y con la mezcla resultante se fabricaron pastillas en una prensa a una presión de 10 ton durante 5 min. Los espectros se barrieron en el rango 400 – 4000 cm⁻¹, y se registraron empleando apodización Happ-Genzel y una resolución de 2 cm⁻¹. Los registros

² Philip Laven, autor del programa, comunicación personal (2015)

fueron digitalmente procesados para eliminar las señales ambientales de agua y CO₂, se suavizaron, se corrigieron por la línea de base y se normalizaron para su comparación entre espectros con el *software* del equipo.

3.3.3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Se tomaron imágenes a escala nanométrica utilizando un microscopio de transmisión electrónica JEOL (Japón), modelo JEM 1010, bajo una aceleración de electrones fija de 100 kV. Las muestras de soluciones coloidales de nanopartículas se colocaron sobre grillas de cobre, dejándose evaporar el solvente a temperatura ambiente durante 1 h.

El diámetro de las nanopartículas observadas (d) fueron medidos con el programa *Image J*, y los datos se procesaron para establecer los histogramas de frecuencia de tamaño, $F(d)$. Estos histogramas se ajustaron a curvas log normales:

$$F(d) = y_o + \frac{A}{\sqrt{2\pi\omega d}} \exp \left[-\frac{(\ln d/d_c)^2}{2\omega^2} \right]$$

donde y_o es el promedio del tamaño de la muestra, ω es el ancho de medio pico y d_c es el valor medio de la distribución. En los casos en los que la distribución log-normal no ajustara, se empleó la función gaussiana:

$$F(d) = y_o + A \exp \left[-\frac{(d - d_c)^2}{2\omega^2} \right]$$

3.3.4. Estudios electroquímicos

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato Voltalab PGZ 301 de la firma Radiometer (Holanda). Se emplearon electrodos serigrafiados de carbono grafito de la firma española DropSens® (Figura 16). Las conexiones entre los electrodos serigrafiados y el potenciostato se hizo con un cable DRP-CAC de la firma DropSens®. Se prepararon electrodos conteniendo PtNPs por deposición de 12 μ L de la solución de interés sobre el electrodo de trabajo serigrafiado. El depósito se dejó secar a temperatura ambiente previo a su utilización. Las experiencias se realizaron en una celda de 5 mL con agitación constante, empleando H₂SO₄ 0.1 M como electrolito soporte. Se realizaron barridos de potencial aplicando el método de onda

cuadrada, desde -0.15 V hasta 1.3 V con una frecuencia de 20 Hz y un paso de voltaje de 10 mV. Todos los potenciales utilizados en este trabajo están referidos al cuasi-electrodo de referencia de plata serigrafiado sobre la misma plataforma plástica, y cuyo valor es 0.254 V vs. SHE (potencial medido frente a la cupla hexacianoferrato (II/III) 1 mM en solución acuosa de KCl 0.1 M). El electrodo auxiliar es de carbono grafito.

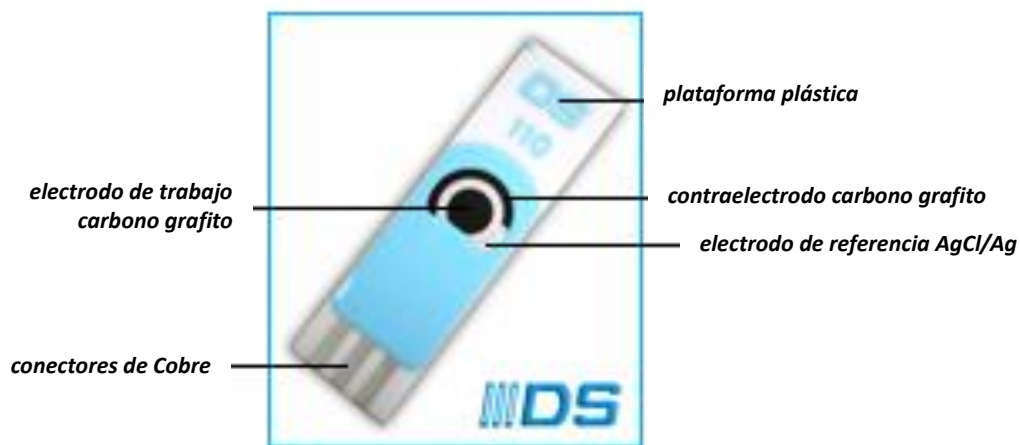


Figura 16. Esquema del electrodo serigrafiado de la firma DropSens® empleado en las medidas electroquímicas.

3.4. Procedimientos experimentales

La síntesis de PtNPs recubiertas con TBA se llevó a cabo siguiendo diferentes estrategias (Figura 17). Por un lado se busca sintetizar las nanopartículas de platino llamadas “naked” (desnudas) que son aquellas obtenidas sólo empleando el agente reductor NaBH_4 y ningún agente estabilizante adicional, y las nanopartículas de platino recubiertas con citrato (PtNPs-citrato). En ambos casos, se espera que los agentes protectores sean lo suficientemente lábiles como para ser sustituidos en reacción de cambio de ligando en presencia del TBA, para obtener PtNPs-TBA para su caracterización espectral y electroquímica. Otro camino alternativo consiste en la formación de un complejo de Pt con TBA, y su posterior reducción, para obtener las PtNPs-TBA.

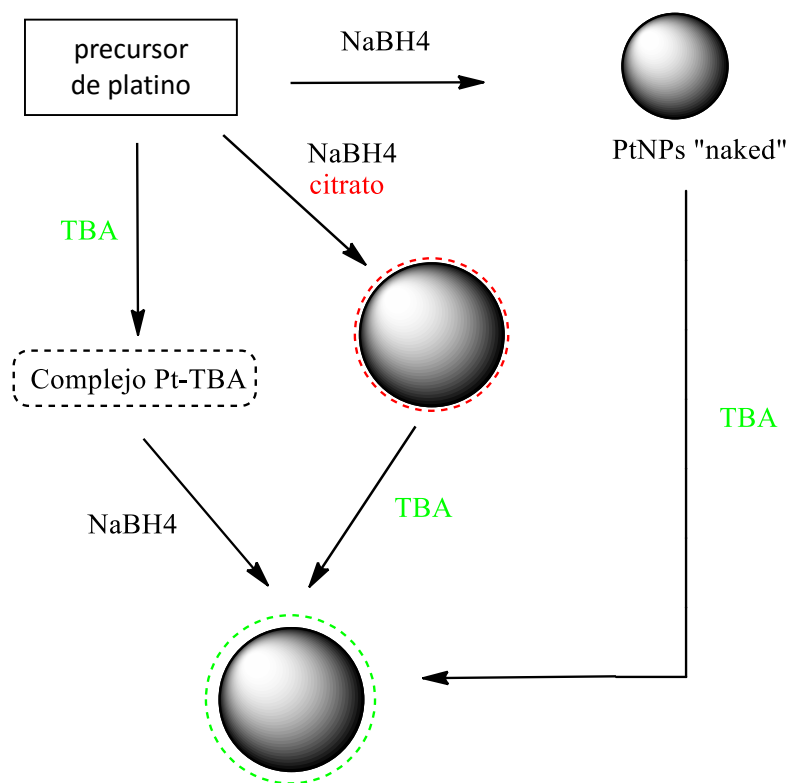


Figura 17. Estrategias de síntesis de nanopartículas de platino recubiertas con TBA planteadas en este trabajo de tesis.

Los procedimientos experimentales empleados para llevar a cabo las estrategias mencionadas se detallan a continuación.

3.4.1. Síntesis de PtNPs “desnudas”

A 20 mL de una disolución 0.1 mM de H_2PtCl_6 se agregaron 100 mg de $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido a temperatura ambiente. El precipitado negro que se forma inmediatamente se centrifugó y se lavó con agua ultrapura en ciclos de centrifugación de 3 min / 5000 rpm. Se siguió la reacción por espectrofotometría en el rango del UV-Visible.

3.4.2. Cinética de reducción del $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ en presencia de TBA

A 20 mL de una disolución 1 mM H_2PtCl_6 + 10 mM TBA se le agregó 100 mg de $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido a diferentes temperaturas: 40, 60, 70 y 80 °C en un baño termostatzado, y a reflujo (100 °C) usando un condensador refrigerado con agua corriente. Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción, y se analizaron por espectroscopia UV-Visible.

3.4.3. Síntesis de PtNPs-TBA a partir del complejo Pt(II)-TBA

Luego de la síntesis del complejo Pt(II)-TBA, se separó el mismo por precipitación en medio ácido. El precipitado se lavó tres veces en ciclos de centrifugación de 2 min a 7000 rpm, y resuspensión del precipitado con agua milliQ; el agua de lavado se analizó por espectroscopia UV-Vis para comprobar la eliminación completa del TBA remanente. El precipitado se secó al aire y se analizó por FTIR. Una porción del precipitado se resuspendió en 20 mL de agua milliQ y se agregaron 100 mg de NaBH₄ a una temperatura controlada de 80 °C.

3.4.4. Síntesis de PtNPs con citrato en medio acuoso

A 40 mL de una disolución 1.2 mM de Na₃C₆H₅O₇ + 10 mM de H₂PtCl₆ se agregaron 1.7 mL de una disolución 60 mM de NaBH₄ recientemente preparada. La reacción se continuó con agitación durante 30 min⁸⁷. Se registraron los espectros UV-Vis a diferentes tiempos para seguir el avance de la reacción.

3.4.5. Desplazamiento de los iones citrato con TBA

La reacción de desplazamiento del citrato por el TBA se llevó a cabo sobre las PtNPs sintetizadas previamente (Sección 3.5.4). Sobre una alícuota del medio de síntesis de las PtNPs-citrato se agregó 100 µL de una solución de TBA de manera de mantener una relación molar 1:10 y 1:1 de moles de TBA en relación a los moles de Pt de la síntesis. La reacción se siguió por espectrofotometría en el rango del UV-Vis.

4. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentarán en el siguiente orden. En primer lugar, las simulaciones obtenidas con la teoría de Mie, para conocer el comportamiento esperado de los espectros UV-Vis en función del tamaño de las PtNPs (Sección 4.1). En segundo lugar se reportan los resultados de la síntesis de PtNPs “desnudas” (Sección 4.2), con un especial énfasis en la comprensión de la verdadera naturaleza química de la doble capa interfacial. La incidencia de la presencia del TBA en el medio de reacción durante la reducción del ácido cloroplatínico es presentada en detalle en la Sección 4.3, para luego analizar los resultados sobre la síntesis de las PtNPs-TBA a partir del complejo de [Pt(II)-TBA] (Sección 4.4). Finalmente, se explora la síntesis clásica en medio acuoso empleando citrato como agente protector (Sección 4.5) seguido de su sustitución por TBA (Sección 4.6). En la última Sección, se presentan la caracterización electroquímica de las PtNPs-TBA sintetizadas (Sección 4.7).

4.1. Simulaciones de los espectros electrónicos

Los espectros UV-Vis en el rango 200 – 800 nm varían gradualmente en función del tamaño de las PtNPs. En el rango espectral considerado, se observan bandas de absorción definidas para tamaños mayores de 45 nm, para PtNPs más pequeñas sólo se observan bandas anchas de absorción que decaen monótonamente (Figura 18). Las bandas de absorción varían su posición en forma directamente proporcional al tamaño (Figura 19), lo que está de acuerdo con observaciones realizadas por otros autores^{44,88}. Esta dependencia lineal predicha para las PtNPs no se observa para las nanopartículas de oro o de plata. La relación lineal predicha en las simulaciones responde a la ecuación:

$$d(\text{nm}) = -6.5 + 0.252 \lambda_{SPR}$$

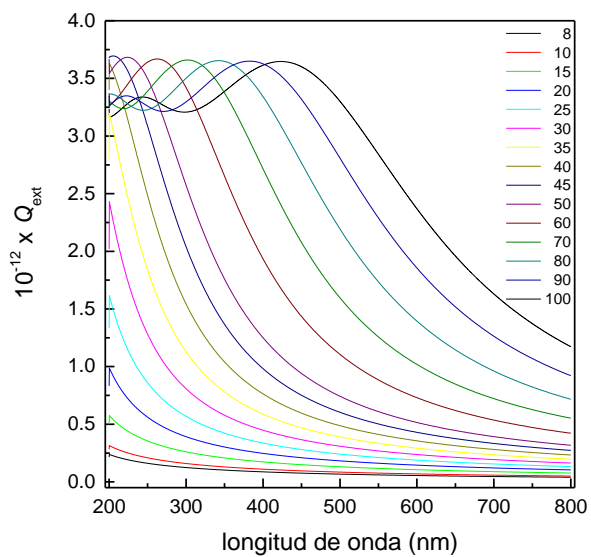


Figura 18. Espectros UV-Vis simulados de acuerdo con la teoría de Mie, para diferentes tamaños de PtNPs (en nm) de morfología esférica. Simulación realizada con el software MiePlot v. 4.305.

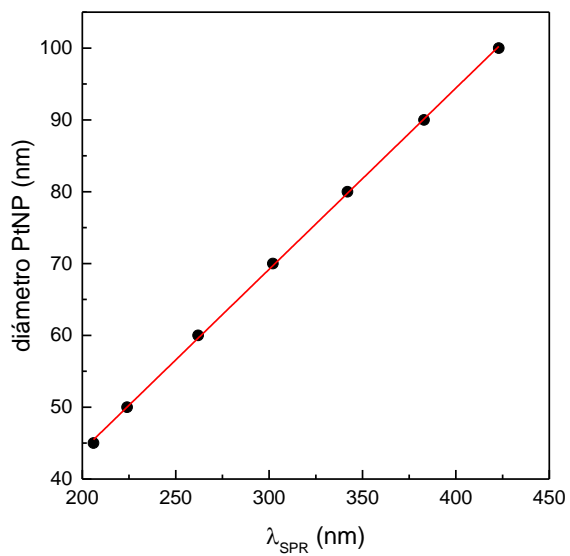


Figura 19. Dependencia lineal entre el tamaño de las PtNPs y la posición de la banda de absorción del plasmón para el espectro simulado.

4.2. Síntesis de PtNPs en ausencia de TBA

Las síntesis en las que se emplean exclusivamente un agente reductor y ningún agente de recubrimiento dan lugar a las denominadas “nanopartículas desnudas” (*naked nanoparticles*). Esta denominación no es la más adecuada; la generación de nanopartículas desnudas no daría lugar a una solución coloidal estable ya que las partículas pueden acercarse entre sí y agregarse. Sin embargo, la naturaleza exacta del agente de recubrimiento formado en torno a la nanopartícula cuando se usa borohidruro de sodio no está reportado. Por otra parte, la formación de estas nanopartículas “desnudas” constituye una de la síntesis más sencillas que se puede llevar a cabo, y es un buen punto de partida para la generación de nanopartículas precursoras que puedan experimentar reacciones de intercambio de ligando, estrategia de síntesis que se planteó en este trabajo de Tesis (ver Sección 3.4, Figura 17).

El proceso de síntesis se siguió por espectroscopia UV-Vis (Figura 20).

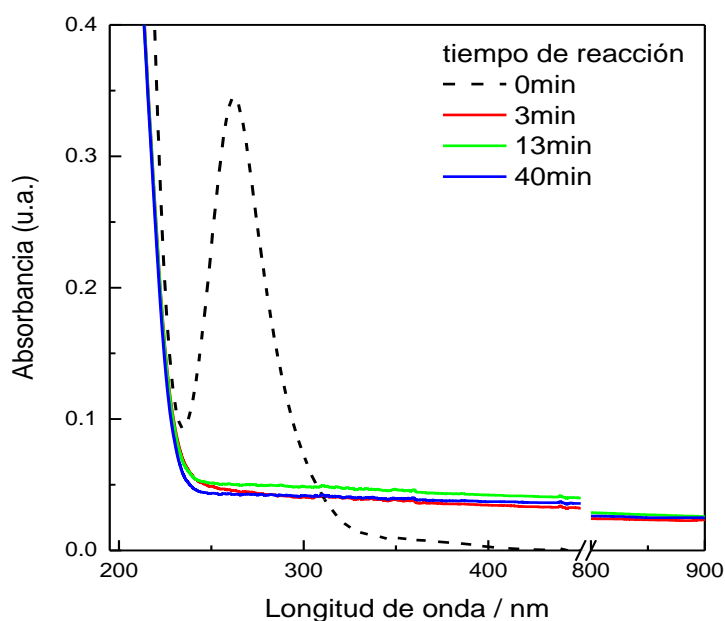


Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis a diferentes tiempos luego de agregado de $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido a una solución 20 mM H_2PtCl_6 a temperatura ambiente a diferentes tiempos. La línea punteada muestra el espectro inicial de la solución de H_2PtCl_6 .

El espectro UV-Vis de la disolución de H_2PtCl_6 , previo al agregado de agente reductor, muestra una banda de absorción bien definida en 262 nm. Una vez agregado el borohidruro de sodio se forma un precipitado de color negro, y la banda de absorción correspondiente al ion cloroplatinato desaparece, evidenciando la reducción del ion metálico. La ausencia de bandas de absorción detectables en la región UV del espectro electrónico que pudieran asignarse a la banda SPR sugiere la formación de PtNPs de pequeño tamaño, de acuerdo con las simulaciones realizadas (Sección 4.1). Por otro lado también se aprecia un aumento en la línea de base en la región visible del espectro, lo que está de acuerdo con la agregación de PtNPs para formar el precipitado negro. Finalmente, la estabilidad de los registros espectrales obtenidos desde los primeros minutos de la reacción indica que la reducción se ha llevado a cabo inmediatamente.

El precipitado negro se separó de la disolución por centrifugación, se lavó exhaustivamente con agua milliQ, se dejó secar al aire y se analizó por espectroscopia FTIR para determinar la naturaleza del agente de recubrimiento (Figura 21).

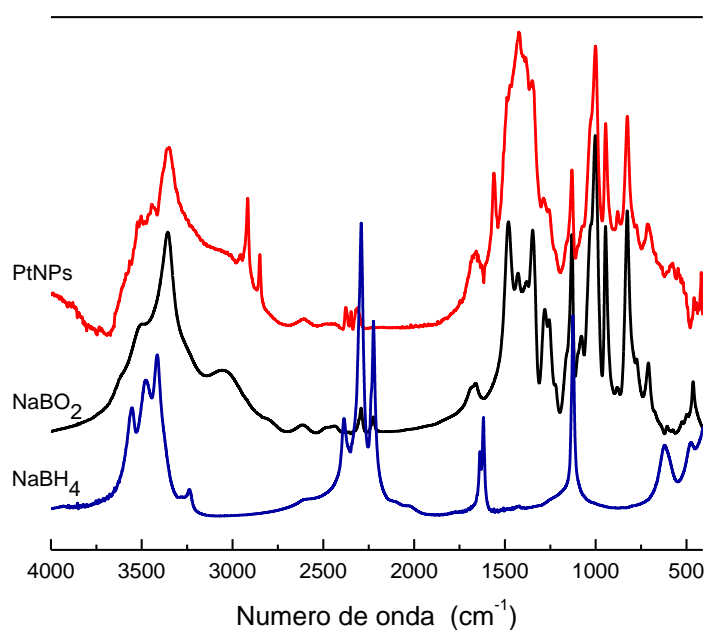


Figura 21. Espectros infrarrojo en la región 4000 - 400 cm^{-1} para el sólido formado durante la síntesis de PtNPs “desnudas” y metaborato de sodio heptahidratado (99 % pureza) y borohidruro de sodio dihidratado (98 % pureza).

De acuerdo con las reacciones que tienen lugar en medio acuoso, es posible predecir el posible agente protector que rodea a las PtNPs. Por un lado, el borohidruro de sodio participa de la reacción de reducción de la sal de Pt(IV), y al mismo tiempo es inestable en medio acuoso; en ambos casos su producto de reducción es el poliborato. Por lo tanto, se puede esperar que el agente protector sean los iones BH_4^- que no reaccionaron o no se hidrolizaron, o el producto de la hidrólisis de éstos, el ion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ o sus polímeros. Por lo tanto, el espectro FTIR del precipitado conteniendo a las PtNPs se comparó los espectros del metaborato de sodio ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)³ y del borohidruro de sodio ($\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) puros.

Los espectros FTIR del poliborato y del borohidruro son fácilmente distinguibles analizando las regiones en las que el borohidruro no absorbe mientras que el poliborato sí lo hace: $700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ y $1250 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ²². En la primera región mencionada, las bandas de absorción agudas características del poliborato localizadas en $705, 828, 947$ y 1007 cm^{-1} aparecen en el espectro de las PtNPs en las mismas posiciones, indicando que el poliborato se encuentra unido a las nanopartículas por interacciones electrostáticas y no forma un enlace covalente. Por otro lado, la banda compleja de absorción que se extiende entre $1250 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ también aparece en el espectro de las PtNPs en la misma región. Las bandas agudas típicas de absorción del anión borohidruro, localizadas en $2228, 2295$ y 2384 cm^{-1} están ausentes en el espectro FTIR de las PtNPs, confirmando la ausencia de los aniones borohidruro como agentes protectores de las PtNPs. Cabe señalar, finalmente, que algunas bandas correspondientes a moléculas de agua cristalizadas en el espectro FTIR del poliborato (1674 cm^{-1} y varias bandas extendiéndose a partir de 3000 cm^{-1}), se encuentran presentes en el espectro de las PtNPs, sugiriendo la presencia de moléculas de agua adsorbida, probablemente sobre los aniones poliborato.

De acuerdo con estos resultados, se puede establecer que las PtNPs “desnudas”, sintetizadas en presencia exclusiva de borohidruro de sodio se encuentran estabilizadas por aniones

³ Como se mencionó previamente, la denominación metaborato no es específica de ninguna sustancia en particular, aunque el reactivo empleado, de la firma Sigma-Aldrich lo denomina como metaborato de sodio y le atribuye la fórmula química que se indica. A los efectos de este trabajo de Tesis, se usó este compuesto con el fin de detectar la forma oxidada del borohidruro. Estudios adicionales realizados por Santiago Botasini demuestran que el producto de oxidación es la tincalconita, un poliborato estable a valores de pH intermedios.

poliborato; las evidencias espectrales permiten formular la estructura de la interface entre las PtNPs y el medio acuoso circundante.

Por otra parte, la formación de los agregados de nanopartículas impiden usar estas “nanopartículas desnudas” como precursores de otras síntesis, en particular la propuesta de intercambio de ligando entre el borato y el TBA, como se propuso en el esquema inicial de trabajo (Figura 18)

4.3. Cinética de reducción de ácido cloroplatínico en presencia de TBA

Debido a las diferencias cinéticas reportadas para los complejos de Pt(IV) y Pt(II), se realizaron algunos ensayos cinéticos a diferentes temperaturas, y se siguió la reacción por espectroscopia en el rango del UV-Vis. El objetivo de estos ensayos es obtener datos acerca de los parámetros de Arrhenius de la reacción, y alguna información de la termodinámica del complejo activado aplicando la teoría de Eyring, de manera de explicar la incidencia de la temperatura en el curso de la reacción. La corrida realizada a 100 °C (Figura 22) permite ejemplificar este aspecto.

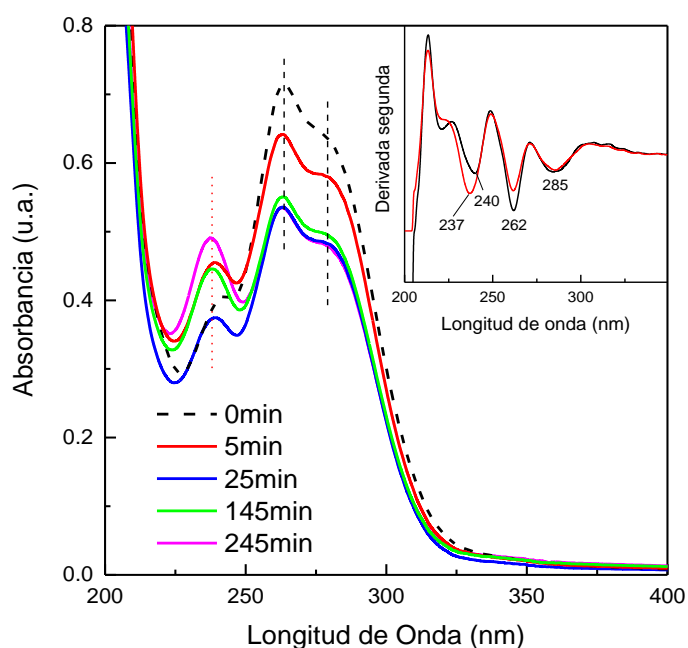


Figura 22. Espectros UV-visible obtenidos a diferentes tiempos de reacción, 5, 25, 145 y 245 min y previo al agregado de NaBH_4 (0 min) a una temperatura de 100 °C. En la figura inserta se muestra la derivada segunda de los registros correspondientes a 0 min y 245 min.

El espectro de la solución inicial, previo agregado del NaBH_4 , está dominado por las bandas de absorción características del TBA neutro, la principal centrada en 262 nm y los dos hombros en 240 y 285 nm. Por otra parte, el complejo $[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]^{2-}$ presenta su banda de absorción a 262 nm, superponiéndose con el TBA, pero debido a las diferencias en los coeficientes de extinción molar de ambas sustancias, la absorción debida al complejo es despreciable. En principio, no se puede deducir ninguna banda específica de adsorción que dé cuenta de la formación del complejo Pt(IV)-TBA.

Una vez agregado el agente reductor, y conforme avanza la reacción, se observa la desaparición del hombro a 240 nm y la progresiva disminución de las otras señales de absorción, en particular, la disminución de la relación A_{262}/A_{285} . Teniendo en cuenta las diferencias en los coeficientes de extinción molar antes mencionados, la disminución de la señal centrada en 262 nm responde al consumo del tautómero N10 por la formación del complejo con el platino; la aparición de una nueva señal centrada en 237 nm puede ser asignada tentativamente a la formación del complejo Pt(II)-TBA. Estas variaciones en el espectro UV-Vis analizado se observaron en todos los registros llevados a cabo a las distintas temperaturas ensayadas.

La absorbancia de la banda asociada al complejo Pt(II)-TBA no varía linealmente con el tiempo sino que, dependiendo de la temperatura, aumenta hasta alcanzar un máximo para luego disminuir. Este comportamiento es típico de un intermediario en una reacción consecutiva. En este caso, el complejo $[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]^{2-}$ sería rápidamente reducido a $[\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]^{2-}$, el cual en presencia de TBA formaría el complejo Pt(II)-TBA antes de formarse las PtNPs-TBA.

Las absorbancias medidas a 237 nm, obtenidas en los ensayos a diferentes temperaturas se ajustaron a la ecuación correspondiente a la concentración de un intermediario en un reacciones consecutivas de primer orden ⁸⁹:

$$[\text{Pt}^{\text{II}} - \text{TBA}]_t = [\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}]_o \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

donde k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de la primera reacción y la segunda reacción, y se ha supuesto que se está trabajando en el rango de concentraciones para los que la absorbancia es una propiedad aditiva. Nótese que se ha tomado como punto de partida de la reacción al complejo $[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]^{2-}$ y no al complejo $[\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]^{2-}$, ya que se considera que la reducción de los complejos clorurados es rápida, como lo demuestran los resultados experimentales mostrados previamente (ver Sección 4.2). Los ajustes obtenidos se representan en la Figura 23.

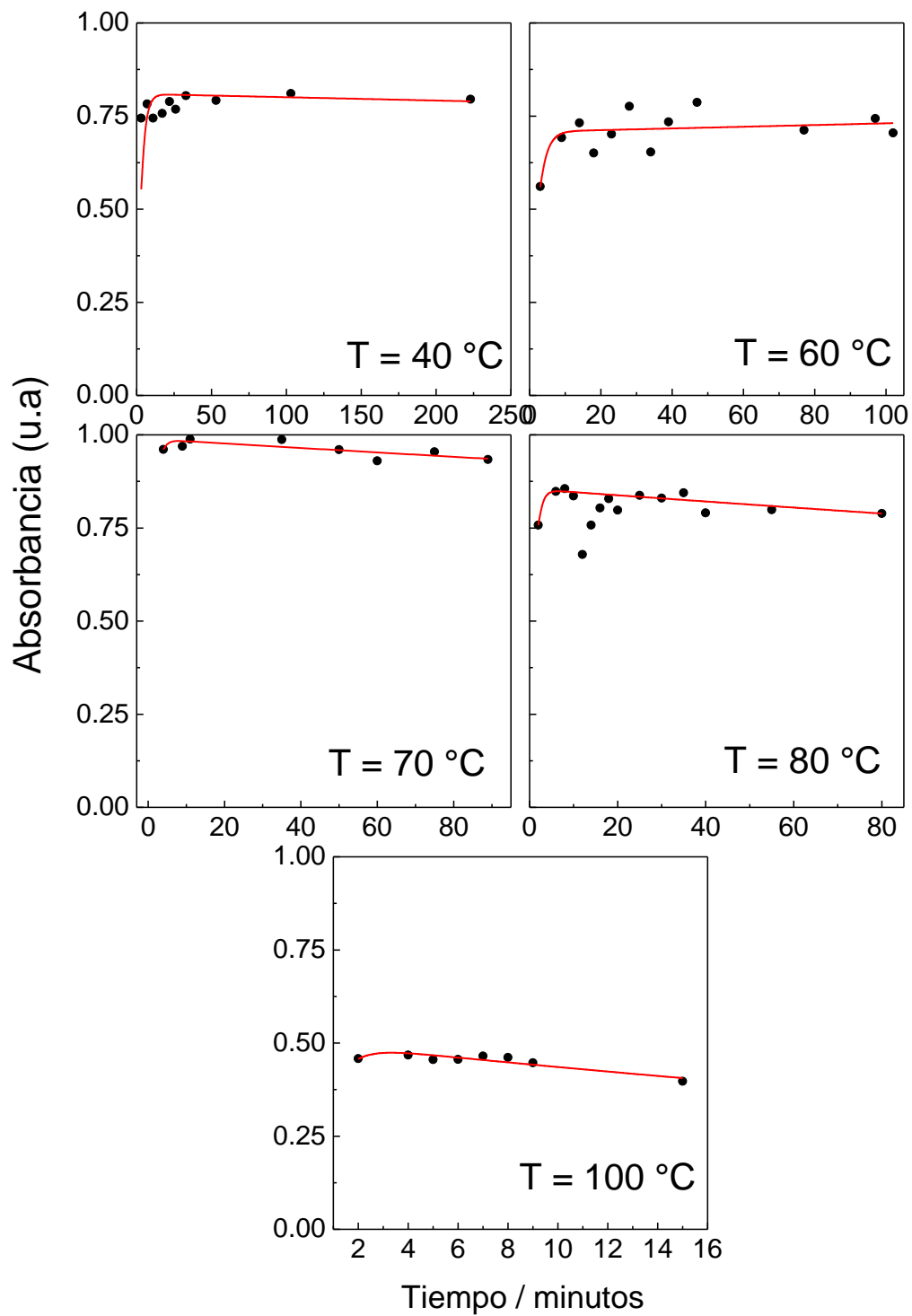


Figura 23. Ajuste al modelo de reacciones consecutivas para los valores de intensidad a una longitud de onda de 237 nm de los espectros obtenidos a 40, 60, 70, 80 y 100 °C.

Pese a la dispersión observada se obtuvieron buenos ajustes (Tabla 8), siendo cada vez mejores a medida que aumentaba la temperatura, probablemente debido al aumento significativo de la contribución de k_2 al modelo. Se observa que las constantes cinéticas obtenidas aumentan, como es de esperar, con la temperatura. En el caso de k_2 , ésta crece en 3 órdenes conforme la temperatura aumenta de 40 a 100 °C.

Tabla 8. Valores de constantes cinéticas obtenidos mediante el ajuste del modelo de reacciones consecutivas a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)
40	0.44	$5,117 \times 10^{-5}$
60	0.47	$1,138 \times 10^{-4}$
70	0.92	$6,210 \times 10^{-4}$
80	1.1	1.000×10^{-3}
100	1.4	$1,410 \times 10^{-2}$

Los valores de $t_{1/2}$ calculados a partir de las constantes cinéticas ($t_{1/2} = \ln 2/k$) varían entre 0.50 y 1.58 min para los procesos de intercambio de ligando $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ a Pt(II)-TBA, y entre 49 y 13550 min para la reducción del complejo de Pt(II)-TBA a PtNPs-TBA. En el primer caso el valor concuerda con la clasificación del Pt(IV) como ion inerte, y en el segundo caso indica que la reacción de reducción a partir del complejo de Pt(II) es lenta.

Con los valores de las constantes obtenidas a partir de los ajustes se realizó el gráfico de Arrhenius (Figura 24) obteniéndose un buen ajuste. A partir de las pendientes del gráfico de Arrhenius, se calculan las energías de activación de las reacciones: $21 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la formación de Pt(II)-TBA y $92 \pm 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ para su desaparición. Por lo tanto, la formación del complejo Pt(II)-TBA se encuentra más favorecida que su desaparición y tenderá a acumularse en la reacción, en concordancia con los resultados obtenidos. Este fenómeno tiene mayor peso a temperaturas bajas, por lo que el aumento de la temperatura favorece el consumo del Pt(II)-TBA.

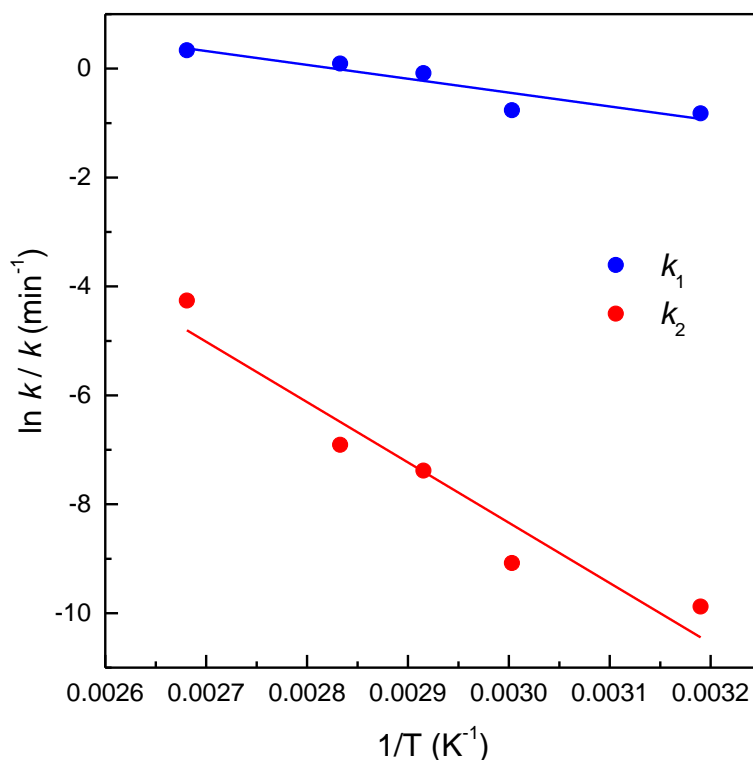


Figura 24. Gráfico de Arrhenius con los valores de las constantes obtenidas por el ajuste de los datos experimentales a la cinética de reacciones consecutivas.

El ajuste lineal observado en la Figura 24 también indica el cumplimiento del modelo de Eyring, del cual es posible obtener las propiedades termodinámicas para la formación del complejo activado para cada una de las reacciones:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

donde $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ es la constante de Planck, y ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son las propiedades termodinámicas para la reacción de formación del complejo activado, entalpía y entropía, respectivamente. El gráfico $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ es lineal para ambas reacciones (Figura 25), de las pendientes y ordenadas en el origen se obtienen las propiedades termodinámicas de activación (Tabla 9)

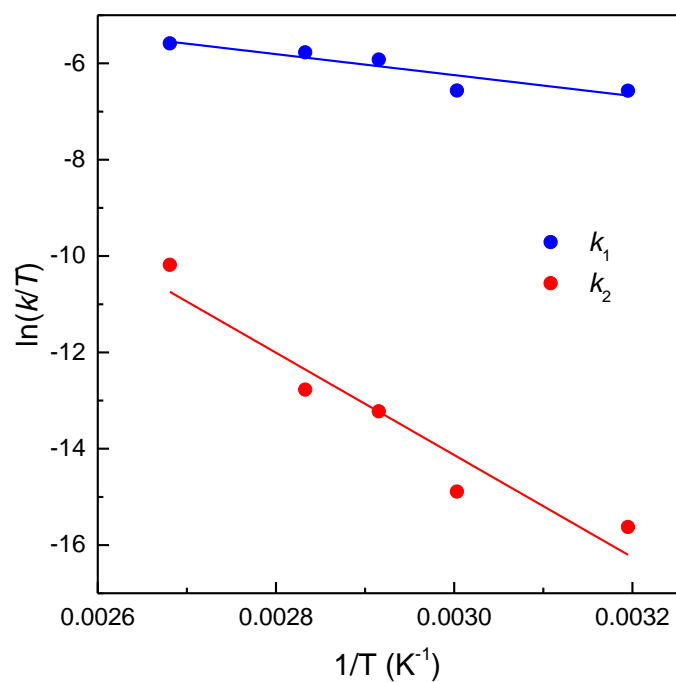


Figura 25. Ajuste de los datos cinéticos para la síntesis de PtNPs-TBA al modelo de Eyring

Tabla 9. Propiedades termodinámicas de activación para los procesos señalados

Proceso	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
[Pt(IV)Cl ₆] ²⁻ → [Pt(II)-TBA]	18	-195
[Pt(II)-TBA] → PtNPs-TBA	88	-50

Finalmente, el complejo de [Pt(II)-TBA] formado y purificado, se analizó por FTIR para conocer la naturaleza de la unión del TBA al centro metálico (Figura 26).

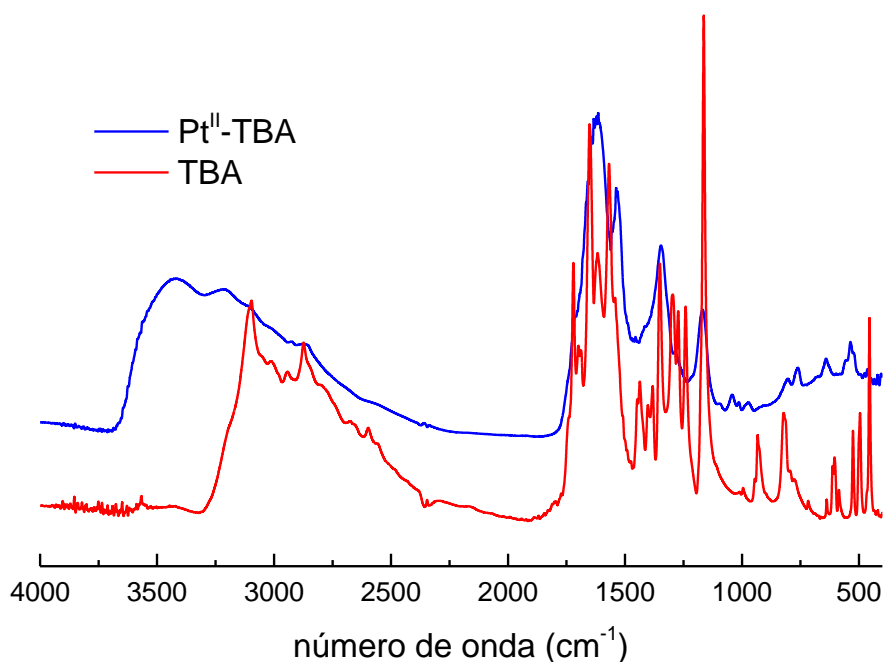


Figura 26. Espectros FTIR del TBA puro (trazo rojo) y del complejo [Pt(II)-TBA] (trazo azul)

Las bandas de absorción del TBA correspondiente a la “respiración” del anillo, los *bending* en el plano simétrico (454 cm^{-1}) y asimétrico (494 cm^{-1}) así como de los enlaces $C_5-C_5-C_6$ (526 cm^{-1}) desaparecen en el espectro del complejo, lo que indican una mayor rigidez del anillo mercaptopirimidínico. En esa misma región, aparecen dos bandas de absorción débiles que se asignan al ν_{Pt-S} (456 cm^{-1}) y a $\nu_a Pt-N$ y $\nu_s Pt-N$ ($566 - 504\text{ cm}^{-1}$)⁹⁰. Las señales correspondiente a los movimientos N-H en el plano ($1296, 1403$ y 1438 cm^{-1}) y fuera del plano (1569 cm^{-1}) desaparecen en la señal del complejo, a la vez que aparecen las señales $\nu_{C=N}$ a 1536 cm^{-1} , ν_{C-S} a 766 cm^{-1} , y una señal amplia entre $570 - 520\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la unión Pt-S. Por otra parte, la señal para el doble enlace C=C localizada en 1650 cm^{-1} se mantiene en el complejo, mientras que la señal correspondiente al acortamiento asimétrico del enlace N-C-S se corre de 1353 cm^{-1} en el espectro del TBA a 1343 cm^{-1} en el espectro del complejo, indicando una disminución

en la energía de la unión. Estas características están de acuerdo con la unión tipo quelato del TBA al Pt(II) a través del S y del N₃.

Finalmente, cabe notar una señal ancha centrada en 3219 cm⁻¹, que de acuerdo con estudios teóricos⁵³, corresponde a la interacción por puente de hidrógeno νNH...O, lo que sugiere que los complejos pueden interactuar entre ellos formando, al menos, estructuras diméricas.

4.4. Síntesis de PtNPs a partir de complejo Pt(II)-TBA

Al complejo de [Pt(II)-TBA] formado, una vez purificado, se resuspendió y se agregó borohidruro de sodio sólido, siguiéndose el espectros UV-Vis de la mezcla de reacción a diferentes tiempos (Figura 27). En los primeros minutos de reacción se observa un aumento en la intensidad de las bandas de absorción asociados al TBA, así como también la aparición de la banda de absorción centrada en 237 nm asociada al complejo [Pt(II)-TBA].

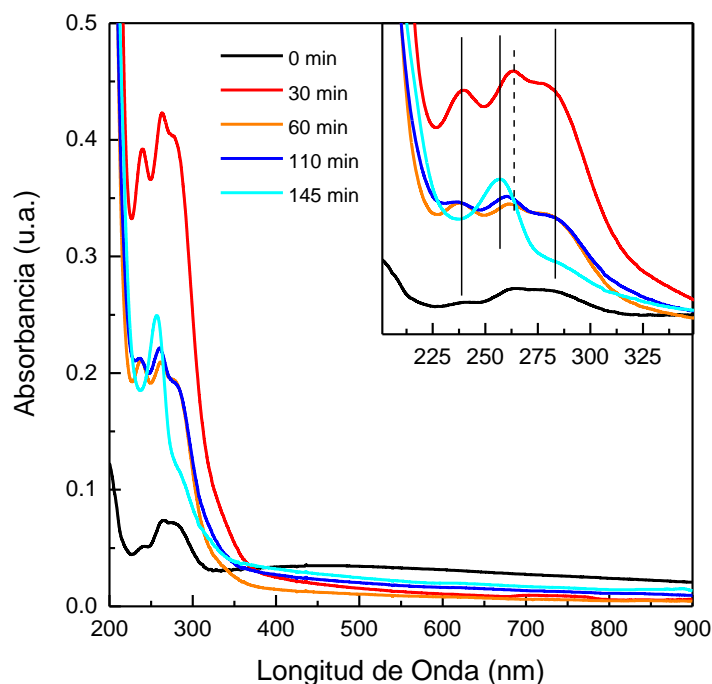


Figura 27. Espectros a diferentes tiempos, 30, 60, 110 y 145 min, de la síntesis de PtNPs a partir del complejo [Pt(II)-TBA]. En el inserto, se indican con una línea llena las bandas correspondientes al complejo, y con una línea puntada la banda correspondiente a las PtNPs.

El aumento de las absorbancias en el espectro electrónico probablemente se deba a las dificultades en la disolución del complejo Pt(II)-TBA; de hecho, se observó un cambio en la coloración de la solución de amarillo lechoso a marrón y disminuyó la línea de base en la región visible del espectro electromagnético que se asocia a una disminución de la turbidez de la disolución. A su vez, conforme la reacción avanza comienza a disminuir las señales asociadas al complejo [Pt(II)-TBA] junto con la aparición de una nueva banda de absorción centrada en 255 nm, que se asigna a la banda SPR de las PtNPs-TBA.

Las micrografías TEM del medio de reacción muestran a las PtNPs “embebidas” en una fase orgánica (Figura 28), probablemente el exceso de TBA, aspecto ya observado con las AuNPs⁵³ y AgNPs⁵⁵ recubiertas con TBA.

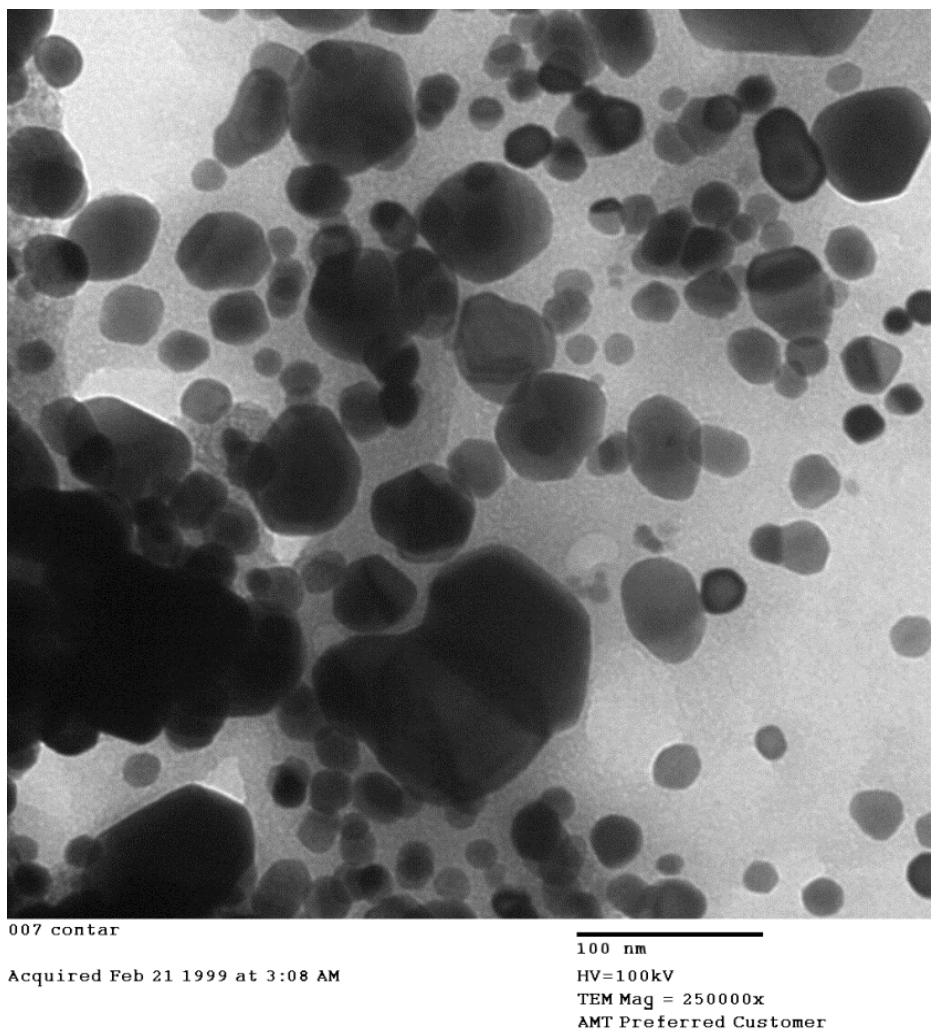


Figura 28. Imagen de microscopía TEM de nanopartículas esféricas de Pt a un aumento de 250000x. Se observa que las mismas están embebidas en una fase orgánica.

El ajuste log-normal para el tamaño de las nanopartículas determinadas mediante recuento individual a partir de las micrografías TEM, no fue satisfactorio, ni representó adecuadamente las observaciones realizadas a partir de las imágenes TEM, ya que arrojó un tamaño medio de 22 nm, lo que da cuenta de aproximadamente el 70 % de la población. Por tal motivo se ensayó un ajuste a múltiples curvas log-normal considerando 2, 3 y 4 poblaciones (de acuerdo a los resultados de los histogramas), y tampoco resultó por dificultades en la convergencia del algoritmo empleado (Levenberg-Marquandt). Finalmente, 4 poblaciones gaussianas reflejaron adecuadamente lo observado en las micrografías TEM (Figura 29).

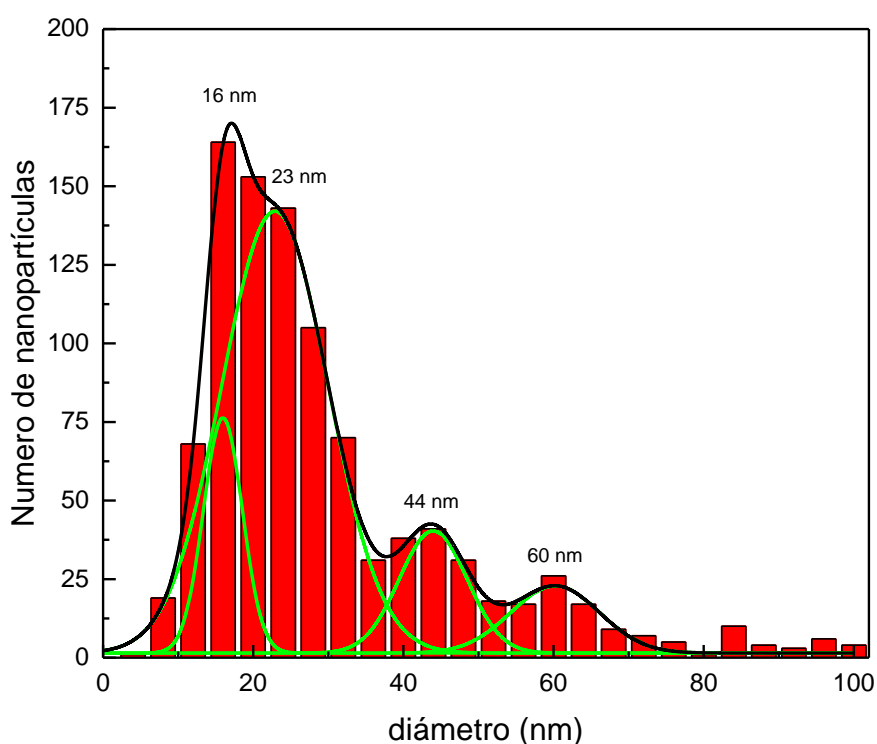


Figura 29. Distribución de tamaño de las PtNPs-TBA, y ajuste multigaussiano para obtener las subpoblaciones constituyentes.

Los resultados (Tabla 10) sugieren la existencia de una población mayoritaria (67 %) de PtNPs de diámetro medio 23 nm (como se obtuvo en el ajuste log-normal inicial). Como se desprende de las micrografías TEM, también se observan PtNPs de tamaños mayores.

Tabla 10. Parámetros principales del ajuste del histograma obtenido a partir de las imágenes TEM con 4 poblaciones gaussianas.

Parámetro	Población 1	Población 2	Población 3	Población 4
x_c (nm)	16	23	44	60
Area del histograma	488	2496	440	315
	(13 %)	(67 %)	(12 %)	(8 %)

Ajustes obtenidos al modelo gaussiano, $\chi^2 = 11.41$, $r^2 = 0.9942$.

Las micrografías TEM también mostraron la existencia de grandes agregados para las PtNPs-TBA (Figura 30), lo cual está de acuerdo con lo observado previamente en el caso de las AuNPs-TBA⁵³.

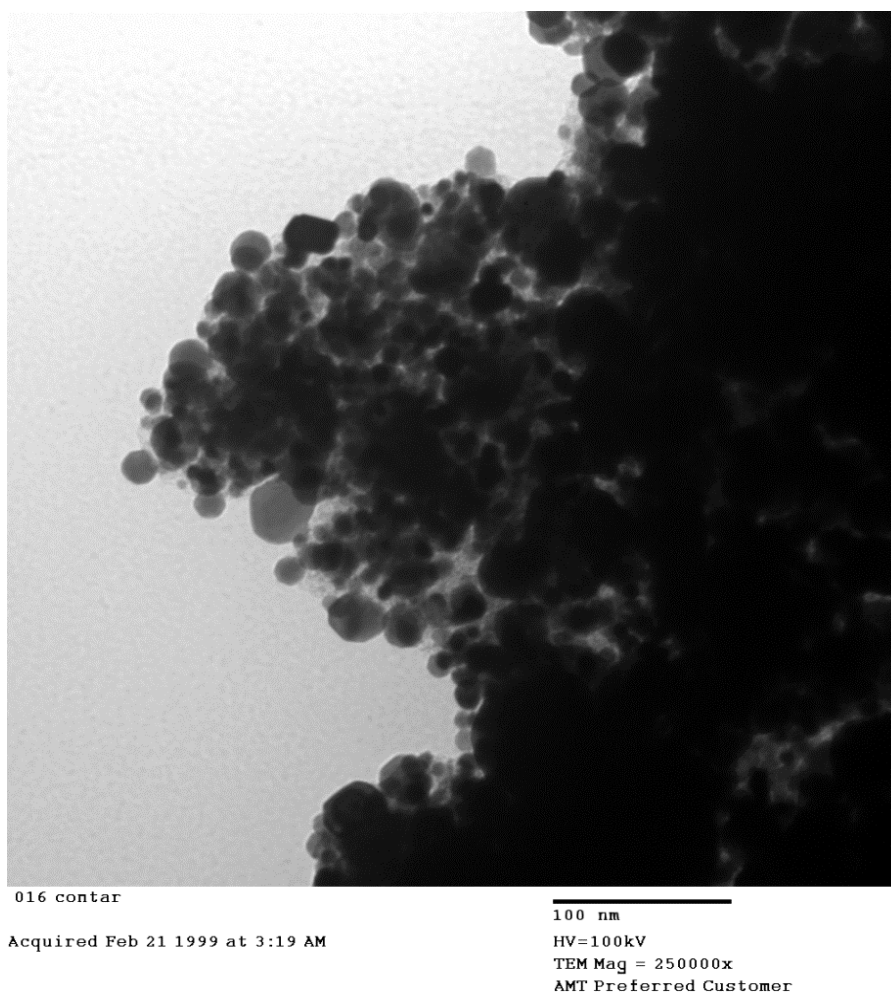


Figura 30. Imagen de microscopía TEM de las PtNPs-TBA aglomeradas. Aumento: 250000x.

El espectro FTIR del agregado de nanopartículas muestra importantes diferencias respecto del espectro del complejo de partida, [Pt(II)-TBA] (Figura 31). En primer lugar cabe señalar la desaparición de un gran número de señales, la mayoría de las cuales está asociada a los movimientos de “respiración” del anillo mercaptopirimidínico, lo que está de acuerdo con una mayor rigidez de la molécula de TBA en su estado adsorbido sobre las PtNPs.

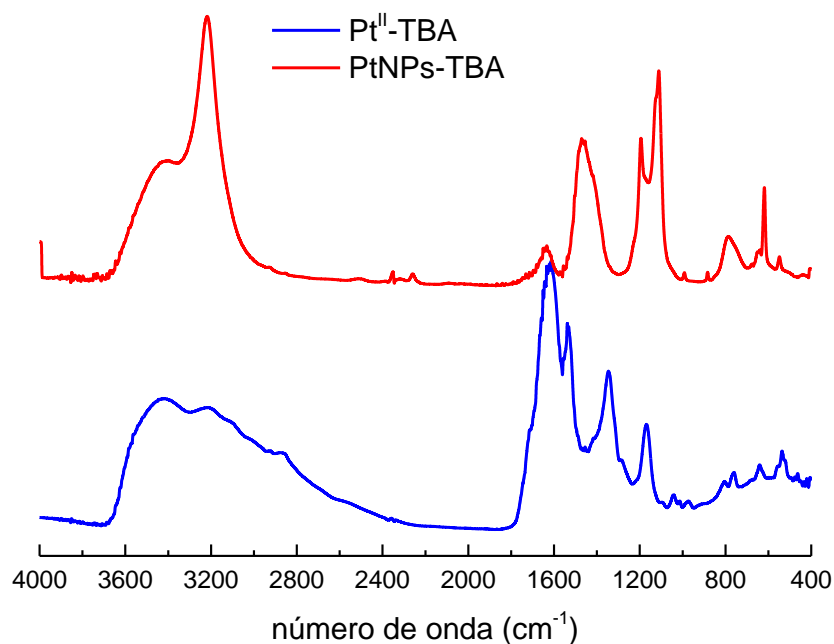
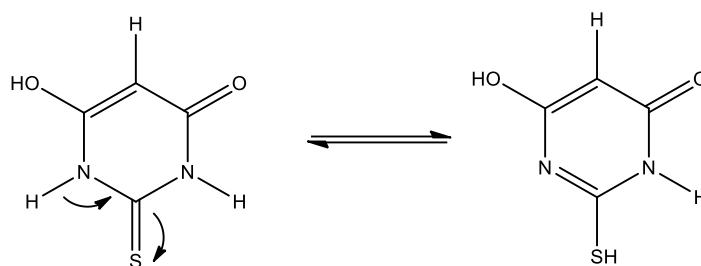


Figura 31. Espectros FTIR del complejo de Pt(II)-TBA y del agregado de PtNPs-TBA.

Algunas señales específicas de la interacción con las PtNPs dan cuenta de los sitios de unión del TBA sobre las PtNPs. En primer lugar, las bandas de la unión Pt-S y Pt-N se encuentran desplazadas hacia energías menores, 439 cm^{-1} y 544 cm^{-1} , respectivamente, indicando una unión más débil que en el complejo. La banda de absorción $\nu\text{C-S}$ aparece muy desplazada hacia menores energías (619 cm^{-1}) respecto de la observada en el complejo (766 cm^{-1}), lo que sugiere que posteriormente a la tio-enolización, la adsorción sobre las PtNPs debilita este enlace.



La banda de absorción intensa y ancha que se observa en 1635 cm^{-1} está integrada al menos por dos bandas; una de ellas correspondiente a $\nu\text{C}=\text{C}$, que se desplaza solo ligeramente de la posición que mostraba en el complejo (1648 cm^{-1}), y la otra correspondiente a $\nu\text{C}=\text{N}$, que se desplaza unos 100 cm^{-1} respecto de su posición en el complejo, hacia valores de mayor energía. Ya que ambos enlaces pertenecen al anillo mercaptopirimidínico, este desplazamiento desigual puede atribuirse a una mayor rigidez del sector $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ de la molécula en comparación con el sector $\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})$. La banda correspondiente a $\delta\text{C}_5-\text{H}$ (1193 cm^{-1}) permanece en la misma posición que en el complejo, pero se intensifica, indicando que este grupo se encuentra libre y no interactúa con otras moléculas en el agregado. Las bandas asignadas a las vibraciones $\text{N}-\text{H}$ en el plano y fuera del plano, que no aparecen en el complejo, tampoco lo hacen en las nanopartículas.

Finalmente, es notorio el destaque de una señal muy intensa centrada en 3219 cm^{-1} . Esta señal fue asignada, con base en cálculos teóricos⁵³, a las interacciones intermoleculares entre moléculas de TBA, en particular, la interacción $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$.

4.5. Síntesis de PtNPs con citrato en medio acuoso

Los resultados demostraron la síntesis de PtNPs-TBA con borohidruro no era conveniente ya que daría lugar a protocolos en los cuales se necesitaría realizar agregados consecutivos de agente reductor, además de aumento de temperatura y largos tiempos de síntesis. Se optó por variar la estrategia de las experiencias; la idea consistía en formar las nanopartículas utilizando otro agente protector el cual se uniera de forma no covalente y luego desplazarlo por TBA. Se eligió citrato como agente protector, siguiendo un protocolo de síntesis publicado⁹¹.

La mezcla de reacción muestra, en el espectro electrónico, una banda de absorción intensa centrada en 262 nm, correspondiente al ion $[\text{PtCl}_6]^{-2}$, la cual desaparece antes de la primera hora de reacción (Figura 32).

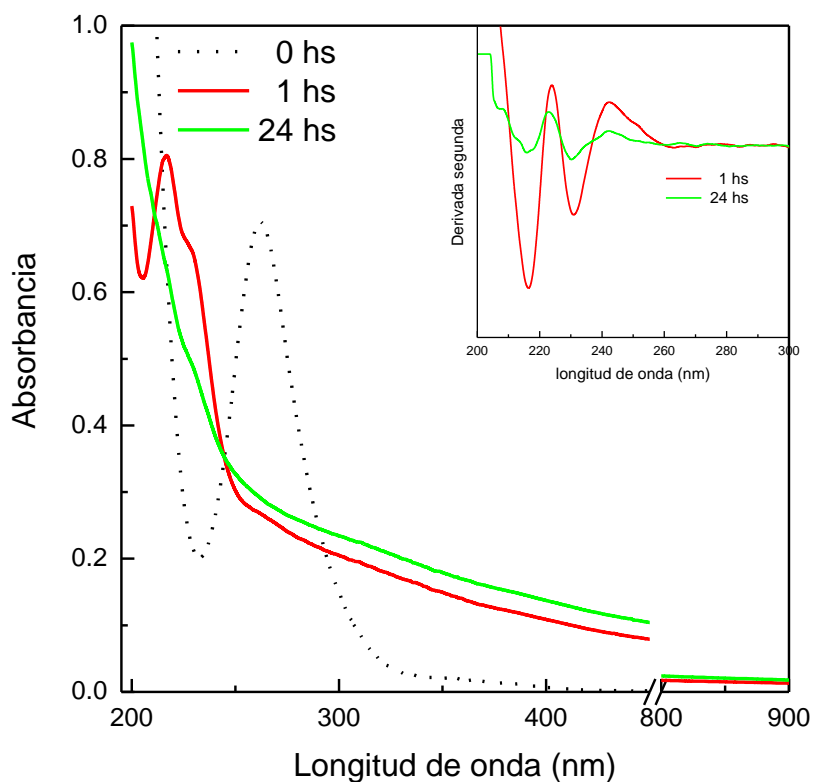


Figura 32. Espectros UV-Vis registrados a diferentes tiempos durante la síntesis de PtNPs recubiertas con citrato, junto con el espectro de la solución de síntesis previo al agregado de NaBH_4 . En el inserto se muestra las derivadas segundas de los espectros a 1 y 24 hs, para la detección de las bandas.

Para este tiempo de reacción se observa un ligero remanente de la banda original a 262 nm, junto con una banda de absorción principal centrada en 216 nm, y un hombro a 231 nm; a su vez se observa un aumento en la línea de base, sugiriendo la existencia de nanopartículas agregadas. Cuando la disolución se deja añejar por 24 hs, se obtiene un espectro electrónico con importantes diferencias, donde no se detecta una banda SPR. Sin embargo, a través del análisis de la derivada segunda de los espectros, se observan las contribuciones centradas en 216 nm y

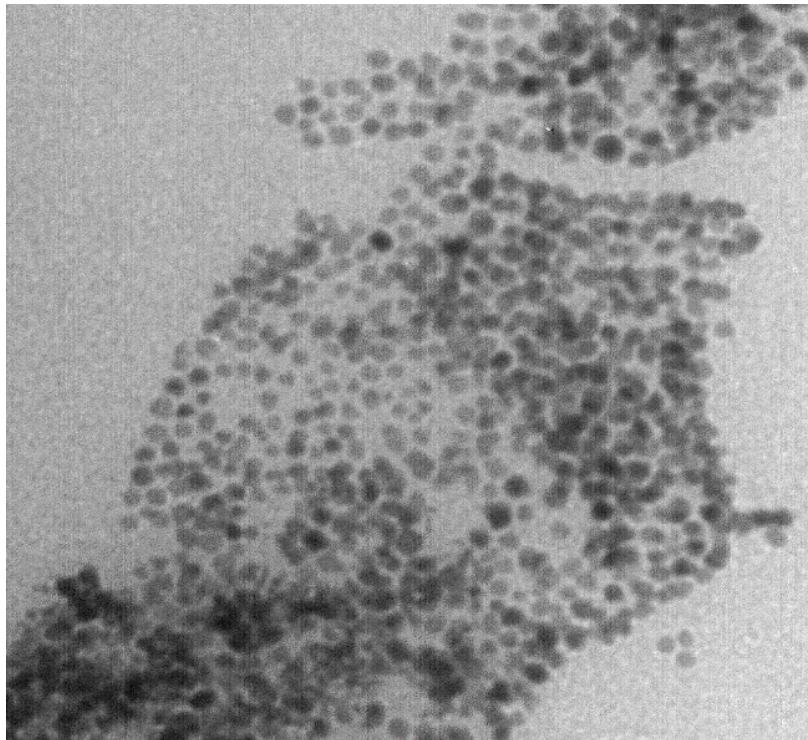
a 230 nm que han disminuido notoriamente su intensidad, a la vez que se mantiene la línea de base en valores que sugieren la formación de agregados. Adicionalmente se observa un pequeño hombro, no visible en el espectro derivado obtenido a la hora de reacción, y centrado en 207 nm.

Las bandas observadas se asignan al complejo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (216 nm), al complejo [Pt(II)-citrato] (230 nm), y el pequeño hombro a las PtNPs-citrato (207 nm). La asignación de estas bandas se basa en que el complejo clorurado de Pt(II) tiene una banda de absorción en 215 nm ^{43b}, y que esta banda, junto con la que aparece a 230 nm se pierden conforme avanza la reacción, por lo que es factible asignarla al complejo entre Pt(II) y el citrato.

Estos resultados muestran que la presencia de un agente externo al NaBH_4 , como el citrato en este caso, y el TBA en el caso discutido anteriormente, retrasa el proceso de formación de las PtNPs. Sin embargo, en este caso no es necesario agregar más cantidad de NaBH_4 para que la reacción continúe, y a las 24 hs de reacción se observa la completa desaparición de la banda de absorción asociada al complejo de Pt(IV), y la casi total eliminación del complejo de Pt(II) a las 24 hs de reacción.

Las micrografías TEM de las PtNPs- citrato, tanto recién preparadas como a las 72 hs de su síntesis (Figura 33), muestran que se trata de nanopartículas esféricas.

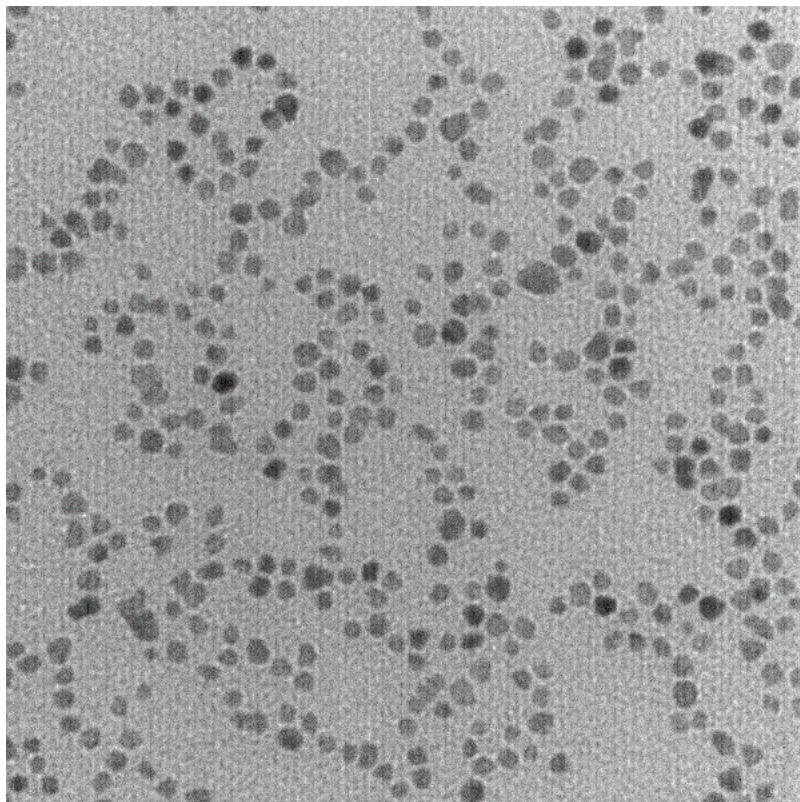
En cuanto a los tamaños, las nanopartículas recién preparadas tienen una distribución de tamaños log-normal con su máximo en 4.4 nm, mientras que las añejadas 72 hs tienen el mismo tipo de distribución, pero con su máximo en 4.9 nm (Figura 34), lo que sugiere la existencia de un proceso de maduración de Ostwald.



008 Pt Citrato

Print Mag = 852190x @ 7 in
Acquired Jul 8 2013 at 1:31 PM

20 nm
HV=100kV
TEM Mag = 600000x
AMT Preferred Customer



010 NanoPt Comp Citrato

Print Mag = 852190x @ 7 in
Acquired Jul 11 2013 at 1:53 PM

20 nm
HV=100kV
TEM Mag = 600000x
AMT Preferred Customer

Figura 33. Micrografías TEM de las PtNPs-citrato recién sintetizadas (panel superior) y añejadas 72 hs (panel inferior). Aumento 600000x

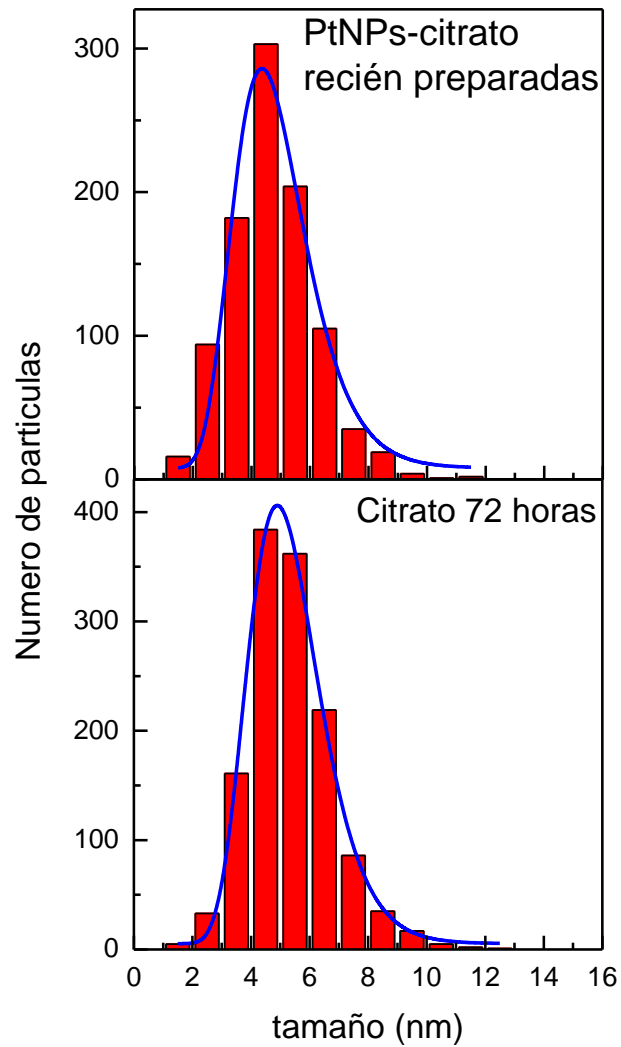


Figura 34. Distribución de tamaños para las PtNPs-citrato recién preparadas y añejadas 72 hs.

Por otra parte se observa que las PtNPs obtenidas a las 72 hs se encuentran más separadas entre sí, sugiriendo una efectiva estabilización por el citrato, que produce fuerzas de repulsión lo suficientemente fuertes como para disminuir el estado de agregación mostrado a las 24 hs.

4.6. Síntesis de PtNPs - TBA por desplazamiento de citrato en medio acuoso

Los resultados anteriores sugieren la factibilidad de llevar a cabo la reacción de desplazamiento del citrato por TBA. A 10 mL de una disolución de PtNPs-citrato sintetizadas por el método anterior se agregaron 0.1 mL de una solución de TBA con una proporción final 1:10 (base molar), siguiendo el proceso por espectroscopia UV-Vis (Figura 35).

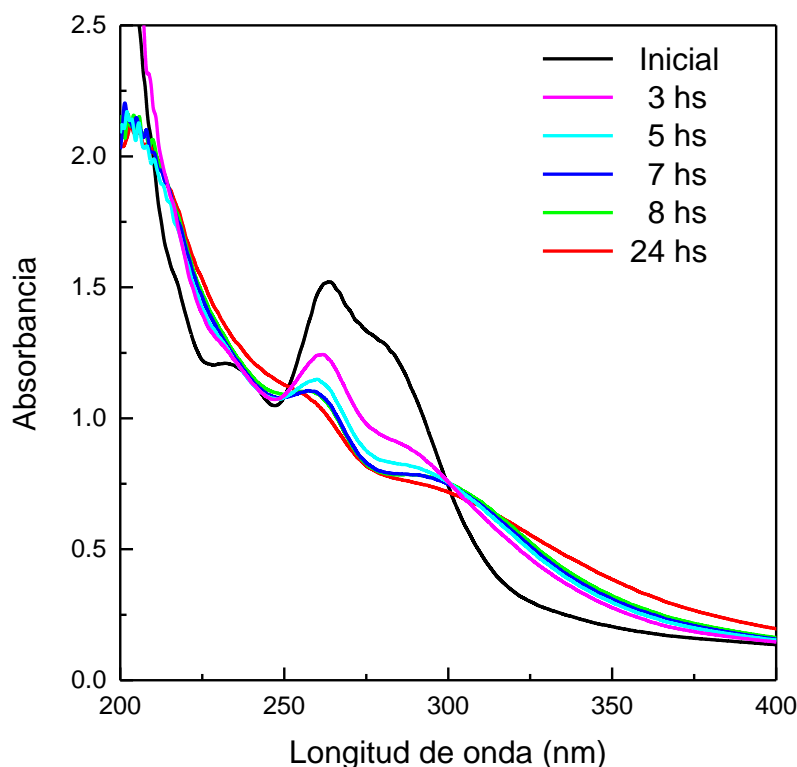


Figura 35. Evolución temporal de los espectros UV-Vis para los ensayos de desplazamiento de citrato por TBA.

El espectro inicial se encuentra fuertemente influenciado por la presencia de TBA en la mezcla de reacción, con las bandas características centradas en 235 nm, 262 nm y el hombro en 283 nm. Conforme avanza la reacción, se observa que la intensidad de ambas bandas disminuye, aunque de forma diferente, ya que la banda centrada en 282 nm disminuye en forma drástica en las primeras 3 hs de reacción, permaneciendo constante hasta las 24 hs, mientras que las bandas en 235 nm y 262 nm disminuyen progresivamente. Estas dos últimas bandas están asociadas al tautómero N10, mientras que la banda en 282 nm se asocia al tautómero N1, lo que sugiere que

la reacción de desplazamiento de ligando viene precedida de un desplazamiento del equilibrio tautomérico en favor de la forma N10. El análisis de las derivadas segunda de los espectros permite observar más claramente estos detalles (Figura 36).

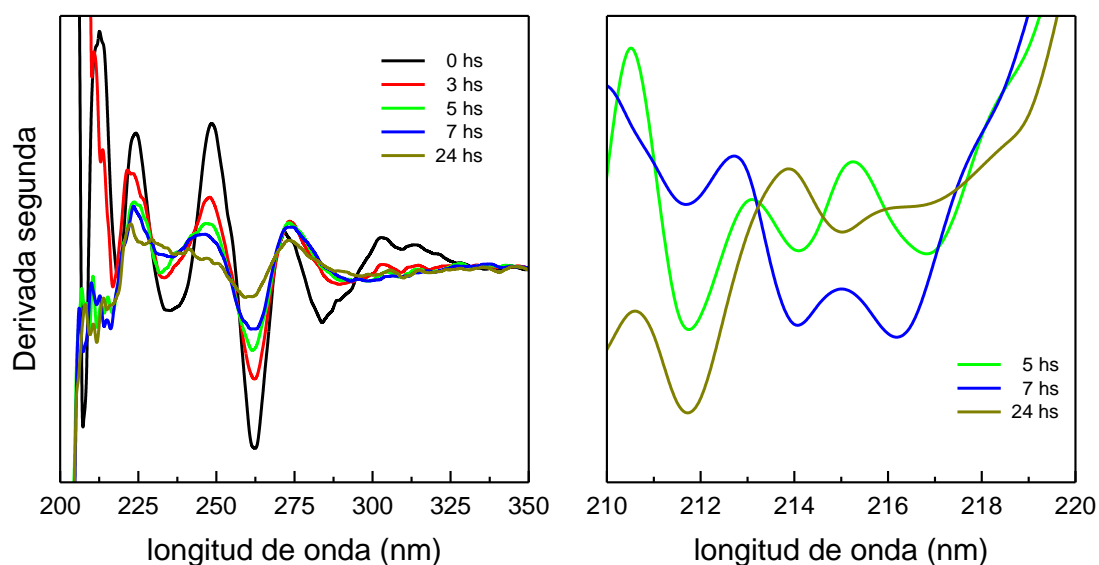
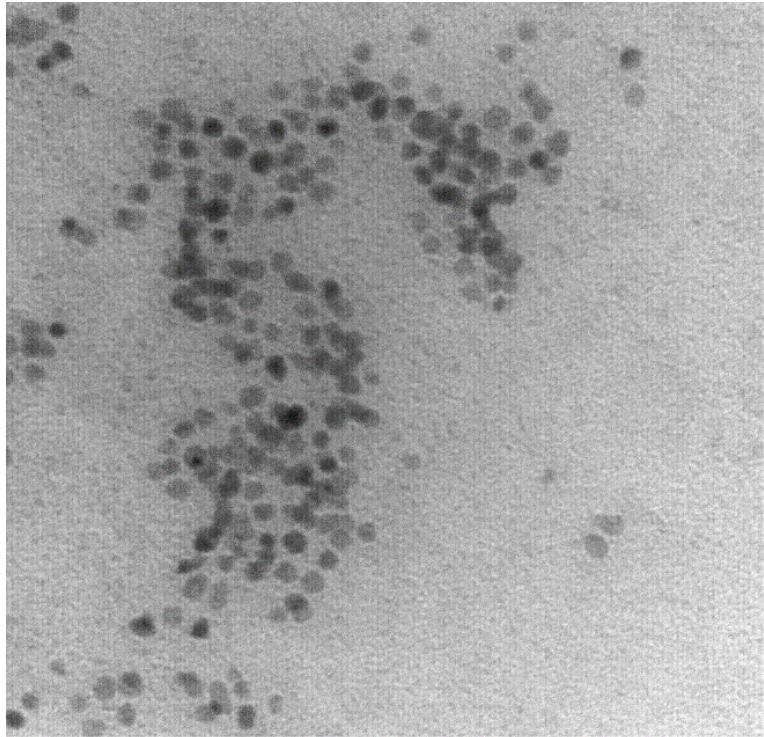


Figura 36. Derivada segunda de los espectros registrados en la Figura 35 (panel izquierdo) y detalle de las bandas espectrales que se registran luego de 5 hs de reacción (panel derecho).

Del mismo análisis de los espectros derivados, se puede observar la aparición de una serie de bandas (bajo la forma de picos muy poco definidos) en el rango 205 – 220 nm de la región UV del espectro. Estas bandas aparecen luego de las 5 hs de reacción, y se estabilizan a las 24 hs de reacción. Estas señales son atribuidas a las bandas del SPR para el PtNPs-TBA, y presenta su señal principal centrada en 212 nm.

Finalmente, la micrografía TEM de la muestra final revela la presencia de partículas esféricas, con una distribución de tamaño tipo log-normal con un máximo en 5.4 nm (Figura 37).



005NanoPt Comp TBA

Print Mag = 852190x @ 7 in
Acquired Jul 11 2013 at 1:14 PM

20 nm
HV=100kV
TEM Mag = 600000x
AMT Preferred Customer

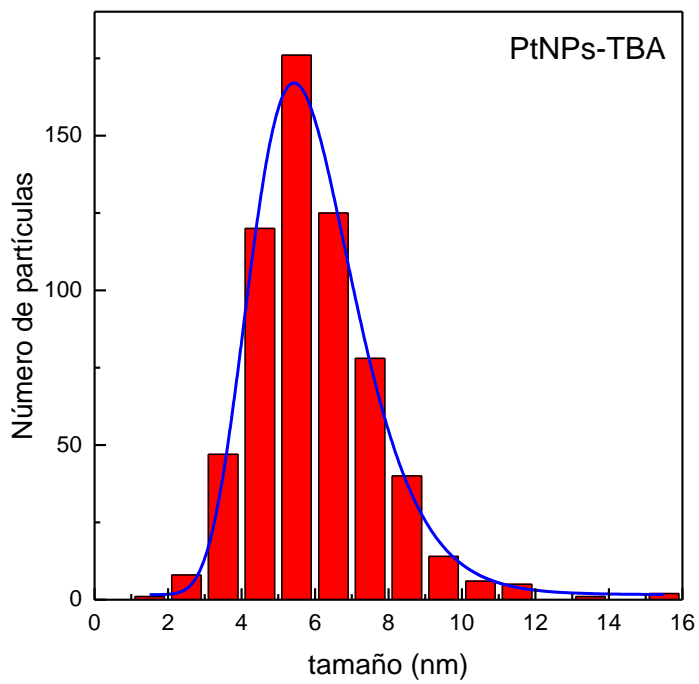


Figura 37. Micrografía TEM de las PtNPs-TBA obtenidas por desplazamiento de citrato (panel superior) y distribución de tamaños (panel inferior)

4.7. Estudios electroquímicos

Se estudiaron las curvas de oxidación por el método de voltamperometría de onda cuadrada, que permite obtener los valores de potencial asociados a los procesos redox involucrados. Se emplearon las PtNPs recubiertas con citrato y con TBA (Figura 38).

Las moléculas de citrato y de TBA se oxidan sobre la superficie de grafito a potenciales por encima de 0.6 y 0.4 V, respectivamente. Cuando estas moléculas se encuentran adsorbidas sobre las PtNPs, se observan algunas diferencias que merecen destacarse.

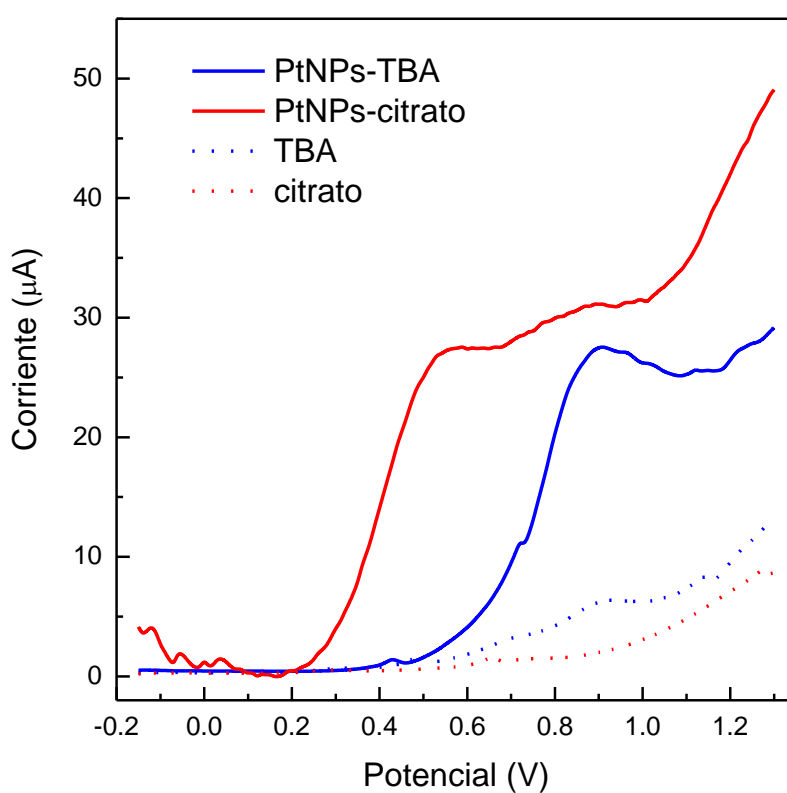


Figura 38. Curvas de oxidación de las PtNPs recubiertas con citrato y con TBA, comparado con los blancos empleando citrato y TBA. Se empleó una onda cuadrada de 20 Hz, y electrodos de carbono grafito de la firma DropSens®. Los voltajes están referidos a un electrodo de cuasireferencia de plata en presencia de iones cloruro, con un potencial de 0.254 V-SHE.

Para el caso de PtNPs-TBA, la corriente de oxidación del TBA aparece a $E > 0.4$ V, el mismo potencial que para el TBA puro. Sin embargo, se observa una discontinuidad en la corriente a ca. 0.8 V que sugiere que se produce la desorción del residuo de TBA y rápidamente se produce la adsorción de los OH^- de la disolución para oxidar la superficie de las PtNPs. Cabe señalar que la oxidación de la superficie de Pt *bulk* se produce a mayores potenciales, pero cuando el Pt se encuentra nanoestructurado, la oxidación comienza a menores potenciales⁹², en particular, en medio KCl comienza a ca. 1 V. El efecto de la nanoestructuración se evidencia entonces en un corrimiento del potencial de oxidación a valores más negativos, por lo que la oxidación observada a partir de 0.8 V parece correctamente asignada a las PtNPs.

En la región de electrodesorción de ad-átomos de H no se observan señales, que se esperarían en medio neutro entre -0.1 y 0.2 V⁹², lo que sugiere que las PtNPs se encuentran completamente recubiertas por TBA o, que de alguna manera, las moléculas de agua no pueden acceder a la superficie del electrodo para producir los ad-átomos de hidrógeno. Por el contrario, en el caso de las PtNPs – citrato, sí se observan corrientes en esa región de potencial (-0.1 a 0.1 V), lo que sugiere un recubrimiento incompleto de la superficie por los iones citrato. Por otra parte, la corriente de oxidación observada comienza a 0.2 V, lo que sugiere que la superficie de las PtNPs puede oxidarse sin interferencia de los iones citrato, dando cuenta de la baja interacción entre los iones citrato y las PtNPs.

5. DISCUSIÓN

Con base en los resultados presentados en la Sección 4, presentaremos la discusión de los mismos considerando los objetivos perseguidos en este trabajo de Tesis. En primer lugar, haremos referencia a la localización de la banda SPR para las PtNPs (Sección 5.1), tanto desde el punto de vista de las simulaciones realizadas con base en la Teoría de Mie, como los datos experimentales. Seguiremos con una discusión de la influencia de los agentes de recubrimiento y reductores en la formación de PtNPs a partir de su sal de Pt(IV) y los problemas cinéticos y termodinámicos asociados con este proceso (Sección 5.2). Finalmente, consideraremos las principales características de los sistemas de PtNPs obtenidos, incluyendo aquellas con coberturas de poliborato, citrato y TBA, estudiando también aspectos relacionados con la estabilidad de sus soluciones coloidales y sus propiedades electroquímicas (Sección 5.3).

5.1. Localización de la banda de plasmón superficial en las PtNPs

Los resultados obtenidos a partir de la aplicación de la teoría de Mie implementados en el programa MiePlot predicen la existencia de una banda de plasmón superficial cuya posición aumenta linealmente con el tamaño de la nanopartícula de platino. Este resultado, ya observado previamente ⁴⁴, permite obtener el valor medio de diámetros de una población de nanopartículas de platino a partir de la posición de su plasmón en forma muy sencilla. Otras nanopartículas plasmónicas, como las de oro y plata, también modifican la posición de su banda de plasmón superficial con el tamaño, pero no lo hacen de forma lineal, y usualmente se deben llevar a cabo muchas medidas experimentales para obtener curvas estadísticamente confiables.

Comparado con las simulaciones realizadas por Bigall *et al.* ⁴⁴, nuestros resultados son diferentes. Estos autores realizaron simulaciones basadas en una partícula tipo *core-shell*, debido a que por microscopía TEM observaron niveles de rugosidad entre 5 – 10 nm, por lo que consideraron para las simulaciones una capa de espesor 5 nm cuyo dieléctrico era una media ponderada entre las constantes dieléctricas del Pt y del agua, en proporción 1:1. En nuestro trabajo no observamos esa rugosidad, incluso empleando niveles de magnificación equivalentes a los reportados por ellos. De todos modos, nuestras simulaciones sugieren la presencia de una banda de plasmón medible (es decir, dentro de la región UV, a longitudes de onda por encima de los 200 nm) sólo para nanopartículas de tamaños por encima de 45 nm.

Pasando a los datos experimentales, Bigall *et al.* ⁴⁴ trabajaron con PtNPs-citrato en el rango 29 – 107 nm, pero consideraron las nanorugosidades de las PtNPs en sus medidas por TEM,

asignándoles un espesor de entre 5 y 10 nm. Para poder comparar sus datos con los obtenidos en este trabajo de Tesis, se digitalizaron los experimentales reportados en el trabajo original, y a todos ellos se les restó 7.5 nm, como valor representativo de las nanorugosidades. Los datos así corregidos se muestran en la Figura 39 junto con los obtenidos en nuestro trabajo, y los reportados por Gharibshahi y Saion³⁵ para la banda de SPR ubicada a menor longitud de onda.

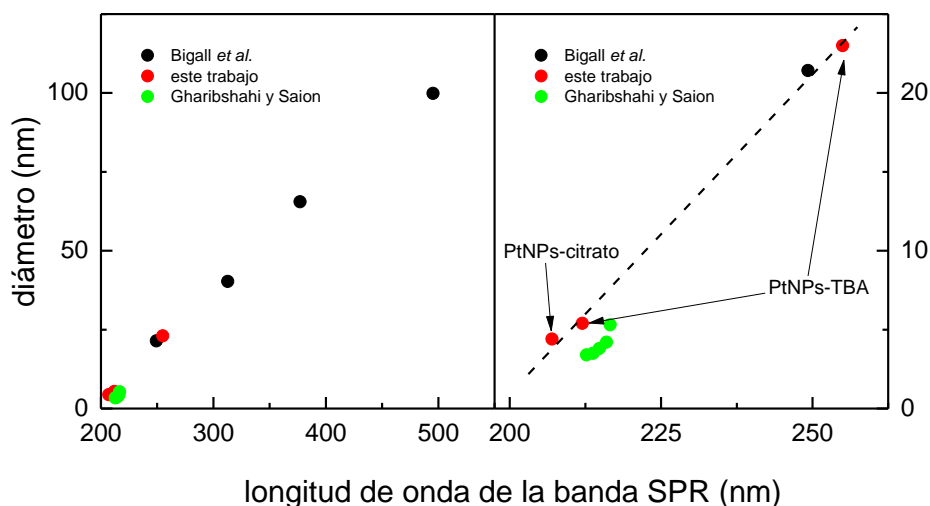


Figura 39. Relación entre el tamaño y la localización de la banda del SPR para PtNPs. Los datos de Bigall *et al.*⁴⁴ fueron digitalizados de la Figura 3(c) del trabajo, y los datos de Gharibshahi y Saion son los resumidos en la Tabla 3, obtenidos de la Ref.³⁵. En el panel derecho, el mismo gráfico pero ampliada la zona de longitudes de onda más bajas.

Los datos obtenidos en nuestro trabajo siguen la tendencia lineal observada por Bigall *et al.*, a la vez que extienden el mínimo para rango lineal útil desde 29 nm a 4.4 nm. El coeficiente (pendiente de la Figura 39) deducido a partir de los datos de Bigall *et al.* es de 0.32 ± 0.01 nm por unidad de cambio en la banda del plasmón, y junto con nuestros datos, este coeficiente vale 0.333 ± 0.009 . Los datos de Gharibshahi y Saion quedan fuera de esta tendencia. Cabe notar que nuestras simulaciones arrojaron un valor para el coeficiente de 0.252 ± 0.002 nm, lo que indica que es necesario mejorar las mismas.

Nótese que los datos correspondientes a las PtNPs-TBA ajustan a la misma recta que los de PtNPs-citrato, por lo que, en principio, la recta obtenida parece tener validez para las PtNPs en general. Obviamente son necesarias un mayor número de medidas de otras PtNPs para confirmar esta aseveración.

La recta finalmente obtenida, que considera los datos de Bigall *et al.* y los obtenidos en este trabajo de Tesis es:

$$d(nm) = -63 + 0.333 \lambda_{SPR}$$

5.2. Síntesis de PtNPs: aspectos cinéticos y termodinámicos

Los resultados obtenidos para la síntesis de PtNPs por reducción de sus sales de Pt(IV) dejó en claro la influencia de dos factores fundamentales: el poder reductor del agente empleado y la incidencia del agente de recubrimiento como ligando de los iones Pt(IV) y Pt(II).

La cinética de reducción del $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ en ausencia de TBA es extremadamente rápida; el poder reductor del NaBH_4 en las condiciones experimentales empleadas es suficiente como para permitir la reducción completa del $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ a Pt(0).

La aparente ausencia de impedimentos cinéticos para la reacción de reducción hace tornar la atención hacia los aspectos termodinámicos. Las reacciones redox y sus potenciales que dan cuenta de la reacción de interés son:



Para el caso de la oxidación del borohidruro, sólo está reportado el potencial en medio básico, ya que en medio ácido se descompone. Por lo tanto, se puede estimar el poder reductor considerando el potencial de reducción del par H_2/H^-



que indica que el poder reductor de los hidruros son suficientes para reducir el $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ a Pt(0).

La información obtenida en el estudio cinético de la reducción de $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ indica que la presencia de TBA en el medio lleva a una disminución en la velocidad de reacción, aspecto ya observado durante la síntesis de PtNPs – PVP ⁵². Esto puede atribuirse a la existencia de reacciones paralelas que inciden en el mecanismo de reducción global. La formación de un complejo $[\text{Pt(II)-TBA}]$ a partir de $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ y TBA puede ocurrir a través de varios caminos (Figura 40). En uno de esos caminos, el $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ puede reducirse en presencia del NaBH_4 y luego formar el complejo con el TBA. El otro camino consistiría en la formación del complejo Pt(IV)-TBA y la reducción de éste por acción de NaBH_4 .

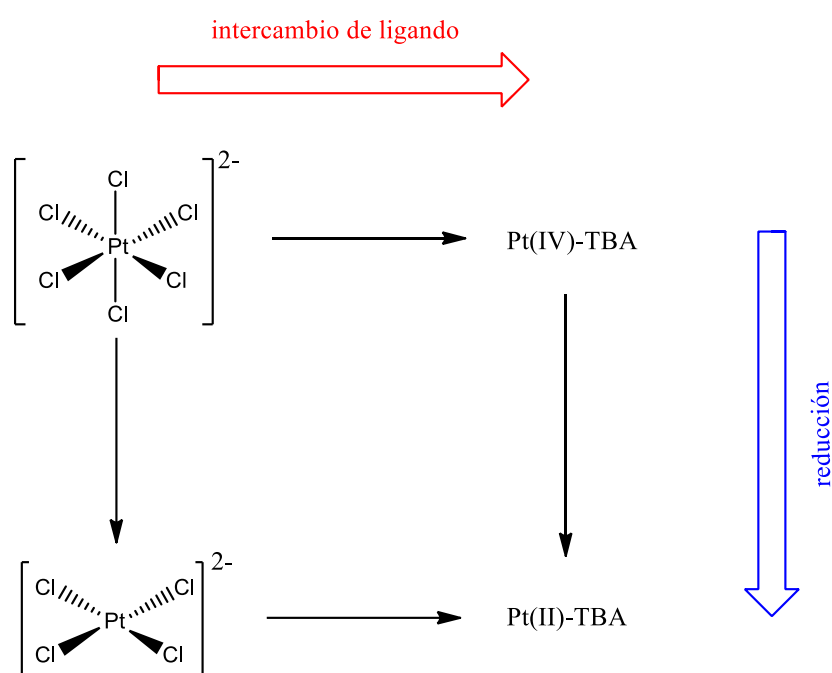
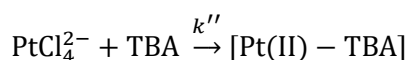
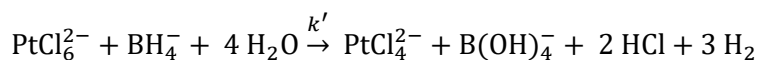


Figura 40. Posibles reacciones involucradas en la formación de $[\text{Pt(II)-TBA}]$.

Por espectroscopia UV-visible se pudo determinar que la velocidad de formación del complejo $[\text{Pt(II)-TBA}]$ es lenta, y al mismo tiempo, se sabe que la reducción del complejo $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ a $[\text{Pt(II)Cl}_4]^{2-}$ por acción del NaBH_4 es una reacción muy rápida, que incluso llega a la formación de PtNPs. Por otra parte, el Pt(IV) es cinéticamente inerte en sus reacciones de intercambio de ligando ², mientras que para el proceso de formación del $[\text{Pt(II)-TBA}]$ se obtuvieron valores de $t_{1/2}$ por debajo de los 2 min, lo que indica que son muy rápidos. Estos resultados en conjunto indican que la especie $[\text{Pt(IV)Cl}_6]^{2-}$ no participa directamente en la

reacción de intercambio de ligando con el TBA, sino que se reduce previamente a $[\text{Pt(II)Cl}_4]^{2-}$ en una reacción rápida:



donde en la última ecuación no se especifica la estequiometría, ya que no se tienen datos cristalográficos del complejo formado.

Como el complejo $[\text{Pt(II)Cl}_4]^{2-}$ es más reactivo que el equivalente de mayor estado de oxidación, puede reaccionar con el TBA. El Pt(II) tiene una configuración d^8 , por lo que puede formar 4 orbitales híbridos d_{sp} , que dan lugar a la unión con 4 ligandos en una configuración plana. Desde el punto de vista del mecanismo, probablemente se cumpla que $k'' \ll k'$, y la velocidad del proceso global quede determinado por la segunda etapa, y la constante medida experimentalmente, $k_1 \approx k''$.

El proceso de reducción final hacia la formación de las PtNPs-TBA es más lento, y con una mayor barrera energética que para la formación del complejo $[\text{Pt(II)-TBA}]$. Esto parece lógico, ya que el proceso global de formación de las nanopartículas no es directo, y se lleva a cabo por un mecanismo de nucleación y crecimiento que estará limitado por la presencia del TBA ligado al átomo metálico.

Las curvas cinéticas simuladas muestran que, para un intervalo de tiempo de 10 min (Figura 41, panel izquierdo), sólo se alcanza a obtener PtNPs-TBA a 100 °C con un 12 % de rendimiento, y un remanente de complejo $[\text{Pt(II)-TBA}]$ del 88 %. Cuando la simulación se continúa hasta 145 min (máximo tiempo experimental ensayado, ver Figura 27), el rendimiento que se obtiene a 100 °C es del 87 %, quedando un remanente de 13 % del complejo $[\text{Pt(II)-TBA}]$, y sin cantidades medibles de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (Figura 41, panel derecho).

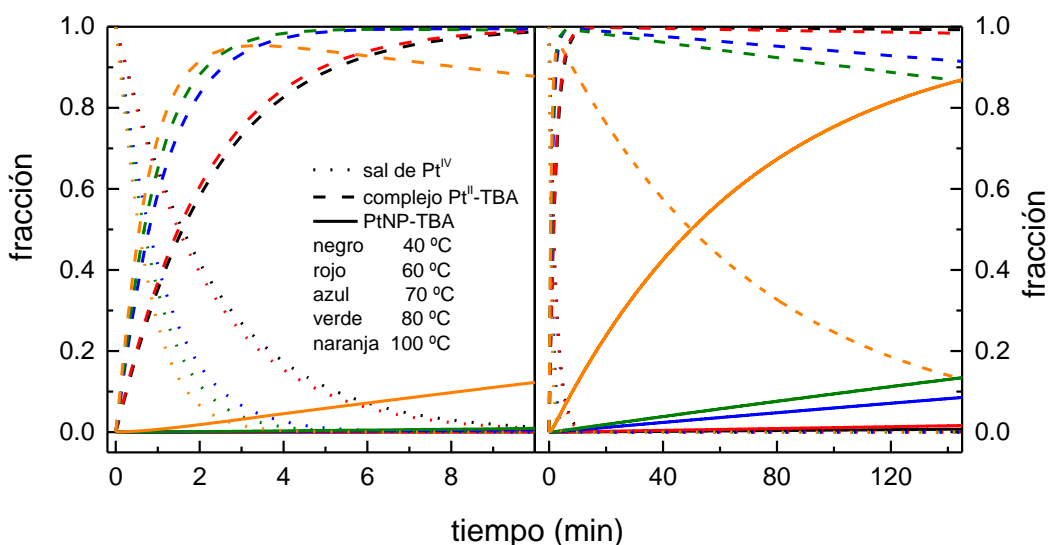
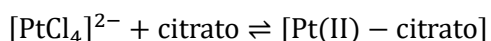


Figura 41. Curvas cinéticas simuladas y normalizadas según los resultados cinéticos obtenidos para la reducción del H_2PtCl_6 con NaBH_4 en presencia de TBA. Panel izquierdo: hasta 10 min de reacción; panel derecho: hasta 145 min de reacción.

Cuando se emplea citrato como agente protector, la situación presenta algunas similitudes y diferencias. Por un lado, la presencia de citrato también enlentece la reacción de reducción, ya que es posible observar en los espectros electrónicos a la hora de reacción, una banda de absorción centrada en 216 nm correspondiente al complejo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Sin embargo, también aparece una banda, centrada en 230 nm, que fue asignada al complejo $[\text{Pt(II)-citrato}]$, resultado que sugiere que, en la disolución, están presentes ambas especies en un equilibrio:



La posterior reducción de este complejo da lugar a las PtNPs-citrato, con una banda de SPR que se localiza en 207 nm, y que sólo pudo ser detectada por el análisis de las derivadas segundas de los espectros electrónicos.

De la discusión anterior queda claro que el ion Pt(IV) no forma complejos con TBA, lo que está de acuerdo con su carácter inerte desde el punto de vista cinético. Las propiedades termodinámicas de activación para la formación del complejo [Pt(II)-TBA] están de acuerdo con un mecanismo asociativo, caracterizado por altos valores negativos de ΔS^\ddagger (ver Tabla 9). Este tipo de mecanismo lo presentan los complejos cuadrados planos de Pt(II) en sus reacciones de intercambio de ligando ², e implica la unión concertada del ligando entrante con la salida del ligando original.

En ausencia del TBA como ligando, la reducción del [Pt(IV)Cl₆]²⁻ inducida por el NaBH₄ no muestra ningún impedimento cinético. Sin embargo, en presencia de TBA, el intermediario [Pt(II)Cl₄]²⁻ forma un complejo con este ligando, lo que produce un enlentecimiento importante en la formación de PtNPs-TBA. Esta lentitud generada por la formación del complejo Pt(II)-TBA hace que tenga lugar la reacción competitiva del NaBH₄, su hidrólisis, que lleva al consumo del reactivo. De hecho, de acuerdo con nuestras observaciones experimentales, es posible reanudar la síntesis de las PtNPs-TBA a partir del complejo [Pt(II)-TBA] si se agrega NaBH₄ al medio de reacción.

Teniendo en cuenta los parámetros de activación de Arrhenius, la formación de PtNPs-TBA a partir del complejo [Pt(IV)Cl₆]²⁻ es virtualmente imposible, y es necesario proceder a la purificación del intermediario para poder culminar la reacción. Por lo tanto, la reducción del complejo [Pt(IV)Cl₆]²⁻ con NaBH₄ en presencia de TBA no es un buen camino para obtener PtNPs-TBA.

La formación de una estructura tipo quelato en el complejo de [Pt(II) – TBA] da cuenta de la disminución de entropía deducida del análisis de los datos cinéticos. Este tipo de interacción entre el ión Pt(II) y un quelato con átomos donores S y N no es nueva. Los complejos entre Pt(II) con metionina ⁹³, etionina ⁹⁴ y cisteína ⁹⁵ también muestran este tipo de coordinación.

En relación a la estructura de las PtNPs sintetizadas, y la habilidad de los diferentes agentes protectores en estabilizarlas, se concluye que el citrato, debido a su débil interacción con las PtNPs permite su crecimiento una vez sintetizadas a través de un mecanismo de envejecimiento de Ostwald, mientras que las PtNPs estabilizadas con TBA cesan su crecimiento. Este efecto, ya observado en nanopartículas de plata no esféricas ⁵⁵, confirma la habilidad del TBA para formar nanopartículas termodinámicamente estables a partir de nanopartículas formadas bajo control cinético.

En función de las asignaciones del espectro FTIR de los agregados de nanopartículas de platino recubiertas con TBA, es posible proponer una estructura para el TBA adsorbido sobre las PtNPs, y la interacción entre ellas que conlleva a la formación de grandes agregados durante la síntesis (Figura 42).

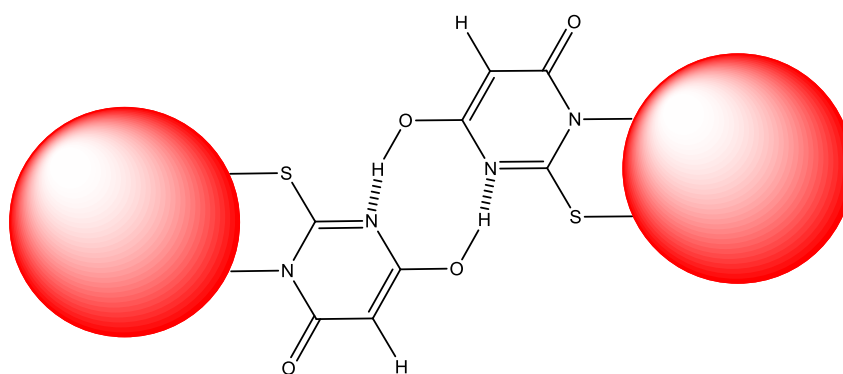


Figura 42. Esquema de la interacción entre moléculas de TBA adsorbidas sobre PtNPs, en función de las bandas de absorción obtenidas en el espectro FTIR

En cuanto al tamaño de las PtNPs, es interesante tomar nota que las PtNPs-TBA producidas directamente en presencia de TBA son mayores (23 nm) que las producidas por desplazamiento de citrato (5.4 nm). Esto es debido a la cinética del proceso de formación de las mismas. En el caso del citrato, este ion es capaz de estabilizar las PtNPs formadas por acción del NaBH_4 más rápidamente que lo que lo hace el TBA, ya que se trata de una simple interacción electrostática. En el caso del TBA, se forman enlaces en la superficie de la nanopartícula.

5.3. Estabilidad de las PtNPs

Las diferentes estrategias planteadas para la síntesis de PtNPs permiten observar diferencias en la estabilidad de las disoluciones coloidales formadas.

En primer lugar, la síntesis de las PtNPs “desnudas” conduce a la formación inmediata de un precipitado. Las interacciones que se establecen entre dos nanopartículas esféricas de diámetro $2R$ dan lugar a potenciales que ejercen fuerzas de opuestas. Por un lado, las PtNPs interactúan favorablemente a través de fuerzas de van der Waals, que produce un potencial de atracción dependiente de la distancia de separación r dado por:

$$V_{vdW}(r) = -\frac{H}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \log \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right]$$

donde H es la constante de Hamaker. Por otra parte, las nanopartículas en el medio formado por iones poliborato se ven rodeado por éstos (como se demostró por FTIR), por atracción electrostática ejercida por los átomos de Pt superficiales que se encuentran ionizados. Esta primera esfera de protección de las PtNPs les asegura la electroneutralidad en la solución, pero existe una segunda esfera formada por iones poliborato que forman la nube difusa iónica, y que le dan a las PtNPs una carga neta negativa. Esta carga induce fuerzas de repulsión entre las PtNPs que las alejan entre sí, determinando un potencial coulombico dependiente de la distancia r dado por ⁹⁶:

$$V_C(r) = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \left(\frac{R-r}{r} \right) \log \left\{ 1 + \frac{R}{r-R} \exp[-\kappa(r-2R)] \right\}$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, ψ_0 es el potencial eléctrico sobre la nanopartícula, y $1/\kappa$ es el espesor de la capa de difusión de Debye-Hückel. En este caso, el apantallamiento de la carga producido por los iones poliborato no es suficiente para balancear las fuerzas atractivas de van der Waals, lo que conduce a la agregación de las PtNPs.

No ocurre lo mismo en el caso de las PtNPs-citrato, para las que se obtuvieron soluciones coloidales estables. En este caso, el efecto de apantallamiento de los iones citrato comparado con el de los iones boratos parece ser mayor, dejando a las PtNPs con una carga neta mayor que en el caso del borato. Este efecto incide directamente en el valor de ψ_0 .

Finalmente, las PtNPs-TBA se agregan durante la síntesis. En este caso, en el que el agente protector se encuentra unido covalentemente a la superficie de la nanopartícula (como se demostró por FTIR), la inestabilidad de la disolución coloidal se debe a la interacción que se produce entre los grupos expuestos del TBA adsorbido, a través de interacciones por puente de hidrógeno.

En suma, las nanopartículas de platino más estables, desde el punto de vista de la formación de una disolución coloidal, son las PtNPs-citrato.

5.4. Comportamiento electroquímico

El análisis electroquímico empleando la voltamperometría de onda cuadrada permitió corroborar de la presencia de Pt en los electrodos confeccionados utilizando las soluciones de

síntesis, debido a la presencia de corrientes farádicas anódicas en la región de potencial correspondiente a la oxidación de la superficie de platino. El retraso en la oxidación de la superficie de las PtNPs cuando están recubiertas con TBA en comparación con lo observado para las PtNPs recubiertas con citrato está de acuerdo con las estabilidades relativas observadas y discutidas previamente. Por otra parte, estos resultados electroquímicos confirman la ventaja del uso de TBA como agente protector, ya que se adsorbe fuertemente a la superficie, validando las reacciones de sustitución de ligando estudiadas en esta Tesis.

6. CONCLUSIONES

La síntesis de PtNPs a partir del H_2PtCl_6 se ve dificultada por la formación del intermediario de Pt(II). Cuando sólo se emplea el agente reductor NaBH_4 , la reducción procede sin dificultad, ya que desde el punto de vista termodinámico, los potenciales redox son los suficientemente apartados del correspondiente al grupo hidruro que asegura un cambio en la función de Gibbs para la reacción muy favorable. En presencia de los agentes protectores, entran en juego reacciones competitivas que enlentecen el proceso global de reducción. Estas reacciones consisten en la formación de los complejos con los agentes protectores, una reacción total en el caso del TBA, pero parcial en el caso del citrato.

La posición de la banda de absorción del SPR para las PtNPs varía linealmente con el tamaño de las mismas, comportamiento ya observado por otros autores pero que en este trabajo se extendió hasta un tamaño de 4.4 nm. Este comportamiento lineal es diferente al que presentan las nanopartículas de oro y de plata, lo que facilita las predicciones en base a las medidas de los tamaños por TEM, o de la banda del SPR por espectroscopia UV-Vis. Sin embargo, en este último caso, hay que destacar que la banda del SPR para las nanopartículas más pequeñas, se localiza en la región UV del espectro electromagnético, y para las partículas por debajo de los 5 nm se ubica próximo al límite de medida de los espectrofotómetros comunes.

Las PtNPs-TBA forman agregados parciales. Este tipo de agregados no responde a la inducción de un agente químico iónico que altere la carga de la doble capa, sino que responde a la formación de estructuras intermoleculares inducidas por puentes de hidrógeno, que dado su gran número, liberan una energía apreciable al medio como para compensar la disminución de entropía que se produce durante la agregación. El TBA, por un lado, resulta un excelente agente protector de las PtNPs frente al aumento de la fuerza iónica, pero su tendencia a formar interacciones por puentes de hidrógeno las hace de difícil aplicación en el área de los biosensores y en especial, de los sensores ópticos. Esta tendencia a formar puentes de hidrógeno tiene una gran ventaja para las reacciones de bioreconocimiento, ya que su estructura es muy similar a la de las bases nitrogenadas que forma el ADN, con las que se forman ensamblajes supramoleculares de gran importancia en Bioquímica.

Desde el punto de vista de la producción de disoluciones coloidales estables, las PtNPs-citrato son las que muestran la mayor estabilidad. Estas nanopartículas mantienen su capacidad electrocatalítica, como lo demuestran las curvas de oxidación registradas en este trabajo.

En suma, las PtNPs no ofrecen características deseables para el uso como sensores ópticos, no sólo porque su banda de plasmón superficial se ubica en región UV de espectro, sino también porque su absorción en el estado agregado produce una absorbancia comparativamente pequeña, lo que sugiere un coeficiente de extinción no muy grande. Si bien el cambio de color es notorio, las PtNPs son muy susceptibles a la agregación, por lo que la selección de la fuerza iónica del medio, así como del agente protector es de suma importancia.

Desde el punto de vista de sus aplicaciones en fotónica, en la región del espectro UV se pudo extender la detección de las PtNPs hasta tamaños más pequeños que los reportados. Adicionalmente, se confirmó la relación lineal existente entre la posición de la banda del plasmón con el tamaño de las PtNPs, lo cual da cuenta de un comportamiento propio de las PtNPs que no se observa para las nanopartículas de oro ni de plata. Desde el punto de vista teórico, esto indica que la formulación de Mie en su forma más simple es aplicable, ya que no cumple con la condición de ser independiente del tamaño.

7. REFERENCIAS

- (1) (a) Cuenya, B. R. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 3127(b) Arvia, A. J.; Salvarezza, R. C.; Triaca, W. E. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2004**, 7, 133(c) Long, N. V.; Thi, C. M.; Yong, Y.; Nogami, M.; Ohtaki, M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, 13, 4799(d) Tang, Y.; Cheng, W. *Sci. Adv. Mater.* **2012**, 4, 784(e) Hartley, F. R. *Chemistry of the Platinum group metals. Recent developments*; Elsevier Science Publisher B.V.: Amsterdam, 1991.
- (2) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; 3rd. ed.; Pearson Education Limited: Essex, 2008.
- (3) Zhenmeng Peng, H. Y. *Nano Today* **2009**, 4, 143.
- (4) (a) Robert M. Rioux, H. S., Peidong Yang, Gabor A. Somorjai In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*; B. Corain, G. S. a. N. T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Holanda, 2008(b) Peng, Z.; Yang, H. *Nano Today* **2009**, 4, 143(c) Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Feliu, J. M. *Annu. Rep. Progr. Chem. Sect. C* **2011**, 107, 263.
- (5) Akane Miyazaki, I. B. In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*; B. Corain, G. S. a. N. T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Holanda, 2008.
- (6) (a) Soshan Cheong, J. D. W. a. R. D. T. *Nanoscale* **2010**, 2, 2045(b) Jintian Ren, R. D. T. D. *Small* **2007**, 3, 1508.
- (7) Hong Yang, X. T., Sean Maksimuk In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*; B. Corain, G. S. a. N. T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Holanda, 2008.
- (8) (a) Hanna Harelind Ingelsten, R. B., Anders Palmqvist, Magnus Skoglundh, Christer Svanberg, Krister Holmberg and Dinesh O. Shah *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 241, 104(b) Far, A. S. a. M. R. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 85, 881.
- (9) Stephanie I. Lim, I. O.-J., Miriam Varon, Eudald Casals, Jordi Arbiol, and Victor Puntes *Nano Letters* **2009**.
- (10) Hubenthal, F. In *Comprehensive Nanoscience and Technology*; David L. Andrews, G. D. S., and Gary P. Wiederrecht Ed.; Academic Press, 2011; Vol. 1.
- (11) (a) Zhicheng Tang, D. G., Gongxuan Lu *Materials Letters* **2005**, 59, 1567(b) Hui Mao, Y. L., Xincui Liu, Wanjin Zhang, Ce Wang, Salem S. Al-Deyab, Mohamed El-Newehy *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 356, 757(c) Sivakumar, C. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 4182.
- (12) (a) Zhenhui Wang, K. Q. *Electrochemistry Communications* **2006**, 8, 1075(b) Yuqing Miao, J. C., Xiaohua Wu, Jigen Miao *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 295, 135.
- (13) (a) Jun Yang, J. Y. L., T.C Deivaraj, Heng-Phon Too *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 240, 131(b) Gary A. Attard, J.-Y. Y., Peter Jenkins, Francisco J. Vidal-Iglesias, Enrique Herrero, Shi-Gang Sun *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **2013**, 688, 249(c) Minoru Inaba, M. A., Aoi Hatanaka, Akihiro Nomoto, Koichi Matsuzawa, Akimasa Tasaka, Taro Kinumoto, Yasutoshi Iriyama, Zempachi Ogumi *Electrochimica Acta* **2006**, 52, 1632.
- (14) (a) V. Kamavaram, V. V., A.M. Kannan *Journal of Power Sources* **2009**, 188, 51(b) Zhufang Liu, M. S., Earl T. Ada, W. Matthew Reichert, David E. Nikles *Journal of Power Sources* **2007**, 164, 472.
- (15) (a) Lim, S. I.; Ojea-Jimenez, I.; Varon, M.; Casals, E.; Arbiol, J.; Puntes, V. *Nano letters* **2010**, 10, 964(b) Masayuki Nogami, R. K., Randy Jalem, Go Kawamura, Yong Yang, and Yukichi Sasaki *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 568.
- (16) (a) Destree, C.; Debuigne, F.; Jeunieu, L.; Nagy, J. B. *Adv Colloid Interface Sci* **2006**, 123-126, 353(b) Stubenrauch, C.; Wielpütz, T.; Sottmann, T.; Roychowdhury, C.; DiSalvo, F. J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 317, 328(c) Capek, I. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 110, 49(d) Ming-Li Wu, L.-B. L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, 244, 149.
- (17) V. V. Tatarchuk, A. I. B., and I. A. Druzhinina *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 51, 1836.
- (18) (a) Harada, M. K., Y. Langmuir **2012**, 28, 2415(b) Joseph E. Mondloch, E. B., Richard G. Finke *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, 355, 1.

- (19) (a) Seok Kim, Y. J., Soo-Jin Park *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 313-314, 220(b) A.I. Yanson, P. V. A., Y.I. Yanson, M.T.M. Koper *Electrochimica Acta* **2013**.
- (20) Jin Luo, M. M. M., Nancy N. Kariuki, Lingyan Wang, Peter Njoki, Yan Lin, Mark Schadt, H. Richard Naslund, Chuan-Jian Zhong *Catalysis Today* **2005**, 99, 291.
- (21) Sean Maksimuk, X. T., and Hong Yang *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111.
- (22) Botasini, S.; Méndez, E. *Journal of Power Sources* **2012**, 197, 218.
- (23) Ernst, H.; Knoll, M. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 449, 129.
- (24) Hongli Wu, X. J., Lili Zhao, Shuang Yang, Renguo Xie, Wensheng Yang *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 415, 174.
- (25) Soshan Cheong, J. W., Bridget Ingham, Michael F. Toney and Richard D. Tilley *Journal of American Chemical Society* **2009**, 131, 14590.
- (26) Sarita Kango, S. K., Annamaria Celli, James Njuguna, Youssef Habibi, Rajesh Kumar *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 1232.
- (27) (a) Yung-Chih Kuo, J.-F. C. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, 83, 299(b) Nguyen T.K. Thanh, L. A. W. G. *Nano Today* **2010**, 5, 213(c) Xiutao Li, Y. L., Zhenhua Xu, Husheng Yan *European Polymer Journal* **2011**, 47, 1877(d) Jie Li, W. T., Jianping Lei, Sheng Tang, Huangxian Ju *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 3159(e) Mònica Campàs, I. K. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 556, 306.
- (28) Tilley, J. R. a. R. D. *Journal of American Chemical Society* **2007**, 129, 3287.
- (29) (a) Chia-Shiang Lin, M. R. K., Shawn D. Lin *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 299, 678(b) Yuri Mikhlin, A. K., Maxim Likhatski, Tatyana Podlipskaya, Yan Zubavichus, Alexey Veligzhanin, Vladimir Zaikovski *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 362, 330.
- (30) Lin Jiang, J. G., Lili Zhao, Jun Li, Wensheng Yang *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 346, 216.
- (31) Viet-Long Nguyen, M. O., Van Nong Ngo, Minh-Thi Cao and Masayuki Nogami *ADVANCES IN NATURAL SCIENCES: NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY* **2012**, 3, 1.
- (32) K. Kunimatsu, M. G. S., H. Seki *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, 272, 185.
- (33) Wriedt, T. In *Springer Series in Optical Sciences; Hergert, W., Wriedt, T., Eds., 2012; Vol. 169*.
- (34) Creighton, J. A.; Eadon, D. G. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 3881.
- (35) Gharibshahi, E.; Saion, E. *International journal of molecular sciences* **2012**, 13, 14723.
- (36) Zhang, J. Z. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009*.
- (37) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, 11, 1491.
- (38) Laven, P.
- (39) (a) Thøgersen, A.; Bonsak, J.; Fosli, C. H.; Muntingh, G. *J Appl Phys* **2011**, 110(b) Šileikaite, A.; Puišo, J.; Prosyčevs, I.; Tamulevičius, S. *Medziagotyra* **2009**, 15, 21(c) Shen, J.; Wang, H. *Appl. Opt.* **2010**, 49, 2422(d) Prathna, T. C.; Chandrasekaran, N.; Raichur, A. M.; Mukherjee, A. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2011**, 82, 152(e) Jovanović, Z.; Radosavljević, A.; Kačarević-Popović, Z.; Mišković-Stanković, V. *Hem. Ind.* **2011**, 65, 687.
- (40) Rakić, A. D.; Djurišić, A. B.; Elazar, J. M.; Majewski, M. L. *Appl. Opt.* **1998**, 37, 5271.
- (41) Aika, K.; Ban, L. L.; Okura, I.; Namba, S.; Turkevich, J. *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.* **1976**, 24, 54.
- (42) Furlong, D. N.; Launikonis, A.; Sasse, W. H. F.; Sanders, J. V. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, 80, 571.
- (43) (a) Duff, D. G.; Edwards, P. P.; Evans, J.; Gauntlett, J. T.; Jefferson, D. A.; Johnson, B. F. G.; Kirkland, A. I.; Smith, D. J. *Angewandte Chemie* **1989**, 101, 610(b) Henglein, A.; Ershov, B. G.; Malow, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 14129.
- (44) Bigall, N. C.; Härtling, T.; Klose, M.; Simon, P.; Eng, L. M.; Eychmüller, A. *Nano letters* **2008**, 8, 4588.
- (45) Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1999**, 15, 4314.
- (46) Vinod, V. T.; Saravanan, P.; Sreedhar, B.; Devi, D. K.; Sashidhar, R. B. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2011**, 83, 291.
- (47) Nirmala Grace, A.; Pandian, K. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, 104, 191.

- (48) Liu, W.-T. *Journal of bioscience and bioengineering* **2006**, 102, 1.
- (49) Guo, S.; Wang, E. *Nano Today* **2011**, 6, 240.
- (50) (a) Advait Chhatre, P. S., Suvarna Sakle, Rochish Thaokar, Anurag Mehra *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2012**, 404, 83(b) Rachna Rawal, S. C., Chandra Shekhar Pundir *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, 31, 144.
- (51) Nadja C. Bigall, T. H., Markus Klose, Paul Simon, Lukas M. Eng, and Alexander Eychmuller *Nano Letters* **2008**, 8, 4588.
- (52) Stepanov, A. L.; Golubev, A. N.; Nikitin, S. I.; Osin, Y. N. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2014**, 38, 160.
- (53) Méndez, E.; Cerdá, M. F.; Gancheff, J. S.; Torres, J.; Kremer, C.; Castiglioni, J.; Kieninger, M.; Ventura, O. N. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 3369.
- (54) Méndez, E.; Wörner, M.; Lages, C.; Cerdá, M. F. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24, 5146.
- (55) Botasini, S.; Dalchiele, E. A.; Benech, J. C.; Méndez, E. *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, 13, 2819.
- (56) Valenzuela, A. *Life Sci.* **1991**, 48, 301.
- (57) Novak, I.; Kovač, B. *Chemical Physics Letters* **2010**, 493, 242.
- (58) (a) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S. *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya* **2014**, 40, 648(b) Chierotti, M. R.; Ferrero, L.; Garino, N.; Gobetto, R.; Pellegrino, L.; Braga, D.; Grepioni, F.; Maini, L. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4347.
- (59) Zuccarello, F.; Buemi, G.; Gandolfo, C.; Contino, A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, 59, 139.
- (60) Ramondo, F.; Pieretti, A.; Gontrani, L.; Bencivenni, L. *Chemical Physics* **2001**, 271, 293.
- (61) Felice Zuccarello, G. B., Concetta Gandolfo, Annalinda Contino *Spectrochimica Acta Part A* **2003**, 59, 139.
- (62) Doneux, T.; Elachab, M.; Buess-Herman, C. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, 74, 1583.
- (63) Cerdá, M. F.; Wörner, M.; Méndez, E. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, 6, 6581.
- (64) Méndez, E. "Characterization of the Au/2-thiobarbituric acid/aqueous solution interface by electrochemical quartz microbalance and electrochemical impedance spectroscopic measurements," 2006.
- (65) (a) Golovnev, N.; Molokeyev, M. *Acta Crystallographica Section C* **2013**, 69, 704(b) Li, B.; Li, W.; Ye, L.; Hou, G. F.; Wu, L. X. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2010**, 66.
- (66) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S.; Vereshchagin, S. N.; Atuchin, V. V. *Journal of Coordination Chemistry* **2013**, 66, 4119.
- (67) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 59, 72.
- (68) Pan, Z. R.; Zhang, Y. C.; Song, Y. L.; Zhuo, X.; Li, Y. Z.; Zheng, H. G. *Journal of Coordination Chemistry* **2008**, 61, 3189.
- (69) Gong, Y.; Hao, Z.; Li, J.; Wu, T.; Lin, J. *Dalton Transactions* **2013**, 42, 6489.
- (70) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S.; Vereshchagin, S. N.; Atuchin, V. V. *Journal of Coordination Chemistry* **2015**, 1.
- (71) Zaki, Z. M.; Mohamed, G. G. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2000**, 56, 1245.
- (72) Morelli, B. *The Analyst* **1984**, 109, 47.
- (73) Zambrzycka, E.; Godlewska-Zylkiewicz, B. *Mikrochimica acta* **2014**, 181, 1019.
- (74) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 58, 1193.
- (75) (a) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S. *Journal of Structural Chemistry* **2013**, 54, 968(b) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S.; Golovneva, I. I. *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya* **2015**, 41, 300.
- (76) Balas, V. I.; Verginadis, I. I.; Geromichalos, G. D.; Kourkoumelis, N.; Male, L.; Hursthouse, M. B.; Repana, K. H.; Yiannaki, E.; Charalabopoulos, K.; Bakas, T.; Hadjikakou, S. K. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, 46, 2835.
- (77) (a) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S.; Belash, M. Y. *Journal of Structural Chemistry* **2013**, 54, 566(b) Kubicki, M.; Owczarzak, A.; Balas, V. I.; Hadjikakou, S. K. *Journal of Coordination Chemistry* **2012**, 65, 1107.
- (78) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S.; Vereshchagin, S. N.; Atuchin, V. V.; Sidorenko, M. Y.; Dmitrushkov, M. S. *Polyhedron* **2014**, 70, 71.
- (79) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 59, 943.
- (80) Golovnev, N. N.; Molokeyev, M. S. *Journal of Structural Chemistry* **2014**, 55, 871.

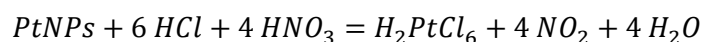
- (81) Golovnev, N. N.; Molokeev, M. S.; Lutoshkin, M. A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 60, 572.
- (82) Hunks, W. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 4590.
- (83) Yamanari, K.; Kida, M.; Fuyuhiko, A.; Kita, M.; Kaizaki, S. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 332, 115.
- (84) Golovnev, N. N.; Molokeev, M. S. *Journal of Structural Chemistry* **2014**, 55, 125.
- (85) Y. L. *Comprehensive handbook of chemical Bond energies*; Tailor and Francis Group: Boca Ratón, USA, 2009.
- (86) Pietsch, E. *Gmelins Handbuch der anorganischen chemie. Platin*, 1939.
- (87) Zhou, H.; Park, J. H.; Fan, F. R.; Bard, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 13212.
- (88) Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zorić, I.; Kasemo, B. *Nano letters* **2006**, 6, 833.
- (89) Levine, I. N. In *Fisicoquímica*; Ureña, A. G., Ed.; Mc Graw Hill: Madrid España, 2004; Vol. 2.
- (90) Cervantes, G.; Marchal, S.; Prieto, M. J.; Pérez, J. M.; González, V. M.; Alonso, C.; Moreno, V. *Journal of Inorganic Biochemistry* **1999**, 77, 197.
- (91) Hongjun Zhou, J. H. P., Fu-Ren F. Fan, Allen J. Bard *Journal of the American Society* **2012**, 134, 13212–13215.
- (92) Daubinger, P.; Kieninger, J.; Unmussig, T.; Urban, G. A. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, 16, 8392.
- (93) Freeman, H. C.; Golomb, M. L. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, 1523.
- (94) Livingstone, S. E.; Nolan, J. D. *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 1447.
- (95) Pneumatikakis, G.; Hadjiliadis, N. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, 41, 429.
- (96) McCartney, L. N.; Levine, S. *Journal of colloid and interface science* **1969**, 30, 345.

ANEXO 1

Precauciones y elementos de seguridad asociados a este trabajo de Tesis

En todo momento, en el trabajo de laboratorio, se empleó túnica, guantes de nitrilo, y durante los procedimientos de síntesis se usó lentes de protección. La protección en general estuvo dirigida a la protección de los químicos, y no en relación a los nanomateriales, ya que éstos se encontraron siempre en solución, evitándose de esta manera todo tipo de episodio de aspiración de estos materiales. La limpieza del material de vidrio con agua regia se llevó a cabo en campana de gases, empleando elementos de protección individual. Las concentraciones empleadas de los principales agentes químicos siempre fueron bajas, con excepción de las mezclas de ácidos fuertes empleados en la preparación del agua regia.

Manipulación y disposición de PtNPs. Las soluciones conteniendo PtNPs fueron sumergidas en agua regia, para asegurar la completa destrucción de las mismas previo a su eliminación, de acuerdo con:



Las soluciones de TBA fueron tratadas con NaClO 5 % en NaOH 1 M, y descartadas por la pileta por dilución con abundante agua corriente.

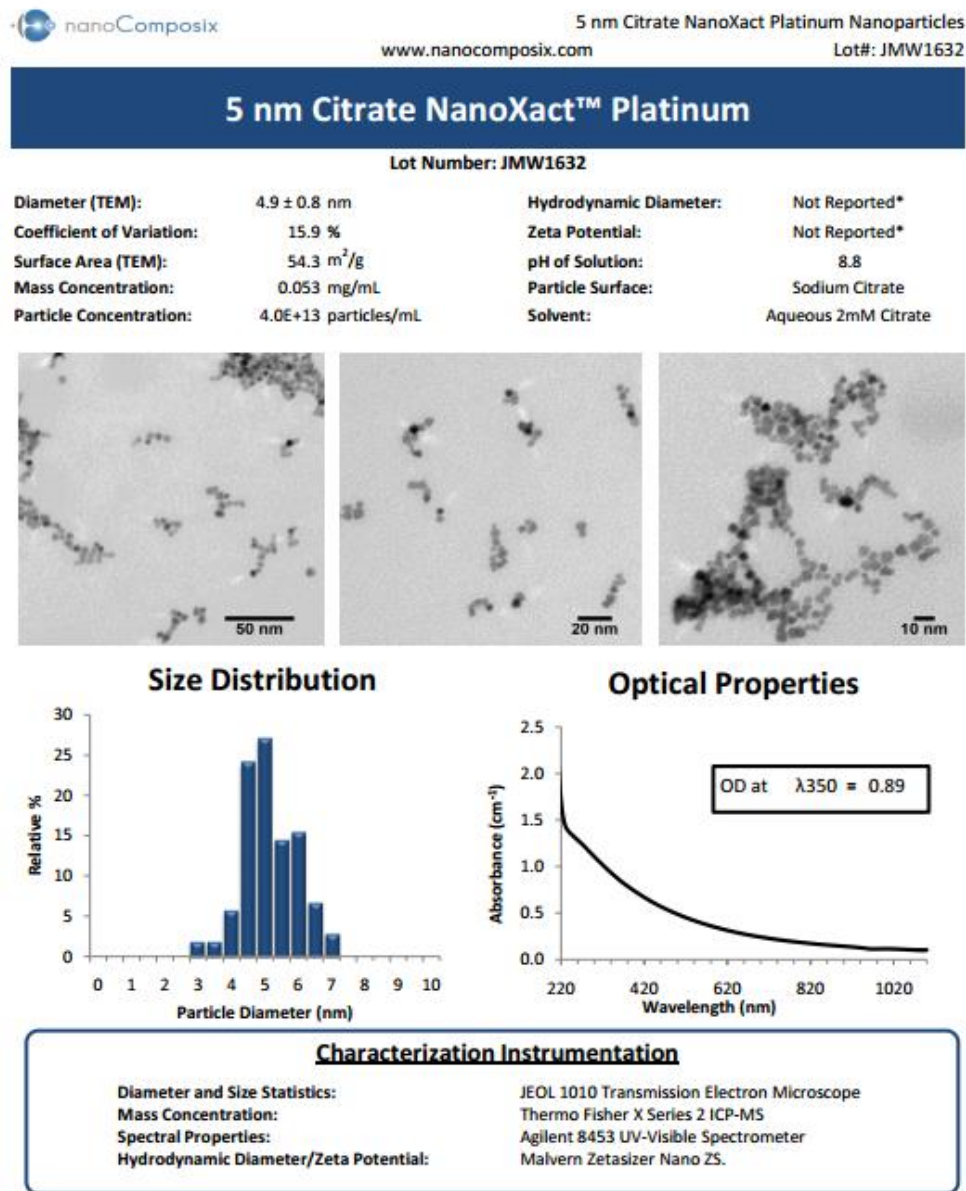
Manipulación y disposición del agua regia. Las soluciones de agua regia son en extremo corrosivas, y pueden producir explosiones o quemaduras en la piel si no se manipulan con cuidado. Las soluciones fueron almacenadas en recipientes de vidrio, adecuadamente etiquetados. Las soluciones se prepararon frescas, y se descartaron después de su uso. En su preparación, se agregó el ácido nítrico al ácido clorhídrico, lentamente y bajo campana.

La solución empleada, debe dejarse enfriar en el recipiente de vidrio abierto, y diluida 20 veces con agua corriente fría, y luego se agrega pequeñas porciones de carbonato de sodio o potasio con agitación continua, hasta que no se produzca más espuma. En este momento es seguro eliminar la solución por la pileta, seguido de abundante agua corriente.

W. L. Armarego and C. L. Lin Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 7th. edn., Elsevier Inc., 2013.
G. Lunn, E. B. Sansone, *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*, 3rd. edn., John Wiley & Sons, 2012.

ANEXO 2

Certificado de análisis de una muestra comercial de PtNPs-citrato, de la empresa nanoComposix (<http://nanocomposix.com/>)



Storage and Handling: 4 °C away from light. DO NOT FREEZE.

*For small diameter nanoparticles, DLS and Zeta Potential are not reported when the concentration is too low to get sufficient scattered light for an accurate measurement

nanoComposix, Inc.
4878 Ronson Ct. Suite K
San Diego, CA 92111

For more information visit: www.nanocomposix.com

support@nanocomposix.com
Phone: (858) 565-4227
Fax: (619) 330-2556

ANEXO 3

La identidad de la nanopartícula se modela con los datos de índice de refracción en función de la longitud de onda incidente, obtenidos de la página web *Refractive Index Database* (<http://refractiveindex.info/>), basados en la Ref. ⁴⁰.

Parámetros para la simulación de nanopartículas esféricas de Platino con el software MiePlot v.4.305

Longitud de onda (μm)	índice de refracción
0.2483	1.4967
0.2967	1.4643
0.4047	1.7402
0.5876	2.1880
Forma	esférica
Medio	agua ^a
Tamaño	5 – 300 nm (monodispersos)

^a Datos de Segelstein, D., 1981: "The Complex Refractive Index of Water", M.S.Thesis, University of Missouri–Kansas City, implementados en el programa MiePlot