UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Química Física

SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE LIGANDOS POLIMÉRICOS PARA SU EMPLEO EN LA FABRICACIÓN, ESTABILIZACIÓN Y AUTOORGANIZACIÓN DE SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS

Ana Ledo Suárez

Memoria para optar al grado de Doctora en Química

Santiago de Compostela, Octubre de 2011

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

D. M. ARTURO LÓPEZ QUINTELA, Catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Santiago de Compostela y D. MASSIMO LAZZARI, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Santiago de Compostela,

AUTORIZAN:

A la licenciada Dña. ANA LEDO SUÁREZ a la presentación del trabajo original titulado: "Síntesis y funcionalización de ligandos poliméricos para su empleo en la fabricación, estabilización y autoorganización de sistemas de nanopartículas", que ha realizado bajo su dirección, para optar al grado de Doctora en Química.

Y para que así conste, firmamos la presente autorización en Santiago de Compostela, a día 14 de Octubre de 2011.

D. M. Arturo López Quintela D. Massimo Lazzari

AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su apoyo han colaborado en mi formación y han contribuido a que este trabajo de investigación se llevase a cabo.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, Arturo López y Massimo Lazzari, por haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo de investigación y permitir realizar este trabajo. Ellos han estimulado mi formación como investigadora, por lo que desearía expresar toda mi gratitud por su apoyo y confianza durante este tiempo. Gracias por todo lo recibido.

Quisiera extender mis agradecimientos a los demás profesores del grupo, por su interés y ayuda incondicional. A la profesora Mª Carmen Blanco por toda su ayuda en mis inicios con la electroquímica, en lo que fue mi primera toma de contacto con el mundo de la investigación. A Puri, con toda su alegría y buen rollo y que resulta la pieza clave para que todo marche.

Mi gratitud también va dirigida a los profesores Ives Gnanou y Daniel Taton del *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques* en la *Université Bordeaux 1* (Francia) por acogerme y darme la oportunidad de formarme en su laboratorio. A mi compañeros en el LCPO y de manera muy especial a Sandra y Emilio.
En lo relativo a lo que fue mi segunda estancia doctoral, quiero dar las gracias en primer lugar a profesor Roberto J.J. Williams de la División de Polímeros de INTEMA en Mar del Plata (Argentina), por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y asimismo por sus fructíferas discusiones. A la doctora Cristina E. Hoppe, el *alma mater* de mi estancia allí y a la que estoy enormemente agradecida por todo lo recibido. De manera muy especial quisiera también agradecer a la doctora Ileana A. Zucchi, por su enorme paciencia, apoyo y entusiasmo en el trabajo que, en colaboración, ha salido adelante y, de lo cual guardo muy buenos recuerdos. Y gracias también por la amistad, ayuda y colaboración recibida de los demás compañeros que he conocido en INTEMA. Gracias a Ceci.

También deseo agradecer a todos los compañeros que durante estos años he conocido en el Feder, parte fundamental en el desarrollo diario de este trabajo y que han contribuido sin ninguna duda a que todo resultase más llevadero si cabe. A Bea, Noelia, Ana y David (mucho ánimo que ya no queda casi nada), Eldara (mi "alma gemela de doctorado"), Jorge, Bea, Marina, Santi... Y sobre todo en esta última etapa, a mis compañeros de despachito, de los cuales guardo muy buenos recuerdos: Camilo (la parte más "física" y sosegada, gracias por iluminarnos con *avax*), Manolo (perfeccionista hasta límites insospechados y sobre todo amigo, gracias por todo el apoyo que he recibido durante toda esta carrera

de fondo) y el *face to face* diario, Yolanda (el retorno al equilibrio, ya sabes que todo queda entre *Gerlo*, tú y yo, ok?,). Por último, agradecer también a los que han seguido este mismo camino hace algún tiempo, y que han estado en unas u otras etapas del desarrollo de este trabajo y se han convertido en verdaderos amigos: Esther (parece que al final algo sí se ve, gracias por todo tu buen rollo) y Marta (gracias por toda tu paciencia y buenos consejos, y por todas las cañitas que nos quedan…).

Mi gratitud también va dirigida a mis compañeros de la facultad: Cristina, Patricia, Migui, Marta, Paula… que decidieron seguir estos mismos pasos y que juntos hemos sacado adelante esta aventura, gracias por su apoyo y sobre todo por su buena compañía.
De manera muy especial quiero agradecer a mi pequeña familia en Santiago: Ro, gracias por todo lo compartido ya desde los tiempos de facultad, por ese buen rollo, sé que no podría haber tenido mejor compañía y Marisol, mi pequeña gran hermana, por estar siempre ahí incondicionalmente. Sé que seguís ahí para todo.

A José, por su enorme paciencia y gran apoyo. Por tratar de sacar siempre una sonrisa contra todo pronóstico y estar ahí para impulsarme en las cuestas y frenarme en las bajadas. Gracias por todo.

A mi familia, muy especialmente a mis padres, porque su gran apoyo, ayuda inestimable y comprensión. Por todo su esfuerzo y por acompañarme siempre incondicionalmente. A *ellos*, un verdadero ejemplo vital de esfuerzo, lucha y perseverancia, sin duda la mejor herencia que habría podido recibir.

Finalmente, quiero agradecer la financiación económica de las distintas instituciones que ha hecho posible la realización de este trabajo: Ministerio de Educación y Ciencia por la beca FPU concedida, Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto MAT2008-06503) y Xunta de Galicia (proyecto PGDIT03PXIC20907PN).

ÍNDICE

JUSTIFICACION Y OBJETIVOS **3**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCION **5**

1. CONTEXTO 7
    1.1. Nanomateriales 7
        1.1.1. Consideraciones generales 7
        1.1.2. Sistemas nanométricos: efectos de tamaño y superficie 8
        1.1.3. Nanopartículas metálicas 13
        1.1.4. Propiedades de los nanomateriales 15
        1.1.5. Aplicaciones 24
    1.2. Preparación de sistemas de nanopartículas 26
        1.2.1.Estrategias generales 26
        1.2.2.Síntesis química de nanopartículas 28
        1.2.3.Síntesis de nanopartículas de oro 32
    1.3. Polímeros actuando como ligandos en sistemas de nanopartículas 34
    1.4. Caracterización y estudio de sistemas nanométricos 37
2. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA 42

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN LIGANDOS POLIMÉRICOS **45**

1. OBJETIVOS 47
2. ANTECEDENTES 48
    2.1. Síntesis de polímeros. Técnicas de polimerización radicalaria controlada viviente (CRLP) 49
        2.1.1. Polimerización ATRP en la síntesis de ligandos poliméricos 52
            2.1.1.1. Polimerización homopolímeros 55
            2.1.1.2. Polimerización copolímeros bloque 60
        2.1.2. Polimerización RAFT en la síntesis de ligandos poliméricos 66
    2.2. Funcionalización de ligandos poliméricos 69
        2.2.1. Funcionalización de polímeros sintetizados por ATRP 70
        2.2.2. Funcionalización de polímeros sintetizados por RAFT 73
    2.3. Funcionalización de ligandos poliméricos con grupos tiol 75
        2.3.1. Funcionalización con grupos tiol de polímeros sintetizados por ATRP 76
        2.3.2. Funcionalización con grupos tiol de polímeros sintetizados por RAFT 79
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 81
    3.1. Polimerización ATRP de ligandos 81

3.1.1. Polimerización homopolímeros y caracterización 81
3.1.2. Polimerización copolímeros bloque y caracterización 94
3.2. Polimerización RAFT de ligandos 101
3.3. Funcionalización de ligandos poliméricos con grupos tiol 112
3.3.1. Funcionalización de ligandos sintetizados por ATRP 112
3.3.1.1. Homopolímeros 112
3.3.1.2. Copolímeros bloque 128
3.3.2. Funcionalización de ligandos sintetizados por RAFT 132
4. PARTE EXPERIMENTAL 146
4.1. Síntesis ATRP 146
4.2. Síntesis RAFT 153
4.3. Funcionalización ligandos poliméricos 157
4.3.1. Funcionalización polímeros sintetizados por ATRP 157
4.3.2. Funcionalización polímeros sintetizados por RAFT 161
4.4. Técnicas y equipos 162
5. CONCLUSIONES 164

CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PRESENCIA DE LIGANDOS POLIMÉRICOS FUNCIONALIZADOS 167

1. OBJETIVOS 169
2. ANTECEDENTES 170
2.1. Materiales nanoestructurados 170
2.2. Síntesis nanopartículas metálicas en presencia de ligandos poliméricos 172
2.3. Mecanismos de estabilización en sistemas coloidales 176
2.4. Síntesis de nanopartículas de oro asistida por ligandos de naturaleza polimérica 179
2.4.1. Nanopartículas de oro en presencia de ligandos poliestireno 188
2.4.2. Nanopartículas de oro en presencia de ligandos de poliacrilonitrilo 190
2.4.3. Nanopartículas de oro en presencia de ligandos de polimetacrilato de metilo 191
2.5. Evolución de dispersiones coloidales inducida por tratamiento térmico 194
3. RESULTADOS Y DISCUSÓN 199
3.1. Nanopartículas de oro estabilizadas por ligandos PS_n-SH 199
3.1.1. Síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en presencia de ligandos poliméricos PS_n-SH 199
3.1.2. Caracterización química y estructural del sistema Au@PS_nSH 204
3.1.3. Estudio y caracterización de la síntesis de nanopartículas de oro in situ con PS_n-SH. Efecto de la concentración y peso molecular del ligando 210

3.1.4. Estudio y caracterización de la estabilidad coloidal en función de la temperatura para las diferentes dispersiones de nanopartículas de oro en presencia de ligando PS_n-SH 234

3.1.4.1. Influencia del valor de temperatura en el tratamiento térmico 234

3.1.4.2. Estudio de los diferentes sistemas Au@PS_nSH sometidos a tratamiento térmico controlado 237

3.2. Nanopartículas de oro en presencia de ligandos PAN 255

3.2.1. Síntesis y estabilización de nanopartículas en presencia de ligando polimérico PAN_n-Br 255

3.2.2. Síntesis y estabilización de nanopartículas en presencia de ligando polimérico PAN_n-SH 263

3.2.3. Caracterización química y estructural de los sistemas Au@PAN_n 270

3.2.4. Efecto de la funcionalización y peso molecular de ligandos PAN en la obtención de nanopartículas de oro 281

3.3. Síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en presencia de ligandos PMMA 286

3.4. Síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en presencia de ligando $PMMA_n$-*b*-PS_m 301

3.5. Síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en presencia de ligando PAN_n-*b*-$PMMA_m$ 305

4. PARTE EXPERIMENTAL 310

4.1. Materiales 310

4.2. Síntesis de nanopartículas *in situ* asistida por ligandos poliméricos 310

4.2.1. Ligando PS_n-SH 310

4.2.2. Ligando PAN_n-Br 312

4.2.3. Ligando PAN_n-SH 314

4.2.4. Ligando $PMMA_n$ 314

4.2.5. Ligando PMMA-*b*-PS 315

4.2.6. Ligando PAN-*b*-PS 316

4.3. Técnicas y equipos 317

5. CONCLUSIONES 320

CAPÍTULO 4. ORDENAMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PELÍCULAS DELGADAS DE COPOLÍMERO BLOQUE ASIMÉTRICO PS-*b*-PMMA 323

1. OBJETIVOS 325

2. ANTECEDENTES 326

2.1. Microseparación de fases en sistemas de copolímeros dibloque 326

2.2. Teorías sobre los diferentes regímenes de segregación en sistemas con copolímero bloque 329

2.3. Películas delgadas de copolímeros bloque 333
2.3.1. Condicionantes en el tipo y orientación de la morfología en films delgados copolímero bloque 334
2.3.2. Preparación de películas delgadas de copolímero bloque 340
2.4. Ordenamiento de nanopartículas en sistemas nanoestructurados de copolímero bloque 342
2.4.1. Compatibilización de nanopartículas en sistemas copolímero bloque 342
2.4.2. Preparación de sistemas de nanopartículas organizados en matrices de copolímero bloque nanoestructuradas 345
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 353
3.1. Ordenamiento de nanopartículas de oro generadas *ex situ* en matriz polimérica autoorganizada PS-*b*-PMMA 354
3.1.1. Sistemas de películas delgadas copolímero dibloque PS-*b*-PMMA autoorganizadas 354
3.1.2. Sistemas de nanopartículas de oro estabilizadas con ligandos poliméricos, Au@PS_nSH, distribuidas selectivamente en matrices nanoestructuradas de copolímero dibloque 357
3.2. Generación *in situ* de nanopartículas de oro en sistemas nanoestructurados de copolímero bloque 374
4. PARTE EXPERIMENTAL 381
4.1. Preparación de películas copolímero dibloque autoensambladas 381
4.1.1. Sistema PS-*b*-PMMA 381
4.1.2. Sistema PS-*b*-PMMA incluyendo nanopartículas Au@PS_nSH preparadas *ex situ* 383
4.1.3. Sistema PS-*b*-PMMA para la generación *in situ* de nanopartículas de oro 384
4.2. Técnicas y equipos 385
5. CONCLUSIONES 387

CONCLUSIONES 389

SUMMARY 393

CONCLUSIONS 403

ACRÓNIMOS 407

ANEXO: OTRAS PUBLICACIONES 413

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La intensa actividad científica desarrollada en los últimos años en el diseño y preparación de nuevos materiales basados en la manipulación y estudio de la materia a escala nanométrica queda justificada por las interesantes propiedades que este tipo de nanomateriales pueden presentar. Como objetivo común, en las diferentes disciplinas que la nanotecnología aúna, se encuentran la optimización en el control y desarrollo de las técnicas de preparación de estos materiales manipulados a nanoescala.

Un buen ejemplo de ello lo constituyen los sistemas de nanopartículas (NPs) en general y de oro en particular, los cuales constituyen unos de los campos de investigación en desarrollo más importantes. Los numerosos métodos diseñados para la preparación de NPs han permitido obtener diferentes sistemas de partículas de oro con un alto potencial de funcionalización superficial, lo cual unido a las interesantes propiedades ópticas, condicionadas por las características del sistema, los convierten en materiales con potencial aplicabilidad, la cual se pone de manifiesto por ejemplo con el tipo de respuesta óptica que pueden presentar.

Frecuentemente los sistemas de NPs presentan una serie de problemas fundamentales a la hora de cumplir los requerimientos necesarios para su empleo. Entre estos se destacan el efecto de la polidispersidad de los tamaños, una deficiente estabilidad o su capacidad limitada para su compatibilización con el medio que las incluye. El tamaño de las NPs es un parámetro básico a la hora de considerar estos materiales, al igual que el control sobre los procesos de agregación, tan susceptibles de experimentar en condiciones de baja estabilidad. Otra condición necesaria es la posibilidad de funcionalizar la superficie, clave en el grado de dispersabilidad y organización que estos materiales muestran. En este aspecto resulta fundamental la alta afinidad que el oro presenta por los grupos tiol, de manera que estos sistemas se caracterizan por la gran capacidad de funcionalización con agentes químicos o biológicos a través de los fuertes enlaces que puede formar con este tipo de grupos funcionales. En relación a ello, cabe destacar el importante papel que juega en estos sistemas el tipo de ligando empleado. De la acción pasivadora que ejerce en su interacción con la superficie de la NP, deriva su empleo como agente protector en los procesos de nucleación y crecimiento que definen la síntesis de las NPs, además de su carácter estabilizador del sistema una vez que éstas han sido formadas.

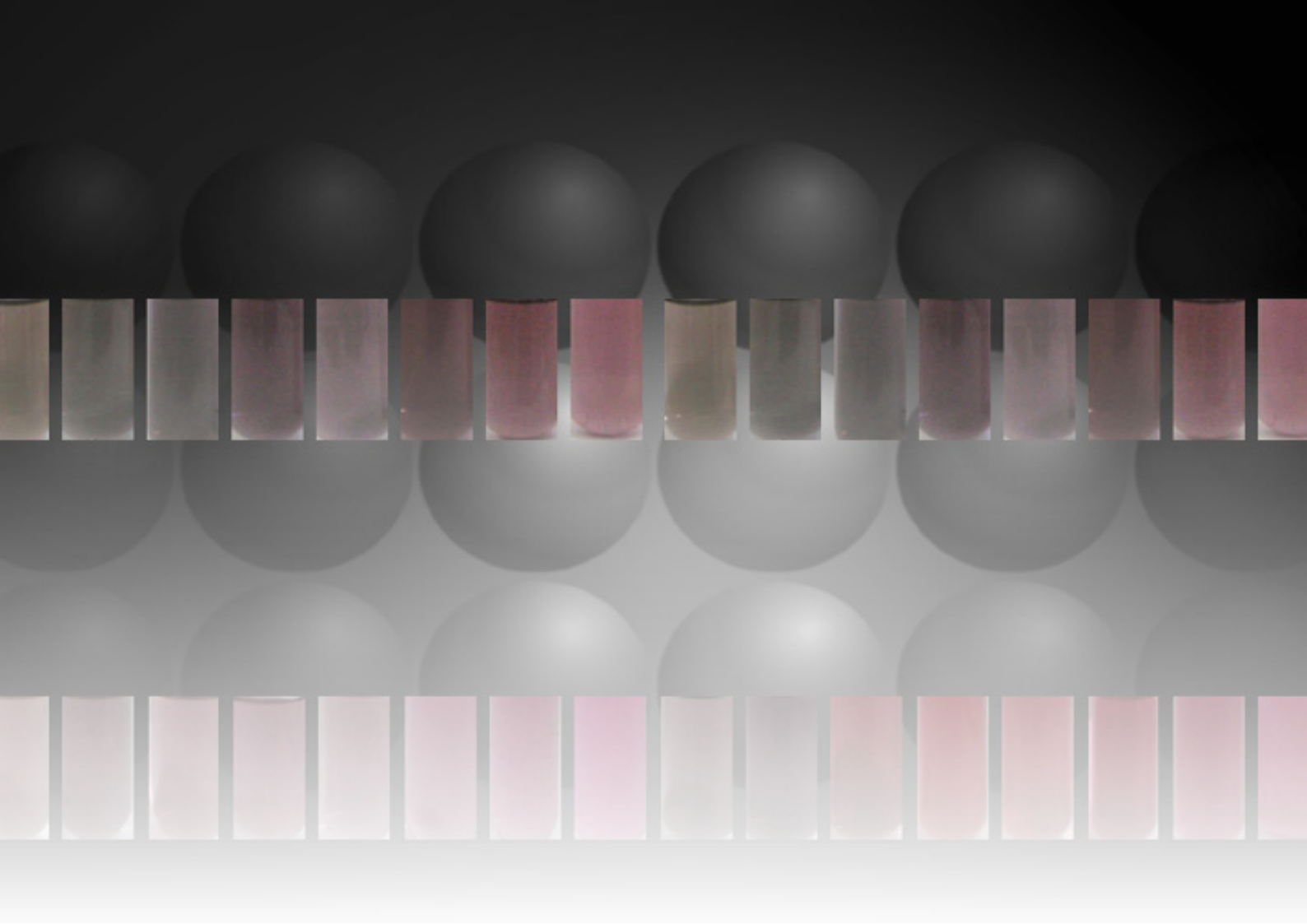
Con el objetivo de obtener dispersiones estables de NPs de oro con control sobre el grado de polidispersidad y tamaño final de las partículas, se comenzó a estudiar la posibilidad de preparar ligandos de naturaleza polimérica que actúen como agentes protectores y estabilizantes en la síntesis y posterior estabilización de los sistemas de NPs obtenidos. En el diseño de este tipo de ligandos,

constituidos por la unión repetitiva de sucesivas unidades de moléculas monoméricas, además del tipo de arquitectura y longitud de la cadena, su grado de funcionalidad con grupos afines hacia los centros metálicos de oro, resultará muy importante en la futura estabilidad que el sistema coloidal pueda mostrar.

Con estas premisas, el primero de los objetivos se han centrado en la obtención de los diferentes sistemas de ligandos poliméricos con estructura definida, conteniendo grupos funcionales en posiciones estratégicas que permitan su interacción con los centros metálicos. Los criterios prioritarios a la hora de desarrollar la metodología se han basado en el control sobre el peso molecular de las cadenas, lo que se relaciona con su longitud y el tipo de funcionalidad empleada, mayoritariamente grupos tiol en posiciones terminales introducidos en las cadenas en una etapa de tratamiento posterior a su polimerización.

Una vez obtenidas las cadenas poliméricas de ligando, el segundo objetivo se ha centrado en la síntesis de las NPs, asistida por estas macromoléculas de ligando. Los diferentes estudios se han realizado en función de la naturaleza funcional de las distintas cadenas de ligando y de las condiciones del sistema de síntesis empleadas en cada caso, lo que ha permitido evaluar las estrategias sintéticas a partir del control y desarrollo de los materiales a nanoescala obtenidos en cada caso. Utilizando ligandos de control, sin funcionalidad específica, se observó como éstos conducían a la obtención de sistemas de NPs no estables, con importantes índices de polidispersidad y poco control sobre el tamaño final de las NPs.

Por último, se ha considerado un aspecto fundamental, relacionado con las propiedades que el material puede presentar en función de su ordenamiento en el sistema a través de la manipulación de las diferentes entidades nanométricas a nanoescala. De manera indirecta este objetivo se ha tratado de abordar en el trabajo empleando matrices autoorganizadas de copolímero dibloque (CDB), con capacidad para la nanocompartimentarización de las NPs estabilizadas con ligandos poliméricos, afines a una de las fases en las que se nanoestructura la matriz de copolímero. En este caso, la localización preferencial en uno de los nanodominios que constituyen la matriz viene inducida por la capacidad de compatibilización dentro del sistema. Dependiendo del tipo de ligando y de la composición del medio el diferente control sobre el sistema se puede ver condicionado.



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. CONTEXTO

1.1. NANOMATERIALES

1.1.1. Consideraciones generales

La manipulación y obtención de materiales a escala nanométrica ha suscitado un gran interés en relación a las atractivas propiedades que el efecto de la reducción del tamaño hasta el rango de los nanómetros, (1 nanómetro = 10^{-9} metros), confiere a los materiales llevados a esta nanoescala. El concepto nanoescala se refiere normalmente a longitudes características comprendidas entre 1-100 nm, donde el límite inferior viene fijado por las entidades atómicas individuales, mientras que los agregados macroatómicos que definen el cambio en las propiedades de estos materiales, constituyen el límite superior del régimen nanométrico.

Aunque el mayor desarrollo se ha experimentado en las últimas décadas, ya a finales del año 1959, en la reunión anual de la *American Physical Society*, el físico Richard Feynman pronunció el famoso discurso titulado *"There is Plenty of Room at the bottom"*, donde por primera vez se hace referencia a la nanociencia y la nanotecnología. Sin embargo, la existencia de materiales nanoestructurados no es exclusiva de la revolución tecnológica experimentada en los últimos tiempos, sino que este tipo de sistemas se encuentran comúnmente en la naturaleza y ejemplos de ello son las moléculas de ADN que constituyen las células, el humo del fuego, las cenizas volcánicas o el oro a nanoescala, empleado durante siglos en la coloración de vidrios y cerámicas. El verdadero desarrollo experimentado en las últimas décadas surgió como consecuencia del desarrollo simultáneo de los avances tecnológicos que mejoraron notablemente la capacidad de manipulación y caracterización de estos sistemas a nanoescala. Por un lado las posibilidades de fabricar estructuras más y más pequeñas, con el desarrollo de técnicas de síntesis por métodos tanto físicos como químicos, capaces de producir NPs con morfología definida y por otro lado, la mejora tecnológica en las técnicas de caracterización que permiten el análisis con resolución nanométrica, ha permitido determinar con precisión la morfología de materiales funcionales con dimensiones cada vez más reducidas, caracterizados por sorprendentes e inesperadas propiedades de tipo electrónico, óptico o químico.

Bajo el concepto de nanotecnología, acuñado en el año 1974 por el profesor Norio Taniguchi, de la Universidad de Ciencia de Tokio (*Tokio University of Science*), se identifica la disciplina científica centrada en el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales a través del control de la materia al nivel de la nanoescala con el objetivo de la explotación de los

fenómenos y propiedades inherentes a este tipo de sistemas, las cuales difieren considerablemente de las que presenten los materiales en estado masivo o *bulk*.

El origen de las nuevas propiedades radica fundamentalmente en dos aspectos relacionados con la reducción del tamaño que experimentan los materiales: cambios en los niveles electrónicos y el incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen.

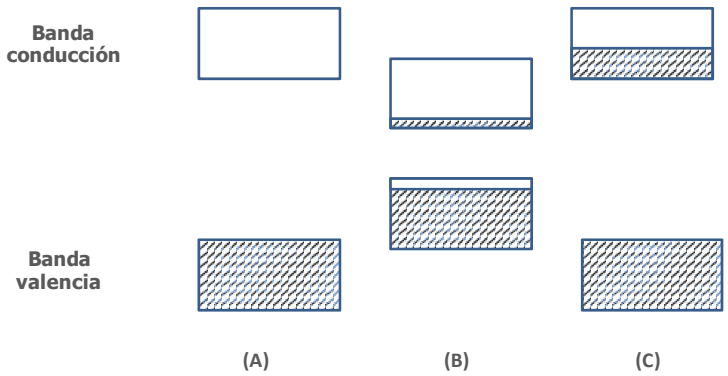
Dentro de la definición de nanomateriales se agrupan todos aquellos sistemas con características estructurales comprendidas entre los pocos átomos y el material masivo que presenten al menos unas de sus dimensiones en el rango de los nanómetros. Entre los diferentes sistemas de tamaño nanométrico se encuentran: clústeres, NPs y puntos quánticos, considerados materiales en 0D (D = dimensión); en 1D nanohilos y nanotubos; superficies y películas delgadas, como materiales en 2D y estructuras organizadas en 3D, constituidas por elementos nanométricos, donde todos ellos son considerados como materiales nanoestructurados.

1.1.2. Sistemas nanométricos: efectos de tamaño y superficie

Las propiedades físicas y químicas que los materiales nanoestructurados pueden presentar son determinadas por la reducción de sus dimensiones a la escala de 10^{-9} m, donde la importante relación superficie/volumen y el tipo de morfología que presente el material permiten modular su comportamiento y sus múltiples aplicaciones.

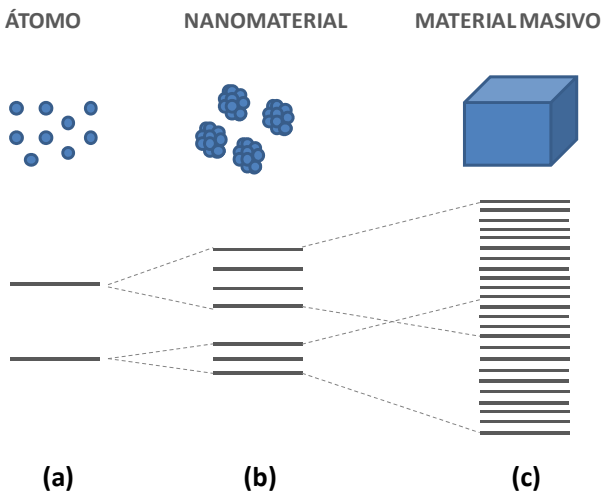
A medida que reducimos el tamaño de un metal, desde su estado masivo pasando por el régimen mesoscópico y hasta el nivel atómico, sus propiedades físicas varían de acuerdo con su evolución en el tamaño, lo cual resulta concordante con el cambio experimentado por su estructura electrónica.[1] Cuando un metal se encuentra a escala macroscópica, el espaciado de los niveles de energía de los átomos se hace muy pequeño y se forman bandas separados por *gaps* energéticos, los cuales presentan una determinada energía de separación. Los electrones pueden tener valores de energía correspondientes a una de las bandas, pero no pueden poseer energías correspondientes a los *gaps* que hay entre las bandas. A las propiedades electrónicas de un material contribuyen los electrones de los niveles atómicos externos, con mayor energía, que mantienen a los átomos de la estructura enlazados entre sí, ocupando lo que se denomina banda de valencia. Por encima de ésta se encuentra la banda de conducción separada por un gap de energía que varía dependiendo de las propiedades eléctricas del material, Esquema 1.

[1] W.P. Halpein *Rev. Mod.Phys.* 58, 533-606, 1986.



Esquema 1. Esquema simplificado de las bandas de energía para diferentes tipos de materiales: A) aislante, B) semiconductor, C) conductor. Las partes rayadas indican presencia de electrones en las bandas.[2]

En el caso de los nanomateriales, formados por cúmulos o clústeres de átomos, el tipo de estructura electrónica que presentan se encuentra entre los límites atómicos, donde la densidad de estados electrónicos (número de niveles de energía para un intervalo de energía dado) es discreta (cuantizada) y el límite de estructuras cristalinas macroscópicas, con una densidad de estados electrónicos continua formando bandas. Si nos fijamos en los niveles electrónicos de una NP metálica, la distancia entre los estados de energía contiguos aumenta de manera inversa a como lo hace el volumen de las partículas (Esquema 2). En estos sistemas nanoestructurados de baja dimensionalidad, los niveles electrónicos se encuentran cuantizados debido al confinamiento de los electrones en estructuras de tan reducidas dimensiones. Por tanto, el espectro continuo de bandas que refleja la situación del material masivo, cambia hacia un conjunto de estados discretos al disminuir el tamaño hasta el rango nanométrico.



Esquema 2. Evolución de la estructura electrónica de un material metálico a medida que el número de átomos del material se incrementa: a) átomo aislado, b) material nanoestructurado, c) material en estado masivo. A medida que las dimensiones del material se incrementan el espaciado entre los niveles se reduce, hasta llegar a una densidad de estados continua como se muestra en material masivo.

Cuando el material en estado masivo experimenta una reducción en su tamaño hasta tan solo unos cientos de átomos, la densidad de estados en la banda de conducción cambia drásticamente. La densidad electrónica continua (c) en la banda de conducción es reemplazada por una serie de niveles de energía discretos (b), los cuales pueden presentar un espaciamiento mayor de la energía térmica, kT, lo que constituye un salto (*gap*) en la estructura electrónica, condicionando el carácter metálico del material, Esquema 2. Eventualmente estos efectos se alcanzan cuando las dimensiones del material son del orden de la longitud de onda de los electrones. En esta situación, los niveles de energía pueden ser modelados por la mecánica cuántica mediante el tratamiento de una partícula en una caja, origen del efecto cuántico respecto al tamaño, atribuido para este tipo de sistemas. [2]

El hecho de que el espectro se vuelva discreto lleva a profundas modificaciones en aquellas propiedades físicas que dependen de los electrones, como las propiedades ópticas, magnéticas o de conducción. En particular, la densidad de estados en el nivel de Fermi, el parámetro que gobierna este tipo de propiedades, se encuentra fuertemente influenciado por la nanoescala, puesto que a medida que el tamaño disminuye se reduce el número de átomos y consecuentemente la densidad electrónica.

[2] C.P. Poole, F.J. Owens *Introduction to Nanotechnology* Wiley Interscience, New Jersey, 2003.

La energía del espaciado entre los estados electrónicos, δ, se incrementa con el decrecimiento del volumen de la partícula, según

$$\delta \approx E_F / N \propto V^{-1}$$

donde la expresión del espaciado entre los niveles se define como $\delta=4E_F/3n$, siendo E_F la energía de Fermi del material masivo, y n el número total de electrones en la banda de valencia del nanomaterial. Siguiendo esta expresión, para el caso de una partícula de plata de 3 nm de diámetro, conteniendo aproximadamente cien átomos de plata, el valor de la energía del *gap* estaría en el rango de 5-10 meV. Teniendo en cuenta la energía térmica a temperatura ambiente, $kT \cong 25$ meV, la partícula de 3 nm presentaría un comportamiento tipo metálico condicionado por $kT>\delta$. Sin embargo, a bajas temperaturas, la energía del interespaciado de los niveles electrónicos para sistemas de reducidas dimensiones se hace comparable a kT, convirtiendo la partícula en no metálica.[3] Por ello, las propiedades que presentan este tipo de materiales, diseñados en el régimen de la nanoescala, se encuentran influenciadas por el efecto de la cuantización de los niveles energéticos que definen la estructura electrónica, a diferencia de lo que ocurre en el material en estado masivo, donde la densidad de los estados electrónicos resulta continua, lo que define una estructura de bandas formada a partir de un determinado número de niveles electrónicos próximos.

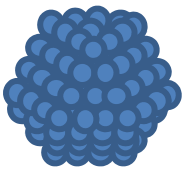
Una de las características más destacables de la reducción de las dimensiones de los materiales hasta escala nanométrica es el alto porcentaje de átomos superficiales que este tipo de nanoestructuras presentan, en relación a la composición total de su estructura. Este hecho resulta clave en las propiedades que este tipo de sistemas presentan, resultando la influencia de los átomos superficiales más importante a medida que las nanoestructuras reducen sus dimensiones. En la Tabla 1 se muestra la variación en el porcentaje de átomos superficiales a medida que se incrementa el número de átomos en la estructura de las NPs.

La estructuración en el caso de NPs con morfología esférica consiste en un átomo central rodeado por sucesivas capas de más átomos que se disponen en torno a éste con empaquetamiento compacto de tipo hexagonal o cúbico. El número de átomos por capa se define como $10n^2+2$, donde n representa el número de capas que forman la partícula.[4] La estructura de menor tamaño se forma a partir de un átomo central rodeado de una capa constituida por 12 átomos, lo que da lugar a una partícula formada por 1+12 átomos. A partir de esta estructura más simple, e incrementando el número de capas de la partícula, da lugar a formación de la partícula formada por 13+42 átomos, y así sucesivamente aumentando el volumen de la estructura en lo que se conoce como número mágicos estructurales. El

[3] C.N.R.Rao, G.U. Kulkarni, P. John Thomas, P.P. Edwards *Chem. Eur. J.* 8, 29-35, 2002.
[4] K.J. Klabunde *Nanoscale Materials in Chemistry* Wiley Interscience, New York, 2001.

diámetro de la partícula en cada caso viene definido por la expresión $(2n-1)d$, donde d representa la distancia entre los centros de átomos vecinos, $d=a/\sqrt{2}$, siendo a el parámetro de red en el material.[2] La Tabla 1 muestra, además de la expresión general que permite estimar el diámetro de estas nanoestructuras, los valores de diámetro correspondientes a partículas de oro, material empleado en el estudio presentado en esta memoria. Las determinaciones de los diámetros en partículas de oro se han realizado a partir de las expresiones anteriormente consideradas, teniendo en cuenta que para la estructura cristalina cúbica de oro el parámetro de red es de 407.82 pm y la distancia entre átomos vecinos de 0.288 nm.

Tabla 1. Relación estructural de partículas con empaquetamiento compacto, donde se expresa el porcentaje de átomos en la superficie respecto al número total de átomos en función del número de capas que conforman su estructura. Valores de diámetro en función del número de capas y del tipo de material, donde como ejemplo se incluyen los diámetros estimados para estructuras de oro.

Estructura (*n*)	**Diámetro**	**Diámetro Au NPs (nm)**	**Nº total átomos**	**Nº átomos superficiales**	**% átomos superficiales**	**MORFOLOGÍA**
1 CAPA	1*d*	0.288	1	1	100	
2 CAPAS	3*d*	0.864	13	12	92.3	
3 CAPAS	5*d*	1.440	55	42	76.4	
4 CAPAS	7*d*	2.016	147	92	62.6	
5 CAPAS	9*d*	2.592	309	162	52.4	…
6 CAPAS	11*d*	3.168	561	252	44.9	…
7 CAPAS	13*d*	3.744	923	362	39.2	…
8 CAPAS	15*d*	4.320	1415	492	34.8	…
9 CAPAS	17*d*	4.896	2057	642	31.2	…
10 CAPAS	19*d*	5.472	2869	812	28.3	…
25 CAPAS	49*d*	14.112	4.90×10^4	5762	11.7	…
50 CAPAS	99*d*	28.512	4.04×10^5	24012	5.9	…

A la vista de los datos mostrados en la Tabla 1, se observa la importante dependencia de la relación del número de átomos de superficie con respecto a los de volumen a medida que el tamaño de la partícula decrece. Mientras que una estructura de ~1 nm de diámetro presenta casi el total de sus átomos en superficie, incrementando el tamaño hasta ~5 nm, tan solo una fracción del ~28% de los átomos se localizan superficialmente. Por ello, cuanto más se reduzcan las dimensiones de las nanoestructuras, en el rango de estos tamaños tan pequeños, dichas nanoestructuras presentarán una mayor relación superficie/volumen, la cual aumenta rápidamente a medida que se sigue reduciendo el tamaño y en consecuencia conducen a una mayor reactividad y variabilidad de las propiedades físicas del sistema.
Los átomos superficiales presentan características diferentes de los que se disponen internamente en la estructura de la NP, debido a que poseen un menor grado de coordinación con los átomos vecinos y están más expuestos al medio. Otro efecto superficial que condiciona las propiedades de este tipo de átomos es su disposición a interaccionar con otras especies moleculares, típicamente ligandos que actúan como agentes protectores de la partícula nanométrica. La interacción de los átomos superficiales con la capa de ligandos se lleva a cabo mediante el establecimiento de enlaces, que pueden alterar la estructura electrónica del material y por tanto todas las propiedades físicas que dependen de estos estados electrónicos. En sistemas donde los átomos superficiales representan una fracción no despreciable frente al número total de átomos que constituyen el material, las propiedades de éste pueden resultar modificadas de manera significativa. Por todo ello, los efectos superficiales adquieren un papel importante en este tipo de nanoestructuras, dando lugar a la aparición de nuevas propiedades y aplicaciones que despiertan el interés por este tipo de materiales incluidos dentro del régimen mesoscópico, que los diferencian de los materiales a escala macroscópica.

1.1.3. Nanopartículas metálicas

Los coloides metálicos, tan en boga en la actualidad bajo la denominación de NPs metálicas, han sido utilizados desde la antigüedad para dar color a vidrios y cerámicas. El término coloide, acuñado por Thomas Graham en 1861, define a aquellos sistemas en los que un componente se encuentra disperso en otro, siendo las partículas dispersas mucho más grandes que las moléculas del disolvente que las contiene.

A finales del siglo XVIII, los estudios preliminares realizados por Faraday con sistemas coloidales de oro constituyeron una importante contribución al desarrollo de la ciencia de coloides, estableciéndose como los trabajos pioneros en este área, a partir de los cuales se han desarrollado un importante número de estudios basados en la síntesis, modificación, propiedades y ensamblaje de sistemas de NPs metálicas

empleado diferentes medios y sustratos. Además de la evolución experimentada en la metodología de obtención de este tipo de sistemas, donde la estabilización frente a procesos de agregación irreversible resulta determinante para obtención de sistemas dispersos y estables, el desarrollo en esta área ha permitido el conocimiento de los aspectos físico-químicos que determinan el característico comportamiento en estos sistemas.

De entre todos los sistemas de tamaño nanométrico, uno de los más estudiados son las NPs, pequeños agregados o cúmulos metálicos comprendidos en el rango de 1-100 nm, lo que les confiere interesantes propiedades mecánicas y químicas, en comparación con las observadas en los materiales de la misma composición en estado masivo o bien a nivel atómico. Así por ejemplo, las NPs metálicas pueden mostrar hasta cinco veces más dureza que el mismo material en estado masivo.

Estos pequeños agregados metálicos no pueden ser tratados como elementos diminutos de un bloque de metal, ya que la banda de conducción característica del metal masivo está ausente en este tipo de sistemas, presentando en su lugar estados discretos, debido al efecto de confinamiento cuántico que los electrones experimentan en las pequeñas partículas de metal (Esquema 2). Por todo ello, en los coloides metálicos no se da un enlace metal-metal bien definido, sino que se constituyen como aglomerados de átomos rodeados de una capa que actúa como protectora y estabilizadora frente a procesos de aglomeración.[5]

Los diferentes fenómenos experimentados por los materiales estructurados a nanoescala, se dan generalmente bajo condiciones en las que entre el 10% y el 90% de los átomos que constituyen las NPs están situados en su superficie, lo que hace que en este régimen aparezcan nuevos efectos que las leyes de la física clásica no logran explicar y que sí son validados con la física cuántica. A partir de ello, se ha demostrado cómo es posible modificar propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, químicas o mecánicas en este tipo de sistemas, básicamente variando sus dimensiones y ensamblaje, pudiéndose obtener nuevos materiales con propiedades únicas o mejoradas. Para la optimización de este tipo de propiedades, directamente relacionadas con los factores morfológicos de las NPs, es conveniente que este tipo de sistemas presenten una serie de características como uniformidad en tamaños y formas y cristalinidad de los dominios unitarios que constituyen cada NP.

Además de ello, la estabilidad que las NPs presentan en el medio es un aspecto crucial en la química coloidal que determina su grado de dispersidad ya que inhibe procesos de agregación o coalescencia que desestabilicen el sistema. Dos partículas separadas a una pequeña distancia pueden ser atraídas entre sí por fuerzas de tipo Van der Waals, en ausencia de fuerzas repulsivas que las contrarresten, lo que conduciría a la inestabilidad coloidal. En este sentido, de manera general se pueden considerar

[5] G. Schmid *Nanoparticles From Theory to Application* Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

como principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales: fuerzas atractivas de Van der Waals y fuerzas repulsivas electrostáticas y estéricas. En el capítulo 3 de la memoria este punto será tratado con mayor extensión. Con el objetivo de equilibrar estas fuerzas se emplean habitualmente agentes protectores o estabilizantes en sistemas de NPs, lo cuales presentan grupos funcionales tales como: aminas, alcoholes, fosfinas, tioles o ácidos carboxílicos, que interaccionan con la superficie del nanomaterial favoreciendo su estabilización y ejerciendo un control sobre el tamaño y monodispersidad de las NPs mediante la inhibición de procesos de agregación interpartícula.

Especialmente durante estas últimas décadas, el desarrollo de las áreas de nanociencia y nanotecnología ha significado un importante desarrollo tanto a nivel experimental como teórico enmarcado dentro de la ciencia de coloides. Actualmente, el impacto que la revolución de los materiales a nanoescala ha supuesto para la ciencia y la tecnología, ha favorecido el desarrollo interdisciplinar de campos como la química, la física o la ciencia de materiales que interactúan con el objetivo común del desarrollo y diseño de este tipo de sistemas.

1.1.4.Propiedades de los nanomateriales

Como ya ha sido apuntado en apartados previos, en estas estructuras mesoscópicas, donde la dimensionalidad de los materiales la definen pequeños grupos de átomos, las propiedades físicas se encuentran alteradas de manera significativa por dos tipos de condicionantes que operan a escala nanométrica: la reducción en el tamaño, que condiciona el confinamiento de los electrones, y la elevada relación superficie volumen, que determina la reactividad y estructura de los materiales.

En este tipo de materiales se pueden diferenciar dos tipos de efectos derivados de la baja dimensionalidad que caracteriza las estructuras. En primer lugar los efectos considerados de tipo "intrínseco", en los que cambios en las propiedades del material: reactividad química, estructura cristalográfica, temperatura de fusión o propiedades ópticas varían en función del tamaño y morfología de la nanoestructura. Alternativamente a éstos, se consideran los efectos de tipo "extrínseco" inducidos en el material como respuesta a su estímulo por campos o fuerzas externas, como es el caso de las oscilaciones electrónicas colectivas que surgen de la interacción con la radiación electromagnética, lo que constituye uno de los efectos más característicos de este tipo de estructuras.

La preparación y estudio de estos materiales en el régimen de la nanoescala ha permitido el conocimiento y desarrollo de las aplicaciones que derivan de los cambios experimentados, básicamente en sus propiedades electrónicas, controladas por los efectos de confinamiento cuántico. Éstas, se traducen en el diferente comportamiento mostrado por el material, pudiendo presentar características

propiedades de tipo estructural, térmico, electromagnético, mecánico u óptico, las cuales varían dependiendo del tipo de material. En relación a ello, cabe mencionar la influencia que en algunos casos pueden ejercer los agentes protectores que interactúan con los átomos superficiales de las NPs condicionando las propiedades electrónicas de éstos. Así por ejemplo, ligandos con débil interacción como alcoholes o aminas no condicionan el comportamiento físico del material, sin embargo ligandos como los tioles, que establecen una fuerte interacción con los átomos superficiales de las NPs metálicas, pueden inducir una redistribución electrónica de la estructura y en consecuencia la modulación de las propiedades de tipo óptico, magnético o incluso de su reactividad.

A continuación se tratarán los aspectos más sobresalientes de algunas de estas propiedades para finalizar con un especial tratamiento de las propiedades de tipo óptico que pueden presentar estos materiales, especialmente las NPs de oro, objeto de estudio en este trabajo de tesis.

Aunque las propiedades mecánicas, catalíticas o la temperatura de fusión que presentan los materiales a nanoescala, no resultan dependientes de los efectos electrónicos, sí están influenciados por las características estructurales de la baja dimensionalidad de los nanomateriales. Todo ello como consecuencia de la importante fracción de átomos superficiales integrantes de la nanoestructura respecto a los del volumen total. Estructuralmente, los átomos se disponen con empaquetamiento compacto, lo que se corresponde a una interacción con los 12 vecinos. Sin embargo, en el caso de átomos superficiales, el índice de coordinación se puede reducir hasta 9, debido a la existencia de bordes, esquinas y caras en la superficie, que determina la estructura del cristal a escala atómica. Por este motivo, parámetros como el punto de fusión experimentan un notable decrecimiento cuando las dimensiones del material se miden en la escala del nanómetro. Este hecho se entiende en relación al importante aumento en la proporción de átomos superficiales que dominan la arquitectura del material. En condiciones de temperaturas inferiores al punto de fusión del material masivo, los átomos superficiales pueden experimentar su reordenamiento, induciendo el inicio del proceso de fusión. Por ejemplo, materiales como el oro, que en estado masivo funde en torno a 1063 ºC, con la reducción en su tamaño hasta las dimensiones nanométricas el valor del punto de fusión puede experimentar un significativo decrecimiento hasta los ~500 ºC, para NPs inferiores a 3-4 nm.[6,7] Este hecho, en el caso de NPs se relaciona con procesos de agregación o de incremento de los tamaños de grano, mientras que en el caso de materiales cerámicos, favorece los procesos de sinterización.

En cuanto a las propiedades magnéticas, la obtención de materiales magnéticos a nanoescala ha suscitado un gran interés debido a las propiedades físicas que presentan tales materiales como el superparamagnetismo, la magnetorresistencia gigante o las grandes coercitividades, que se originan

[6] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama *Nanoparticle Technology Handbook* Elsevier, Oxford, 2007.
[7] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R.P. Andres *Phys. Rev. B* 42, 8548-8556, 1990.

como consecuencia de los efectos superficiales, la distribución de tamaños y la interacción entre ellas. Por tanto el control en el método de preparación de nanomateriales metálicos del tipo de Fe, Co o Ni y sus aleaciones resulta de gran relevancia científica y tecnológica debido a su comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Sin embargo en el rango de la nanoescala se han podido observar en los últimos años resultados muy sorprendentes relacionados con las propiedades magnéticas de NPs de diferentes materiales, que en su estado masivo no presentan un comportamiento ferromagnético, pero que al reducir la escala muestran un comportamiento magnético como ha sido el caso de los resultados presentados para NPs de Pd, Ag, Cu o Au.[8]

Propiedades ópticas de los nanomateriales

De la interacción de la radiación electromagnética con la materia surgen las propiedades ópticas que los materiales pueden presentar. La respuesta óptica de éstos se puede describir con las ecuaciones de Maxwell y las correspondientes condiciones de contorno, que aplicadas sobre un material macroscópico, determinan los procesos de propagación de luz conocidos por transmisión, absorción, reflexión y refracción, que son la base de la percepción visual. Sin embargo, la reducción de tamaño experimentada en los nanomateriales como las NPs, donde la dimensión de las partículas es comparable o menor que la longitud de onda de la radiación incidente, se presentan más claramente otros fenómenos que caracterizan a la materia nanoestructurada.[4]

La aplicación práctica de las propiedades ópticas características de las NPs metálicas se remonta a la época romana, cuando el polvo de oro se empleaba para la coloración de vidrios, como se pone de manifiesto en la conocida Copa de Licurgo[9], la cual aparece de color verde con la luz reflejada y de color rojo si se observa en transmisión. A lo largo de los siglos XVI-XVII varios autores estudiaron la metodología para obtener vidrios con diferentes colores, pero no fue hasta el siglo XIX, cuando Faraday y otros investigadores relacionaron la dependencia del color de los vidrios con el tamaño de las partículas coloidales presentes. Determinando que el oro en estado elemental, y no sus óxidos, es el responsable de las características propiedades ópticas de las soluciones coloidales, aunque la naturaleza de estas coloraciones no pudo ser explicada hasta principios del siglo XX. Tratando de formular una descripción teórica de los resultados observados experimentalmente, Maxwell Garnett en 1905 relaciona la dependencia del color con el tamaño de las NPs. Posteriormente, Gustav Mie en 1908 presenta una

[8] a) J.S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J.D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola, T. Rojo *Nano Lett.* 8, 661-667, 2008. b) B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J.C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramirez, J. González Calbet, M. Vallet *Phys. Rev. Lett.* 91, 237203, 2003.

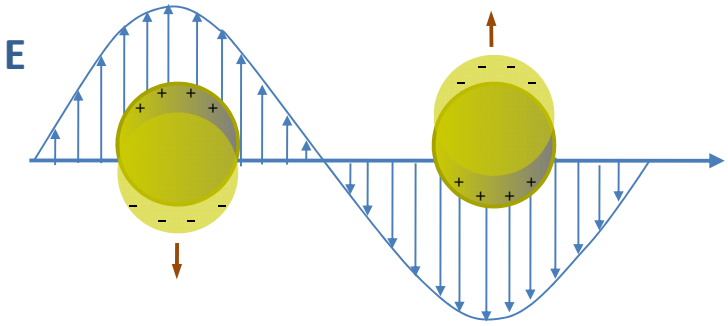
[9] http://www.britishmuseum.org

descripción teórica de los fenómenos de absorción y dispersión experimentados en sistemas de NPs metálicas en suspensión, las cuales presentan dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la radiación electromagnética con la que interaccionan, estableciendo que la dispersión es solo importante para NPs mayores de 50 nm. En estas investigaciones se pone de manifiesto que el origen de las propiedades ópticas características en sistemas de NPs metálicas reside en la presencia de una banda de absorción que resulta del confinamiento de la oscilación de los electrones de conducción dentro del volumen de la NP causada por el campo eléctrico asociado a la radiación electromagnética incidente. Esta banda de absorción conocida como resonancia del plasmón de superficie (*surface plasmon resonance*, SPR) constituye la propiedad óptica más destacable de las NPs.

Más en detalle, las propiedades ópticas de la materia en este régimen se entienden como consecuencia de la baja dimensionalidad, donde la discretización de los niveles energéticos conduce a la modificación de la estructura electrónica del metal, lo que provoca que en su interacción con la luz, los electrones libres confinados en la capa mas externa de la NP produzcan oscilaciones resonantes o plasmones, lo que da origen al fenómeno SRP. Esta oscilación colectiva de los electrones en el seno del material cuando son excitados con luz resulta de interés fundamental en la comprensión de las interacciones físicas a escala nanométrica, además de constituir la base de muchas aplicaciones tecnológicas.[10]

La resonancia plasmónica surge al aplicar un campo electromagnético sobre un material metálico, cuando los electrones no ligados, es decir, los electrones de conducción, se desplazan de su posición de equilibrio. Aparece entonces una fuerza recuperadora, debido a la atracción de Coulomb entre los electrones y el núcleo, que resulta proporcional al desplazamiento experimentado por la nube electrónica oscilante que tiende a restaurar el equilibrio. Este sistema se comporta como un oscilador, aunque dichas oscilaciones quedan ampliamente absorbidas en el caso de materiales en estado masivo. Sin embargo en situaciones de sistemas nanométricos como las NPs, la respuesta es diferente, ya que se produce una acumulación de carga en la superficie de las mismas. Al aplicar un campo electromagnético externo, el exceso de carga producido en la superficie de las NPs debido al movimiento de los electrones actúa como fuerza restauradora, mientras que el movimiento se encuentra amortiguado no sólo por interacciones con los núcleos atómicos sino también con la superficie de las NPs, Esquema 3.[6,11]

[10] M. C. Daniel, D. Astruc *Chem. Rev.* 104, 293-346, 2004.
[11] U. Kreibig, M. Völlmer *Optical Properties of Metal Clusters* Springer-Verlag, Berlin, 1995.



Esquema 3. Interacción del campo electromagnético con los electrones libres de la banda de conducción, que induce su oscilación dipolar colectiva. El campo eléctrico de los fotones produce un desplazamiento de las cargas electrónicas, que se acumulan en la superficie de la NP, lo que crea una diferencia de carga neta en la superficie que actúa como una fuerza restauradora del equilibrio, responsable de la resonancia del plasmón.[12]

La frecuencia de oscilación de los electrones se encuentra determinada por una serie de factores como la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón, y el tamaño y forma de la distribución de carga. En caso de partículas cilíndricas, como los *nanorods,* la frecuencia de oscilación varía en función de la orientación de campo electromagnético incidente, dando lugar a los modos de oscilación transversal y longitudinal.[13]

Si la radiación electromagnética incidente se mantiene, el sistema se comporta como un oscilador con una frecuencia de resonancia, que para los metales de transición como el Au[14], Ag y Cu se localiza en la región Ultravioleta-visible del espectro, lo que origina las características coloraciones que estos tipos de sistemas pueden presentar y que difieren de las de los propios materiales en estado masivo. Así por ejemplo, en el caso del oro que en estado masivo presenta color amarillo, reduciendo sus dimensiones hasta los 3 nm, su coloración puede variar entre naranja, púrpura, rojo o rosado.[15] La diferente coloración que el oro en estado submicrométrico puede presentar se relaciona con cambios en la banda de resonancia del plasmón, referida a partir de ahora como banda plasmónica. Este comportamiento tiene su origen en las variaciones de la frecuencia a la cual los electrones oscilan en respuesta a la radiación electromagnética incidente, Figura 1.

[12] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz *J. Phys. Chem. B* 107, 668-677, 2003.
[13] P.N. Prasad *Nanophotonics* Willey Interscience, New Yersey, 2004.
[14] S. Eustis, M.A. El-Sayed *Chem. Soc. Rev.* 35,209-217, 2006.
[15] L.M. Liz-Marzán *Materials Today* February, 26-31, 2004.

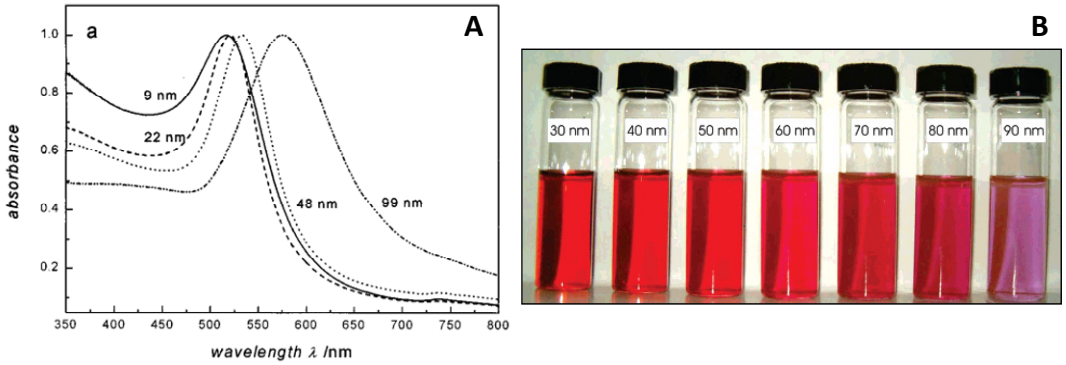


Figura 1. A) Espectro de absorción de NPs de oro de diferente tamaño, donde la anchura y posición de la banda plasmónica cambia a medida que se incrementa el tamaño de la partícula.[16] B) Diferente coloración para las distintas dispersiones de NPs de oro en función del tamaño.[17]

La longitud de onda y la intensidad de la banda plasmónica dependen del material, morfología y tamaño de las NPs, además de la distancia relativa entre ellas y las propiedades ópticas del medio que las rodea, fundamentalmente su constante dieléctrica.[12,18]

Cuando el tamaño de la NPs es suficientemente pequeño, el efecto de la superficie se hace más importante modificando el recorrido libre medio de los electrones por los choques con las paredes de la NP, lo que aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas. Partículas con radio del mismo orden de magnitud que la amplitud de las oscilaciones, en el caso de NPs inferiores a 1-2 nm, la banda de absorción no aparece en los espectros, como se muestra en el espectro insertado de la Figura 2.[19]

[16] S. Link, M.A. El-Sayed *J. Phys Chem.* 103, 4212-4217, 1999.
[17] P.N. Njoki, I.I.S. Lim, D. Mott, H.Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C.J. Zhong *J. Phys. Chem.* 111, 14664-14669, 2007.
[18] L.M. Liz-Marzán *Langmuir* 22, 32-41, 2006.
[19] T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, J.T. Khoury, I. Vezmar, R.L. Whetten, W.G. Cullen, P.N. First, C. Gutiérrez-Wing, J. Ascensio, M.J. Jose-Yacamán *J. Phys. Chem. B* 101, 7885-7891, 1997.

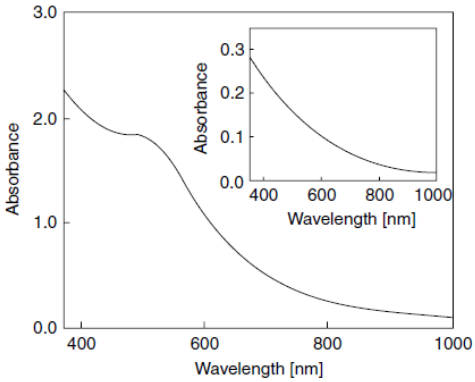


Figura 2. Espectro UV-visible de sistema de NPs de oro estabilizadas con hexanotiol exhibiendo una banda plasmónica con máximo localizado a 520 nm. En el espectro insertado se muestra el espectro para el mismo sistema coloidal, esta vez contenido NPs de oro de muy pequeños tamaños donde no se observa la banda.[20]

El análisis de la respuesta óptica de los nanocompuestos es muy importante para el desarrollo de muchas aplicaciones. Por tanto el establecimiento de una relación entre la respuesta óptica y la morfología de las NPs inmersas en un medio dieléctrico permite el análisis estructural sencillo y rápido para este tipo de sistemas. En el caso de NPs con morfología esférica la teoría propuesta por Mie (1908) describe las propiedades ópticas en sistemas dispersos con partículas de radio menor que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. Bajo esta condición, conocida como "aproximación quasiestática", Mie fue el primero en presentar una descripción teórica del comportamiento de este tipo de sistemas resolviendo las ecuaciones de Maxwell, que para esta situación se simplifican notablemente, siendo necesaria solamente la ecuación de Laplace para describir el problema.[12]

Mediante la expresión de la sección eficaz de extinción, σ_{ext}, donde se incluyen la absorción y la dispersión experimentada por la partícula, la teoría de Mie predice las propiedades ópticas mostradas por NPs metálicas, en función de su tamaño, de las propiedades del material del que están constituidas y del medio que las rodea:

$$\sigma_{ext} = \frac{9V\varepsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\omega\,\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m] + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

donde $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ representa el volumen de una NP, $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$ la frecuencia angular de la radiación incidente, *c* es la velocidad de la luz y ε_m la constante dieléctrica del medio. La constante dieléctrica del

[20] T. Pradeep *Nano: The Essentials* McGraw Hill, New Delhi, 2007.

metal, $\varepsilon(\omega)$, viene definida por la parte real y la parte imaginaria de la función dieléctica del material de la partícula: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$.

Teniendo en cuenta que para partículas $\leq$ 20 nm ($\lambda >> 2R$) la sección eficaz de dispersión es despreciable, la sección eficaz de extinción coincide aproximadamente con la sección eficaz de absorción:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis} \quad \Rightarrow \quad \sigma_{abs} \approx \sigma_{ext}$$

La resonancia en el espectro de absorción se observa a una determinada longitud de onda cuando el denominador de la expresión que define la sección eficaz de extinción, σ_{ext}, se minimiza de manera que la constante dieléctica del metal sea un valor negativo del orden de dos veces la constante dieléctica del medio:

$$\varepsilon_1(\omega) \approx -2\ \varepsilon_m$$

lo que indica que la frecuencia de la radiación electromagnética incidente coincide con la frecuencia de la oscilación dipolar colectiva de los electrones libres en la superficie de la NP.[21] Por tanto el cumplimiento de esta condición es el origen de los característicos colores mostrados por las partículas de pequeños tamaños.

De esta manera la posición y ancho de la banda dependen de las propiedades ópticas del metal y del medio que rodea a las NPs. Sin embargo, dentro de la aproximación quasiestática no se refleja la dependencia con el tamaño. En el ámbito estricto de la teoría de Mie, solo la amplitud de la sección eficaz de absorción asociada a un conjunto de NPs esféricas depende del tamaño, mientras que su posición espectral o su anchura son independientes del tamaño. Aunque experimentalmente sí se observa una dependencia del R con el ancho de la banda plasmónica (Figura 1).[16]

Por todo ello surgen limitaciones de la teoría propuesta por Mie. En la descripción teórica se supone la función dieléctrica independiente del tamaño de la NP, $\varepsilon(\omega)$, suposición que resulta válida para partículas con tamaños superiores a los 100 nm, en los que la constante dieléctrica es la misma que la del material masivo. Sin embargo para NPs de tamaños inferiores, la dependencia de la función dieléctrica con el radio es bastante acusada, lo que supone una función de tipo $\varepsilon(\omega, R)$. Al reducir el tamaño de las NPs hasta tener dimensiones comparables al recorrido libre medio de los electrones en el material masivo, las interacciones de estos electrones de conducción con la superficie de la NP empiezan a ser importantes. Este hecho produce un aumento de los fenómenos de dispersión en la superficie que inducen una pérdida de coherencia de la oscilación de los electrones, debido a que el

[21] A. Henglein *J. Phys. Chem.* 97, 5457-5471, 1993.

recorrido libre medio de los electrones se ve modificado por los choques con las paredes de la partícula, lo que induce el amortiguamiento de estas oscilaciones plasmónicas. Para tener en cuenta este fenómeno se hace necesario utilizar una constante dieléctrica que sea función del tamaño de las NPs, R. De esta manera el tamaño influirá tanto en la amplitud como en la posición y anchura de la banda plasmónica.[11]

La constante dieléctrica de un material depende de la manera en que los electrones del mismo interaccionan con la radiación electromagnética, y para un completo análisis hay que considerar las transiciones de los electrones libres dentro de la banda de conducción (intrabanda) y las transiciones interbanda, que tiene lugar entre las bandas de conducción y de valencia. En los metales nobles, una parte de la constante dieléctrica se debe a las transiciones interbanda, especialmente importante en el caso del oro. Esta transición aparece registrada en el espectro a una longitud de onda muy similar a la de las oscilaciones plasmónicas, lo que también contribuye a su asimetría y al ligero ensanchamiento de la banda, dependiendo de las condiciones del medio.[21]

Como se ha visto hasta el momento, el espectro de absorción de NPs se ve condicionado por diferentes efectos que vienen determinados por las características del propio sistema coloidal. Así, el efecto del tamaño de las partículas condiciona el ancho de absorción. De esta manera una disminución en el radio de las NPs produce un ensanchamiento en el espectro. En el caso del oro, material empleado en este trabajo, la absorción experimentada debido a las transiciones interbanda se puede solapar parcialmente con la banda de absorción de Mie, dando lugar en ocasiones a una banda asimétrica. A medida que el radio de las NPs decrece, la longitud de onda de la absorción plasmónica se aproxima a la de la absorción de la transición interbanda, lo que hace que el espectro muestre una pendiente más pronunciada que para otras partículas metálicas.[19,22]

Debido a la importante relación superficie/volumen que caracteriza a este tipo de sistemas, condicionando que una gran fracción de los átomos están localizados en la superficie, surgen otra serie de efectos que también pueden determinar la respuesta óptica. El primero de ellos deriva de la posibilidad de la funcionalización de la superficie de la partícula con agentes protectores o estabilizantes. La interacción de la molécula que actúa como estabilizante con los átomos superficiales de la NP puede alterar la respuesta óptica del material.[23] Para el caso de partículas de oro, con alta afinidad hacia los grupos tiol, se ha demostrado que los cambios que los enlaces Au-S inducen en la configuración electrónica de las NPs, y en consecuencia en sus propiedades, condicionan el tipo de espectro de

[22] M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten *J. Phys. Chem.* 101, 3706-3712, 1997.

[23] P. Mulvaney *Langmuir* 12, 788-800, 1996.

absorción que el sistema presenta.[24] Un segundo efecto a considerar es la agregación de las NPs en el sistema, que también determina la posición de la banda de resonancia del plasmón. En este caso, bajo condiciones de agregación de los sistemas coloidales se produce un desplazamiento de la banda de resonancia hacia mayor longitud de onda, lo que supone una disminución de la energía de la oscilación.

Todas estas peculiaridades que caracterizan y a la vez condicionan este tipo de sistemas permiten la modulación de la respuesta óptica, por lo que un importante grado de control sobre el tamaño, morfología y entorno del sistema coloidal determina su comportamiento óptico.
En el desarrollo del trabajo de tesis, se estudiará el efecto del tamaño y el grado de polidispersidad de las NPs de oro en la posición y forma de la banda plasmónica registrada. Para ello se analizarán diferentes series de muestras de NPs de oro obtenidas en presencia de distintos ligandos poliméricos, cada uno de los cuales ejerce un control sobre el tipo de NP obtenida.

1.1.5.Aplicaciones

Las singulares propiedades que los materiales nanoestructurados presentan han inducido su empleo en multitud de aplicaciones en diferentes áreas como la medicina, la química, la biología o la electrónica, entre muchas otras.[25] Así, entre las aplicaciones médicas desarrolladas en la última década se destacan el desarrollo de sistemas de liberación controlada de fármacos o la realización de curas basadas en técnicas de detección de células para el tratamiento local de tumores a través de calentamiento de NPs metálicas mediante la técnica de hipertermia[26]. Ésta última tiene como objetivo, una vez ubicadas las NPs magnéticas dentro de la región tumoral, el calentamiento de la zona mediante la interacción de las NPs con un campo magnético lo que ocasiona la muerte de las células tumorales.
En el área de la química sintética por ejemplo, resulta de gran interés y aplicabilidad la utilización de las NPs de oro o plata como catalizadores, aun cuando el material masivo en origen resulta inerte.[14,27] Con los objetivos de disminuir la energía de activación de la reacción y de este modo incrementar la velocidad y el rendimiento de los procesos se han empleado sistemas de NPs como catalizadores, observándose que NPs con morfologías poliédricas, con un importante número de átomos localizados

[24] P. Zhang, T.K. Sham *Phys. Rev. Let.* 90, 245502, 2003.
[25] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner *Chem. Phys. Chem.* 1, 18-52, 2000.
[26] A) J.C. Pankhurst, S.K. Jones, J. Dobson *J. Phys. D: Appl. Phys* 36, R167, 2003. B) C. Berry, A. Curtis *J. Phys. D: Appl. Phys* 36, R198, 2003, C) Y. Piñeiro-Redondo, M. Bañobre-López, I. Pardiñas-Blanco, G. Goya, M.A. López-Quintela, J. Rivas *Nanoscale Research Letters* 6, 383, 2011.
[27] A) M.J. Rodríguez-Vázquez, M.C. Blanco, R. Lourido, C. Vázquez-Vázquez, E. Pastor, G.A. Planes, J. Rivas, M.A. López-Quintela *Langmuir* 24, 12690-12694, 2008. B) J. Selva, S.E. Martínez, D. Buceta, M.J. Rodríguez-Vázquez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, G. Egea *JACS* 132, 6947-6954, 2010.

en esquinas o bordes, presentaban mayor poder catalítico, lo que relaciona el tipo de morfología con el poder catalítico.[28]

Sin embargo, la alta sensibilidad que la SPR, característica de sistemas nanométricos, presenta frente a cambios en la superficie del metal o en la función dieléctica del medio es una importante propiedad en la que se fundamentan numerosas aplicaciones de las NPs metálicas, basadas en el tipo de respuesta óptica que presentan estos sistemas de NPs.[29] Así por ejemplo, en nanomedicina, las NPs son funcionalizadas con moléculas de oligonucleótidos y cuando una secuencia genética se acopla a la del oligonucleótido se produce la reacción de hibridación que deforma y compacta las NPs, lo que permite su empleo como sensores químico-biológicos. Mirkin y colaboradores[30] fueron pioneros en el uso de ADN para el estudio de su ensamblaje en sistemas incluyendo NPs. La variación en la respuesta óptica del sistema traducida en un cambio de color actúa de esta forma, por ejemplo en la detección de genes relacionados con enfermedades específicas.[10,31] Siguiendo esta misma línea, el empleo de NPs es de interés en ciencias medioambientales, como es el caso de sensores de gases, para lo cual se han desarrollado sistemas que detectan metanol, tolueno, óxido nitroso o monóxido de carbono. La modelización de los cambios experimentados en la banda plasmónica de absorción como consecuencia de reacciones en la superficie de las NPs debidas a la exposición a los gases, permite su empleo en sistemas de detección.[32]

Otra de las aplicaciones basadas en el empleo de NPs es la Espectroscopía Raman Intensificada por Superficie (*Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS). Este fenómeno fue inicialmente observado en la década de los 70 para moléculas depositadas en sustratos de oro con superficie rugosa, donde la señal Raman obtenida se encontraba notablemente intensificada. El empleo de NPs de oro en lugar de capas continuas de metal incrementa la energía vibracional de la molécula adsorbida en varios órdenes de magnitud, dando lugar al aumento de la señal Raman, en lo que se conoce como SERS. Este fenómeno se relaciona con dos efectos que condicionan la intensificación de la señal Raman obtenida: la naturaleza de las moléculas, lo que determina el tipo de enlace químico entre éstas y la NP, y por otro lado el aumento de la intensidad de campo local en torno a la NP, generado por las oscilaciones de los plasmones superficiales que se dan en estos materiales nanoestructurados. Por todo ello, la espectroscopía SERS puede ser empleada como herramienta para la detección de moléculas individuales.[33]

---

[28] R. Narayanan, M.A. El-Sayed *J Phys. Chem. B* 109, 12663-12676, 2005.
[29] S. Link, M.A. El-Sayed *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 331-366, 2003.
[30] N.L. Rosi, C.A. Mirkin *Chem. Rev.* 105, 1547-1562, 2005.
[31] A.J. Haes, L.Chang, W.L. Klein, R.P. Van Duyne *JACS* 127, 2264-2271, 2005
[32] M.D. Hanwell, S.Y. Heriot, T.H. Richardson, N. Cowlan, I.M. Ross *Colloids Surf., A* 284-285, 379-383, 2006.
[33] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J.R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg *Appl. Phys. Lett.* 82, 3095-3097, 2003.

En las diferentes aplicaciones descritas en dispersiones de NPs se muestra como la respuesta del sistema nanométrico depende del tipo de metal del que están constituidas y del medio que las incluye, además de sus características morfológicas, referidas tanto a la forma como el tamaño de las NPs y su disposición en el medio (distancia que las separa). En relación a ello, el control sobre las características estructurales del sistema resulta de fundamental interés para definir las propiedades y consiguientes aplicaciones de estos sistemas nanoestructurados. Así, el empleo de estrategias sintéticas que controlen este tipo de aspectos morfológicos, que como ya se ha visto influencian las propiedades finales del sistema, supone una importante herramienta en el diseño y obtención de los materiales nanoestructurados con propiedades y aplicaciones definidas.

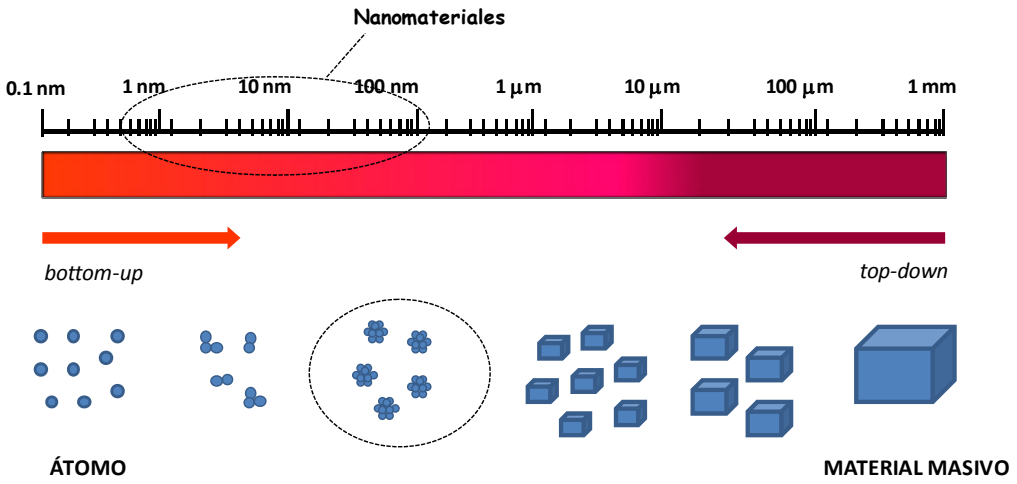
1.2. PREPARACIÓN DE SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS

1.2.1. Estrategias generales

En el protocolo sintético para la obtención de materiales en el régimen de la nanoescala, con dimensiones comprendidas entre 1-100 nm, han sido desarrolladas numerosas metodologías, con el objetivo del control tanto estructural como funcional de los materiales finales. Entre los aspectos fundamentales a tener en cuenta en la preparación de los nanomateriales se destacan el control sobre la morfología, la monodispersidad de los tamaños, la capacidad de funcionalización y la estabilidad en el medio, puesto que el desarrollo de las interesantes propiedades que presentan son dependientes de las dimensiones en el rango nanométrico y de la homogeneidad estructural del sistema.

El importante auge experimentado en el campo de los nanomateriales en los últimos años ha suscitado un notable desarrollo en los métodos de síntesis. *A priori*, las diferentes metodologías de obtención de estos sistemas se pueden entender desde dos aproximaciones en origen contrapuestas, teniendo en cuenta que este tipo de materiales enmarcados en el régimen mesoscópico se encuentran entre los límites marcados por las entidades atómicas o moleculares y el material masivo o macroscópico. Se distinguen, por una lado las técnicas de síntesis *bottom-up*, en las que los nanomateriales se construyen a partir de unidades más pequeñas y por otro, técnicas de síntesis *top-down*, cuya estrategia está basada en la reducción del tamaño del material masivo hasta los límites nanométricos, Esquema 4.[34]

[34] R.J. Martín-Palma, A. Lakhtakia *Nanotechnology: A Crash Course* SPIE, Wahington, 2010.



Esquema 4. Estrategias sintéticas empleadas para la obtención de materiales nanoestructurados.

La síntesis de materiales nanoestructurados se puede llevar a cabo mediante procesos de síntesis en fase líquida, vapor o sólida, usados tradicionalmente pero con oportunas modificaciones para obtener estructuras nanométricas.

La metodología *top-down* implican la fabricación de las nanoestructuras a partir del material masivo, el cual se va degradando por exposición a luz, iones o electrones hasta alcanzar los tamaños de la escala nanométrica. Este tipo de procesos conducen a la obtención de materiales con más imperfecciones, donde el grado de control de la estructura se establece en las decenas de nanómetros. Entre los principales tipos de técnicas empleadas en este campo se destacan las técnicas litográficas.

Alternativamente a las técnicas de síntesis en estado sólido, en la estrategia *top-down* también se destaca la metodología basada en la deposición en fase vapor, diferenciando aquí procesos de deposición física o química. El procesado de estos sistemas conlleva la evaporación del elemento de interés a partir del material masivo, generalmente sólido metálico, por calentamiento, láser, plasma, descarga eléctrica o bombardeo iónico, seguido de una condensación rápida con el fin de formar agregados de átomos metálicos con tamaño de grano del orden de nanómetros. Esta técnica tiene el inconveniente de que aplicada a la síntesis de NPs conlleva a la obtención de sistemas presentando importante polidispersidad en sus tamaños. No obstante, gran variedad de materiales pueden obtenerse aplicando esta técnica, incluyendo metales, aleaciones, materiales cerámicos o semiconductores.

La fabricación mediante métodos *bottom-up* conlleva la síntesis o ensamblado de las nanoestructuras átomo a átomo, lo que implica un mayor grado de miniaturización alcanzado en la estructura, controlando en el rango de los pocos nanómetros, 0.5-2.5 nm, la estructura tridimensional del material. Como principal estrategia para la obtención de NPs se destacarán los procesos llevados a cabo en fase líquida. Esta metodología implica el ensamblaje a nivel atómico, que se lleva a cabo a partir de la reducción de los iones presentes en el medio. Para ello se emplean fundamentalmente técnicas de síntesis química, en las que empleando sistemas en disolución se lleva a cabo la síntesis de las partículas, también denominadas coloides. Este tipo de técnicas, basadas en el crecimiento de las estructuras desde el nivel atómico, a menudo están asistidas por agentes estabilizantes o protectores, los cuales actúan capturando la estructura en crecimiento, ejerciendo así un control sobre el tamaño, en ocasiones también sobre la morfología, y previniendo procesos que conlleven la desestabilización del sistema, como son la agregación o la coalescencia. Estos agentes estabilizantes que pueden presentar muy distinta naturaleza. Moléculas sencillas, surfactantes, polímeros o complejas estructuras como los dendrímeros, han sido empleados en los métodos de síntesis de NPs. Esta metodología de síntesis coloidal en disolución resulta muy versátil también en cuanto al tipo de mecanismo de reducción de los iones empleados, pudiendo tratarse de reducción: química, electroquímica, térmica o fotoquímica. Teniendo en cuenta estas diferentes posibilidades y ajustando las condiciones experimentales, este tipo de técnicas permiten la obtención de multitud de sistemas de NPs, controlando tamaños y morfologías para un importante número de materiales; entre los más usuales destacan el oro, plata, platino o cobre.

En el desarrollo del trabajo de tesis la obtención de los diferentes sistemas de NPs se ha llevado a cabo siguiendo la metodología *bottom up* en disolución. Se ha realizado la síntesis química variando las condiciones de síntesis para la obtención de diferentes sistemas de nanomateriales.

1.2.2.Síntesis química de nanopartículas

Desde los pioneros experimentos presentados por Faraday en la síntesis coloides de oro, la preparación de NPs ha experimentado una importante evolución. Especialmente en estos últimos años se han desarrollado un importante número de métodos de síntesis de NPs incluidos bajo la denominación de *wet chemistry*, basados en reacciones químicas llevadas a cabo en disolución que conducen a la obtención de las partículas coloidales de dimensiones nanométricas.[4,35]

Para la obtención de NPs metálicas, las diferentes metodologías desarrolladas están basadas fundamentalmente en procesos donde la reducción de los cationes metálicos se puede llevar a cabo en

[35] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O´Connor *Chem. Rev.* 104, 3893-3946, 2004.

presencia de diferentes tipos de agentes estabilizadores. Atendiendo a ello se puede discriminar entre los diferentes procesos sintéticos donde se pueden usar diversos compuestos, moléculas de cadena corta, entre los que se destacan: alcanotioles, ácidos grasos, cationes de tetraalquilamonio o moléculas de surfactantes. Alternativamente a éstos, también se contempla el uso de cadenas poliméricas como agentes estabilizadores en sistemas coloidales de NPs. En este caso, estos compuestos formados por unidades monoméricas repetitivas, que se ensamblan para dar lugar a macromoléculas, se caracterizan por el incremento en el peso molecular y la versatilidad de su arquitectura y composición. Este último tipo de agentes protectores referidos en la memoria como ligandos poliméricos, serán los empleados en el desarrollo de este trabajo de tesis. En el Capítulo 2 se tratará su síntesis y funcionalización, y seguidamente el Capítulo 3 recoge su uso como agentes estabilizantes en la síntesis de NPs de oro.

De modo general se pueden diferenciar una serie de métodos sintéticos aplicados a la obtención de sistemas de NPs de diferente naturaleza, en los que la formación de los núcleos o centros metálicos se lleva a cabo mediante la secuencia de reducción, nucleación y crecimiento, considerando como etapa final la de estabilización, clave en la obtención del sistema coloidal disperso y estable.[36] Así, una vez reducido el precursor catiónico a átomo metálico, estos propios átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a la formación de pequeñas agrupaciones atómicas o clústeres, cuyo crecimiento continúa mientras existan átomos en el medio disponibles, formándose así la NP. Estos centros metálicos sólo son estables cinéticamente, por lo que es necesaria su estabilización con agentes protectores que interaccionan con la superficie de la NP. Dependiendo del tipo de sistema, el mecanismo de estabilización varía, pudiendo ser: de tipo estérico, basado en repulsión entre partículas inducida por los agentes estabilizantes empleados que interaccionan superficialmente con el coloide, o bien basado en repulsión electrostática, resultante de la quimisorción de especies cargadas a la superficie de la partícula que previenen la aglomeración.

Uno de los métodos de síntesis de NPs más comúnmente empleados es el de reducción química de la sal metálica empleada como precursora del nanomaterial. Se lleva a cabo principalmente empleando sales de metales de transición en disolución. El proceso de reducción se lleva a cabo sobre el catión metálico:

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0$$

y también tiene lugar el proceso complementario de oxidación del agente reductor,

$$X^m - ne^- \rightarrow X^{m-n}$$

[36] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin *Chem. Rev.* 102, 3757-3778, 2002.

Dependiendo del tipo de medio, el agente reductor puede ser añadido al medio o ser el propio medio el agente que actúa como reductor *in situ* para la formación de los coloides metálicos. En el primero de los casos, está muy extendido el uso de compuestos como la hidrazina, reductores basados en hidruros, como $NaBH_4$, KBH_4 o $NaBH_3CN$, o reductores como el citrato sódico. En el caso en el que el propio medio actúa como agente reductor, se desataca el uso de alcoholes, cuando éstos presentan hidrógenos en posición α, combinados con estabilizantes poliméricos como la polivinilpirrolidona (PVP) o el polivinilalcohol (PVA). En este proceso, alcoholes como el metanol, etanol o 2-propanol empleados, son oxidados a los correspondientes compuestos carbonílicos durante la reacción de reducción de los cationes metálicos. También este es el caso de disolventes con actividad reductora como la dimetilformamida (DMF), que dependiendo de las condiciones del medio puede actuar como agente reductor para la preparación de NPs de Ag y Au.[37] La naturaleza del reductor determina en gran medida el tamaño y morfología de las NPs resultantes.

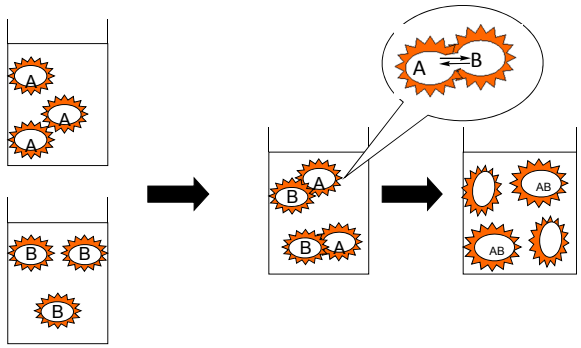
Alternativamente a los procesos de reducción química, se emplean tratamientos de termólisis para la descomposición de compuestos oraganometálicos para la obtención de las entidades atómicas en estado elemental. Así, por ejemplo la síntesis de coloides de Pd empleando precursores como el acetato de paladio se lleva a cabo en presencia de disolventes con elevados puntos de ebullición. Dentro de esta categoría también se consideran los tratamientos de fotolisis y radiolisis, en los que la descomposición de las especies precursoras mediante radiación UV, X o γ, conduce a la obtención de átomos metálicos en estado elemental. A partir de ellos se originan las partículas que presentan alta monodispersidad en los tamaños, debido a la simultaneidad con la que se lleva a cabo el proceso en todo el sistema.

La reducción electroquímica aplicada a la síntesis de NPs resulta otra posible alternativa. Desarrollada por Reetz en la década de los 90, ha permitido la obtención de dispersiones coloidales con un importante control de las dimensiones en función de las condiciones empleadas en el sistema. Este tipo de técnica, podría ser entendido dentro de la aproximación *top-down*, ya que se fundamenta en un ánodo compuesto por el material masivo de interés, el cual es oxidado dando lugar a iones que se liberan al medio en presencia de sales de amonio cuaternarias (actuando a la vez como electrolito y agente estabilizante). Posteriormente, estos iones son reducidos en el cátodo, induciendo la formación de las NPs en disolución. Aunque esta metodología no ha sido objeto de estudio en el desarrollo de este trabajo, sí se han realizado estudios previos en el grupo basados en la síntesis de NPs de plata[38] y

[37] I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán *Adv. Funct. Mater.* 19, 679-688, 2009.
[38] A) L. Rodríguez-Sánchez, M. C. Blanco, and M. A. López-Quintela, *J. Phys. Chem.* 104, 9683-9688, 2000. B) L. Rodríguez-Sánchez, M. J. Rodríguez, M. C. Blanco, J. Rivas, and M. A. López-Quintela, *J. Phys. Chem.* 109, 1183-1191, 2005.

cobalto[39], éste último recogido en una publicación de la doctoranda, donde se desarrolla la metodología de preparación de NPs de cobalto por el método electroquímico.

Por último, cabe destacar los métodos de síntesis coloidales basados en el empleo de medios compartimentarizados como las microemulsiones. Esta técnica está basada en el empleo de agregados coloidales como las micelas, formados a partir de especies surfactantes anfifílicas que permiten la dispersión de nanogotas de fase acuosa en un medio orgánico continuo (micelas inversas). En este tipo de sistemas, donde los reactivos precursores se encuentran alojados en las nanocavidades micelares, la síntesis se lleva a cabo por reducción química de los cationes metálicos contenidos en las micelas, al combinarse con otras micelas que alojan el agente reductor, Esquema 5.



Esquema 5. Síntesis de NPs en microemulsión, donde la colisión entre micelas conteniendo la especie metálica precursora (A) y el agente reductor (B) da lugar a la formación de la NP en la cavidad micelar.

La formación de las NPs tiene lugar en el interior de los agregados coloidales micelares, mediante el intercambio de reactivos que se produce en las colisiones entre éstos, que se encuentran sometidos a continuo movimiento Browniano. Esta técnica permite la obtención de un importante número de NPs metálicas con control sobre los tamaños finales, presentando además bajos índices de polidispersidad. Empleando este tipo de metodología sintética la doctoranda ha preparado sistemas de clústeres de plata con control cinético sobre el proceso, lo que ha conducido a la formación de pequeños agregados de 10-12 átomos, caracterizados por la emisión fluorescente y por el comportamiento paramagnético observado en estos sistemas. Estos resultados han sido recogidos en dos publicaciones que la

[39] A. Ledo-Suárez, L. Rodríguez Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela *Phys. Stat. Sol. A* 203, 1234-1240, 2006.

doctoranda ha presentado, en relación a las propiedades que la estructuración a nivel de la nanoescala confiere a este tipo de materiales.[40,41]

1.2.3. Síntesis de nanopartículas de oro.

De los diferentes tipos de NPs metálicas estudiadas, especialmente oro, plata y cobre, las de oro son las que despiertan el mayor interés debido a las interesantes propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas que en dimensiones nanométricas pueden presentar.[10] El oro es un elemento con gran estabilidad química, conductor del calor y electricidad y que muestra gran afinidad hacia grupos funcionales derivados de azufre. Además de ello presenta una serie de particulares características, como su alta densidad electrónica, absorbancia de plasmón y una alta biocompatibilidad, que hacen del oro un material muy atractivo para un gran número de aplicaciones analíticas y tecnológicas.

Las disoluciones conteniendo partículas de oro de reducidas dimensiones, coloides de oro, se han utilizado desde la antigüedad para colorear vidrios y cerámicas. Sin embargo no es hasta 1857, cuando Michael Faraday publica los primeros estudios científicos a cerca la síntesis de este material al que identifica como coloides de oro en estado metálico en disolución. El método de síntesis para la obtención de oro coloidal se basaba en la reducción de una fase acuosa de ácido tetracloroaúrico ($HAuCl_4$) usando fósforo en CS_2, en un sistema de dos fases. Desde entonces, numerosos métodos de síntesis han sido empleados para la obtención de NPs de oro, con el objetivo de predeterminar el control sobre los tamaños y morfologías de las partículas obtenidas. Entre los más destacados se encuentra el desarrollado por Turkevich y colaboradores[42] en el año 1951, donde se obtienen NPs de oro por reducción de $HAuCl_4$ en disolución acuosa de citrato sódico a alta temperatura. En este tipo de sistema se observó que variando la relación de concentraciones entre la sal de oro y el reductor se pueden controlar tamaños entre 10-100 nm. *A posteriori*, un importante número de trabajos desarrollados a partir de este sistema han permitido el estudio de los procesos de nucleación, crecimiento y agregación en dispersiones de NPs metálicas, además de ofrecer la posibilidad de preparar sistemas coloidales presentando estrechas distribuciones de tamaño y con control sobre las dimensiones de las partículas coloidales. Estos últimos requisitos resultan determinantes en las novedosas propiedades por las que se caracterizan los nanomateriales.

[40] A. Ledo-Suárez, J. Rivas, C.F. Rodríquez-Abreu, M.J. Rodríguez, E. Pastor, A. Hernández-Creus, S.B. Oseroff, M.A. López-Quintela *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8823-8827, 2007.
[41] A. Ledo, F. Martínez, M.A. López-Quintela, J. Rivas *Physica B* 398, 273-277, 2007.
[42] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55-75, 1951.

Más recientemente, en el año 1995, uno de los trabajos con más relevancia en la síntesis de NPs fue el presentado por Brust y colaboradores[43], en el que se muestra la síntesis de NPs de oro estabilizadas con moléculas de alcanotioles. Éstas presentan gran estabilidad y permiten su redispersión en otros medios, incluso una vez aisladas como polvo seco. Este método, conocido como "método de Brust-Schiffrin", ha permitido por primera vez la obtención de NPs de oro con control sobre el tamaño final en un rango de 1.5-5.2 nm y un alto grado de monodispersidad, ofreciendo además la posibilidad de su posterior funcionalización con diferentes tipos de ligandos. Este método está basado en la síntesis en dos fases, apuntada inicialmente por Faraday, en la que se ha introducido el uso de ligandos tiolados, los cuales debido a la alta afinidad hacia la superficie metálica del oro se emplean como agentes estabilizantes en el propio medio de síntesis. Para la obtención de las NPs, los aniones $AuCl_4^-$, precursores metálicos inicialmente disueltos en la fase acuosa, son transferidos a la fase orgánica de tolueno empleando bromuro de tetraoctilamonio como agente transferente[44], en ella se lleva a cabo la reducción química con borohidruro sódico en presencia de dodecanotiol, Esquema 6.

$$AuCl_4^- + N(C_8H_{17})_4^+(C_6H_5Me) \longrightarrow N(C_8H_{17})_4^+AuCl_4^-(C_6H_5Me) \quad (1)$$

$$mAuCl_4^-(C_6H_5Me) + nC_{12}H_{25}SH(C_6H_5Me) + 3me^- \longrightarrow 4mCl^- + [Au_m(C_{12}H_{25}SH)_n](C_6H_5Me) \quad (2)$$

Esquema 6. Síntesis NPs de oro preparadas mediante "método de Brust-Shiffrin" con el intercambio de fase y la estabilización final de la NP con dodecanotiol.[43]

Para este sistema se ha observado como, la modulación de la relación ligando tiolado frente a átomo de oro permite el control directo de los tamaños observados en las NPs. El seguimiento del proceso se puede realizar visualmente por el cambio de color experimentado en las distintas fases, para finalmente obtener una dispersión generalmente castaña o rojiza que contiene los coloides de oro estabilizados con las moléculas tioladas en el medio orgánico.

A partir de éste, otros muchos métodos han basado su estrategia para el control del tamaño y monodispersidad de las NPs de oro en el empleo de ligandos tiolados, a la vez que ha permitido el diseño de nuevos sistemas para el desarrollo de potenciales propiedades que este tipo de materiales pueden presentar. Junto con los estudios basados en la variación de las relaciones ligando/átomo metálico, se han presentado un importante número de trabajos empleando diferentes tipos de ligandos con funcionalidad derivada de azufre, incluyendo grupos ditioester, disulfuros o tioles, para la síntesis y

[43] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801-802, 1994.
[44] J. Fink, C.J. Kiely, D. Bethell, D.J. Schiffrin *Chem. Mater.* 10, 922-926, 1998.

estabilización de NPs de oro en diferentes medios y para muy variadas aplicaciones.[45,46,47,48,49] De manera muy significativa, el empleo de alcanotiolatos con cadenas hidrocarbonados de poco más de una decena de carbonos, combinado con sustratos de oro, ha mostrando una alta capacidad de estabilización debido a la formación de las monocapas auto-ensambladas de tioles.[50,51] Además de los ligandos con grupos conteniendo azufre, también se han empleado otros tipos de ligandos en la síntesis y estabilización de NPs de oro como aminas[52], isocianuros[53] o fosfinas[54] lo que confiere gran versatilidad a este tipo de métodos basados en coloides metálicos de oro. Empleando las fosfinas, Schmid y colaboradores[55] prepararon el cluster de oro $Au_{55}[(P(C_6H_5)_3)]_{12}Cl_6$ por reducción de la sal metálica con borohidruro, lo cual constituyó una revolución en el campo de los nanomateriales.

1.3. POLÍMEROS ACTUANDO COMO LIGANDOS EN SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS

El empleo de ligandos resulta de fundamental interés en el tratamiento de las NPs, tanto en su síntesis, donde resultan determinantes, como en el tamaño y forma final que el coloide puede presentar. Así mismo es importante en la estabilización de NPs en el medio, determinando las propiedades de la interfase entre la NP, el ligando y el medio dispersante. Mientras que la composición atómica de la NP determina las propiedades físicas que ésta puede presentar, la presencia de las moléculas de ligando determinan la naturaleza química del coloide y el tipo de interacción que establece con el medio.

El uso de polímeros como ligandos para la síntesis y estabilización de NPs representa una interesante alternativa frente a otro tipo de moléculas sencillas empleadas tradicionalmente, como surfactantes, alcanotiolatos y demás moléculas de cadena corta conteniendo grupos funcionales afines a la superficie

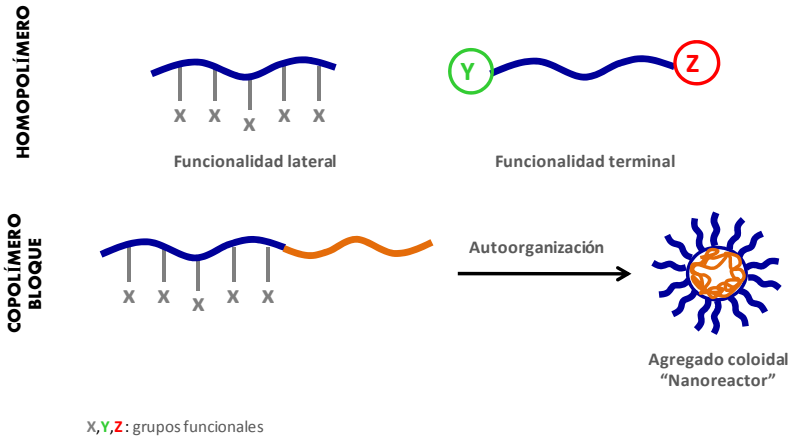
[45] M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C. Kiely *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1655-1656, 1995.
[46] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans, R.W. Murray *Langmuir* 14, 17-30, 1998.
[47] M.J. Hostetler, A.C. Templeton, R.W. Murray *Langmuir* 15, 3782-3789, 1999.
[48] F. Manea, C. Bindoli, S. Polizzi, L. Lay, P. Scrimin *Langmuir* 24, 4120-4124, 2008.
[49] A.C. Templeton, W.P. Wuelfing, R.W. Murray *Acc. Chem. Res.* 33, 27-36, 2000.
[50] R.H. Terrill, T.A. Postlethwaite, C. Chen, C.D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J.E. Hutchison, M.R. Clark, G. Wignall, J.D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C.S. Johnson Jr., E.T. Samulski, R.W. Murray *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12537-12548, 1995
[51] A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, L. Reven *Langmuir* 12, 1262-1269, 1996.
[52] H. Hiramatsu, F.E. Osterloh *Chem. Mater.* 16, 2509-2511, 2004.
[53] H.S. Kim, S.J. Lee, N.H. Kim, J.K. Yoon, H.K. Park, K. Kim *Langmuir* 19, 6701-6710, 2003.
[54] G.H. Woehrle, L.O. Brown, J.E. Hutchison *JACS* 127, 2172-2183, 2005.
[55] H.G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Zieman, J.P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M.G. Garnier, P. Oelhafen *Science* 297, 1533-1536, 2002.

de la partícula nanométrica. Trabajos como los presentados por Grubbs[56] o Mayer[57] muestran la relevancia de dicho tipo de ligandos en su combinación con materiales de dimensiones nanométricas.

Frente a las pequeñas moléculas de ligando, los ligandos poliméricos se componen de múltiples unidades repetitivas, cada una de las cuales puede presentar funcionalidad específica hacia el sustrato, lo que confiere el carácter multifuncional de este tipo de moléculas poliméricas. Incluso con el empleo de copolímeros, se contempla la posibilidad de que la misma cadena polimérica presente diferentes tipos de grupos funcionales con control sobre su distribución a lo largo de la estructura polimérica, lo que permite la localización dirigida de la NP en el medio. En relación a este hecho, cadenas de copolímero bloque pueden experimentar, dependiendo del medio en el que se encuentren, procesos de autoensamblaje para la formación de agregados coloidales como las micelas presentando la capacidad de estabilizar NPs en su interior. En relación a la composición de las cadenas, además de su funcionalización, el efecto de su longitud también determina la capacidad de estabilización de la NP, de manera que ajustando el tamaño del polímero se puede controlar el espesor del recubrimiento de la NP.

En relación al tipo de funcionalidad estructural que presenten las cadenas, éstas se pueden agrupar en dos clases. En un primer lugar se considerarán los polímeros con funcionalidad terminal, tanto el extremo inicial como el terminal, que generalmente adquiere en la etapa de polimerización, o bien tras un proceso de post-funcionalización. Como alternativa se proponen las cadenas de polímero con funcionalidad lateral, presente en cada una de las unidades monoméricas constituyentes de la macromolécula, debido a la cual el polímero puede presentar carácter multifuncional (Esquema 7). En este segundo tipo, la funcionalidad generalmente viene implícita en la estructura del monómero constituyente de la cadena, como es el caso de ácido poliacrílico (PAA), poliacrilonitrilo (PAN) o polivinilpiridinas (P2VP, P4VP).

[56] R.B. Grubbs *Polym. Rev.* 47, 197-215, 2007.
[57] A. Mayer, M. Antonietti *Colloid Polym Sci* 276, 769-779, 1998.



Esquema 7. Diferentes tipos de cadenas poliméricas empleadas para la síntesis y estabilización de NPs.

Los avances en las técnicas de polimerización y funcionalización de cadenas de polímeros hacen que este tipo de ligandos se muestren muy versátiles para su empleo en diferente sistemas. Así, por ejemplo, en sistemas hidrófilos está muy extendido el uso de polímeros como óxido de polietileno (PEO),[58] PAA[59], polímeros termosensibles como la poliisopropilacrilamida (PNIPAM)[60] o con alto grado de biocompatibilidad y degradabilidad como la policaprolactona (PCL)[61], mientras que en el caso de medio orgánico se han empleado ligandos como el poliestireno (PS), polimetacrilato de metilo (PMMA) o P2VP como medios dispersantes para las NPs. Con el objetivo de mejorar el control y estabilidad de los sistemas resultantes, este tipo de ligandos pueden experimentar tratamientos específicos de funcionalización con grupos tiol, alcohol, ácido carboxílico o amina, entre los más frecuentes, como se mostrará en el Capítulo 2 de *Síntesis de Ligandos Poliméricos*, de manera que muestren una mayor afinidad hacia las NPs. Dependiendo del tipo de funcionalidad estructural que presenten pueden actuar además de cómo agentes protectores, como reductores activos en el proceso de formación de las NPs, como la PVP[62], poliacrilato de sodio[63] o polietilenimina[64] controlando además la dirección de crecimiento de la partícula, lo que será determinante en su morfología final.

[58] W.P. Wuelfing, S.M. Gross, D.T. Miles, R.W. Murray *JACS* 120, 12696-12697, 1998.
[59] L. Zhu, D. Xue, Z. Wang *Langmuir* 24, 11385-11389, 2008.
[60] J. Shan, M. Nuopponen, H. Jiang, E. Kauppinen, H. Tenhu *Macromolecules* 36, 4526-4533, 2003.
[61] S. Aryal, R. Bahadur, K.C.N. Bhattarai, B.M. Lee, H.Y. Kim *Mater. Chem. Phys.* 98, 463-469, 2006.
[62] C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardiñas-Blanco, M.A. López Quintela *Langmuir* 22, 7027-7034, 2006.
[63] I. Hussain, M. Brust, A. J. Papworth, A. I. Cooper *Langmuir* 19, 4831-4835, 2003.
[64] C.C. Chen, C.H. Hsu, and P.L. Kuo *Langmuir* 23, 6801-6806, 2007.

1.4 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS

En el desarrollo de campos como la nanotecnología, centrados en el estudio y obtención de nuevos materiales, se podrían destacar tres pasos o etapas que marcan la evolución: obtención, caracterización y fabricación de dispositivos. En la caracterización de los materiales nanoestructurados, y especialmente de las NPs se requieren técnicas que tengan una resolución adecuada en el rango nanométrico. Un factor crucial responsable de la revolución nanotecnológica ha sido el perfeccionamiento de sistemas de instrumentación para evaluar y caracterizar las nanoestructuras solventando las dificultades inherentes a su carácter nanométrico. La caracterización atiende a dos aspectos fundamentales como son el estudio y análisis del material y la medida de sus propiedades.
A continuación se describirán brevemente las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de las estructuras preparadas en este trabajo, así como los dispositivos espectroscópicos que sirven para obtener información de las propiedades de estos nanomateriales.

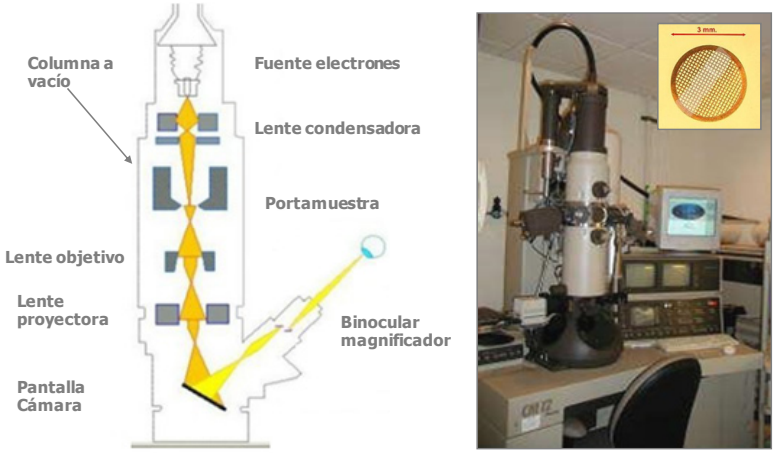
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización mediante TEM se ha utilizado ampliamente en este trabajo para obtener información acerca de la estructura, morfología y distribución de tamaños de las NPs metálicas preparadas en presencia de los diferentes sistemas de los ligandos poliméricos empleados, que centrarán el contenido del Capítulo 3 de la memoria.

Un microscopio electrónico es similar a uno óptico, en el que el haz de luz se ha sustituido por un haz de electrones y las lentes de vidrio se han reemplazado por lentes electromagnéticas. La menor longitud de onda que tiene el haz de electrones empleado como sistema de iluminación, en relación a la que presenta el haz de luz óptica, dota de una mejor resolución a las técnicas de microscopía electrónica, donde el límite impuesto por el patrón de difracción de la luz se ve sobrepasado.

El fundamento de la técnica TEM es la formación de una imagen mediante el uso de lentes, utilizando un haz de electrones en lugar de luz como fuente de iluminación, Esquema 8. El equipo de microscopía electrónica en modo transmisión consta de una columna a vacío (para evitar la dispersión de los electrones) donde se encuentra el sistema de iluminación, que constituye la fuente emisora de electrones. Éstos, son acelerados mediante una diferencia de potencial aplicado, alcanzando un voltaje de aceleración comprendido entre los 80 y 400 kV, que varía dependiendo del equipo, y que determina el límite de resolución del microscopio. Este haz de electrones es conducido por la columna a vacío y por la acción de una serie de lentes electromagnéticas condensadoras se focaliza sobre la muestra. Una vez que el haz atraviesa la muestra, una lente objetivo forma la imagen que a su vez es amplificada y proyectada por un conjunto de lentes proyectoras en una pantalla de proyección o cámara adosada.

Una serie de aperturas situadas después de las lentes condensadoras, limitan tanto el número de electrones como su ángulo de incidencia sobre la muestra. Otra serie de aperturas de distinto diámetro situadas en torno a la lente objetivo, limitan los electrones que después de atravesar la muestra van a formar la imagen. La imagen formada está asociada a la intensidad del haz de electrones que son transmitidos a través de la muestra. Esto implica también que el espesor de ésta debe ser lo suficientemente pequeño para permitir el paso de los electrones. Por su parte, el contraste electrónico está asociado a los mecanismos de interacción de los electrones con el material que constituye la muestra objeto de estudio.



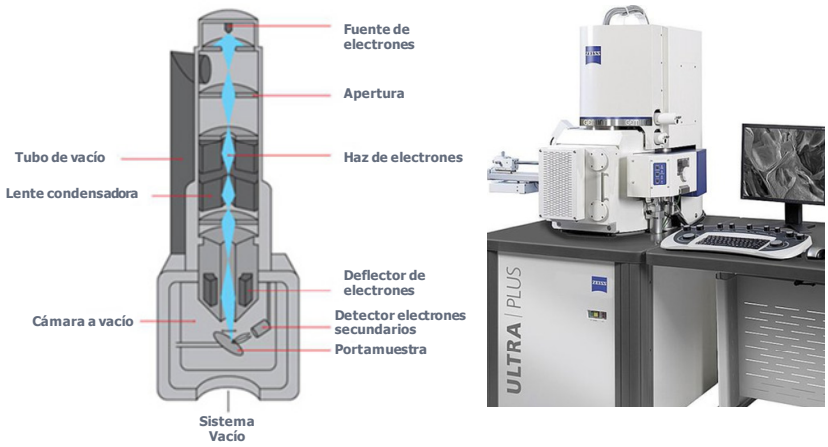
Esquema 8. Componentes de un microscopio de transmisión de electrones (izquierda) e imagen del equipo TEM Philips CM 12 usado en este trabajo (derecha). Se incluye la imagen de una rejilla de cobre empleada como sustrato para depositar la muestra.

El haz de electrones altamente energéticos empleado, permite la obtención de la imagen de la diferencia de la dispersión, tanto elástica como inelástica, que experimenta la corriente de electrones al atravesar zonas con distinta configuración física o composición química.

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la técnica TEM permiten obtener la imagen directa de los sistemas objeto de estudio. En este trabajo se ha empleado la instrumentación FESEM para la observación de la topografía que presentan los nanocompuestos de copolímero bloque (CB) preparados en presencia de NPs de oro que serán objeto de estudio en el Capítulo 4 de la memoria.

Los equipos SEM se componen de un equipamento similar al mostrado en TEM: cañón de electrones, donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, y sistema de vacío, Esquema 9. Sin embargo, la diferencia entre ambas técnicas es la manera en la que se forman y magnifican las imágenes, lo que implica que la información obtenida en cada técnica sea distinta. La principal característica de SEM es su gran profundidad de campo, lo cual permite tener una percepción tridimensional de la superficie de la muestra en estudio.



Esquema 9. Componentes de un microscopio de barrido de electrones (izquierda) e imagen del equipo FESEM Zeiss ULTRA Plus empleado en este trabajo (derecha).

En SEM las imágenes son obtenidas por el bombardeo de la muestra con electrones que barren su superficie punto a punto. Para ello, deflectores de electrones situados en la columna del microscopio son los responsables de producir el movimiento del haz electrónico que atraviesa la columna y llega a la muestra. La interacción de los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra produce una gran cantidad de señales, entre las que se diferencian: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X o electrones Auger. Todos estos modos de dispersión de electrones se producen simultáneamente, siendo cada uno de ellos captados por detectores diferentes. La discriminación entre las diferentes señales con los detectores adecuados permite identificar los materiales presentes, así como una caracterización física de la morfología superficial del sistema. La importante información sobre la topografía de los sustratos objeto de estudio viene condicionada también por el tipo de detector empleado para la formación de la imagen.

Uno de los detectores más empleados en SEM es el que emplea las señales de electrones secundarios, con el que se obtienen las imágenes con más alto detalle. Este tipo de señal, generada al bombardear

la muestra con el haz de electrones, es de tipo inelástica y está por tanto referida a la pérdida de energía por parte del haz de electrones. Tras la incidencia de los electrones, hay electrones que logran penetrar en la superficie del material, colisionando así con los electrones de los átomos de la muestra y que por tanto al salir presentan una energía muy baja, proporcional a la distancia de penetración que experimentaron. Este tipo de señal, responsable de la vista tridimensional de la superficie de la muestra, es detectada por un dispositivo detector de electrones secundarios situados dentro de la cámara de muestra.

El sistema FESEM se mantiene bajo condiciones de ultra alto vacío, lo que previene efectos indeseados de la dispersión de los electrones, resultando determinante en la calidad de la imagen obtenida. Este dispositivo trabaja a bajos potenciales de aceleración de la corriente de electrones, entre 0.5 y 50 kV, lo que caracteriza la valiosa información obtenida sobre la topografía del sistema.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se ha empleado para el análisis de la composición atómica y de los estados químicos de los átomos superficiales de la muestra. A pesar de que los rayos X son altamente penetrantes en la materia, la técnica XPS es una técnica de análisis superficial, que abarca el rango comprendido entre los primeros 10 nm de una superficie.

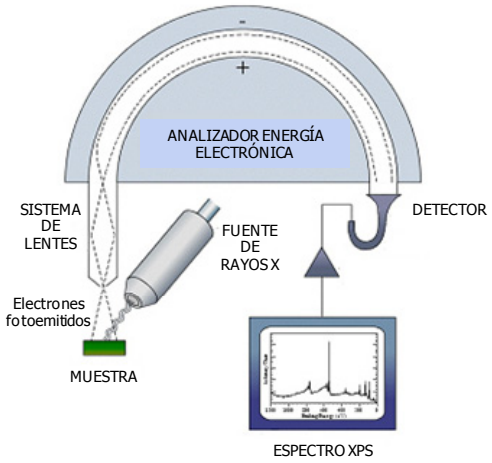
Los espectros XPS son obtenidos al irradiar la muestras con rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. El fotón que interacciona con el electrón de un orbital atómico da lugar a la transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, produciendo la emisión de electrón del átomo. Aunque también tienen lugar otros procesos cuando el fotón se encuentra con el átomo, éste proceso de fotoemisión es básico para la técnica XPS.

El proceso de fotoemisión es extremadamente rápido (10^{-6} s) y éste se describe mediante la ecuación de Einstein de conservación de la energía, que debe cumplir el proceso fotoelectrónico primario:

$$E_C = h\nu - E_B$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el nivel cuántico del que es extraído, $h\nu$ es la energía del fotón incidente procedente de la fuente de rayos X y E_C es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. Por lo que E_B representa la diferencia entre la energía del sistema después de la fotoionización y antes de ella, es decir entre el estado final (M^+) y el inicial (M).

Los componentes primarios de un equipo de XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X y el analizador de energía hemiesférico. La parte central del equipo la constituye la cámara principal de vacío, donde la muestra es analizada, Esquema 10.



Esquema 10. Diagrama de un espectrómetro XPS.

La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Es una técnica muy poderosa que proporciona información acerca del entorno molecular, estado de oxidación, átomos enlazantes u orbitales moleculares.

En el desarrollo de este trabajo se ha empleado XPS para estimar el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que conforman el sistema de ligandos y NPs de oro.

2. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

En esta introducción se ha pretendido dar una visión general de los factores que determinan el diferente comportamiento que los materiales nanoestructurados presentan, tanto desde el punto de vista físico como químico, y que los diferencia sustancialmente de los materiales en estado masivo. Por otro lado, y ya centrándonos en los objetivos que determinaron la realización de este trabajo, se ha pretendido exponer los aspectos más característicos de los sistemas nanométricos basados en NPs metálicas, y en especial los constituidos por coloides de oro. Aspectos como la morfología, el tamaño o su compatibilidad con el medio, son fundamentales a la hora de diseñar y controlar las futuras aplicaciones. Para ello se ha realizado una breve revisión de las estrategias de síntesis, etapa clave donde se definen las características fundamentales del sistema. Dentro de este amplio campo de estudio, muy desarrollado en esta última década, se recoge una especial reseña a cerca del empleo de ligandos de naturaleza polimérica en la preparación de dispersiones de NPs, lo que ha constituido el principal objetivo abordado en este trabajo. Por último se han considerado las técnicas de caracterización de sistemas de NPs más relevantes en cuanto a su capacidad para la resolución a escala nanométrica de los materiales preparados.

Tras el presente primer capítulo de introducción, se presentan en esta memoria los sucesivos capítulos que recogen el trabajo de investigación estructurado en tres etapas claramente diferenciadas y que dan entidad propia a cada uno de los capítulos que a continuación se incluyen.

El segundo capítulo, define la primera etapa en la estrategia de trabajo seguida, donde se recoge la metodología empleada para el desarrollo de los ligandos de naturaleza polimérica, empleados posteriormente para la síntesis coloidal de NPs de oro. Se detallan separadamente las estrategias de síntesis y funcionalización de las cadenas poliméricas de los ligandos preparados, con el objetivo de obtener ligandos funcionales con alta afinidad hacia la superficie metálica de las NPs, para su posterior empleo como agentes protectores y estabilizadores de estos sistemas coloidales. Previo a la exposición de la metodología y resultados obtenidos se ha considerado una revisión de los aspectos más relevantes de las técnicas de polimerización empleadas, tanto desde el punto de vista mecanístico como del estado del arte en el que se encuentran este tipo de técnicas, especialmente enfocadas a los sistemas que centran el estudio de este trabajo. Paralelamente, el aspecto de la funcionalización de las cadenas de polímero ha seguido un similar tratamiento de revisión.

Inicialmente, la síntesis de los polímeros es llevada a cabo mediante técnicas de polimerización radicalaria controlada, lo que permite el diseño de ligandos con peso molecular y arquitectura controladas de manera efectiva. Se han preparado ligandos de PS, PMMA, PAN y PMAA. Los bajos índices de polidispersidad y el alto grado de la funcionalidad de las cadenas así obtenidas resultan

factores clave en la obtención de este tipo de sistemas poliméricos. Una segunda estrategia está basada en el aspecto de la funcionalización, para lo cual se han tratado de introducir en las cadenas poliméricas obtenidas grupos tiol, a partir de centros reactivos en la arquitectura polimérica. Para ello se han considerado dos tipos de aproximaciones dependiendo del tipo de cadena precursora, lo que a su vez se relaciona con el tipo de técnica de polimerización empleada en la síntesis. La caracterización química y estructural de los compuestos finalmente obtenidos avala el grado de funcionalidad específica alcanzada en cada uno de los sistemas preparados. Siguiendo las rutas sintéticas diseñadas se ha podido variar la estructura, obteniendo además de cadenas homopoliméricas de ligando, cadenas de tipo CDB, lo que permite introducir dos monómeros de diferente naturaleza como integrantes de la misma cadena de ligando polimérico. Por último, en la estructura del capítulo, se recogen las características de los procedimientos sintéticos desarrollados para cada uno de los sistemas obtenidos.

En el tercer capítulo, se ha estudiado la síntesis de NPs asistida por los ligandos poliméricos funcionalizados, lo que constituye la segunda etapa seguida en la estrategia del trabajo planteada. Inicialmente se ha incluido en la estructura del capítulo una revisión general de los aspectos más relevantes de los sistemas de NPs en presencia de ligandos de naturaleza polimérica, lo que permite focalizar de manera particular el tipo de sistema objeto de estudio en este trabajo. Se han abordado tanto los aspectos relacionados con la estabilidad coloidal, directamente dependiente del papel ejercido por este tipo de ligandos, actuando como agentes protectores, como las diferentes estrategias empleadas en la preparación de este tipo de sistemas.

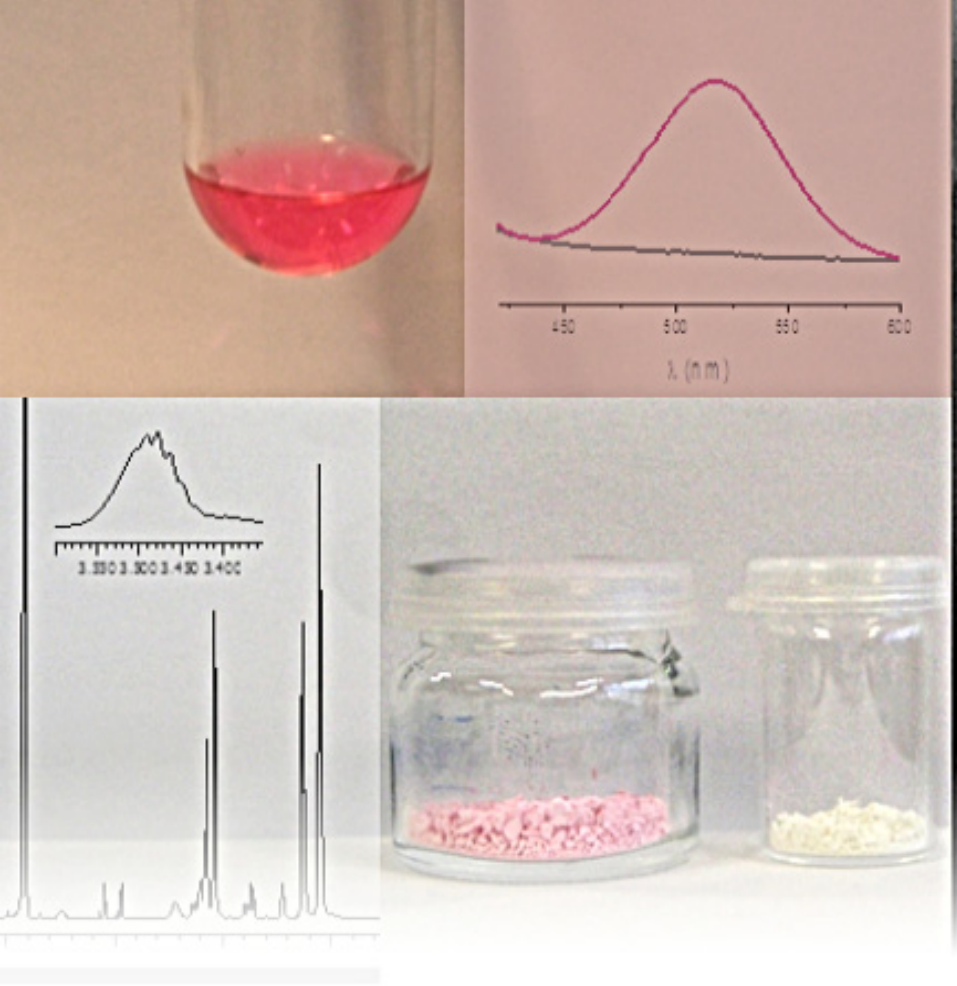
En la segunda parte del capítulo se presenta la metodología y resultados obtenidos en la preparación de NPs de oro siguiendo el método de reducción química en disolución. Para ello se han diseñado diferentes estrategias con el objetivo de estudiar el sistema y finalmente poder producir dispersiones de NPs con bajos índices de polidispersidad en los tamaños, estabilidad frente a procesos de agregación irreversibles que desestabilicen el sistema y control sobre las dimensiones y morfología de las partículas obtenidas. Con este objetivo se trataron de evaluar los diferentes parámetros que determinan el proceso. En relación a ello, el diseño y obtención de los ligandos poliméricos preparados en el segundo capítulo han permitido estudiar diferentes aspectos que condicionan el sistema de NPs objeto de estudio. Se han considerado los efectos de la longitud de las cadenas de ligando, la composición del sistema y también el grado y tipo de funcionalidad de los ligandos poliméricos empleados. En correlación con esto último, el uso de diferentes tipos de polímeros ha permitido la obtención de dispersiones de NPs estabilizadas por distintos medios, lo que a su vez condiciona los aspectos estructurales referentes a los propios centros metálicos producidos. Se ha seguido también el grado de estabilidad en función del tiempo o de la temperatura que cada sistema coloidal en presencia de ligandos de diferente naturaleza presentaba. Así de manera indirecta se ha tratado de elucidar el tipo

de mecanismo que determina y controla el proceso de formación de las NPs en el medio. Este tipo de estudio se ha fundamentado en la caracterización estructural y química realizada de los diferentes sistemas coloidales. En la parte final del capítulo se expone la metodología experimental empleada para la preparación de las diferentes dispersiones de NPs obtenidas.

En el capítulo cuarto, donde se aborda una nueva etapa en la progresión del trabajo con los sistemas de NPs obtenidos, el estudio se centra en el sistema de NPs de oro preparado en presencia de ligandos PS para su ordenamiento en matrices CB autoorganizadas, dando lugar así a la formación de nanocompuestos de naturaleza polimérica. Dada la importancia de la obtención de nuevos sistemas donde se conjuguen nuevas propiedades que permitan el desarrollo de novedosos materiales, el objetivo central de este capítulo será la combinación de materiales nanométricos como las NPs en medios organizados como los que ofrecen los sistemas de CB segregados en fases. Al igual que se ha realizado previamente, la presentación del trabajo se aborda inicialmente con una exposición de los aspectos más destacables de los sistemas nanoestructurados basados en matrices de CB: las diferentes teorías que parametrizan su comportamiento, los aspectos más fundamentales que determinan el régimen especial de películas delgadas copoliméricas y finalmente su aplicación al ordenamiento de NPs. El trabajo presentado se ha desarrollado siguiendo dos rutas alternativas para la preparación de este tipo de sistemas, donde el autoensamblaje se induce con un tratamiento térmico a alta temperatura. La primea de ellas se centra en el empleo de los sistemas de NPs de oro preparados previamente en presencia de ligandos PS para su inclusión en matrices de copolímero. Se han evaluado los diferentes sistemas variando las composiciones, lo cual ha permitido obtener interesante resultados relacionados, tanto con la propia organización del sistema coloidal como con la morfología de la matriz de copolímero que induce su ordenamiento. Alternativamente, también se han tratado de abordar los objetivos a partir de la síntesis de las NPs en la propia matriz copolimérica asistida por la presencia de ligandos PS. En relación a ello, se han evaluado los diferentes parámetros que pueden determinar el comportamiento del sistema: la presencia de ligando, el tipo de matriz o la composición del sistema. El desarrollo técnico de los procedimientos aplicados se recoge en la parte final del capítulo.

En el capítulo quinto se resumen las conclusiones finales de la memoria, recogiendo los resultados particulares que se detallan en cada capítulo y referenciándolos al desarrollo del trabajo planteado en las sucesivas etapas diseñadas.

En un anexo final se citan otros trabajos de investigación en el campo de nanomateriales y polímeros a las que han dado origen diferentes trabajos de investigación también desarrollados.





CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE LIGANDOS POLIMÉRICOS

1. OBJETIVOS

El estudio y control del desarrollo de nuevos materiales, especialmente materiales de naturaleza polimérica, resulta de gran interés de cara a las posibles aplicaciones en campos tan diversos como la electrónica, la biología o la óptica, entre otros muchos. Las bases de toda esta evolución se asientan en el importante desarrollo que las técnicas de polimerización han experimentado en las últimas décadas. Un mayor grado de control sobre los parámetros que condicionan el material final, como funcionalidad, estructura y composición aseguran, además de un mayor conocimiento del material, la versatilidad necesaria para su aplicabilidad final.

El empleo de NPs para la mejora o la dotación de nuevas propiedades en el proceso de desarrollo de materiales ha supuesto un grado de evolución importante en relación a sus potenciales aplicaciones. El empleo de NPs de diferente naturaleza: metálicas, óxidos o de tipo polimérico, supone, en muchos casos, el desarrollo de materiales con novedosas propiedades de tipo óptico, magnético o mecánico, entre otras, directamente relacionadas con la clase de coloide nanométrico empleado. Por su parte, el empleo de materiales poliméricos con un alto grado de especialización en cuanto a grupos funcionales o arquitectura de las cadenas de polímero, permiten a éstas actuar como soporte o matriz donde se pueden incluir de manera controlada estos sistemas nanométricos. A su vez, estas cadenas de polímero pueden actuar activamente en presencia de sistemas coloidales, como agentes protectores o estabilizantes de NPs, adoptando el papel de ligandos poliméricos determinantes en su etapa de formación y/o estabilización. Por todo ello la conjugación entre los materiales poliméricos y el sistema nanoestructurado resulta una estrategia comprometida en la obtención de nuevos materiales.

El objetivo de este capítulo se centra en la preparación y estudio de diversos ligandos poliméricos de diferente peso molecular para su posterior uso en la preparación de coloides de naturaleza metálica. Para ello, se planteó su síntesis mediante técnicas de polimerización radicalaria controlada que aseguren el control sobre la funcionalidad y composición de la cadena final que permita determinar la influencia de su arquitectura macromolecular final en su posterior aplicación. Siguiendo esta línea, se persigue la obtención de estos ligandos poliméricos funcionalizados específicamente con grupos tiol para su empleo final como agentes estabilizadores de NPs metálicas, debido a la alta afinidad que este tipo de grupos funcionales presentan por superficies de metales nobles. Las diferentes estrategias de funcionalización, desarrolladas como paso posterior a la polimerización, se plantearán atendiendo a la diversa naturaleza de las cadenas de polímero obtenidas. Finalmente, se caracterizarán estos materiales, tratando de evaluar el grado de funcionalidad final requerido para sus posteriores aplicaciones en los sistemas coloidales metálicos.

2. ANTECEDENTES

La investigación en el uso de ligandos poliméricos para la estabilización y síntesis de NPs metálicas se ha desarrollado de forma intensiva en los últimos años, sobre todo durante el período de realización de la tesis. La versatilidad que este tipo de ligandos puede presentar les hacen particularmente interesantes en el desarrollo de nuevos sistemas donde se conjugan las propiedades de los coloides de dimensiones nanométricas junto con las de los propios ligandos poliméricos. Este tipo de materiales, que entran dentro de la denominación de nanocompuestos, vienen caracterizados por la gran potencialidad que presentan en cuanto a su aplicación en muy diversos campos. Los objetivos principales, se centran en el desarrollo y mejora de materiales constituidos por la propia matriz de polímero incluyendo la presencia de nanoestructuras que confieren propiedades características.[1]

Debido a la gran variedad de arquitecturas y funcionalidades que las cadenas de polímero pueden presentar, el uso de este tipo de ligandos poliméricos resulta interesante por su potencial empleo en diversos tipos de sistemas. Las técnicas de síntesis, y los tratamientos de post-funcionalización hacen que sea posible el diseño de casi cualquier tipo de ligando para su uso en la dispersión de materiales nanométricos.

Las síntesis de polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades definidas y controladas es de fundamental interés en la química de polímeros. El incipiente desarrollo de las técnicas de polimerización radicalaria controlada viviente (*controlled/living radical polymerization*, CLRP) han permitido el desarrollo de polímeros con pesos moleculares controlados y bajas polidispersidades, ofreciendo además el control sobre la composición, arquitectura y funcionalización de la cadena. Este tipo de técnicas están condicionadas por su baja tolerancia a la presencia de impurezas y sujetas también al tipo de monómero a polimerizar, particularidades que no condicionan la polimerización radicalaria convencional, de uso muy extendido en importantes aplicaciones industriales. Como inconveniente fundamental, este tipo de polimerización radicalaria presenta serias limitaciones en el control de algunos elementos claves de la estructura macromolecular tales como el peso molecular, polidispersidad, funcionalidad terminal, arquitectura de cadena y composición. Además de las técnicas de polimerización radicalaria, las técnicas de polimerización iónica permiten también la obtención de cadenas poliméricas con control sobre parámetros estructurales, sin embargo su éxito exige el empleo de rigurosas condiciones y su uso está limitado a un reducido número de monómeros. Por todo ello, la posibilidad del control y diseño nuevos materiales, hacen que los métodos CRLP experimentasen un rápido e importante desarrollo desde los años 80, momento en el que se comenzaron a asentar las bases en el desarrollo de estas técnicas. Esto conlleva a que en los años 90 se desarrollaran las

[1] L. Nicolais, G. Carotenuto "Metal-Polymer Nanocomposites" John Wiley & Sons 2005.

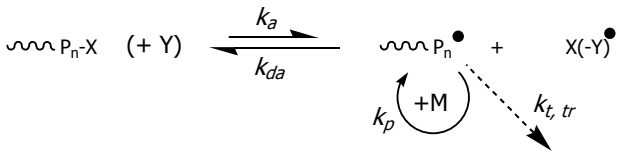
diferentes técnicas de polimerización radicalaria controlada más relevantes con un importante trabajo de investigación tanto académico como a nivel industrial.[2]

2.1. SÍNTESIS DE POLÍMEROS POR TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN RADICALARIA CONTROLADA VIVIENTE (CRLP)

La característica fundamental de las técnicas de CRLP es el rápido equilibrio que se establece entre una pequeñísima parte de especies radicales en "crecimiento" o activas y una gran mayoría de especies radicales "durmientes" o en estado de inactividad. Mediante procesos de activación térmica, fotoquímica o incluso químicamente, estas especies radicalarias "durmientes", presentando enlace covalente potencialmente activo, dan lugar a la formación de la especie radical activa a través de la cual tiene lugar la incorporación de nuevas unidades a la cadena en crecimiento.

En el esquema mostrado a continuación se visualiza de manera general el equilibrio de intercambio entre las diferentes especies presentes en el sistema. Las especies durmientes, P_n-X, pueden ser activadas espontáneamente (térmicamente), en presencia de luz o con la adicción de un catalizador (Y) para formar especies activas, $P^{\bullet}$, para lo cual se define una constante de velocidad de activación, k_a. Este proceso es reversible y estas especies son desactivadas con una constante de velocidad de desactivación, k_{da}, por el agente desactivante X (o XY). En presencia del monómero M, estas especies activas o en crecimiento se propagarán con una constante de velocidad $k_{p,}$ pero además se pueden encontrar sometidas a procesos de terminación (k_t) o transferencia (k_{tr}), Esquema 1. El rápido equilibrio establecido entre especies activas y durmientes permite un crecimiento simultáneo de todas las cadenas manteniendo una concentración de radicales suficientemente pequeña para minimizar este tipo de procesos de terminación. Es conveniente además que la etapa de iniciación sea favorable, asegurando que todas las moléculas de iniciador reaccionen rápidamente y comiencen a crecer al mismo tiempo, lo que determina el control sobre el peso molecular del polímero y obtención de estrechas distribuciones de pesos moleculares. Por todo ello la dinámica del equilibrio que se establece inicialmente define la evolución de este tipo de reacciones.

[2] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 32, 93-146, 2007.



Esquema 1. Mecanismo general del equilibrio que se establece entre especies activas y durmientes en las reacciones de polimerización radicalaria controlada.

Se puede distinguir varios tipos de CLRP en relación al mecanismo del proceso de intercambio o al tipo de especies durmientes que se generen en el mismo, entre otros factores. Dependiendo del tipo de estructura que las especies durmientes presenten podremos diferenciar entre: haluros de alquilo empleados en la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (*atom transfer radical polymerization*, ATRP), compuestos tiocarbonílicos en los procesos de transferencia por adición-fragmentación reversible de cadena (*reversible addition fragmentation chain transfer*, RAFT) o alcoxiaminas en procesos de polimerización mediada por nitróxidos (*nitroxide mediated polymerization*, NMR), entre los más relevantes. Aunque la mayoría de los procesos de activación son espontáneos y pueden ser acelerados por incremento de la temperatura de reacción, atendiendo a la naturaleza catalítica de la reacción de activación de la especie creciente, se establece una diferencia entre ATRP, dependiente de la concentración de metales de transición en bajo estado de oxidación, y RAFT, subordinada a la concentración de iniciadores radicales generados a través de procesos de intercambio con cadenas conteniendo especies durmientes.

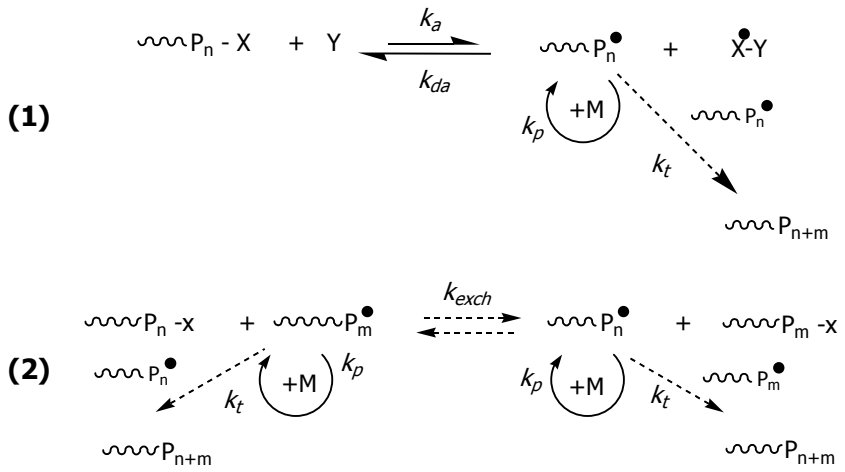
La síntesis de los ligandos poliméricos empleados en este trabajo se ha llevado a cabo empleando las técnicas ATRP y RAFT. Como se ha mencionado anteriormente, la base común de las diferentes técnicas CLRP es el equilibrio dinámico entre las especies radicales en crecimiento y las especies durmientes. Diferencias mecanísticas en el proceso de intercambio entre especies activas y durmientes, junto con el llamado efecto radical persistente (*persistent radical effect*, PRE) establecen dos criterios claros para diferenciar entre estos dos tipos de CLRP empleados en la síntesis de los ligandos poliméricos descrita en este trabajo.

El PRE es una característica del proceso cinético que presentan técnicas como la ATRP o NMP y que no opera en sistemas basados en transferencia degenerativa como RAFT. Este efecto es de suma importancia y se relaciona directamente con el hecho de que las técnicas CLRP ofrezcan control sobre el producto obtenido a diferencia de las demás técnicas de polimerización radicalaria convencional. En el equilibrio que rige el proceso, las especies activadas que se encuentran en la etapa de propagación son rápidamente desactivadas reversiblemente (k_{da}) por otras especies, (X), tras lo cual estas especies

ahora durmientes vuelven a ser activadas (k_a) de nuevo para reiniciar el proceso. Ahora estas especies radicalarias activas pueden participar en la propagación (k_p) y contribuir al crecimiento de la cadena o bien pueden tomar parte de reacciones de terminación (k_t), finalizando así el proceso. Sin embargo los "radicales persistentes" (X) no sufren reacciones de terminación entre ellos sino que, reversiblemente reaccionan con las especies en crecimiento (k_{da}), por lo cual, todas las terminaciones por acoplamiento de dos especies radicales van acompañadas de la formación de especies X. Consecuentemente, la concentración de radicales decrece con el tiempo además de la probabilidad de que estos sufran procesos de terminación. Así, los radicales en crecimiento reaccionarán predominantemente con especies X, presentes en mucha mayor concentración, antes que reaccionar con otros radicales en crecimiento. Por tanto en sistemas que obedezcan a este tipo de efecto, como es el caso de ATRP, el proceso de crecimiento de los radicales es debido a procesos de activación-desactivación, característica fundamental en CLRP, en lugar de iniciación-terminación como ocurre en la polimerización radicalaria convencional.

Sin embargo, otros sistemas de polimerización radicalaria controlada están basados en procesos de transferencia degenerativa, como RAFT. La cinética de estos sistemas se caracteriza por una lenta iniciación y una rápida terminación. La concentración de agente de transferencia es mucho mayor que la de radicales en crecimiento. De esta manera, el agente transferente actúa como especie durmiente. Los monómeros se adicionan a la cadena polimérica en crecimiento en presencia de una muy baja concentración de especies radicales, los cuales pueden sufrir reacciones de terminación o bien intercambio degenerativo con las especies durmientes. Un importante avance en procesos basados en este tipo de química se produjo con el empleo de especies tales como los ditioésteres, compuestos tiocarbonílicos, que actúen como agentes de transferencia (CTA) en procesos reversibles de adición-fragmentación de cadena, RAFT, cuyo origen se remonta a los procesos de transferencia de cadena por adición-fragmentación llevados a cabo en la polimerización radicalaria convencional.

De manera general se pueden esquematizar los mecanismos que rigen estos dos tipos de técnicas de polimerización radicalaria controlada. A través procesos de activación-desactivación donde las especies activas son reversiblemente atrapadas (ATRP) o bien a través de un proceso de intercambio (K_{exch}) mediado por una transferencia reversible (RAFT), ver Esquema 2.



Esquema 2. Mecanismos del equilibrio activación-desactivación para (1) ATRP, (2) RAFT.

2.1.1. Polimerización ATRP en la síntesis de ligandos poliméricos

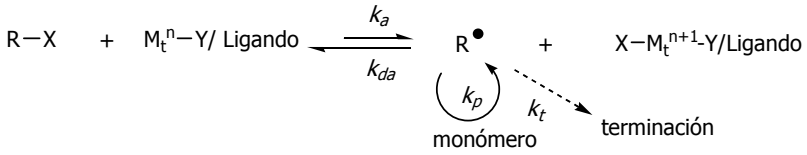
Se ha llevado a cabo la polimerización de una serie de homopolímeros y copolímeros bloque (CBs) mediante la técnica ATRP.[3]

La ATRP tiene su origen en la adición radical por transferencia de átomo (*atom transfer radical addition*, ATRA), aunque también está relacionada con las reacciones de telomerización catalizadas por metales de transición. Grupos de investigación como los de Matyjaszewski,[4] Sawamoto,[5] Percec[6] o Teyssie[7] han introducido este tipo de mecanismo en la química de polímeros como un nuevo tipo de polimerización radicalaria controlada. El nombre ATRA viene dado por el primer paso, donde se produce una transferencia de un átomo, y que es la etapa clave de la reacción responsable del crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas.

En el Esquema 3 se muestra el equilibrio de intercambio establecido en el proceso. En este tipo de polimerización los radicales se generan a través de un proceso redox reversible catalizado por un complejo de un metal de transición (M_t^n-Y/Ligando), generado a partir del catión metálico y el ligando que se unen mediante interacción iónica o covalente al contranion. Esta especie generada en el medio es la responsable de la ruptura homolítica que sufre el iniciador del proceso, a menudo un haluro de

[3] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* 101, 2921-2990, 2001.
[4] T. E. Patten, K. Matyjaszewski *Adv. Mater*. 10, 901-915, 1998.
[5] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto *Chem. Rev.* 101, 3689-3745, 2001.
[6] V. Percec, B. Barbiour *Macromolecules* 28, 7970-7972, 1995.
[7] C. Granel, Ph. Dubois, R. Jérôme, Ph. Teyssié *Macromolecules* 29, 8576-8582, 1996.

alquilo (R-X) que da lugar a la formación del correspondiente complejo metálico de transición de mayor estado de oxidación (M_t^{n+1}-Y/Ligando) y el radical orgánico R$^\bullet$. Esta especie radicalaria activa, R$^\bullet$, puede participar en el proceso de propagación con el monómero (k_p) con el consecuente crecimiento de la cadena, o bien dar lugar a reacciones de terminación (k_t) o desactivación reversible (k_{da}). En ATRP el proceso de terminación radicalaria está disminuido por PRE, además del desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación de especies durmientes ($k_a << k_d$).



Esquema 3. Esquema general de ATRP catalizada por metales de transición.

La ATRP es un sistema multicomponente formado por el monómero, iniciador, catalizador y ligando. Frente a las demás técnicas CLRP, ésta presenta la ventaja de que la mayoría de estos reactivos son comerciales.

Diferentes tipos de monómeros como estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo (AN), metacrilamidas y otros monómeros que cuenten con sustituyentes que puedan estabilizar los radicales en crecimiento pueden ser polimerizados por esta técnica. Cada monómero presenta una constante de equilibrio distinta, incluso con el uso del mismo catalizador y mismas condiciones de reacción, aunque el efecto de la concentración y reactividad del catalizador empleado puede alterar la reactividad del sistema. Los valores de la constante de equilibrio son dependientes de la estructura del monómero. Los distintos sustituyentes en posición α al centro reactivo varían su reactividad en el siguiente orden: CN > Ph > C(O)OR > $C(O)NR_2$ > COC(O)R.

El iniciador determina el número de cadenas en crecimiento en el sistema. Si el proceso de iniciación es rápido y los procesos de transferencia y terminación inexistentes, entonces el número de cadenas en crecimiento será constante e igual a la concentración inicial de iniciador en el sistema. En ATRP los haluros de alquilo (RX) se usan típicamente como iniciadores y la cinética de la reacción de polimerización resulta de primer orden con respeto a la concentración del iniciador. En el control del peso molecular de la cadena de polímero, con estrechas distribuciones de tamaño, el halógeno del haluro de alquilo, X, ha de ser un buen grupo saliente, así con el empleo de Br y Cl se obtiene el mejor control en este aspecto. Un buen iniciador asegura un proceso rápido y cuantitativo, en general haluros de alquilo con sustituyentes activantes en posición α al carbono reactivo son los usados como iniciadores en ATRP.

Como componente más importante en ATRP se podría señalar al catalizador, pues resulta determinante en la posición del equilibrio de intercambio de las especies radicales. Así, el tipo de catalizador empleado ha de ajustarse a una serie de requisitos para su efectividad en la polimerización. El centro metálico debe disponer, al menos, de dos estados de oxidación fácilmente accesibles separados por un electrón, además ha de presentar cierta afinidad por el átomo de halógeno. La esfera de coordinación alrededor del metal debe poder expandirse en el estado oxidado para acomodar selectivamente al halógeno. Por otra parte, el ligando ha de complejar al metal de forma relativamente fuerte al centro metálico y asegurar su solubilización en el medio orgánico. Dependiendo del tipo de monómero y del control de la reacción que deseemos obtener se han desarrollado numerosos tipos de catalizadores con diferentes metales de transición donde, entre los más estudiados se encuentran: Ru, Fe, Rh, Ni, Pd, y sobre todo Cu.

Además del centro metálico, el ligando es parte fundamental en el proceso de catálisis en ATRP participando en el ajuste del potencial redox del metal para obtener una reactividad y dinámica apropiadas en el proceso de transferencia de átomo. Se pueden señalar dos grandes familias de ligandos: ligandos nitrogenados y ligandos fosforados, siendo estos últimos muy utilizados en la ATRP catalizada por Cu y Fe. Mientras que en los sistemas catalizados por Fe se han empleado tanto ligandos monodentados como bidentados, en sistemas con Cu la química de coordinación del complejo del metal de transición afecta enormemente a la actividad catalítica. La actividad para los ligandos nitrogenados decrece en relación directa con el número de coordinación al metal, incrementándose en moléculas con estructura tipo puente y cíclicas. Por otra parte, los ligandos fosforados se usan para la mayoría de los complejos de metales de transición estudiados en ATRP, incluyendo Re, Ru, Fe, Ni y Pd, pero no con Cu, siendo el PPh_3 el ligando más empleado junto con el $P(nBu)_3$ usado en los sistemas basados en Ni y Fe.

Diferentes tipos de sistemas pueden usarse en ATRP, desde medios con disolvente, sistemas heterogéneos (emulsiones, suspensiones…) hasta polimerizaciones llevadas a cabo en masa (*bulk)*, es decir en ausencia de disolvente.

El incremento de temperatura en ATRP supone mayores velocidades de polimerización debido a una mayor constante de equilibrio de transferencia de átomo y mayor constante de velocidad de propagación. Polimerizaciones llevadas a cabo a mayores temperaturas pueden asegurar un mejor control en el proceso debido a un mayor valor de la relación entre los procesos de propagación y transferencia, aunque sin embargo, procesos de transferencia de cadena y otras reacciones son favorecidos también en estas condiciones. La temperatura óptima de polimerización depende fundamentalmente del tipo de monómero, la estabilidad del catalizador y el grado de polimerización que se quiera obtener. Este último factor está directamente relacionado con el tiempo de reacción. En

general, tiempo largos de polimerización aseguran una conversión casi completa del monómero sin aumento en la polidispersidad de las cadenas finales, aunque sí conlleva la pérdida de grupos terminales por reacciones de transferencia.

2.1.1.1. Polimerización homopolímeros

La técnica de polimerización radicalaria ATRP ha permitido la obtención de un importante número de cadenas lineales de homopolímeros de muy diversa naturaleza. En el desarrollo y mejora del control sobre el producto final resultan de gran interés los conocimientos de los mecanismos que rigen el proceso. En los siguientes apartados se presentan las estrategias sintéticas más significativas para la obtención de los diversos homopolímeros de cadena lineal que serán preparados en este trabajo.

SÍNTESIS ATRP POLIESTIRENO. ANTECEDENTES

Un número importante de monómeros han podido ser polimerizados mediante ATRP, siendo la familia de los estirenos unos de las más estudiadas desde los inicios del desarrollo de esta técnica. La polimerización de estireno y sus derivados ha sido estudiada en sistemas catalizados por Cu, Fe, Ru y Re, resultando los sistemas catalizados por Cu los más usados. Además de los haluros de feniletilo y bencilo, muy usados como iniciadores, hay otra gran variedad de compuestos, como haluros alílicos, α-haloesteres; cloruros alcanosulfónicos o alcanos polihalogenados, empleados también como iniciadores en la ATRP catalizadas con Cu del estireno.[8] Para la catálisis de la mayoría de las reacciones de polimerización se emplean complejos catalizadores de cobre, formados por cloruro o bromuro de cobre complejado con ligandos nitrogenados. Uno de los sistemas inicialmente estudiados fue la polimerización de estireno con el empleo de CuCl y 2,2´-bipiridina (bipy) como complejo catalizador y cloruro de feniletilo como iniciador en ausencia de disolvente a 130 ºC.[9] Con el empleo de este sistema heterogéneo se obtuvieron polímeros con M_n controlado y bajas polidispersidades de cadena, $M_w/M_n<1,5$. En un intento de solubilizar el catalizador y mejorar las condiciones de polimerización se emplearon nuevos complejos catalizadores basados en ligandos de bipy en los cuales en las posiciones 4,4´ se introdujeron sustituyentes alquílicos. Estos nuevos ligandos de bipiridina sustituidos; 4,4´-di-n-heptil-2,2´-bipiridina (dHbipy) o 4,4´-di-5-nonil-2,2´-bipiridina (dNbipy), complejados con haluros de cobre (I) como sistema catalizador y con el empleo bromuros de alquilo como iniciadores, constituyeron

[8] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 28, 7901-7910, 1995.
[9] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc*. 117, 5614-5615, 1995.

un sistema de polimerización homogéneo. Se obtuvo un aumento en la velocidad del proceso además de la disminución considerable de los valores de polidispersidad, $M_w/M_n<1,05$.[10] Estudios de la cinética del proceso desarrollados posteriormente para este mismo sistema demostraron que bajo estas condiciones, la relación óptima ligando/haluro de cobre es de 2/1, resultando su cinética de primer orden con respecto a las concentraciones de monómero, iniciador y haluro de cobre.[11] Además se observó como el cambio de Br por Cl en el haluro de alquilo empleado como iniciador conlleva el aumento de temperatura de reacción desde los 110 ºC hasta los 130 °C para obtener velocidades de polimerización similares.

Como resultado de trabajos de investigación para el desarrollo de sistemas catalizadores más baratos y eficientes, Matyjaszewski y colaboradores[12] estudiaron el empleo de aminas lineales multidentadas en lugar de bipiridinas modificadas como ligandos en sistemas ATRP catalizados por cobre. Los nuevos ligandos ensayados presentan una serie de ventajas en los procesos de polimerización, como son mayores velocidades de reacción, mejor control del proceso y disminución de reacciones secundarias. Después de estudios con diferentes aminas alquílicas comerciales, el uso de tetrametiletilendiamina (TMDEA), *N,N,N′,N″,N‴*-pentametildietilentriamina (PMDETA) y 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietilentetramina (HMTETA), permitieron polimerización de cadenas de PS observándose con éstas el incremento lineal del peso molecular con la conversión de monómero, además de bajas polidispersidades en la distribución de pesos moleculares de las cadenas obtenidas. En particular, el uso de PMDETA y HMTETA condujo a reacciones más rápidas que las llevadas a cabo con ligandos bipiridina, debido a que un menor valor del potencial redox para estos nuevos complejos catalizadores conlleva el desplazamiento del equilibrio de intercambio de especies hacia la formación de especies radicales activas. A partir de este momento, la accesibilidad y eficiencia de estos nuevos ligandos despertó todavía más el interés por el estudio y desarrollo de procesos de polimerización radicalaria controlada mediados por este tipo de complejos catalíticos. Asimismo otros monómeros como el acrilato de metilo (MA) o el metacrilato de metilo (MMA) pudieron ser polimerizados con éxito usando este mismo sistema.

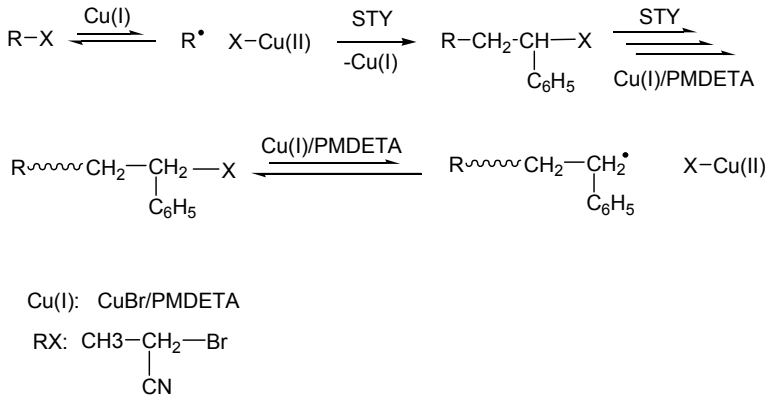
La polimerización por transferencia de átomo de estireno puede llevarse a cabo en *bulk* o en presencia de disolvente. Se observó como la estabilidad de los átomos de halógeno terminales muestra una gran dependencia del disolvente.[13] Por ello, en la síntesis mediante ATRP de estireno se recomiendan el uso de disolventes no polares o bien polimerizaciones en masa, debido a la solubilidad del PS obtenido en el medio de reacción en el propio monómero.

[10] T.E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science*, 272, 866, 1996.
[11] K. Matyjaszewski, T.E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc*. 119, 674-680, 1997
[12] J. Xia, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 1997, 30, 7697-7700.
[13] K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten, M. Wei, *Tetrahedron*, 53, 15321-15329, 1997.

En general, polimerización ATRP de estireno pudo ser llevada a cabo para la obtención de cadenas con M_n en el rango de 1000 a 100000, resultando un mejor control para procesos a bajas temperaturas debido a la inhibición de posibles reacciones secundarias de autoiniciación térmica. Sin embargo en el caso de procesos que transcurren con altos porcentajes de conversión, para evitar la vitrificación del propio polímero polimerizado ($T_{g,PS}$~100 ºC) y mantener una adecuada velocidad del proceso de propagación junto con el incremento en la solubilidad del catalizador, son aconsejables reacciones a temperaturas superiores a los 100 ºC para ATRP de estireno.

Una gran variedad de estirenos funcionalizados con sustituyentes en el anillo aromático pueden ser polimerizados de manera controlada mediante esta técnica. En general, estirenos con sustituyentes atractores de electrones polimerizan más eficientemente como consecuencia de que en este caso el equilibrio de intercambio entre especies activas y durmientes que gobierna el proceso, aparece ligeramente desplazado hacia el incremento de especies radicales activas, lo que conlleva a que se observe este efecto en este tipo de monómeros. Se observa por tanto un incremento en la velocidad del proceso, además de un mayor control debido a que procesos de terminación aparecen minimizados. Por contra, la presencia de sustituyentes donadores de electrones conducen al incremento en la polidispersidad, M_w/M_n=1,4-1,7 como consecuencia de la ralentización en el proceso.[14]

En el desarrollo de este trabajo se prepararon muestras de PS obtenidas mediante ARTP basada en catálisis de complejos de Cu con ligandos nitrogenados multidentados, PMDETA, según el mecanismo mostrado a continuación (Esquema 4).



Esquema 4. Equilibrio de reacción para ATRP de estireno.

[14] J. Qiu, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 30, 5643-5648, 1997.

SÍNTESIS ATRP DE POLIMETACRILATO DE METILO. ANTECEDENTES

Junto con el estireno, el MMA es otro de los monómeros polimerizado de manera controlada mediante métodos de polimerización radicalaria viviente. De hecho, la constante de la reacción de equilibrio que se establece entre las especies radicales activas y durmientes que condicionan la polimerización se encuentra entre las más elevadas, incluso con el empleo de sistemas catalizadores débiles en ATRP, lo cual repercute en procesos altamente controlados que permiten polimerizar MMA con éxito. En el caso de este monómero el enlace que se establece entre el carbono y el halógeno terminal es altamente reactivo debido a los sustituyentes metilo y éster que estabilizan las especies radicales susceptibles de polimerizar. La polimerización mediante ATRP de MMA se ha llevado a cabo con diferentes complejos catalizadores de Ru, Cu, Ni, Fe, Pd y Rh.

Polimerizaciones tanto en masa como con disolventes se han llevado a cabo para este tipo de monómero. Debido a la insolubilidad del PMMA y su alto valor de temperatura de transición vítrea, el empleo de disolventes favorece la polimerización además de asegurar una baja concentración de radicales activados en el medio, lo que lleva a tener un mayor control del proceso y disminuye la concentración de catalizador necesaria.

Una parte fundamental del proceso viene condicionada por la eficiencia de iniciador empleado. Haluros de sulfonilo, α-haloésteres, α-halocetonas y α-halonitrilos se han empleado con diferentes tipos de sistemas catalíticos de Fe[15], Ru[16] y Cu[17,18], entre los más estudiados, asegurando un proceso de iniciación rápido y cuantitativo, fundamental para obtener un buen control sobre el peso molecular de la cadena resultante y bajos valores de polidispersidad. Sistemas catalíticos de Cu basados en ligandos amina lineales multidentados como la PMDETA o ligandos como la bipy o sus derivados sustituidos en posiciones 4,4´, constituyen sistemas ATRP homogéneos (exceptuando la bipy) que se rigen por el equilibrio mostrado en Esquema 5, donde X representa al halógeno, generalmente Br o Cl.

$$Cu(I) + R\text{-}X \rightleftharpoons Cu(II)\text{-}X + {}^{\cdot}R^{\bullet}$$

Esquema 5. Equilibrio en la etapa de iniciación por la cual se genera la especie radical activada.

Otros ésteres metacrílicos derivados del MMA pueden ser polimerizados mediante esta técnica. Entre éstos, se destacan los que poseen sustituyentes alquílicos como etilos, isopropilos, butilo, isobutilo,

[15] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* 30, 8161-8164, 1997.
[16] T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* 29, 1070-1072, 1996.
[17] D. M. Haddleton, C.B. Jasieczek, M. J. Hannon, A. J. Shooter *Macromolecules* 30, 2190-2193, 1997.
[18] K. Matyjaszewski, J.L. Wang, T. Grimaud, D.A. Shipp *Macromolecules* 31, 1527-1534, 1998.

terbutilo o monómeros que incluyen otros grupos funcionales como alcoholes, 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA); aminas, 2-dimetilaminoetilmetacrylato (DMAEMA), entre otros. Cabe mencionar que en el desarrollo de este trabajo se ha llevado a cabo la polimerización del ester metílico, MMA.

SÍNTESIS ATRP DE POLIACRILONITRILO. ANTECEDENTES

La producción industrial de poliacrilonitrilo PAN constituye un importante proceso comercial, que desde sus inicios se ha llevado a cabo mediante polimerización radicalaria convencional. Esto conlleva la obtención de este homopolímero sin control sobre peso molecular de la cadena y estructura en el producto resultante. La polimerización aniónica de acrilonitrilo (AN) es otra alternativa que ofrece un mayor control sobre el producto final, obteniéndose bajos índices de polidispersidad de las cadenas, aunque esta técnica implica el empleo de complejos sistemas de catálisis y con frecuencia reacciones con los grupos nitrilo del propio polímero tienen lugar de forma paralela a la propia reacción de polimerización. La versatilidad que la técnica ATRP ofrece, debido a la gran diversidad de monómeros polimerizables, hace posible también la polimerización de AN, permitiendo obtener control sobre el peso molecular de la cadena y bajos índices de polidispersidad en el producto final.

La ATRP desarrollada para la polimerización del AN está basada en la catálisis mediada por complejos catalíticos de Cu. Debido a la insolubilidad del PAN en el propio monómero, en la polimerización es recomendable el uso de disolvente que permitan llevar a cabo el proceso con un mejor control. Diversos disolventes como el carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP) o dimetilformamida (DMF) se han usado en polimerización de AN bajo las mismas condiciones de síntesis. La DMF, aunque buen disolvente para el PAN, actúa inhibiendo la acción del catalizador, debido a la tendencia a formar complejos con los iones Cu y por tanto la conversión del proceso es extremadamente baja. El empleo de disolventes menos convencionales como el CE y CP, polares y apróticos con elevado punto de ebullición, permitió llevar a cabo polimerizaciones de AN en presencia de complejo catalizador CuBr/bipy. La polimerización transcurre de manera más eficaz en el sistema disuelto por CE, como consecuencia de la mayor velocidad de reacción que se alcanza en este medio donde la polimerización tiene lugar en condiciones homogéneas.

Uno de los sistemas inicialmente reportados para la polimerización controlada ATRP de AN fue publicado por Matyjaszewski y colaboradores[19], donde la obtención de PAN se lleva a cabo con el empleo de 2-bromopropionitrilo (BPN) como iniciador y $CuBr(bipy)_3$ como complejo catalizador en CE a 44 ºC. El mecanismo de polimerización es similar al presentado para ATRP de estireno o MMA. En el

[19] K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H.J. Paik, S.G. Gaynor *Macromolecules* 30, 6398-6400, 1997.

estudio de la cinética del proceso se observó una desviación en el comportamiento del sistema frente a un proceso gobernado por una cinética de primer orden, característico de reacciones de polimerización controlada viviente. Este fue atribuido a una posible interacción de los grupos nitrilo con iones Cu del catalizador. A pesar de ello, esta técnica permitió llevar a cabo polimerizaciones de AN con control sobre el peso molecular del producto hasta M_n=10000 y bajos índices de polidispersidad (M_w/M_n=1,06 – 1,04), no obtenidos hasta el momento. En cadenas de mayor peso molecular el efecto de la lenta desactivación de complejo catalizador se hace más notable.

Posteriores estudios sobre la polimerización de AN empleando el complejo catalizador, CuX/bipy, X=Br o Cl, se realizaron introduciendo diversas variantes en el sistema, como el cambio Br por Cl en el halopropionitrilo empleado como iniciador o las diferentes relaciones monómero/iniciador, para así profundizar en el estudio mecanístico del proceso.[20] Como en trabajos anteriores se había observado, la reacción no seguía una cinética de primer orden con respecto a la conversión de monómero y en general el proceso no se controla tan bien como en el caso de la polimerización ATRP de otros monómeros como el estireno o el MMA. A medida que avanza el proceso se pierde el control sobre el crecimiento de la cadena y su grado de funcionalización disminuye progresivamente. Como consecuencia se comprueba que este sistema no responde fielmente al comportamiento esperado para un proceso de polimerización viviente, no se alcanzan grados de polimerización tan elevados y el sistema se ve influenciado por reacciones de terminación lo cual repercute en la reducción de grupos halógeno terminales de la cadena que limita su crecimiento. Sin embargo, teniendo en cuenta estas limitaciones a $M_n < 30000$, la polimerización controlada y definida de AN en este sistema ha sido llevada a cabo con éxito dentro de las posibilidades del sistema.

En el desarrollo de este trabajo se ha empleado el AN con el objetivo de obtener cadenas de PAN mediante polimerización radicalaria controlada, tratando de controlar el peso molecular de los polímero y su polidispersidad.

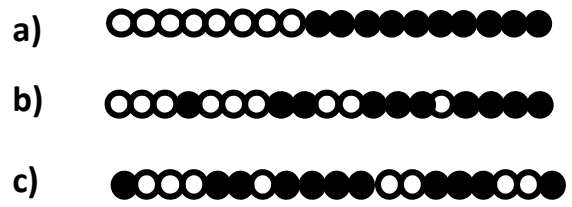
2.1.1.2. Polimerización copolímeros bloque

A partir de los diferentes homopolímeros obtenidos, se trataron de sintetizar diferentes tipos de CBs mediante la técnica de polimerización controlada ATRP.

[20] K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H.J. Paik, D.A. Shipp *Macromolecules* 32, 6431-6438, 1999.

La síntesis de CBs llevada a cabo mediante procesos de polimerización radicalaria libre presenta serias limitaciones que la hacen inviable para la obtención de cadenas poliméricas con este tipo de composición. Por su parte, el empleo de polimerizaciones iónicas, aunque sí fueron llevadas a cabo para tal fin, presentan algunas limitaciones relacionadas con la pérdida de control sobre el centro activo de la cadena en crecimiento. Todo ello impulsó el desarrollo de las técnicas de polimerización controlada, fundamentalmente las basadas en procesos radicalarios controlados/vivientes, aplicadas a la polimerización de copolímeros lo que permite la obtención de polímeros con estructuras a medida. Fundamentalmente la versatilidad en los tipos de monómeros polimerizables, además de las condiciones de síntesis menos exigentes, en comparación con las exigidas en los métodos de polimerización iónica, facilitaron el desarrollo de este tipo de objetivos.

A pesar de lo relativamente reciente que resulta la técnica ATRP, ésta se ha mostrado muy versátil en la síntesis de CBs en cuanto a la gran posibilidad de estructuras poliméricas que permite obtener, atendiendo a diferentes parámetros como composición, topología y funcionalidad, y la gran aplicabilidad a muy diversos tipos de monómeros. En relación a la composición de las cadenas, permite controlar con gran eficiencia la síntesis de CBs lineales, en gradiente o al azar, Esquema 6. En el desarrollo de este trabajo se han polimerizado CBs lineales combinando diferentes tipos de monómeros.



Esquema 6. Posibles estructura que la cadena de copolímero puede presentar atendiendo al tipo de composición de los monómeros: a) copolímero bloque, b) copolímero gradiente y c) copolímero al azar.[21]

La presencia de grupos halógeno terminales en las cadenas de homopolímeros obtenidas mediante ATRP hace posible, a partir de éstas, la polimerización de diferentes bloques dentro de la misma cadena. La estrategia de síntesis para la obtención del CB puede ser abordada experimentalmente mediante dos posibles procedimientos. En el primero de ellos, el crecimiento del bloque se lleva a cabo a partir de un macroiniciador (homopolímero activado) polimerizado previamente y aislado, a partir del cual se inicia el crecimiento del segundo bloque. Otra posible estrategia es la polimerización *in situ* del segundo bloque por adición del monómero al medio de reacción cuando la polimerización del primer bloque está

[21] K. Matyjaszewski, M.J. Ziegler, S.V. Arehart, D. Greszta, T. Pakula *J. Phys. Org. Chem.* 13, 775–786, 2000.

cercana a su finalización. Este segundo procedimiento, aunque desarrollado en un solo paso, implica más dificultad en el proceso debido a dos causas fundamentales: la posible contaminación de la cadena en crecimiento con el segundo monómero adicionado y la incompatibilidad de ambos bloques con el medio de síntesis.

El empleo de técnicas de polimerización controlada viviente, como ATRP, para la síntesis de copolímeros de bloque permite la obtención de cadenas poliméricas formadas por dos segmentos poliméricos, pudiendo ser estos incompatibles o no entre sí. Mediante ATRP se han podido preparar diferentes tipos de copolímeros, que atendiendo a su composición, se pueden agrupar en dos tipos fundamentales: copolímeros formados por el mismo tipo de monómero, como por ejemplo metacrilatos[22], o bien compuestos por monómeros de diferente naturaleza.

La síntesis de las cadenas de copolímero puede transcurrir íntegramente mediante ATRP a través de las dos posibles rutas descritas anteriormente. Atendiendo a la preparación de copolímeros formados por monómeros de la misma familia, la polimerización se puede llevar a cabo indiscriminadamente mediante el empleo de un macroiniciador o bien mediante la polimerización secuencial de los diferentes monómeros. En el caso de CB formados por bloques de distinta naturaleza, el método de síntesis se ve condicionado por el medio de síntesis compatible con cada tipo de monómero, por lo que generalmente ésta transcurre a través del empleo de un macroiniciador.

El éxito en la polimerización de CBs viene determinado, entre otros factores, por la naturaleza de los bloques que componen la cadena. El mejor control sobre el proceso se tiene en la polimerización de monómeros del mismo tipo. Familias de metacrilatos, acrilatos o estirenos son polimerizados para la obtención de CBs de manera relativamente fácil. En este caso, las semejanzas estructurales determinan que los procesos de iniciación sean similares al igual que las condiciones del medio de reacción afines a los diferentes bloques. Por el contrario, las polimerizaciones entre monómeros de diferentes familias condicionan el medio de síntesis para que éste sea efectivo para las distintas especies. La elección de iniciador, ligando y catalizador se ve condicionada en los procesos de copolimerización *in situ*, mientras que la copolimerización llevada a cabo a partir de macroiniciadores no implica restricciones tan concretas en el sistema. Otro factor a tener en cuenta es la secuencia en la polimerización de los diferentes bloques, la cual debe ser acorde con los valores de las constantes de equilibrio y velocidad a las que transcurre cada proceso para cada monómero en particular. El éxito de crecimiento del segundo bloque viene condicionado así por la reactividad que presente el segundo monómero, la cual al menos ha de ser comparable con la del monómero inicial para que el proceso de crecimiento de la cadena se

[22] Y. Kotani, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* 29, 6979-6982, 2001.

vea favorecido. Se ha propuesto una secuencia de reactividad para una serie de monómeros desarrollada a partir de estudios de la cinética de polimerización. Entre las distintas familias de monómeros el orden de reactividad propuesto es: AN > metacrilatos > estirenos ~ acrilatos > acrilamidas. De acuerdo con esta serie, para la síntesis de CBs el orden de adición para estirenos y acrilatos no resulta relevante en la polimerización de la cadena. Sin embargo, en la copolimerización de metacrilatos o AN, en relación a la serie de reactividad propuesta, éstos no deben ir a continuación de bloques de PS o poliacrilato debido a su menor efectividad como iniciadores de la polimerización. En su defecto, el incremento de la reactividad controlada en este tipo de procesos ATRP se puede favorecer por un intercambio de halógeno entre el macroiniciador y el complejo catalizador empleados que actúa modificando la constante de equilibrio que rige el proceso.[23] Este proceso se fundamenta en la diferente reactividad del enlace C-Br en relación con la que presenta el enlace C-Cl. Con el empleo de un sistema mixto, R-Br/CuCl, el intercambio de halógeno Br/Cl favorece el control del proceso desfavoreciendo reacciones colaterales no deseables, debido a la menor reactividad del enlace C-Cl. Debido a este hecho, una vez que el intercambio ha tenido lugar, el equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de especies durmientes, lo que asegura una lenta etapa de propagación en relación al rápido proceso de iniciación que experimentan las especies R-Br, dando lugar a la mayor efectividad en el control de la polimerización.

Los CBs preparados en este trabajo están formados por la combinación de dos bloques de distinta naturaleza. Dentro de este subgrupo de copolímeros resulta especialmente destacable la preparación mediante ATRP de copolímeros metacrilato/acrilato con el uso de macroiniciadores. Diferentes sistemas de catálisis basados en Ni, Fe o Cu permitieron polimerizar con éxito copolímeros iniciados con polimetacrilatos debido a la alta reactividad del enlace terminal carbono-halógeno en estas cadenas.[24] Mediante catálisis mediada principalmente por Cu y con el uso de iniciadores comunes se ha podido polimerizar también un variado número de copolímeros metacrilato/estireno. Los trabajos pioneros en este tipo de síntesis presentan la polimerización de poliestireno-*bloque*-polimetacrilato de metilo (PS-*b*-PMMA) empleando el mismo sistema de síntesis y con control sobre la cadena de copolímero resultante.[9] En este estudio de sistemas copoliméricos preparados mediante ATRP cabe además señalar los copolímeros basados en MMA/estireno, que además fueron incluidos en el desarrollo de este trabajo. Su síntesis se basa fundamentalmente en la catálisis mediada por Cu y Fe aunque el control sobre la cadena final presenta un ligero incremento en el valor del índice de polidispersidad (M_w/M_n=1.4 – 1.5) en relación a los demás sistemas. Otros tipos de copolímeros basados en monómeros AN, acrilamida o vinilpiridina fueron empleados también en la síntesis de nuevos sistemas copoliméricos. En el desarrollo

[23] K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J.L. Wang, T. Grimaud, T.E. Patten *Macromolecules* 31, 6836-6840, 1998.
[24] D.A. Shipp, J.L. Wang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 31, 8005-8008, 1998.

de este trabajo se presentaran los estudios realizados en la síntesis de copolímero poliacrilonitrilo-*bloque*-polimetacrilato de metilo (PAN-*b*-PMMA).

La síntesis de CBs desarrollada en este trabajo se ha llevado a cabo mediante la polimerización a partir de macroiniciador. Se ha empleado como iniciador a uno de los bloques, es decir, una cadena de homopolímero previamente obtenida mediante ATRP, activada con grupo funcional halógeno en el extremo. A partir de este macroiniciador se polimeriza el siguiente bloque mediante ATRP por adición del segundo monómero y complejo catalizador.

A continuación se presentan los diferentes sistemas empleados en la polimerización mediante ATRP para obtener CBs de cadena lineal que serán posteriormente empleados en este trabajo para la síntesis de NPs.

SÍNTESIS ATRP DE COPOLIMERO POLIMETACRILATO DE METILO-*bloque*-POLIESTIRENO

Los primeros estudios de copolimerización radicalaria llevados a cabo por transferencia de átomo catalizada por metales se centraron en la obtención del copolímero PS-*b*-PMMA. A partir de éste, un importante número de copolímeros dibloque e incluso tribloque se han llegado a polimerizar con éxito mediante este método.

Diversos sistemas se han empleado para la obtención de copolímeros PMMA-*b*-PS variando, entre otros factores, los distintos sistemas de catálisis empleados. Inicialmente se propuso la copolimerización de estireno iniciada a partir de PMMA-Cl en acetonitrilo catalizadas por CuBr/bipy a 110 ºC con buen control sobre la estructura. Empleando el mismo medio de reacción fue polimerizado PS-*b*-PMMA a partir de macroiniciador PS-Br catalizado también por sales de cobre, CuCl/bipy, a 40 ºC con M_w/M_n~1.33.[25] Posteriormente mediante ATRP mediada por Fe, empleando como sistema de catálisis el complejo $FeCl_2$/ácido iminodiacético (IDA) se polimerizó PS-*b*-PMMA a partir de PS-Br como macroiniciador en DMF observándose un incremento en el índice de polidispersidad de las cadenas hasta M_w/M_n~1.50.[26] En general en los distintos sistemas empleados para la copolimerización de MMA/estireno ésta se llevó a cabo a partir de macroiniciadores de la cadena. Se obtuvieron cadenas con menor control sobre la polidispersidad final del producto, aunque se lograron controlar los diferentes pesos moleculares de los bloques.

[25] X.S. Wang, N. Luo, S.K. Ying *Polymer* 40, 4157-4161, 1999.
[26] S. Zhu, D. Yan *J. Polym. Sci:Part A* 38, 4308-4314, 2000.

SÍNTESIS DE COPOLIMERO POLIACRILONITRILO-*bloque*-POLIMETACRILATO DE METILO

Es reducido el número de trabajos de investigación que centren su atención en el estudio de la polimerización de AN para la obtención de CBs. En sus inicios se basaban fundamentalmente en la obtención de copolímeros al azar de AN con estireno o butadieno, seguido de la copolimerización bloque con otros monómeros, como por ejemplo la cadena poli(estireno-*co*-acrilonitrilo)-*b*-poliestireno. En el desarrollo de la síntesis de CBs conteniendo bloques enteramente formados por segmentos de AN se originan una serie de dificultades que condicionan la obtención de cadenas de copolímero de manera controlada. Esto es principalmente debido a la baja solubilidad del PAN en disolventes típicamente usados en CRLP como el tolueno y en los propios monómeros para copolimerizar como acrilatos, estireno y MMA. Otro factor que influye negativamente es la baja eficiencia en el proceso de formación del dibloque debido a la posible incompatibilidad entre ambos bloques y a la estabilidad de las especies radicalarias activas.

Aunque la polimerización de AN puede ser llevada a cabo de manera controlada por diferentes técnicas CRLP, solamente un reducido número de publicaciones se ocupan de la síntesis de CBs constituidos por bloques PAN. Los trabajos de investigación publicados en la última década se centran en la preparación de copolímeros con monómeros acrilato o estireno. La preparación de este último, copolímero al azar formado por estireno y AN conocido como SAN, resulta de relevante interés debido a su estabilidad química y térmica además de a sus propiedades mecánicas y ópticas y a su fácil procesado. Tradicionalmente su síntesis se llevó a cabo a través de polimerización radicalaria convencional con poco control sobre la funcionalidad y los pesos moleculares finales. Desde el desarrollo de las técnicas de polimerización radicalaria controlada se comenzó su estudio fundamentalmente mediante ATRP[27,28] y NMP[29].

Matyjaszewski y colaboradores trabajaron en la síntesis de CBs controlada de AN y *n*-acrilato de *n*-butilo mediante ATRP y NMP pudiendo polimerizar el copolímero a partir de macroiniciadores de PAN y PBA empleando diversas estrategias de intercambio de halógeno.[30]

En el estudio de CBs basados en PAN resulta curioso comprobar la escasez de trabajos centrados en el estudio de copolímero PAN-*b*-PMMA, a pesar del enorme interés a nivel industrial que este tipo de copolímeros pueden presentar. Tradicionalmente se han preparado copolímeros al azar mediante

[27] N.V. Tsarevsky, T. Sarbu, B. Göbelt, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 35, 6142-6148, 2002.
[28] M. Lazzari, O. Chiantore, R. Mendichi, M.A. López Quintela *Macromol. Chem. Phys*. 206,1382-1388, 2005.
[29] T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto *Macromolecules* 29, 3050-3052, 1996.
[30] C. Tang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 36, 1465-1473, 2003.

polimerización radicalaria convencional[31], en emulsión o microemulsión[32] permitiendo obtener cadenas de copolímero con poco control sobre la composición y funcionalidad de las mismas. En el reciente trabajo presentado por Nicolas y colaboradores[33] se estudia la copolimerización en masa de AN/MMA mediante polimerización radicalaria mediada por nitróxidos (NMP). Se encontró como los experimentos realizados entre 80-90 ºC presentaron una alta eficiencia en el proceso de iniciación, lo cual permitió obtener cadenas con bajo índice de polidispersidad y conversiones bastante elevadas tratándose de polimerizaciones llevadas a cabo en ausencia de disolvente.

En esta memoria se recoge el trabajo realizado en la síntesis del CB PAN-*b*-PMMA preparado mediante ATRP a partir de macroiniciador PAN. Se estudió el sistema variando el tipo de ligando, composiciones del medio y temperaturas.

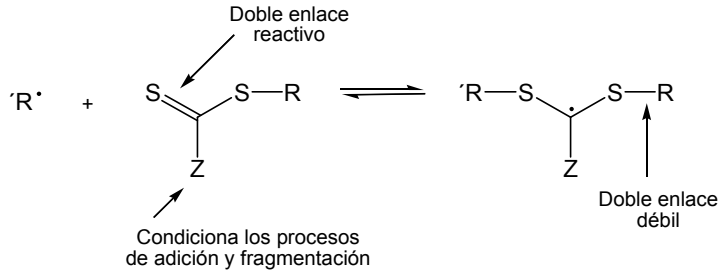
2.1.2. Polimerización RAFT en la síntesis de ligandos poliméricos

Se ha llevado a cabo la polimerización de homopolímeros mediante polimerización radicalaria controlada basada en un mecanismo de transferencia por adición-fragmentación reversible de cadena, RAFT.

La polimerización RAFT se ha desarrollado en la década de los 90, experimentando un gran proceso evolutivo en los últimos años. La característica más relevante que esta técnica presenta es la gran versatilidad en cuanto al importante número de monómeros polimerizables y condiciones de reacción aplicables, ofreciendo un importante control sobre la distribución de pesos moleculares con muy bajos índices de polidispersidad de las cadenas, generalmente $M_w/M_n<1.2$.[34]

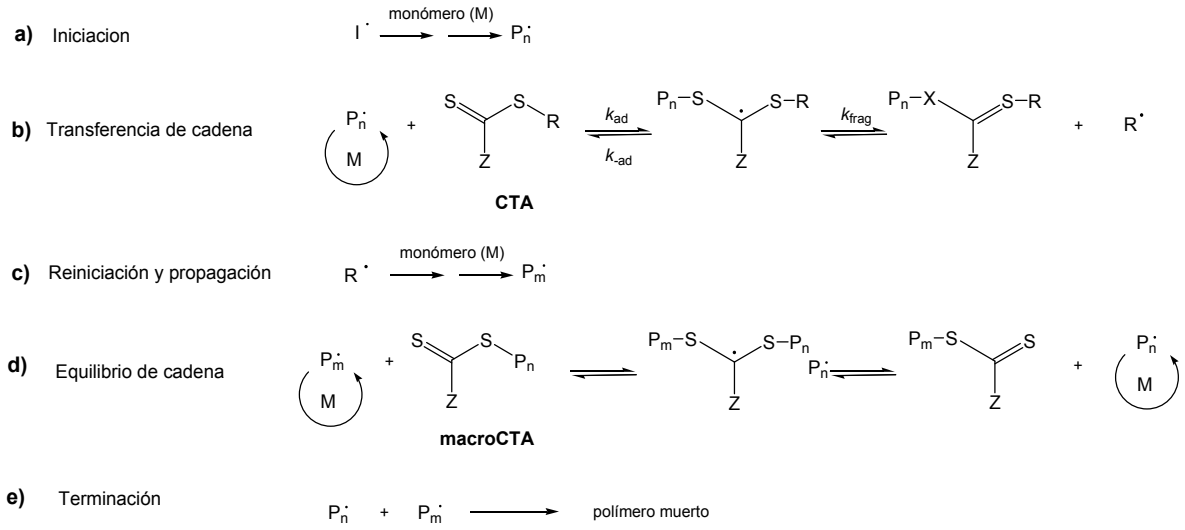
El mecanismo se basa en un proceso de transferencia degenerativo que implica el uso de un CTA, típicamente un compuesto tiocarbonílico, S=C(Z)-SR, determinante para que el proceso de polimerización tenga carácter de polimerización controlada viviente. La polimerización implica la adición reversible (proceso de adición-fragmentación) del agente transferente a las especies activas presentes en el equilibrio establecido en el medio entre especies radicalarias activas y durmientes, Esquema 7.

[31] F.M. Lewis, F.R. Mayo, W.F. Hulse *JACS* 67, 1701-1705, 1945.
[32] G.V.R. Reddy, C.R. Kumar, R. Sriram *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 739-747, 2004.
[33] J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux *J. Polym. Sci: Part A Polym. Chem.* 48, 34-47, 2010.
[34] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T. A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang *Macromolecules* 31*,* 5559-5562, 1998.



Esquema 7. Equilibrio para el proceso de transferencia de adición-fragmentación del agente de transferencia empleado en RAFT.

El mecanismo de la polimerización se muestra en el Esquema 8. El proceso se inicia tras la activación de una molécula de monómero con un iniciador radical común (a), lo que inicialmente conlleva a la formación de cadenas oligoméricas, $P^{\bullet}_{n}$, a partir de lo cual se desarrolla el proceso. Esta especie radicalaria reacciona a continuación con una molécula de CTA (b), a la cual se adiciona y permite que el buen grupo saliente, $R^{\bullet}$, se libere para reiniciar la polimerización en el siguiente paso de la reacción (c), mientras la cadena polimérica con el CTA terminal se ha desactivado. Este proceso de transferencia de los CTAs entre especies activadas y desactivadas es reversible, lo que permite que el crecimiento de las cadenas poliméricas se lleve a cabo al mismo tiempo, cumpliendo el requisito para considerar a esta polimerización controlada. Cuando la polimerización finaliza, las cadenas poliméricas obtenidas presentan en su estructura el grupo tiocarbonílico terminal. La caracterización directa de la presencia de este tipo de funcionalidad terminal se basa en experimentos de RMN de ^{1}H, espectrometría de masas (MALDI-TOF, ESI) y espectroscopía UV-vis, los cuales evidencian que la polimerización se rige por este tipo de mecanismo. Esta funcionalidad residual presente en las cadenas poliméricas permite utilizarlas además como macroiniciadores en siguientes procesos de polimerización mediados por RAFT. Adicionalmente, los grupos tiocarbonílicos actúan como grupos funcionales de la cadena, los cuales pueden ser transformados en otros grupos funcionales tras ser sometidos a posteriores tratamientos de funcionalización.

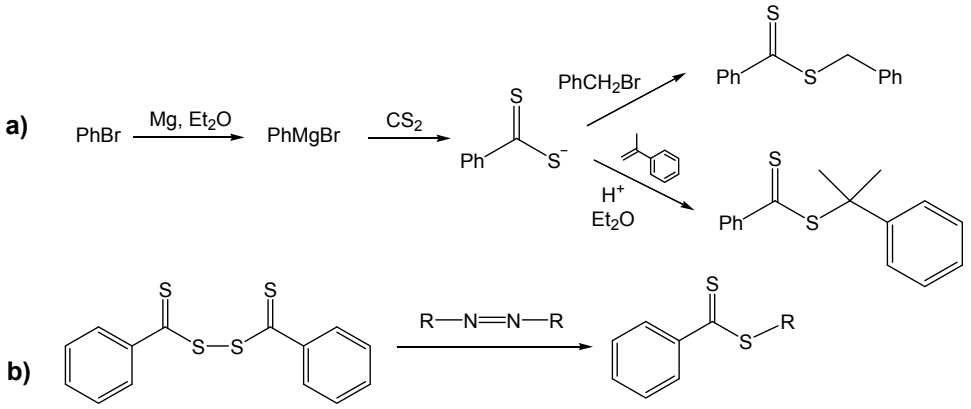


Esquema 8. Mecanismo propuesto para polimerización mediante la técnica RAFT.[35]

La elección del CTA resulta un paso determinante en RAFT, debiendo presentar éste, como requisito fundamental, un elevado valor de la constante de transferencia. Un gran número de compuestos tiocarbonílicos como ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos o xantatos, entre los más destacables, han sido diseñados para mediar en este tipo de procesos.[36] La efectividad del CTA elegido depende en gran medida, además del tipo de monómero, de los sustituyentes R y Z presentes en la estructura. En este sentido, para asegurar una elevada constante de transferencia, Z debe actuar activando el enlace C=S, modificando así la estabilidad de las especies radicales, mientras que el grupo R debe resultar un buen grupo saliente radicalario y efectivo para reiniciar el proceso de nuevo.

Un paso previo a la polimerización RAFT es la obtención del CTA, puesto que hasta el momento, la mayoría de este tipo de compuestos no son comerciales. Se han desarrollado diversas rutas sintéticas para el diseño de estas moléculas, las cuales para su posterior empleo como CTA en RAFT requieren elevado grado de pureza. Debido al importante número de CTAs, esta memoria se centrará en la preparación y empleo de ditioésteres y en concreto ditiobenzoatos para su uso en la polimerización RAFT.

[35] G. Moad, J. Chiefari, Y.K. Chong, J. Kristina, R.T.A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang *Polym Int*, 49, 993-1001, 2000.
[36] A. Favier, M.T. Charreyre *Macromol. Rapid Commun.* 27, 653-692, 2006.



Esquema 9. Diferentes rutas sintéticas para la preparación de ditioésteres a partir de feniltiocarbonilo (a) o disulfuro de difenilditiocarbonilo (b).[37]

Para la obtención de ditioésteres han sido propuestas diferentes estrategias sintéticas. A modo de ejemplo se muestran dos posibles rutas descritas en la bibliografía, Esquema 9. Una ruta general se centra en la obtención del ditioester a partir de la sal de carboditioato, la cual, por adición de un agente alquilante halogenado o bien por reacción con el doble enlace olefínico, conduce a la obtención de la molécula de ditioester (a). Otra ruta sintética propuesta para la preparación de ditiobenzoato con un mayor rendimiento se basa en el uso del disulfuro de difeniltiocarbonilo como agente precursor del ditioester, a partir del cual por reacción con un azocompuesto particular permite la obtención de la molécula de CTA.

2.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LIGANDOS POLIMÉRICOS

El creciente interés en la creación de nuevos materiales poliméricos, especialmente durante el desarrollo de esta tesis, ha impulsado un desarrollo vertiginoso de este campo. El estudio de nuevas técnicas de polimerización, como es el caso de los procesos radicalarios controlados citados anteriormente, y el desarrollo de diversas herramientas sintéticas, ha permitido el diseño y obtención de un importante número de cadenas poliméricas con muy diversas funcionalidades, topología y composición. Esto es lo que en ciertos ámbitos es considerado como ingeniería macromolecular, debido en gran medida a la gran potencialidad que presenta a la hora de establecer objetivos basados en

[37] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

aplicaciones para muy diversos sistemas y donde se trabaja conjugando la ciencia de polímeros con otros campos como la bioquímica o la química inorgánica.

Se establecen dos objetivos principales en el desarrollo de nuevos materiales de naturaleza polimérica: el control sobre la estructura molecular y la funcionalidad de la cadenas. Durante las últimas décadas, el desarrollo de las técnicas de polimerización radicalaria controlada como ATRP, NMP o RAFT, han permitido la obtención de materiales que satisfacen estos requisitos. En estos casos, la versatilidad en el tipo de funcionalidad de los polímeros tiene su origen en que las cadenas obtenidas mediante este tipo de mecanismos presentan funcionalidad terminal debida a la presencia del grupo transferente empleado en cada uno de los distintos métodos CRLP. De esta manera se obtienen cadenas con grupos alcoxiaminas en el caso de polimerización NMP, grupos ditioester en cadenas poliméricas obtenidas mediante RAFT y átomos de halógeno tras la síntesis ATRP. De todos ellos, las cadenas con funcionalidad halógeno terminal obtenidas mediante ATRP, presentan una de las funcionalidades más versátiles debido a su alta reactividad, la cual permite, a partir de variadas estrategias sintéticas regidas por química orgánica, obtener un variado tipo de funcionalidad terminal en las cadenas.

2.2.1. Funcionalización de polímeros sintetizados por ATRP

Diferentes rutas sintéticas han sido diseñadas y empleadas en la funcionalización de cadenas poliméricas a partir de átomo halógeno terminal mediante reacciones electrofílicas, nucleofílicas o radicalarias.[38] El requisito más importante a la hora de abordar este tipo de procesos es el alto grado de funcionalidad halógeno terminal que las cadenas susceptibles de ser funcionalizadas deben de presentar para asegurar un proceso cuantitativo. De manera sencilla, han sido descritas reacciones de funcionalización por intercambio del átomo de halógeno con otros grupos funcionales tales como aminas,[39] alcoholes[40] o tioles[41]. Transformaciones mecanísticamente más complejas son las propuestas por Lutz y colaboradores[42], donde el átomo de halógeno terminal es transformado en grupo azida y posteriormente sometido a reacciones de cicloadición catalizadas con Cu con diferentes tipos de alquinos funcionalizados, siguiendo así la metodología de la estrategia sintética inicialmente propuesta por el grupo de Sharpless[43] y enmarcada dentro de la denominada química *click*. Este proceso es aplicable a diferentes tipos de sistemas y permite además la obtención de variados tipos de

[38] K. Matyjaszewski, T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, Hoboken, 2002.
[39] K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, S.G. Gaynor *Macromol. Rapid Commun*. 18, 1057-1064, 1997.
[40] V. Coessens, K. Matyjaszewski *Macromol. Rapid. Commun.* 20, 127-134, 1999.
[41] L. Garamszegi, C. Donzel, G. Carrot, T.Q. Nguyen, J. Hilborn *React Funct Polym* 55, 179-183, 2003.
[42] J.F. Lutz, H. G. Börner, K. Weichenhan *Macromol. Rapid Commun.* 26, 514-518, 2005.
[43] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2596-2599, 2002.

funcionalidad terminal en las cadenas con gran eficiencia y tolerancia a las variaciones de la naturaleza de sus componentes.

Además de la funcionalidad en el extremo terminal de cadena polimérica, se contemplan otros dos tipos de estrategias de funcionalización para este tipo de sistemas obtenidos mediante CRLP. La primera de éstas se basa en el empleo de monómeros conteniendo grupos funcionales presentes en su estructura, lo que nos permite la obtención de cadenas con funcionalidad en cada una de las unidades monoméricas que la componen. En este sentido, resulta interesante el hecho de que este tipo de métodos sean aplicables a la polimerización de muy diversos tipos de monómeros, resultando la polimerización mediada por RAFT la más tolerante a la presencia de grupos funcionales en el medio. Una segunda estrategia consiste en introducir la funcionalidad en la cadena a partir de la molécula empleada como iniciador en la polimerización, en este caso el grupo funcional lo sitúa en el extremo a partir del cual se inicia el crecimiento de la cadena.

Centrando la atención en la obtención de polímeros funcionalizados mediante síntesis ATRP, cabe destacar el trabajo de revisión bibliográfica presentado por Coessens y colaboradores[44], donde se recogen las estrategias de funcionalización presentadas anteriormente. Atendiendo a la polimerización de monómeros funcionales, se destaca la polimerización de acrilatos y metacrilatos debido a la gran variedad de funcionalidades distintas que pueden presentar y a la tolerancia que la técnica ATRP ofrece a este tipo de procesos. Otros tipos de monómeros con funcionalidad en su estructura y susceptibles de ser polimerizados con éxito mediante ATRP pueden ser la familia de estirenos funcionalizados, tanto con grupos atractores como dadores, AN, 4-vinilpiridina o metacrilamidas.

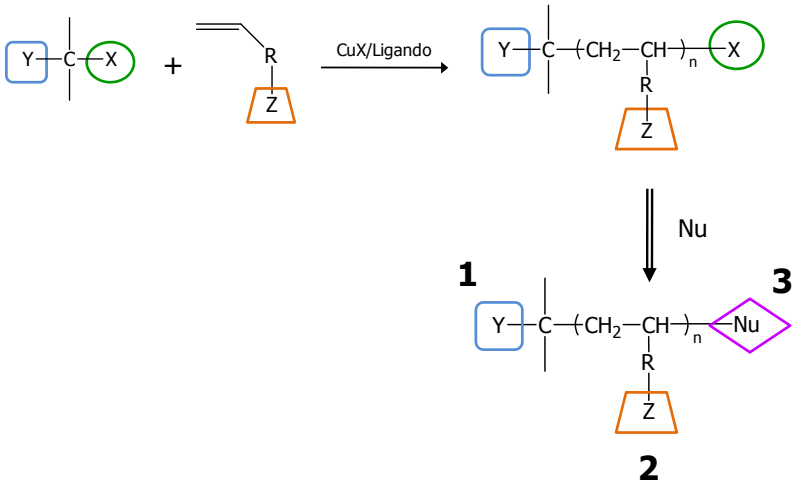
Si la funcionalización se introduce en la cadena a partir de la molécula de iniciador, ésta ha de cumplir una serie de requisitos que garanticen la eficiencia en el proceso de iniciación de la polimerización, etapa clave de todo el proceso. Los grupos funcionales presentes en la molécula no deben inducir reacciones secundarias y además la cinética que rige el proceso ha de ser comparable, al menos, con la de la etapa de propagación. Con frecuencia la estructura del iniciador guarda relación con la del monómero de manera que dependiendo del tipo de molécula a polimerizar se cambia el tipo de iniciador. Generalmente los grupos funcionales introducidos en las moléculas de iniciador más comúnmente usados son hidroxilos, nitrilos o epoxi, los cuales no interfieren en el proceso de crecimiento de la cadena. Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo y estudio más exhaustivo de este tipo de procesos impulsó el diseño y desarrollo de nuevos tipos de iniciadores que presenten funcionalidad más específica. Siguiendo diferentes estrategias sintéticas, es posible obtener un gran

[44] V. Coessens, T. Pintauer , K. Matyjaszewski *Progress in Polymer Science* 26, 337-377, 2001.

número de iniciadores con particulares funcionalidades aplicables en procesos de síntesis concretos. Así en la literatura se pueden encontrar un importante número de estrategias descritas, desde iniciadores con dos grupos reactivos a partir del cual crecer la cadena polimérica con funcionalidad controlada[45] hasta moléculas de iniciador aptas para el uso en diferentes procesos CRLP a partir de una simple transformación estructural.[46]

Siguiendo este tipo de metodología es posible además la obtención de polímeros con dos funcionalidades terminales distintas en la misma cadena, éstos son conocidos como *telechelic polymers*. Como muestra, el reciente trabajo presentado por Lu y colaboradores[47], donde se obtienen cadenas de PS conteniendo ácido carboxílico en posición α inicial, perteneciente a la molécula de iniciador, mientras que en el extremo ω terminal el átomo de halógeno es sustituido por ácido 4-isopropilbenzoico, malonato de dietilo o grupos tiol, pudiendo presentar así diferentes tipos de funcionalidades.

A modo de síntesis esquemática se presenta en esta memoria el Esquema 10 donde se resumen las posibles rutas para la obtención de polímeros funcionalizados mediante ATRP.



Esquema 10. Posibles rutas de funcionalización de polímeros preparados mediante ATRP. (1) Funcionalización introducida en la molécula de iniciador, (2) empleo de monómeros con grupos funcionales y (3) tratamiento de funcionalización a partir del grupo reactivo terminal de la cadena obtenida tras la polimerización.[3]

[45] N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 38, 3087-3092, 2005.
[46] G. Carrot, J. Hilborn, J.L. Hedrick, M.l Trosllås *Macromolecules* 32, 5171-5173, 1999.
[47] J.M. Lu, X.W. Xia, X. Guo, Q.F. Xu, F. Yan, L.H. Wang *Journal of Applied Polymer Science* 108, 3430-3434, 2008.

En el desarrollo de este trabajo se ha llevado a cabo la funcionalización del extremo terminal de cadenas poliméricas obtenidas mediante ATRP. Para ello los diferentes tipos de polímeros obtenidos se han sometidos a diversos tratamientos para transformar el átomo halógeno terminal en el grupo funcional de interés, los tioles.

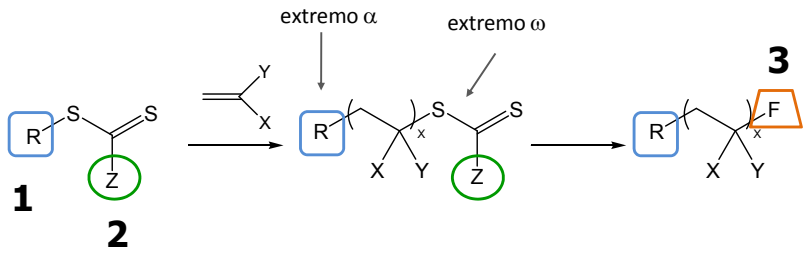
2.2.2. Funcionalización de polímeros sintetizados por RAFT

Una de las características más significativas de la polimerización mediada por RAFT es la tolerancia que este tipo de técnica presenta a la presencia de diversos grupos funcionales como hidroxilos, aminas terciarias o cuaternarias, ácidos carboxílicos, epoxi o tiiranos por lo que la polimerización con este tipo de monómeros se hace efectiva sin necesidad de estrategias sintéticas previas que impliquen reacciones de protección de los mismos.[48] Adicionalmente, debido a las características intrínsecas a esta técnica de polimerización que conllevan el empleo de compuestos tiocarbonílicos como CTAs en el proceso, la cadena de polímero resultante presenta funcionalidad en los extremos debido a la estructura del CTA que queda retenida en la cadena. Ello confiere al polímero resultante, además de la capacidad de reiniciar la polimerización de un segundo bloque actuando ahora como macroCTA, la funcionalidad en las posiciones α y ω de la cadena atribuida a los grupos funcionales del propio CTA, R y Z, como se muestra en el Esquema 11. De manera sencilla se pueden emplear CTAs conteniendo grupos carboxilo, hidroxilo y aminas en su forma protegida que introducen de manera directa la funcionalidad en el polímero.[49]

La presencia de tiocompuestos en la cadena polimérica resulta de particular interés ya que son susceptibles de sufrir diversas reacciones de transformación lo que facilita la obtención de polímeros con variadas funcionalidades en posición ω de la cadena. Como característica merece la pena mencionar que los CTAs son compuestos coloreados. Dependiendo del grupo presente en su estructura las tonalidades varían desde púrpura, para los ditiobenzoatos, a amarillo, en el caso de tritiocarbonatos o ditiocarbamatos, lo que hace que los polímeros obtenidos a partir de estas especies muestren también esta coloración.

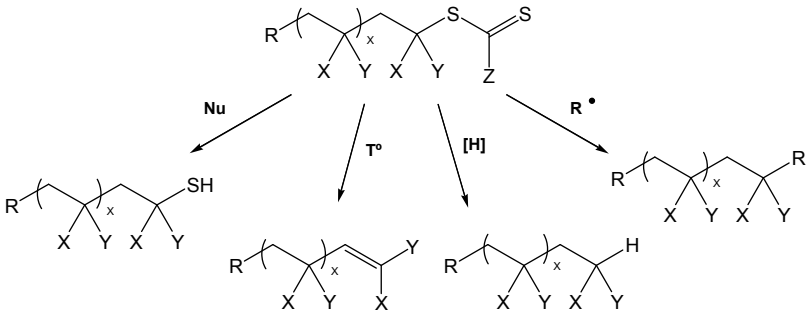
Se pueden por tanto, discriminar tres posibles rutas para introducir una funcionalidad particular en la cadena de polímero obtenida mediante la técnica RAFT, Esquema 11.

[48] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang *Polymer* 49, 1079-1131, 2008.
[49] G. Moad, Y.K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang *Polymer* 46, 8458-8468, 2005.



Esquema 11. Posibles rutas de funcionalización de polímeros preparados mediante RAFT. (1) y (2) Funcionalización introducida a partir de CTA, (3) funcionalización a partir del grupo ditioester por tratamiento de post-funcionalización.[37]

Los grupos tiocarbonilo terminales de la cadena polimérica pueden experimentar diversas reacciones de transformación para dar lugar a diferentes grupos funcionales o simplemente para su eliminación, como se muestra en el Esquema 12. Entre las estrategias sintéticas desarrolladas destacan la reacciones con agentes nucleófilos, oxidaciones, reducciones con hidruros y eliminaciones bajo acción de radiación UV, tratamiento térmico, o procesos radicalarios. Todos estos procesos han sido aplicados a los sistemas de polímeros y derivan de la química convencional desarrollada a partir de compuestos orgánicos sencillos.



Esquema 12. Diferentes transformaciones del grupo ditioester terminal.[48]

Esta memoria se centrará en la funcionalización de la cadena con grupos tiol a partir del grupo ditioester residual de la cadena por tratamiento con diferentes agentes nucleófilos para su transformación en grupo tiol.

2.3. FUNCIONALIZACIÓN DE LIGANDOS POLIMÉRICOS CON GRUPOS TIOL

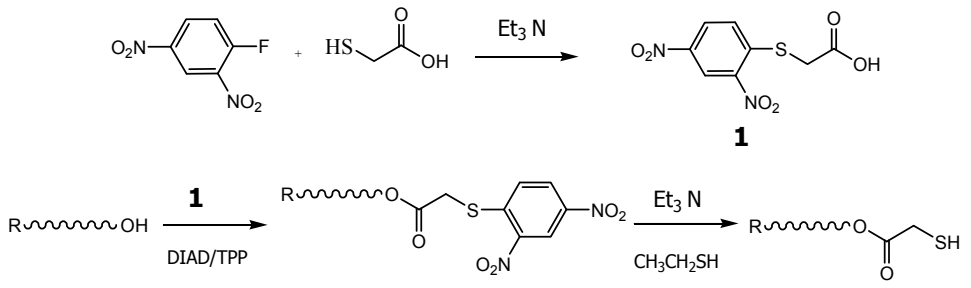
Entre los grupos funcionales presentes en materiales poliméricos, los tioles presentan una serie de propiedades que hace especialmente interesante su inclusión en cierto tipo de materiales. Desde el punto de vista de su reactividad química, los tioles son muy nucleófilos y tanto su anión como el propio grupo tiol resultan fácilmente oxidados con la formación de los correspondientes disulfuros orgánicos.

El uso de los tioles está muy extendido en diversas áreas de la química y la biología, donde resultan factores clave en procesos de transferencia electrónica, mediadores radicales, etc., por todo ello polímeros que contienen este tipo de funcionalidad pueden presentar interés para muy diversas aplicaciones como es el caso de los polímeros redox o polímeros conductores, entre otras. Sin embargo el hecho de que éstos muestren una interacción característica con metales como el oro o la plata, entre los más destacados, ha incrementado el interés por los tioles de otras disciplinas científicas como la ciencia de materiales, la microelectrónica o la biotecnología. Esto ha impulsado el desarrollo en la síntesis y funcionalización de ligandos poliméricos para su aplicación en estas disciplinas.

Los importantes progresos que la química de polímeros ha experimentado, junto con el avance en el desarrollo de rutas sintéticas para la preparación de ligandos funcionales ha permitido el diseño y obtención de algunos polímeros con este tipo de funcionalidad de manera controlada y bien definida. Debido a la limitada capacidad de polimerización de monómeros con funcionalidad tiol, como consecuencia de las altas constantes de transferencia que presentan estos grupos, la introducción de este tipo de funcionalización en las cadenas se centra fundamentalmente en reacciones de funcionalización llevadas a cabo *a posteriori*.

Dependiendo de la posición estructural del grupo tiol en las cadenas poliméricas, se han descrito diferentes tipos de estrategias para la obtención de este tipo de materiales. Una de las primeras rutas propuestas para la funcionalización con grupos tiol de cadenas de PS en posición terminal se basaba en la polimerización aniónica de estireno seguida de la reacción con sulfuro de propileno para obtener el tiol primario en el extremo terminal de la cadena PS.[50] Otra de las estrategias recogida en la bibliografía, muy versátil en cuanto a la gran aplicabilidad que presenta, se centra en la obtención de grupos tiol a partir de grupos hidroxilos terminales presentes en las cadenas, Esquema13. Para ello los grupos OH se hacen reaccionar con la molécula de 2,4-dinitrobenceno funcionalizada con ácido mercaptoacético seguido de una reacción de desprotección obteniendo grupos SH terminales.[51]

[50] J.M. Stouffer, T.J. McCarthy *Macromolecules* 21, 1204-1208, 1998.
[51] M. Trollsås, C.J. Hawker, J.L. Hedrick *Macromolecules* 31, 5960-5963, 1998.



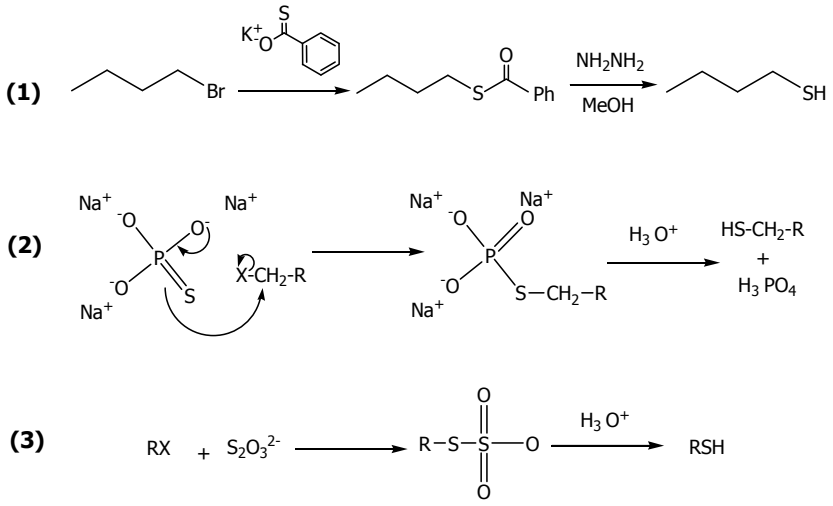
Esquema 13. Ruta sintética para la funcionalización con grupos tiol terminal de cadenas poliméricas a partir de grupos hidroxilos.[51]

En esta memoria se recogen los tratamientos de post-funcionalización realizados sobre los polímeros obtenidos mediante las técnicas de polimerización radicalaria ATRP y RAFT, atendiendo en cada caso a las características funcionales de cada polímero.

2.3.1. Funcionalización con grupos tiol de polímeros sintetizados por ATRP

Para las funcionalizaciones llevadas a cabo a partir de cadenas alquílicas con halógeno terminal, como es el caso de los polímeros obtenidos mediante ATRP, diferentes rutas sintéticas contemplan la transformación del halógeno en tiol.

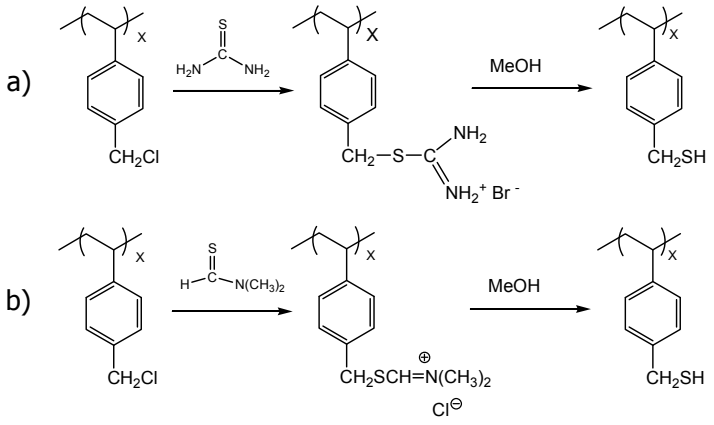
En caso de moléculas alquílicas halogenadas no poliméricas, en la química orgánica se recogen diferentes rutas de síntesis de grupos tiol a partir de reactivos que actúan como precursores nucleófilos de este grupo. En el Esquema 14 se presenta el empleo de diferentes agentes tiolantes, como tiobenzoatos, tiofosfatos o tiosulfatos en presencia de haluros alifáticos.



Esquema 14. Rutas sintéticas para la transformación de átomo halógeno en grupo tiol . (1) sustitución nucleófila con tiobenzoato potásico, (2) tiofosfato sódico, (3) tiosulfato.[52]

Este tipo de funcionalización ha sido llevada a cabo también en el caso de cadenas poliméricas. Uno de los primeros trabajos que hace referencia a la funcionalización de polímeros con grupos tiol estudiando diferentes rutas sintéticas, fue presentado por Yamashita y colaboradores [53] en el año 1989. Se proponen diferentes estrategias para la funcionalización con grupos tiol de las diferentes unidades monoméricas integrantes de la cadena de policlometilestireno (PCMS), polimerizada mediante radicales libres empleando AIBN como iniciador. Una de las estrategias empleadas se basa en la sustitución del halógeno con la molécula de tiourea dando lugar a la formación de la sal de isotiuronio, seguido del tratamiento en medio básico para la formación del grupo tiol, Esquema 15(a). [54] Este mismo procedimiento ha sido empleado por Garamszegi y colaboradores[41] en la funcionalización de PS preparado mediante ATRP, para dar lugar a la funcionalización de cadenas con un solo grupo tiol en posición terminal. Alternativamente, otra de las estrategias propuestas, conllevan la reacción del átomo de halógeno con la molécula de N,N-tiodimetilformamida (TDMF) para dar lugar a la formación de la sal de iminio correspondiente. Tras un proceso de solvólisis se obtiene la funcionalidad tiol, Esquema 15(b).

[52] S. Patai *"The Chemistry of thiol group"* John Wiley and Sons, London, 1974.
[53] K. Yamashita, H. Saba, K. Tsuda *J. Macromol. Sci. Part A Chem.* 26, 1291-1304, 1989.
[54] B. Cossar, J.O. Fournier, D.L. Fields, D.D. Reynolds *J. Org. Chem.* 27, 93-95, 1962.



Esquema 15. Diferentes estrategias para la funcionalización con grupos SH de cadenas de clorometilestireno por desplazamiento del halógeno. a) tiourea, b) tiodimetilformamida.

Por su parte, Tsarevsky y colaboradores han recogido también el uso de TDMF para la funcionalización de cadenas de PS preparadas mediante ATRP a partir de iniciador difuncional.[55] La elección de este agente nucleófilo, usado como precursor de grupos SH, se centra en su capacidad de solubilizar diferentes medios orgánicos pudiendo ser así usado como disolvente. El uso de otros reactivos tales como la tiourea presenta muchas limitaciones debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos (DMF o especialmente THF) empleados con algunos polímeros, lo que induce la ralentización de la reacción y en consecuencia una baja efectividad del proceso. Por contra, las condiciones de reacción requeridas para el uso de TDMF son tolerantes a su empleo en diversos sistemas, mientras que, el empleo de tiourea o diferentes sulfuros conlleva un aumento importante en la basicidad del medio lo que induce reacciones de eliminación del halógeno terminal de la cadena.

La estrategia seguida en este trabajo para la obtención de polímeros con funcionalidad tiol, se centrará en los tratamientos de post-funcionalización con TDMF que se llevarán a cabo a partir de los polímeros obtenidos mediante ATRP, conteniendo estos un alto porcentaje de halógenos terminales a partir de los que se inicia la funcionalización.

[55] N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 35, 9009-9014, 2002.

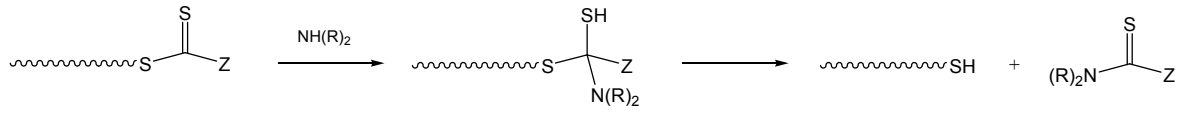
2.3.2. Funcionalización con grupos tiol de polímeros sintetizados por RAFT

En el caso de los polímeros obtenidos mediante la técnica RAFT, la funcionalización viene condicionada por la presencia del grupo ditioester del agente de transferencia en el extremo terminal de la cadena, a partir del cual se introduce el grupo SH en posición terminal.

De manera general este tipo de transformación pasa por el tratamiento *a posteriori* del polímero con un agente nucleófilo que actúe reduciendo el grupo ditiocarbonílico a tiol. La cinética y el mecanismo de reacción de compuestos tiocarbonílicos convencionales en presencia de agentes nucleófilos son conocidos y estudiados y su aplicación tiene gran interés especialmente en disciplinas como la bioquímica. El mecanismo transcurre con el ataque nucleofílico al centro electrofílico, el grupo C=S, con la liberación de la especie ZS^-, lo que da origen a la formación de grupo SH en posición ω en la cadena.[56] De forma muy característica, la ruptura de este grupo terminal implica la pérdida del color en el polímero, lo que *a priori* resulta un método directo de seguimiento del proceso.

La reacción de los grupos ditiocarbonílicos en presencia de nucleófilos incluye de modo general el tratamiento con aminas, hidroxilos y la reducción con hidruros para dar lugar a la formación del grupo tiol terminal.

El tratamiento con aminas se centra en el uso de aminas primarias o secundarias que actúan desplazado al grupo tiocarbonílico para dar lugar a la formación de SH, como se muestra en el Esquema 16. En numerosos casos polímeros que contienen un grupo tiocarbonílico terminal han sido sometidos a reacciones de aminolisis con el objetivo de obtener la funcionalidad tiol en la cadena[57,58], mientras que en otros casos este tipo de funcionalidad fue empleada como paso previo a otro tipo de funcionalización[59,60] o modificación estructural[61].



Esquema 16. Aminolisis del grupo ditioester terminal de la cadena polimérica.

[56] E.A. Castro, *Chem. Rev.* 99, 3505-3524, 1999.
[57] A. Favier, C. Ladavière, M.T. Charreyre, C. Pichot *Macromolecules* 37, 2026-2034, 2004.
[58] D.L. Patton, M. Mullings, T. Fulghum, R.C. Advincula *Macromolecules* 38, 8597-8602, 2005.
[59] V. Lima, X. Jiang, J. Brokken-Zijp, P.J. Schoenmakers, B. Klumperman, R. Van der Linde *J. Polym. Sci.: Part A* 43, 959–973, 2005.
[60] X.P. Qiu, F.M. Winnik *Macromol. Rapid. Commun.* 27, 1648-1653, 2006.
[61] Z. Wang, J. He, Y. Tao, L. Yang, H. Jiang, Y. Yang *Macromolecules* 36, 7446-7452, 2003.

Como alternativa a las reacciones de aminolisis para la ruptura de los grupos tiocarbonílicos, los procesos de hidrólisis se han aplicado a sistemas acuosos con el objetivo de obtener grupo tiol terminal. Dependiendo del tipo de polímero este proceso es sensible al pH del medio y viene determinado por las diferentes constantes de hidrólisis de cada CTA. En general tanto el proceso de aminolisis como la hidrólisis se ven favorecidos con el incremento del pH del medio. Las reacciones de hidrólisis transcurren generalmente bajo condiciones básicas, empleando NaOH[62,63] y dando lugar en algunas ocasiones a otro tipo de procesos como la ciclación para formar lactonas o tiolactonas o reacciones de eliminación que dan lugar al terminal vinílico.

Tanto en el caso de reacciones de aminolisis o como en la hidrólisis, la ruptura del compuesto ditiocarbonílico y la inmediata formación del grupo tiol en los extremos de las cadenas de polímero puede conducir a la formación de enlaces disulfuro entre diferentes cadenas de polímero, lo que origina la dimerización de las cadenas. Por ello este tipo de tratamientos se deben realizar en ausencia de medio oxidante, y en presencia de algún agente reductor como el bisulfito sódico, tris(2-carboxietil)fosfina (TCEP) o ditiotreitol (DTT) para evitar de esta manera la oxidación de los grupos tiol.

El empleo de hidruros metálicos en presencia de este tipo de polímeros permite la reducción del grupo tiocarbonilico para la obtención de funcionalidad tiol.[64] Generalmente con el empleo de reductores como $NaBH_4$ o $LiAlH_4$ la reducción se hace efectiva en tan solo una hora de reacción. Cuando el objetivo es obtener el grupo mercapto en el polímero para la estabilización de NPs metálicas con afinidad hacia éste, la reducción del propio grupo del CTA se puede realizar simultaneamente con la síntesis de NPs por la misma acción reductora del hidruro en los cationes metálicos. En este caso se habla de síntesis *in situ* de las NPs con el agente estabilizante también generado en el medio, que en este caso presenta la ventaja de estar libre de procesos oxidativos que conducen a la formación de disulfuros.[65]

[62] C. Schilli, M.G. Lanzendörfer, A.H.E. Müller *Macromolecules* 35*,* 6819-6827, 2002.
[63] M.F. Llauro, J. Loiseau, F. Boisson, F. Delolme, C. Ladavière, J. Claverie *J. Polym. Sci.:Part A.* 42, 5439–5462, 2004.
[64] C.W. Scales, A.J. Convertine, C.L. McCormick *Biomacromolecules* 7, 1389-1392, 2006.
[65] M.Q. Zhu, L.Q. Wang, G.J. Exarhos, A.D.Q. Li *JACS* 126, 2656-2657, 2004.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 POLIMERIZACIÓN ATRP DE LIGANDOS

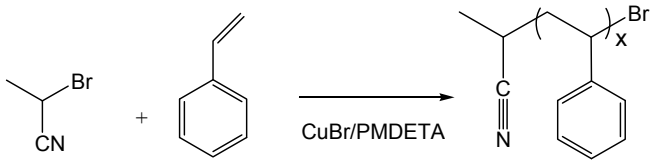
A continuación se describen los aspectos más relevantes relacionados con la síntesis y caracterización de los ligandos poliméricos (homopolímeros y CBs) obtenidos mediante polimerización ATRP en el desarrollo de este trabajo.

3.1.1. Polimerización homopolímeros y caracterización

Se ha llevado a cabo la síntesis de tres tipos de cadenas de homopolímero basadas en la técnica ATRP. Los monómeros empleados han sido: estireno, MMA y AN.

SÍNTESIS ATRP DE POLIESTIRENO

En este trabajo se ha llevado a cabo la polimerización radicalaria ATRP de estireno empleando condiciones del sistema referidas en trabajos previos. Todas las polimerizaciones se realizaron en ausencia de disolvente (polimerización *bulk)* y variando tiempos de síntesis se pudieron obtener cadenas de polímero de distinto peso molecular. El sistema empleado en todos los experimentos está constituido por el complejo catalizador CuBr/PMDETA y BPN como iniciador de la polimerización, Esquema 17. El interés en el empleo de haluros de nitrilo como el BPN reside en la presencia del grupo nitrilo fuertemente atractor de electrones lo que asegura que una rápida iniciación con la consecuente eficiencia en la etapa de crecimiento de la cadena.



Esquema 17. Polimerización ATRP de estireno (x, grado de polimerización promedio para la cadena de homopolímero).

A continuación se presenta, de manera descriptiva, el procedimiento experimental por el que se llevaron a cabo las sucesivas polimerizaciones ATRP. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se detallan cada una de las síntesis presentadas en esta memoria.

El procedimiento experimental se basa en el empleo de un matraz tipo Schlenk que asegura que la reacción se lleve a cabo en medio inerte, es decir en ausencia de oxígeno. Para ello el matraz es desgasificado previamente con corriente de $N_{2(g)}$ donde, a continuación se adicionan monómero, ligando y catalizador bajo ligera sobrepresión de nitrógeno en el interior del matraz. Con la mezcla de reacción preparada, se desgasifica el medio sometiéndolo a ciclos de congelación-vacío-fusión (*freeze-pump-thaw cycling*). Para ello, se introduce la ampolla de reacción en $N_{2(l)}$ hasta congelación, se somete a vacío durante unos minutos, se cierra el matraz y se descongela el contenido posteriormente sumergiéndola en baño de agua a 30 ºC. En el proceso de fusión se liberan los compuestos gaseosos en forma de burbujas. Se repite el proceso hasta 3 ciclos para eliminar de manera eficaz el oxígeno del medio. Por último se adiciona el iniciador al medio. Se cierra el sistema y se deja bajo atmósfera de nitrógeno. Se mete en baño termostatizado de silicona donde se llevará a cabo la polimerización por tiempo controlado. Transcurrido este tiempo, se extrae el matraz del baño termostatizado y se enfría, para finalizar la polimerización. El medio de reacción presenta mayor viscosidad, se diluye empleando 20-30 ml de cloroformo, dependiendo del grado de conversión al que se ha llegado en la polimerización, y se precipita en mezcla alcohólica. Se filtra a continuación, lavando con metanol el sólido obtenido. Por último se seca bajo vacío durante 24 horas.
La caracterización del producto obtenido se basa en el análisis de la distribución de pesos moleculares de las cadenas mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) y el análisis de la estructura y cuantificación de grupos terminales realizados mediante RMN de ^1H.

La composición del medio de reacción con el que se han llevado a cabo las polimerizaciones en ausencia de disolvente ha sido estireno/CuBr/PMDETA/BPN en relación 200/1/1/1. Se ha trabajado con un exceso importante de monómero teniendo en cuenta que éste constituye el medio en el que solubiliza la cadena de polímero en crecimiento. Las condiciones de temperatura y tiempo de cada síntesis se indican en la Tabla 1, ya que en las distintas polimerizaciones llevadas a cabo se han variado los tiempos de síntesis dependiendo de la temperaturas de reacción. Aunque éste resulta un sistema conocido y estudiado, con el objetivo del control en la obtención de polímeros con diferente peso molecular, se han realizado diversos experimentos controlado la temperatura a 80 ºC y 100 ºC.

Para cada sistema se recogen los valores de conversión obtenidos en la polimerización además de los pesos moleculares estimados mediante análisis SEC y RMN. Se incluye el valor del M_n teórico calculado a partir del rendimiento de la reacción según la ecuación (1).

$$M_{n,\ teórico=} (DP \times Conversión \times PM_{\ monómero}) + PM_{\ iniciador} + PM_{\ halógeno} \qquad (1)$$

donde DP representa el grado de polimerización máximo teórico de la reacción que viene determinado por la relación entre la concentración de monómero y la de iniciador; DP = [M]/[I].

Tabla 1. Polimerización en masa de estireno por ATRP. $[BPN]_0=[CuBr]_0=[PMDETA]_0$ = 0.043 M.

Polímero	**Temperatura (ºC)**	**Tiempo (h)**	**Conversión (%)**	$\mathbf{M_{n,\ teórico}}$	$\mathbf{M_{n,\ SEC}}$[a]	$\mathbf{M_w/M_n}$[a]	$\mathbf{M_{n,\ RMN}}$[b]	**%Br**[b]
$PS_{25}Br$	80	2	8	2000	1500	1.25	2700	99
$PS_{53}Br$	80	4	24	5000	4000	1.16	5600	99
$PS_{35}Br$	80	6	15	3300	2000	1.30	3800	99
$PS_{73}Br$	80	10	36	7700	6300	1.20	7700	90
$PS_{167}Br$	80	15	76	16000	12400	1.17	17500	99
$PS_{26}Br$	100	0.75	10	2400	1700	1.24	2800	99
$PS_{27}Br$	100	1.25	10	2300	1520	1.32	2900	99
$PS_{29}Br$	100	1.50	11	2500	1820	1.23	3100	99
$PS_{56}Br$	100	2	24	5200	3400	1.37	6000	99
$PS_{75}Br$	100	4	44	9400	7800	1.17	7900	75
$PS_{150}Br$	100	6	80	17000	17800	1.25	15700	60

[a] Determinado a partir de experimentos de SEC donde se ha empleado THF como disolvente y patrones de PS.

[b] Determinado a partir de la integral de la señal de RMN.

En la Tabla 1 se recogen las diferentes cadenas de PS obtenidas en cuya notación se ha incluido como subíndice el número de unidades monoméricas de estireno que componen la cadena, estimado éste a partir del $M_{n,\ RMN}$, teniendo en cuenta los pesos moleculares del iniciador y halógeno terminal de la cadena.

La caracterización de la distribución de pesos moleculares de los polímeros se ha realizado mediante SEC. Se ha empleado THF como eluyente y patrones de PS en la calibración. En la Tabla 1 se recogen los valores de $M_{n,\ SEC}$ y la relación M_w/M_n de cada polímero, indicativo del grado de polidispersidad de las cadenas. En la Figura 1 se incluyen como ejemplo las curvas SEC de algunas de las muestras de PS de diferente peso molecular obtenidas.

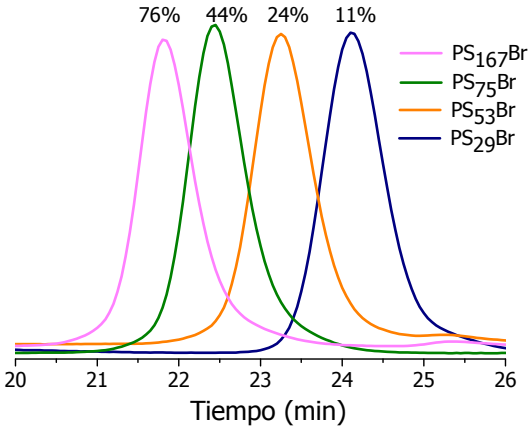


Figura 1. Curvas de SEC de los polímeros $PS_{29}Br$, $PS_{53}Br$, $PS_{75}Br$, $PS_{167}Br$ y porcentajes de conversión.

De las curvas obtenidas en el análisis SEC se comprueba tal y como era esperado que los polímeros presentan distribuciones estrechas y monodispersas.

La estructura y composición de las cadenas de PS obtenidas fue determinada mediante caracterización por RMN de ^1H.

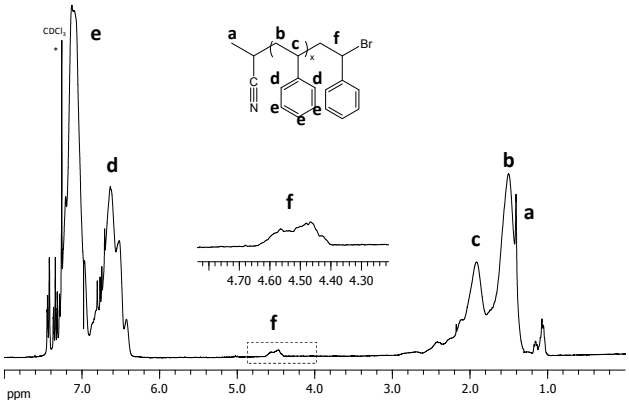


Figura 2. Espectro RMN de ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz) correspondiente a la muestra $PAN_{29}Br$ y asignación de las señales.

En la Figura 2 se muestra el espectro PS-Br con la asignación de las señales. En este espectro se observa la señal debida a los protones del grupo metilo de la molécula de iniciador a δ_H=1.2 ppm y en torno a 6.4 -7.2 ppm se localizan las señales de los protones de los anillos aromáticos de las diferentes unidades monoméricas que componen la cadena. Las señales debidas a los protones de los grupos metileno y metino del esqueleto de la cadena aparecen como señales anchas que se registran a δ_H=1.5

y δ_H=1.9 ppm, respectivamente. Sin embargo, en presencia del átomo de Br terminal, en posición α al metino, desplaza la señal hacia campos más bajos para formar parte de una señal de integración múltiple a δ_H=4.4 – 4.6 ppm (señal f).

El espectro RMN permite la estimación del peso molecular de la cadena de polímero por comparación del área de los picos de los protones de los anillos aromáticos de la cadena con el área de los protones del grupo metilo de la molécula de iniciador del extremo de la cadena. El cálculo se realiza ponderando el valor de las áreas al número de protones que contribuyen a cada señal. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1, $M_{n,\ RMN}$. De la misma manera se ha podido estimar el porcentaje de cadenas con halógeno terminal, % Br, mediante la relación entre las áreas de la señal del protón anexo al Br terminal y la señal del grupo metilo del iniciador presente en el extremo inicial de la cadena de polímero.

Los resultados de caracterización incluidos en la Tabla 1, muestran como en la mayoría de las polimerizaciones se obtuvo un alto porcentaje de cadenas con halógeno terminal, indicativo de que procesos de terminación fueron poco significativos en la polimerización. La coherencia entre los valores de M_n obtenidos experimentalmente mediante RMN, $M_{n,\ RMN}$, y los estimados teóricamente, $M_{n,\ teórico}$, indica la eficiencia del BPN como iniciador de la polimerización y como el número de especies radicalarias activas permanece constante durante todo el proceso de crecimiento de la cadena.

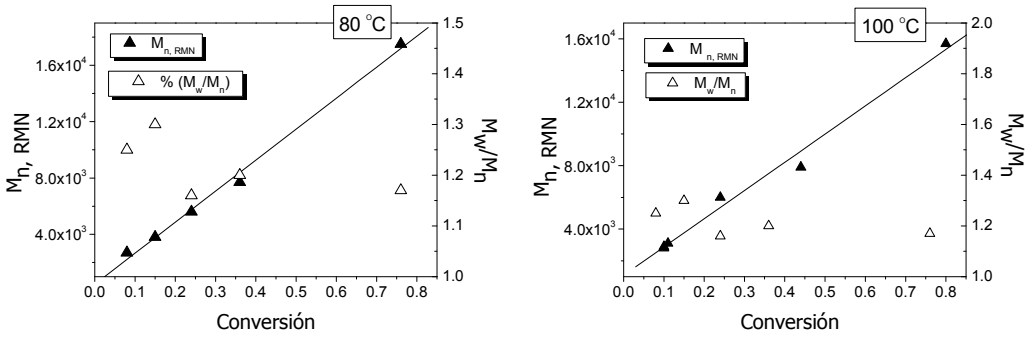


Figura 3. Dependencia de los valores de pesos moleculares, $M_{n,\ RMN}$, e índices de polidispersidad, M_w/M_n con el grado de conversión en el proceso, para las reacciones de polimerización de estireno en ausencia de disolvente llevadas a cabo a 80 ºC y 100 ºC.

La Figura 3 muestra la dependencia lineal de los valores de $M_{n,\ RMN}$ frente a la conversión, mostrando un claro incremento en el peso molecular de las cadenas de polímero a medida que avanza la reacción, es decir al aumentar la conversión. Esto se traduce en la existencia de una concentración constante de las cadenas radicalarias en crecimiento. Como ya ha sido estudiado en este tipo de procesos basados en polimerización controlada viviente, el inicio de reacciones de terminación irreversibles de las cadenas

se ve inhibido debido a la eficiencia de la etapa de iniciación y desactivación que transcurre de manera rápida y cuantitativa. Los bajos índices de polidispersidad obtenidos (M_w/M_n<1.4) se mantienen en valores que tienden a disminuir sensiblemente a medida que aumenta la conversión de la reacción, lo esperado para un proceso de polimerización radicalaria viviente. Lo contrario sería observado en sistemas donde la propagación se viese inhibida por reacciones secundarias que afectan a la cadena en crecimiento. En los datos mostrados en la Tabla 1, se observa como el grado de funcionalidad con halógeno terminal de las cadenas es cuantitativo, lo que asegura que la reacción de polimerización es un proceso de tipo viviente. Todo esto es indicativo de que en todos los casos se pudo llevar a cabo una polimerización viviente con un proceso de iniciación rápido y donde reacciones de transferencia de cadena o terminación son casi inexistentes. Éste, resulta además un factor determinante para el éxito en la siguiente etapa de funcionalización de las cadenas con grupos tiol que se realizará a partir de los grupos halógeno terminales presentes en las cadenas poliméricas tras su polimerización.

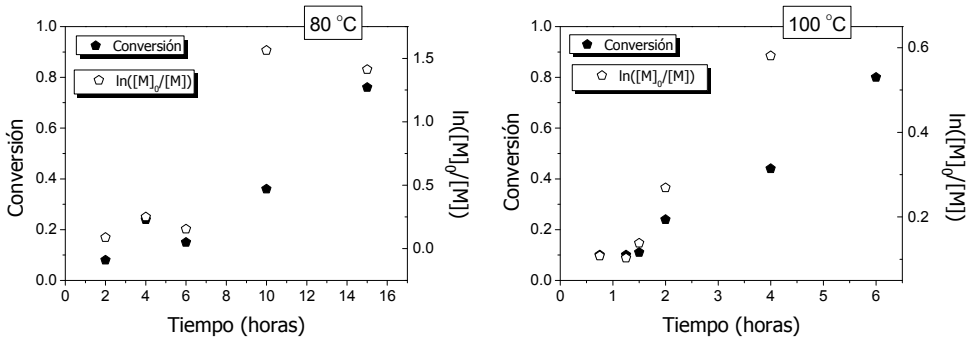


Figura 4. Cinética del proceso de polimerización en ausencia de disolvente para estireno a diferentes temperaturas.

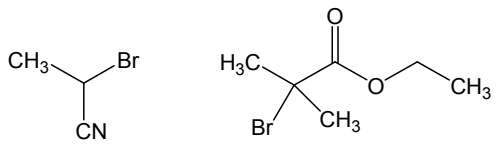
Referente a la cinética de la reacción se presenta la Figura 4 donde se trata de evaluar el avance de la reacción con el tiempo en coordenadas semilogarítmicas. La tendencia lineal asegura que el proceso está gobernado por una cinética de primer orden con respecto a la concentración de monómero, donde la concentración de especies radicales en crecimiento se mantiene constante. En este caso se observa como la tendencia se desvía de la linealidad indicando una variación en la concentración de especies radicales activas a medida que avanza la reacción, quizás debido a un control no total de las condiciones de reacción.

Con las diferentes muestras de PS-Br obtenidas se llevarán a cabo los tratamientos de funcionalización con grupos tiol en una segunda etapa del trabajo, lo que permitirá transformar los átomos Br terminales en grupos SH con el interés de finalmente coordinar estos polímeros a la superficie metálica de NPs.

SÍNTESIS ATRP DE POLIMETACRILATO DE METILO

El MMA fue polimerizado mediante ATRP mediada por catálisis de Cu. Se empleó catálisis en medio heterogéneo y todos los experimentos fueron realizados en masa, es decir en ausencia de disolvente. Esto último implica que al aumentar el grado de conversión de la reacción la viscosidad se incremente considerablemente debido a la insolubilidad de la propia cadena de PMMA en el monómero.

Dos tipos de familias de iniciadores se han empleado para la polimerización de MMA en este trabajo (Esquema 18). Los α-halopropionatos, haluros de alquilo activados con grupos carbonílicos atractores de electrones en posición α. Dentro de esta familia, se ha utilizado el etil-2-bromoisobutirato (EtBriBu) que en su estructura cuenta con un grupo éster en α al halógeno saliente, lo cual favorece su activación para la iniciación de la reacción. Otra familia de iniciadores utilizada en ATRP catalizada por Cu de MMA son los halonitrilos, que cuentan con grupos nitrilo (-C≡N) fuertemente atractores de electrones por lo cual resultan muy efectivos en la formación de especies radicales activadas. Referente a esta última familia de iniciadores, se ha polimerizado MMA usando BPN, mismo iniciador que el empleado en ATRP de estireno.

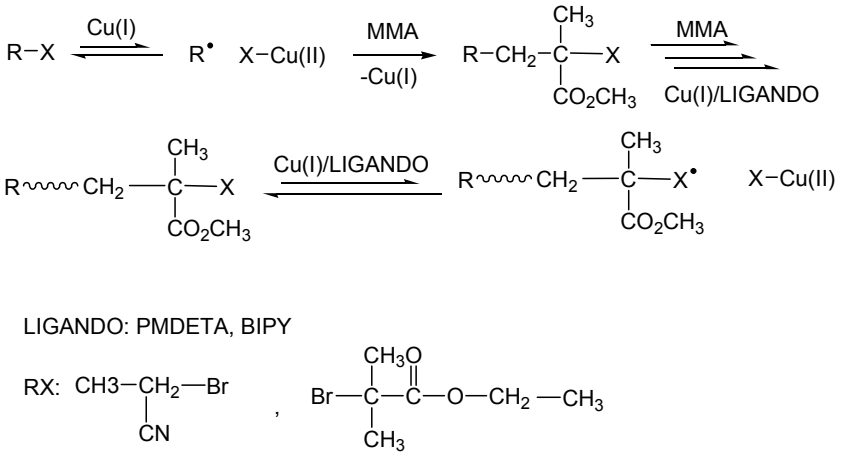


1 **2**

Esquema 18. Iniciadores en polimerización MMA: (1) 2-bromopropionitrilo, (2) etil-2-bromoisobutirato.

En el procedimiento experimental por el cual se llevaron a cabo las diferentes reacciones se siguió la misma metodología de trabajo que la descrita en la polimerización de estireno. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se detallan cada una de las síntesis desarrolladas en la polimerización de MMA.

Se ha polimerizado MMA empleando distintos sistemas, cambiando el tipo de iniciador y ligando en cada caso, con el objetivo de obtener cadenas con bajo índice de polidispersidad, con elevado porcentaje de halógeno terminal y de peso molecular controlado (ver condiciones en Tabla 2). De manera que, variando las condiciones del sistema se puedan obtener cadenas de PMMA con variados pesos moleculares. Los sistemas ensayados tienen en común el uso de Cu como catalizador de la polimerización. En el Esquema 19 se muestra el mecanismo de propagación de la cadena en este tipo de sistemas.



Esquema 19. Equilibrio de reacción para ATRP de MMA durante el proceso de propagación.

La caracterización se realizó fundamentalmente mediante RMN de ^{1}H y SEC. En la Tabla 2 se recogen las diferentes muestras de PMMA obtenidas en la polimerización ATRP para cada uno de los sistemas, donde se indican los valores de conversión, pesos moleculares estimados teóricamente y a partir de los espectros de RMN ($M_{n,\,teo}$, $M_{n,\,RMN}$), índices de polidispersidad (M_w/M_n) obtenidos para cada sistema y porcentajes de halógeno terminal de las cadenas (% Br).

Tabla 2. Polimerización MMA en masa para diferentes sistemas. Determinación de pesos moleculares e índices de polidispersidad para los diferentes polímeros obtenidos.

Polímero	**Iniciador**	**Ligando**	**t(min)**	**T (ºC)**	**Conversión (%)**	**$M_{n,\,teo}$[e]**	**$M_{n,\,RMN}$[f]**	**$M_{n,\,SEC}$[g]**	**M_w/M_n[g]**	**%Br[f]**
$PMMA_{767}Br$	BPN[a]	PMDETA	35	100	29	6000	-	76900	2,85	-
$PMMA_{70}Br$	BPN[b]	BIPY	30	90	9	1200	-	7200	1,47	-
$PMMA_{134}Br$	EtBiBu[c]	PMDETA	35	100	41	4400	13800	9600	1,32	90
$PMMA_{122}Br$	EtBiBu[d]	BIPY	35	100	4	700	12500	9200	1,43	95

[a] BPN/CuBr/PMDETA/MMA = 1/1/1/200. [b] BPN/CuBr/BIPY/MMA = 1/1/1/100. [c] EtBriBu/CuBr/PMDETA/MMA = 1/1/3/100. [d] EtBriBu/CuBr/BIPY/MMA = 1/1/2/100. [e] Estimado a partir de los valores de conversión y el grado de polimerización, según la ecuación 1. [f] Valores obtenidos a partir de la integración de los picos en los espectros de RMN de ^1H. [g] Estimación realizada a partir de los análisis SEC empleando THF como disolvente y PMMA como patrón en la calibración.

En la Figura 5 se recoge, de manera representativa, la caracterización realizada mediante RMN de ^1H de la estructura y funcionalización del homopolímero $PMMA_{134}Br$ obtenido en la polimerización iniciada por EtBriBu y catalizada por el complejo CuBr/PMDETA a 100 ºC.

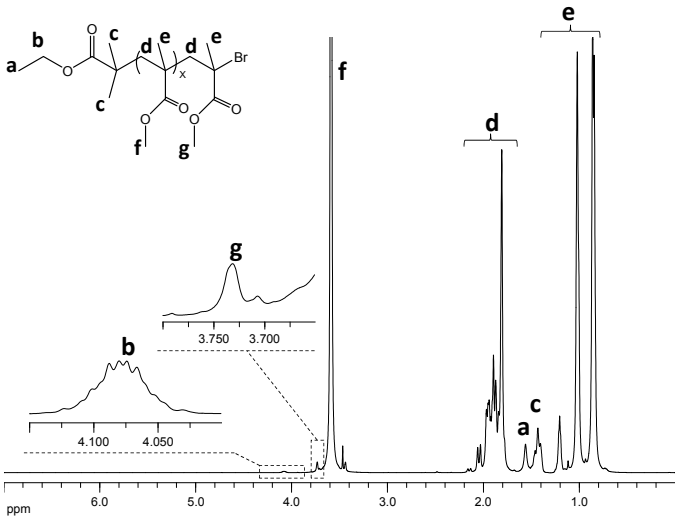


Figura 5. Espectro RMN de ^1H ($CDCl_3$, 500 MHz) correspondiente a la muestra $PMMA_{134}Br$ y asignación de las señales.

En el espectro se muestra la asignación de las diferentes señales para la cadena de PMMA. En torno a 4.07 ppm se registra la señal, de muy poca intensidad, asignada a los protones del grupo metileno del iniciador que se presenta como multiplete. En forma de singlete estrecho y bien resuelto, aparece la señal de los protones de los metilos de los grupos ester de las diferentes unidades monoméricas del homopolímero a δ_H=3.5 ppm. Se observa como esta misma señal sufre un pequeño desplazamiento hacia campos más bajos, cuando se trata del CH_3 en posición α al átomo de halógeno terminal, dando lugar a un pequeño pico a δ_H=3.7 ppm.

La relación entre el valor de las áreas de las señales asignadas a los metilos de los grupos ester (f) y el metileno de la molécula de iniciador (b), ponderadas al número de protones al que corresponden, permiten estimar experimentalmente el grado de polimerización de la cadena y conocer así la composición de la misma, como se muestra en la Tabla 2. A partir del espectro de RMN, se realizó también la estimación del porcentaje de cadenas con halógeno terminal tras la polimerización. Esto es, la relación entre las áreas de las señales de los grupos metilos de ester en posición α al bromo terminal (g) con respecto al metileno del iniciador (b). En este aspecto, resulta importante obtener muestra de polímero que cuente con elevado porcentaje de Br ya que asegura el poder llevar a cabo tratamientos de post-funcionalización en las cadenas.

En la Tabla 2 se recogen también los porcentajes de Br terminales estimados en cada polimerización a partir de los espectros de RMN de ^{1}H. Cabe indicar que en el caso de $PMMA_{767}$ y $PMMA_{70}$, debido a que las señales de los protones de la molécula de iniciador aparecen solapadas con las de la propia cadena de polímero, no se pudieron realizar las estimaciones de pesos moleculares y en consecuencia de los porcentajes de Br terminales en la muestra. Para las demás muestras estos valores resultaron acorde a lo esperado para polimerizaciones del tipo ATRP, de manera que, la cadena de polímero resultante presente carácter viviente.

En cualquier caso, tal y como se comentó en el apartado referente a la síntesis de PS, se puede concluir que a partir de las cadenas de PMMA-Br obtenidas, se tratará de funcionalizar su extremo terminal halogenado con un grupo SH, como segunda etapa en el proceso, para finalmente emplearla a modo de ligando de naturaleza polimérica en la estabilización de NPs metálicas objetivo final en el trabajo.

SÍNTESIS ATRP DE POLIACRILONITRILO

La síntesis ATRP llevada a cabo en este trabajo se realizó bajo condiciones estudiadas previamente en diferentes sistemas.

Una de las condiciones fundamentales a tener en cuenta en la síntesis de PAN es su insolubilidad en disolventes orgánicos convencionales además de en su propio monómero. Todo ello obliga a que la polimerización se lleve a cabo en presencia de determinados disolventes. En este trabajo se empleó EC como disolvente. La polimerización tuvo lugar en un rango de temperaturas entre 45 ºC y 55 ºC. Como iniciador se empleó BPN, siendo esta familia de α-halogenopropionitrilos la más efectiva en la polimerización de este tipo de monómeros debido a que la estructura que presentan es homóloga a la de las especies durmientes que participan en la reacción. Esto favorece un rápido proceso de iniciación en comparación con otros iniciadores empleados, como por ejemplo haluros bencílicos. El sistema de catálisis está formado por CuBr/bipy. Se llevaron a cabo diferentes polimerizaciones donde se emplearon diversas relaciones catalizador/ligando dependiendo del grado de polimerización de la cadena que se polimeriza.

El dispositivo experimental es similar al empleado en las reacciones de polimerización de estireno y MMA descritas previamente con la diferencia de que para AN ahora la polimerización se lleva a cabo en presencia de disolvente. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se recogen las condiciones experimentales empleadas en la polimerización ATRP de las cadenas de PAN.

La caracterización de los polímeros obtenidos se realiza a mediante RMN de ^{1}H, junto con análisis realizados por SEC.

En la Tabla 3 se indican las condiciones de síntesis empleadas en la polimerización de AN y la caracterización de las cadenas de polímero finalmente obtenidas. Se muestran valores de conversión, $M_{n,\ teórico}$, calculado según la ecuación (1), $M_{n,\ RMN}$, estimados mediante la integración de los picos en el espectro RMN de ^{1}H de PAN y las estimaciones del porcentaje de cadenas con grupos Br terminales en cada muestra.

Tabla 3. Síntesis ATRP PAN variando condiciones de tiempo y temperatura.

Polímero	**Temperatura (ºC)**	**Tiempo (h)**	**Conversión (%)**	$M_{n,\ teórico}$	$M_{n,\ RMN}$ [c]	M_w/M_n [d]	**%Br** [c]
$PAN_{20}Br$ [a]	45	3	21	1300	1200	1.18	66
$PAN_{22}Br$ [a]	45	3.25	27	1700	1300	1.13	75
$PAN_{33}Br$ [a]	45	3.3	38	2200	1900	-	63
$PAN_{101}Br$ [b]	55	2.5	39	4400	5500	-	45
$PAN_{114}Br$ [b]	55	4	60	6600	6200	1.02	48

AN_0/BPN_0= 100/1[a] ; 200/1 [b]. BPN/CuBr/bipy= 1/0.1/0.3 [a] ; 1/0.5/1.5 [b]. [c] Estimación realizada a partir de la integración de las señales en los espectros de RMN de ^1H. [d] Estimación realizada a partir de los análisis SEC empleando DMF como disolvente y PS como patrón en la calibración.

A continuación se presenta el espectro RMN de ^1H de $PAN_{22}Br$ en DMSO-d_6, donde se muestra la estructura de la cadena de polímero y la asignación de las señales en el espectro (Figura 6).

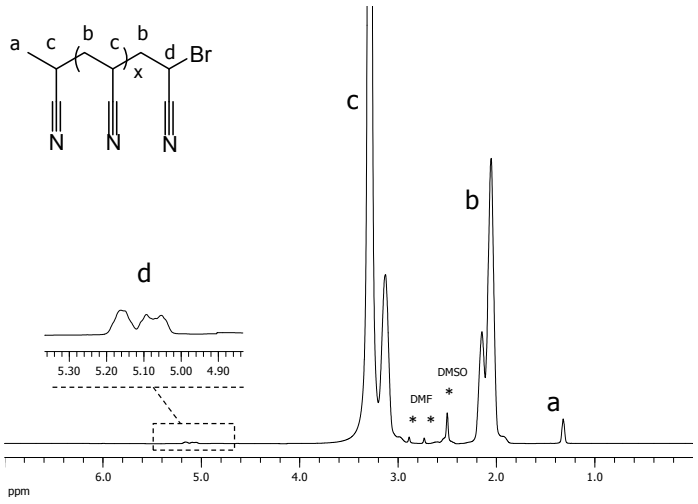


Figura 6. Espectro RMN de ^1H (DMSO-d_6, 500 MHz) correspondiente a la muestra $PAN_{22}Br$ y asignación de las señales.

En el espectro se observa la señal de los protones del grupo metilo inicial de la cadena de la molécula de iniciador a δ_H=1.3 ppm. En torno a δ_H=5.0-5.2 ppm, se encuentra el multiplete correspondiente a la señal del protón del grupo metino del esqueleto de la cadena situado en posición α al átomo de Br

terminal. La asignación de las señales correspondientes a los grupos CH_2 y CH del esqueleto de la cadena, se localizan a δ_H de 2.0 y 3.1 ppm, respectivamente. A partir de las áreas estimadas de la integración de estos picos y por comparación entre las áreas correspondientes a los protones del esqueleto de la cadena (grupos CH_2 o CH) con el área del protón anexo al Br terminal de la cadena se hace la estimación del peso molecular de la cadena, $M_{n,\ RMN}$, además del grado de funcionalización de las cadenas con átomos de Br terminales, % Br, como se indica a continuación.

Estimación del número de unidades monoméricas en el homopolímero:

$$n = \frac{\frac{\text{área b}}{2}}{\frac{\text{área a}}{3}}$$

A partir del valor de n se calcular el peso molecular de la cadena:

$$M_{n,\ RMN} = PM_{(iniciador)} + (n.PM_{(unidad\ monomérica)}) + PM_{Br}$$

La correlación existente entre los valores de peso molecular calculados teóricamente, $M_{n,teórico}$, y los estimados a partir de las señales de RMN, $M_{n,RMN}$, da idea de que la reacción transcurre con cierto control sobre el sistema. Analizando la evolución del proceso, en la Figura 7 se muestra la representación de los valores de conversión frente a $M_{n,\ RMN}$. Se observa una tendencia *a priori* lineal en el incremento del peso molecular con la conversión del proceso, que refleja como el mecanismo aparece con cierto control, aunque para la completa evaluación del proceso sería necesario definir mejor este perfil. En todo caso, el control obtenido, sobre todo en las primeras etapas, para bajos valores de M_n, resulta muy efectivo para este tipo de sistema. Cabe destacar que los valores de los índices de polidispersidad obtenidos, inferiores a 1.2 para los sistemas analizados, resultan muy adecuados para este tipo de monómero.

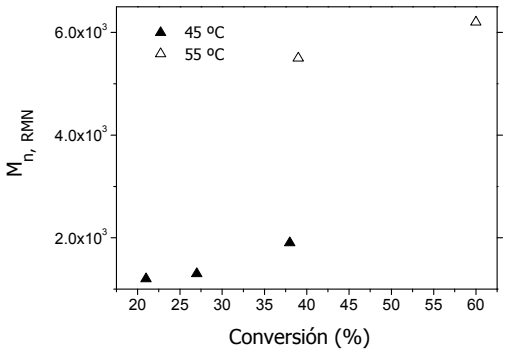


Figura 7. Evolución de $M_{n,\ RMN}$ con la conversión para la polimerización ATRP de AN llevada a cabo para la obtención de las diferentes cadenas con distinto peso molecular.

Con las diferentes muestras de PAN-Br, y al igual que se realizará para los demás polímeros obtenidos, se llevarán a cabo los tratamientos de funcionalización que permitirán transformar los Br terminales en grupos SH, con gran afinidad hacia la superficies metálicas, con el objetivo final de su empleo con ligandos poliméricos funcionalizados en la síntesis de NPs.

3.1.2. Polimerización copolímeros bloque y caracterización

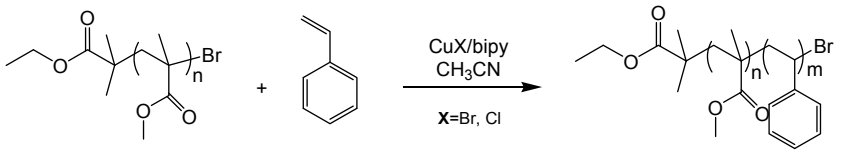
En el siguiente apartado se recogen la síntesis y caracterización de diferentes CBs obtenidos mediante una segunda etapa de polimerización ATRP a partir de los homopolímeros obtenidos previamente.

SÍNTESIS ATRP DE PMMA-*b*-PS

Además de los homopolímero obtenidos mediante procesos ATRP con alto grado de halógeno terminal y control sobre el peso molecular final, se han tratado de preparar cadenas poliméricas de copolímero dibloque (CDB) diseñadas con control sobre la longitud y funcionalidad terminales.

La preparación de PMMA-*b*-PS fue llevada a cabo mediante ATRP catalizada por Cu (Esquema 20). El procedimiento experimental para la obtención de los copolímeros es similar al empleado en la preparación de las cadenas de homopolímero. La síntesis tiene lugar en ausencia de oxígeno y humedad en el medio. Como iniciador de la polimerización del estireno se empleó la cadena de homopolímero PMMA-Br obtenida previamente mediante ATRP, con composición $PMMA_{134}Br$, incluida en la Tabla 2. Para la catálisis se empleó el sistema CuBr/bipy en presencia de acetonitrilo al 60 % peso.

La adición al medio de un disolvente como el acetonitrilo, con una elevada constante dieléctrica, actúa favoreciendo la formación del complejo metálico $[Cu(I)bipy_2]Br^-$, activando el poder catalítico de éste en la polimerización. Posteriormente la mezcla de reacción es sometida a calentamiento controlado por un espacio de tiempo en el cual la polimerización tiene lugar. El procedimiento experimental se detalla en el punto 4 del capítulo, Parte Experimental.



Esquema 20. Ruta sintética para la preparación del copolímero PMMA-*b*-PS (n y m corresponden a los grados de polimerización promedios para cada uno de los bloques).

Siguiendo estas mismas condiciones de síntesis se llevaron a cabo otras polimerizaciones, reduciendo el tiempo de síntesis y variando la temperatura hasta los 80 ºC. En estos casos se obtuvieron rendimientos muy bajos para la copolimerización del estireno indicativo de que el proceso de activación no se vio lo suficientemente favorecido en estas condiciones. Solamente a 110 ºC y empleando tiempos de reacción largos se han podido obtener rendimientos razonables en este proceso de polimerización.

Tabla 4. ATRP de PMMA-*b*-PS empleando como macroiniciador $PMMA_{134}Br$ ($M_{n,\ RMN}$= 13800 g/mol) variando temperatura y tiempos de síntesis.

Código	**Temperatura (ºC)**	**Tiempo (h)**	**Conversión (%)**	**UM_{MMA}/UM_{STY}**	**$M_{n\ teórico}$**	**$M_{n,RMN}$**	**M_w/M_n**	**%Br**
CO-1[a]	100	5	-	-	-	-	-	-
CO-2[b]	80	21	1.6	134/18	14350	15570	1.22	26
CO-3[b]	110	5	-	-	-	-	-	
CO-4[b]	110	21	13	134/61	17800	20000	1.23	76

[a] PMMA/CuCl/bipy/estireno=1/1/3/300; [b] PMMA/CuBr/bipy/estireno=1/1/3/300.

En la Figura 8 se muestran como ejemplo las distribuciones de pesos moleculares (SEC) de la cadena de copolímero CO-4 y del homopolímero $PMMA_{134}Br$, empleado como iniciador en la polimerización del bloque PS.

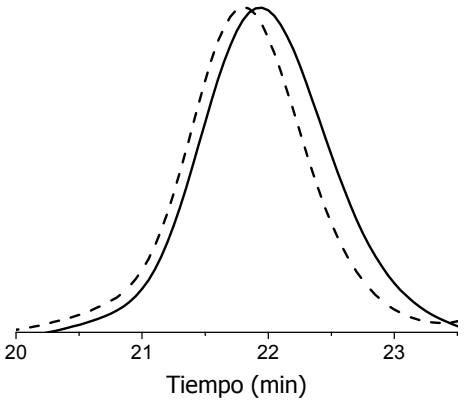


Figura 8. Curvas de SEC del homopolímero $PMMA_{134}Br$ (línea continua) y copolímero CO-4 (línea discontinua).

Esta técnica permitió estimar valores de M_n de 9600 y 13800 g/mol, correspondientes al homopolímero $PMMA_{134}Br$ y copolímero CO-4, respectivamente. Las curvas SEC muestran distribuciones unimodales observándose un desplazamiento hacia menores tiempos para la curva del copolímero CO-4. Esto es coherente con el hecho de que el copolímero presenta un mayor peso molecular, en este caso el incremento cuantificado mediante SEC es 4200 g/mol. Este desplazamiento no parece muy significativo, especialmente si se compara con el dato obtenido a partir de la integración de las señales de RMN, como se muestra en la Tabla 4, cuyo valor estimado fue de 20000 g/mol. Por tanto la estimación del peso molecular realizada mediante SEC de la cadena PMMA-*b*-PS con la calibración de PMMA, no resultó del todo adecuada para este sistema, condicionando el resultado. Del análisis SEC hay que destacar además que los valores de polidispersidad de las cadenas, en torno a 1.2, resultan muy adecuados a lo que correspondería obtener para un proceso ATRP.

La caracterización estructural del copolímero y la determinación del porcentaje de halógeno terminal en las cadenas se realizó mediante RMN de ^1H. Como ejemplo, en la Figura 9 se recoge el espectro del polímero CO-4 ($PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}).

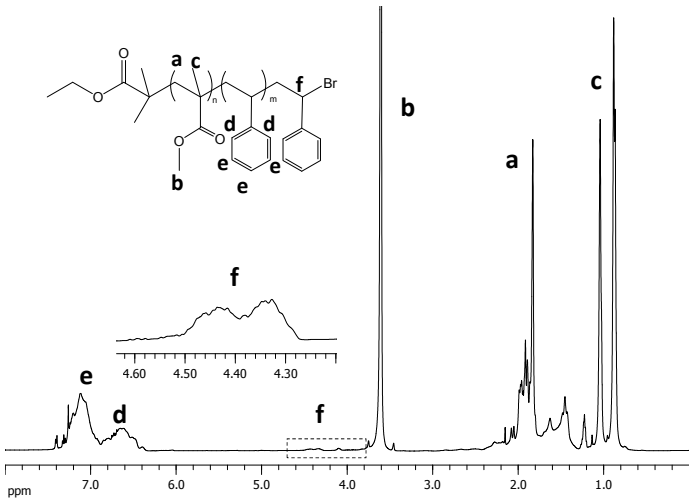


Figura 9. Espectro de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 500 MHz) de copolímero $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61} y asignación de las señales.

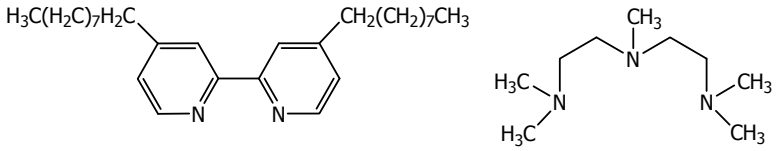
En el espectro se encuentran las señales de los protones aromáticos de los anillos bencénicos del estireno situadas en torno a 6.5-7.5 ppm que demuestran la presencia de las unidades estireno que fueron incorporadas a la cadena en la polimerización. En la Tabla 4 se comparan los pesos moleculares promedio en número, M_n, los estimados mediante RMN, $M_{n,\,RMN}$, y los calculados teóricamente, $M_{n,\,teórico}$, observando cómo éstos dos últimos resultan bastante coherentes entre sí. Para las muestras CO-1 y CO-3 la polimerización apenas tuvo lugar como se pudo comprobar mediante análisis gravimétrico y a partir de los espectros de RMN de ^{1}H, donde no se identificó ningún pico correspondiente al nuevo bloque PS. En el caso de CO-1 el proceso de intercambio de halógeno con el uso de CuCl como catalizador no fue favorable posiblemente debido a una baja relación de sal de cobre en el medio. Como consecuencia el proceso de iniciación se vio muy desfavorecido y la reacción apenas tuvo lugar. Para la muestra CO-3 el tiempo de síntesis fue insuficiente. Se pudo comprobar con la muestra CO-4 como incrementando el tiempo de polimerización hasta las 21 horas tuvo lugar la polimerización del segundo bloque PS.

A partir del copolímero obtenido, en una segunda etapa, se llevará a cabo la reacción de funcionalización con grupo tiol de la cadena sobre el bloque terminal PS, siguiendo el mismo procedimiento que para el homopolímero de estireno. La obtención de la cadena dibloque funcionalizada permitirá el empleo de copolímero con especificidad particular del bloque de PS en la estabilización de sistemas de NPs metálicas.

SÍNTESIS ATRP DE PAN-*b*-PMMA

La síntesis de copolímero PAN-*b*-PMMA se ha llevado a cabo mediante catálisis con Cu utilizando intercambio de halógeno para un mejor control del proceso ATRP. Como catalizador se ha empleado CuCl y como macroiniciador el homopolímero PAN-Br. En este sistema, en el cual se lleva a cabo un intercambio de halógeno entre el macroiniciador y el complejo catalítico idealmente se favorece un rápido proceso de iniciación, y se controla la etapa de propagación asegurando eficiencia en el proceso de crecimiento de la cadena, etapa de fundamental interés que determina los valores de pesos moleculares y dispersidades de las cadenas.

Como sistema de catálisis se han ensayado dos tipos de ligandos nitrogenados. De la familia de los ligandos basados en el compuesto 2,2´-bipiridina funcionalizado en posiciones 4,4´, en este caso se empleó la 4,4´-dinonil-2,2´-bipiridina (dNbipy), la cual favorece un medio de catálisis homogéneo. El segundo tipo de ligando ensayado fue la amina lineal tridentada PMDETA. Ambos ligandos comerciales, fueron utilizados sin ningún tipo de procedimiento previo de purificación. En el Esquema 21 se muestran las estructuras de estas dos moléculas.



dNbipy **PMDETA**

Esquema 21. Ligandos empleados en la polimerización de PAN-*b*-PMMA.

La polimerización de CBs a partir de PAN-Br como macroiniciador se hace en presencia de disolvente. Éste resulta imprescindible en la polimerización, debido a la insolubilidad del PAN en el propio monómero MMA. En este caso, y de manera bastante novedosa en este tipo de sistemas, se empleó 2-cianopiridina (2CNP) como disolvente. Este compuesto ya fue usado con éxito en trabajos previos desarrollados en este grupo de investigación para la obtención de otro CB basado en PAN, el PAN-*b*-PS.[28]

El estudio de polimerización de los copolímeros PAN-*b*-PMMA se llevó a cabo variando diversas condiciones del sistema. En la Tabla 5, mostrada a continuación, se recogen las condiciones en las que se llevó a cabo cada polimerización.

Tabla 5. Condiciones experimentales para las diferentes síntesis de los copolímeros PAN-*b*-PMMA a partir de macroiniciador PAN-Br.

Código	Monómero/Iniciador/ Catalizador/Ligando	T (ºC)	t (h)	Conversión (%)	UM_{AN}/UM_{MMA}	M_n teórico	$M_{n,RMN}$	M_w/M_n	%Cl
[a]CO-5	500/1/1/1	100	0.2	25	22/165	13900	17900	-	8.6
[a]CO-6	500/1/1/1	100	0.75	26	22/166	14400	18000	-	10
[a]CO-7	500/1/1/1	100	6.5	60	22/392	31400	40600	-	14
[a]CO-8	500/1/1/1	100	6.5	71	114/402	41800	46400	-	3
[b]CO-9	500/1/1/2	100	0.2	17	22/121	9900	13400	1.88	8.6
[b]CO-10	500/1/1/2	100	0.75	26	22/151	14400	16400	2.08	12
[b]CO-11	500/1/1/2	80	0.2	11	22/69	6900	8200	2.73	4.6
[b]CO-12	500/1/1/2	80	0.75	17	22/113	9900	12600	2.76	7.6
[b]CO-13	500/1/0.5/1	80	0.2	12	22/65	7400	7900	-	4.6
[b]CO-14	500/1/0.5/1	80	0.75	8	22/52	5400	6500	-	4.3
[b]CO-15	500/1/0.5/1	80	2.4	8	22/46	5400	2300	-	4.3
[b]CO-16	500/1/0.1/0.2	80	0.2	1.5	22/13	2100	2600	-	6.6
[b]CO-17	500/1/0.1/0.2	80	0.75	2.2	22/18	2500	3000	-	2.3
[b]CO-18	500/1/0.1/0.2	80	2	3.4	22/27	3000	4000	-	2.3

[a] MMA/PAN_n-Br/CuCl/PMDETA; [b] MMA/PAN_n-Br/CuCl/dNbipy; 2CNPY (0.15 mol), MMA (0.15mol), CO-8: MMA (0.03mol).

Los CBs se han caracterizado estructuralmente mediante RMN de ^1H y FTIR. Las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros se han determinado mediante SEC realizada en THF y también en DMF, observándose la formación de agregados debido a la presencia de PAN en la cadena, como ya ha sido observado para el sistema PAN-*b*-PS previamente.[28]

En la Figura 10 se muestra el espectro RMN de ^{1}H para el copolímero PAN_{22}-*b*-$PMMA_{165,}$ entrada CO-5 recogida en la Tabla 5.

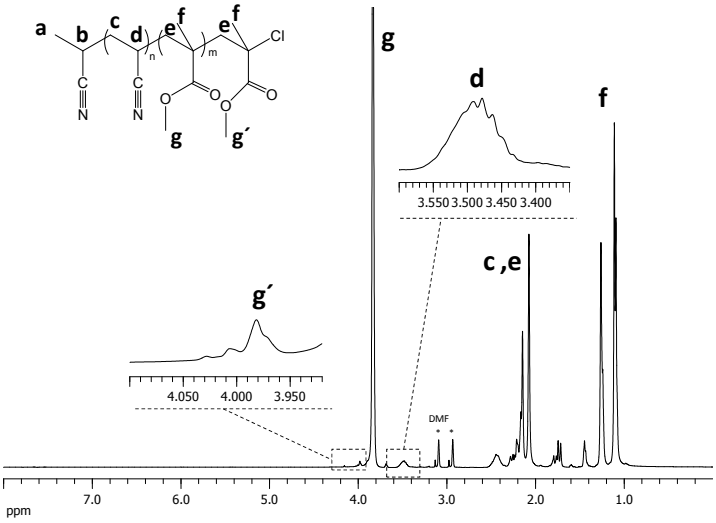


Figura 10. Espectro de RMN de ^{1}H (DMF-*d*$_7$, 500 MHz) de copolímero PAN_{22}-*b*-$PMMA_{165}$ (CO-5) y asignación de las señales.

En el espectro de RMN se observan los picos correspondientes a los dos bloques de la cadena, mostrando como la polimerización de MMA ha tenido lugar a partir del iniciador PAN_{22}-Br. Como señales significativas del bloque PAN iniciador se localiza a δ_H=3.5 ppm el pico asignado al grupo metino del esqueleto de la cadena. En torno a 3.83 ppm se encuentra el pico característico del metilo del grupo éster correspondiente al bloque PMMA. Con un desplazamiento de tan solo de 0.15 ppm, a δ_H=3.98 ppm, se identifica el metilo del grupo ester de la última unidad monomérica del bloque PMMA y por tanto en posición α al Cl terminal de la cadena. A partir de la relación entre las áreas relativas de los picos asignados a cada bloque se puede conocer la composición de la cadena dibloque (UM_{AN}/UM_{MMA}), como se recoge en la Tabla 5 para cada uno de las cadenas dibloque obtenidas. Por otra parte, la relación de áreas relativas referidas a la integración del metilo anexo al halógeno terminal permite la estimación del porcentaje de Cl terminal resultante en cada sistema.

La estimación de porcentajes muy bajos de Cl terminal en todas las síntesis, a pesar del uso de dos ligandos diferentes (PMDETA y dNbipy) y de diferentes relaciones iniciador/catalizador/ligando, indica que en todos los casos tiene lugar una rápida terminación de la mayoría de los centros activos, posiblemente por reducción del radical[28]. Por otro lado, solamente en las síntesis llevadas a cabo en presencia de elevadas concentraciones de catalizador y a temperatura de 100 ºC (CO-5, CO-10),

condiciones correspondientes a mayores velocidades de polimerización, se obtuvieron conversiones y pesos moleculares más apropiados, antes de que la inevitable terminación limite el crecimiento controlado de la cadena. Al mismo tiempo las distribuciones de peso molecular más estrechas están directamente relacionadas con las condiciones de síntesis correspondientes a las cinéticas más rápidas.

A partir de los copolímeros PAN-*b*-PMMA obtenidos se llevaron a cabo estudios de coordinación y estabilización de NPs metálicas en sistemas coloidales actuando éstos como agentes poliméricos estabilizantes. A diferencia de los demás polímeros preparados, en este caso debido a la dificultad añadida en la funcionalización del bloque PMMA con grupos tiol (como se recoge en el apartado de funcionalización de ligandos), no se modificaron las cadenas poliméricas con grupos tiol. Cada uno de los bloques constituyentes de la cadena, PAN y PMMA, presentan cierto carácter funcional debido a los grupos nitrilo y grupos carboxilo presentes en cada una de sus unidades monoméricas, respectivamente. Este hecho resulta interesante en relación a su afinidad por la superficie metálica de las NPs, lo que permitió centrar el estudio en la capacidad que este tipo de cadenas presenta para el control y estabilización de NPs metálicas en medios de esta naturaleza.

3.2. POLIMERIZACIÓN RAFT DE LIGANDOS

Además de los polímeros preparados de manera controlada mediante polimerización ATRP, se ha llevado a cabo la preparación de cadenas de homopolímero mediante otro método de polimerización radicalaria controlada, la técnica RAFT. Ésta transcurre por un mecanismo de adición-fragmentación de la cadena y permite también el control en la reacción de polimerización. A diferencia de ATRP, la técnica RAFT, debido a las condiciones intrínsecas del mecanismo por el que transcurre, permite la obtención de cadenas de polímeros en cuyo extremo terminal pueden presentar, dependiendo del tipo de CTA empleado, grupos ditioester que aportan funcionalidad adicional a la cadena polimerizada. Junto con el interés en la funcionalidad de las cadenas, hay que destacar que esta técnica resulta apropiada para la polimerización de manera sencilla de monómeros de muy diferente naturaleza.

Debido a lo anteriormente expuesto, en el desarrollo de este trabajo basado en la técnica RAFT, se ha llevado a cabo la preparación de dos tipos de cadena de homopolímero. En primer lugar se presenta nuevamente la polimerización de MMA como estrategia en un solo paso para la obtención de las cadenas PMMA con el residuo terminal funcional. En segundo lugar y, con el empleo de un sistema diferente se ha podido llevar a cabo la polimerización de ácido metacrílico (MAA), monómero de naturaleza hidrófila y con interesantes propiedades debido a la biocompatibilidad que presenta. Como

paso previo a las reacciones de polimerización, el trabajo se ha centrado en la obtención de los CTAs empleados en la polimerización de estos dos tipos de monómeros.

Este trabajo fue realizado durante la estancia doctoral en el *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques* en la *Université Bordeaux 1* (Francia) en el grupo del Prof. Ives Gnanou y bajo la supervisión del Prof. Daniel Taton.

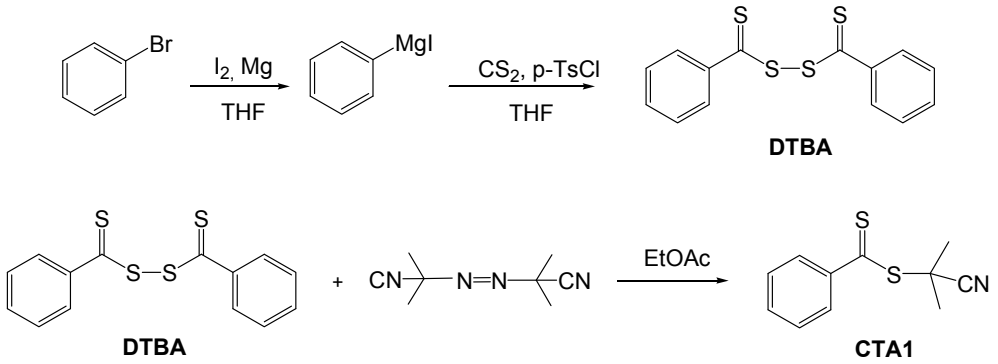
SÍNTESIS RAFT DE POLIMETACRILATO DE METILO

Se llevó a cabo la polimerización RAFT de MMA empleando un ditioéster como CTA en el proceso de crecimiento de la cadena. En el mecanismo de la reacción de polimerización de este tipo de monómero se genera un intermedio radicalario terciario, lo que implica que la molécula de CTA empleada deba presentar un buen grupo saliente que permita llevar a cabo el proceso de transferencia de cadena con una alta constante de transferencia. Al mismo tiempo esta especie saliente radicalaria debe asegurar el reinicio del proceso. Como CTA que actúe cumpliendo estos requisitos se ha empleado un ditiobenzoato cianoalquílico terciario, 2-ciano-2-propilditiobenzoato. En éste, el grupo fenilo actúa como estabilizante de la especie radicalaria intermediaria e incrementa la reactividad del tiocarbonilo (C=S) favoreciendo así el proceso de adición radicalario asegurando control sobre la polimerización. Este tipo de CTA ha sido muy estudiado en la polimerización de este tipo de monómeros y junto con el ditiobenzoato de cumilo resultan muy efectivos en la polimerización de MMA.[34,66].

SÍNTESIS AGENTE DE TRANSFERENCIA: CTA1

La síntesis del CTA, el ditiobenzoato de cianoisopropilo, empleado en la polimerización de MMA se ha llevado a cabo empleando el ácido ditiobenzoico (DTBA) como precursor, según la ruta sintética que se recoge en el Esquema 22. La síntesis se esquematiza en dos etapas diferenciadas, en primer lugar la síntesis de disulfuro de difenilditiocarbonilo a partir del cual se obtiene la molécula final de CTA por reacción con una molécula de azocompuesto dando lugar a la formación del ditiobenzaoato terciario que actúa como agente transferente en la polimerización, al que se hará referencia de aquí en adelante como CTA1.[67] El procedimiento experimental seguido para la síntesis de este compuesto se detalla en el punto 4 del capítulo, Parte Experimental.

[66] M. Benaglia, E. Rizzardo, A. Alberti, M. Guerra *Macromolecules* 38, 3129-3140, 2005.
[67] W.G. Weber, J.B. McLeary, R.D. Sanderson *Tetrahedron Letters* 47, 4771-4774, 2006.



Esquema 22. Ruta sintética para la preparación de CTA1.

La caracterización del producto obtenido y la determinación del grado de pureza se realizaron mediante espectroscopía de RMN de ^{1}H para la molécula de disulfuro precursora y para el compuesto final CTA1.

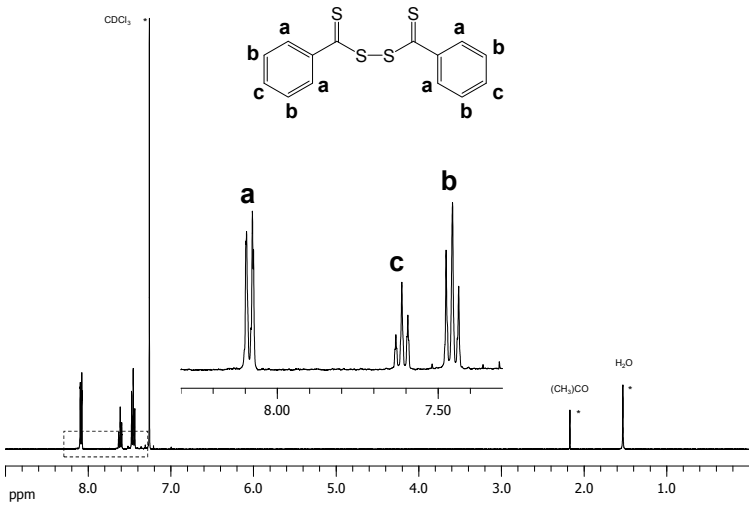


Figura 11. Espectro RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) de disulfuro de difenilditiocarbonilo y asignación de las señales.

La Figura 11 presenta el espectro de RMN de ^{1}H de la molécula de disulfuro empleada como precursora en la obtención del CTA1. Las únicas señales que se observan son las asignadas a los protones de los anillos aromáticos que aparecen a 8.1 ppm, 7.6 ppm y 7.4 ppm. A la vista del espectro el compuesto parece estar libre de impurezas debidas a los propios reactivos o a subproductos de reacción.

Los resultados obtenidos por RMN de ^{1}H del compuesto CTA1 que se muestran en la Figura 12 están de acuerdo también con la estructura química de la molécula propuesta. Se observan las señales asignadas a los protones del anillo aromático que aparecen en torno a 7.4 – 7.9 ppm. En este espectro se encuentra además la señal debida a los grupos metilo de la unidad cianoisopropílica, δ_H=1.94 ppm, lo que asegura que la reacción con el azocompuesto ha tenido lugar. A la vista del espectro, el producto aparece libre de impurezas y con señales bien definidas.

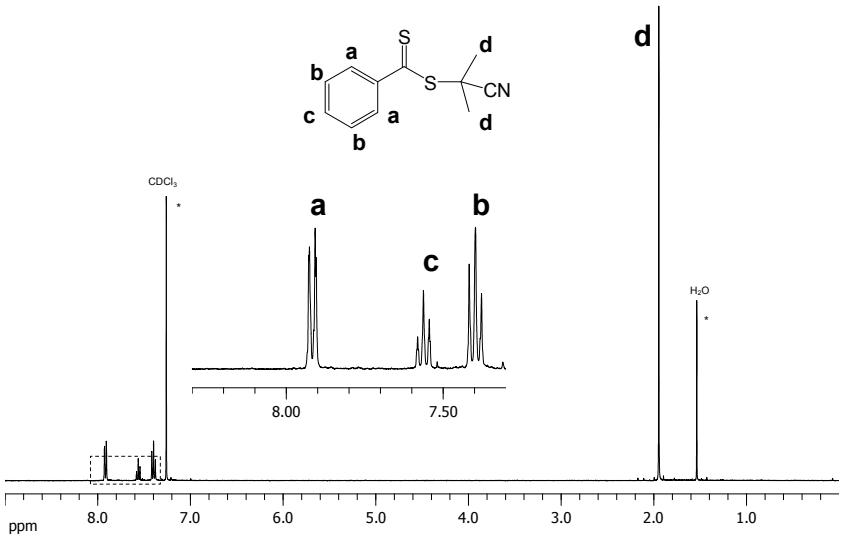


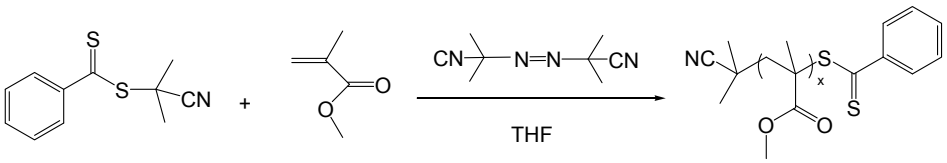
Figura 12. Espectro RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) de CTA1 y asignación de las señales.

POLIMERIZACIÓN RAFT MMA

Se llevó a cabo la polimerización del homopolímero PMMA mediante la técnica de polimerización radicalaria controlada RAFT, usando el agente transferente CTA1 preparado previamente. Numerosos estudios muestran como la polimerización de MMA mediante esta técnica permite la obtención de cadenas de polímero con pesos moleculares controlados y baja polidispersidad de las mismas. El uso de la molécula de ditiobenzoato como CTA en el proceso permite además obtener cadenas de PMMA con el grupo funcional ditioester terminal.

La polimerización se realizó en presencia de disolvente, con el empleo de AIBN como iniciador (Esquema 23). Este compuesto es un iniciador térmico, que actúa descomponiéndose a la temperatura de reacción generando radicales libres que son las especies que inician la polimerización. Se llevaron a cabo distintas polimerizaciones variando las relaciones entre monómero, CTA e iniciador y también para

diferentes tiempos de reacción. En el punto 4 del capítulo se detalla el procedimiento experimental seguido para las diferentes cadenas de PMMA obtenidas.



Esquema 23. Polimerización mediante RAFT de MMA (x, corresponde al grado de polimerización del homopolímero).

A continuación, la Tabla 6 recoge los resultados obtenidos para diferentes sistemas preparados, en los que se ha variado el grado de polimerización y tiempos de reacción.

Tabla 6. Polimerización RAFT de MMA en presencia de disolvente.

Polímero	**Monómero/CTA /iniciador**	**T (ºC)**	**t (h)**	**Conv (%)**	**$M_{n,\ teórico}$**	**$M_{n,\ HNMR}$**	**$M_{n,\ SEC}$[a]**	**M_w/M_n[a]**
$PMMA_{13}$	25/1/0.2	63	5	19	696	1485	1536	1.10
$PMMA_{16}$	33/1/0.2	63	15	61	1746	1850	2025	1.13
$PMMA_{53}$	25/0.25/0.05	63	63	57	6079	5480	5853	1.08
$PMMA_{73}$	50/0.25/0.05	63	15	38	7821	7530	7229	1.09
$PMMA_{78}$	75/0.25/0.05	63	15	41	12521	8055	11107	1.07
$PMMA_{170}$	125/0.25/0.05	63	72	63	31721	17223	24583	1.13

[a] Valores estimados a partir de curvas SEC empleando PS como patrón y THF como disolvente.

Se han obtenido diferentes muestras de PMMA variando las concentraciones para la relación CTA/iniciador y realizando las polimerizaciones empleando distinto grado de polimerización.

La caracterización de la estructura química de los homopolímeros PMMA se ha basado en los espectros de RMN de ^1H. En la Figura 13 se muestra el espectro de RMN de $PMMA_{53}$. En el espectro se pueden observar las señales asignadas al anillo aromático correspondiente al grupo ditiobenzoato presente en

el extremo terminal de la cadena de PMMA. Los desplazamientos químicos de estos protones aromáticos se registran a 7.8 ppm, 7.6 ppm y 7.3 ppm y su presencia confirma que la polimerización ha transcurrido por el mecanismo de transferencia por adición-fragmentación de cadena, correspondiente a proceso RAFT. La señal de los protones de los grupos metilo de la molécula de iniciador (señal g) aparece solapada por las señales de los protones de los grupos metileno (señal f) del esqueleto de la propia cadena de PMMA. Las demás señales están de acuerdo con la estructura química propuesta para la cadena de homopolímero PMMA.

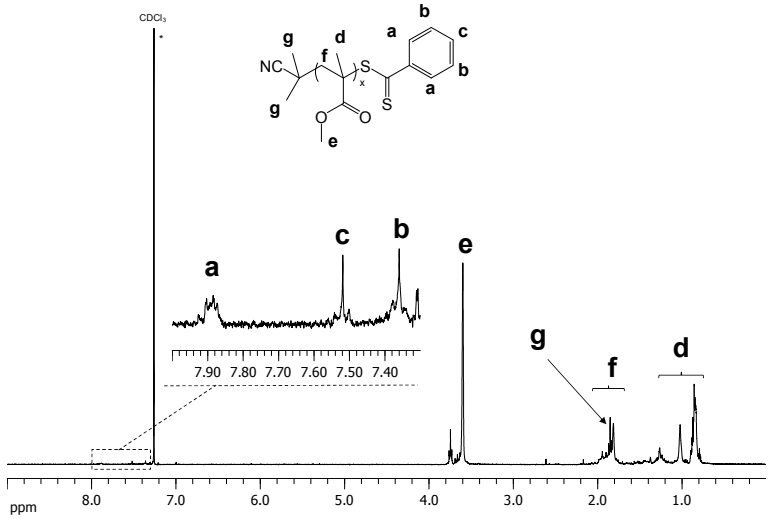


Figura 13. Espectro RMN de ^1H ($CDCl_3$, 400 MHz) de $PMMA_{53}$ obtenido mediante polimerización RAFT y asignación de las señales.

En la Tabla 6, en general se observa como el valor del peso molecular teórico, $M_{n,\,teórico}$, estimado está en relación con el obtenido mediante el cálculo de composición de la cadena a partir del análisis de las señales de RMN, $M_{n,\,RMN}$. Además, la caracterización de las cadenas de polímero mediante curvas SEC muestra valores de peso molecular promedio en número, $M_{n,\,SEC}$, del mismo orden que los estimados previamente. Los índices de polidispersidad (M_w/M_n) mostrados para todas las cadenas son bajos, encontrándose en el rango 1.07-1.13, como corresponde a polímeros obtenidos mediante RAFT. En la tabla también se puede observar que disminuyendo las concentraciones de CTA y AIBN en el sistema, como se muestra en las dos primeras entradas de la misma, la polidispersidad de las cadenas obtenidas es mayor, mientras que aumentando ligeramente las concentraciones ésta se mantiene en valores inferiores a 1.1 (excepto en el caso de $PMMA_{170}$), lo que conlleva una mayor eficacia del proceso con la reducción de procesos de terminación durante el crecimiento de las cadenas.

Los homopolímeros PMMA conteniendo grupos terminales ditiobenzoato, serán empleados para su transformación en grupos SH terminales a partir de los grupos ditioester funcionales por tratamiento *a posteriori* con diversos agentes, como se recogerá en el apartado de funcionalización presentado en la memoria.

SÍNTESIS RAFT DE ACÍDO POLIMETACRÍLICO

La polimerización controlada de monómeros contiendo grupos ácido carboxílico como parte de su estructura se ha podido llevar a cabo mediante técnicas tolerantes a la presencia de este tipo de grupos funcionales. El desarrollo de las técnicas CRLP ha permitido el desarrollo de nuevos métodos de polimerización controlada con gran versatilidad en cuanto a las condiciones de preparación, tipos de monómero y control sobre las estructuras poliméricas obtenidas. De todas ellas, la polimerización mediada por RAFT se presenta como la más tolerante a la presencia de grupos funcionales en general. De esta manera ha sido posible desarrollar la polimerización directa de monómeros conteniendo grupo ácido en su estructura como es el caso de ácido acrílico (AA) o el ácido metacrílico (MAA).

Como ruta alternativa para la preparación de este tipo de polímeros mediante técnicas CRLP, en numerosas publicaciones se describen las polimerizaciones llevadas a cabo con monómeros con el grupo funcional ácido carboxílico protegido en forma de ester, lo cual permite su polimerización mediante ATRP o NMP.[68,69] Entre los grupos protectores más comúnmente empleados en este tipo de sistemas se encuentran *ter*-butilo, trimetilsililo o bencilo. Una vez polimerizada la cadena los grupos ácido se desprotege mediante diferentes tratamientos como la hidrólisis, termólisis o hidrogenaciones catalíticas. Como requisitos intrínsecos a este tipo de estrategias se contemplan, en primer lugar, el carácter de buen grupo saliente que debe presentar el monómero protegido, para no interferir en el proceso controlador de crecimiento de la cadena durante la etapa de polimerización y en segundo lugar, que asegure una desprotección del grupo ácido selectiva y bajo condiciones de reacción controladas.

Mientras que la polimerización de manera directa mediante RAFT del AA ha sido estudiada en numerosos trabajos con el empleo de diversos agentes de transferencia [70], el estudio de la polimerización de su derivado metilado (MAA) mediante este tipo de técnicas apenas ha sido recogido en la bibliografía. Yang y colaboradores[71] estudian la polimerización RAFT de MAA con el uso de carboximetilditiobenzoato como CTA en metanol y 4,4´-azobis-(4-ácido cianopentanoico) como iniciador.

[68] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 33, 4039-4047, 2000.
[69] A. Goto, T. Fukuda *Macromolecules* 32, 618-623, 1999.
[70] H. Mori, A.H.E. Müller *Prog. Polym. Sci.* 28, 1403-1439, 2003.
[71] C. Yang, Y.L. Cheng *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 1191-1201, 2006.

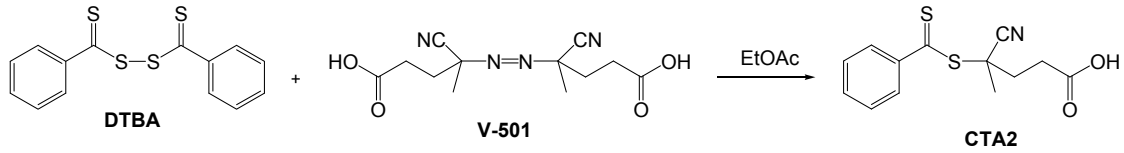
Mediante el empleo de este sistema se pudieron obtener cadenas con peso molecular controlado e índices de polidispersidad cuyo valor más bajo, 1.3, se registra cuando el proceso ha alcanzado el 27 % de conversión. En el estudio del sistema se observó además una baja constante de transferencia de la cadena y una ligera desviación del comportamiento ideal para un proceso mediado por RAFT.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de ácido polimetacrílico (PMAA) realizado según el procedimiento desarrollado en el grupo y recogido en la publicación presentada por Vijayakrishna y colaboradores[72], la cual, en líneas generales, sigue la metodología presentada previamente en la polimerización mediada por RAFT de MMA.

La primera etapa del trabajo se centra en la síntesis del CTA, para la cual en su obtención se emplea también como precursor DTBA que se hace reaccionar con un azocompuesto terciario. Una vez sintetizado y purificado el CTA, se llevará a cabo la polimerización de MAA en disolución.

SÍNTESIS AGENTE DE TRANSFERENCIA: CTA2

La polimerización de MAA se lleva a cabo con el uso de ácido-4-cianopentanoico-4-ditiobenzoato como agente de trasferencia (CTA2). Este tipo de molécula, resulta apropiada en la polimerización de monómeros metacrílicos hidrofílicos, como el MAA, debido al grupo terciario radicalario de carácter polar que se genera en el proceso de polimerización, que actúa facilitando la etapa de transferencia de cadena además de actuar reiniciando de nuevo el proceso. Este tipo de compuestos conteniendo en su estructura la unidad ditiobenzaoato, al igual que el CTA1, se obtiene a partir de ácido ditiobenzoico (DTBA), por reacción con azocompuesto (V-501) a partir del cual se introduce el grupo R resultante en la molécula de CTA, como se muestra en el Esquema 24. Los detalles experimentales de su síntesis se recogen en el punto 4 del capítulo, Parte Experimental.



Esquema 24. Ruta sintética para la preparación de CTA2 a partir de DTBA.

[72] K. Vijayakrishna, S.K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou *Macromolecules* 41, 6299-6308, 2008.

El compuesto CTA2 obtenido fue caracterizado mediante RMN de ^{1}H, lo que permitió evaluar el grado de pureza para su empleo en la polimerización de MAA.

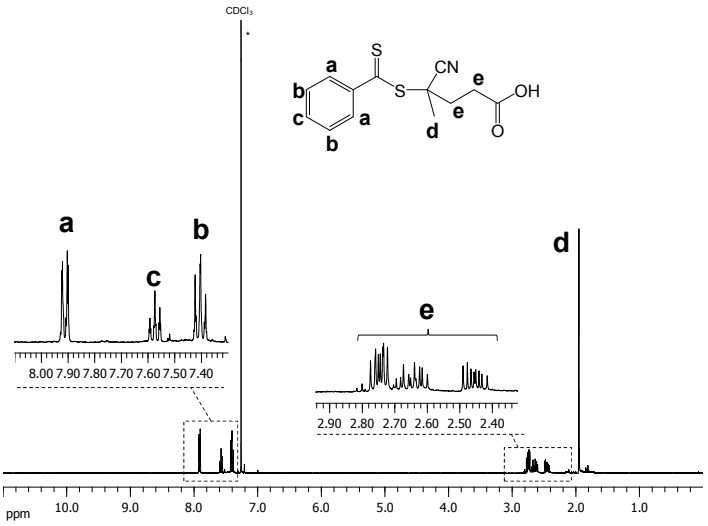


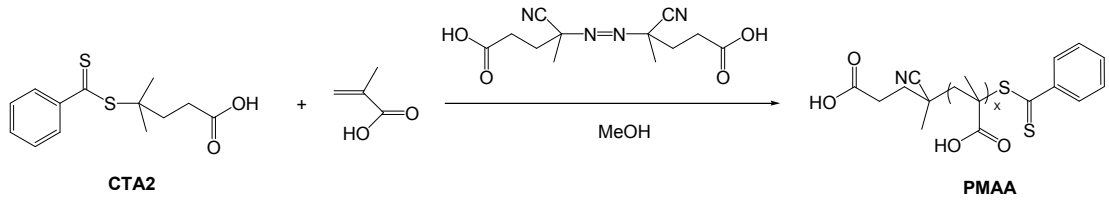
Figura 14. Espectro RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) de CTA2 y asignación de las señales.

En la Figura 14 se muestra el espectro del compuesto extraído después de la cristalización en benceno, donde en el intervalo 7.9-7.4 ppm se observan las señales de los protones aromáticos del anillo. Tras la reacción con el azocompuesto de ácido cianopentanoico, en la estructura del compuesto se observan las señales debidas a los protones de las unidades CH_2CH_2, δ_H=2.4-2.8 ppm, y la señal del grupo metilo terciario, δ_H=1.9 ppm, lo que asegura que la reacción ha tenido lugar y que el compuesto obtenido aparece libre de impurezas.

POLIMERIZACIÓN RAFT MAA

Se llevó a cabo la polimerización directa de MAA, sin la protección previa de los grupos ácido presentes en la estructura del monómero.

La polimerización se realizó en disolución con el empleo de CTA2 como agente de transferencia e iniciador el compuesto comercial 4,4´-azobis-(-4-ácido cianopentanoico) (V-501), según se muestra en el Esquema 25. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se recoge el procedimiento seguido en las diferentes polimerizaciones.



Esquema 25. Polimerización mediante RAFT de MAA.

Se obtuvieron cadenas de PMAA con distintos grados de polimerización, manteniendo la misma relación CTA/iniciador y a la temperatura de 70 ºC, en las condiciones que se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Polimerización RAFT de MAA en presencia de disolvente.

Polímero	**Monómero/CTA /iniciador**	**T (ºC)**	**t (h)**	**Conv (%)**	**$M_{n,\ teórico}$**	**$M_{n,\ HNMR}$[a]**
$PMAA_{28}$	25/1/0.3	70	6	50	1366	2683
$PMAA_{68}$	50/1/0.3	70	6	80	3759	6094
$PMAA_{79}$	75/1/0.3	70	6	92	6282	7048
$PMAA_{139}$	100/1/0.3	70	63	93	8370	12134
$PMAA_{186}$	150/1/0.3	70	63	97	13068	16276
$PMAA_{304}$	200/1/0.3	70	15	95	16809	26853

[a] Peso molecular calculado a partir de las señales de los espectros de RMN de ^1H.

La caracterización estructural de las cadenas de homopolímero PMAA se ha realizado mediante RMN de ^1H. En la Figura 15 se muestra como ejemplo el espectro de $PMAA_{68}$.

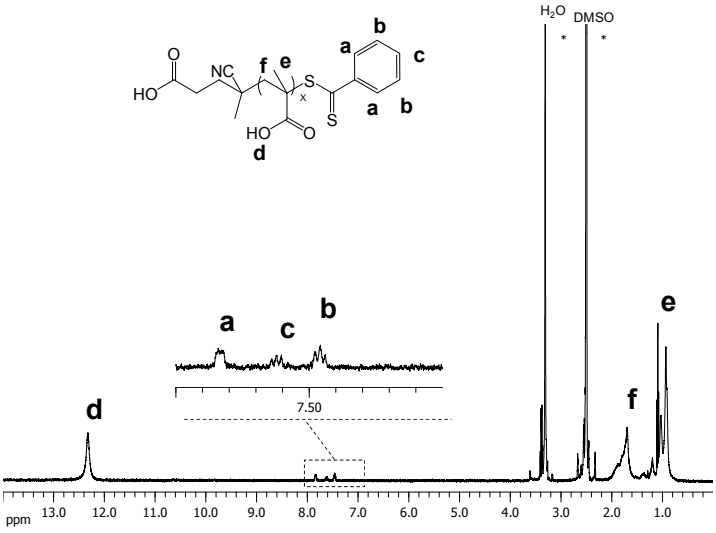


Figura 15. Espectro RMN de ^{1}H (DMSO-d_6, 400 MHz) de $PMAA_{68}$ obtenido mediante polimerización RAFT y asignación de las señales.

En el espectro de PMAA se identifican las señales de los protones aromáticos del grupo terminal ditiobenzoato, indicativo de que la polimerización tuvo lugar a través de proceso radicalario controlado basado en mecanismo RAFT con el empleo de CTA2. El espectro también muestra las señales asignadas a los protones de los grupos ácido presentes en cada una de las unidades monoméricas de la cadena PMAA, δ_H=12.3 ppm. A partir de la relación de los valores de integración de las áreas correspondientes a las señales de los protones de los grupos ácido (COOH) de las unidades monoméricas de la cadena y la señal de los protones del anillo aromático terminal de PMAA, se realiza la estimación de $M_{n,\ RMN}$ que aparece indicada en la Tabla 7.

No se incluyen datos de índices de polidispersidad ni tampoco valores de pesos moleculares promedio en número obtenidos a partir de experimentos SEC, debido a la imposibilidad de realizar este tipo de caracterización en H_2O o DMF de manera rigurosa, ya que las cadenas quedan retenidas en la columnas. Los valores de peso molecular estimados de manera teórica a partir de los datos de conversión para cada experimento, $M_{n,\ teórico}$, guardan relación con los calculados a partir de la integración de las señales de RMN de ^{1}H, $M_{n,\ RMN}$, lo que es señal de que el crecimiento de las cadenas transcurre mediante mecanismo tipo RAFT. Esto aseguraría una baja proporción de cadenas sometidas a reacciones de terminación indeseadas, lo que contribuiría a obtener muestras con bajos índices de polidispersidad de las mismas.

Al igual que se indicó para las cadenas de PMMA obtenidas por RAFT, la muestras de PMAA conteniendo el grupo ditiobenzoato terminal serán sometidas a posteriores tratamientos para transformar el grupo ditioester terminal en tiol.

3.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LIGANDOS POLIMÉRICOS CON GRUPOS TIOL

En este apartado se recogen, de manera descriptiva, las diversas estrategias de funcionalización con grupos tiol de los diferentes polímeros obtenidos. Atendiendo a la composición estructural que las diferentes cadenas poliméricas presentan, dependiendo de si han sido obtenidos mediante las técnicas ATRP o RAFT, se ha subdividido este apartado teniendo en cuenta estos aspectos.

3.3.1 Funcionalización de ligandos sintetizados por ATRP

Se ha llevado a cabo la funcionalización con grupos SH de las diferentes cadenas de homopolímero obtenidas previamente. Dependiendo del método de polimerización empleado el proceso de funcionalización se ve condicionado. Además de los diferentes homopolímeros, también se ha tratado de funcionalizar cadenas de CB, introduciendo en este caso el grupo SH en el extremo terminal del segundo bloque.

3.3.1.1. Homopolímeros

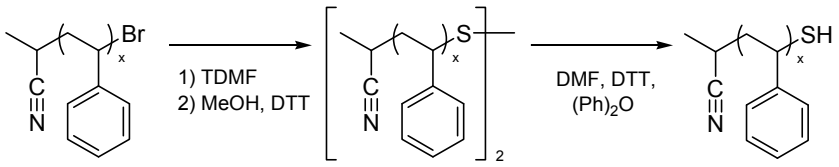
FUNCIONALIZACIÓN POLIESTIRENO

El procedimiento seguido para la funcionalización de PS se basa en la reacción llevada a cabo a partir del Br terminal de la cadena para así obtener el grupo SH en esta posición. La estrategia sintética se basa, en líneas generales, en el tratamiento de las cadenas poliméricas con un agente nucleófilo, precursor del grupo tiol, que reacciona con el halógeno terminal presente en la cadena. Para ello se emplearon cadenas de polímero con alto porcentaje de Br terminal con el objetivo de que la funcionalización resulte cuantitativa.

Los primeros intentos se realizaron empleando tratamiento con tiourea en presencia de PS en DMF, seguido de tratamiento con medio básico. De los resultados obtenidos mediante RMN de ^{1}H, se concluye que el tratamiento de funcionalización no resultó muy efectivo, debido al bajo porcentaje de

grupos SH terminales presentes en el producto. La importante basicidad del medio requerida para la hidrólisis de la sal de isotiuronio precursora del grupo SH (Esquema 15), condiciona que la reacción transcurra con bajo rendimiento.[73]

Basado en los resultados publicados por Yamashita y colaboradores[74] se propone la funcionalización de PS empleando TDMF como medio de reacción. El procedimiento seguido se estructura en dos etapas diferenciadas como se recoge en el Esquema 26. La primera de ellas engloba la sustitución nucleófila de Br por la molécula de TDMF seguida de la metanólisis y posterior tratamiento con ditiotreitol (DTT) (reactivo de Cleland) para reducción de enlaces disulfuro.[75] En una segunda etapa se somete el producto obtenido a un segundo tratamiento con DTT en DMF, para asegurar la ruptura de enlaces disulfuro y así mantener activados los grupos SH para su posterior empleo como agentes estabilizantes de NPs. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se detalla el procedimiento seguido en el tratamiento de funcionalización.



Esquema 26. Ruta sintética para la preparación de PS_n-SH.

Se sometieron a tratamientos de funcionalización diversas muestras de PS_n-Br con diferente grado de polimerización, para así obtener ligandos de distinta longitud de cadena, y con un grado de terminación halógeno terminal en torno al 99%, lo que asegura que la funcionalización transcurra cuantitativamente (Tabla 8). Todas las muestras de PS empleadas fueron previamente purificadas en columna de alúmina para eliminar el Cu residual tras su polimerización mediante ATRP.

[73] D.Witt, R. Klajn, P. Barski, B.A. Grzybowski *Curr. Org. Chem*. 8, 1763-1797, 2004.
[74] K. Yamashita, Y. Kimura, H. Saba, K. Tsuda *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. *A* 29, 777-779, 1991.
[75] W.W. Cleland *Biochemistry* 3, 480-482, 1964.

Tabla 8. Datos de pesos moleculares promedio, índices de polidispersidad y porcentajes de funcionalización de PS.

Muestra	**M_n (g/mol)[a]**	**M_w/M_n[b]**	**% SH [c]**
$PS_{29}SH$	3100	1.12	78
$PS_{35}SH$	3800	1.33	78
$PS_{53}SH$	5600	1.27	75
$PS_{75}SH$	7900	1.11	66
$PS_{167}SH$	17500	1.18	21

[a] Peso molecular promedio en número (M_n) obtenido a partir de la relación entre áreas de los picos obtenidos en RMN de ^1H.

[b] Índice de polidispersidad determinado por SEC a partir de calibración con patrones de PS.

[C] Estimación del porcentaje de cadenas con grupo SH terminal obtenido a partir de datos RMN de ^1H.

La caracterización estructural de las cadenas de homopolímero funcionalizadas se ha llevado a cabo mediante SEC, RMN de ^1H, RAMAN, FTIR y análisis elemental.

Como se ha mostrado en el Esquema 26, el proceso de funcionalización transcurre en dos etapas bien diferenciadas. En la primera de ellas se obtiene el producto donde las cadenas poliméricas tienden a formar dímeros, debido a los enlaces disulfuro que se originan a partir de los grupos tiol terminales que se oxidan en el medio. Durante la segunda etapa se lleva a cabo la reducción de estos puentes disulfuro para dar lugar a la formación de cadenas de PS conteniendo grupos SH terminales. Este proceso pudo ser seguido mediante SEC, lo que permitió el análisis de la distribución de pesos moleculares que las cadenas de polímero presentaron tras las diferentes etapas del tratamiento de funcionalización.

En la Figura 16 se muestran las curvas de SEC para el homopolímero PS_{29} correspondientes a los diferentes estados en el tratamiento de funcionalización. Inicialmente la cadena con Br terminal es tratada con TDMF/DTT para dar lugar a la formación de PS-SH. Sin embargo, a la vista del cromatograma (línea punteada), éste presenta un doble pico, donde se observa la aparición de un nuevo pico de peso molecular doble que el que presenta el PS original (PS-Br, línea continua) lo que confirma la formación de enlaces disulfuro, PS-S-S-PS, a partir de la oxidación de grupos tiol de los extremos terminales, mientras que otra fracción de cadenas permanecen como PS-SH sin dimerizar. La

reducción total de los enlaces disulfuro existentes se lleva a cabo en la segunda etapa, con el empleo de DTT como agente reductor. Como se puede ver en la curva correspondiente a PS_{29}-SH (línea a rayas), donde el pico atribuido a las cadenas unidas por enlace disulfuro desaparece, la conversión de $(PS_{29}\text{-}S)_2$ en PS_{29}-SH fue llevada a cabo de manera cuantitativa.

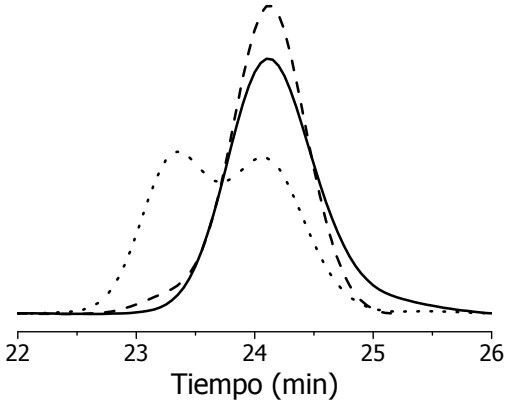


Figura 16. Curvas de SEC de los polímeros obtenidos en las diferentes etapas del proceso de funcionalización. $PS_{29}Br$ muestra antes de tratamiento de funcionalización (línea continua), $(PS_{29}\text{-}S)_2$ (línea punteada) y $PS_{29}SH$ (línea a rayas).

La Figura 17 muestran los espectros RMN de ^1H de las cadenas de homopolímero PS_{53} (M_n=5600 g/mol) antes y después del tratamiento de funcionalización.

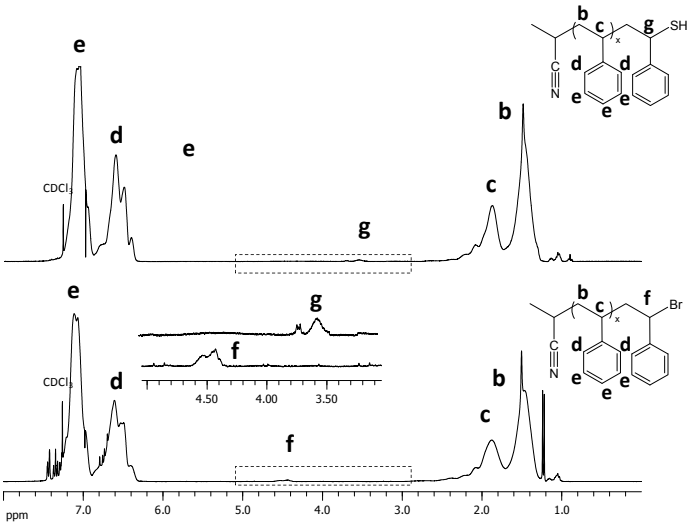


Figura 17. Comparación espectros RMN de ^1H ($CDCl_3$, 300MHz) de PS_{53} antes y después de la funcionalización con SH y asignación de las señales.

Se observa como la conversión del átomo de Br en grupo SH tuvo lugar debido al desplazamiento que experimenta la señal asignada al protón del grupo metino en α al grupo funcional, como se muestra en la zona aumentada del espectro, Figura 17. El desplazamiento químico asignado al protón del metino para la cadena halogenada se localiza en torno a 4.4-4.6 ppm, mientras que en presencia de grupo SH sufre un desplazamiento a campos mayores, registrándose a 3.5 ppm. Se ha podido estimar el porcentaje de grupos tiol en cada muestra tras el tratamiento de funcionalización por comparación de la integral del área correspondiente a las señales de los protones aromáticos (d+e) con el área de los protones del grupo metilo del iniciador (a). Como se muestra en la Tabla 8, se observa que al incrementar el peso molecular de la cadena, el porcentaje de grupos SH en la muestra desciende. Esta pérdida gradual de la funcionalidad al aumentar el número de unidades monoméricas de la cadena está asociada a una menor efectividad de las condiciones de la reacción, además se produce un debilitamiento de la señal de RMN asignada a este desplazamiento, lo que se traduce en una cuantificación menos precisa.

La caracterización del grupo funcional realizada mediante espectroscopía RAMAN de los productos de reacción obtenidos en las dos etapas del proceso de funcionalización se muestra en la Figura 18. En el espectro se observa como para el producto obtenido tras la primera etapa del tratamiento, $(PS\text{-}S)_2$, la muestra presenta una banda localizada a 483 cm^{-1}, característica para el modo de vibración de tensión de los enlaces disulfuro ($\upsilon_{S\text{-}S}$), ausente tras el tratamiento de reducción con DTT. Por otra parte, observando el espectro a mayores números de onda, se detecta la banda asociada al enlace azufre-hidrógeno a 2570 cm^{-1}, para la muestra obtenida tras la ruptura de los enlaces disulfuro, indicativo de la presencia de grupos SH terminales en las cadenas de PS.

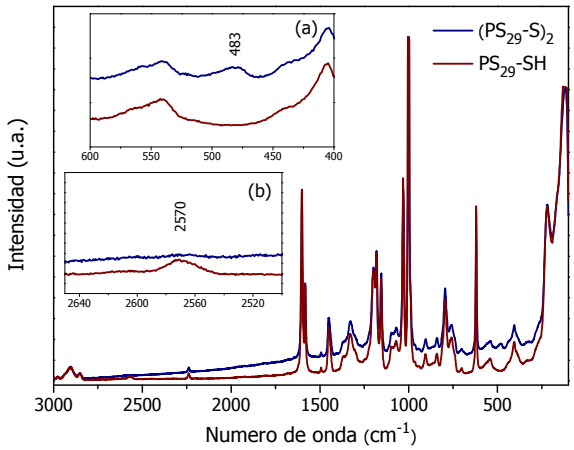


Figura 18. Comparación de los espectros RAMAN de los productos obtenidos en las dos etapas de la funcionalización con SH terminal de PS_{29}. (a) región 400-600 cm^{-1} donde se observa el pico correspondiente al enlace disulfuro; (b) región 2500-2650 cm^{-1} donde se localiza el pico asignado a la presencia del grupo tiol.

Adicionalmente se muestran los espectros FTIR realizados en film sobre ventana de KBr para PS-SH y PS-Br, Figura 19. En el espectro correspondiente al PS tras el tratamiento con TDMF, se ha identificado la banda correspondiente al grupo tiol localizada a 2565 cm^{-1}, lo que confirma los resultados mostrados en RMN y RAMAN previamente.[76]

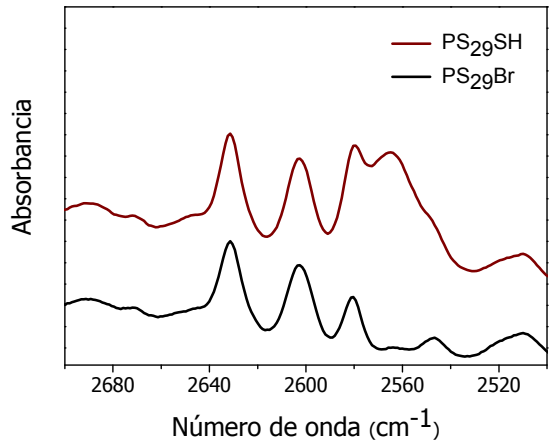


Figura 19. Espectro FTIR en film sobre ventana de KBr de $PS_{29}Br$ y $PS_{29}SH$.

Los resultados obtenidos para los análisis elementales tanto de PS-Br como del polímero obtenido tras el tratamiento de funcionalización, PS-SH, no se ajustaron con los calculados a partir de las formulas empíricas, específicamente la estimación realizada de S. Esto está motivado por la insuficiente precisión que ofrece el método en relación, por ejemplo, a los resultados obtenidos mediante RMN o FTIR.

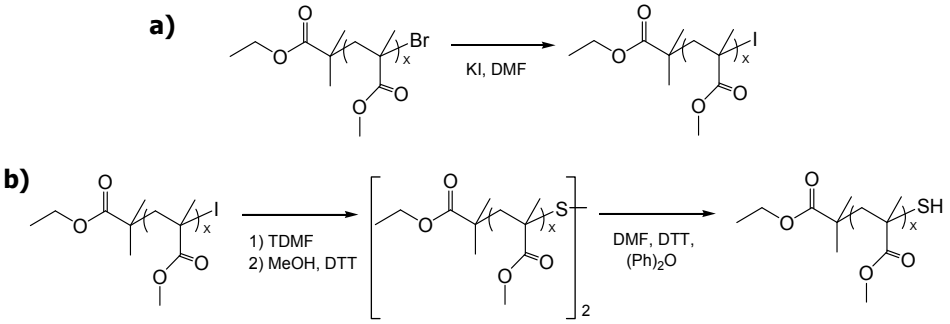
A partir de las cadenas de PS obtenidas conteniendo grupos tioles terminales, el estudio se centró en su empleo como ligandos poliméricos para la estabilización de NPs metálicas, como aparece recogido en el Capítulo 3 de esta memoria.

FUNCIONALIZACIÓN DE POLIMETACRILATO DE METILO

El procedimiento seguido para la funcionalización con grupos tiol terminales de las cadenas PMMA obtenidas mediante ATRP se basa en el mecanismo propuesto anteriormente para el PS, con el uso del precursor nucleofílico TDMF. Sin embargo, en este caso el proceso transcurre con una etapa previa de intercambio del Br terminal por I.[77] Se comprobó como la sustitución nucleófila con TDMF sobre Br

[76] R. Premachandran, S. Banerjee, V.T. John, G.L. McPherson *Chem. Mater.* 9, 1342-1347, 1997.
[77] E.L. Albano, D. Horton *J.Org. Chem.* 34, 3519-3522, 1969.

terminal transcurría con muy bajo rendimiento, el intercambio del halógeno en posición α al grupo carbonilo del ester se realizó en presencia de ioduro de potasio (KI) en medio orgánico. Una vez aislado el producto conteniendo el I terminal, se somete al tratamiento de funcionalización para obtener el grupo tiol a través de las dos etapas, Esquema 27. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se detalla el procedimiento experimental seguido en el tratamiento de funcionalización del homopolímero $PMMA_{134}Br$.



Esquema 27. Ruta sintética para la preparación PMMA-SH. a) intercambio halógeno terminal. b) funcionalización SH.

Se han caracterizado los diferentes productos obtenidos en cada una de las etapas del tratamiento de funcionalización combinando las técnicas SEC, RMN de ^1H y espectroscopías FTIR y RAMAN. Debido a que se trata de identificar la presencia de grupos SH en cadenas de elevado peso molecular (Mn=13800), los resultados obtenidos en algunos casos, no permiten la caracterización de forma directa de los grupos funcionales presentes en las cadenas.

En la primera etapa del tratamiento, es decir en el intercambio de halógeno, la caracterización estructural del producto obtenido se ha seguido mediante análisis SEC, Figura 20, donde no se observa ningún cambio significativo en la distribución de peso molecular de la cadena después de tratamiento, por comparación con la curva correspondiente a la cadena inicial con Br terminal.

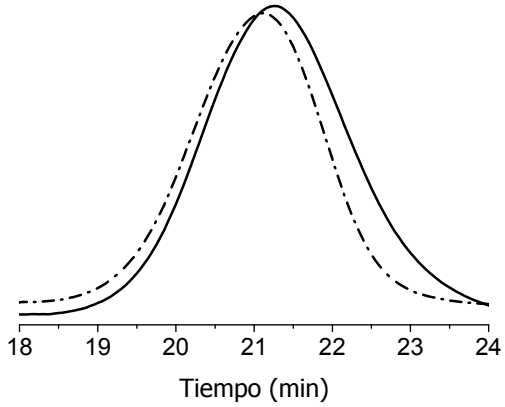


Figura 20. Comparación curvas de SEC de PMMA para la reacción de intercambio de halógeno. $PMMA_{134}Br$ (línea continua), $PMMA_{134}I$ (línea discontinua).

La caracterización estructural a partir del espectro de RMN de ^1H para la cadena de polímero tras el tratamiento de intercambio de halógeno no permite determinar si esta reacción ha tenido lugar de manera cuantitativa.

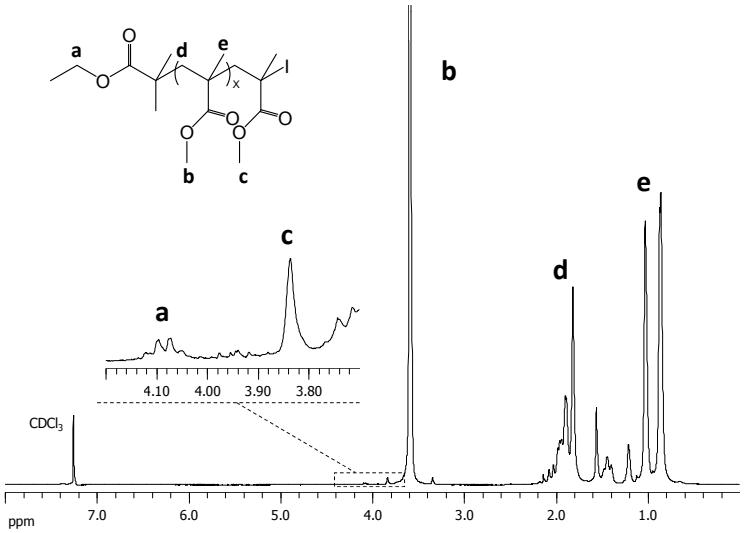


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H ($CDCl_3$, 300MHz) de $PMMA_{134}I$ y asignación de algunas señales.

En la Figura 21, se identifican las señales características de la cadena de PMMA, sin embargo la asignación del metilo del grupo ester contiguo al átomo de halógeno resulta ambigua. El desplazamiento asignado a la señal identificada resulta poco resolutivo ya que esta zona comprendida

entre 3.5-3.8 ppm aparece muy poco resuelta debido a la importante contribución de la señal asignada a los metilos de las unidades monoméricas que constituyen toda la cadena (señal b).

El espectro de FTIR registrado para $PMMA_{134}I$, en esta primera etapa de intercambio de halógeno, nuevamente muestra como la estructura se corresponde con la del PMMA, pero no permite identificar el tipo de halógeno terminal presente en la cadena.

Siguiendo la ruta sintética propuesta se lleva a cabo el tratamiento con TDMF en dos etapas y el producto obtenido se caracteriza en un primer momento mediante RMN de ^1H.

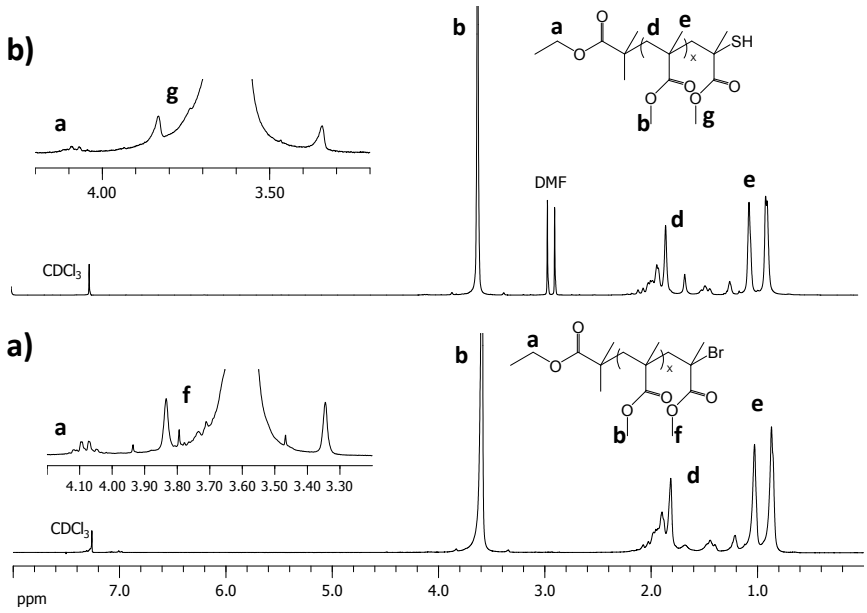


Figura 22. Comparación espectros RMN de ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz) de $PMMA_{134}$ antes y después de la funcionalización con SH y asignación de las señales.

La Figura 22 muestra comparativamente los espectros para las muestras de $PMMA_{134}Br$ y $PMMA_{134}SH$. El espectro de la muestra original, 22(a), antes del tratamiento con TDMF, muestra los picos característicos de la cadena de PMMA. En torno a 3.6 ppm se registra la señal correspondiente al metilo del grupo éster de la cadena, mientras que con δ_H=3.8 ppm se encuentra la señal del metilo de la unidad monomérica contigua al átomo de Br terminal. La reacción de funcionalización conlleva la sustitución del Br terminal por un grupo SH, el seguimiento de esta señal en RMN comprobará este hecho. En el espectro 22(b) mostrado en la figura correspondiente a PMMA tras el tratamiento con TDMF se observa el mismo tipo de señal en la región donde se ha asignado el pico metilo del ester, en

torno a δ_H 3.6-3.8 ppm. Se observa como las demás señales encontradas en el espectro se corresponden con las de la estructura de la cadena de PMMA. Los resultados obtenidos a partir del análisis de los espectros de RMN no muestran una clara evidencia de que la reacción haya transcurrido de modo satisfactorio. La desaparición de la señal del metilo terminal en la cadena de PMMA-SH no está clara, ni tampoco es posible identificar ningún pico asignado al desplazamiento debido a la presencia de grupo tiol, puesto que la zona aparece apantallada con la señal del propio metilo del grupo ester del PMMA.

Siguiendo con la caracterización de la cadena de PMMA sometida a tratamiento de funcionalización, se ha llevado a cabo el análisis de PMMA-SH mediante espectroscopía RAMAN y FTIR.

La caracterización realizada mediante RAMAN de los productos obtenidos en las distintas etapas del tratamiento de funcionalización permitió identificar enlaces disulfuro para la muestra de PMMA tras la primera etapa de tratamiento, Figura 23.

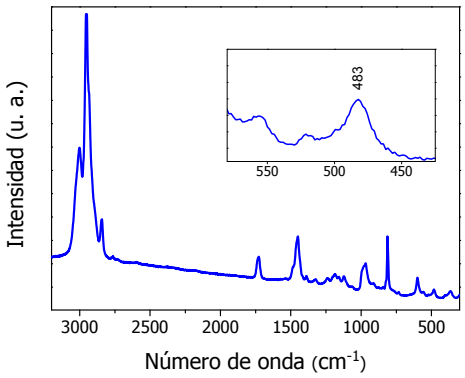


Figura 23. Espectro RAMAN del producto obtenido en la primera etapa del tratamiento de funcionalización de $PMMA_{134}$. Se incluye la región ampliada del espectro 580-425 cm^{-1} donde se observa el pico correspondiente al enlace disulfuro.

En el espectro RAMAN para el compuesto PMMA se muestra la zona 580-425 cm^{-1} ampliada, donde se encuentra a 483 cm^{-1}, la banda correspondiente a enlaces disulfuro presentes en el compuesto. Este hecho se atribuye a la dimerización de las cadenas PMMA-SH dando lugar a la formación de enlaces puente disulfuro entre los extremos de dos cadenas con grupo SH terminal, originando este tipo de estructuras dímeras $(PMMA_{134}\text{-}S)_2$.

La Figura 24 muestra comparativamente los espectros FTIR para las cadenas de PMMA antes y después del tratamiento con TDMF.

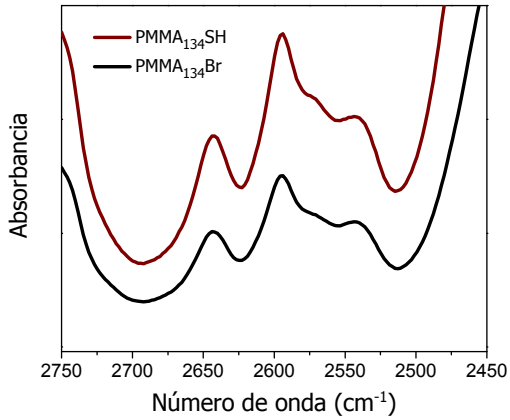


Figura 24. Espectro FTIR en films sobre ventada de KBr de $PMMA_{134}Br$ y $PMMA_{134}SH$.

Los espectros se muestran en el rango 2750-2450 cm^{-1}, ya que se trata de identificar la banda correspondiente al grupo SH.[76] Para $PMMA_{134}SH$ en el espectro se observa un hombro con mayor intensidad a 2565 cm^{-1}, que se atribuye a la presencia de SH en la muestra.

La caracterización del sistema realizada mediante las diferentes técnicas no ha permitido determinar con total claridad si el tratamiento de funcionalización aplicado a las cadenas de PMMA se ha podido llevar a cabo con éxito de manera cuantitativa. La formación de enlaces disulfuro entre las cadenas de polímero sometidas al tratamiento fue observado mediante espectroscopía RAMAN para el producto obtenido en la primera etapa de reacción con TDMF. Adicionalmente el espectro FTIR de la muestra PMMA-SH, correspondiente a la segunda etapa de tratamiento reductivo con DTT, ha permitido identificar el hombro de poca intensidad atribuido a la presencia de grupos SH en el producto final.

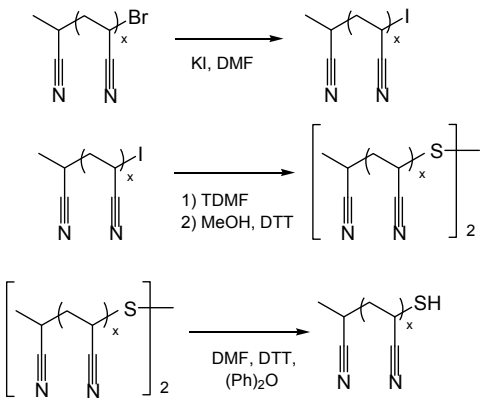
Como ruta alternativa propuesta para conseguir el tiol terminal en PMMA, se ha polimerizado MMA mediante la técnica de polimerización radicalaria controlada RAFT lo que permite, tras un tratamiento desarrollado en un solo paso, la ruptura del ditioester terminal presente en el polímero, poder obtener cadenas PMMA funcionalizadas. Esta segunda estrategia aparece recogida en el apartado 4.3.2 de Funcionalización de polímeros obtenidos mediante RAFT.

FUNCIONALIZACIÓN DE POLIACRILONITRILO

Las muestras de PAN obtenidas mediante ATRP, conteniendo Br terminales en su estructura, fueron sometidas a tratamientos de funcionalización con el objetivo de transformar los átomos de halógeno terminales en grupos SH. En líneas generales se han seguido procedimientos sintéticos idénticos a los descritos previamente para la funcionalización de PMMA.

La funcionalización de este tipo de polímero resulta un procedimiento novedoso, especialmente el realizado mediante transformaciones químicas a partir de un grupo reactivo. Los trabajos relacionados con este aspecto se basan en la incorporación de grupos funcionales a la cadena mediante el uso de iniciadores específicos en procesos de polimerización radicalaria no controlada.[78]

La ruta sintética para la obtención de grupos SH en las cadenas de PAN se desarrolla en tres etapas diferenciadas, Esquema 28. Inicialmente tiene lugar el intercambio de halógeno terminal que potencia la reactividad de los grupos terminales funcionales. La siguiente etapa transcurre en presencia de TDMF, agente precursor de los grupos SH. Finalmente un siguiente tratamiento con DTT permite la obtención de los grupos funcionales tiol. En el punto 4, Parte Experimental se detallan los procedimientos experimentales desarrollados en el tratamiento de funcionalización de homopolímeros PAN.



Esquema 28. Ruta sintética para la obtención de PAN-SH.

Se sometieron a tratamiento de funcionalización cadenas de PAN con distinto grado de polimerización, PAN_{22}, PAN_{50} y PAN_{101}, con el objetivo de estudiar su uso como ligandos para la síntesis de NPs metálicas.

[78] W. Bracke, J.A. Empen, C.S. Marvel *Macromolecules* 1, 465-469, 1968.

La estructura química de las cadenas de PAN sometidas al tratamiento de funcionalización se ha estudiado mediante RMN de ^{1}H, espectroscopía FTIR y SEC. Se caracterizaron los productos resultantes en cada una de las etapas de la funcionalización, lo que permitió hacer un seguimiento del proceso. La caracterización directa de los grupos SH del producto resultante, debido a la propia naturaleza de la muestra, no resultó tan evidente como en el caso del PS.

La etapa inicial del proceso que transcurre con el intercambio de halógeno, se pudo seguir mediante RMN de ^{1}H. Como se muestra en la Figura 25, se ha comprobado como la reacción sobre el halógeno terminal, de reemplazamiento de Br por I ha tenido lugar tras el tratamiento con KI.

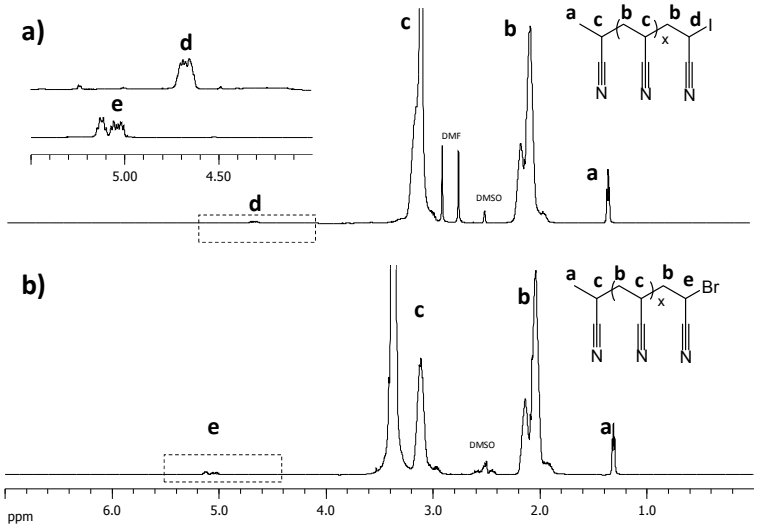


Figura 25. Espectros RMN de ^{1}H (DMSO-d_6, 500 MHz) correspondientes a $PAN_{22}Br$ (a) y $PAN_{22}I$ (b).

La asignación de las señales del espectro de $PAN_{22}Br$ es válida para $PAN_{22}I$ con la única excepción de la señal asociada al protón del grupo metino en posición α respecto del átomo de halógeno. En presencia de Br esta señal se localiza en torno a 5.1 ppm (señal e, Figura 25b) y se desplaza a campos más altos en el espectro cuando el intercambio Br/I ha tenido lugar. En presencia de I la señal aparece a δ_H =4.6 ppm (señal d, Figura 25a). El desplazamiento asignado a la señal correspondiente al protón adyacente al halógeno terminal confirma la presencia de átomo de I en posición terminal en la estructura del polímero y por tanto que la reacción de intercambio de halógeno ha tenido lugar.

La Figura 26 recoge, a modo comparativo, los espectros de infrarrojo del polímero antes y después del tratamiento con KI. Los espectros fueron realizados a partir de film en DMF depositado en ventana de KBr. En el espectro se observa una intensa banda localizada a 1668 cm^{-1} correspondiente a residuos de

DMF en el film. Se comprueba como la estructura del polímero no ha sufrido ninguna alteración en la reacción. Se muestra como en ambos espectros se registraron las bandas características de la cadena de PAN. A 2936 cm^{-1} y 2867 cm^{-1} se registran las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica, respectivamente, de los enlaces carbono-hidrogeno de los grupos metileno de la cadena. Mientras que desplazándonos a menores frecuencias se localiza a 1457 cm^{-1} el modo de vibración de flexión para estos mismo grupos CH_2. En torno a 2243 cm^{-1} se identifica la banda correspondiente al modo de vibración de tensión de los grupos nitrilo, indicativo de que la estructura del polímero no ha sufrido significativos procesos de ciclación intramoleculares. A partir de los espectros de FTIR no fue posible caracterizar la funcionalización halógeno terminal de las cadenas.

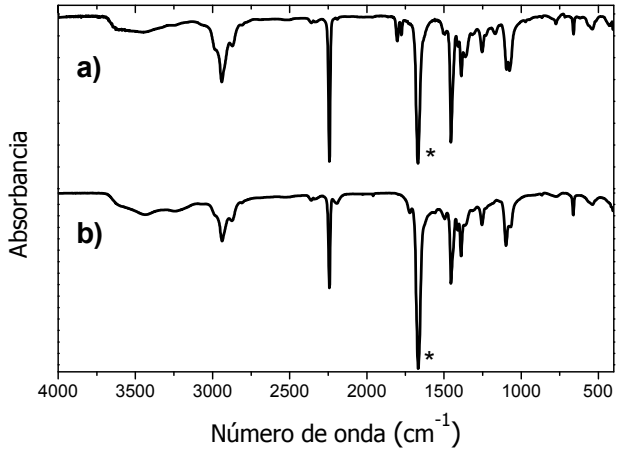


Figura 26. Espectros FTIR realizados sobre ventana de KBr. a) $PAN_{22}Br$, b) $PAN_{22}I$. (*) Residuos DMF.

La segunda etapa del proceso que implica el reemplazo del I por el precursor tiolado TDMF, da lugar, tras la primera reacción, a la formación de enlaces disulfuro entre la cadenas, formando cadenas dímeras. Esto ha sido estudiado mediante análisis SEC por comparación entre las curvas de distribución de los pesos moleculares de la cadena precursora con Br terminal y la misma cadena después del primer tratamiento con TDMF, Figura 27.

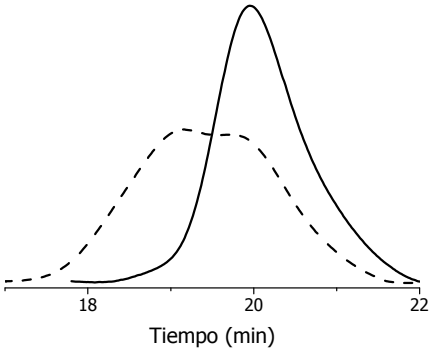


Figura 27. Curvas de SEC de los polímeros obtenidos en las diferentes etapas del proceso de funcionalización. $PAN_{22}Br$ muestra antes de tratamiento de funcionalización (línea continua) y $(PAN_{22}\text{-}S)_2$ (línea a rayas).

Como se muestra en la Figura 27, para muestra PAN_{22}, en la curva representada por la línea a rayas, se observa un segundo pico que coincide con valores de pesos moleculares dobles en relación a peso molecular del precursor con Br (curva línea continua). Esto es debido a que una importante fracción de la muestra sometida a reacción con TDMF se encuentra en forma de dímeros debido a la formación de enlaces disulfuro entre las cadenas de PAN.

Tras el segundo tratamiento con DTT para la reducción de los enlaces disulfuro se trata de caracterizar la estructura química final de las cadenas de polímero.

Los espectros de RMN de ^1H recogidos tras el tratamiento de funcionalización se analizaron por comparación con el de la cadena precursora conteniendo el átomo de halógeno en posición terminal. En la Figura 28, a modo de ejemplo, se recogen los espectros de PAN_{50}-Br y PAN_{50}-SH.

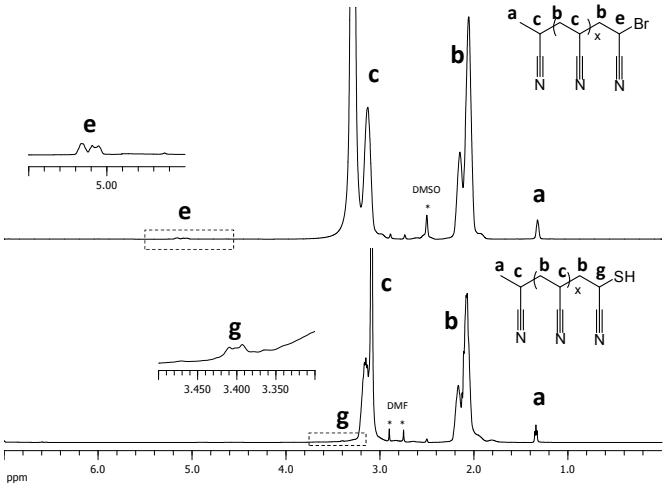


Figura 28. Espectros RMN de ^1H (DMSO-d_6, 500 MHz) correspondientes a PAN_{50}-Br (a) y PAN_{50}-SH (b).

En el espectro de PAN_{50}-Br se identifica la señal correspondiente al protón del grupo metino anexo al átomo de bromo, δ_H=5.1 ppm, mientras que en el espectro de PAN funcionalizado se observa como ésta desaparece. En cambio aparece una señal en torno a δ_H=3.4 ppm, muy poco visible para los polímeros de mayor grado de polimerización. Esta señal es asignada al grupo metino en posición α al átomo de S, en relación a la estimación teórica realizada del desplazamiento químico de protón anexo al grupo SH en este entorno, $\delta_{H,téorica}$=3.59 ppm. Esto resulta indicativo de la reacción de sustitución de halógeno terminal por la molécula de TDMF, dando lugar a la funcionalización del extremo terminal de la cadena.

El polímero se caracterizó también mediante espectroscopía FTIR antes y después del tratamiento de funcionalización. En la Figura 29 se comparan los espectros FTIR para el polímero PAN_{22}. La característica más importante es la banda localizada en el espectro de $PAN_{22}SH$ a 2565 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de tensión del enlace S-H perteneciente al grupo funcional tiol, lo que asegura la presencia de este grupo funcional en la cadena. Las demás bandas asignadas a la cadena de PAN no han sufrido ninguna modificación significativa, por lo cual podremos asegurar que la estructura de la cadena no se ha visto afectada durante el tratamiento de funcionalización.

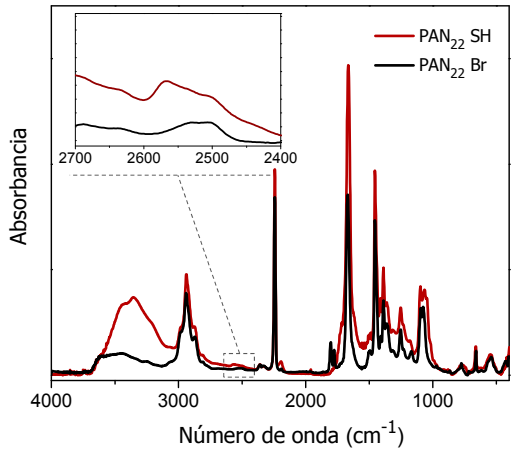


Figura 29. Espectro FTIR en film sobre ventana de KBr de PAN_{22}Br y PAN_{22}SH.

De esta manera se han podido obtener variadas muestras de PAN de diferentes pesos moleculares, funcionalizadas con grupo tiol en posición terminal, Tabla 9. Se observa como al aumentar la longitud de la cadena de polímero el grado de funcionalización de los homopolímeros disminuye como consecuencia directa de la disminución del porcentaje de halógeno terminal resultante en la reacción inicial de polimerización ATRP.

Tabla 9. Determinación de los porcentajes relativos de conversión del grupo funcional terminal para las diferentes etapas del proceso de funcionalización para las distintas muestras de PAN.

	ATRP	**Tratamiento KI**	**Funcionalización TDMF**
	% Br[a]	% I[b]	% SH[c]
$PAN_{22}Br$	66	30	63
$PAN_{101}Br$	45	27	63
$PAN_{114}Br$	51	21	39

[a] Porcentaje Br terminal resultante de la polimerización ATRP estimado a partir de integración señal de RMN .

[b] Porcentaje relativo de I terminal obtenido tras el tratamiento con KI calculado mediante la señal de RMN.

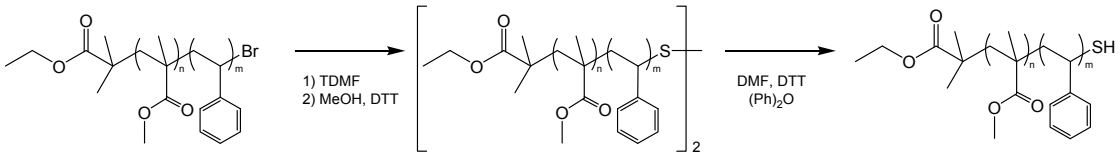
[c] Porcentaje relativo de SH terminal tras el tratamiento con TDMF obtenido a partir de la integración de la señal RMN.

3.3.1.2. Copolímeros bloque

FUNCIONALIZACIÓN DE PMMA-*b*-PS

La funcionalización de copolímero PMMA-*b*-PS se ha llevado a cabo a partir del halógeno terminal siguiendo el procedimiento presentado para la funcionalización de homopolímeros.
El tratamiento de funcionalización se llevó a cabo por reacción del Br terminal, presente en el bloque de PS del copolímero, con TDMF, como agente nucleófilo precursor del grupo tiol. Para la reacción se eligió la cadena de copolímero $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}, obtenida anteriormente mediante polimerización ATRP, presentando esta un porcentaje de bromo terminal de 76% y un índice de polidispersidad de las cadenas de 1.23, CO-4, Tabla 4 del apartado de síntesis 3.1.2 Polimerización copolímeros bloque.

El tratamiento de funcionalización transcurre de manera similar a la reacción con el homopolímero PS. La reacción tiene lugar sobre el extremo que contiene el Br terminal por el ataque nucleófilo de la TDMF en medio orgánico, Esquema 29. El procedimiento experimental para el tratamiento de funcionalización de CO-4 se detalla en el punto 4, Parte Experimental.



Esquema 29. Ruta sintética para la funcionalización SH de PMMA-*b*-PS.

La caracterización estructural del copolímero tras el tratamiento de funcionalización se ha llevado a cabo mediante SEC, RMN de ^{1}H y FTIR.

Se han analizado mediante SEC las diferentes muestras antes y durante el tratamiento de funcionalización siguiendo la ruta sintética indicada en el Esquema 29. La comparativa de las curvas obtenidas, no incluidas en la memoria, no muestra ninguna evidencia de la formación de enlaces disulfuro entre las cadenas, obteniéndose tras las dos etapas de la reacción de funcionalización curvas monomodales con valores de índices de polidispersidad de 1.23, similar al que presenta la cadena de copolímero precursora, CO-4. Este hecho puede ser debido a que la reacción no ha tenido lugar o bien a que la reacción ha transcurrido con la formación de grupos SH tras el tratamiento con TDMF en medio no oxidante controlado, lo que ha favorecido la no dimerización de las cadenas por formación de enlaces puente disulfuro entre las mismas.

Mediante RMN de ^{1}H se ha caracterizado estructuralmente la cadena de copolímero tras la funcionalización. En la Figura 30 se muestran comparativamente los espectros para la cadena de copolímero antes y después del tratamiento con TDMF.

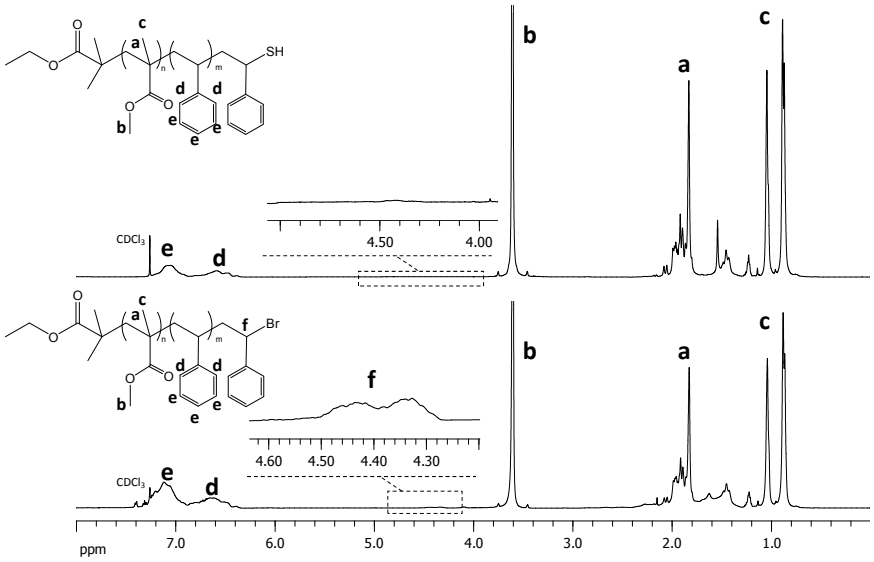


Figura 30. Comparación espectros de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 500 MHz) correspondientes a copolímero $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61} antes y después del tratamiento de funcionalización, espectros inferior y superior respectivamente y asignación de las señales.

El tratamiento de funcionalización implicaría el intercambio del átomo de Br terminal del bloque PS por grupo SH. Analizando comparativamente los espectros de RMN se observa como la señal asignada al protón del grupo metino en posición α al átomo de Br, δ_H=4.4 ppm, desaparece en el espectro del polímero tras el tratamiento de funcionalización, como se muestra en la zona aumentada del espectro. Este hecho confirma que la sustitución del Br terminal ha tenido lugar. En su defecto la señal asignada al metino en presencia de grupo tiol terminal, esperada en torno a δ_H=3.5 ppm, no se ha podido identificar con claridad debido a que en esta posición se registra la señal del metilo del ester para el bloque de PMMA. Todas las demás señales asignadas se corresponden con los desplazamientos químicos esperados para los demás protones presentes en la estructura del copolímero, como se muestra en la figura.

El análisis de RMN de la cadena funcionalizada de copolímero permite, de manera indirecta, evaluar la reactividad del halógeno terminal de la cadena de copolímero, aunque no es posible identificar la presencia de grupos tiol en la cadena.

Se ha tratado de identificar la presencia del grupo tiol mediante espectroscopía FTIR. En la Figura 31 se muestran comparativamente los espectros registrados para $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-Br y $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-SH, en la región 2750-2500 cm^{-1}.

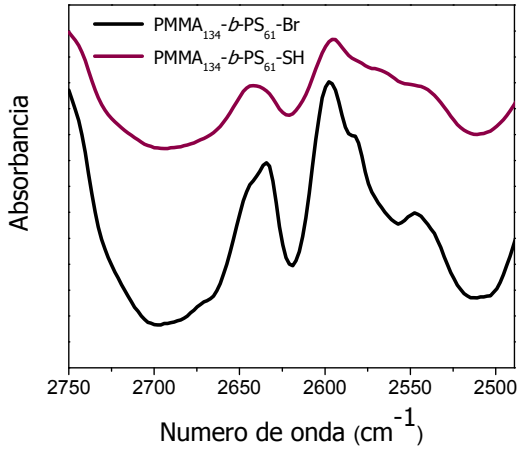


Figura 31. Comparación espectros FTIR en film sobre ventana de KBr de copolímero PMMA-*b*-PS antes y después del tratamiento de funcionalización.

Se observa como el espectro para el polímero funcionalizado, $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-SH, presenta a 2565 cm^{-1} la característica banda asignada al modo de vibración del grupo SH, ausente en el espectro $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-Br. Esto resulta concordante con los resultados obtenidos mediante RMN donde se observaba la desaparición del átomo de Br terminal sustituido por el grupo SH en posición terminal de la cadena.

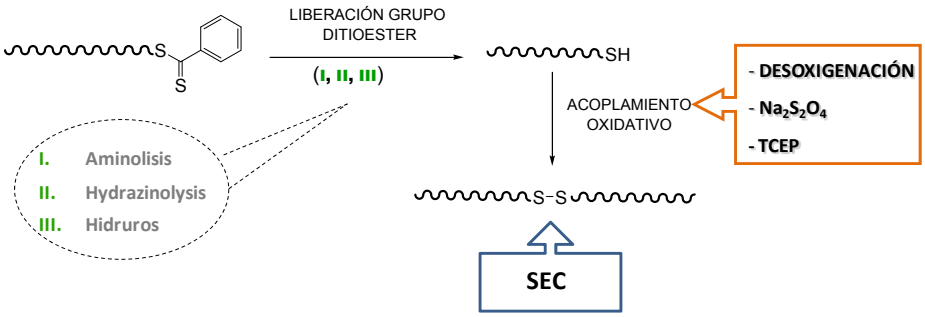
Adicionalmente también se ha estudiado el espectro RAMAN que presentaban estas muestras con el objetivo de evaluar si había tenido lugar la oxidación de los grupos SH terminales de la cadena, dando lugar a enlaces puente disulfuro entre las cadenas. Los espectros registrados no muestran la característica señal en torno a 490 cm^{-1} asignada a la presencia de enlaces S-S. Este hecho confirma lo comentado previamente en los análisis SEC realizados, donde las curvas obtenidas para los distintos subproductos presentaban distribución normal con pesos moleculares similares a los de la cadena de partida. Por tanto, esto evidencia de manera indirecta que la sustitución con grupos SH ha tenido lugar en la primera etapa del proceso y que estos no ha sufrido procesos oxidativos que den lugar a la formación de disulfuros, como se deduce de los resultado SEC y RAMAN en conjunto.

En una siguiente etapa del trabajo la cadena de CB funcionalizado se ha utilizado como ligando polimérico en la síntesis de NPs, resultados que se recogen en el siguiente capítulo de la memoria. De manera significativa cabe mencionar, en relación a la presencia del grupo funcional SH en la cadena,

que se ha observado como el empleo de la cadena funcionalizada con SH presenta diferente comportamiento al observado con el empleo de la cadena sin funcionalizar lo que muestra de manera indirecta nuevamente como el tratamiento de funcionalización seguido ha permitido obtener cadenas de CDB con funcionalidad específica SH.

3.3.2. Funcionalización de ligandos sintetizados por RAFT

La funcionalización de los polímeros preparados mediante RAFT se ha realizado a partir de la reducción de los grupos ditioester terminales de las cadenas. Se han polimerizado mediante esta técnica MMA y MAA, a partir de los cuales se realizan diferentes tratamientos de funcionalización para conseguir el grupo tiol terminal. Se llevaron a cabo reacciones de aminolisis e hidrazinolisis y también en presencia de hidruros, con la precaución de que en el proceso no tenga lugar la formación de enlaces disulfuro entre las cadenas. En el Esquema 30 se muestra la ruta sintética seguida donde se recogen las diferentes estrategias usadas para la funcionalización controlada de polímeros obtenidos mediante RAFT.



Esquema 30. Tratamiento funcionalización polímeros obtenidos mediante RAFT.

Se presentan diferentes estrategias empleando diversos nucleófilos para transformar el grupo ditioester residual en SH. De manera general, el proceso implica la liberación del grupo tiocarbonílico por acción de diferentes agentes nucleófilos. Para la funcionalización de estos polímeros se emplean dos tipos de tratamientos. En el primero de ellos se usaron aminas primarias, en el conocido proceso de aminolisis, para ello se usa la 1-butilamina. En un segundo experimento se emplea hidrazina, llevándose a cabo en este caso una reacción de hidrazinolisis sobre la cadena de polímero con el grupo del CTA en posición ω. El seguimiento de la reacción se puede realizar también observando el cambio de color que

experimenta el polímero. En general, los polímeros inicialmente de color rosa, con la ruptura del grupo ditioester, pierden esta tonalidad característica y viran a un color blanquecino u ocre.

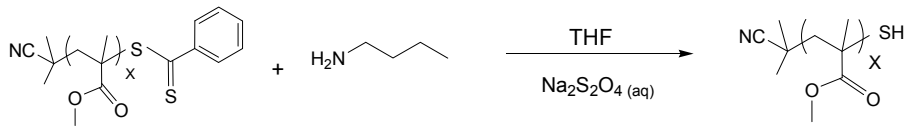
A continuación se detallan los diferentes tratamientos realizados con las muestras de PMMA y PMAA polimerizadas mediante RAFT.

FUNCIONALIZACION DE POLIMETACRILATO DE METILO

En los siguientes apartados se presentan los tratamientos de aminolisis e hidrazinolisis llevados a cabo en presencia de homopolímeros PMMA conteniendo grupo ditioester terminal precursor para la funcionalización con grupos SH de las cadenas.

AMINOLISIS DE POLIMETACRILATO DE METILO

La cadena de homopolímero PMMA, conteniendo el grupo ditioester en posición ω, se somete a la reacción con amina primaria, la butilamina, para su transformación en grupo SH terminal. El esquema de reacción se presenta a continuación, donde el proceso se lleva a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte y en presencia de un agente reductor, el $Na_2S_2O_4$, para evitar la oxidación de los grupos tiol con la consecuente formación de enlaces disulfuro entre las diferentes cadenas de polímero en el medio (Esquema 31).



(rosa) (blanco)

Esquema 31. Reacción de aminolisis en PMMA-S_2Ph

Se ha llevado a cabo la funcionalización de diferentes muestras de PMMA variando el peso molecular de la cadena. De manera muy característica, la evolución del proceso pudo ser seguida visualmente debido a los cambios de color que experimenta el medio, inicialmente rojo evoluciona a naranja y finalmente incoloro, durante el período de reacción de 2 horas, tal y como se muestra en la Figura 32. El procedimiento experimental seguido se detalla en el punto 4 del capítulo, Parte Experimental.

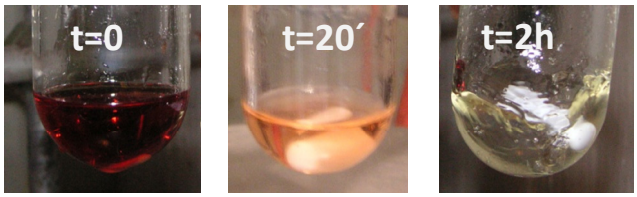


Figura 32. Diferentes cambios que se observan en la reacción de aminolisis de PMMA.

La caracterización estructural del producto resultante se realiza mediante SEC, RMN de ^{1}H, FTIR y espectroscopía UV-vis.

En la Figura 33 se muestran las curvas SEC del polímero, antes y después del tratamiento. No se observa ninguna variación significativa de la distribución de peso molecular, ni tampoco ningún tipo de hombro ni doble pico indicativo de la formación de enlaces disulfuro entre las cadenas.

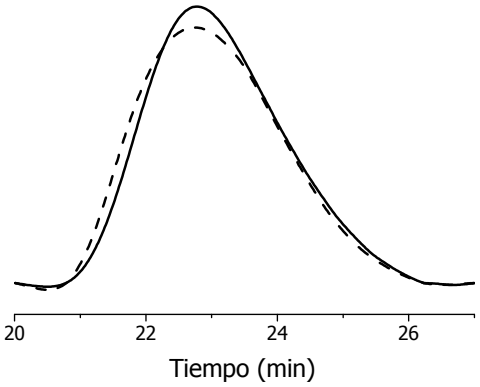


Figura 33. Comparación curvas de SEC de PMMA antes y después del tratamiento de aminolisis. $PMMA_{13}S_2Ph$ (línea continua), $PMMA_{13}SH$ (línea discontinua).

Los datos de pesos moleculares promedio en número y los índices de polidispersidad para ambas muestras se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Pesos moleculares promedio (M_n) e índices de polidispersidad (M_w/M_n) determinados mediante SEC de PMMA antes y después del tratamiento con butilamina.

MUESTRA	**M_n**	**M_w/M_n**
$PMMA_{13}S_2Ph$	1536	1.11
$PMMA_{13}SH$	1885	1.18

El espectro de RMN de ^{1}H permite la determinación de los cambios a nivel estructural de la cadena de PMMA después del tratamiento con butilamina. De manera muy notable se puede seguir mediante el análisis del espectro de RMN la reducción del grupo ditioester para la obtención del grupo tiol ya que transcurre con la ruptura del grupo tiobenzoato terminal del homopolímero.

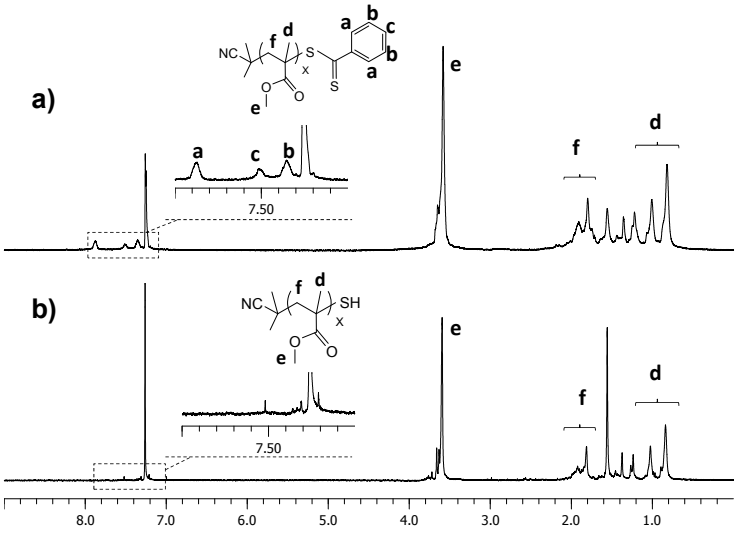


Figura 34. Espectros de RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) correspondientes a $PMMA_{13}S_2Ph$ (a) y $PMMA_{13}SH$ (b) después del tratamiento con butilamina.

En la Figura 34 se comparan los espectros de PMMA antes y después de la reacción en presencia de la amina. Ambos presentan los picos correspondientes al esqueleto principal de PMMA comprendidos entre 0.9 y 2.0 ppm, además del metilo del ester a 3.6 ppm. Significativamente se muestra en el espectro como después del tratamiento de aminolisis las señales asignadas a los protones aromáticos del grupo ditiobenzoato desaparecen en el espectro, prueba determinante de que la ruptura del grupo tiobenzoato ha tenido lugar cuantitativamente en la reacción con la consecuente formación de grupo funcional tiol en esta posición.

El diferente aspecto que presenta el homopolímero PMMA antes y después del tratamiento con la butilamina se muestra en la Figura 35. Se observa la pérdida de color experimentada en el PMMA como consecuencia de la ruptura del grupo ditiobenzoato. Tras el tratamiento, la muestra de PMMA presenta color blanco, lo cual resulta concordante con lo observado en el espectro de RMN con la ausencia de los protones aromáticos del grupo tiobenzoato.

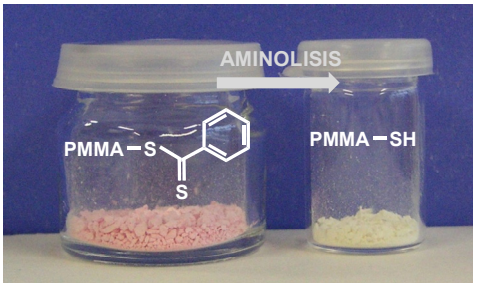


Figura 35. Cambio de color que experimenta el polímero PMMA después del tratamiento con butilamina.

Mediante espectroscopía UV-vis se recogieron los espectros del homopolímero PMMA disuelto en tolueno correspondientes a muestras de antes y después del tratamiento de aminolisis. A la vista de la comparativa de estos espectros mostrada en la Figura 36, se comprueba como el espectro de PMMA registrado después del tratamiento aminolisis muestra la desaparición de la banda con máximo a 512 nm asignada al grupo ditioester terminal de la cadena. La ruptura del grupo ditioester terminal presente en la cadena resulta, de manera indirecta, indicativo de la formación del grupo SH terminal debido a la ruptura reductiva por acción de la butilamina.

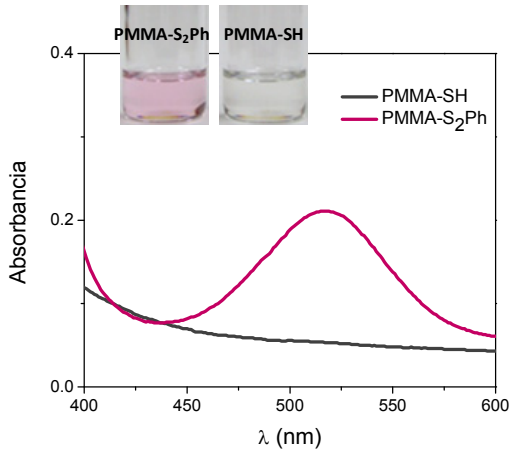
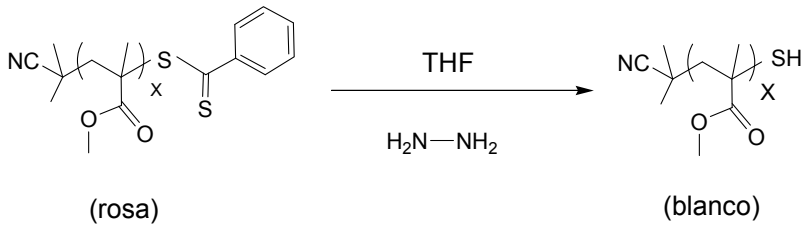


Figura 36. Espectros UV-vis de PMMA obtenido mediante RAFT antes (PMMA-S_2Ph) y después (PMMA-SH) del tratamiento de aminolisis del grupo ditioester terminal.

El análisis por espectroscopía FTIR mostró como la estructura del polímero no se ha modificado significativamente con el tratamiento de ruptura de ditioester.

HIDRAZINOLISIS DE POLIMETACRILATO DE METILO

Se ha empleado también el tratamiento con hidrazina como estrategia de funcionalización con grupo tiol a partir del polímero con el grupo tiobenzoato terminal (Esquema 32). La reacción implica el uso de hidrazina en medio orgánico con la consiguiente reducción del ditioester, lo que da lugar a la formación del grupo tiol.[79,80] El procedimiento experimental seguido se detalla en el punto 4, Parte Experimental.



Esquema 32. Tratamiento con hidrazina para la funcionalización de PMMA-S_2Ph.

El PMMA se caracteriza mediante experimentos de SEC, RMN de ^{1}H y espectroscopía UV-vis para comprobar en qué medida la reacción ha tenido lugar.

En la Figura 37 se muestran las curvas SEC de PMMA antes y después del tratamiento con hidrazina. Se observa como ambas curvas no presentan ningún tipo de hombro ni doble pico, de acuerdo con la ausencia de enlaces disulfuro entre las cadenas.

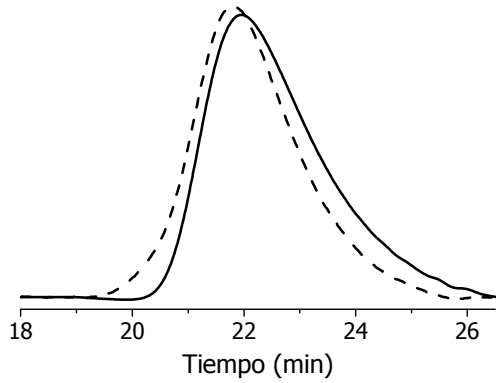


Figura 37. Comparación curvas SEC de PMMA antes y después del tratamiento con hidrazina. $PMMA_{16}S_2Ph$ (línea continua), $PMMA_{16}SH$ (línea discontinua).

[79] G. Wei, F. Wen, X. Zhang, W. Zhang , X. Jiang, P. Zheng, L. Shi *J. Colloid Interface Sci.* 316, 53–58, 2007.
[80] C.U. Lee, D. Roy, B.S. Sumerlin, M.D. Dadmun *Polymer* 51, 1244–1251, 2010.

Los datos de pesos moleculares promedio en número y los índices de polidispersidad para ambas muestras se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Pesos moleculares promedio en número (M_n) e índices de polidispersidad (M_w/M_n) determinados mediante SEC de PMMA antes y después del tratamiento con hidrazina.

MUESTRA	**M_n**	**M_w/M_n**
$PMMA_{16}S_2Ph$	2025	1.13
$PMMA_{16}SH$	1979	1.18

El valor de M_n obtenido mediante análisis SEC para $PMMA_{16}$-SH después del tratamiento con hidrazina resulta indicativo de la ausencia de enlaces puente disulfuro entre las cadenas, una vez que la ruptura del grupo tiobenzoato da lugar a la formación de los grupos tiol terminales de las cadenas.

En la Figura 38 se muestran comparativamente los espectros de RMN de ^1H del PMMA antes y después del tratamiento con hidrazina. Se observa la desaparición de las señales de los protones del anillo aromático del grupo ditiobenzoato después de la reacción de hidrazinolisis, zona ampliada en los espectros, lo que confirma que la ruptura del grupo ditioester tuvo lugar. Este hecho se relaciona con la pérdida de color observada en la muestra, al igual que se mostraba para la reacción de aminolisis en la Figura 36, donde el polímero presenta el mismo aspecto. Las demás señales del espectro se asignan a los protones pertenecientes a la propia estructura del polímero.

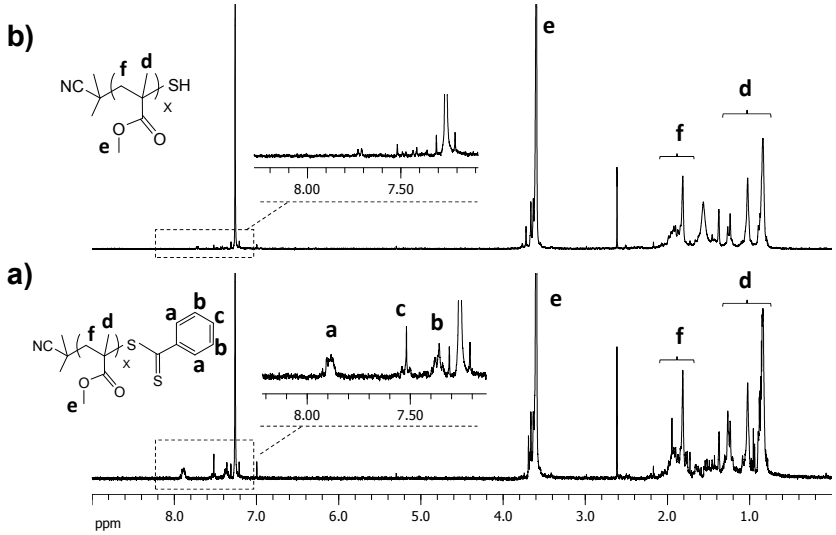


Figura 38. Espectros de RMN de ^1H ($CDCl_3$, 400MHz) correspondientes a $PMMA_{16}S_2Ph$ (a) y $PMMA_{16}SH$ (b) después del tratamiento con hidrazina.

Las curvas de SEC aseguran la monodispersidad de las cadenas de polímero tras el tratamiento de funcionalización y la caracterización estructural realizada mediante RMN de ^{1}H muestra como en la reacción de hidrazinolisis el grupo ditioester terminal es desplazado. Por todo ello se considera que la oxidación del grupo tiol en la posición terminal de la cadena, obtenido tras el tratamiento con hidrazina, no tuvo lugar. Las condiciones experimentales en las que se trabajó, en ausencia de medio oxidante, evitaron la oxidación de los grupos tiol de la cadena de PMMA.

Mediante espectroscopía UV-vis se obtuvieron los espectros Uv-vis de disoluciones de PMMA en THF para las muestras antes y después del tratamiento con hidrazina, Figura 39.

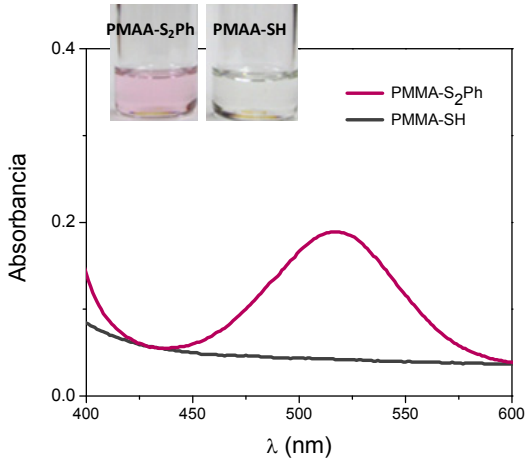


Figura 39. Espectros UV-vis de PMMA obtenido mediante RAFT antes (PMMA-S_2Ph) y después (PMMA-SH) del tratamiento con hidrazina del grupo ditioester terminal.

Se observa como la banda con máximo localizado a 512 nm, observada en el espectro de la muestra PMMA-S_2Ph, desaparece después del tratamiento con el reductor. Este hecho evidencia que la ruptura del grupo ditioester terminal de la cadena ha tenido lugar tras el tratamiento con hidrazina. En la figura se incluyen las imágenes del aspecto que presenta el polímero en disolución de THF .

Alternativamente al tratamiento con butilamina, con esta segunda estrategia empleando hidrazina se ha comprobado como el uso de este agente permite obtener la funcionalidad tiol terminal en la cadena de PMMA por el mismo mecanismo de desplazamiento del grupo tiobenzoato, resultando por tanto ambos métodos favorables para ello.

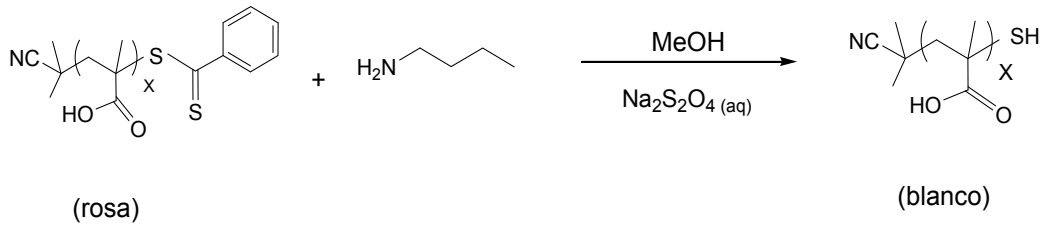
La polimerización RAFT de MMA ha permitido obtener de manera directa la cadena de homopolímero con grupo funcional derivado del azufre en posición ω. A continuación, un sencillo tratamiento en

presencia de amina o hidrazina ha conducido a la obtención de la funcionalidad SH terminal en la cadena de homopolímero, lo que constituye una segunda estrategia sintética para conseguir cadenas de PMMA con estas características. Mientras que el método basado en polimerización ATRP seguido del tratamiento con TDMF resultaba más tedioso y poco efectivo, el empleo de esta estrategia alternativa para obtener el homopolímero funcionalizado tiene lugar de manera intrínseca al propio mecanismo de polimerización de la cadena. En consecuencia esta segunda alternativa en la funcionalización de PMMA resulta más ventajosa y adecuada para la naturaleza de este polímero.

FUNCIONALIZACIÓN DEL ÁCIDO POLIMETACRÍLICO

AMINOLISIS DEL ÁCIDO POLIMETACRÍLICO

Se sometió la cadena de PMAA al mismo tipo de tratamiento con la amina primaria, la butilamina, para funcionalizar las cadenas con grupos tiol en posición terminal. En este caso la reacción se lleva a cabo en metanol, manteniendo el resto de condiciones empleadas para el PMMA.



Esquema 33. Reacción de aminolisis en PMAA-S_2Ph.

Se ha llevado a cabo la funcionalización de diferentes muestras de PMAA variando el peso molecular de la cadena. El procedimiento experimental seguido se detalla en el punto 4 de la memoria, Parte Experimental.

La caracterización estructural y de los grupos funcionales de la cadena de PMAA tras el tratamiento con butilamina se ha realizado mediante RMN de ^{1}H, espectroscopía UV-vis y FTIR.

En la Figura 40 se muestran los espectros de RMN de ^{1}H para el $PMAA_{68}$ comparando el polímero obtenido tras la polimerización RAFT con el polímero resultante del tratamiento con butilamina.

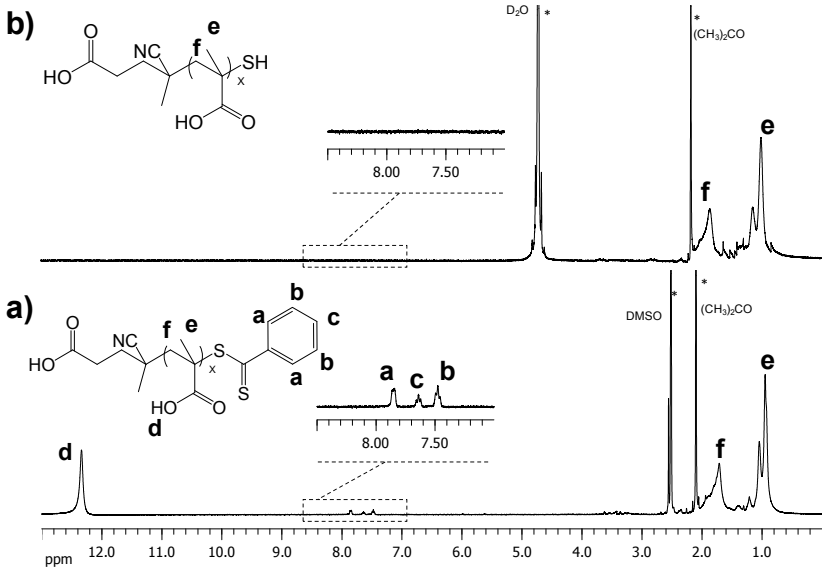


Figura 40. Espectros de RMN de ^{1}H correspondientes a $PMAA_{68}S_2Ph$ (D_2O, 400 MHz) (a) y $PMAA_{68}SH$ (DMSO-d_6, 400 MHz) (b) después del tratamiento con butilamina y asignación de las señales.

En el espectro RMN en D_2O del PMAA, después del tratamiento con butilamina, se observa cómo desaparecen las señales de los protones del anillo aromático del grupo tiobenzoato, localizados en el intervalo 7.4-8.0 ppm, lo que confirma que la aminolisis ha tenido lugar. El espectro mostrado también se registró en DMSO-d_6 obteniéndose las mismas señales, aunque debido a la mayor viscosidad del medio éstas aparecen más ensanchadas.

En la Figura 41 se muestran comparativamente los espectros en la región UV-vis de las muestras de PMAA en agua recogidos antes y después del tratamiento de aminolisis. Al igual que en el espectro de PMMA-S_2Ph, la banda localizada a 512 nm desaparece tras el tratamiento con butilamina en metanol, indicativo de que la reacción de desplazamiento de grupo ditioester ha tenido lugar.

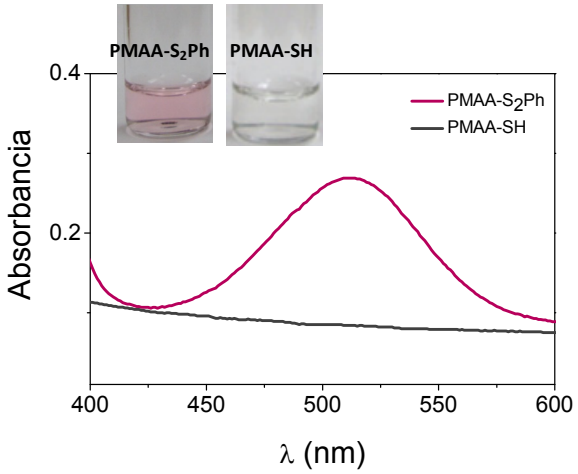


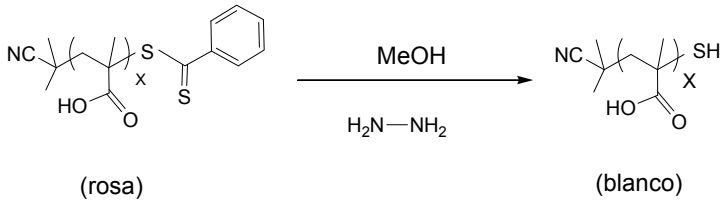
Figura 41. Espectros UV-vis de PMAA obtenido mediante RAFT antes (PMAA-S_2Ph) y después (PMAA-SH) del tratamiento de aminolisis del grupo ditioester terminal.

Adicionalmente se analizó la estructura del PMAA-SH resultante tras la reducción del grupo ditioester mediante espectroscopía FTIR. Del espectro obtenido se concluye que el tratamiento con butilamina no ha causado ninguna modificación estructural significativa en el esqueleto del homopolímero.

De esta manera, mediante polimerización RAFT del monómero MAA seguido del tratamiento en medio básico, se ha podido obtener de manera casi directa una nueva cadena de homopolímero funcionalizado de naturaleza hidrofílica, a diferencia del PMMA obtenido anteriormente que presentaban marcado carácter hidrofóbico.

HIDRAZINOLISIS DEL ÁCIDO POLIMETACRÍLICO

El tratamiento con hidrazina para la funcionalización de PMAA se realizó en metanol, manteniendo las mismas condiciones usadas para el PMMA, Esquema 34. El procedimiento experimental seguido se recoge en el punto 4, Parte Experimental.



Esquema 34. Tratamiento con hidrazina para la funcionalización de PMAA-S_2Ph.

La caracterización estructural del polímero obtenido tras la hidrazinolisis se realizó mediante RMN de ^{1}H, FTIR donde se evalúa la funcionalidad de los diferentes grupos de la cadena y espectroscopía UV-vis.

En el espectro de RMN de ^{1}H recogido en la Figura 42 se muestran de manera comparativa los espectros de PMAA-S_2Ph (antes de hidrazinolisis) y PMAA-SH (después del tratamiento). De manera significativa, al igual que para los tratamientos previos de aminolisis, se observa la desaparición en el espectro de las señales asignadas a los protones aromáticos del grupo benzoato. El espectro muestra la señal asignada al grupo ácido, δ_H=12.3 ppm, además de las atribuidas a los grupos metilo y metileno de las diferentes unidades monoméricas (e y f, respectivamente).

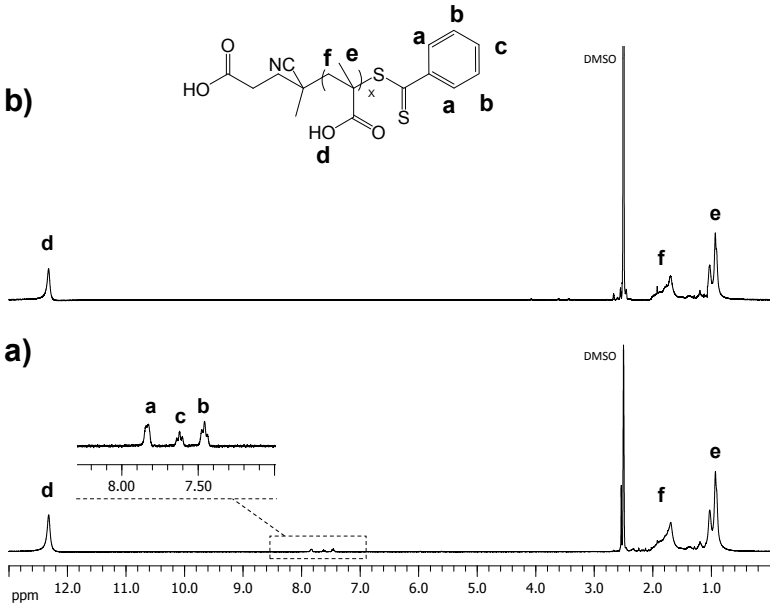


Figura 42. Espectros de RMN de 1H (DMSO-d_6, 400 MHz) correspondientes a $PMAA_{68}S_2Ph$ (a) y $PMAA_{68}SH$ (b) después del tratamiento con hidrazina.

Los espectros de FTIR de $PMAA_{68}S_2Ph$ y $PMAA_{68}SH$ se muestran en la Figura 43. En ambos espectros se muestra una banda en torno a 1704 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=O, mientras que en el entorno de 2600-3400 cm^{-1} se registran las correspondientes vibraciones de tensión para los grupos O-H. Se comprueba, por tanto, como en el tratamiento de hidrazinolisis no se vieron afectados los grupos funcionales ácido de la cadena.

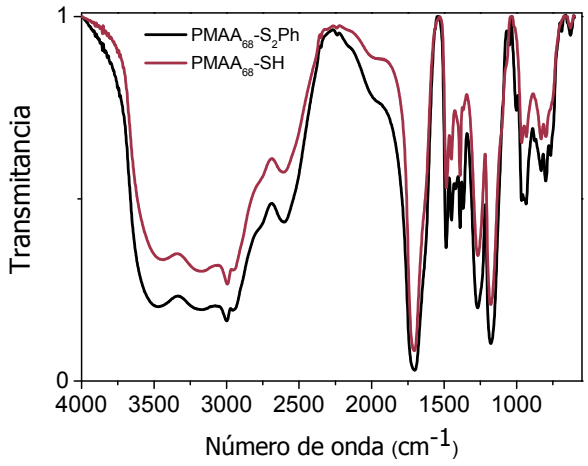


Figura 43. Espectros de FTIR en pastilla de bromuro de potasio de los polímeros $PMMA_{68}S_2Ph$ (rojo) y $PMMA_{68}SH$ (negro).

En los espectros UV-vis mostrados en la Figura 44 recogidos para el PMAA antes y después del tratamiento de funcionalización se observa la desaparición de la banda a 512 nm tras la ruptura del grupo ditioester terminal en la reacción de hidrazinolisis.

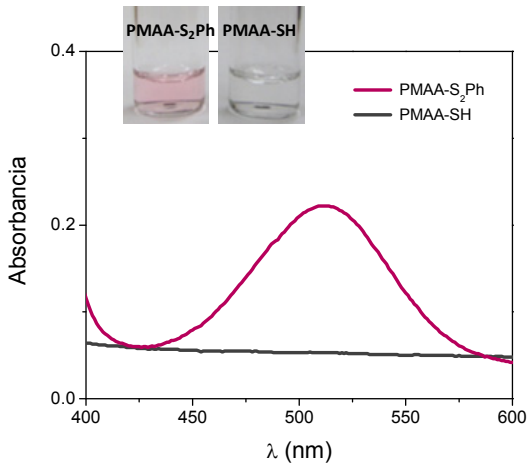


Figura 44. Espectros UV-vis de PMAA obtenido mediante RAFT antes (PMAA-S_2Ph) y después (PMAA-SH) del tratamiento de hidrazinolisis del grupo ditioester terminal.

El análisis mediante espectroscopía UV-vis coincide con lo observado en el espectro de RMN, donde se observa la desaparición del grupo ditiobenzoato. De manera indirecta, todo ello resultaría indicativo de la funcionalización con grupo tiol terminal las cadenas de PMAA por desplazamiento del grupo ditiobenzoato.

Finalmente, ambas estrategias llevadas a cabo con el empleo de butilamina e hidrazina, respectivamente, han permitido la obtención del grupo tiol terminal en las cadenas de PMAA-SH.

4. PARTE EXPERIMENTAL

En esta parte del capítulo se presentan de manera detallada los procedimientos experimentales seguidos para la preparación de las diferentes cadenas de polímero y en los posteriores tratamientos de funcionalización. También se recogen los equipos experimentales empleados para llevar a cabo la caracterización de los materiales.

4.1 SÍNTESIS ATRP

La polimerizaciones llevadas a cabo mediante la técnica ATRP siguen el mismo procedimiento experimental para las tres cadenas de homopolímero preparadas. Se desarrolla de manera descriptiva la técnica y los sistemas empleados en cada una de las polimerizaciones.

Polimerización de estireno

Se han llevado a cabo una serie de polimerizaciones ATRP para obtener diferentes cadenas de PS controlando el peso molecular final del polímero como aparece recogido en la Tabla 1.

El procedimiento experimental seguido es común a todas las polimerizaciones de estireno realizadas, mientras que las condiciones de tiempo y temperatura se ajustan dependiendo del peso molecular de la cadena de polímero.

Las condiciones de síntesis han de asegurar medio inerte, para ello se emplea atmósfera de N_2 en el sistema, y las polimerizaciones se llevan a cabo en ausencia de humedad en el medio. La polimerización se realiza en un matraz tipo Schlenk donde en una primera etapa se adicionan bajo atmósfera de N_2 en el interior del matraz, 23 ml de estireno (0,2 mol, 200 equivalentes), 0.2 ml de PMDETA (1 mmol, 1 equivalente) y 144 mg de CuBr (1 mmol, 1 equivalente). A continuación se cierra el sistema y se somete a tres ciclos de desgasificación (*freeze-pump-thaw cycling*). Este tratamiento se desarrolla en tres fases, inicialmente se sumerge la mezcla de reacción en nitrógeno líquido hasta su completa solidificación, seguidamente se abre el sistema y se mantiene bajo vacío durante al menos 10 minutos, tras lo cual por último se cierra de nuevo el sistema bajo vacío y se funde sumergiendo el matraz en baño de agua a 30 ºC. Por último, para evitar que la polimerización se hubiese iniciado en el medio sin control, se adiciona el iniciador BPN, 0.086 ml (1 mmol, 1 equivalente) bajo sobrepresión de N_2 en el sistema. La mezcla de reacción presenta color verdoso oscuro, debido a la formación del complejo del catión Cu con el ligando. Finalmente el matraz de reacción se introduce en baño de silicona

precalentado a la temperatura fijada por tiempo controlado. Se han llevado a cabo polimerizaciones a las temperaturas de 80 ºC y 100 ºC por tiempos que varían entre 0.75 y 15 horas.

Una vez agotado el tiempo de polimerización se enfría la mezcla de reacción para inhibir el proceso y se abre el sistema. Se observa como ahora el color de la mezcla es verdoso muy oscuro. Dependiendo del tiempo de síntesis el medio presenta diferente viscosidad debido a que la polimerización se ha desarrollado en ausencia de disolvente, actuando como tal el propio monómero. A mayores tiempos de polimerización mayor es la viscosidad del medio, puesto que una mayor fracción de estireno ha polimerizado. En estos casos se adicionará cloroformo hasta solubilizar completamente el polímero en el medio.

Por último se aisla el polímero del medio por precipitación en disolución metanol/2-propanol (3/1). Se filtra lavando con metanol el sólido de color blanco obtenido. Luego se secan en un desecador bajo vacío durante 24 horas.

Polimerización MMA

La síntesis de PMMA se ha llevado a cabo empleando diferentes sistemas en los que se han variado el tipo de iniciador y ligando con el objetivo de optimizar la polimerización. Se detalla a continuación el procedimiento experimental empleado en cada uno de los diferentes sistemas.

Sistema 1: BPN/CuBr/PMDETA/MMA

En matraz Schlenk, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan 21 ml (0.2 mol, 200 equivalentes) de MMA, 137mg (0.96 mmol, 1 equivalente) de CuBr y 0.20 ml (0.96 mmol, 1 equivalente) de PMDETA. A continuación se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación tras lo cual se adiciona por último el iniciador BPN, 0.08 ml (0.96 mmol, 1 equivalente). La mezcla de reacción presenta color verde oscuro debido al complejo ligando/catalizador. Se introduce entonces el matraz de reacción en baño de silicona termostatizado a 100 ºC durante 35 minutos, tiempo de polimerización. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción es ahora más viscosa debido a las cadenas de PMMA formadas. Se añaden 20 ml de cloroformo para solubilizar la mezcla de reacción y el polímero se extrae por precipitación en metanol. Se filtra el sólido resultante y se seca a vacío. El polímero resultante, analizado mediante SEC, presenta una composición de cadena de $PMMA_{767}Br$.

Sistema 2: BPN/CuBr/BIPY/MMA

Se adicionan en matraz Schlenk, bajo $N_{2(g)}$, 10 ml (0.1 mol, 100 equivalentes) de MMA, 143 mg (1 mmol, 1 equivalente) de CuBr y 156 mg (1 mmol, 1 equivalente) de bipy. Se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación y entonces se adiciona al medio 0.08 ml (1 mmol, 1 equivalente) de BPN. Se introduce el matraz de reacción en baño termostatizado a 90 ºC donde se lleva a cabo la polimerización durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo el medio se enfría la mezcla de reacción y el polímero obtenido se aisla por precipitación en metanol. El sólido blanco obtenido se filtra y seca a vacío. El polímero resultante, analizado mediante SEC, presenta una composición de cadena de $PMMA_{70}Br$.

Sistema 3: EtBriBu/CuBr/PMDETA/MMA

En matraz Schlenk, bajo condiciones de atmosfera inerte, se adicionan 20 ml (0.18 mol, 100 equivalentes) de MMA, 268 mg (1.86 mmol, 1 equivalente) y 1.16 ml (5.6 mmol, 3 equivalentes) de PMDETA. Se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación, tras lo cual se adicionan 0.27 ml (1.86 mmol, 1 equivalente) de EtBriBu. La mezcla de reacción color verdosa, se introduce en baño de silicona a 100 ºC durante 35 minutos en los que se lleva a cabo la polimerización. Finalizado este proceso, se enfría el matraz, obteniéndose la mezcla de reacción con aspecto muy viscoso. Se disuelve en 100 ml de cloroformo y finalmente se precipita en metanol para aislar el PMMA polimerizado. Se filtra y seca el sólido blanco resultante. Mediante análisis RMN de este producto se determina la composición de la cadena, $PMMA_{134}Br$.

Sistema 4: EtBriBu/CuBr/BIPY/MMA

En matraz de reacción, bajo N2(g), se adicionan 20 ml (0.18 mol, 100 equivalentes) de MMA, 268 mg (1.86 mmol, 1 equivalente) de CuBr y 581 mg (3.72 mmol, 2 equivalentes) de bipy. Tras tres ciclos de desgasificación al que se sometió el sistema, se añaden a la mezcla de reacción 0.27 ml (1.86 mmol, 1 equivalente) de iniciador EtBriBu. Se introduce el sistema en baño termostatizado a 100 ºC donde la polimerización se llevará a cabo por tiempo de 35 minutos. Transcurrido este tiempo se enfría el matraz de reacción y el contenido, viscoso ahora, se diluye en 30 ml de cloroformo. El polímero se obtiene por precipitación en metanol, tras lo cual es filtrado y secado. Mediante análisis RMN de este producto se determina la composición de la cadena, $PMMA_{122}Br$.

Polimerización AN

Se han sintetizado cadenas de PAN con distinto grado de polimerización para lo cual, además del tiempo de reacción, se han variado las composiciones del sistema.

El dispositivo experimental es similar al empleado en la reacciones de polimerización de estireno y MMA descritas previamente. A diferencia de éstas, ahora la reacción se lleva a cabo en presencia de disolvente, el carbonato de etileno.

En matraz tipo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionan 25 g de CE, sólido a temperatura de trabajo en el laboratorio (p.f. 35-38 ºC), tras lo cual se somete el sistema a dos tratamientos de desgasificación para eliminar el oxígeno del medio previo a la adicción de los demás reactivos. A continuación, de nuevo bajo $N_{2(g)}$, se añaden al medio 23 ml de AN (0.34 mol, 100 equivalentes), purificado previamente en columna de alúmina para eliminar el inhibidor, 0.30 ml de BPN (3.47 mmol, 1 equivalente) y 162 mg (1 mmol, 0.3 equivalentes) de bipy. Se desgasifica el medio nuevamente sometiéndolo a tres ciclos de congelación-vacío- fusión tras lo cual se adiciona 49.7 mg de catalizador CuBr (0.34 mmol, 0.1 equivalentes) lo que da lugar al inicio de la polimerización. El medio de reacción, bajo $N_{2(g)}$, se introduce en baño de silicona a 45 ºC por tiempos de 3, 3.25 y 3.3 horas para las tres polimerizaciones llevadas a cabo en estas condiciones. Una vez finalizado el tiempo de síntesis se enfría la mezcla de reacción, se abre el sistema y dependiendo de la viscosidad del medio se adiciona DMF para la completa disolución del polímero obtenido.

Por último el polímero se extrae por precipitación en disolución metanol/agua (1/1), se filtra lavando con metanol y se seca bajo vacío durante 24 horas. El sólido obtenido presenta color ocre y aspecto fibroso. Siguiendo este procedimiento se han obtenido los polímeros: PAN_{20}, PAN_{22} y PAN_{23} incluidos en la Tabla 3.

Siguiendo el procedimiento experimental descrito se han llevado a cabo otra serie de polimerizaciones de AN con el objetivo de aumentar el grado de polimerización de la cadena de PAN. Para ello se ha variado la composición del medio de síntesis empleando: 45 g de EC, 22 ml de AN (0.33 mmol, 200 equivalentes), 0.144 ml de BPN (1.67mmol, 1 equivalente), 390 mg de bipy (2.5 mmol, 1.5 equivalentes) y 119 mg de catalizador CuBr (0.83 mmol, 0.5 equivalentes). La temperatura del medio de síntesis se ha incrementado hasta los 55 ºC, mientras que los tiempos de polimerización han sido de 2.5 y 4 horas. Bajo estas condiciones se han obtenido las cadenas de PAN_{101} y PAN_{114} (Tabla 3).

Polimerización PMMA-*b*-PS

La polimerización ATRP de copolímero PMMA-*b*-PS se ha desarrollado con el empleo de dos sistemas variando el tipo de catalizador empleado. El macroiniciador empleado, $PMMA_{134}Br$, ha sido purificado previamente en columna de alúmina para retirar el Cu residual tras su síntesis mediante ATRP. Para ello se eluye una disolución del macroiniciador en cloroformo en la fase de alúmina quedando retenida en

esta los restos de Cu. Posteriormente el polímero se aisla por precipitación en mezcla metanol/2-propanol (3/1) de la disolución de cloroformo eluída. Se filtra y seca bajo vacío el producto obtenido. El macroiniciador purificado se usa en la síntesis de CB.

El procedimiento experimental seguido es similar al detallado para la síntesis ATRP de los diferentes homopolímeros.

Sistema 1: $PMMA_{134}Br$/CuCl/bipy/estireno.

En matraz de reacción, bajo N2(g), se adicionan 2.5 ml (0.02 mol, 300 equivalentes) de estireno, 7.2 mg (0.07 mmol, 1 equivalente) de CuCl, 33 mg (0.21 mmol, 3 equivalentes) de bipy y 2.5 ml de acetonitrilo. A continuación se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación y finalmente se adiciona 1 g (0.07mmol, 1 equivalente) del macroiniciador $PMMA_{134}Br$ ($M_{n,RMN}$=13800 g/mol). Se introduce en baño termostatizado a 100 ºC donde la polimerización se lleva a cabo por espacio de 5 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción color marrón muy intenso, se precipita en metanol. El producto obtenido se filtra y seca. Este procedimiento experimental se utilizó en la polimerización de CO-1 (Tabla 4).

Sistema 2: $PMMA_{134}Br$/CuBr/bipy/estireno

En el matraz de reacción tipo Schlenk bajo $N_{2(g)}$ se adicionan: 3.5 ml de estireno (0.03 mol, 300 equivalentes), 15 mg (0.10 mmol, 1 equivalente) de CuBr, 48 mg (0.312 mmol, 3 equivalentes) de bipy y 2.5 ml acetonitrilo. A continuación se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación y finalmente se adiciona 1 g (0.07mmol, 1 equivalente) del macroiniciador $PMMA_{134}Br$ ($M_{n,RMN}$=13800 g/mol). Se introduce la mezcla en un baño termostatizado a temperatura controlada donde la polimerización se lleva a cabo. Empleando estas condiciones del sistema, se realizaron polimerizaciones a 80 ºC y 110 ºC por tiempos de 5 y 21 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de color marrón muy intenso se precipita en metanol. El producto obtenido se filtra y seca. Este procedimiento experimental se utilizó en la polimerización de CO-2, CO-3 y CO-4 (Tabla 4).

Polimerización PAN-*b*-PMMA

El estudio de la polimerización para la obtención del CB PMMA-*b*-PAN se ha realizado variando la composición del medio de reacción. Se han preparado cuatro series de experimentos en los que se ha variado el tipo de ligando y la relación catalizador/ligando. Dentro de cada serie se llevan a cabo distintas polimerizaciones a diferentes temperaturas y tiempos, como se indica en la Tabla 5.

El procedimiento experimental es similar al detallado para las demás polimerizaciones ATRP. A continuación se indican las condiciones empleadas en las polimerizaciones realizadas dentro de cada serie.

Serie 1: PAN_n-Br/CuCl/PMDETA/MMA

Mediante el procedimiento experimental detallado a continuación se han obtenido los copolímeros CO-5, CO-6, y CO-7. En el matraz de reacción, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan 17 g de 2CNP, que a temperatura de laboratorio se presenta en forma sólida (p.f. ~ 24-27 ºC). Se funde y se somete a dos ciclos de desgasificación con el objetivo de eliminar restos de oxígeno que inhiban la polimerización. A continuación, de nuevo bajo $N_{2(g)}$, se adicionan al medio 0.4 g (0.3 mmol, 1 equivalente) de $PAN_{22}Br$ y 16 ml (0.15 mol, 500 equivalentes) de MMA y seguidamente se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación nuevamente. Por último, se adicionan a la mezcla de reacción 30 mg (0.3 mmol, 1 equivalente) de CuCl y 0.06 ml (0.3 mmol, 1 equivalente) de PMDETA. La 2CNP solubiliza todos los reactivos de manera que la polimerización transcurre en medio homogéneo. La mezcla de reacción se introduce en baño de silicona termostatizado a 100 ºC donde tienen lugar las diferentes polimerizaciones por tiempos controlados. Para esta serie de experimentos, en estas condiciones, se han llevado a cabo polimerizaciones a tiempos de 0.2, 0.75 y 6.5 horas.

Empleando la misma composición del sistema monómero/iniciador/catalizador/ligando se ha llevado a cabo la polimerización empleando como macroiniciador la cadena $PAN_{114}Br$ para obtener el CB CO-8. En el matraz de reacción, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan 20 g de 2CNP, que a temperatura de laboratorio se presenta en forma sólida (p.f. ~ 24-27 ºC). Se funde y se somete a dos ciclos de desgasificación, tras lo cual se adicionan al medio 0.4 g (0.06 mmol, 1 equivalente) de $PAN_{114}Br$ y 3.4 ml (0.03 mol, 500 equivalentes) de MMA. Seguidamente se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación nuevamente y por último, se adicionan a la mezcla de reacción 6.4 mg (0.06 mmol, 1 equivalente) de CuCl y 13 μl (0.06 mmol, 1 equivalente) de PMDETA. La mezcla de reacción se introduce en baño de silicona termostatizado a 100 ºC donde tiene lugar la polimerización durante 6.5 horas.

Concluido el tiempo de síntesis se enfría el sistema y el polímero resultante se aisla del medio por precipitación en metanol. En los casos donde la mezcla de reacción presentaba cierta viscosidad se disolvió la muestra en DMF, previo a la precipitación en disolución alcohólica. Finalmente se filtra el copolímero y se seca a vacío hasta peso constante.

Serie 2: $PAN_{22}Br$/CuCl/dNbipy/MMA

Esta serie ha permitido obtener los copolímeros: CO-9, CO-10, CO-11 y CO-12, para ello se ha seguido el procedimiento experimental detallado a continuación. En matraz de reacción, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan 16 g de disolvente 2CNP, se funde y tras dos ciclos de desgasificación se continua adicionando al medio, 0.4 g (0.3 mmol, 1 equivalente) de $PAN_{22}Br$ y 16 ml (0.15 mol, 500 equivalentes) de MMA. Nuevamente, tras tres ciclos de desgasificación se adicionan por último a la mezcla de reacción 30 mg (0.3 mmol, 1 equivalente) de CuCl y 248 mg (0.6 mmol, 2 equivalentes) de dNbipy. Se introduce el sistema en baño de silicona termostatizado y se mantiene por el tiempo que dure la polimerización. Dentro de esta serie se han llevado a cabo polimerizaciones a 80 ºC y 100 ºC por tiempos de 0.2 y 0.75 horas para cada una de las temperaturas.
Finalmente el copolímero se aisla por precipitación en metanol. Se filtra y se seca bajo vacío durante 24 horas.

Serie 3: $PAN_{22}Br$/CuCl/dNbipy/MMA

En esta serie se han obtenido los copolímeros: CO-13, CO-14 y CO-15, siguiendo el procedimiento experimental indicado a continuación. En matraz de reacción, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan 16 g de disolvente 2CNP, se funde y tras dos ciclos de desgasificación se continúan adicionando al medio, 0.4 g (0.3 mmol, 1 equivalente) de $PAN_{22}Br$ y 16 ml (0.15 mol, 500 equivalentes) de MMA. Nuevamente, tras tres ciclos de desgasificación se adicionan por último a la mezcla de reacción 15 mg (0.15 mmol, 0.5 equivalentes) de CuCl y 128 mg (0.3 mmol, 1 equivalente) de dNbipy. A continuación se introduce la mezcla de reacción en baño termostatizado a 80 ºC y se realizan polimerizaciones por tiempos de 0.2, 0.75 y 2.4 horas.
Transcurridos los tiempos de polimerización, el copolímero obtenido se aisla del medio de reacción por precipitación en metanol. Se filtra y se seca bajo vacío durante 24 horas.

Serie 4: $PAN_{22}Br$/CuCl/dNbipy/MMA

En esta serie de polimerizaciones se han empleado las relaciones más bajas de ligando/catalizador de todos los sistemas estudiados en estas series y se corresponde con los copolímeros: CO-16, CO17 y CO-18.
En matraz de reacción, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan 16 g de disolvente 2CNP, se funde y tras dos ciclos de desgasificación se continua adicionando al medio, 0.4 g (0.3 mmol, 1 equivalente) de $PAN_{22}Br$ y 16 ml (0.15 mol, 500 equivalentes) de MMA. Se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación tras lo cual se adicionan a la mezcla de reacción 3 mg de CuCl (0.03 mmol, 0.1 equivalentes) y 25 mg de dNbipy

(0.06 mmol, 0.2 equivalentes). A continuación se introduce el matraz en baño termostatizado a 80 ºC y se llevan a cabo polimerizaciones por tiempos de 0.2, 0.75 y 2 horas.
Transcurridos los tiempos de polimerización, el copolímero obtenido se aisla del medio de reacción por precipitación en metanol. Se filtra y se seca bajo vacío durante 24 horas.

4.2 SÍNTESIS RAFT

Síntesis PMMA

La polimerización de MMA mediante la técnica RAFT conlleva el paso previo de síntesis de CTA, molécula determinante en el mecanismo en este tipo de polimerización radicalaria controlada. En una segunda etapa, con el empleo de la molécula de CTA, se lleva a cabo la polimerización de MMA. A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido en ambos procesos.

Síntesis CTA1: ditiobenzoato de cianoisopropilo

El procedimiento experimental se inicia con la preparación del compuesto de disulfuro precursor, el ácido ditiobenzoico (DTBA), a partir de reactivo de Grignard. Para ello, en un balón de tres bocas y en ausencia de oxígeno se adicionan 1.22 g (50 mmol) de virutas de magnesio (secadas en estufa) y una punta de espátula de cristales de iodo, que se disuelven en 20 ml de THF seco, adicionado al medio bajo atmósfera inerte controlada. El sistema se deja con agitación a temperatura ambiente hasta la completa disolución de los reactivos, lo que va acompañado de un cambio de color en la mezcla de reacción, la cual se colorea de naranja. A continuación se añade, lentamente sobre ésta, una disolución de 5.25 ml (50 mmol) de bromobenzeno en 20 ml de THF seco, preparada en atmósfera inerte. Este es un proceso muy exotérmico, por lo que la adición se realiza lentamente, de manera que la mezcla de reacción no supere los 40 ºC. A medida que se añade el bromobenceno al medio se observa un cambio de color significativo de naranja a gris. Una vez finalizada la adición la mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 2 horas más. Transcurrido este tiempo se coloca el balón de reacción en baño de agua/hielo y se adicionan lentamente 3 ml (50 mmol) de CS_2. Tras 1 hora con agitación la mezcla de reacción presenta nuevamente color naranja. De nuevo se coloca el balón de reacción en baño de agua/hielo con agitación y se adiciona lentamente al medio una disolución de cloruro de 4.76 g (25 mmol) de p-toluensulfonato en 20 ml de THF seco. Se mantiene el sistema durante 2 horas más bajo agitación a 0 ºC. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción presenta ahora color rojizo. Se abre el sistema al medio y se filtra en embudo de papel para eliminar residuos sólidos. La disolución se

concentra en rotavapor hasta obtener un sólido. Éste se lava con abundante agua para eliminar impurezas, se filtra y se redisuelve en acetona dejando en reposo para poder aislar el producto por cristalización. Se obtiene una pequeña fracción de producto cristalizado que se extrae de la disolución de acetona. El resto del producto se obtiene por purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice a media presión usando como eluyente una mezcla de ciclohexano/acetato de etilo (95/5). Finalmente se obtiene un sólido rojo.

A partir del DTBA obtenido se obtiene por reacción con el 2,2´-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) el CTA1. En un balón de reacción se disuelven 0.49 g (1.6 mmol) de DTBA y 0.31 g (2 mmol) de AIBN en 80 ml de acetato de etilo destilado. Se realizan tres ciclos de desgasificación del medio bajo vacío y la mezcla de reacción se deja con agitación a reflujo durante 16 h en baño de silicona. El final de la reacción se confirma mediante cromatografía de capa fina. Se concentra la mezcla de reacción resultante en el rotavapor y el producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice. La disolución eluyente empleada fue ciclohexano/acetato de etilo (95/5). Finalmente se obtiene un líquido rojizo.

En la síntesis del CTA resulta de sumo interés obtener los productos con una elevada pureza, puesto que la efectividad en el control en reacciones de polimerización mediadas por RAFT está condicionada por el grado de pureza del mismo. Por todo ello, en algún caso fue conveniente realizar la purificación cromatográfica por duplicado.

Polimerización MMA

En las reacciones de polimerización llevadas a cabo para la obtención de cadenas PMMA mediante RAFT se han preparado dos series de muestras variando la composición del medio atendiendo al grado de polimerización fijado para cada sistema. A continuación se describe de manera general la metodología llevada a cabo en cada una de las polimerizaciones mediante la técnica RAFT.

En el tubo de reacción tipo Schlenk, bajo $N_{2(g)}$, se adicionan el compuesto CTA1, el iniciador AIBN (reactivo que previamente ha sido purificado por cristalización en metanol) y el monómero MMA (destilado a vacío). Por último se añaden al medio el disolvente empleado en la polimerización, THF seco. El sistema se somete a cinco ciclos de desgasificación tras lo cual la mezcla de reacción, con el característico color rosa, se introduce en baño de silicona a 63 ºC por tiempo controlado. Transcurrido el tiempo de polimerización el polímero obtenido se aisla por precipitación en heptano. El sólido rosa así obtenido se filtra y seca a vacío.

La composición del medio empleada en cada polimerización se especifican a continuación, identificándose con la cadena de PMMA resultante en cada caso (Tabla 6).

- $PMMA_{13}$: 165 mg (0.74 mmol, 1 equivalente) CTA1, 24.5 mg (0.15 mmol, 0.2 equivalente) AIBN, 2 ml (18.6 mmol, 25 equivalentes) MMA, 5 ml THF (seco). Temperatura reacción: 63 ºC. Tiempo de reacción: 5 horas.
- $PMMA_{16}$: 247 mg (1.11 mmol, 1 equivalente) CTA1, 36 mg (0.22 mmol, 0.2 equivalente) AIBN, 4 ml (37 mol, 33 equivalentes) MMA, 7 ml THF (seco). Temperatura reacción: 63 ºC. Tiempo de reacción: 15 horas.
- $PMMA_{53}$: 61 mg (0.28 mmol, 0.25 equivalentes) CTA1, 9 mg (0.050 mmol, 0.05 equivalente) AIBN, 3 ml (28 mol, 25 equivalentes) MMA, 5 ml THF (seco). Temperatura reacción: 63 ºC. Tiempo de reacción: 63 horas.
- $PMMA_{73}$: 30 mg (0.14 mmol, 0.25 equivalentes) CTA1, 5 mg (0.028 mmol, 0.05 equivalente) AIBN, 3 ml (28 mol, 50 equivalentes) MMA, 5 ml THF (seco). Temperatura reacción: 63 ºC. Tiempo de reacción: 15 horas.
- $PMMA_{78}$: 20 mg (0.093 mmol, 0.25 equivalentes) CTA1, 3 mg (0.018 mmol, 0.05 equivalente) AIBN, 3 ml (28 mol, 75 equivalentes) MMA, 5 ml THF (seco). Temperatura reacción: 63 ºC. Tiempo de reacción: 15 horas.
- $PMMA_{170}$: 12 mg (0.056 mmol, 0.25 equivalentes) CTA1, 4 mg (0.011 mmol, 0.05 equivalente) AIBN, 3 ml (28 mol, 125 equivalentes) MMA, 5 ml THF (seco). Temperatura reacción: 63 ºC. Tiempo de reacción: 72 horas.

Síntesis PMAA

El mecanismo de síntesis de PMAA mediante la técnica RAFT transcurre con el empleo de la molécula que actué como CTA en el proceso. Este compuesto no es comercial, por tanto al igual que para la síntesis de PMMA, el paso previo es la obtención del CTA para en una segunda etapa llevar a cabo la polimerización mediante la técnica RAFT de MAA. A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido en ambos procesos.

Síntesis CTA2: ácido-4-cianopentanoico-4-ditiobenzoato

La ruta sintética para la obtención de este compuesto, CTA2, tiene en común con el procedimiento descrito para el CTA1, el empleo de la molécula de DTBA como precursora de la reacción. En el punto 4.2.1.1 se recoge los detalles experimentales para la síntesis de este compuesto.

El procedimiento experimental a partir del compuesto DTBA se lleva a cabo en tubo Schlenk con atmósfera inerte. El proceso se inicia por adición al tubo de reacción de 366 mg (1.2 mmol) de DTBA, 404 mg (1.4mmol) de 4,4´-azobis-(-4-ácido cianopentanoico) (V-501) y 100 ml de acetato de etilo destilado. Se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación y el tubo de reacción se introduce en baño de silicona que permanece durante 24 h bajo reflujo con agitación. El final de la reacción se determina por cromatografía en capa fina. Tras 24 horas de reacción, se concentra el producto de reacción resultante en rotavapor obteniendo un líquido rojo que es purificado mediante cromatografía en columna de gel de sílice (eluyente ciclohexano/acetato de etilo 70/30). Al concentrar el producto extraído purificado mediante cromatografía se obtiene un líquido rojo que se recristaliza en benceno, para finalmente obtener un sólido rojo cristalizado.

Polimerización MAA

Se han polimerizado una serie de cadenas de PMAA mediante la técnica RAFT empleando el mismo sistema de reacción variando tan solo el grado de polimerización del sistema y el tiempo de reacción.
Experimentalmente el proceso se lleva a cabo en un tubo de reacción tipo Schlenk, bajo atmósfera inerte. En el tubo de reacción se adicionan el compuesto CTA2, el iniciador V-501, monómero MAA (destilado a vacío) y metanol (destilado a vacío), que actúa solubilizando el medio. A continuación la mezcla de reacción se desgasifica mediante cinco ciclos de vacío-nitrógeno y se introduce en baño de silicona precalentado a 70 ºC. El tubo de reacción se mantiene por tiempo controlado. Dependiendo del grado de polimerización se han llevado a cabo síntesis de 6, 15 y 63 horas (Tabla 7). Transcurrido este tiempo el polímero obtenido se aisla por precipitación en acetona enfriada. Se filtra y se seca bajo vacío obtenido sólido color rosa.

La composición del medio empleada en cada polimerización se especifican a continuación, identificándose con la cadena de PMMA resultante en cada caso (Tabla 7).

- $PMAA_{28}$: 98 mg (0.35 mmol, 1 equivalente) CTA2, 29 mg (0.10 mmol, 0.3 equivalente) V-501, 0.75 ml (8.84 mmol, 25 equivalentes) MAA, 2 ml metanol. Temperatura reacción: 70 ºC. Tiempo de reacción: 6 horas.

- $PMAA_{68}$: 65 mg (0.23 mmol, 1 equivalente) CTA2, 19 mg (0.070 mmol, 0.3 equivalente) V-501, 1 ml (11 mmol, 50 equivalentes) MAA, 2 ml metanol. Temperatura reacción: 70 ºC. Tiempo de reacción: 6 horas.
- $PMAA_{79}$: 32 mg (0.11 mmol, 1 equivalente) CTA2, 9 mg (0.030 mmol, 0.3 equivalente) V-501, 0.75 ml (8.8 mmol, 75 equivalentes) MAA, 2 ml metanol. Temperatura reacción: 70 ºC. Tiempo de reacción: 6 horas.
- $PMAA_{139}$: 32 mg (0.11 mmol, 1 equivalente) CTA2, 9 mg (0.030 mmol, 0.3 equivalente) V-501, 1 ml (11 mmol, 100 equivalentes) MAA, 2 ml metanol. Temperatura reacción: 70 ºC. Tiempo de reacción: 63 horas.
- $PMAA_{186}$: 21 mg (0.07 mmol, 1 equivalente) CTA2, 6.6 mg (0.023 mmol, 0.3 equivalente) V-501, 1 ml (11 mmol, 150 equivalentes) MAA, 2 ml metanol. Temperatura reacción: 70 ºC. Tiempo de reacción: 63 horas.
- $PMAA_{304}$: 16 mg (0.05 mmol, 1 equivalente) CTA2, 4.9 mg (0.017 mmol, 0.3 equivalente) V-501, 1 ml (11 mmol, 200 equivalentes) MAA, 2 ml metanol. Temperatura reacción: 70 ºC. Tiempo de reacción: 15 horas.

4.3 FUNCIONALIZACIÓN LIGANDOS POLIMÉRICOS

Dependiendo de la técnica de polimerización empleada para la obtención de la cadena de polímero se seguirán diferentes tratamientos para la funcionalización con grupo SH terminal de los diferentes homopolímeros y copolímeros bloque.

4.3.1 Funcionalización polímeros sintetizados por ATRP

Los polímeros obtenidos mediante esta técnica presentan funcionalidad halógeno en posición ω de la cadena lo que ofrece una buena alternativa sintética para introducir el grupo funcional derivado de azufre en esta posición. Para las cadenas de polímero con estas características el tratamiento de funcionalización llevado a cabo transcurre mediante mecanismos similares.

Funcionalización PS

A continuación se describe el procedimiento experimental seguido en la funcionalización de $PS_{29}Br$. El tratamiento se lleva a cabo en atmósfera inerte para prevenir la oxidación de grupos SH. En un matraz Schlenk se disuelven 1.65 g (0.53mmol, 1 equivalente) de $PS_{29}Br$ ($M_{n,RMN}$=3100 g/mol) en 44 ml (0.52

mol, 978 equivalentes) de TDMF, seguidamente se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación para eliminar el oxígeno del medio. La mezcla de reacción se introduce entonces en baño de silicona termostatizado a 80 ºC donde se mantiene agitando durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se fija la temperatura del baño en 50 ºC y se añaden 5 ml de metanol, previamente desoxigenado con $N_{2(g)}$, manteniendo bajo agitación 5 horas más. Finalmente, se adiciona a la mezcla de reacción una disolución de 0.88 g (6.4 mmol, 10 equivalentes) de DTT en 5 ml de metanol y se deja otras 5 horas bajo agitación. El polímero se aisla por precipitación de la mezcla de reacción en disolución alcohólica metanol/2-propanol (3/1). Finalmente se filtra y se seca a vacío hasta peso constante.

El producto de esta etapa presenta un alto porcentaje de enlaces disulfuro entre cadenas por lo cual se somete a una reacción de ruptura reductiva de estas estructuras dímeras. En esta segunda etapa del tratamiento, en un matraz Schlenk se introduce 1.43 g de $(PS\text{-}S)_2$ recuperado de la etapa anterior y se disuelve en 20 ml de DMF. Se adicionan sobre ésta 0.89 g (5.76 mmol, 12 equivalentes) de DTT y 0.41 g (2.4 mmol, 5 equivalentes) de difenil éter. El sistema se cierra y se realizan tres ciclos de desgasificación para eliminar el oxígeno del medio. La mezcla de reacción se introduce en baño de silicona a 60 ºC y se mantiene durante 48 horas con agitación. Transcurrido este tiempo el polímero se aisla por precipitación en disolución alcohólica metanol/2-propanol (3/1), es filtrado , lavado con metanol y finalmente secado a vacío.

Para las demás cadenas de PS funcionalizadas se siguieron similares procedimientos sintéticos obteniéndose la relación de ligando PS_n-SH incluidos en la Tabla 8.

Funcionalización PMMA

A continuación se detalla el tratamiento de funcionalización desarrollado para PMMA, donde, en relación al mostrado para PS, se ha incluido una etapa previa de intercambio de halógeno. Los detalles experimentales se refieren a la cadena $PMM_{172}Br$ con M_n= 17600 g/mol.

En la primera etapa de intercambio de halógeno bromo-iodo tiene lugar la conversión del bromo terminal en yodo por reacción con yoduro potásico en medio orgánico (reacción de Finkelstein). Para ello, en un matraz de reacción se disuelve 1 g (6 mmol, 94 equivalentes) de KI en 35 ml de DMF (disolución del 14% en peso de KI), finalmente se adiciona 1 g (0.05 mmol, 1 equivalente) de $PMMA_{172}Br$ y el sistema se mantiene con agitación durante 24 horas a 60 ºC. Transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se vierte sobre metanol. El polímero precipitado se filtra, se lava con metanol y, posteriormente el sólido marrón resultante se seca al vacío durante 24 horas.

En una segunda etapa del proceso se inicia la propia reacción de funcionalización con el precursor tiolado, el TDFM. En matraz Schlenk se añaden 5 ml (0.058 mol) de TDMF en el que se disuelven 0.35

g (0.019 mmol, 1 equivalente) de $PMMA_{172}I$. El sistema se cierra y se realizan tres ciclos de desgasificación para asegurar que la reacción tiene lugar bajo condiciones de atmósfera inerte. La mezcla de reacción se introduce en baño termostatizado a 80 ºC durante 24 horas con agitación. Finalizado este tiempo la temperatura del baño se fija en 50 ºC, se adicionan 0.5 ml de metanol desoxigenado y la mezcla de reacción se mantiene durante 5 horas bajo agitación. Finalmente, sin alterar la atmósfera inerte del medio de síntesis, se adiciona una disolución de 35 mg de DTT en 2 ml metanol (1% en peso) y se deja durante 3 horas mas a 50 ºC y con agitación. Finalizado este período, el polímero se aisla por precipitación en metanol, se filtra y se seca al vacío.

Para asegurar la reducción cuantitativa de enlaces disulfuro en la muestra, se somete a un segundo tratamiento con DTT. De nuevo en matraz Schlenk y bajo condiciones de atmósfera inerte se adiciona el polímero recuperado en la etapa anterior 0.313 g (1 equivalente) y se disuelve en 3 ml de DMF (el volumen necesario para obtener una disolución de 5% en peso de polímero). Sobre esta mezcla se añaden 0.123 g (0.8 mmol, 50 equivalentes) de DTT y 0.053 ml (0.03 mmol, 20 equivalentes) de difenil éter. El sistema se cierra y se somete a tres ciclos de desgasificación. La mezcla de reacción se mantiene durante 40 horas a 60 ºC bajo agitación. Transcurrido este tiempo se aisla por precipitación en metanol, se filtra y se seca bajo vacío.

Funcionalización PAN

Se detalla el procedimiento experimental seguido para la funcionalización de homopolímero PAN siguiendo la estrategia mostrada para PMMA. Los detalles experimentales mostrados están referidos al tratamiento de la cadena de $PAN_{22}Br$ (M_n=1300 g/mol).

Experimentalmente, el proceso se inicia con la reacción de intercambio de halógeno en la cadena de PAN-Br. En un matraz de reacción se disuelven 7 g (46 mmol, 100 equivalentes) de KI en 25 ml de DMF (al 14 % en peso de KI) a lo que se adicionan 0.6 g (0.46 mmol, 1 equivalente) de PAN_{22}-Br. La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 24 horas a 60 ºC. Transcurrido este tiempo, el producto de reacción se aisla por precipitación en metanol. El producto se filtra, se lava y finalmente se seca al vacío.

En una segunda etapa, se hace reaccionar el PAN_{22}-I obtenido con TDMF en ausencia de oxígeno. En un matraz Schlenk se disuelven 0.35 g (0.26 mmol, 1 equivalente) de $PAN_{22}I$ en 10 ml (0.11 mol, 436 equivalentes) de TDMF. Se somete el sistema a dos ciclos de desgasificación y se deja reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas en baño termostatizado a 70 ºC con agitación. Transcurrido este período, se fija la temperatura del baño en 50 ºC y se adicionan al medio 3 ml (0.074 mmol, 275 equivalentes) de metanol, previamente desoxigenado y se mantiene durante 5 horas con agitación. Por

último se añade a la mezcla de reacción una disolución de 3 ml de metanol al 5 % en peso de DTT (0.120 g), dejando 5 horas más bajo las mismas condiciones. Transcurrido este tiempo el PAN se aisla por precipitación en metanol, seguida de filtrado y lavado con metanol.

En una tercera etapa, en un matraz Schlenk, 0.202 g (0.15 mmol, 1 equivalente) de polímero obtenido se disuelve en 10 ml de DMF (disolución 2 % en peso) y se le adiciona al medio 0.427 g (2.76 mmol, 18 equivalentes) de DTT y 0.204 g (1.2 mmol, 8 equivalentes) de difenil éter. El sistema se cierra y se somete a tres ciclos de desgasificación para conseguir atmósfera inerte en el medio de reacción. A continuación se introduce en baño de silicona a 60 ºC y se mantiene en agitación durante 40 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se vierte sobre metanol y el polímero se aisla por precipitación. El PMMA-SH se filtra y se lava con metanol. Finalmente el sólido marrón resultante se seca a vacío.

Funcionalización PMMA-*b*-PS

Experimentalmente el proceso se ha llevado a cabo en bajo atmósfera de nitrógeno para prevenir oxidación de grupos SH. En un matraz Schlenk se disuelven 0.6 g (0.03 mmol, 1 equivalente) de $PMMA_{134}$-*b*-$PS_{61}Br$ en 3.6 ml (42.52 mmol, 1000 equivalentes) de TDMF, seguidamente se somete el sistema a tres ciclos de desgasificación para eliminar el oxígeno del medio. La mezcla de reacción se introduce entonces en baño de silicona termostatizado a 80 ºC donde se mantiene bajo agitación durante 36 horas. Transcurrido este tiempo, se fija la temperatura del baño en 50 ºC. A la mezcla de reacción presentando aspecto cristalino y color amarillo, se le añaden 2 ml de metanol, previamente desoxigenado con $N_{2(g)}$, y se mantiene el sistema durante 5 horas bajo agitación. Finalmente, se adiciona a la mezcla de reacción una disolución de 0.072 g (0.46 mmol, 10 equivalentes) de DTT en 15 ml de metanol desoxigenado y se deja otras 2 horas bajo agitación. Tras esta primera etapa del tratamiento de funcionalización, el polímero se aisla por precipitación de la mezcla de reacción en disolución alcohólica metanol/2-propanol (3/1). Se filtra y se seca a vacío hasta peso constante.

La segunda etapa del tratamiento se basa en la reacción con DTT que actúa como agente reductor de los posibles enlaces disulfuros formados tras el tratamiento con TDMF del copolímero. En un matraz Schlenk se adicionan los 0.4 g de copolímero obtenidos tras la primera etapa de tratamiento y se disuelven en 5 ml de DMF (disolución al 8 % en peso de copolímero). Sobre ésta se añaden 0.22 g (1.46 mmol, 50 equivalentes) de DTT y 0.18 ml (0.61 mmol, 21 equivalentes) de octileter. El sistema se cierra y se realizan tres ciclos de desgasificaciones para eliminar el oxígeno del medio. La mezcla de reacción se introduce en baño de silicona a 60 ºC y se mantiene durante 6 horas con agitación. Transcurrido este tiempo, el polímero se aisla por precipitación en disolución de metanol/2-propanol (3/1), es filtrado, lavado con metanol para eliminar restos de reactivo y finalmente secado a vacío.

4.3.2 Funcionalización polímeros sintetizados por RAFT

Los polímeros obtenidos mediante el mecanismo de polimerización radicalaria RAFT muestran la ventajosa característica de presentar en posición ω el grupo ditiobenzoato que actuará como precursor de la funcionalidad tiol que se pretende conseguir en la cadena de polímero. A continuación se detallan los procedimientos experimentales seguidos en los dos tipos de tratamientos para los homopolímeros PMMA y PMAA.

Funcionalización PMMA

AMINOLISIS PMMA

A continuación se detalla el tratamiento de aminolisis llevado a cabo con el homopolímero $PMMA_{13}$ resultante de la polimerización RAFT. El procedimiento experimental de la reacción se llevó a cabo en un tubo tipo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Inicialmente se adicionan al tubo de reacción 100 mg (0.07mmol, 1 equivalente) de $PMMA_{13}S_2Ph$ sólido de color rosa que se disuelve en 7 ml de THF. Con el PMMA disuelto en el medio se adicionan 40 μl de disolución de $Na_2S_2O_4$ 0.4 M y 33 μl (0.33 mmol, 5 equivalentes) de butilamina. La mezcla de reacción se somete a 4 ciclos de desgasificación, tras lo cual se deja bajo agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se observa cómo la mezcla de reacción pierde el característico color rojizo inicial y se vuelve incolora., El polímero resultante se aisla por precipitación en heptano. Se filtra y seca al vacío, obteniéndose el producto como un sólido color blanco.

HIDRAZINOLISIS PMMA

A continuación se detalla el tratamiento de aminolisis llevado a cabo con el homopolímero $PMMA_{16}$ resultante de la polimerización RAFT. Experimentalmente el tratamiento se lleva a cabo en un tubo tipo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Inicialmente se disuelven 200 mg (0.1 mmol, 1 equivalente) de $PMMA_{16}S_2Ph$ en 7 ml de THF en el tubo de reacción tras lo cual se adicionan a la mezcla de reacción 350 μl (1mmol, 100 equivalentes) de hidrazina. El sistema se somete a 4 ciclos de desgasificación vacio-nitrógeno y se deja durante 12 horas con agitación. Se observa cómo la decoloración del polímero tiene lugar ya durante los primeros instantes de la reacción, así la disolución inicialmente rosa pierde esta tonalidad y se queda blanquecina. Trascurrido el tiempo de reacción el polímero resultante se aisla por precipitación en heptano, se filtra y seca bajo vacío, obteniéndose finalmente un sólido de color blanco.

Funcionalización PMAA

AMINOLISIS PMAA

A continuación se detalla el tratamiento de aminolisis llevado a cabo para $PMAA_{68}$. El procedimiento experimental se lleva a cabo de manera similar al presentado para la funcionalización de PMMA. En tubo Schlenk se adicionan 100 mg (0.02mmol, 1 equivalente) de $PMAA_{68}S_2Ph$ que se disuelven en 10 ml de metanol. Sobre la mezcla de reacción se añaden 60 μl de disolución de $Na_2S_2O_4$ (0.4 M) y 15 μl (0.3 mmol, 15 equivalentes) de butilamina. Se realizan 4 ciclos de desgasificación y la mezcla de reacción se deja con agitación durante 40 horas. Al finalizar este tiempo se observa cómo la reacción ha perdido el color rosa inicial y ahora se presenta color amarillo muy pálido. El polímero se precipita en acetona y a continuación filtrado y secado bajo vacío. Se obtiene finalmente el PMAA en forma de sólido de color blanco.

HIDRAZINOLISIS PMAA

A continuación se detalla el tratamiento de aminolisis llevado a cabo para $PMAA_{68}$. El procedimiento experimental se lleva a cabo en un tubo tipo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, donde se adicionan 100 mg (0.02 mmol, 1 equivalente) de $PMAA_{68}S_2Ph$ y se disuelven en 12 ml de metanol dejando el sistema con agitación durante 15 minutos. A la mezcla de reacción resultante, de color rosa, se adicionan 60 μl de NH_2NH_2. El sistema se cierra y se somete a 4 ciclos de desgasificación, tras lo cual se deja con agitación durante 14 horas. Transcurrido este tiempo la disolución presenta color blanco. El polímero se aisla por precipitación en éter dietílico y se deja secar bajo vacío.

4.4 TÉCNICAS Y EQUIPOS

Los compuesto descritos en este capítulo se han caracterizado utilizando las siguientes técnicas y equipos:

Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

El análisis SEC ha permitido la caracterización macromolecular de las cadenas de polímero, permitiendo la estimación de la distribución de pesos moleculares de las cadenas. El equipo empleado es un sistema modular formado por una bomba isocrática Waters M-45, un inyector Rheodyne 7010 y un detector de índice de refracción ERMA 7510. El sistema esta compuestos por 4 columnas PL-Gel (Polymer Labs) colocadas en serie, con tamaños de poro de 500, 103, 104 y 105 Å. Como eluyente se emplea THF con

un caudal de 1 ml/min. Para el análisis de los polímeros se prepararon disoluciones al 0.2% en THF y tan solo un volumen de 200 μl fue inyectado en el sistema. La calibración de las columnas se realizó con estándares de PMMA con estrechas distribuciones de peso molecular (Polymer Labs).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H RMN)

Se han empleado diferentes espectrómetros: Bruker DRX-500 (operando a 500 MHz para ^{1}H RMN), Varian Mercury-300 (operando a 300 MHz para ^{1}H RMN) o Varian Inova-400 (operando a 400 MHz). Las condiciones en las que fueron llevados a cabo los registros de los espectros de resonancia variaron dependiendo del sistema en estudio. Se han llevado a cabo análisis a temperatura ambiente y también con incremento de temperatura. Como disolventes se han empleado: $CDCl_3$, DMSO-d_6 y DMF-d_7.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización de los grupos funcionales de las cadenas de polímero fue realizada en el equipo FTIR Nicolet 6700. Las muestras se prepararon depositando film de solución de polímero en la ventana de KBr. Las medidas se realizaron con una resolución espacial de 2 cm^{-1}.

Espectroscopía RAMAN

El análisis RAMAN se basa en el fenómeno inelástico de dispersión de la luz que experimenta la muestra irradiada con un haz de luz monocromática. El análisis de dicha radiación dispersada permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares de la muestra objeto de estudio. Los espectros Raman fueron registrados para la identificación de grupos funcionales presentes en las cadenas de ligando.
Los diferentes análisis se han registrado en un espectrómetro Renishaw InVia Reflex, equipado con líneas de excitación láser de 785 nm y 514 nm. La resolución espectral empleada en el análisis fue de 2 cm^{-1}.

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros de absorción fueron registrados empleando el espectrofotómetro de luz ultravioleta y visible THERMO-Evolution 300 de doble haz. La muestra se ha medido en cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz. Como referencia se ha tomado el disolvente empleado en cada caso.

5. CONCLUSIONES

Se han obtenido diferentes tipos de homopolímero: PS, PAN, PMMA y PMAA, mediante polimerización vía procesos radicalarios controlados de tipo viviente empleando las técnicas ATRP y RAFT. Cada una de ellas ha permitido preparar cadenas con grados de polimerización prefijados y con alto grado de funcionalidad terminal.

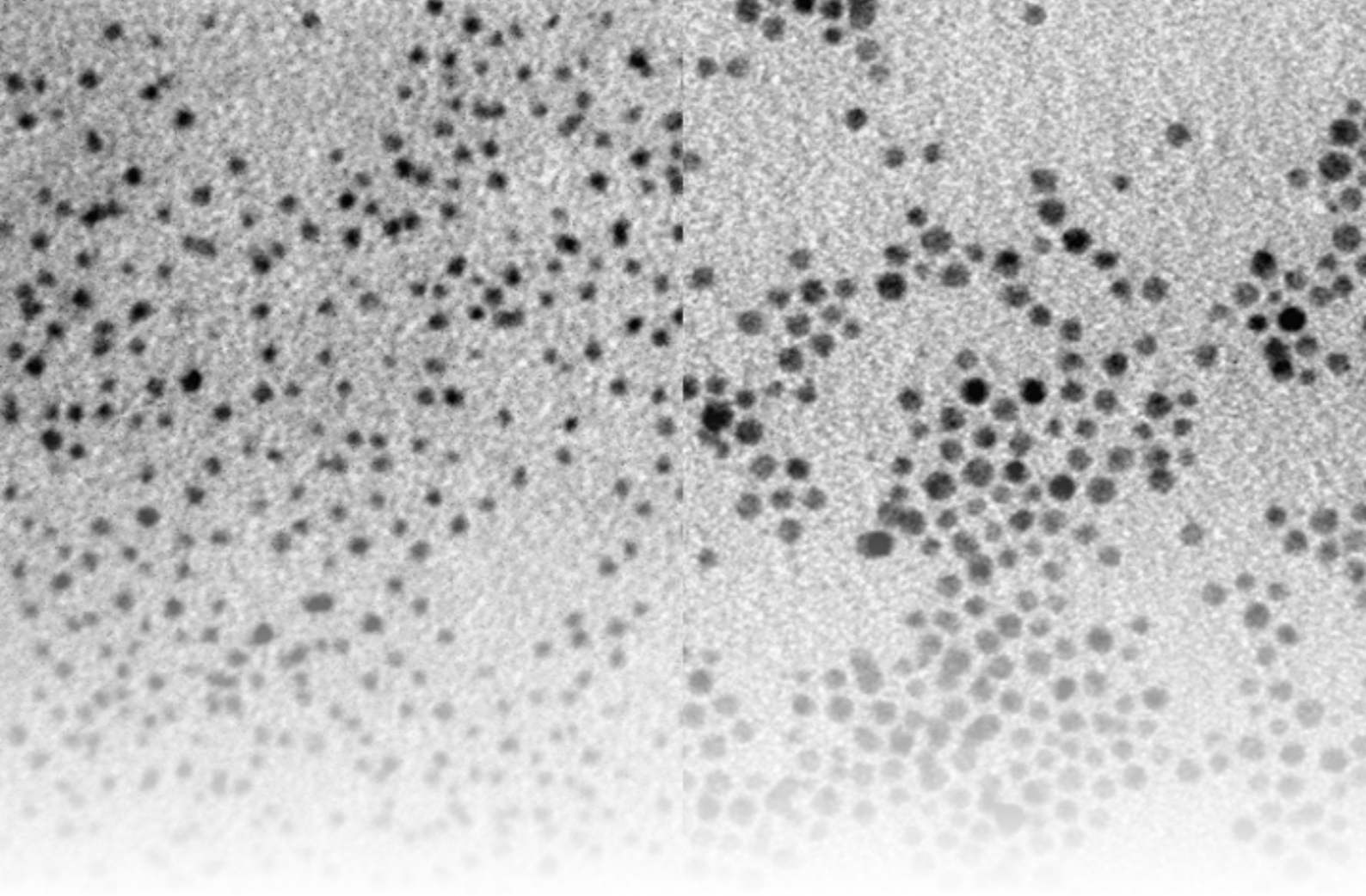
Las polimerizaciones ATRP, llevadas a cabo en masa, han conducido a la preparación de PS pudiendo ajustar el M_n de las cadenas obtenidas en el intervalo de 2000 g/mol a 17000 g/mol, con índices de polidispersidad no superiores a 1.3. Por su parte, la misma técnica fue empleada también en la obtención de PMMA y PAN, resultando la polimerización de este último muy efectiva, teniendo en cuenta los condicionantes intrínsecos para el monómero AN. De todo ello se destaca el alto control que se ha podido obtener con las condiciones de polimerización empleadas, permitiendo obtener PAN con un importante grado de polimerización (M_n= 6200 g/mol) y estrecha distribuciones de tamaño (M_w/M_n= 1.02) en las cadenas obtenidas, dado los condicionantes que el sistema presenta.
En las polimerizaciones ATRP, finalmente destacar el elevado porcentaje de halógenos terminales alcanzado que caracterizan a los productos obtenidos mediante técnicas CRLP, a partir de los cuales se inician los posteriores tratamientos de funcionalización terminal. Para PS el porcentaje de Br terminal se encuentra en torno al ~99%, PMMA con valores ~93% y en el caso PAN rondan el 68% para las cadenas con menor grado de polimerización y en torno a 45% para las cadenas que han experimentado un incremento de este parámetro.

La técnica ATRP también ha permitido la obtención de cadenas poliméricas con estructura CDB. Se han preparado cadenas copoliméricas de PMMA-*b*-PS controlando el grado de polimerización del bloque PS . También se han estudiado las condiciones de síntesis de las cadenas PAN-*b*-PMMA, variando el tipo de catalizador y ajustando otros parámetros como: temperatura, tiempo y composición del medio de polimerización. Los rápidos procesos de terminación, posiblemente por reducción de radical en crecimiento, condicionaron las bajas conversiones obtenidas. Tan solo con el incremento de la cinética del proceso, en condiciones de mayor temperatura y alta concentración de catalizador se lograron controlar los procesos de terminación.

Mediante RAFT se han llevado a cabo polimerizaciones que han permitido obtener PMMA y PMAA. En este caso, cabe destacar el éxito en los pasos previos de síntesis y purificación de los CTAs, compuestos no comerciales, determinantes de la alta efectividad que este tipo de técnica de polimerización ofrece. En la preparación de los polímeros, se han conseguido un alto control sobre el peso molecular e índices de polidispersidad de las cadenas. Para PMMA se han preparado cadenas entre 1500-25000 g/mol con

índices de polidispersidad no superiores a 1.1. La polimerización de PMAA dio lugar a la obtención de polímeros con M_n en el rango 2500- 27000 g/mol. Las diferentes cadenas de polímero obtenidas se caracterizan por la presencia del grupo ditioester situado en el extremo terminal de la cadena, lo que les confiere el característico color rosado que los polímeros obtenidos mediante esta técnica presentan.

Finalmente, las diferentes cadenas poliméricas obtenidas han experimentado distintos tratamientos de funcionalización, determinados en función del tipo de estructura terminal que presenten. Los polímeros con átomo de halógeno terminal fueron tratados con TDMF, lo que ha permitido la obtención de grupos funcionales tiol en el extremo de la cadena. Por otra parte las cadenas con ditioester terminales, sometidas a tratamientos reductivos con amina o hidrazina han dado lugar también a la formación de grupos tioles terminales. Este proceso ha sido seguido por espectroscopía UV-visible, y también visualmente con la consecuente pérdida de color rosado que las muestras experimentan con la transformación del grupo funcional terminal.



CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PRESENCIA DE LIGANDOS POLIMÉRICOS FUNCIONALIZADOS

1. OBJETIVOS

El importante avance experimentado, especialmente en los últimos años, en la especialización y control de la síntesis y manipulación de NPs ha permitido el desarrollo de una importante variedad de sistemas coloidales basados en este tipo de materiales, con marcadas características atribuidas a la diferente naturaleza inherente a cada tipo de sistema.

Las diversas metodologías desarrolladas en la preparación de sistemas de NPs metálicas fijan como objetivo el tipo de morfología y tamaño de la partícula que se desea producir, siendo otro punto clave su estabilización frente a procesos de agregación que pudiesen perturbar el medio coloidal y en consecuencia sus propiedades. En todo ello, los diferentes parámetros del sistema juegan un papel fundamental, los cuales a su vez se ven condicionados por el propio medio de síntesis.

La producción de NPs a menudo se encuentra con dificultades en cuanto al grado de estabilización de las partículas en el sistema o el control sobre la polidispersidad de los tamaños. Este tipo de problemática puede ser abordada, entre las diferentes alternativas de síntesis química, con el empleo de sistemas compartimentarizados en cavidades nanométricas como las micelas, lo que proporciona un espacio confinado en el que las NPs se forman, o bien con el empleo de ligandos, que actúan recubriendo superficialmente la partícula, lo que conlleva la formación de una capa protectora de moléculas que, ancladas a su superficie física o químicamente, actúan como una coraza de tipo orgánico que encapsula cada centro metálico. Aunque la elección del tipo de estrategia dependerá también de la aplicación del material, el empleo de cadenas de polímeros como ligandos en el control de la síntesis de NPs supone una ventajosa alternativa debido a la alta procesabilidad y versatilidad de este tipo de macromoléculas.

Materiales como el oro han suscitado un notable interés en relación a su manipulación a escala nanométrica orientada a la obtención de NPs. La superficies de los coloides de oro se caracterizan por su alta afinidad hacia los grupos funcionales derivados de azufre, especialmente tioles, lo que ha propiciado un extendido uso de ligandos con este tipo de funcionalidad en la preparación de NPs de esta naturaleza. Se ha comprobado como en presencia de ligandos con funcionalidad tiol se han logrado preparar sistemas de NPs con alto grado de monodispersidad y control sobre el tamaño final prefijado. Entre otros aspectos, este hecho resulta de especial interés en las futuras aplicaciones que se derivan de este tipo de materiales, donde el grado de homogeneidad que presente el material determina sus propiedades, como es el caso de la respuesta óptica que caracteriza a este tipo de nanoestructuras.

En relación a lo anteriormente expuesto, el desarrollo de este trabajo se ha centrado en la preparación de sistemas de NPs de oro en presencia de las diversas cadenas de ligandos poliméricos diseñados y

preparadas previamente. Como objetivo, este capítulo se ha ocupado del estudio de los diferentes sistemas coloidales de oro obtenidos mediante síntesis química asistida por este tipo de ligandos con funcionalidad controlada. Para ello, se planteó el estudio de su síntesis y caracterización en función de la influencia de los determinados parámetros relacionados con la presencia de los ligandos poliméricos: composición del sistema, peso molecular del ligando y tipo de funcionalización. En función de ello se ha tratado de ajustar el control sobre el tamaño final de las partículas y su estabilización en los diferentes medios, dependiendo principalmente del tipo de estructura y funcionalidad del ligando.
En relación a la propiedad que caracteriza este tipo de sistemas, su comportamiento óptico, se ha investigado la respuesta óptica de los diferentes sistemas obtenidos, resultando ésta directamente dependiente de las características de las NPs del sistema.

2. ANTECEDENTES

2.1. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

El campo de los materiales nanoestructurados o nanomateriales comprende una extensa variedad de sistemas con características estructurales a nivel nanométrico en las cuales reside su fundamental interés. [1] Entre los nanomateriales que poseen nuevas propiedades, a veces sorprendentes e inesperadas, se incluyen nanopartículas, nanocapas y nanocompuestos. Estos últimos, caracterizados por el carácter bifásico, generalmente formados por la combinación de una fase orgánica en la que se dispersa una fase inorgánica de dimensiones nanométricas, han experimentado un importante desarrollo en las últimas dos décadas. Especialmente en el caso de los nanocompuestos poliméricos, el interés se centra en el empleo de una matriz polimérica con ciertas características funcionales o estructurales a la que, de manera controlada, se le confieren nuevas propiedades derivadas de la combinación con otros materiales de dimensiones nanométricas, como nanotubos de carbono, fulerenos o NPs de diferente naturaleza.

En el progreso experimentado, especialmente desde los años 90, en el diseño y obtención de este tipo de nanocompuestos, ha sido de fundamental interés el desarrollo de las técnicas de síntesis de NPs con control sobre el tamaño y forma final de estos materiales estructurados a nanoescala que pueden presentar novedosas propiedades en los campos de la óptica, electrónica o magnetismo, entre otros, como ya ha sido puesto de relieve en el Capítulo 1.[2] El diferente comportamiento observado en los

[1] S.V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, S. Seal *Prog. Mater. Sci*. 52, 699–913, 2007.
[2] R. Shenhar, T.B. Norsten, V.M. Rotello *Adv. Mater.* 17, 657-669 , 2005.

materiales a escala macroscópica cuando el tamaño se reduce a dimensiones de 10^{-9} metros, se basa principalmente en dos fenómenos muy significativos, ya citados, como son: la importante relación superficie/volumen que presentan, en lo que se fundamentan propiedades de absorción o catálisis, y los efectos de confinamiento cuántico, relacionados con las nuevas propiedades ópticas y eléctricas, muy estudiadas últimamente.

La obtención de nanocompuestos de naturaleza polimérica en combinación con materiales nanoestructurados, como las NPs con polímeros, tiene por objeto poder controlar las propiedades finales del material, y se basa en la compatibilización y buen control de la dispersión de NPs en la propia matriz polimérica, lo que finalmente constituye un material híbrido.[3] Por ello resulta fundamental el tipo de interacción que se establece en el sistema entre la molécula polimérica y la partícula nanométrica. En este sentido, la matriz actúa como agente estabilizante y/o dispersante dependiendo de si la interacción de la NP con el polímero está mediada por la acción de moléculas de ligando o si ésta se establece a través de algún grupo funcional existente en la propia matriz. En cualquier caso se trata de la estabilización de la NP por parte del ligando o polímero correspondiente que asegure la protección del coloide frente a procesos de agregación irreversibles que desestabilicen el sistema.[4,5] El empleo de polímeros para este fin contribuye a incrementar la versatilidad del nanocompuesto, debido a la diferente naturaleza y propiedades características que cada tipo de matriz puede presentar, por lo que resultan muy atractivos también desde este punto de vista.

En el trabajo desarrollado en esta memoria se mostrarán los resultados obtenidos para la preparación de nanocompuestos poliméricos basados en NPs de oro incluidas en diferentes tipos de matrices diseñadas para tal fin.

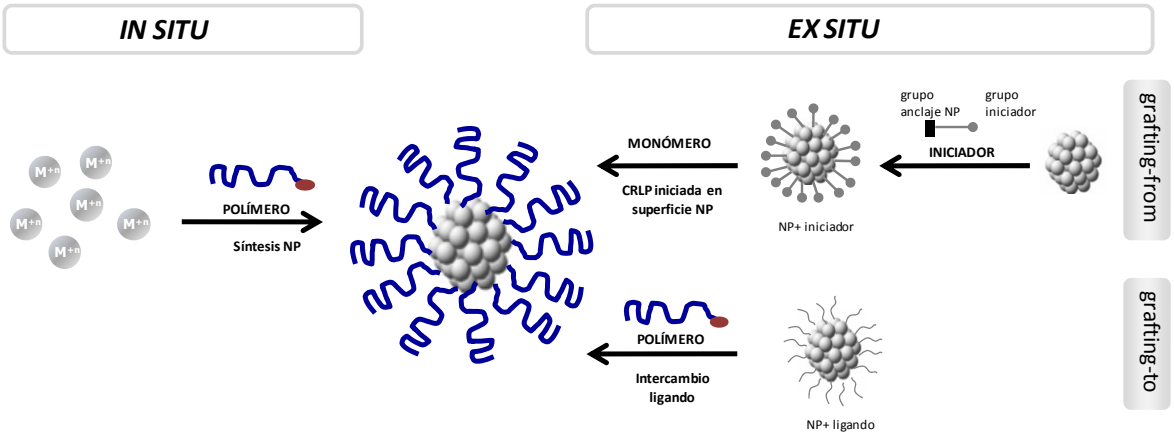
[3] A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russel *Science* 314, 1107-1110, 2006.
[4] R. Krishnamoorti, *MRS Bulletin* 32, 341-347, 2007.
[5] M.E. Machay, A. Tuteja, P.M. Duxbury, C.J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen, R.S. Krishnan *Science* 311, 1740-1743, 2006.

2.2. SÍNTESIS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN PRESENCIA DE LIGANDOS POLIMÉRICOS

En la obtención de nanocompuestos poliméricos resulta de fundamental interés el control sobre el tamaño y morfología de la NP, además de su buena dispersión en la matriz polimérica.[6] Como paso fundamental y común en el diseño de este tipo de estrategias hay que considerar el tipo de interacción que se puede establecer entre la NP o centro metálico y el medio dispersante que permita la obtención de un material estable frente a diferentes fenómenos de desestabilización. Desde el punto de vista químico, tanto la matriz de polímero como la NP pueden presentar grupos funcionales específicos que permitan el establecimiento de interacciones fuertes de tipo covalente o iónico o de carácter débil tipo van der Waals, enlace de hidrógeno o π-stacking, entre otras. La compatibilización de las NPs en el medio polimérico también puede llevarse a cabo por mecanismos de adsorción física que no impliquen interacción química con la matriz, resultando el tipo de interacción específica que se establece, directamente dependiente de la naturaleza de la NP y del tipo de funcionalización de la matriz polimérica. De este modo, la interacción entre el polímero y la NP, o en su defecto el precursor metálico que la origine, puede resultar determinante en las diferentes etapas de estabilización del coloide. En este sentido, se distinguen tres posibles estados en los que se puede establecer la interacción; por formación de un complejo con el catión metálico antes de su reducción; en el proceso de nucleación y crecimiento, donde podría ejercer control sobre el número de núcleos en formación y su dirección de crecimiento; y finalmente en la etapa de estabilización de la NP.

En la metodología de síntesis de estos nanocompuestos poliméricos se proponen dos estrategias alternativas con el empleo de moléculas poliméricas que actúan como ligandos, conduciendo a la formación y dispersión de las NPs de naturaleza metálica en la matriz polimérica. Ambos métodos se diferencian en el desarrollo de la etapa de síntesis de la NP y son conocidos como métodos de síntesis *in situ*, o de síntesis directa, y *ex situ*, o de intercambio de ligando (Esquema 1).[7]

[6] G. Kickelbick *Prog. Polym. Sci* 28, 83-114, 2003.
[7] L.M. Liz-Marzán, P.V. Kamat *Nanoscale Materials* Kluver Academic, Dordrecht, 2004.



Esquema 1. Diferentes estrategias propuestas para la síntesis de NPs con ligandos poliméricos.

En la estrategia *in situ*, o de síntesis directa, la obtención de NPs se lleva a cabo a partir de los centros metálicos (M^{+n}), los cuales pueden experimentar procesos de reducción química, descomposición térmica o fotorreducción en presencia de los ligandos poliméricos, lo que conduce a la obtención de NPs dispersas en la matriz empleada como medio de síntesis. En este proceso, la incorporación previa de estos centros metálicos a las cadenas de polímero se puede llevar a cabo siguiendo distintos tipos de estrategias, dependiendo de la clase de sistema empleado. De modo general se pueden destacar diferentes alternativas: la polimerización directa de monómeros conteniendo centros metálicos, la coordinación de metales a monómeros para su posterior polimerización o bien la coordinación de metales a cadenas de polímeros ya formadas; donde ésta última resulta el método más empleado debido a la mayor versatilidad que implica, pudiendo ser aplicable a un importante número de cadenas de polímero y centros metálicos. Mediante esta última alternativa, el polímero ejerce el control mayoritario sobre el tamaño y morfología final de la NP, que puede ser modulada fundamentalmente con el tipo de funcionalización y el peso molecular de la cadena. En este sentido resulta interesante considerar también la influencia que la diferente interacción del precursor metálico con la matriz polimérica puede ejercer en coloide final obtenido.[8]

A diferencia de la metodología *in situ*, la estrategia *ex situ* conlleva la síntesis previa de la NP para su posterior dispersión en la matriz polimérica que actúa como medio dispersante. Este método implica la interacción química del ligando con la NP, generalmente de tipo covalente, a través de grupos funcionales afines a la superficie metálica de la NP. En esta estrategia se diferencian a su vez dos tipos de metodologías empleadas para la dispersión de las partículas preformadas, en el medio polimérico. La

[8] A.B.R. Mayer *Mater. Sci. Eng. C* 6, 155-166, 1998.

primera de éstas, conocida como estrategia *grafting-onto* o *grafting-to*, implica la síntesis previa de la NP en presencia de algún tipo de ligando que permita el control del proceso para posteriormente ser reemplazado por la cadena de polímero. En este caso, la cadena de polímero ha de contar en su estructura con grupos funcionales que presenten una marcada afinidad por la NP y puedan desplazar las moléculas de ligando que estabilizan la NP. En el caso de NPs de metales como Au o Ag está muy extendido el uso de polímeros funcionalizados, preferentemente en posición terminal, con grupos funcionales derivados del azufre como tioles, ditioesteres o disulfuros, debido a la fuerte interacción de tipo covalente que este tipo de grupos establece con la superficie de la NP metálica, resultado así ligandos poliméricos que presentan una importante acción estabilizadora de la NP. Este tipo de ruta permite la sencilla caracterización del producto final obtenido, ya que tanto el polímero como la NP integrantes del sistema han podido ser estudiados previamente. Una segunda estrategia, alternativa al proceso *grafting-to*, es la conocida como *grafting-from*, en la cual a partir de la NP obtenida se lleva a cabo la funcionalización controlada de su superficie con moléculas específicas que actuarán como iniciadores en una posterior etapa de polimerización iniciada en la superficie del coloide. Para ello, la molécula de iniciador empleada presenta una doble funcionalidad, generalmente un grupo tiol que permita su anclaje a la NP y un grupo funcional que inicia la polimerización del monómero, responsable de crecer la cadena de polímero directamente en la superficie de la NP. La polimerización se lleva a cabo generalmente mediante técnicas CRLP, como ATRP[9], RAFT[10] o ROMP[11], para lo cual, en un paso previo la superficie de la NP ha de ser funcionalizada con ligandos tipo halogenuros de alquilo, ditioésteres o alcoxiaminas, respectivamente, lo que condiciona el medio coloidal para llevar a cabo la reacción de polimerización. A pesar de las exigencias que conlleva este tipo de metodología, junto con la mayor dificultad en la caracterización del sistema, la estrategia *grafting-from* permite la obtención de manera controlada de recubrimientos más homogéneos y compactos que en el caso de *grafting-to*, donde, debido al mayor impedimento estérico que presentan las cadenas de polímero en la etapa de intercambio de ligando conduce a la obtención de un recubrimiento más pobre de la superficie de la NP. Sin embargo la estrategia *grafting-to* permite un control más específico del sistema, desde tamaño y morfología de la NP hasta la longitud y funcionalidad de la cadena de polímero empleado.

Analizando comparativamente las diferentes estrategias presentadas para la síntesis de NPs en presencia de polímeros, se puede deducir que dependiendo de la metodología de síntesis empleada se pueden obtener muy diversos tipos de sistemas, y como resultado, respondiendo a la exigencias inherentes de cada tipo de estrategia el sistema puede presentar diferentes características. De esta

[9] D. Bontempo, N. Tirelli, K. Feldman, G. Masci, V. Crescenzi, J.A. Hubbell *Adv. Mater.* 14, 1239-1241, 2002.
[10] C. Li, J. Han, C.Y. Ryu, B.C. Benicewicz *Macromolecules* 39, 3175-3183, 2006.
[11] K.J. Watson, J. Zhu, S.T. Nguyen, C.A. Mirkin *JACS* 121, 462-463, 1999.

manera, los nanocompuestos obtenidos mediante la síntesis directa de NPs estabilizadas por acción directa de la cadena de polímero (metodología *in situ*), son materiales que presentan una importante estabilidad y alto grado de compatibilización con la matriz. La síntesis de NPs llevada a cabo en este caso está condicionada directamente por el tipo de funcionalidad polimérica que presente el sistema y su control resulta fundamental en la obtención del material final. Por el contrario, la síntesis de nanocompuestos basados en el empleo de NPs ya formadas para su estabilización en presencia de matriz polimérica (metodología *ex situ*), permite la obtención de nanocompuestos con mayor control sobre el tamaño y monodispersidad de las NPs, lo que directamente condiciona las propiedades finales que pueda presentar el material, directamente dependientes de estos parámetros.

Además del empleo de homopolímeros en la síntesis de NPs también se contempla el uso de cadenas de copolímero, específicamente CBs, en los cuales la diferente naturaleza de los bloques integrantes hace que generalmente uno de ellos presente mayor afinidad hacia la superficie metálica de la NP. Este hecho, junto la posibilidad de autoorganización formando agregados coloidales como micelas o vesículas, entre otros, hace que este tipo de ligandos se pueden emplear como "nanoreactores" para la síntesis y estabilización de NPs, resultando este una especie de medio compartimentarizado en nanodominios.[8, 12] La incorporación de los coloides metálicos en este tipo de sistemas puede ser abordada mediante dos estrategias diferenciadas. Como metodología más convencional, resulta la síntesis *in situ* de las NPs en el medio coloidal. El proceso se desarrolla a partir de los precursores metálicos de las NPs que están en el medio interaccionando preferencialmente con alguno de los bloques del agregado coloidal, lo que condiciona que la formación de las NPs esté controlada por el agregado coloidal que actúa como "nanoreactor". Como alternativa a la síntesis directa, se puede llevar a cabo la incorporación de NPs ya formadas a los nanodominios presentes en el medio que estabilizan estéricamente la NP dependiendo de la afinidad que ésta presente por los diferentes bloques.

Debido al gran número de posibilidades que el empleo de los ligandos poliméricos ofrece en la síntesis y estabilización de NPs, se han podido diseñar numerosos nanocompuestos basados en el empleo de este tipo de materiales. Como condición inherente a la preparación de estos sistemas coloidales, en primer lugar se considerarán los principales mecanismos de estabilización coloidal que rigen en este tipo de medios, y que permitan la obtención de sistemas homogéneos donde sus propiedades no se vean alteradas. A continuación se presentarán los aspectos más relevantes en la preparación y obtención de NPs de oro en presencia de cadenas poliméricas de ligando, teniendo en cuenta las diferentes estrategias presentadas, además de la gran versatilidad que los ligandos poliméricos ofrecen para el desarrollo de este tipo de materiales.

[12] R.B. Grubbs *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 43, 4323–4336, 2005.

2.3. MECANISMOS DE ESTABILIZACIÓN EN SISTEMAS COLOIDALES

En una dispersión coloidal de NPs metálicas en un medio continuo, generalmente en disolución, las partículas coloidales están sometidas a movimiento Browniano. Esto significa que en todo momento estos coloides metálicos dispersos en el medio están sujetos a movimiento aleatorio debido a la agitación térmica del medio, lo que supone que la superficie de una partícula esté constantemente bombardeada por las demás partículas que forman el sistema. En la colisión entre dos partículas, se establece un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas existentes en el sistema, lo que determina la estabilidad coloidal del mismo. Si las fuerzas repulsivas, debidas a efectos estéricos o de carga fundamentalmente, son suficientes para compensar las fuerzas atractivas, debidas a interacciones de tipo van der Waals, entonces la dispersión se mantiene estable. En el caso de que no exista una barrera de potencial entre partículas interaccionantes, como resultado del balance entre fuerzas repulsivas y atractivas, entonces prevalecen los efectos atractivos lo que conduce a la agregación del sistema. En este caso se pueden distinguir dos estados posibles; si el proceso es reversible se denomina floculación, mientras que si la agregación es irreversible, lo que provoca es la sedimentación de las partículas coloidales, el proceso es conocido como coagulación. Ambos procesos conducen a la desestabilización del sistema, ante lo cual se hace necesario emplear los mecanismos que permitan prevenir este tipo de situaciones asegurando la estabilidad coloidal del medio.

Los diferentes tipos de interacciones fundamentales que median en los mecanismos de control de la estabilidad coloidal para sistemas de partículas dispersas en líquidos, son las interacciones de tipo van der Waals, interacciones electrostáticas e interacciones de tipo estérico. En el primer caso se trata de interacciones de tipo atractivo que se establecen entre los dipolos eléctricos de dos partículas, siendo del mismo tipo que las que actúan entre átomos, moléculas o iones. Engloban tres componentes: interacción dipolo-dipolo o de Keeson, interacción dipolo-dipolo inducido o de Debye, e interacciones debidas a fluctuaciones en la distribución de densidad electrónica o de London. Debido a la gran cantidad de átomos que contiene cada partícula, se puede suponer, en principio, que las energías son aditivas, por lo que resultan interacciones atractivas de mayor magnitud y suelen actuar a distancias más largas. El tipo de medio, la forma y la separación entre partículas condicionan este tipo de interacción, en ausencia de fuerzas de carácter repulsivo (electrostáticas o estéricas) que contrarresten la atracción que conduce a la desestabilización del sistema. Las interacciones de tipo electrostático se basan en la repulsión coulómbica, donde se considera el potencial eléctrico de partículas con carga superficial. Las partículas dispersas en la disolución presentan superficies cargadas debido a la presencia de grupos funcionales de carácter iónico o bien debido a la adsorción de iones. Dependiendo del tipo de carga, la partícula tiende a estabilizarse por adsorción de los contraiones que dan lugar a la formación de una doble capa eléctrica. Cuando dos partículas coloidales con carga superficial neta se

aproximan entre sí, tiene lugar la superposición de las partes difusas de sus correspondientes capas eléctricas, lo que da lugar a fuerzas electrostáticas de tipo repulsivo entre partículas. Por último, la repulsión estérica se produce cuando se aproximan partículas que poseen una barrera física a su alrededor, constituida por una capa de macromoléculas, generalmente no iónicas, adsorbidas en su superficie. Cuanto mayor sea el espesor de la capa, mayor será la distancia entre partículas, lo cual incrementará su estabilidad en la dispersión.[13,14]

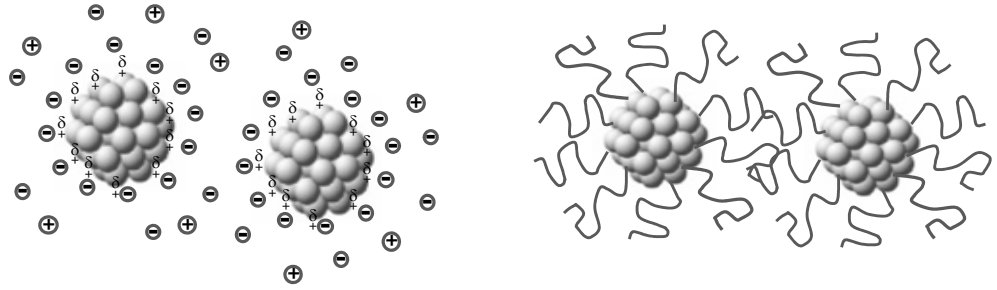
Los diferentes tipos de mecanismos de estabilización empleados en la estabilización coloidal de NPs dispersas se basan fundamentalmente en procesos de estabilización por carga o estérica, por adición de polímeros (Esquema 2). Teniendo en cuenta los aspectos fundamentales que median en cada uno de los mecanismos propuestos, este último, con el empleo de ligandos poliméricos, es el tipo de estrategia seguida para el control de la estabilidad coloidal en los diferentes sistemas preparados a lo largo del trabajo desarrollado en esta memoria de tesis.

El mecanismo de estabilización por carga se basa en el establecimiento de interacciones electrostáticas desarrolladas a partir de la carga superficial de la partícula. La adsorción de los contraiones presentes en el medio conlleva a la formación de la doble capa eléctrica, las partículas en estas condiciones experimentan interacciones de carácter repulsivo (Esquema 2). La estabilidad coloidal resulta del balance entre este tipo de interacciones electrostáticas repulsivas y las interacciones atractivas tipo van der Waals. Dichas fuerzas fueron estudiadas independientemente por los soviéticos Derjaguin y Landau y los holandeses Verwey y Overbeek, que postularon en los años 40 la teoría resultante conocida como teoría DLVO, en la que se considera que la energía potencial total de interacción estaría dada por la contribución de ambos tipos de interacciones. Este tipo de mecanismos de estabilización por carga se muestra muy sensible a la presencia de electrolitos en el medio, a la concentración y a la carga, por lo que generalmente dispersiones de partículas son estabilizadas en regímenes de bajas concentraciones.

Alternativamente al mecanismo de estabilización electrostática, se contempla el mecanismo de estabilización de tipo estérico, basado en interacciones no consideradas en la teoría DLVO. Esta estrategia conlleva la interacción de moléculas, generalmente de cadena larga como surfactantes o polímeros, con la superficie de las partículas coloidales. Este tipo de moléculas actúan como agentes protectores, presentando cierta afinidad de carácter físico o químico por la superficie de las partículas coloidales, formando una capa protectora en torno a la partícula que actúa estabilizándola frente a procesos de agregación. En general, la acción estabilizadora se basa en el tipo de estructura que presenta el ligando, con grupos de anclaje que muestran afinidad hacia el coloide, mientras que la otra parte de la estructura interacciona con el medio coloidal presentando cierto impedimento estérico que

[13] I.W. Hamley *Introduction to Soft Matter* John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2000.
[14] R.A.L. Jones *Soft Condensed Matter* Oxford University Press, New York, 2002.

asegura la estabilidad del sistema. De esta manera, cuando las partículas dispersas en el medio, sometido a movimiento Browniano, se aproximan entre sí, la barrera estérica debida a las moléculas ancladas a la superficie de las partículas impide la interacción entre las NPs, desencadenando un proceso de repulsión estérica. Aunque el potencial de interacción atractivo entre dos partículas no se ve modificado por la acción de los ligandos poliméricos, cuando estas partículas entran en contacto, las interacciones de tipo atractivo se ven mermadas debido a la separación efectiva existente entre ambos núcleos por la barrera estérica existente en torno a la partícula. Este tipo de estabilización estérica presenta una serie de ventajas frente a la estabilización mediada por carga. Mientras que la estabilización electrostática se lleva a cabo en medio acuoso, los efectos estéricos repulsivos operan tanto en medio acuoso como orgánico. En el aspecto relacionado con la concentración coloidal del medio, la cual resulta un factor determinante en los medios estabilizados por carga, se ha observado que sin embargo en los procesos de estabilización estérica, este tipo de mecanismo de estabilización sí pueden operar en un amplio rango de concentraciones coloidales.



Estabilización electrostática Estabilización estérica

Esquema 2. Mecanismos de estabilización coloidal que operan en sistemas de NPs dispersas; a) estabilización electrostática o por carga, basado en la adsorción de iones con formación de doble capa eléctrica, y b) estabilización estérica con ligandos de tipo polimérico interaccionando con la superficie de la NP creando una capa protectora en torno a la superficie de la NP.

Entre los diferentes tipos de agentes estabilizantes empleados en los mecanismos de estabilización estérica destaca el uso de polímeros. Debido a la gran versatilidad que este tipo de ligandos pueden presentar, en líneas generales, se pueden diferenciar entre tres grupos de ligandos poliméricos atendiendo a su acción estabilizadora en sistemas de NPs. En primer lugar, se incluye el uso de cadenas de homopolímeros o copolímeros con grupos funcionales que presenten afinidad hacia las NPs del medio, interaccionando con los átomos superficiales de manera que se cree una capa protectora en torno a la NPs que impidan su agregación. Otro tipo de polímeros empleados en la estabilización de sistema de NPs, lo constituyen los ligandos poliméricos que presentan grupos con carga iónica,

combinando, en este caso, efectos electrostáticos y estéricos. La presencia de grupos cargados favorece la interacción de los ligandos con las partículas coloidales de naturaleza metálica, como por ejemplo el caso de anión $AuCl_4^-$ en la síntesis de NPs de oro, mientras que la cadena polimérica actúa estabilizando estéricamente el coloide en el medio. Por último, se destaca el empleo de CBs de naturaleza anfifílica, los cuales debido a su interesante capacidad para formar agregados coloidales micelares actúan como estabilizantes para la dispersión de sistemas coloidales.

El desarrollo del trabajo recogido en esta memoria se ha centrado en el empleo de los ligandos poliméricos considerados previamente, cadenas de homopolímeros y copolímeros con grupos funcionales, que actúan como agentes estabilizantes en sistemas coloidales. Se considerarán además diferentes efectos relacionados con el tipo de grupo funcional presente en la cadena, el peso molecular del ligando y la composición del medio.

2.4. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO ASISTIDA POR LIGANDOS DE NATURALEZA POLIMÉRICA

Además de los métodos de síntesis de NPs de oro basados en el empleo de ligandos de bajo peso molecular, el empleo de ligandos poliméricos con este fin se ha presentado como una interesante alternativa para la preparación de este tipo de sistemas, dando lugar a lo que se conoce como nanocompuestos poliméricos.[15] El empleo de ligandos poliméricos en combinación con las NPs de oro, además del papel que juegan en su estabilización, resulta muy interesante en relación a la funcionalidad que pueden aportar al sistema debido a las interesantes propiedades que las cadenas de polímero pueden presentar, tanto desde el punto de vista mecánico como eléctrico, o bien de respuesta frente a ciertos estímulos del medio.[16]

La metodología en el uso de polímeros se puede entender desde dos puntos de vista diferenciados, en relación al tipo de estrategia seguida en el empleo del polímero en presencia de NPs. Una primera estrategia sería la que implica la interacción directa de las cadenas de polímero con la NP, actuando en este caso activamente en la estabilización de la partícula como agente protector ya implicado en el propio proceso de síntesis, a partir del precursor metálico que origina la NP (método *in situ*, Esquema 1). El empleo de NPs de oro para su compatibilización en matrices poliméricas resulta muy versátil debido a que este material puede interaccionar mediante diferentes tipos de mecanismos: a través de

[15] J. Shan, H. Tenhu *Chem. Commun.* 4580-4598, 2007.
[16] D. Li, Q. He, J. Li *Adv. Colloid. Interface Sci* 149, 28-38, 2009.

interacción de tipo covalente en presencia de grupos tiol, mediante la formación de complejos por donación de pares electrónicos con ligandos fuertes o estableciendo interacción de tipo dipolar, en presencia de grupos polarizables como los nitrilos. En este sentido, Teranishi y colaboradores [17] presentan en el año 1998 uno de los primeros trabajos basado en la síntesis de NPs de oro de pequeño tamaño en presencia de ligandos poliméricos lineales con diferente afinidad por la superficie del coloide metálico. Como resultado del estudio se pudo observar que, mientras la síntesis de NPs llevada a cabo en presencia de cadenas de PVP, sin afinidad específica por el sustrato de oro, daba lugar a NPs polimórficas con alta polidispersidad de tamaños, el empleo de ligandos conteniendo grupos funcionales, tiol o nitrilo, con alta afinidad por la superficie de las NPs de oro, daba origen a la formación de NPs de oro esféricas con alta monodispersidad y con tamaños comprendidos entre 1.5-3 nm, dependiendo de las condiciones. Este hecho observado puso de relevancia cómo el control sobre el proceso resulta favorecido con el empleo de ligandos que interaccionen activamente con la superficie del coloide en crecimiento. Más recientemente, el grupo de Cooper y colaboradores[18], ha presentado un completo estudio del empleo de diferentes cadenas de ligandos poliméricos, conteniendo diversos tipos de funcionalidad derivada de azufre, empleadas para la estabilización en medio acuoso de NPs de oro. El trabajo muestra la influencia de factores como la estructura del monómero, el peso molecular de la cadena o la concentración de polímero en la síntesis de NPs de oro, resultando éstos determinantes en los valores de polidispersidad y tamaño final del coloide, lo que ha permitido profundizar en los mecanismos que rigen en este tipo de procesos.

En los sucesivos años ha surgido un importante número de publicaciones basadas en el empleo de ligandos con funcionalidad específica hacia la superficie de la NP para su empleo en procesos de formación de NPs *in situ*. Estos ligandos ofrecen un mayor control sobre el proceso de síntesis y estabilización de los coloides resultantes y permiten la obtención de NPs dispersas en diferentes tipos de medios, dependiendo de la naturaleza del ligando polimérico. Así por ejemplo, se han empleado ligandos como PS-SH[19], que han permitido la dispersión de NPs en medio orgánico, mientras que con el empleo de PEO-SH[20,21], PNIPAM-SH[22], PMAA-DDT[23], poli(2-(dimetilamino)etilmetacrilato)[24] (PDMA) o polialilamina[25] (PAAm) se han podido obtener partículas dispersas en medio acuoso con gran estabilidad. En este sentido, dos de los polímeros más estudiados como ligandos poliméricos en la síntesis *in situ* de

[17] T. Teranishi, I. Kiyokawa, M. Miyake *Adv. Mater.* 10, 596-599, 1998.
[18] Z. Wang, B. Tan, I. Hussain, N. Schaeffer, M.F. Wyatt, M. Brust, A.I. Cooper *Langmuir* 23, 885-895, 2007.
[19] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, R.B. Lennox *Langmuir* 21, 6063-6072, 2005.
[20] R.G. Shimmin, A.B. Schoch, P.V. Braun *Langmuir* 20, 5613-5620, 2004.
[21] W.P. Wuelfing, S.M. Gross, D.T. Miles, R.W. Murray *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12696-12697, 1998.
[22] M. Nuopponen, H. Tenhu *Langmuir* 23, 5352-5357,2007.
[23] I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D.C. Sherrington, S.P. Rannard, A.I. Cooper, M. Brust, *JACS* 127, 16398-16399, 2005.
[24] J.J. Yuan, A. Schmid, S.P. Armes *Langmuir* 22, 11022-11027, 2006.
[25] R. Sardar, J.W. Park, J.S. Shumaker-Parry *Langmuir* 23, 11883-11889, 2007.

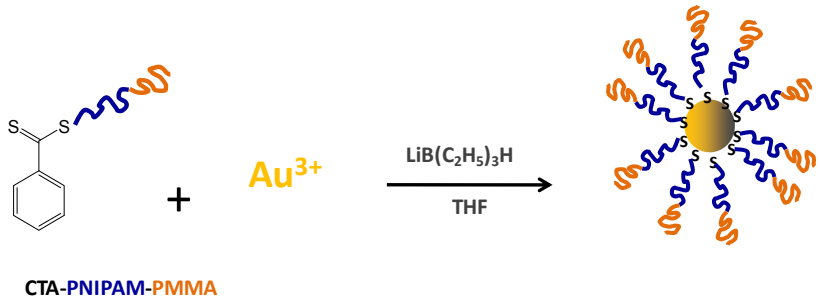
NPs de oro y otros metales han sido el PEO y la PVP, los cuales actúan combinando su acción reductora y estabilizante sobre los cationes metálicos ($AuCl_4^-$) precursores de las NPs.[26] Como ejemplo de ello, en el trabajo de Sakai y Alexandridis[27], basado en la síntesis de NPs con el empleo de PEO-PPO-PEO, se ponen de relevancia resultados presentados previamente por Longenberger y Mills[28], en los que muestran como la reducción del centro metálico tiene lugar a través de los procesos de oxidación experimentados en la cadena de polímero. De manera similar, el empleo de PVP con el mismo fin ha resultado muy interesante para el control de la morfología de las partículas. Diferentes trabajos presentan los estudios realizados en la síntesis de NPs en presencia de PVP, la cual actúa de manera directa como reductor y estabilizante en el crecimiento de NPs. Hoppe y colaboradores[29], han estudiado el carácter reductor de PVP observado en presencia de sales metálicas de Au y Ag a temperatura ambiente, proponiendo un mecanismo basado en la acción de los radicales generados en la cadena de polímero que actúan reduciendo los centros metálicos. Atendiendo al carácter estabilizador de la PVP en presencia de NPs, resulta interesante la diferente anisotropía de crecimiento observada en este tipo de sistemas. Con la simple variación de las composiciones del medio, se puede ejercer un control sobre la cinética del proceso lo que induce el crecimiento selectivo de la partícula en ciertas direcciones preferenciales del cristal, dando lugar a la formación de partículas con diversas morfologías, desde cubos, prismas o triángulos, hasta estructuras ramificadas sin forma regular.[30,31,32]

Además de cadenas de homopolímeros, también se ha extendido el empleo de CBs formados por unidades monoméricas con afinidad hacia los centros metálicos[33] o bien presentando grupos con funcionalidad específica generalmente grupos tiol, que permiten la interacción directa de la NP con uno de los bloques del ligando[34]. En general el empleo de cadenas anfifílicas de copolímero sin grupos funcionales específicos, da lugar a la formación de NPs *in situ* mediante la interacción inespecífica, que generalmente muestra uno de los bloques, hacia los centros metálicos. Adicionalmente, el carácter anfifílico de los ligandos poliméricos ofrece la posibilidad de que el crecimiento de los coloides se puede llevar a cabo en medios compartimentarizados, como pueden ser los agregados micelares, originados por las cadenas de copolímero. Ejemplo de este tipo de sistemas son los copolímeros PS-*b*-P2VP, donde el bloque P2VP muestra importante poder quelante en presencia de los centros metálicos de oro.[35] En el grupo de Möller se iniciaron los estudios empleando este tipo de sistemas micelares para la síntesis

[26] S. Goy-López, E. Castro, P. Taboada, V. Mosquera *Langmuir* 24, 13186-13196, 2008.
[27] T. Sakai, P. Alexandridis *J. Phys. Chem. B* 109, 7766-7777, 2005.
[28] L. Longenberger, G. Mills J. Phys. Chem. 99, 475-478, 1995.
[29] C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardiñas-Blanco, M.A. López Quintela *Langmuir* 22, 7027-7034, 2006.
[30] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.Y. Li, Y. Xia *Langmuir* 22, 8563-8570, 2006.
[31] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming *Adv. Funct. Mater.* 17, 3295-3303, 2007.
[32] I. Pardiñas-Blanco, C.E. Hoppe, Y. Piñeiro-Redondo, M.A. López Quintela, J. Rivas *Langmuir* 24, 983-990, 2008.
[33] A. Mayer, J.E. Mark *Eur. Polym J.* 34, 103-108, 1998.
[34] A.B. Lowe, B.S. Sumerlin, M.S. Donovan, C.L. McCormick *JACS* 124, 11562-11563, 2002.
[35] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina *Adv. Mater.* 12, 1000-1005, 1995.

de NPs de oro en medio orgánico a partir de $HAuCl_4$. Las especies metálicas interaccionan con las unidades de 2VP del copolímero a través de la protonación de esta unidad monomérica, resultando PS-*b*-P(2VPH^+-$AuCl_4^-$). Tras la reducción con hidrazina tiene lugar la formación de las NPs de oro en el núcleo micelar, que actúa controlando y estabilizando los coloides generados *in situ*.[36,37]

Atendiendo a la otra alternativa presentada para la síntesis de NPs, usando cadenas de copolímero con funcionalidad específica, Tang y colaboradores[38] emplean cadenas de copolímero PMMA-*b*-PNIPAM con funcionalidad ditiobenzoato terminal obtenidas mediante RAFT para la síntesis *in situ* de NPs de oro. La síntesis de las partículas tiene lugar mediante la reducción con $LiB(C_2H_5)_3H$ en THF, lo que simultáneamente da lugar a la ruptura reductiva del grupo ditiobenzoato con la formación de tiol terminal, además de la reducción de los centros metálicos, originando la aparición de los primeros clústeres metálicos estabilizados *in situ* con el copolímero a través de los grupos tiol generados.



Esquema 3. Síntesis NPs de oro en presencia de cadena de copolímero.[38]

Otra alternativa propuesta en el empleo de polímero para la estabilización de NPs es la interacción específica del ligando polimérico con la NP ya formada (método *ex situ*, Esquema 1), mediante un proceso que implica el intercambio del ligando originalmente empleado en la síntesis de la partícula, por la cadena polimérica de ligando que estabilizará finalmente la NP. Se trata del reemplazo de la molécula sencilla que inicialmente es usada en la síntesis de la NP (moléculas de tetraalquilamonio, oleilamina o citrato sódico, entre otras, dependiendo del método de síntesis empleado), que interacciona débilmente con la superficie de la NP, lo que facilita su reemplazo por la nueva molécula de ligando polimérico que generalmente cuenta con algún tipo de grupo funcional, como tioles, con alta afinidad hacia la superficie metálica de la NP.[39,40] Como ejemplo de ello, los trabajos presentados por el grupo de Lennox

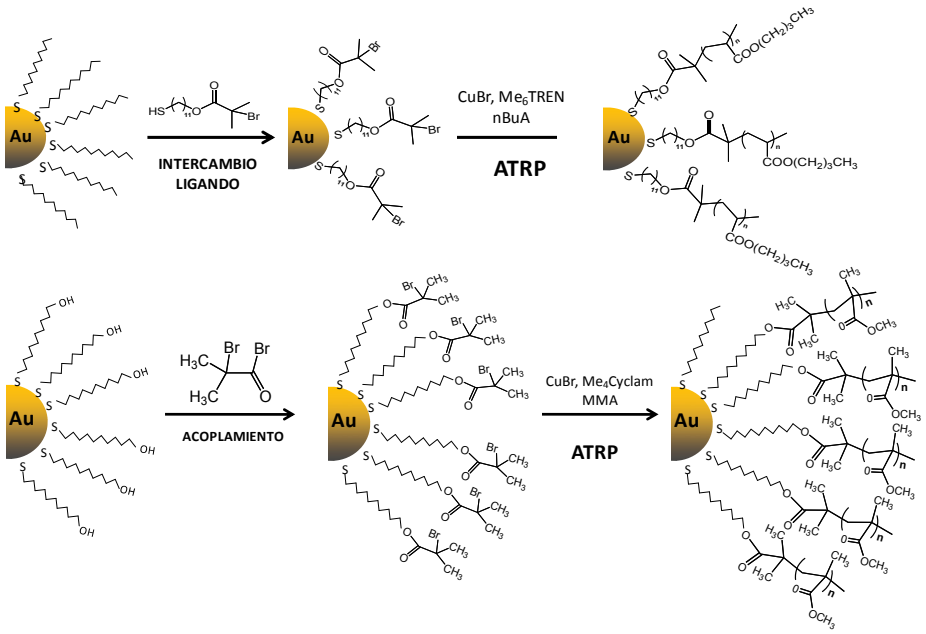
[36] J.P. Spatz, S. Möβmer, M. Möller *Chem. Eur. J.* 12, 1552-1555, 1996.
[37] S. Mössmer, J.P. Spatz, M. Möller *Macromolecules* 33, 4791-4798, 2000.
[38] T. Tang, M.J. Krysmann, I.W. Hamley *Colloids Surf A* 317, 764-767, 2008.
[39] K.M. Kueger, A.M. Al-Somali, M. Mejia, V.L. Colvin *Nanotechnology* 18, 475709, 2007.
[40] M.K. Abyaneh, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni *Nanotechnology* 17, 4129-4134, 2006.

muestran el empleo de NPs obtenidas en presencia de un ligando lábil como la 4-(N,N-dimetilaminopiridina), a partir de las cuales se llevan a cabo reacciones de intercambio con ligandos PS-SH y PEO-SH.[41] Dependiendo del tipo de ligando empleado, permiten la redispersión de los coloides en medio orgánico o acuoso, además de asegurar un alto grado de recubrimiento final de la partícula. En este caso la obtención de la NP conlleva un proceso basado en dos etapas diferenciadas: la síntesis de la propia NP y su posterior funcionalización con el ligando polimérico. Como ventaja sobre la síntesis *in situ* de NPs, esta metodología permite controlar *a priori* el tipo de NP que finalmente se dispersa en la matriz polimérica, además de permitir dispersar en casi cualquier tipo de matriz polimérica a la NP, ya que este paso se realiza una vez obtenida la NP, por lo que no condiciona su mecanismo de síntesis.

Una segunda metodología ha sido considerada clasificándola dentro de los procedimientos *ex situ* (Esquema 1), presentados para la dispersión de NPs con ligandos poliméricos. En este caso se trata de funcionalizar la NP de oro con moléculas sencillas que sean capaces de iniciar la polimerización de una cadena de polímero que crecerá anclada a la superficie de la NP. Esta metodología, *grafting from*, trata de crear estructuras híbridas basadas en un núcleo metálico recubierto por una capa orgánica polimerizada *in situ*. Basado en el importante desarrollo alcanzado por las técnicas de polimerización CRLP, uno de los primeros trabajos en este campo fue el presentado por el grupo de Hallensleben y colaboradores[42], en el cual se empleaba la técnica ATRP para el crecimiento de la cadena polimérica iniciada en la superficie de la propia NP (Esquema 4, superior). En un primer paso, las NPs de oro estabilizadas con dodecanotiol son funcionalizadas con la molécula de iniciador bifuncionalizada en las posiciones terminales con grupo tiol y un α-bromoester, actuando éste último como grupo iniciador para ATRP. Tras el proceso de intercambio de ligando, la NP de oro, ahora funcionalizada superficialmente con la molécula de iniciador y en presencia de CuBr/Me_6tren, como complejo catalizador, da lugar a la reacción de polimerización soportada en la superficie del coloide del monómero *n*-butilacrilato. La NP estabilizada con el ligando polimérico es caracterizada mediante GPC, TGA o SFM lo que permite evaluar el grado de *grafting* alcanzado. En lugar del proceso de intercambio de ligando para la funcionalización de la NP con la molécula de iniciador, Mandal y colaboradores[43], a partir de NPs de oro estabilizadas con moléculas de 11-mercaptoundecanol, proponen reacciones de esterificación entre el grupo OH del estabilizante y la molécula de iniciador, el bromuro de 2-bromoisobutirilo, para la funcionalización superficial de la NP con los grupos iniciadores de la polimerización (Esquema 4, inferior). Una vez llevada a cabo esta reacción de acoplamiento, la NP actúa como iniciador en la polimerización de MMA, dando lugar a la obtención de partículas metálicas

[41] S. Rucareanu, M. Maccarini, J.L. Shepherd, R. B. Lennox *J. Mater. Chem.* 18, 5830-5834, 2008.
[42] S. Nuβ, H. Böttcher, H. Wurn, M.L. Hallensleben *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 4016-4018, 2001.
[43] T.K. Mandal, M.S. Fleming, D.R. Walt *NanoLetters* 2, 3-7, 2002.

estabilizadas con ligandos PMMA anclados covalentemente a la superficie a través de la molécula de tioalcohol.



Esquema 4. Diferentes estrategias seguidas para la fijación de la molécula de iniciador a la superficie de la NP para la síntesis mediante ATRP de la cadena de ligando.[42,43]

Más recientemente, Roth y colaboradores[44] muestran la obtención de NPs de oro funcionalizadas con diferentes tipos de cadenas poliméricas de PNIPAM, PCPAM, PMMA o PAAm, siguiendo diferentes métodos: polimerización ATRP del ligando iniciada en superficie del coloide y funcionalización a partir de ligando polimérico previamente polimerizado.

Alternativamente a la polimerización ATRP, también se ha empleado la técnica RAFT para la preparación de NPs de oro estabilizadas con cadenas poliméricas. En este caso la NP se funcionaliza con las moléculas de CTA a partir de las cuales se generan las cadenas poliméricas unidas covalentemente a la superficie del coloide. En una estrategia similar a la presentada para ATRP, Raula y colaboradores[45] llevan a cabo la síntesis RAFT de PNIPAM iniciada en la superficie de NPs de oro. La NPs se funcionalizan con la molécula de CTA, el ditiobenzoato del ácido 4-cianopetanoico (CPADB), por reacción con el estabilizante de las NPs, la molécula 11-mercapto-1-undecanol. A partir de las NPs funcionalizadas superficialmente con el CPADB se lleva a cabo la polimerización de NIPAM que crece

[44] P.J. Roth, P. Theato *Chem. Mater.* 20, 1614–1621, 2008.
[45] J. Raula, J. Shan, M. Nuopponen, A. Niskanen, H. Jiang, E.I. Kauppinen, H. Tenhu *Langmuir* 19, 3499-3504, 2003.

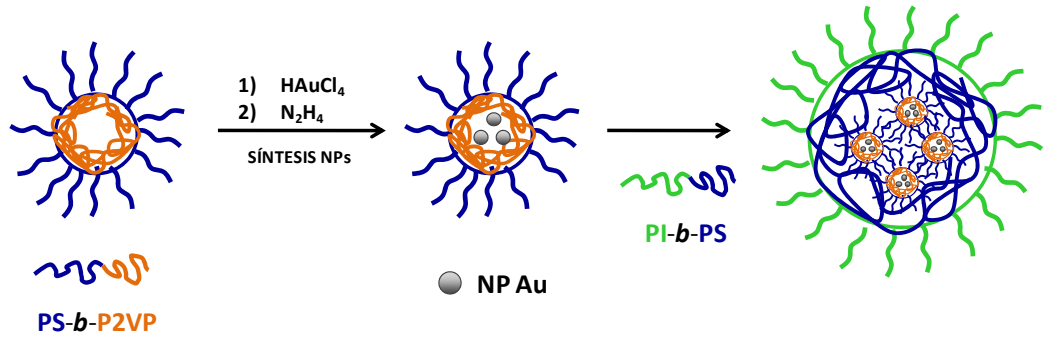
anclado a la partícula, funcionalizando así el coloide. Las cadenas poliméricas crecidas en la NP se separan de su superficie lo cual permite su caracterización mediante GPC, encontrándose valores de polidispersidad de 1.17 en cadenas con peso molecular del orden de 21000 g/mol.

En general, en los distintos tipos de estrategias presentadas para la obtención de NPs estabilizadas por cadenas poliméricas, el mecanismo de compatibilización se basa en procesos de quimisorción de los ligandos en la superficie de las NPs. El empleo de cadenas poliméricas conteniendo grupos funcionales, especialmente los derivados de azufre, con gran afinidad hacia las superficies de oro, interaccionan covalentemente con este tipo de sustratos metálicos, lo que conlleva a la estabilización del coloide fundamentalmente debido a mecanismos de tipo estérico, como consecuencia del elevado peso molecular que presentan estos ligandos.

Un segunda estrategia a considerar, en relación al tipo de papel que juega el ligando polimérico en presencia de NPs, es la que emplea el polímero como matriz en la que se lleva a cabo la dispersión de las NPs, siendo éstas estabilizadas previamente, generalmente con ligandos de bajo peso molecular.[46] En este caso el polímero actúa como medio dispersante, a la vez que puede aportar interesantes propiedades al tipo de nanocompuesto obtenido, que se suman a las características intrínsecas de las NPs que lo constituyen. En los numerosos trabajos publicados en este campo se pueden encontrar diferentes tipos de metodologías que, dependiendo del tipo de sistema, permiten el ensamblaje o encapsulación de NPs en la matriz polimérica. Bhattacharjee y colaboradores[47] proponen el uso de cadenas poliméricas de PEO para el ensamblaje de NPs de oro estabilizadas con ácido mercaptoundecanoico. La interacción a través del átomo de hidrógeno de PEO con el grupo ácido del ligando permite la estabilización de las NPs formando nanoestructuras en las que los coloides de oro se ordenan de forma lineal, ofreciendo así la posibilidad de controlar a escala nanométrica el autoensamblado de las NPs. El estudio presentado por Corbierre y colaboradores[19] se centra en la dispersión de las partículas estabilizadas con PS_n-SH y PEO_n-SH, con diferente grado de polimerización, en las correspondientes matrices de homopolímero del mismo tipo, variando significativamente la longitud de las cadenas en relación a las empleadas en su estabilización. De esta manera comprueban que las partículas estabilizadas con ligandos poliméricos son fácilmente dispersables en matrices de bajo peso molecular en relación al del ligando, mientras que en matrices de alto peso molecular el comportamiento observado varía dependiendo del grado de recubrimiento superficial de la NP. En este sentido, NPs con bajos grados de recubrimiento alcanzados con ligandos de alto peso molecular, muestran un mayor grado de dispersabilidad.

[46] S. Hu, W.J. Brittain, S. Jacobson, A.C. Balazs *European Polymer Journal* 42, 2045–2052, 2006.
[47] R.R. Bhattacharjee, T.K. Mandal *J. Colloid Interface Sci.* 307, 288–295, 2007.

Otro tipo de estrategias para la dispersión de NPs en matrices poliméricas reside en la capacidad de encapsulación que ofrece el empleo de los agregados coloidales formados por CBs. Kang y colaboradores[48] han logrado encapsular NPs de oro estabilizadas con dodecanotiol en micelas de PS-*b*-PAA y PMMA-*b*-PAA controlando el grosor de la capa protectora mediante el empleo de cadenas de copolímero con diferente peso molecular. Finalmente, a través de un tratamiento de entrecruzamiento llevado a cabo en el bloque poliacrilato se estabilizan las NPs encapsuladas en el núcleo micelar. Más recientemente, con el empleo de estos medios micelares nanoestructurados, se han propuesto nuevos sistemas híbridos para la dispersión de estos sistemas coloidales en nuevos medios poliméricos con los que guardan cierta afinidad. Para ello, Mantzaridis y colaboradores[49] han empleado PS-*b*-P2VP en tolueno para llevar a cabo la síntesis *in situ* de NPs de oro en presencia de las unidades 2VP del núcleo micelar. Una vez obtenido Au@P2VP-*b*-PS, mediante una apropiada estrategia de redispersión, estos coloides de oro estabilizados son encapsulados en un nuevo medio micelar de PI-*b*-PS formando esta vez agregados micelares mucho mayores (Esquema 5). La estabilización en este caso se basa en la compatibilidad mostrada entre el bloque PS del sistema Au@P2VP-*b*-PS con el núcleo del sistema micelar PI-*b*-PS, también constituido por un bloque PS, que aloja las NPs de oro.



Esquema 5. Síntesis de NPs de oro en presencia de CB anfifílico PS-*b*-P2VP y encapsulación en agregados micelares de PI-*b*-PS.[49]

Por último cabe destacar la relativamente reciente aplicación de CBs que experimentan una microseparación de fases, como medios dispersantes para sistemas de NPs estabilizadas con ligandos poliméricos. En este sentido, resultan relevantes los estudios presentados por Kramer y colaboradores para el control en la distribución de NPs en este tipo de matrices de copolímero nanoestructuradas. En estos trabajos se ha analizado como, junto con el empleo de ligandos poliméricos que interaccionen favorablemente con alguno de los bloques de la nanoestructura, el distinto grado de recubrimiento de

[48] Y. Kang, T.A. Taton *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 409-412, 2005.
[49] C. Mantzaridis, S. Pispas *Macromol. Rapid Commun.* 29, 1793-1797, 2008.

la partícula, la longitud de la cadena de ligando o el tamaño de la NP, son factores que determinan la localización de los coloides metálicos dentro de la nanoestructura del copolímero.[50,51,52] Los diferentes estudios se han basado en el empleo de copolímero PS-*b*-P2PV, presentando una separación de fases con morfología lamelar, a los que se adicionan NPs de oro estabilizadas con cadenas de homopolímero similares a las que constituyen la matriz, Au@PSSH ó Au@P2VP, de manera que se pueda controla la ubicación final de las NPs en la estructura del copolímero, en uno de los bloques o bien en la interfase. En este tipo de sistemas, los factores más determinantes en la distribución final de las NPs son el tipo de separación de fase que puede experimentar la propia matriz de copolímero y el grado de miscibilidad que presenta la NP estabilizada con la cadena de homopolímero en cada uno de los bloques del copolímero.

En relación a lo presentado previamente, en esta segunda estrategia, donde la cadena polimérica actúa como matriz en la que se lleva a cabo la dispersión de las NPs, el proceso de estabilización tiene lugar mediante mecanismos de fisisorción, donde no se establece una interacción específica entre el ligando y la partícula. El polímero estabiliza la partícula encapsulándola en medios nanoestructurados como es el caso de micelas o bien por entrecruzamiento de la matriz. Incluso en otro tipo de sistemas, también se pueden dar mecanismos de estabilización mediante interacciones electrostáticas[53] o adsorciones no específicas.[54]

En el desarrollo de este capítulo se emplearán diferentes tipos de ligandos poliméricos en la síntesis y estabilización de NPs de oro siguiendo la primera de las estrategias planteadas, donde las cadenas de ligando funcionalizadas interaccionan específicamente con la NP. Los estudios realizados presentan el uso de los homopolímeros: PS-SH, PAN-Br, PAN-SH y PMMA-SH en la síntesis *in situ* y estabilización de NPs de oro. Siguiendo el mismo tipo de estrategia se han utilizado también cadenas de CB funcionalizadas con grupos tiol, PMMA-*b*-PS-SH, o sin funcionalización específica como PAN-*b*-PMMA. En capítulos posteriores sí se tratará el uso de cadenas poliméricas, y más concretamente CBs, como matrices polimérica, con el objetivo de dispersar y organizar los coloides de oro estabilizados en estas matrices poliméricas, apuntando, en este caso, a la última estrategia señalada en esta revisión de las diferentes metodologías de síntesis de NPs en presencia de ligandos poliméricos.

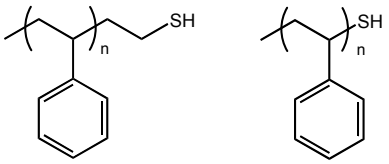
[50] J.J. Chiu, B.J. Kim, E.J. Kramer, D.J. Pine *JACS* 127, 5036-5037, 2005.
[51] B.J. Kim, J. Bang, C.J. Hawker, E.J. Kramer *Macromolecules* 39, 4108-4114, 2006.
[52] B.J. Kim, S. Given-Beck, J. Bang, C.J. Hawker, E.J. Kramer *Macromolecules* 40, 1796-1798, 2007.
[53] J. Chen, J. Jiang, X. Gao, J. Gong, G. Shen, R. Yu *Colloids Surf., A* 294, 80–85, 2007.
[54] X. Sun, S. Dong, E. Wang *Polymer* 45, 2181–2184, 2004.

2.4.1 Nanopartículas de oro en presencia de ligandos de poliestireno

El empleo del homopolímero PS en la síntesis y estabilización de NPs de oro se ha basado en el uso de cadenas de polímero con algún tipo de funcionalidad específica con afinidad hacia las NPs metálicas. Generalmente se trata de cadenas con un grupo tiol en posición terminal, aunque también se ha empleado PS con funcionalidad tiol lateral en la síntesis de NPs para la formación de los nanocompuestos.[55, 56] Corbierre y colaboradores[57] en su intento de incorporar NPs en matrices poliméricas con buena dispersidad, como es el caso de NPs de oro en matriz de PS, propusieron el empleo de cadenas funcionalizadas de PS con grupos tiol para obtener las NPs de oro estabilizadas. La funcionalización del homopolímero se lleva a cabo a partir del PS obtenido por polimerización aniónica tras un tratamiento con sulfuro de propileno obteniendo cadenas con grupo propilo terminal (PS_n-PPSH). Con el empleo de NPs estabilizadas con PS_n-PPSH, Au@PS_n-PPSH, la dispersión en matrices de PS se vio muy favorecida, permitiendo la obtención de nanocompuestos en los que las NPs se muestran homogéneamente distribuidas por el material, con ausencia de formación de agregados. Posteriormente, a partir de este tipo de sistema, se han realizado estudios de síntesis de NPs en presencia de cadenas de PSSH con diferente peso molecular, PS_{19}PPSH y PS_{125}PPSH, comprobando que la variación en la longitud de la cadena de ligando condicionaba el tipo de partícula obtenida. Las cadenas con mayor peso molecular ven reducida la capacidad de estabilización del coloide metálico, dando lugar a NPs de mayor tamaño y más polidispersas, lo que está directamente relacionado con un menor grado de recubrimiento alcanzado con las cadenas más largas debido al mayor impedimento estérico.[58] En posteriores estudios se ha observado que el diferente grado de recubrimiento de las NPs en presencia de ligandos PS-PPSH de diferente peso molecular, condiciona también su posterior redispersión en las matrices de PS.[19]

Kim y colaboradores[52] han estudiado la influencia en la síntesis de NPs, del tipo de estructura del grupo tiol terminal presente en cadenas de PS empleadas como ligandos. Para ello han llevado a cabo la síntesis *in situ* de NPs de oro con dos tipos de cadenas PS con funcionalidad SH, conteniendo grupos tiol terminales primarios o secundarios, dependiendo de la estrategia de síntesis del ligando empleada. Polimerización aniónica seguida de tratamiento con sulfuro de etileno para la obtención de cadenas de PS con tioles primarios (PS_n-ETSH) o polimerización RAFT seguida de la reacción de aminolisis, que da lugar a la formación de grupos tiol secundarios (PS_n-SH), Esquema 6.

[55] C.T. Lo, B. Lee, R.E. Winans, P. Thiyagarajan *Macromolecules* 39, 6318-6320, 2006.
[56] Y. Dong, J. Lu, Q. Xu *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 45, 37-43, 2008.
[57] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, S.G.J. Mochrie, L.B. Lurio, A. Rühm, R.B. Lennox *JACS* 123, 10411-10412, 2001.
[58] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, R.B. Lennox *Langmuir* 20, 2867-2873, 2004.



PS_n-ETSH PS_n-SH

Esquema 6. Estructura de cadena de PS_n con grupo SH terminal primario (PS_n-ETSH) y secundario (PS_n-SH).

En el estudio realizado se ha comprobado cómo el menor impedimento estérico que ofrecen los grupos tiol primarios para interaccionar con la superficie de la NP ha favorecido la obtención de NPs de menor tamaño y alta monodispersidad, frente al empleo de tioles secundarios, los cuales comparativamente han resultado menos efectivos en el control de la síntesis y estabilización de los coloides. Este hecho se relaciona con el menor grado de recubrimiento que las NPs de oro obtenidas en presencia de cadenas de PS, con tioles secundarios, presentan frente a las NPs crecidas *in situ* con ligandos con tioles primarios.

A partir del método de síntesis de NPs en dos fases, propuesto inicialmente por Brust[59], se han obtenido NPs de oro empleando cadenas de PS con funcionalidad tiol terminal como ligando estabilizante. Se ha visto como el uso de polímeros con diferente longitud de cadena condiciona el tipo de partícula obtenido, fundamentalmente en relación a su tamaño y a la estabilidad coloidal que presenta. Relacionado con ambos aspectos, se han realizado diferentes estudios empleando diversos sistemas Au@PSSH para su dispersión en sistemas de CB del tipo PS-*b*-P2VP donde, dependiendo de las características del recubrimiento obtenido, se ven condicionadas tanto la dispersión como la localización de las NPs en el copolímero.[51,60]

Siguiendo este mismo tipo de estrategia de síntesis *in situ* de NPs, se han preparado NPs anfifílicas de oro en presencia de una mezcla de PNIPAM y PS obtenidos mediante RAFT.[61] En este caso, con el empleo de ligandos polimerizados mediante RAFT, el proceso de reducción conlleva la transformación del grupo ditioester terminal del polímero en tiol, el cual se fija a la superficie de la NP estabilizándola.

Más recientemente, Yockell-Lelièvre y colaboradores[62] han empleado cadenas de PS funcionalizadas con grupos SH terminales, obtenidos mediante tratamiento en tiourea del PS-Br polimerizado con la técnica ATRP para la estabilización de NPs de oro previamente obtenidas siguiendo la estrategia *grafting to*.

[59] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman, *J.Chem.Soc.,Chem. Commun.* 801-802, 1994.
[60] B.J. Kim, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer *Macromolecules* 41, 436-447, 2008.
[61] J. Shan, M. Nuopponen, H. Jiang, T. Viitala, E. Kauppinen, K. Kontturi, H. Tenhu *Macromolecules* 38, 2918-2926, 2005.
[62] H. Yockell-Lelièvre, J. Desbiens, A.M. Ritcey *Langmuir* 23, 2843-2850, 2007.

Este tipo de estrategia, que se basa en el desplazamiento del ligando por la cadena polimérica PSSH, resultó muy versátil para su aplicación a los dos tipos de NPs preparadas, empleando citrato como reductor en medio acuoso y mediante el método de Brust, basado en la transferencia de fase de los coloides. Una vez preparada la dispersión de NPs de oro, su funcionalización se lleva a cabo mediante la adición de una disolución concentrada de PSSH al medio en presencia de NPs. Tras la incubación de la muestra en presencia del polímero por espacio de un día, la dispersión de NPs se purifica mediante sucesivos lavados y redispersiones que permiten obtener los coloides metálicos estabilizados con las cadenas de PSSH. El empleo de cadenas de PSSH de diferente longitud junto con el diferente tipo de NP preparada en cada uno de los métodos de síntesis, condicionan la dispersión de NPs finalmente obtenida.

Cambiando el tipo de estrategia, a partir de partículas de oro estabilizadas con oleilamina, Krueger y colaboradores[39], han llevado a cabo la reacción de intercambio de ligando con PSSH, lo que ha permitido la estabilización de las NPs de oro con este tipo de ligandos. Mediante el análisis SEC se ha podido evaluar la influencia de la longitud de las cadenas de PSSH sobre el radio hidrodinámico de los coloides, lo que además viene determinado por el diferente grado de recubrimiento obtenido para cada tipo de muestra.

En relación a lo presentado en este apartado, se puede concluir que el empleo de PS como ligando en presencia de NPs resulta una alternativa muy versátil para la preparación de nanocompuestos poliméricos. Además de tratarse de un material compatible para su empleo en diferentes tipos de sistemas, su obtención y manipulación factible, tanto a nivel académico como industrial, simplifica el desarrollo del material final.

2.4.2 Nanopartículas de oro en presencia de ligandos de poliacrilonitrilo

El PAN es un material con importantes aplicaciones industriales, siendo una de las más destacadas la fabricación de fibras de carbono al exponer a este polímero a elevadas temperaturas en ausencia de oxígeno. La combinación de este tipo de matrices con materiales nanoestructurados como las NPs metálicas contribuye al desarrollo de nuevos materiales funcionales.

El desarrollo de sistemas basados en NPs metálicas dispersas en matriz de PAN contempla algunos estudios realizados incluyendo NPs de plata fundamentalmente, resultando el oro un material más minoritario en su combinación con ligando PAN.

Mayoritariamente se han aplicado las técnicas de síntesis *in situ* de NPs en presencia de PAN para la obtención de nanocompuestos basados en coloides de plata dispersos en esta matriz polimérica. Este

tipo de estrategia permite simultanear los procesos de polimerización de la matriz, a partir de monómero AN presente en el medio, junto con la reducción de las especies metálicas, lo que da lugar a la formación de NPs metálicas en la propia matriz PAN polimerizada también *in situ*. Los trabajos presentados por Zhang y colaboradores contemplan este tipo de estrategia basadas en dos tipos de procesos: reducción térmica[63] o fotorreducción mediante radiación UV[64], en los que se han obtenido buenas dispersiones de NPs de plata en matriz de PAN mediante técnicas que no requieren uso de disolventes, agentes reductores o surfactantes para la estabilización del medio. Siguiendo esta metodología Liu y colaboradores[65] han estudiado también el empleo de radiación γ para obtención de este tipo de nanocompuestos basados en síntesis de NPs y polimerización del monómero AN simultáneamente.

En relación a la preparación de NPs de oro en presencia de PAN, pocos han sido los trabajos que se han centrado en este tipo de materiales. En sus inicios, cabe destacar el novedoso trabajo presentado por Teranishi y colaboradores[17] donde se emplean cadenas de PAN como ligandos en la síntesis *in situ* de NPs, llevada a cabo mediante reducción química de $HAuCl_4$ en medio orgánico. La presencia de los grupos nitrilo de la cadena de polímero ejerce control en la síntesis de NPs, dando lugar a la formación de coloides de reducidas dimensiones y con estrechas distribuciones de tamaño. De este modo, este tipo de estrategia, con ligandos poliméricos preformados, se presenta como una interesante alternativa para la obtención de NPs, previniendo la formación de agregados y con control sobre el tipo de coloide obtenido.

2.4.3 Nanopartículas de oro en presencia de ligandos de polimetacrilato de metilo

El empleo de ligando PMMA para la estabilización de NPs de oro se ha llevado a cabo siguiendo varias de las estrategias expuestas anteriormente, tanto para la síntesis de NPs en presencia de PMMA como para su posterior redispersión en este tipo de matriz polimérica.

A partir de NPs de oro estabilizadas con ligandos de oleilamina, Abyaneh y colaboradores[40] han estabilizado NPs de oro en presencia de cadenas PMMA, Au@PMMA. El proceso transcurre mediante sencillas reacciones de intercambio de ligando que conllevan el desplazamiento de las moléculas de oleilamina, débilmente adsorbidas en la superficie de las partículas, por ligandos PMMA. La

[63] Z. Zhang, M. Han *J. Mater. Chem.* 13, 641-643, 2003.
[64] Z. Zhang, L. Zhang, S. Wang, W. Chen, Y. Lei *Polymer* 42, 8315-8318, 2001.
[65] H. Liu, X. Ge, Y. Ni, Q. Ye, Z. Zhang *Radiat. Phys. Chem.* 61, 89-91, 2001.

caracterización realizada mediante FTIR y XPS ha mostrado la interacción existente entre los ligandos poliméricos y las NPs de oro estabilizadas en este tipo de sistemas.

Otra de las estrategias seguidas con el empleo de estos ligandos es la propuesta por Fukuda y colaboradores[66], quienes en sus inicios, desarrollaron la técnica de polimerización CRLP iniciada en superficie, *grafting from*, para la síntesis de cadenas de ligandos poliméricos en sustratos de silicio. Siguiendo este tipo de metodología han llevado a cabo la polimerización de cadenas de PMMA en NPs de oro, lo que ha permitido conseguir NPs metálicas con un alto grado de recubrimiento superficial. Mediante una ruta en dos sencillos pasos se obtienen, en primer lugar, las NPs de oro estabilizadas con el ligando diseñado para actuar como iniciador en una segunda etapa de polimerización de MMA. La primera de las etapas se basa en la síntesis *in situ* de las NPS de oro por reducción química con $NaBH_4$ en presencia de la molécula de iniciador, mientras que en una segunda etapa, se lleva a cabo la polimerización ATRP iniciada por las moléculas de ligando ancladas a la superficie de las NPs, lo que da lugar al crecimiento de cadenas PMMA fijadas superficialmente en la NP. A diferencia de la estrategia propuesta por Mandal y colaboradores[43], donde se propone una etapa previa de acoplamiento de la molécula de iniciador a la NP para posteriormente llevar a cabo la polimerización del ligando (Esquema 4), esta ruta, basada en dos sencillos pasos, ofrece alto grado de recubrimiento y control sobre el tamaño final del ligando polimérico, además de mostrar NPs con tamaños del núcleo metálico comprendido entre 0.8-7 nm, frente a NPs con diámetros en el rango 50-70 nm obtenidas en el trabajo de Mandal. Con un mejor control en la etapa de síntesis *in situ* de la NP y llevando a cabo el mismo tipo de estrategia de polimerización ATRP iniciada en superficie de los coloides de oro, Fukuda y colaboradores posteriormente desarrollaron sistemas de Au@PMMA presentando estrechas distribuciones de tamaño y alto grado de recubrimiento.[67]

En la síntesis de este tipo de sistemas coloidales basados en NPs de oro estabilizadas en presencia de ligando PMMA se han llevado a cabo numerosos de trabajos empleando métodos en los que se realiza la fotorreducción del precursor metálico en la propia matriz de PMMA. Esta metodología implica también la síntesis *in situ* de las NPs, generalmente en estado sólido, a partir de la sal metálica contenida en la fase PMMA. Alexandrov y colaboradores[68] usaron radiación UV en la región 300-380 nm para iniciar el crecimiento de NPs de oro a partir de un film de PMMA conteniendo $HAuCl_4$. En una segunda etapa el film es sometido a tratamiento de calentamiento controlado en el intervalo de 20-80 ºC, lo que induce la formación de la NP de oro. Empleando un sistema similar, Karadas y colaboradores[69], estudiaron

[66] K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda *Macromolecules* 35, 8989-8993, 2002.
[67] K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2751-2754, 2003.
[68] A. Alexandrov, L. Smirnova, N. Yakimavich, N. Sapogova, L. Soustov, A. Kirsanov, N. Bityurin *Appl. Surf. Sci.* 248, 181-184, 2005.
[69] F. Karadas, G. Ertas, E. Ozkaraoglu, S. Suzer *Langmuir* 21, 437-442, 1995.

comparativamente la reducción experimentada por las especies Au (III) en film de PMMA, por irradiación de la muestra con rayos X en un experimento de XPS, con la reducción observada por irradiación con lámpara de UV (254 nm). Se comprobó mediante seguimiento por espectroscopías XPS y UV-visible, que ambos métodos conducen a la formación de clústeres atómicos de oro. Posteriormente fueron presentados por Abyaneh y colaboradores[70], estudios más detallados sobre la síntesis de NPs de oro mediante fotorreducción con radiación UV en matriz de PMMA. En ellos se prepararon películas de PMMA conteniendo diferentes concentraciones de $HAuCl_4$ y se estudió la formación de las NPs antes y después del tratamiento de fotorreducción *in situ* en la matriz de PMMA. Mientras que en las películas en ausencia de irradiación UV no se observó la formación de NPs, las muestras que sí fueron sometidas a tratamiento de fotorreducción mostraban las NPs formadas, presentando diferente tamaño y morfología en función de la concentración de sal metálica contenida en el film. El sistema se caracterizó mediante espectroscopía UV-visible, AFM, XPS, difracción de rayos X y FTIR lo que permitió elucidar un posible mecanismo de estabilización de las NPs de oro en matriz de PMMA. En el mecanismo de la formación de los núcleos metálicos propuesto se contempla la interacción entre los átomos de oro y el oxígeno del PMMA, que tras una ruptura fotoinducida actúa estabilizando las especies Au^0 reducidas en el medio. Recientemente, siguiendo este tipo de metodología, Suzer y colaboradores[71,72] han estudiado la preparación de NPs de oro en matrices poliméricas de PMMA para el desarrollo de materiales conductores basados en la reducción *in situ* de las NPs monitorizada mediante espectroscopía UV-visible.

Resulta significativo, que para la obtención de los nanocompuestos basados en el empleo de ligandos poliméricos de PMMA en presencia de NPs de oro se emplean cadenas de PMMA sin ningún tipo de funcionalidad adicional, especialmente en las síntesis de NPs *in situ*. Algunos de los estudios presentados previamente, proponen que el mecanismo de estabilización de ligandos de esta naturaleza se basa en las interacciones de las especies metálicas con los grupos carbonilo del éster presentes en las cadenas de PMMA. En relación a este aspecto, se ha observado cómo en general en este tipo de sistemas preparados *in situ*, el tamaño y morfología de las NPs de oro no obedecen a las estrechas distribuciones de tamaño y regularidad en la formas exigidas para este tipo de materiales, aspecto de fundamental interés a tener en cuenta en la potenciales propiedades que caracterizarán al material. Por todo ello, el desarrollo de ligandos con funcionalidad específica, como se presenta en esta memoria, puede constituir una importante alternativa para mejorar los aspectos relacionados con la homogeneidad en las dimensiones y morfología de las especies de dimensiones nanométricas formadas.

[70] M.K. Abyaneh, D. Paramanik, S. Varma, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3771-3779, 2007.
[71] E. Ozkaraoglu, I. Tunc, S. Suzer *Polymer* 50, 462-466, 2009.
[72] E. Yilmaz, S. Suzer *Appl Surf Sci* 256, 6630-6633, 2010.

2.5. Evolución de dispersiones coloidales inducida por tratamiento térmico

La posibilidad de modificar y controlar el tamaño y morfología de las NPs sintetizadas resulta de fundamental interés a la hora de diseñar este tipo de materiales para muy diversas aplicaciones.[73] Tratando de cumplir estos objetivos, diferentes tipos de estrategias han sido propuestas en la bibliografía. Se destacan entre otras, las basadas en la utilización de ligandos que controlen la estructura dependiendo de la interacción con la superficie metálica, como el caso del CTAB en la síntesis de *nanorods*; el empleo de sistemas coloidales compartimentarizados como las micelas; el crecimiento de las NPs a partir de pequeños clústeres que actúen a modo de "semillas" como centros de nucleación que forman la NP a través de sucesivas etapas de crecimiento controlado; o el empleo de diferentes tratamientos con temperatura que inducen la evolución en el tamaño y morfología en dispersiones de NPs obtenidas previamente. En el desarrollo de este trabajo, se llevará a cabo la última de las estrategias propuestas, en la que se tratará de manipular de manera controlada el tamaño del coloide estabilizado por las cadenas poliméricas mediante reacciones químicas térmicamente activadas dependientes de la reactividad del sistema NP/ligando.

Siguiendo la metodología en la manipulación de tamaño y morfología de las NPs inducida por la temperatura, han sido realizados numerosos estudios para sistemas de NPs en disolución estabilizados con ligandos tiolados de cadena corta como el dodecanotiol, sometiéndolos a diferentes tratamientos térmicos con el objetivo de controlar el tamaño y mejorar la dispersidad de las NPs estabilizadas en el medio.[74,75] Como resultado de este tipo de tratamientos, inducidos con temperatura fundamentalmente, se pretende controlar la reactividad de la interfase NP/ligando que viene condicionada por los diferentes procesos que se desarrollan a nivel superficial y que conducen a la evolución en la estructura y morfología del coloide. Referente al núcleo metálico del coloide, y debido a la importante relación superficie volumen que lo caracteriza, estos procesos se desarrollan a nivel cristalográfico implicando la nucleación, disolución y crecimiento del mismo, estando condicionados también por el tipo de agente protector que actúa como estabilizante de la NP. Así, en relación a este último, el tipo de interacción que se establezca entre el ligando y la superficie metálica del coloide, resulta determinante en los procesos de desorción, coalescencia y reencapsulación que determinan estos tratamientos de crecimiento o de *ripening* inducidos con temperatura.

Los estudios iniciales para este tipo de sistemas en disolución fueron desarrollados por Zhong y colaboradores[76], quienes caracterizaron la evolución de tamaño y morfología con la temperatura para el

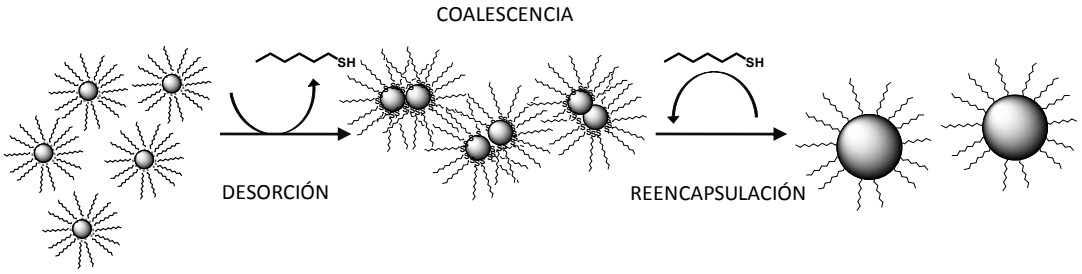
[73] H.S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press, San Diego, 2000.
[74] S. Stoeva, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, I. Dragieva *JACS* 124, 2305-2311, 2002.
[75] M.M. Maye, W. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly, C.J. Zhong *Langmuir* 16, 490-497, 2000.
[76] C.J. Zhong, W.X. Zhang, F.L. Leibowitz, H.H. Eichelberger *Chem. Commun.* 1211-1212, 1999.

sistema de NPs de oro estabilizadas con dodecanotiol, presentando un tamaño medio en torno a los 2 nm y preparadas mediante el método de dos fases propuesto por Brust[77]. Con este tipo de tratamientos se obtuvieron dispersiones de NPs en las que se observó un incremento en el diámetro de la NP, hasta los 5-6 nm, y un estrechamiento en la distribución de tamaños en relación a la obtenida antes del tratamiento con temperatura. Posteriormente se realizaron diferentes estudios variando distintos parámetros: longitud de la cadena del ligando[78], tipo de tratamiento térmico aplicado y reactividad del sistema, mediante el empleo de diferentes ligandos tiolados[79]. En líneas generales, se observó como a medida que se incrementaba la longitud del ligando (ligandos de cadena hidrocarbonada lineal presentando entre 4 y 16 átomos) en unos pocos átomos de carbono el incremento de tamaño de las NPs sometidas a tratamiento con temperatura era menor que para ligandos con cadenas más cortas, obteniéndose una tendencia de tipo lineal, de manera que el aumento del tamaño del coloide puede ser controlado con la longitud del ligando empleado (Esquema 7). Este hecho se fundamenta en la mayor efectividad de estabilización para este tipo de ligandos moleculares hidrocarbonados de cadena más larga debido a una mayor energía cohesiva existente entre las cadenas de ligando más largas ligadas a la superficie de la NP y a su mayor capacidad de ordenarse en forma de monocapa autoensamblada sobre la superficie del coloide.

Además de sistemas en disolución también se han llevado a cabo estudios de crecimiento controlado por temperatura en estado sólido, los cuales no presentan las limitaciones de los sistemas en disolución, como por ejemplo, la precipitación de las partículas en el medio o la limitación del punto de ebullición del disolvente empleado.[80,81] En la misma línea que los trabajos presentados anteriormente, Miyake y colaboradores[82] estudiaron el crecimiento de NPs de oro estabilizadas con dodecanotiol en estado sólido, pudiendo controlar los tamaños finales entre 3 y 10 nm, fundamentalmente variando la temperatura de los diferentes tratamientos.

Para los procesos de crecimiento inducido por temperatura, tanto en los llevados a cabo en disolución, como los que trascurren en estado sólido en ausencia de disolvente, se ha propuesto un mecanismo por el cual tiene lugar el proceso de crecimiento bajo condiciones de temperatura a partir de los coloides estabilizados con ligandos de naturaleza orgánica. En este mecanismo se diferencian tres etapas o procesos que condicionan la evolución del crecimiento: desorción, coalescencia y reencapsulación, Esquema 7.

[77] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman, *J .Chem. Soc., Chem. Commun.* 801-802, 1994.
[78] M.J. Schadt, W. Cheung, J. Luo, C.J. Zhong *Chem. Mater.* 18, 5147-5149, 2006.
[79] M.M. Maye, C.J. Zhong *J. Chem. Mater.* 10, 1895-1901, 2000.
[80] L. Meli, P.F. Green *ACS NANO* 2, 1305-1312, 2008.
[81] N. Shirahata, T. Yonezawa, Y. Matsushita, Y.Masuda, K. Koumoto *Macromol. Symp*. 270, 82-87, 2008.
[82] T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake *Adv. Mater.* 13, 1699-1701, 2001.



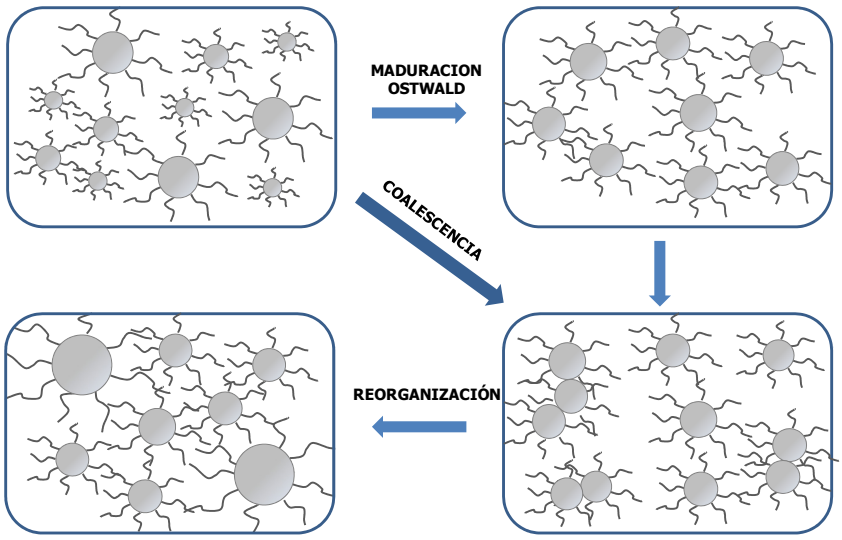
Esquema 7. Procesos que rigen el crecimiento inducido por temperatura en NPs estabilizadas con ligando orgánico.[79]

Inicialmente, los ligandos orgánicos que actúan como agentes protectores y estabilizadores de los coloides formados experimentan un proceso de desorción activado térmicamente. En el caso de ligandos tiolados, los cuales interaccionan de manera específica con la superficie metálica de las NPs de oro, este proceso tiene lugar para tratamientos de *annealing* llevados a cabo a partir de 100-110 ºC, y varía dependiendo del peso molecular del ligando y la naturaleza de la NP. Para ligandos débilmente interaccionantes con la superficie de la NP, como es el caso de la dimetilaminopiridina estabilizando NPs de oro, el proceso tiene lugar en torno a los 65 ºC.[83] De manera cooperativa con el proceso de desorción de las moléculas de ligando, tiene lugar seguidamente la etapa de crecimiento de los núcleos metálicos. Ésta, se puede llevar a cabo mediante dos tipos de mecanismos que se desarrollan en estados distintos del proceso, Esquema 8. El primero de ellos, que tiene lugar en las primeras etapas se denomina crecimiento o maduración de Ostwald, en donde las NPs de mayor tamaño crecen a expensas de las partículas más pequeñas hasta que la fracción de pequeñas partículas se consume. Este tipo de procesos tiene su origen en la mayor energía superficial que las partículas de pequeño tamaño poseen, debido al importante radio de curvatura en relación a NPs de mayor tamaño, lo que viene considerado en el conocido efecto Gibbs-Thomson, donde el potencial químico del coloide es inversamente proporcional a su tamaño. A su vez, un menor tamaño implica una mayor relación superficie volumen, lo que las hace más solubles que las partículas de mayor tamaño. Por tanto, la energía térmica activa el proceso de crecimiento de NPs de mayor tamaño a partir de las partículas más pequeñas, favorecido por la diferencia entre los potenciales químicos de las partículas y el diferente grado de solubilidad de las mismas. De esta manera tiene lugar la transferencia de átomos de los coloides pequeños a los coloides en crecimiento, lo que constituye el proceso de crecimiento. Este tipo de proceso se caracteriza, además de por el incremento de tamaño en los coloides, por la disminución experimentada en la polidispersidad de los tamaños iniciales, obteniéndose así distribuciones de tamaño estrechas, características de los sistema sometidos a este tipo de proceso, como ha sido considerado de

[83] F. Griffin, D. Fitzmaurice *Langmuir* 23, 10262-10271, 2007.

manera minuciosa en las teorías presentadas por Lifshitz, Sloyzof y Wagner (teoría LSW). [84] Alternativamente al proceso de maduración de Ostwald, el crecimiento de la partícula puede venir condicionado por procesos de coalescencia de los coloides en la dispersión. En este caso, el proceso viene determinado por el movimiento colectivo de los coloides en el medio, de manera que el crecimiento está limitado por la etapa de desorción previa de los ligandos, lo que favorece las interacciones entre los propios coloides, conduciendo al incremento del tamaño medio de la dispersión de partículas con el tiempo. Consecutivamente a la reorganización del núcleo coloidal, que implica el crecimiento mediante recristalización del núcleo siguiendo los mecanismos mostrados, el proceso global finaliza con la estabilización final de las partículas por la readsorción de la capa protectora de ligando. Todo este proceso, se relaciona directamente con diversos factores como el tipo de ligando, la composición del núcleo del coloide, o el medio en el que se encuentran dispersos, y se refleja en la reactividad del sistema que viene condicionada por la energía desarrollada en la interfase de los coloides térmicamente activados.

Dependiendo del tipo de sistema, atendiendo especialmente a las características estructurales como tipo de ligando, grado de recubrimiento del coloide o dispersidad de las NPs, se condicionan las distintas etapas observadas en el proceso de crecimiento inducido por temperatura, Esquema 8.



Esquema 8. Distintas etapas del proceso de crecimiento inducido por temperatura en una dispersión coloidal de NPs estabilizadas con ligandos poliméricos.

[84] a) I.M. Lifshitz, V.V. Slyozon *J Phys Chem Solids* 19, 35-, 1961; b) C.Z. Wagner *Electrochem.* 65, 581, 1961.

Los diferentes estados que determinan la evolución del sistema, son también dependientes de factores como el tiempo de tratamiento, la temperatura y el peso molecular del ligando polimérico. En un determinado rango de temperaturas (en torno a T_g) el proceso de maduración de Ostwald prevalece como mecanismo que controla el sistema. Con el incremento de temperatura y/o de tiempo se favorecen procesos de colisión que conducen a la coalescencia de las partículas del sistema, resultando en este caso influenciados por el tipo ligando polimérico que estabiliza el medio y el grado de estabilización que ofrecen al medio. A partir de esta etapa, la evolución del sistema prosigue dando lugar a una reorganización de los centros coloidales, con la consecuente formación de agregados fractales y recristalización de los núcleos metálicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

LIGANDOS DE HOMOPOLÍMERO

3.1 NANOPARTÍCULAS DE ORO ESTABILIZADAS POR LIGANDOS PS_n-SH

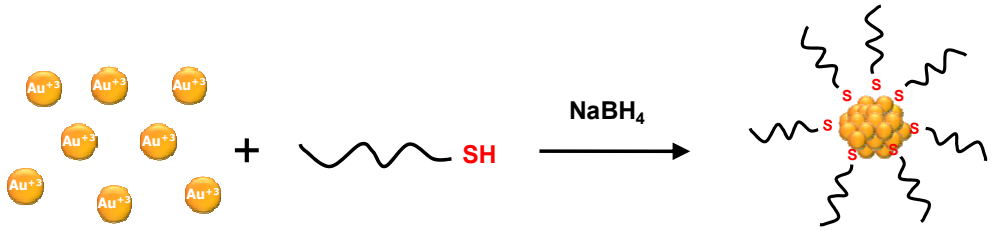
A continuación se presenta el estudio de la síntesis de NPs metálicas de oro llevada a cabo en presencia de cadenas de PS funcionalizadas con grupos tiol terminales, PS_n-SH. La gran afinidad que este tipo de grupos funcionales, SH, presentan por las superficies metálicas, especialmente en el caso de metales nobles como el oro, es bien conocida. Los ligandos poliméricos de PS funcionalizados actúan controlando activamente los procesos de nucleación y crecimiento que rigen la formación de los coloides.

3.1.1 Síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en presencia de ligando polimérico PS_n-SH

El estudio de la síntesis y estabilidad coloidal de las NPs se realiza empleando cadenas de PS de diferente peso molecular en el medio de síntesis. De esta manera se prepararon varias series de muestras donde se llevó a cabo la caracterización de la morfología de las partículas obtenidas, además de evaluar la estabilidad coloidal del medio mediante diferentes tratamientos de crecimiento inducido con temperatura.

La síntesis química de las NPs se realiza por reducción de la sal metálica precursora en presencia de ligandos funcionalizados de PS que actúan como agente estabilizante en el proceso de crecimiento de los núcleos metálicos, debido a la fuerte interacción del azufre con los átomos metálicos de los clústeres en crecimiento.

Las NPs de oro estabilizadas con PS_n-SH se han preparado en disolución, mediante método de reducción química en un solo paso. La parte fundamental del proceso viene determinada por la presencia del agente protector o ligando que actúa como estabilizante de los núcleos metálicos formados, Esquema 9. A diferencia de los métodos basados en el empleo de un agente transferente, como el de Brust[59], o en el intercambio de ligando para la funcionalización final del coloide[41], la síntesis se realiza en presencia de cadenas poliméricas funcionalizadas.



Esquema 9. Síntesis NPs de oro en presencia de PS_n-SH mediante reducción química con $NaBH_4$.

Se han empleado tres series de ligandos PS_n-SH, obtenidos mediante polimerización ATRP y sometidos a tratamiento para la funcionalización con grupo SH terminal, como se ha recogido previamente en el capítulo de Síntesis de Ligandos. En la siguiente tabla se indican los tres tipos de ligandos usados para cada una de las series, junto con los valores de los parámetros moleculares de cada una de las cadenas PS_n-SH.

Tabla 1. Muestras PS_n-SH empleadas como ligandos en la síntesis de NPs de oro.

Polímero	**M_n (g/mol)[a]**	**M_w/M_n[b]**	**% SH [c]**
$PS_{26}SH$	2800	1.12	78
$PS_{75}SH$	7900	1.11	66
$PS_{167}SH$	17500	1.18	21

[a] Peso molecular promedio en número (M_n) obtenido a partir de la relación entre áreas de los picos obtenidos en RMN de ^1H.

[b] Índice de polidispersidad determinado por SEC a partir de calibración con patrones de PS.

[c] Grado de funcionalización terminal SH estimado a partir de integración de las señales de RMN de ^1H.

Para la obtención de NPs de oro estabilizadas con ligandos PS_n-SH se ha llevado a cabo la síntesis basada en el Esquema 10, donde se muestran los procesos que tiene lugar en la reacción. El procedimiento experimental detallado se recoge en el punto 4 de este capítulo, Parte Experimental.

$$AuCl_4^- + PS_n\text{-}SH \longrightarrow AuCl_4^-(PS_n\text{-}SH) \quad (1)$$

$$AuCl_4^-(PS_n\text{-}SH) + BH_{4(aq)}^- \longrightarrow Au(PS_n\text{-}SH) + 4Cl^- + B(OH)_3 \quad (2)$$

Esquema 10. Ecuaciones de reacción seguidas en la síntesis química de NPs de oro con ligandos poliméricos PS_n-SH.

El esquema sintético muestra como en la etapa inicial del proceso se lleva a cabo la disolución del ligando PS_n-SH en presencia de los cationes metálicos, Au (III), de la sal de oro precursora, $HAuCl_4$, (1). En una segunda etapa, tiene lugar la reducción química de la especie metálica para dar lugar a la formación de clústeres de átomos de oro, Au (0), estabilizados en presencia del ligando PS_n-SH con alta afinidad hacia las superficies metálicas de esta naturaleza (2). Tras la etapa de nucleación que origina la formación de estos clústeres, el crecimiento de la NP viene condicionado por la presencia del tipo de cadena de ligando (PS_n-SH) que actúa como estabilizante controlando el proceso.

Como se recoge en la Tabla 2, se han preparado tres series de muestras de Au@PS_nSH empleando ligandos PS_n-SH con diferente peso molecular y variando las relaciones molares PS_nSH:Au para cuatro sistemas distintos dentro de cada serie.

Tabla 2. Composición de cada muestra preparada en cada una de las tres series empleando los diferentes ligandos: PS_{26}SH, PS_{75}SH y PS_{167}SH.

PS_{26}SH			**PS_{75}SH**			**PS_{167}SH**		
Muestra	**PSSH (mM)**	**[a]r (PS:Au)**	**Muestra**	**PSSH (mM)**	**[a]r (PS:Au)**	**Muestra**	**PSSH (mM)**	**[a]r (PS:Au)**
Au@PS_{26}SH-1	0.80	3.3:1	Au@PS_{75}SH-1	0.76	3.2:1	Au@PS_{167}SH-1	0.80	3.3:1
Au@PS_{26}SH-2	0.50	2.1:1	Au@PS_{75}SH-2	0.50	2:1	Au@PS_{167}SH-2	0.48	2:1
Au@PS_{26}SH-3	0.10	1:2.4	Au@PS_{75}SH-3	0.10	1:2.4	Au@PS_{167}SH-3	0.21	1.1:1
Au@PS_{26}SH-4	0.07	1:3.4	Au@PS_{75}SH-4	0.06	1:4	Au@PS_{167}SH-4	0.06	1:4

[a] Valor de la relación molar PS:Au en cada sistema estimada para obtener una concentración de $HAuCl_4$ final en el medio de 0.24 mM.

La muestras se han caracterizado, en un primer paso, mediante espectroscopía UV-visible de los coloides en disolución. Los espectros de absorción de dispersiones de NPs en suspensión ofrecen importante información sobre las propiedades ópticas de estos sistemas. El fenómeno de la resonancia del plasmón superficial origina una banda de absorción que depende tanto del tamaño de las partículas como de su modificación superficial por ligandos orgánicos.

Empleando esta técnica, se ha tratado de seguir la reacción de formación de los coloides metálicos. Debido a lo rápido que transcurre la reacción de reducción de Au(III) a Au(0), no ha sido posible la

monitorización del paso de Au(III) → Au(I) → Au(0). En la Figura 1 se muestra el espectro UV-visible para la primera etapa del proceso, la dilución de Au(III) en la disolución orgánica en presencia de $PS_{26}SH$.

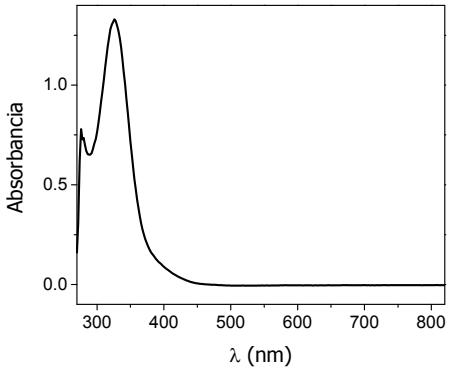


Figura 1. Espectro UV-visible $HAuCl_4$ 0.24 mM en disolución $PS_{26}SH$ 0.8 mM en DMF.

En el espectro UV-visible del $AuCl_4^-$ en disolución de DMF en presencia de PS tiolado de cadena corta, $PS_{26}SH$, se observan las bandas características correspondientes al anillo aromático del polímero a 276 nm y al catión Au (III) en disolución a 326 nm. En el momento que la reducción del Au (III) a Au (0) tiene lugar, esta banda sufrirá un desplazamiento hacia mayores λ, originándose la banda de absorción correspondiente a la resonancia de los plasmones superficiales debido a la nucleación de los átomos metálicos de oro, dando lugar a la formación de las NPs metálicas en el medio. La posición y la forma de esta banda plasmónica vienen condicionadas por el medio, el tipo de partícula y las interacciones del agente estabilizante con la superficie de la NP. En la Figura 2 se muestra la característica banda plasmónica con λ_{max} localizada a 531 nm que se observa para una dispersión de NPs de oro de 5.8 nm estabilizadas con $PS_{167}SH$.

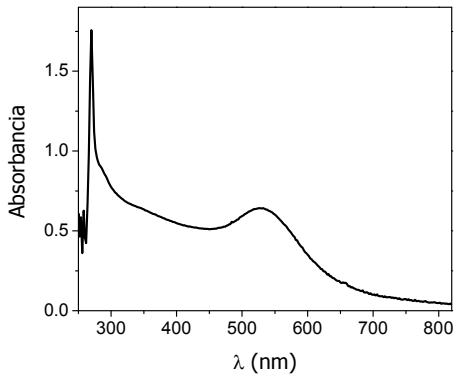


Figura 2. Espectro UV-visible de NPs de oro estabilizadas con $PS_{167}SH$ en DMF.

Esta primera etapa de la síntesis, en la que los cationes oro en disolución interaccionan con los ligandos poliméricos tiolados, es común al proceso seguido para la síntesis de tiolatos, donde el Au (III) se reduce a Au (I) por la acción de la molécula de tiol que interacciona con el catión metálico.[85] Este proceso de formación de complejo metal-tiol ha sido objeto de numerosos estudios y constituye el paso previo a la formación de las NPs. Por acción del $NaBH_4$, potente reductor, tiene lugar la reducción masiva de Au (III) obteniéndose oro en estado metálico, Au (0), que nuclea dando lugar a la formación de pequeños clústeres estabilizados por la acción de PS_n-SH presente en el medio. Tras la formación de los primeros núcleos y mediante la sucesiva incorporación de átomos metálicos a los pequeños clústeres, proceso controlado fundamentalmente por procesos difusivos, tiene lugar el crecimiento de las partículas, permitiendo así obtener la NP con el tamaño final observado. La etapa de crecimiento de la NP viene condicionada por la presencia del agente estabilizante o ligando que permite la estabilización de los coloides en crecimiento. El empleo de ligandos poliméricos, PS_n-SH, de cadena lineal conteniendo grupos tiol en posición terminal que presentan alta afinidad por los átomos metálicos que forman las NPs, permite el anclaje selectivo de los grupos SH localizados en el extremo final de la cadena polimérica en la superficie de la NP. Esta interacción de tipo covalente, que se da entre los átomos metálicos de oro superficiales de la NP y el grupo funcional terminal de las macromoléculas poliméricas, tiene lugar mediante una configuración basada en la disposición de las cadenas poliméricas, compatibles con el disolvente, formando una capa o coraza en torno a la NP que estabilizan. Cuando las partículas se aproximan entre sí, debido a la presencia de esta barrera física a su alrededor, se producen efectos de repulsión estérica que controlan la estabilidad coloidal del medio en ausencia de medios polares, donde la estabilización electrostática es muy difícil de alcanzar. Cuanto mayor sea la longitud de la cadena polimérica, mayor será el espesor de dicha capa y la distancia entre las partículas se verá también incrementada, lo que actúa favoreciendo la estabilidad coloidal del medio. De esta manera, tanto la longitud de la cadena lineal de ligando, que actúa determinando el espesor de la barrera estérica, como su concentración, directamente relacionada con el grado de recubrimiento de los ligandos en torno a la NP, son determinantes tanto en el proceso de nucleación y crecimiento, para las síntesis *in situ*, como en el mecanismo de estabilización de tipo estérico que se da en este tipo de sistemas.

[85] M.K. Corbierre, R.B. Lennox *Chem. Mater.* 17, 5691-5696, 2005.

3.1.2 Caracterización química y estructural del sistema Au@PS_nSH

En este apartado se describe la caracterización tanto química como de la estructura común a las diferentes series de NPs Au@PS_nSH. Para ello se ha caracterizado el producto final mediante diferentes técnicas como Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), que ha permitido estudiar la interacción entre el ligando y la superficie metálica de oro; Difracción de Rayos X (DRX), donde se ha podido estudiar la estructura de los núcleos cristalinos de las NPs; RMN de ^{1}H, con el estudio del coloide estabilizado en disolución o espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), caracterizando la capa de ligando que estabiliza la NP.

Espectroscopía XPS

Se ha tratado de caracterizar la interacción de estos ligandos poliméricos funcionalizados con la superficie metálica de la NP. La presencia del grupo tiol terminal en las cadenas de PS hace que este tipo de ligandos presenten una característica afinidad por los centros metálicos de oro, de manera que la estabilización se lleve a cabo mediante la interacción de tipo covalente que se establece entre los átomos de azufre del grupo SH y los átomos de oro superficiales del clúster metálico. *A priori*, como muestra de este tipo de interacción inducida por la presencia de los grupos SH, la diferente estabilidad coloidal que presentan dispersiones de NPs preparadas con PS_n-SH y PS_n-Br da idea de la importancia de estos grupos funcionales en el sistema. Mientras que las primeras permanecen estables durante meses, en las preparadas con ligandos sin grupo funcional SH, a las pocas horas se comienza a observar la agregación y precipitación de los coloides en disolución hasta finalmente obtener una separación total de las fases sólida y líquida.

El estudio de la interacción entre el ligando PS_n-SH y la NP de oro se ha realizado mediante XPS. Esta técnica ha permitido estimar las energías de enlace de los grupos tiol libres en una muestra de PS_{75}SH y comparativamente se ha realizado el mismo tipo de estudio para grupos SH en presencia de NPs de oro, Au@PS_{75}SH. En la Figura 3 se muestran los espectros XPS de alta resolución de las líneas espectrales 2p del azufre para ambos tipos de muestras.

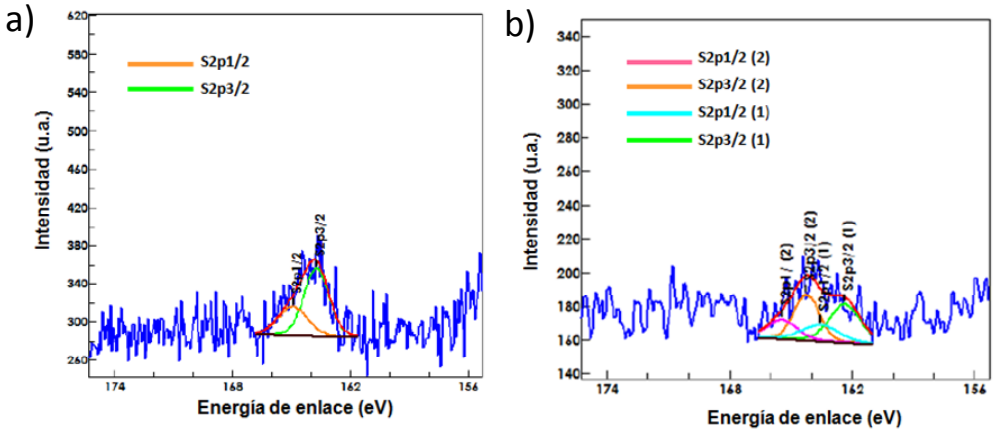


Figura 3. Espectros XPS de la región S2p con las correspondientes deconvoluciones de los picos para dos muestras conteniendo azufre. a) $PS_{75}SH$ con grupos tiol libres. B) Au@$PS_{75}SH$ donde se observan los grupos SH libres y de los interaccionantes con el Au de la NP.

La abundancia atómica de S es baja, especialmente para la muestra en presencia de NPs de oro, por lo tanto, las intensidades registradas en las señales de energía de enlace son débiles. El espectro S2p analizado presenta una doble estructura de pico correspondiente a las líneas 2p1/2 y 2p3/2 con una relación de intensidades 1:2. En la Figura 3a, se muestra el espectro correspondiente a PS sin NPs, donde los grupos tiol aparecen libres. La deconvolución de la curva muestra dos picos en torno a 164.9 eV y 163.7 eV, correspondientes a los orbitales libres S2p1/2 y S2p3/2. Sin embargo, en presencia de NPs de oro, el espectro muestra un doble pico correspondiente a dos tipos de grupos tiol con diferente entorno químico. La deconvolución de la señal muestra orbitales S2p (1) correspondientes a grupos tiol unidos a NP de oro y orbitales S2p (2) de grupos tiol libres. Con un valor menor de energía de enlace, localizadas a 162.3 eV y 163.5 eV se registran las señales de S2p3/2 (1) y S2p1/2 (1) correspondientes a las energías de enlace de los grupos SH interaccionantes con Au. Significativamente se localiza el segundo pico a mayor energía, donde S2p3/2 (2) y S2p1/2 (2) corresponden a átomos de S no enlazados. Los valores de energía de enlace se localizan ahora a 164.2 eV y 165.4 eV para S2p3/2 (2) y S2p1/2 (2), respectivamente. Se pueden distinguir así por tanto el pico S2p3/2 (1) a 162.3 eV correspondiente a átomos de S que interacciona con la superficie de la NP de oro y el pico S2p3/2 (2) localizado a 164.2 eV asignado a átomos de S no enlazados. El desplazamiento de energía entre estos dos tipos de grupos tiol resulta de 1.9 eV, lo que evidencia la existencia de interacción de enlace entre el polímero tiolado y la superficie de la NP de oro.

Mediante XPS se han estudiado también las líneas espectrales 4f del oro constituyente de las NPs, en la muestra Au@$PS_{75}SH$, lo que permite determinar los estados de oxidación del Au además de su entorno

de coordinación en presencia de los ligandos poliméricos. En la Figura 4 se muestra el espectro XPS que presenta el doble pico característico de la energía de enlace de Au correspondiente a las líneas espectrales 4f5/2 y 4f7/2.

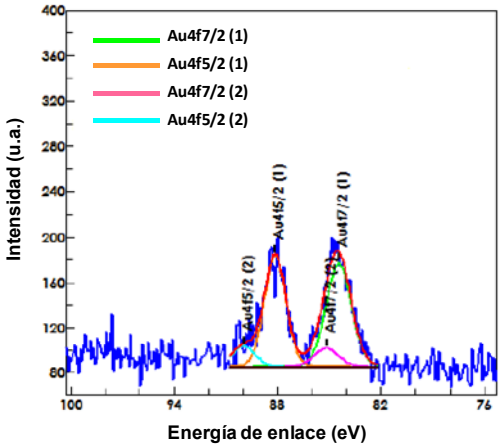


Figura 4. Espectro XPS de Au4f con la deconvolución de las señales. Se observan cuatro tipo de señales correspondientes a las líneas espectrales 4f7/2 y 4f5/2 de Au en diferentes estados de oxidación.

En el espectro se muestran dos picos de mayor intensidad para Au4f5/2 (1) y Au4f7/2 (1) localizados a 88.1 eV y 84.4 eV, resultando la separación entre picos de 3.7 eV y los valores de energías de enlace característica del nivel 4f de oro metálico, Au (0). En la deconvolución de las señales se observan otros dos pequeños picos con relativamente baja concentración atómica localizados a mayores energías con valores de 89.9 eV y 85.1 eV asignados a Au4f5/2 (2) y A4f7/2 (2) correspondientes a Au(I).[86] Este hecho muestra como la reducción del precursor, inicialmente Au (III) no ha sido total y una pequeña proporción de Au todavía permanece como Au (I). Debido a que el proceso de reducción con $NaBH_4$ de Au (III) a Au (0) resulta muy efectivo, la existencia de especies Au (I) resultaría indicativa de su estabilización a través de los grupos tiol del ligando dando lugar a la formación de complejos tipo alcanotiolato pertenecientes a la superficie de la NP que permanecen tras el proceso de reducción química llevado a cabo.[87] De la estimación porcentual relativa realizada de acuerdo con la abundancia de cada una de las especies Au analizadas en la muestra se han obtenido relaciones de 83,6% y 16.4% para las especies Au (0) y Au (I), respectivamente.

[86] N.L. Lala , T.C. Deivaraj, J.Y. Lee *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269, 119–124, 2005.
[87] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans, R.W. Murray *Langmuir* 14, 17-30, 1998.

Difracción RX

Las NPs de oro obtenidas en matriz de PS funcionalizada, Au@PS_{167}SH, se han caracterizado mediante difracción de rayos X, lo que ha permitido estudiar la cristalinidad de las partículas metálicas formadas. En la Figura 5 se muestran los difractogramas para las cuatro muestras analizadas correspondientes a las síntesis llevadas a cabo variando las composiciones del medio.

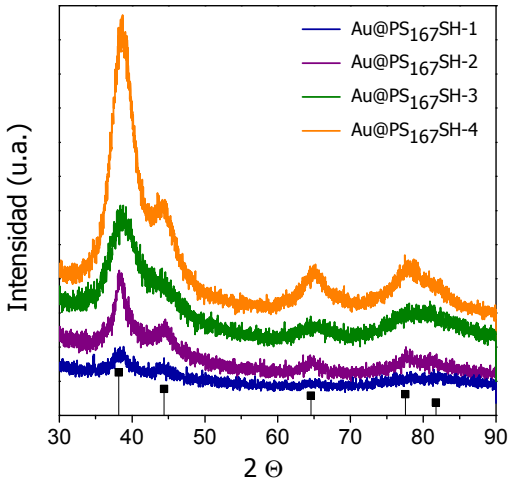


Figura 5. Difractogramas de rayos X para las muestras de la serie Au@PS_{167}SH con diferente relación molar PS:Au. En la figura se incluye el patrón de difracción de la estructura fcc de Au.

Como puede apreciarse en la figura, los máximos de los picos de difracción registrados para todas la muestras aparecen localizados en las mismas posiciones, 2θ=38, 44, 64, 77 y 81º, correspondientes con los planos cristalinos, (111), (200), (220), (311) y (222) de la fase fcc de Au. Como referencia se incluye en la figura el patrón de difracción para Au masivo fcc. Siguiendo la evolución de los diferentes difractogramas, se aprecia claramente un ensanchamiento en los picos de difracción al aumentar la relación molar PS:Au (Tabla 2), lo que se relaciona con una variación en el tamaño del dominio cristalino en la muestra.

RMN de ^{1}H

El estudio mediante RMN de ^{1}H de la dispersión de NPs estabilizadas con los ligandos PS_n-SH ha permitido caracterizar el ligando en disolución en presencia de los coloides metálicos. En la Figura 6 se muestran comparativamente los espectros del ligando PS_{75}SH libre y en presencia de NPs para la muestra Au@PS_{75}SH-2.

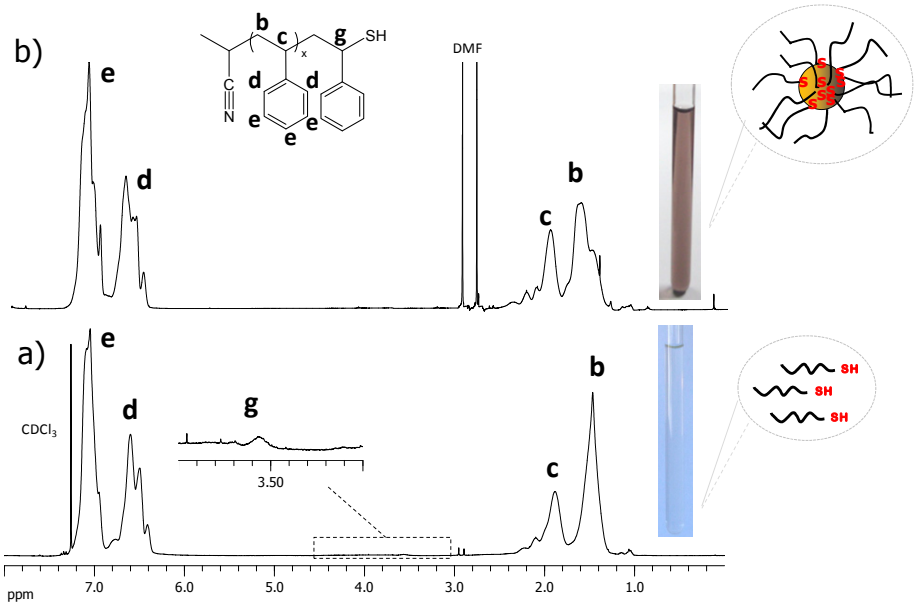


Figura 6. Espectros RMN de ^{1}H, a) $PS_{75}SH$ (500 MHz, $CDCl_3$); b) Au@$PS_{75}SH$-2 (500 MHz, DMF_d, 50 ºC).

La caracterización mediante RMN de ligandos orgánicos en disoluciones conteniendo NPs conduce a la obtención de espectros que de manera característica muestra ensanchamiento de las señales o desplazamiento de las mismas, en relación a las registradas con el ligando libre, en ausencia de NPs.[88,89] Diversos factores han sido relacionados con este hecho, así por ejemplo, los protones cercanos a los grupos interaccionantes con la superficie del coloide aparecen de forma más empaquetada y con menos libertad de movimiento, a diferencia de los grupos más alejados de esta interfase donde su comportamiento es similar al de las moléculas en disolución. Este hecho hace que los grupos cercanos al centro metálico muestren ensanchamiento de la señal debido a la reducción en los tiempos de relajación lo que contribuye a este efecto.

El espectro RMN de ^{1}H de Au@$PS_{75}SH$, muestra cómo las señales asignadas a los diferentes grupos que constituyen el esqueleto del polímero experimentan un característico ensanchamiento especialmente los grupos metino y metileno de la cadena en comparación con las obtenidas para el polímero libre (Figura 6a). Debido a que este tipo de ligando está formado por un elevado número de unidades monoméricas repetitivas, no es posible discriminar en el espectro entre las unidades que se localizan interaccionando con la superficie metálica y las unidades finales. Sin embargo, de manera significativa sí se observa

[88] R.H. Terrill, T.A. Postlethwaite, C.H. Chen, C.D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J.E. Hutchison, M.R. Clark, G. Wignall, J.D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C.S. Johnson Jr., E.T. Samulski, R.W. Murray *JACS* 117, 12537-12548, 1995.
[89] B.A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice *J. Phys. Chem. B* 102, 8379-8388, 1998.

como la señal del grupo metino en posición α al grupo funcional SH, observada en el espectro del polímero libre (señal g), ha desaparecido en el espectro de la muestra conteniendo las NPs, lo que evidencia la interacción entre el grupo tiol terminal y la NP.

Espectroscopía FTIR

Mediante espectroscopía FTIR se muestra la caracterización específica del sistema Au@PS_{26}SH, donde las absorciones relacionadas con el grupo terminal del polímero deberían ser más evidentes, debido al bajo peso molecular del ligando, en comparación con los demás ligandos empleados en las otras series y que están constituidos por una mayor número de unidades monoméricas por cadena (Figura 7).

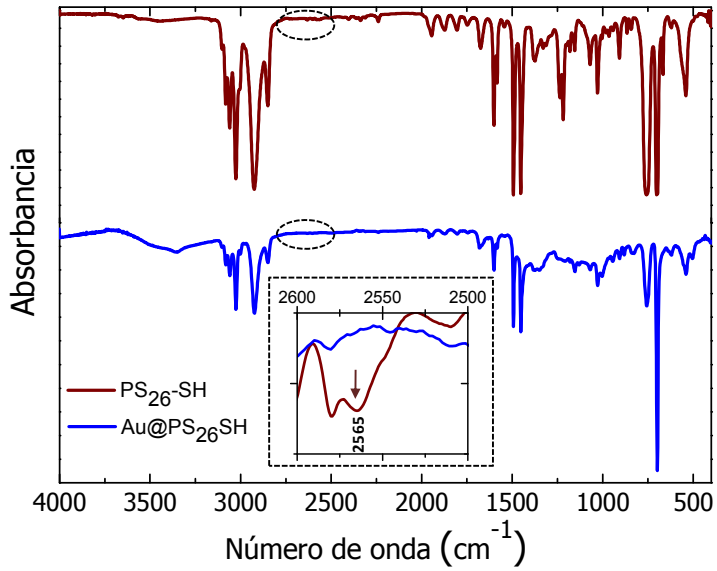


Figura 7. Espectros FTIR de PS_{26}SH y Au@PS_{26}SH. En la figura se muestra aumentada la región 2600-2500 cm^{-1} donde a 2565 cm^{-1} se localiza la vibración del enlace S-H del grupo tiol funcional.

Las bandas localizadas a 701 y 756 cm^{-1} correspondientes a modos de vibración de tensión de los protones aromáticos de los anillos de PS, junto con las bandas a 1452 y 1495 cm^{-1} asignadas a la deformación de los grupos -CH_2 del anillo bencénico observadas en el espectro de PS_{26}SH, son registradas también para la muestra Au@PS_{26}SH, lo que confirma lo observado en el análisis RMN de ^{1}H en la Figura 6. En relación al espectro del ligando funcionalizado, PS_{26}SH, resulta característica la banda debida a la presencia del grupo SH funcional en posición terminal, sin embargo, debido al bajo coeficiente de extinción que presenta este tipo de vibración de tensión para el enlace S-H, esta banda aparece muy debilitada. Como se muestra en el espectro aumentado para la región 2600-2500 cm^{-1}

para el ligando, en torno a 2565 cm^{-1} se localiza esta banda correspondiente a la presencia de los grupos tiol terminales. En la muestra Au@$PS_{26}SH$, correspondiente a este mismo tipo de ligando en presencia de NPs de oro, el espectro FTIR muestra como esta banda desaparece, lo que se atribuye a la interacción existente entre este grupo funcional SH y la NP de oro.

3.1.3 Estudio y caracterización de la síntesis de nanopartículas de oro *in situ* con PS_n-SH. Efecto de la concentración y peso molecular del ligando

A continuación se presentan los estudios de caracterización realizados en los diferentes sistema estudiados mediante espectroscopía UV-visible, TEM y DLS de las NPs de oro obtenidas. La sistemática de estudio se inicia con el análisis de los resultados obtenidos para el ligando de cadena más corta, el $PS_{26}SH$, seguido de $PS_{75}SH$ y por último el $PS_{167}SH$. Para cada una de las series se analizarán los efectos que la relación PS:Au tiene sobre el medio de síntesis, al igual que la influencia del peso molecular del ligando en la estabilización de las NPs.

Estudio y caracterización estructural de NPs de oro obtenidas con $PS_{26}SH$

La primera serie de muestras de NPs de oro ha sido preparada siguiendo el método de síntesis basado en la reducción química en una sola fase en presencia de ligando polimérico $PS_{26}SH$. Se han preparado diferentes muestras con concentraciones decrecientes de ligando; 0.80, 0.50, 0.10 y 0.07 mM. Las demás condiciones del sistema fueron similares en las diferentes muestras preparadas, con valores de concentración de $HAuCl_4$ 0.24 mM. Esto ha permitido obtener distintas dispersiones de NPs que presentan diferente coloración, siendo ésta dependiente principalmente del tamaño del coloide en disolución obtenido. En la Figura 8 se muestran los diversos sistemas con NPs dispersas obtenidas atendiendo a la variación en la concentración del ligando empleado.

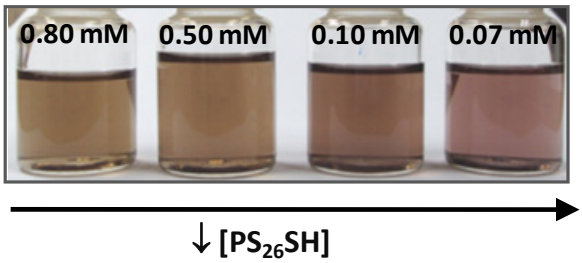


Figura 8. Dispersiones de NPs de oro en disolución obtenidas variando la composición $PS_{26}SH$:Au del medio de síntesis. Para cada muestra aparecen indicados los valores de concentración de polímero.

La caracterización del sistema obtenido se inicia con el análisis del espectro óptico en la región del UV-visible de la dispersión de NPs en disolución. En la Figura 9 se muestra el espectro de absorción registrado para las muestras de NPs obtenidas empleando diferentes concentraciones de ligando PS tiolado en el medio de síntesis.

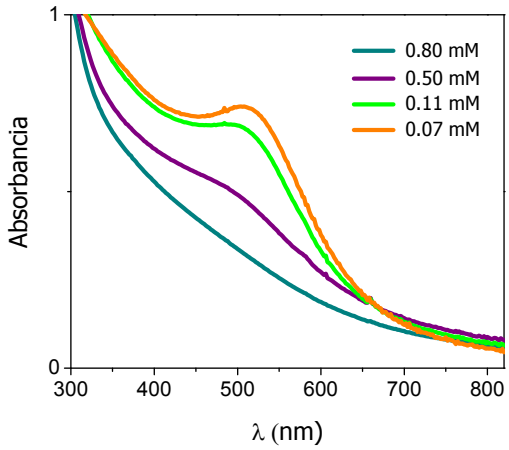


Figura 9. Espectros de absorción UV-visible para NPs de oro sintetizadas en presencia de diferentes concentraciones de $PS_{26}SH$.

Se observa que a medida que disminuye la concentración de ligando en el medio, la banda plasmónica de absorción en la región comprendida entre 400 y 600 nm se intensifica progresivamente, experimentando a la vez un ligero desplazamiento del máximo hacia mayores valores de λ. Esto resulta significativo de la evolución en el tamaño de las NPs obtenidas. La muestra preparada con la concentración más baja de ligando, 0.07 mM, presenta la máxima intensidad de absorción localizada a 509 nm, valor de λ_{max} que resulta característico de la banda plasmónica asociada a coloides de oro de pequeño tamaño. Incrementando la concentración de ligando hasta 0.11 mM, se observa un ligerísimo desplazamiento del máximo de absorción hacia la zona UV, ahora la λ_{max} se localiza a 497 nm, con disminución en su intensidad. Siguiendo esta tendencia, en la muestra preparada con 0.50 mM de ligando se observa un particular ensanchamiento de la banda plasmónica, indicativo de la disminución en el tamaño de la NP. En el espectro se observa que este efecto persiste hasta la completa desaparición de la banda para la muestra preparada con concentración 0.80 mM de ligando $PS_{26}SH$. El hecho de que esta muestra no presente banda plasmónica se relaciona con el pequeño tamaño de las NPs formadas, estimado para valores de diámetro inferiores a 2 nm.[90] En general, a la vista de los diferentes espectros se puede señalar que las muestras preparadas contienen partículas de pequeño

[90] I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D.C. Sherrington, S.P. Rannard, A.I. Cooper, M. Brust *JACS* 127, 16398-16399, 2005.

tamaño, inferiores a 5 nm, debido a la posición en la que se localizan los valores de λ_{max}, inferiores a 525 nm y característicos de NPs de estas dimensiones.

La caracterización de la morfología y tamaño de la NP se ha realizado de manera directa mediante TEM. En la Figura 10 se recogen las imágenes obtenidas para las diferentes muestras variando la relación polímero:oro en el medio, además de los histogramas donde se muestra la distribución de los tamaños en cada muestra.

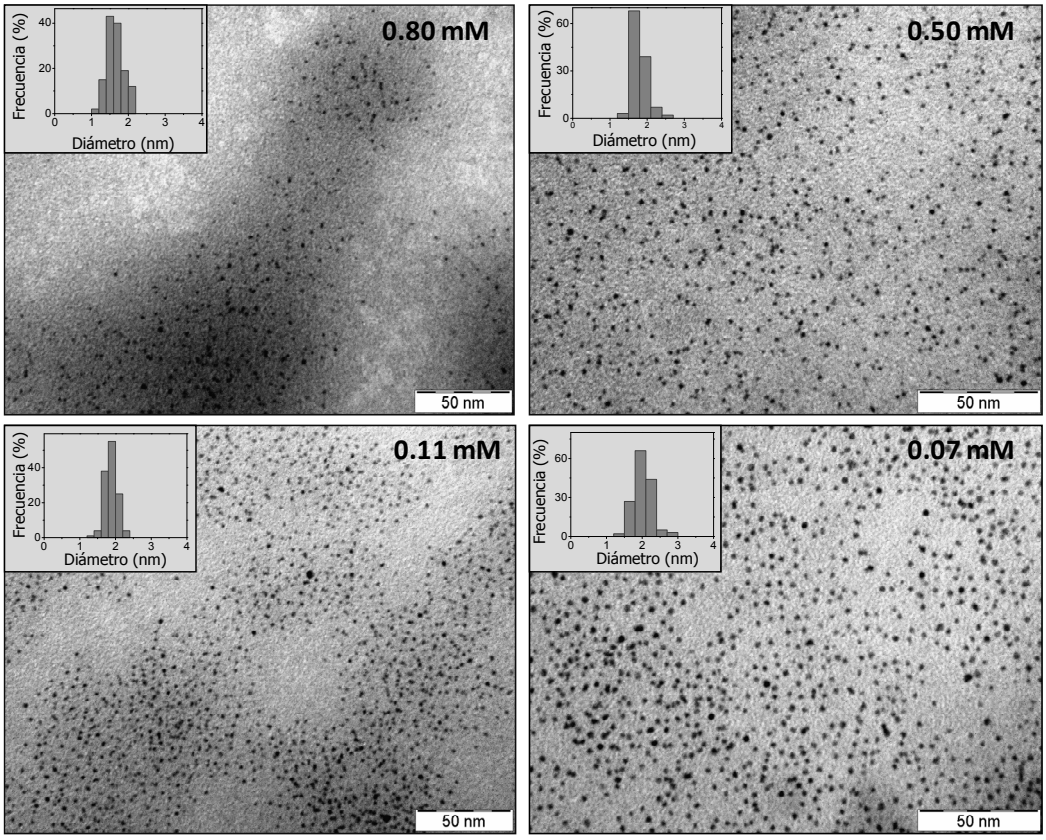


Figura 10. Imágenes de TEM para las muestras estabilizadas con $PS_{26}SH$ variando la concentración de polímero en el medio. Insertado en cada imagen se muestra la distribución de tamaños de partículas.

Las imágenes TEM muestran la morfología esférica de las NPs preparadas, donde se observa como éstas aparecen dispersas homogéneamente sobre la rejilla, indicativo de su estabilidad en presencia de ligando $PS_{26}SH$. A partir de la estimación de los diámetros de una media de 200 NPs por muestra se han podido construir los histogramas que se muestran acompañando a cada micrografía y los valores de diámetro medio y desviación estándar para cada muestra, como aparece recogido en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización del sistema Au@PS_{26}SH en DMF. Estimación de la posición del máximo de la banda en el espectro UV-visible, diámetro medio del núcleo metálico calculado a partir de análisis TEM y desviación estándar, dimensiones hidrodinámicas del coloide analizado mediante DLS y estimación teórica de la relación de moléculas de ligando respecto a NP.

Muestra	**PS (mM)**	**λ_{max} (nm)**	**D_{TEM} (nm)**	**D_{DLS}(nm)**	**[a]Composición (molécula PSSH/NP Au)**	**[b]Densidad recubrimiento (molécula PSSH/nm^2)**
Au@PS_{26}SH-1	0.80	-	1.6±0.2	3.6	298	37
Au@PS_{26}SH-2	0.50	489	1.8±0.2	6.6	264	26
Au@PS_{26}SH-3	0.10	497	1.9±0.2	8.7	70	6
Au@PS_{26}SH-4	0.07	509	2.0±0.3	10.1	50	4

[a] Estimación a partir de las condiciones experimentales empleadas en cada medio del número de moléculas de ligando por NP de oro, teniendo en cuenta el % SH terminal.

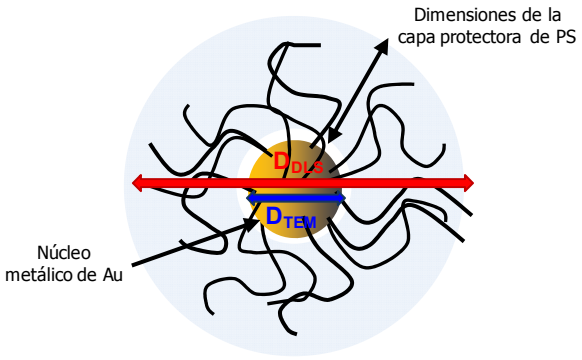
[b] Grado de recubrimiento teórico del ligando en la NP. Relación del número de moléculas de PS_n-SH por nm^2 de superficie de NP.

Las NPs preparadas con concentración 0.80 mM de ligando presentan un diámetro medio de 1.6 nm medido por TEM, lo que justifica la ausencia de banda plasmónica para esta muestra, debido al pequeño tamaño de los coloides. Al igual que la tendencia observada en la serie de espectros UV-visible, las imágenes TEM muestran como, a medida que la concentración de ligando disminuye se observa un incremento en el diámetro medio para esta serie de muestras. De esta manera, variando la composición del medio se observan pequeños incrementos en el tamaño de las NPs, desde 1.6 nm para 0.80 mM, pasando por 1.8 nm y 1.9 nm hasta los 2.0 nm para muestra con concentración 0.07 mM de ligando. Disminuyendo más estos valores de concentración de ligando en el medio hasta 0.03 mM, se observó que los coloides obtenidos no son estables, resultando insuficiente la acción del PS como agente protector y dando lugar a fenómenos de coagulación en el sistema coloidal. En este caso, tras la etapa de reducción, las partículas generadas no son estables por lo cual se agregan originando un precipitado insoluble. Se estima que en torno al valor de 0.07 mM se encuentre la concentración de ligando mínima necesaria para la obtención de partículas estabilizadas en este tipo de medio.

A partir de las condiciones experimentales empleadas en el sistema y considerando las medidas del diámetro medio realizadas sobre las micrografías TEM se han determinado dos parámetros composicionales del sistema que *a priori* resultan orientativos en relación a la composición ligando:NP en cada sistema: la relación de moléculas de ligando por NP de oro y la densidad de recubrimiento (moléculas de ligando por nm^2). Las consideraciones tenidas en cuenta para la determinación de cada

uno de ellos aparecen recogidas en el Punto 4 de la memoria, Parte Experimental. Estas estimaciones contemplan, en primer lugar, la composición del coloide, expresada como número de moléculas de ligando por NP de oro estabilizada en el sistema. De esta manera se han obtenido los diferentes valores, que evolucionan en sentido decreciente a medida que disminuye la relación ligando:oro empleada en el sistema según: 298, 264, 70 y 50 $moléculas_{PSSH}/NP_{Au}$ (Tabla 3). La misma tendencia es la esperada en la relación estimada de número de ligandos por nm^2 de superficie de la NP, lo que evalúa la densidad de recubrimiento de las NPs de oro obtenidas en presencia de ligandos PS_n-SH. En este caso, teniendo en cuenta que en todas las muestras la concentración de Au se mantuvo constante, las dispersiones con NPs de menor tamaño y por tanto con mayor número de NPs, presentarán un mayor valor de superficie coloidal. Los valores finalmente obtenidos varían para Au@PS_{26}SH-1, Au@PS_{26}SH-2, Au@PS_{26}SH-3 y Au@PS_{26}SH-4 en la relación: 37, 26, 6 y 4 $moléculas_{PSSH}/nm^2_{Au}$ (Tabla 3).

Además de la estimación de los tamaños de los núcleos metálicos realizado mediante TEM con la muestra seca, se han podido estimar las dimensiones hidrodinámicas de las NPs (D_{DLS}) estabilizadas con los ligandos poliméricos en disolución, Esquema 11.



Esquema 11. Estructura que presentas las NPs de oro estabilizadas con ligandos poliméricos lineales. En el esquema se distingue el núcleo metálico de oro y la capa protectora de PS que estabiliza estéricamente la NP.

Mediante dispersión dinámica de luz (DLS), tal y como se reporta en la Tabla 3, se caracterizaron las muestras de la serie PS_{26}SH. En la Figura 11, se muestran las curvas de la distribución de tamaños de los coloides en disolución en función de la fracción volumétrica.

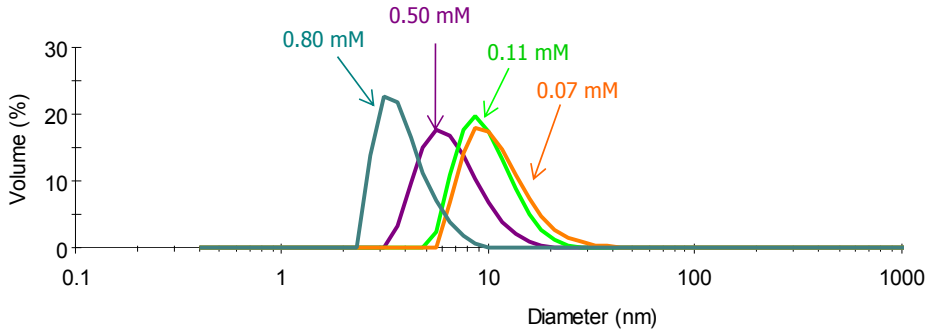


Figura 11. Determinación mediante DLS de la distribución de tamaños de las NPs de oro en disolución para la serie de muestras preparada con $PS_{26}SH$ variando las concentraciones de polímero como se indica en la figura.

En la gráfica se analizan comparativamente las curvas para las diferentes muestras preparadas variando la concentración de ligando y se observa cómo cada una de ellas presenta una distribución de tamaños relativamente estrecha, en relación a lo observado en TEM. La técnica permite diferenciar entre las cuatro muestras y los valores medios de tamaños de partícula obtenidos están en relación con los estimados mediante TEM (Tabla 3). Los valores de diámetro medio obtenidos mediante DLS para las partículas con concentración decreciente de ligando fueron: 3.6, 6.6, 8.7 y 10.1 nm, observándose la misma tendencia de incremento en el tamaño del coloide a medida que se disminuye la concentración de ligando. El valor de los tamaños así estimados se ve ligeramente incrementado respecto al obtenido en TEM, debido a que esta técnica de análisis en disolución cuantifica las dimensiones hidrodinámicas del coloide, lo que incluye la estimación de la capa de polímero que lo estabiliza.

Del estudio realizado para la serie $Au@PS_{26}SH$, el empleo de ligando $PS_{26}SH$, ha permitido la preparación de dispersiones estables de NPs de oro con tamaños comprendidos entre 1.6 y 2.0 nm, dependiendo de la relación entre ligando polimérico y sal de oro precursora empleada. Las diferentes dispersiones preparadas permanecen estables en el intervalo de concentraciones usado, observándose diferentes fenómenos de coalescencia y coagulación para sistemas donde se ha disminuido la concentración de ligando.

Estudio y caracterización estructura de NPs de oro obtenidas con $PS_{75}SH$

Esta segunda serie de muestras de NPs de oro ha sido preparada en presencia de ligandos PS tiolados con un incremento en el número de unidades monoméricas en la cadena. De manera característica, la Figura 12 muestra las diferentes dispersiones de NPs de oro en disolución obtenidas para esta serie

preparada con concentraciones decrecientes de ligando; 0.76, 0.50, 0.10 y 0.07 mM. La coloración mostrada en cada caso está asociada al tipo de NP obtenida en cada sistema.

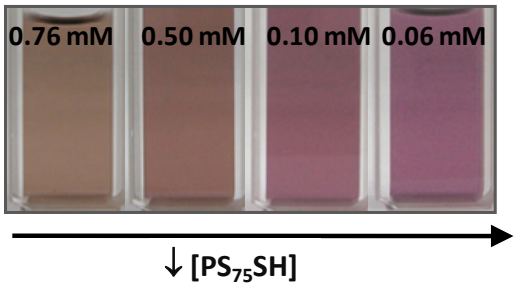


Figura 12. Dispersiones de NPs de oro en disolución obtenidas variando la composición $PS_{75}SH$:Au del medio de síntesis. Para cada muestra aparecen indicados los valores de concentración de polímero.

Directamente relacionado con la observación realizada *a priori* de los diferentes colores que presenta cada muestra, en la Figura 13 se recogen los espectros de absorción óptica en la región UV-visible para las diversas muestra preparadas variando las concentraciones de $PS_{75}SH$.

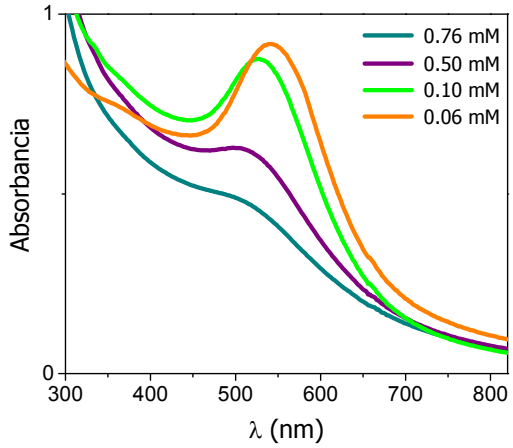


Figura 13. Espectros de absorción UV-visible para NPs de oro sintetizadas en presencia de diferentes concentraciones de $PS_{75}SH$.

La disminución en la concentración de ligando empleado para la síntesis de NPs va acompañada del incremento en la banda de absorción en la muestra. La intensidad máxima se observa para la muestra preparada con concentración 0.06 mM $PS_{75}SH$, con λ_{max} localizada a 541 nm. A medida que se aumenta la concentración, además de disminuir la intensidad de la banda se observa el desplazamiento del

máximo hacia menores λ, como corresponde a un sistema donde el tamaño de la NP disminuye. En condiciones de concentración 0.10 mM de ligando, λ_{max} se desplaza hasta los 526 nm, mientras que para la máxima concentración, 0.80 mM, ésta se localiza en torno a los 500 nm. En general, la tendencia observada para la serie Au@PS_{75}SH al variar la concentración de ligando es similar a la obtenida con el uso de PS_{26}SH; una mayor concentración de ligando en el medio conduce a la obtención de NPs de menor tamaño.

En la Figura 14 se muestran las imágenes de TEM obtenidas mediante síntesis *in situ* con PS_{75}SH para las diferentes relaciones PS:Au.

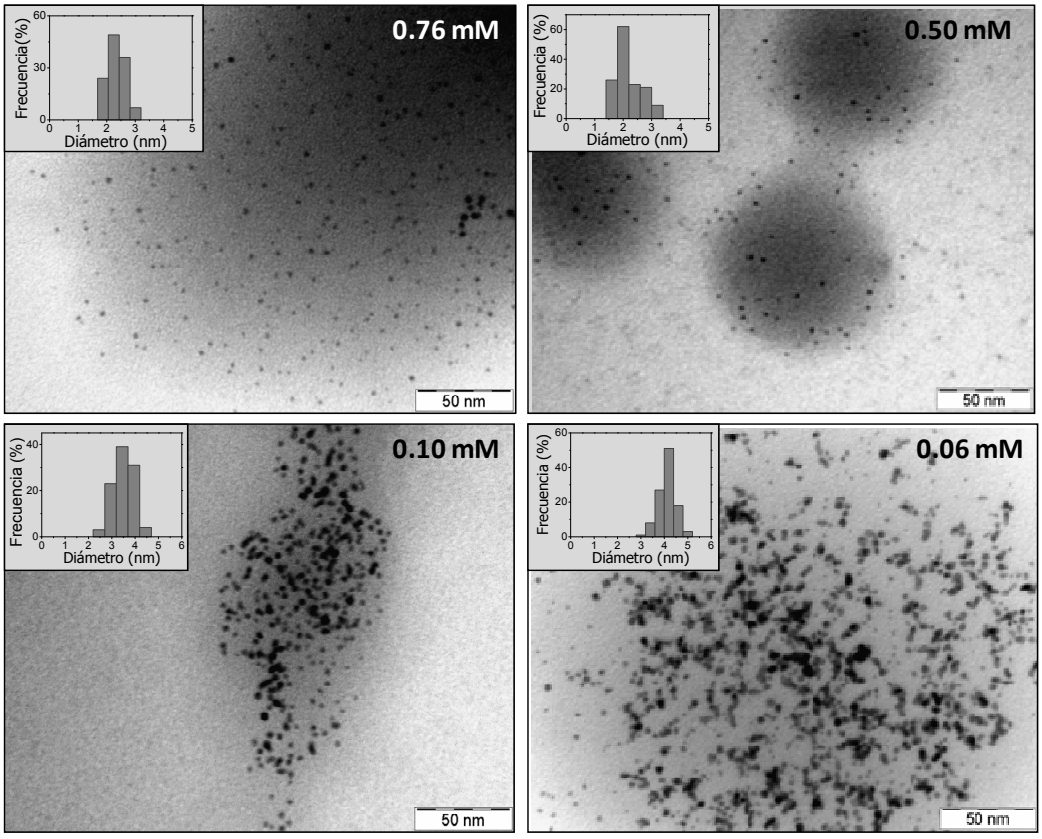


Figura 14. Imágenes de TEM de las dispersiones de NPs estabilizadas con PS_{75}SH variando la concentración de polímero en el medio. Insertado en cada imagen se muestra la distribución de tamaños de las NPs.

A partir de las imágenes TEM se han estimado los diámetros medios de las partículas obtenidos en cada sistema y se ha calculado su desviación estándar, como se recoge en la Tabla 4, además de otros parámetros.

Tabla 4. Caracterización del sistema Au@PS_{75}SH. Estimación de la posición del máximo de la banda en el espectro UV-visible, diámetro medio del núcleo metálico calculado a partir de análisis TEM y desviación estándar, dimensiones hidrodinámicas del coloide analizado mediante DLS y estimación teórica de la relación de moléculas de ligando respecto a NP.

Muestra	**PS (mM)**	**λ_{max} (nm)**	**D_{TEM} (nm)**	**D_{DLS} (nm)**	**[a]Composición (molécula PSSH/NP Au)**	**[b]Densidad recubrimiento (molécula PSSH/nm^2)**
Au@PS_{75}SH-1	0.76	500	2.3±0.5	4.8	752	44
Au@PS_{75}SH-2	0.50	502	2.2±0.5	5.6	429	29
Au@PS_{75}SH-3	0.10	526	3.5±0.4	15.7	346	9
Au@PS_{75}SH-4	0.06	541	4.1±0.4	21.2	333	6

[a] Estimación, a partir de las condiciones experimentales empleadas en cada medio, del número de moléculas de ligando por NP de oro, teniendo en cuenta el % SH terminal.

[b] Grado de recubrimiento del ligando en la NP. Relación del número de moléculas de PS_n-SH por nm^2 de superficie de NP.

De manera concordante con lo mostrado en los espectros UV-visible, se observa como al disminuir la concentración de ligando en el medio de síntesis el tamaño de la partícula crece de manera controlada. Para la muestra con concentración 0.76 mM el tamaño medio estimado de la NP es de 2.3 nm, mientras que disminuyendo este valor hasta 0.10 mM los coloides obtenidos presentan un tamaño medio de 3.5 nm. Esto se relaciona con el desplazamiento de 26 nm que experimenta el valor de λ_{max} de la banda plasmónica registrada para ambas muestras. Siguiendo esta misma tendencia, el tamaño máximo de 4.1 nm se obtiene con la concentración más baja de polímero para la cual el sistema es estable. En general se observa como la morfología de las NPs mostrada en todos los experimentos es esférica y el grado de polidispersidad es bajo, teniendo en cuenta los pequeños incrementos de tamaño entre las diferentes dispersiones de NPs preparadas.

En la Tabla 4 se recogen además los diferentes parámetros composicionales estimados a partir de las condiciones iniciales de síntesis y la estimación final de las dimensiones medias de las NPs en cada una de los diferentes medios obtenidas. Se han evaluado valores de composición $moléculas_{PSSH}/NP_{Au}$ superiores a los determinados para la serie Au@PS_{26}SH debido al aumento en el valor de tamaño medio de coloide y por tanto la disminución del número de NPs generadas. En relación al valor de la densidad de recubrimiento se han estimado valores orientativos que varían en torno a 44, 29, 9 y 6 moléculas/nm^2.

Comparativamente con las observaciones TEM se han realizado medidas de DLS con las que se trataron de estimar las dimensiones hidrodinámicas de los coloides en disolución. En la Figura 15, se muestra la distribución de tamaños estimada empleando diferentes concentraciones de $PS_{75}SH$ en la síntesis de los coloides.

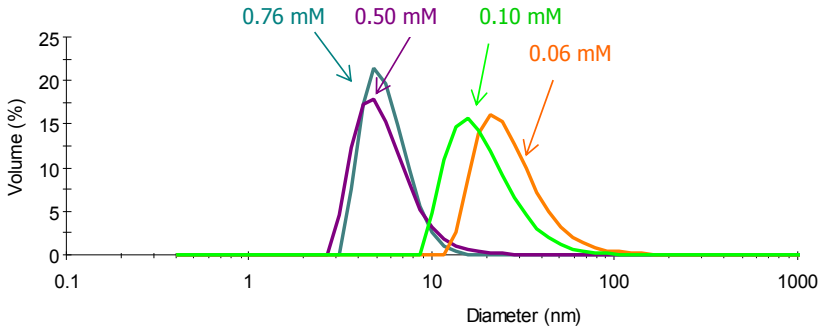
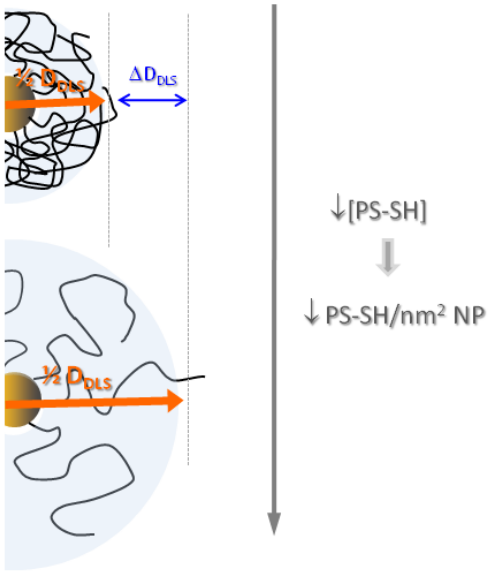


Figura 15. Distribución de tamaños estimada mediante DLS de las NPs de oro en disolución en la serie de muestras preparada con $PS_{75}SH$ variando las concentraciones de polímero como se indica en la gráfica.

Fundamentalmente se observan dos distribuciones de tamaños principales en las cuatro muestras medidas. Con valores en torno a 4–5 nm se localizan los tamaños estimados de los coloides en disolución para las muestras preparadas con valores de concentración 0.76 mM y 0.50 mM de polímero. Disminuyendo la concentración a valores de 0.10 mM se obtuvieron tamaños medios de 21.2 nm, dato que difiere considerablemente del estimado mediante TEM, que fue de 3.5 nm. Así, en esta serie de muestras, en las que el peso molecular promedio en número se incrementó hasta los 7900 g/mol, se relaciona con el hecho de que las dimensiones de la capa protectora de polímero en torno a la NP se vean incrementadas, aunque este efecto no sea observable en la caracterización mediante TEM. El tamaño global del coloide estimado resultó ser mayor, no solo por el aumento en el tamaño del núcleo metálico, sino por las dimensiones de la capa estabilizadora de $PS_{75}SH$. A medida que disminuye la concentración de polímero en el medio, lo que se relaciona con la disminución del grado de recubrimiento de la NP, la disposición de las moléculas de ligando ancladas en la superficie de la partícula puede presentar un tipo de conformación más extendida, debido al menor impedimento entre las propias cadenas de ligando, lo que determina este incremento en las dimensiones hidrodinámicas que presenta el coloide (Esquema 12). Por el contrario, una mayor densidad de recubrimiento de los ligandos, induciría una mayor compactación entre las diferentes cadenas de ligando que estabilizan el centro coloidal. Las posibles interacciones de acoplamiento establecidas entre las diferentes cadenas, ahora muy próximas entre sí, determinaría el decrecimiento de las dimensiones hidrodinámicas del coloide. Este tipo de conformación más compacta que adoptan las cadenas poliméricas al aumentar su

concentración en el medio, resulta dependiente del mayor grado de recubrimiento que experimenta la superficie de la NP (PS-SH/nm^{2}NP), Esquema 12.



Esquema 12. Diferente grado de recubrimiento experimentado por la superficie coloidal en función de la concentración de ligando lo que determina la conformación compacta o extendida de los ligandos PS-SH.

En esta segunda serie, las NPs obtenidas con el empleo de ligando de mayor peso molecular, $PS_{75}SH$, experimentan un mayor incremento de tamaño. El efecto de la diferente composición del medio induce la formación de dispersiones coloidales de NPs de oro con diferentes tamaños que varían entre 2.3 y 4.1 nm dependiendo de la relación entre el ligando y el precursor metálico en el sistema. Al igual que había sido observado para el sistema Au@$PS_{26}SH$, todas las muestras de la serie son estables por largos períodos de tiempo.

Estudio y caracterización estructura de NPs de oro obtenidas con $PS_{167}SH$

Incrementando el peso molecular de las cadena polimérica de ligando hasta los 17500 g/mol, con el empleo de cadenas $PS_{167}SH$, se prepararon las muestras para esta tercera serie de experimentos. De manera similar a las muestras anteriormente preparadas, se variaron las concentraciones de polímero: 0.80, 0.48, 0.21 y 0.06 mM. Tras el proceso de reducción química *in situ* que da lugar a la formación de

los coloides en el medio, se obtuvieron las diferentes dispersiones de NPs, que según la composición del sistema en el que fueron obtenidas presentan diferente coloración, Figura 16.

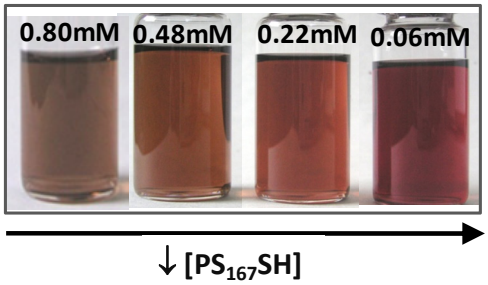


Figura 16. Dispersiones de NPs de oro en disolución obtenidas variando la composición $PS_{167}SH$:Au del medio de síntesis. Para cada muestra aparecen indicados los valores de concentración de polímero.

A diferencia de las muestras obtenidas en las series anteriores, se observa que las preparadas en presencia de $PS_{167}SH$ presentan un color más rojizo, especialmente al avanzar en la serie disminuyendo la concentración de polímero en el medio. Esta tendencia, al igual que lo observado en las series anteriores, se relaciona con una variación en las dimensiones de los núcleos metálicos dispersos en presencia de los ligandos poliméricos en disolución.

Los espectros UV-visible obtenidos para esta serie se muestran en la Figura 17, donde se observa la evolución de las NPs obtenidas con la variación de la concentración de polímero en el medio.

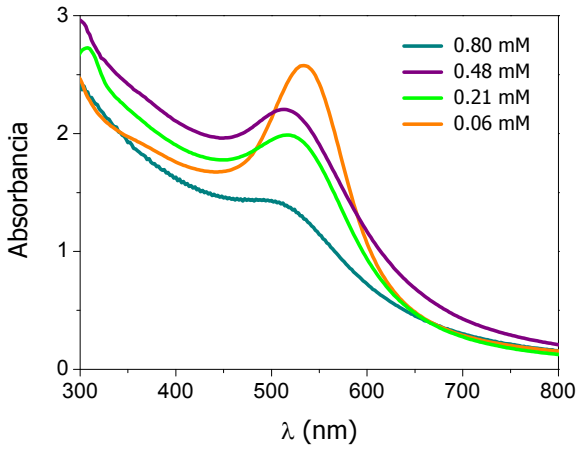


Figura 17. Espectros de absorción UV-visible para NPs de oro sintetizadas en presencia de diferentes concentraciones de $PS_{167}SH$.

La diferente composición del medio se ve directamente relacionada con el tipo de NP que se obtiene en el mismo. Los espectros UV-visible muestran una tendencia similar a la observada para las series con $PS_{26}SH$ y $PS_{75}SH$, a medida que la concentración de ligando disminuye, la posición de λ_{max} se ve desplazada hacia mayores longitudes de onda en el espectro. El sistema preparado con 0.06 mM $PS_{167}SH$ es el que muestra este comportamiento de manera más notable. La posición de λ_{max} en este caso experimenta un desplazamiento de 37 nm en relación al λ_{max} localizada a 508 nm para la dispersión de NPs preparada con 0.80 mM de ligando. La intensidad de la banda varía siguiendo la misma tendencia, la banda presenta un mayor ancho y menor intensidad para muestras con mayor proporción de polímero, esto es, para dispersiones con menor tamaño de NP.

Mediante TEM se ha podido estudiar el tamaño de las NPs para cada una de las muestras y de manera directa relacionarlo con los espectros UV-visible registrados. En la Figura 18 se muestran las imágenes correspondientes a cada una de las dispersiones.

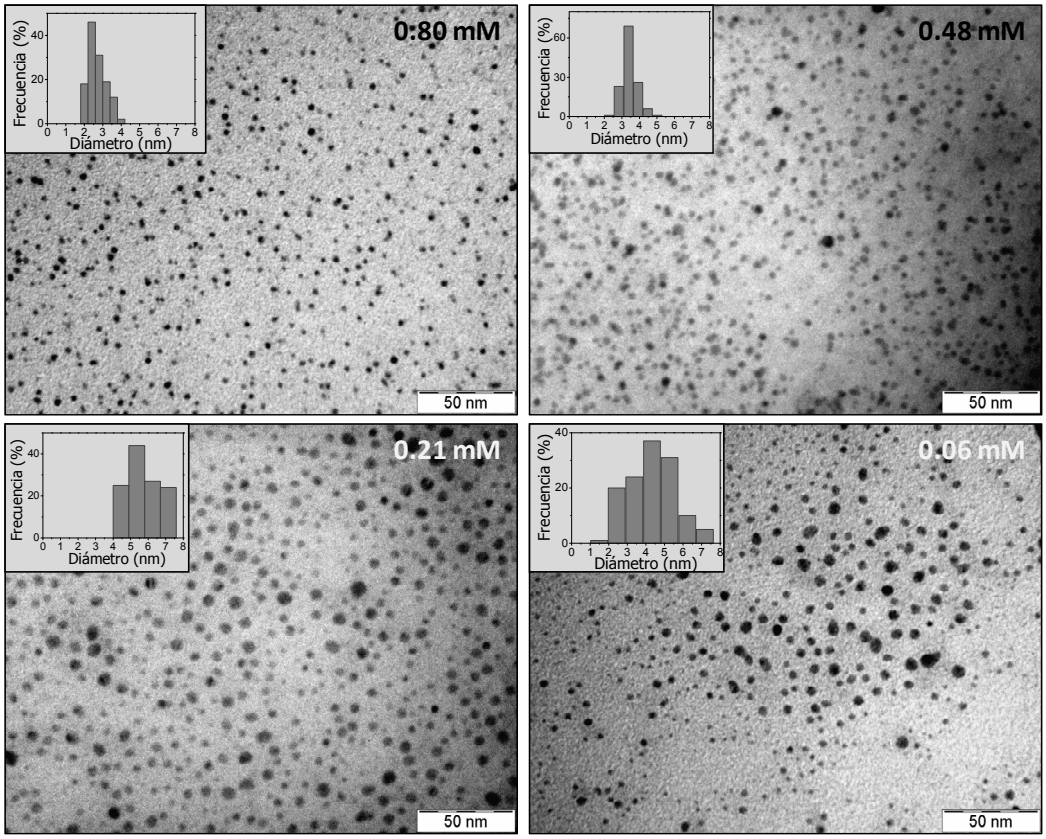


Figura 18. Imágenes de TEM para las muestras estabilizadas con $PS_{167}SH$ variando la concentración de polímero en el medio. Insertado en cada imagen se muestra la distribución de tamaños de partículas.

En la Tabla 5 se recogen los valores de diámetro medio con la desviación estándar, estimados a partir de las imágenes TEM, que se relacionan comparativamente con los valores de la posición λ_{max} de la banda plasmónica en cada sistema.

Tabla 5. Caracterización del sistema Au@PS_{167}SH. Estimación de la posición del máximo de la banda en el espectro UV-visible, diámetro medio del núcleo metálico calculado a partir de análisis TEM y desviación estándar, dimensiones hidrodinámicas del coloide analizado mediante DLS y estimación teórica de la relación de moléculas de ligando respecto a NP.

Muestra	**PS (mM)**	**λ_{max} (nm)**	**D_{TEM} (nm)**	**D_{DLS}(nm)**	**[a]Composición (molécula PSSH/NP Au)**	**[b]Densidad recubrimiento (molécula PSSH/nm^2)**
Au@PS_{167}SH-1	0.80	508	2.8±0.4	5.3	261	10
Au@PS_{167}SH-2	0.48	513	3.9±0.5	11.3	559	12
Au@PS_{167}SH-3	0.21	518	5.9±0.9	18.7	857	8
Au@PS_{167}SH-4	0.06	545	4.6±1.3	24.4	112	2

[a] Estimación a partir de las condiciones experimentales empleadas en cada medio del número de moléculas de ligando por NP de oro, teniendo en cuenta el % SH terminal.

[b] Grado de recubrimiento del ligando en la NP. Relación del número de moléculas de PS_n-SH por nm^2 de superficie de NP.

En las imágenes TEM se observa que a medida que disminuye la concentración de ligando aumenta la dispersidad en los tamaños de las NPs. Como se indica en la Tabla 5, este efecto se manifiesta de forma notable para la muestra con menor concentración de ligando, 0.06 mM, donde los valores de diámetro medio y desviación estándar fueron de 4.6±1.3 nm. La polidispersidad de las partículas disminuye a medida que la concentración de ligando aumenta, lo cual resulta coherente con el hecho de que a mayores concentraciones de ligando la estabilización de las NPs se vea incrementada fundamentalmente mediante mecanismos en los que prevalecen los efectos estéricos que controlan procesos de agregación coloidal. Adicionalmente, para las muestras preparadas dentro de esta serie, el efecto de la mayor longitud en la cadena de polímero, condiciona de manera particular la estabilización del coloide metálico, presentando al igual que los ligandos anteriormente empleados, un único grupo SH terminal. El efecto del incremento en el peso molecular del ligando para este tipo de estructura funcional que presenta la macromolécula polimérica, condiciona la efectividad en la estabilización de las NPs, especialmente en el caso de sistemas con bajas concentraciones. Sin embargo, este efecto no condiciona los valores de dispersidad y tamaño final de las NPs obtenidas, puesto que los ligandos con mayor peso molecular interaccionando con la superficie de la NP dan lugar a la formación de una mayor

barrera estérica en torno a la partícula, a pesar de que el grado de recubrimiento del coloide por ligandos que directamente interaccionen con la superficie de la NP se vea limitado por el mayor impedimento estérico existente ahora entre cadenas.

Se han estimado, a partir de las composiciones iniciales de cada uno de los sistemas, los parámetros composicionales de los coloides obtenidos, Tabla 5. En primer lugar se ha evaluado la relación $moléculas_{PSSH}/NP_{Au}$, en este caso la obtención de NPs de mayor tamaño condiciona un considerable incremento en esta relación. La estimación de la densidad de recubrimiento expresada como $moléculas_{PSSH}/nm^2$ experimenta el efecto contrario, puesto que las NP presentan mayor superficie y por tanto esta relación se ve disminuida en comparación a las calculadas en los sistemas $Au@PS_{26}SH$ y $Au@PS_{75}SH$.

La distribución de tamaños medios de los coloides en disolución fue estimada mediante medidas DLS para las diferentes dispersiones como se muestra en la Figura 19.

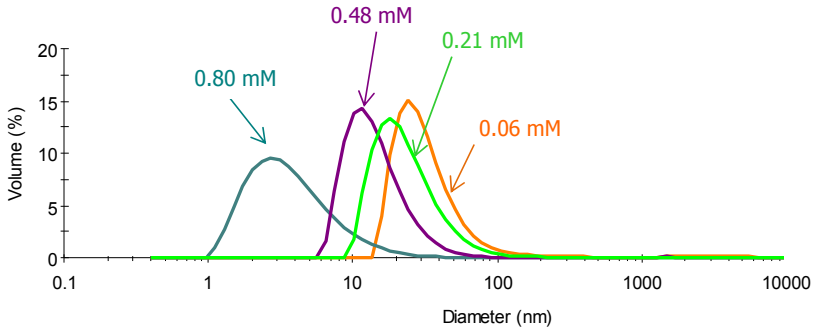


Figura 19. Distribución de tamaños estimada mediante DLS de las NPs de oro en disolución en la serie de muestras preparada con $PS_{167}SH$ variando las concentraciones de polímero como se indica en la figura.

La distribución de tamaños obtenida para la muestra 0.80 mM demuestra una importante dispersión de tamaños atribuida a un exceso de ligando en el medio con la consecuente posible formación de pequeños agregados coloidales que contribuyen al ensanchamiento de la distribución. Disminuyendo la concentración de ligando en el medio, se obtienen distribuciones más estrechas con máximos que se van incrementando en relación al aumento en las dimensiones de los núcleos metálicos en la serie. Los tamaños medios estimados fueron de 5.3, 11.3, 18.7 y 24.4 nm que, como en las medidas realizadas previamente, resultaron ser mayores que los obtenidos en las observaciones TEM. Para esta serie se observa cómo particularmente estos valores se incrementan, debido a la presencia de ligandos de cadena lineal con mayor peso molecular y por tanto de mayores dimensiones.

En líneas generales, la tendencia observada para este sistema, Au@PS_{167}SH, resulta similar a la obtenida en las series anteriormente estudiadas; las diferentes dispersiones de NPs preparadas experimentan un incremento de tamaño a medida que disminuye la concentración de ligando en el medio. En este sistema, junto con el efecto de la relación molar, r (PS:Au), que determina la composición SH:Au en el medio, el importante aumento en el peso molecular y longitud de la cadena polimérica de ligando, influencia de manera decisiva el proceso de nucleación y crecimiento de la NP. Mientras que el efecto de la diferente relación SH:Au condiciona la obtención de NPs de menor tamaño a medida que esta relación aumenta, el efecto de la mayor longitud de la cadena de ligando, como es este caso, determina el incremento del tamaño medio de la NP especialmente en los sistemas con alta relación SH:Au, Tabla 5. Significativamente también hay que destacar, que con la disminución de esta relación molar r (PS:Au) en este tipo de sistemas, con el empleo de ligandos de mayor peso molecular, se hace notorio el efecto del incremento de la polidispersidad en las NPs obtenidas en este tipo de medios.

Efecto de la concentración y peso molecular de los ligandos poliméricos tiolados en las diferentes series de nanopartículas de oro preparadas

En este trabajo se destaca la estrategia de síntesis *in situ* llevada a cabo para la obtención de las partículas en presencia de los ligandos poliméricos tiolados, PS_n-SH. Este tipo de metodología está basada en la reducción de la sal metálica con el empleo de un agente reductor fuerte que induzca una rápida nucleación en el sistema que lleva a la disolución por debajo del nivel de saturación y así provoca el crecimiento controlado y lento hasta consumir todos los precursores. El control de la velocidad de crecimiento y el límite de agregación del proceso se ha llevado a cabo en presencia de ligandos PS_n-SH que interaccionan con la superficie de los nanocristales en crecimiento lo que disminuye la energía libre superficial de éstos, y por tanto, la reactividad de las NPs.

El desarrollo de este trabajo se centra en el empleo de ligandos poliméricos diseñados con funcionalidad específica en los extremos terminales de las cadenas. Como se ha señalado previamente, con el objetivo fijado de la síntesis de NPs metálicas de oro, los grupos funcionales SH permiten el anclaje de la cadena polimérica de ligando al sustrato metálico que queda quimisorbida a través del átomo de azufre actuando como agente estabilizante que asiste en la etapa de formación de la NP.

Un aspecto característico a tener en cuenta es la estructura de la funcionalidad terminal de los ligandos PS_n-SH. Los trabajos publicados empleando ligandos tiolados de PS, refieren a cadenas poliméricas obtenidas a partir de polimerización aniónica y que son post-funcionalizadas por tratamiento con sulfuro de etileno o sulfuro de propileno lo que da lugar a la formación de tioles primarios en los extremos

terminales, PS_n-ETSH[51] o PS_n-PPSH[58], respectivamente. Sin embargo, el tipo de ligando diseñado en este trabajo presenta grupos tiol secundarios obtenidos mediante el tratamiento alternativo con un agente nucleófilo precursor del grupo tiol, la TDMF, de cadenas de PS obtenidas mediante polimerización controlada mediante mecanismo ATRP. En este caso los grupos tiol secundarios aparecen directamente unidos al esqueleto de polímero, lo que según Kim y colaboradores[52], quienes han analizado la influencia de este efecto para la síntesis de NPs de oro mediante método en dos fases[77], merma la capacidad del grupo tiol de coordinar con la superficie metálica de las NPs debido al mayor impedimento estérico por la proximidad del grupo fenilo de la unidad monomérica terminal de estireno. A diferencia del método de síntesis en dos fases propuesto por estos investigadores, en este trabajo las cadenas de PS_n-SH, con grupos tioles secundarios, se han empleado en la síntesis directa de NPs llevada a cabo en una sola fase. En este caso, los ligandos poliméricos entran en contacto con la sal metálica precursora de los coloides, tras lo cual se lleva a cabo su reducción *in situ*, estabilizando los pequeños clústeres formados en la etapa inicial de nucleación y posteriormente controlando el crecimiento, dando lugar así a la formación de las NPs estabilizadas en el medio.

Como se ha mostrado en los puntos previos, se pudieron llevar a cabo las diferentes síntesis de NPs de oro en presencia de diversos ligandos PS_n-SH obteniéndose dispersiones estables de NPs dentro de un rango de composiciones definidas previamente para los diferentes sistemas. En general, a partir del análisis de la diferente evolución experimentada en los diversos sistemas estudiados se han podido definir una serie de tendencias de los efectos del empleo de este tipo de ligandos poliméricos para el control y estabilización de sistemas coloidales metálicos.

La primera evidencia experimental observada es la efectividad de los grupos SH en la cadena polimérica de PS para la estabilización del sistema. Frente a los procesos irreversibles de coagulación observados reproduciendo las condiciones experimentales en presencia de ligandos PS_n-Br, el empleo de ligandos PS_n-SH da lugar a dispersiones estables de NPs. De manera indirecta, este hecho también confirma que el tratamiento de funcionalización al que las cadenas de ligando polimérico han sido sometidas ha transcurrido favorablemente.

En los diferentes sistemas estudiados, Au@PS_{26}SH, Au@PS_{75}SH y Au@PS_{167}SH, se observa la evolución del tamaño de las NPs obtenidas a medida que se varía la relación de ligando:oro en el medio, Figura 20.

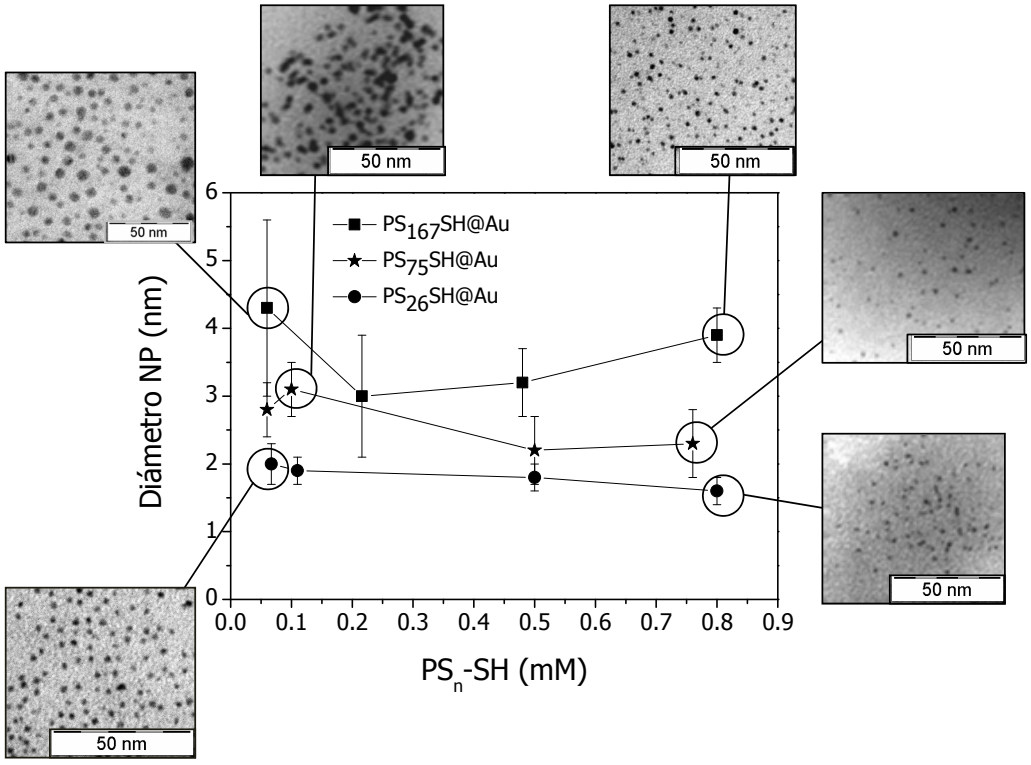


Figura 20. Evolución del tamaño de NP obtenida variando la composición del sistema para las tres series preparadas empleando ligandos PS_n-SH con distinto valor de M_n. Los valores de diámetros se incluyen en la Tabla 6.

El diámetro medido mediante observación TEM en cada una de las series de NPs preparadas muestra, en líneas generales, el mismo tipo de tendencia independientemente de la longitud de la cadena de ligando empleada. El tamaño de la partícula se incrementa a medida que la relación ligando:oro disminuye, al igual que los valores de polidispersidad estimados para cada composición del sistema, como se observa en las barras de error incluidas en la representación de la Figura 20. Este hecho se relaciona con la disminución en la concentración de grupos funcionales SH que estabilizan el sistema y que, además de controlar el tamaño final de la NP, también condicionan la distribución de tamaños obtenida. Los distintos sistemas se han estudiado en el rango de composiciones, r (PS:Au), 3.3 a 0.2, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Tamaños de las NPs obtenidas, estimados mediante TEM para los distintos sistemas en función de la composición del medio (r) empleada. Los diferentes valores están expresados en nm.

Sistema	**r (PS:Au)**			
	~ 3.3	**~ 2.0**	**~ 0.4 (0.9*)**	**~ 0.2**
Au@PS_{26}SH	1.6±0.2	1.8±0.2	1.9±0.2	2.0±0.3
Au@PS_{75}SH	2.3±0.5	2.2±0.5	3.5±0.4	4.1±0.4
Au@PS_{167}SH	2.8±0.4	3.9±0.5	5.9±0.9*	4.6±1.3

*para el sistema Au@PS_{167}SH-3 el valor de r es de 0.9.

A medida que la relación ligando:oro varía dentro de cada serie, aunque el tamaño del coloide obtenido experimenta ligeros incrementos en el diámetro medio estimado, los valores de dispersidad del sistema no se ven afectados de manera muy significativa, especialmente en el caso de las series con ligandos de menor peso molecular. Así por ejemplo, de la Tabla 6 se puede considerar el sistema Au@PS_{75}SH, donde, ajustando la composición del medio permite preparar dispersiones de NPs en el intervalo de 2.3±0.5 a 4.1±0.4 nm. Este mismo tipo de tendencia fue la observada por Kim y colaboradores[51] empleando el ligando PS_n-ETSH con M_n de 3400 g/mol, para la síntesis de NPs de oro en un sistema de dos fases tolueno/agua empleando agente transferente. Estos autores han observado cómo variando las composiciones del medio en un amplio intervalo de concentraciones el tamaño de las NPs variaba en torno a 2.05 – 5.11 nm. De esta manera, se pone de relevancia cómo los resultados obtenidos en la síntesis *in situ* de NPs con ligandos PS con grupos tiol secundarios, resultan comparables a los obtenidos con empleo de ligandos PS_n-ETSH (con tioles primarios) en un sistema de dos fases.

El control del tamaño del coloide variando la relación ligando:metal fue observado también en otros tipos de sistemas basados en la síntesis *in sit*u de NPs en medio polimérico fundamentalmente empleando ligandos funcionalizados selectivamente como PMAA con grupos tioeter terminales[23] o PEO-SH[20]. Dependiendo del tipo de ligando y de la relación de grupos funcionales:metal se puede controlar el tamaño de las NPs manteniendo bajos valores de polidispersidad en el sistema. En el caso de grupos funcionales SH, se ha observado cómo con el empleo de ligandos moleculares, el incremento de la relación SH:Au en el método de síntesis de los coloides permite controlar la formación de NPs con núcleos cristalinos de menores dimensiones que en el caso de sistemas en los que la relación SH:Au es mucho menor, los cuales conducen a la obtención de NPs de mayores dimensiones.[91]

[91] M.J. Hostetler, A.C. Templeton, R.W. Murray *Langmuir* 15, 3782-3789, 1999.

Realizando el análisis comparativo entre las tres series de muestras preparadas con los ligandos $PS_{26}SH$, $PS_{75}SH$ y $PS_{167}SH$ se muestra la influencia del empleo de ligandos con diferente peso molecular. Polímeros de menor peso molecular permiten obtener partículas de menor tamaño ofreciendo además un mayor control de la polidispersidad que presenta el sistema. Como se puede observar en la Tabla 6, para sistemas preparados con r ~ 3.3 en presencia de ligando de cadena más corta, $PS_{26}SH$, se obtuvieron NPs de oro de tamaño 1.6±0.2 nm, mientras que aumentando la longitud de la cadena polimérica hasta $PS_{167}SH$ el tamaño medio de las NPs obtenidas se incrementó hasta 2.8±0.4 nm. Este efecto se ha observado también para las diferentes composiciones del sistema para cada una de las series de muestras preparadas, Figura 21.

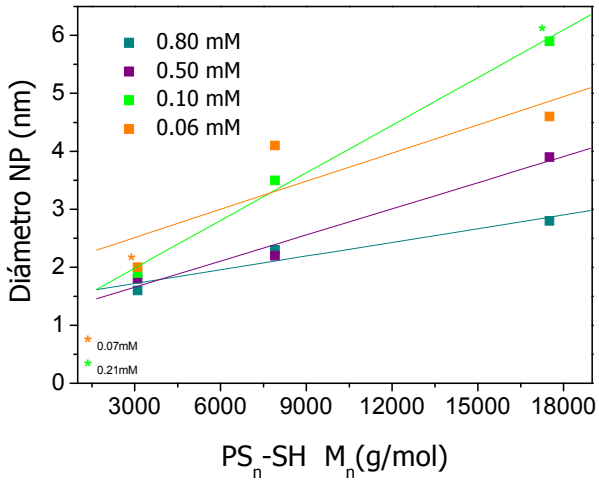


Figura 21. Efecto de distinto valor de M_n del ligando PS_n-SH en el tamaño de la NPs obtenida (TEM) observado para las distintas concentraciones de polímero empleadas dentro de cada serie: 0.80, 0.50,0.10 y 0.06 mM.

La tendencia observada en la Figura 21, analizando comparativamente las distintas series con el efecto del peso molecular de la cadena de ligando, muestra el incremento progresivo de tamaño de la NP también con la disminución en la concentración de ligando acorde el aumento en el peso molecular de esta cadena polimérica. La serie obtenida empleando la cadena $PS_{75}SH$ muestra cómo disminuyendo la concentración del ligando el tamaño de la NP se incrementa desde los 2.3 nm (0.8mM) hasta los 4.1 nm (0.06mM). Esta tendencia es la observada también para la serie preparada con ligando $PS_{167}SH$ donde los tamaños varían desde 2.8 nm(0.8mM), 3.9 nm (0.5mM), 5.9 nm(0.1 mM) hasta 4.6 nm (0.06mM), disminuyendo en este último a costa de un importante incremento en la polidispersidad. El incremento de tamaño de la NP con el aumento de peso molecular del ligando se puede interpretar ahondando en el tipo de mecanismo que controla la nucleación y crecimiento de la NP. En este tipo de

medios orgánicos, los efectos estéricos de las moléculas son los más relevantes para la estabilización de las partículas coloidales. En relación a ello, Wuelfing y colaboradores[92] presentaron uno de los primeros trabajos donde se comparan las NPs de oro de 5.2 nm de diámetro obtenidas en el medio estabilizadas con moléculas tioladas de dodecanotiol frente a las NPs de 2.8 nm preparadas en presencia de ligandos poliméricos tiolados, PEO-SH (M_n=5000 g/mol), la diferencia de tamaños es indicativa del mayor poder pasivante que ligandos de naturaleza polimérica con mayor impedimento estérico ofrecen frente a ligandos moleculares como el dodecanotiol. Este efecto sobre el tamaño de la NP obtenida también se relaciona con la mayor estabilidad de esta capa protectora que ligandos macromoleculares ofrecen frente a fenómenos de descomposición debido a posibles procesos de intercambio de ligando o bien a tratamientos térmicos.

Teniendo en cuenta este tipo de efecto basado en la voluminosidad del ligando, se analizan dos tipos de mecanismos considerados en el crecimiento de NPs metálicas a partir de los clústeres inicialmente formados (etapa de nucleación) en la síntesis llevada a cabo por reducción química de la sal metálica precursora. En primer lugar se considerará el crecimiento de la NP basado en procesos de agregación de los clústeres metálicos dispersos en el medio. En este caso, las cadenas poliméricas tioladas actúan como agentes protectores de estos núcleos metálicos, impidiendo su agregación en mayor medida de lo que lo pueden hacer ligandos moleculares de cadena corta, puesto que ofrecen una mayor barrera estérica que pasiva la superficie metálica de manera más efectiva. En consecuencia pueden obtenerse dispersiones estables por largos períodos de tiempo (meses o incluso años). Como mecanismo alternativo, que puede también coexistir con el anterior, se considera la migración de átomos metálicos individuales o de pequeños clústeres, dando lugar al crecimiento del núcleo metálico por adicción de estas especies a los centros metálicos en crecimiento. Este efecto fue estudiado, por ejemplo, en el caso de NPs metálicas de oro estabilizadas con hexanotiol como ligando, donde se siguió la evolución del sistema con el tiempo hasta 125 horas y donde se observó cómo la distribución de tamaños mostraba un proceso evolutivo incrementando su tamaño hasta las 60 horas de seguimiento del proceso, tras la reacción de reducción de la sal metálica.[93] Los sistemas de NPs estabilizadas por monocapas de ligandos tiolados moleculares, que presentan una alta densidad de recubrimiento, pueden sufrir procesos de incremento de tamaño debido a migraciones de átomos individuales en el sistema, dicha migración se espera que sea mayor para los sistemas de NPs estabilizados con ligandos macromoleculares, pues presentan una menor densidad de empaquetamiento en torno al núcleo metálico. Por tanto aunque el efecto estérico sea predominante en este último sistema, el hecho de que exista una menor compactación entre las cadenas de ligando que rodean la NP condiciona que en estos

[92] W.P. Wuelfing, S.M. Gross, D.T. Miles, R.W. Murray *JACS* 120, 12696-12697, 1998.
[93] S. Chen, A.C. Templeton, R.W. Murray *Langmuir* 16, 3543-3548, 2000.

sistemas este tipo de mecanismos de migración influya de manera determinante en el tamaño final de las NPs obtenidas en el medio. Por tanto, de la competencia entre los dos tipos de mecanismos propuestos en cada sistema depende la distinta evolución experimentada en el sistema en relación a la diferente longitud del ligando polimérico empleado.

Para las tres series de muestras estudiadas en este trabajo se ha seguido la evolución temporal de las dispersiones de NPs mediante espectroscopía UV-visible en los intervalos de tiempo 24 y 96 horas. En la Figura 22 se muestran los espectros UV-visible representativos para los diferentes sistemas preparados.

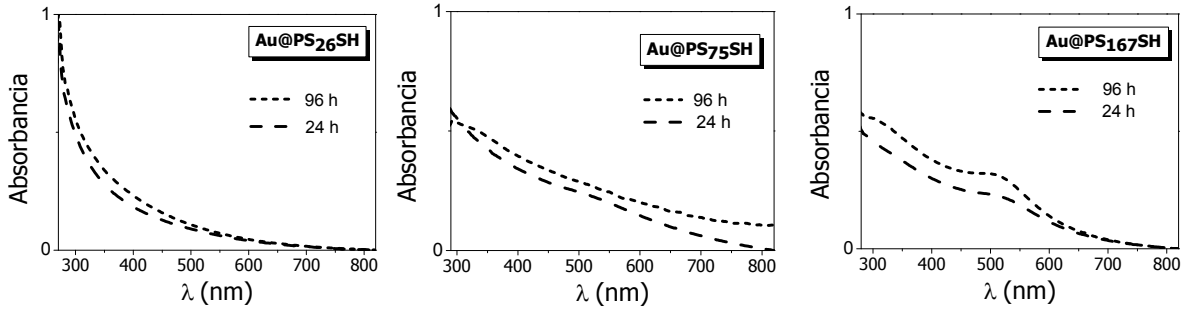


Figura 22. Espectros UV-visible para los tiempos 24 y 96 horas de las diferentes series de muestras, Au@PS_{26}SH, Au@PS_{75}SH y Au@PS_{167}SH con composición r (PSSH:Au) ~ 3.3.

Como se observa en los espectros incluidos en la Figura 22, la evolución seguida mediante espectroscopía UV-visible no muestra variaciones significativas en los espectros registrados en diferentes intervalos de tiempo para las distintas dispersiones coloidales preparadas especialmente en el caso de Au@PS_{26}SH y Au@PS_{75}SH. En el caso del sistema Au@PS_{167}SH, sí se aprecia el incremento en la intensidad de la banda plasmónica, con λ_{max} localizada a 500 nm, correspondiente a la evolución temporal experimentada por las NPs de este sistema. Aunque no se observa un desplazamiento significativo del valor de λ_{max}, el aumento en la intensidad de la banda es indicativo de la influencia de mecanismos de crecimiento de la NP que siguen operando para sistemas en presencia de este ligando de cadena larga, PS_{167}SH, tras la síntesis de las NPs una vez estabilizadas en el medio.

Por último, conjugando ambos tipos de efectos señalados: la composición del sistema, basada en el parámetro r, y el diferente peso molecular del ligando, se tratarán de analizar la influencia de éstos en los sistemas de NPs obtenidos. Se han considerado por tanto las muestras preparadas para r (PSSH:Au) ~3.3 y 0.2, resultando el primero de éstos el sistema con la relación SH:Au más alta, lo que conduce a la obtención de NPs de menor tamaño, con un mayor control sobre su estabilidad; mientras que para valores de composición r~0.2 conduce a la obtención de NPs de mayor tamaño y en general con mayor

índice de polidispersidad en el sistema (Tabla 6). De esta manera, teniendo en cuenta la influencia que la diferente composición del sistema ejerce en la dispersión coloidal estudiada, se considerará también el efecto del diferente peso molecular del ligando PS_n-SH empleado, según: $PS_{26}SH$, $PS_{75}SH$ y $PS_{167}SH$ en las diferentes muestras para una misma relación ligando:oro.

En la Figura 23 se muestran los diferentes espectros UV-vis obtenidos para las dispersiones de NPs preparadas empleando ligandos con peso molecular creciente para los valores de composición extremos que se han estudiado en las diferentes series, r~3.3 y r~0.2.

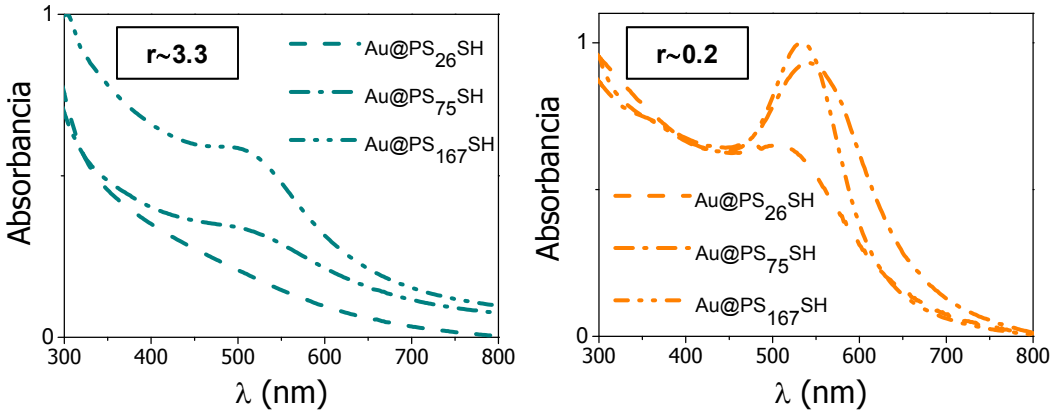


Figura 23. Espectros UV-visible recogidos en cada unos de los sistemas estudiados para las composiciones del medio estudiadas de r(PSSH:Au)~3.3 y 0.2 variando el peso molecular de ligando empleado.

En primer lugar, atendiendo a la diferente composición del sistema empleada, el efecto observado responde a la tendencia señalada con anterioridad. Bajo condiciones más deficientes de ligando (r~0.2), los espectros mostrados indican la formación de NPs de mayores tamaños, con λ_{max} en torno a 545 nm, debido a que en el proceso de nucleación se ha favorecido la formación de pocos núcleos debido a la menor disponibilidad de grupos tiol y ha predominado la aglomeración de átomos de oro formando centros metálicos de mayores dimensiones. El efecto contrario es el esperado bajo condiciones de mayor concentración de ligando (r~3.3), donde en la etapa inicial de formación de las partículas se favorece la nucleación cuantitativa dando lugar al crecimiento de un número elevado de pequeños clústeres metálicos. Debido a la cantidad limitada de precursor metálico y a la elevada concentración de ligando en el medio la etapa de crecimiento coloidal que experimenta el sistema resulta poco significativa, conduciendo a la formación de NPs de pequeños tamaños. Ello se corresponde con los espectros UV-visible donde la banda plasmónica se localiza en torno a 500 nm, resultando este tipo de banda menos definida, a lo que se atribuye la presencia de partículas de menores dimensiones.

Atendiendo ahora al efecto observado con el empleo del distinto peso molecular de los ligandos poliméricos para cada composición (r) del medio, en la Figura 23 se observa cómo el comportamiento mostrado sigue una tendencia similar independientemente del efecto de la composición. Hay que destacar especialmente como, en condiciones deficientes de ligando (r~0.2), el efecto del diferente peso molecular del ligando sigue operando según lo observado también en el sistema con una mayor relación, r~3.3. En este caso se muestra como en la serie $PS_{26}SH$, $PS_{75}SH$, $PS_{167}SH$, se puede seguir la evolución de la banda plasmónica que experimenta un desplazamiento hacia la zona de mayor λ, dando lugar a NPs de mayor tamaño. Tanto en el caso de alta (r~3.3) como de baja (r~0.2) concentración de ligando, el efecto observado del peso molecular del polímero muestra la misma tendencia. Este comportamiento puede ser explicado atendiendo a las diferencias en la etapa de nucleación dependiendo del peso molecular del ligando polimérico. Cada macromolécula polimérica posee un grupo tiol funcional terminal que permite fijar el átomo de oro que da lugar a la formación de los pequeños clústeres en la etapa inicial de nucleación. En este proceso, las cadenas de PS con menor peso molecular, favorecen la rápida nucleación de átomos metálicos dando lugar a la formación de un mayor número de clústeres, y por tanto originando un importante número de NPs de menores tamaños. Sin embargo, en presencia de cadenas de PS con mayor peso molecular, se favorece el efecto contrario; la mayor longitud de la cadena ralentiza el proceso de nucleación dando lugar a un menor número de clústeres y por tanto un menor número de partículas presentando éstos mayores tamaños. Como se ha señalado, este tipo de efecto se relaciona con la etapa inicial de nucleación de los átomos en el sistema, en la posterior evolución que el sistema presente, basada en proceso de migración de átomos o pequeños clústeres o bien en procesos de agregación entre partículas ya formadas, los efectos estéricos entre partículas resultarán determinantes en cada medio.

En el estudio de la síntesis de NPs de oro en presencia de ligandos poliméricos de PS tiolado se han analizado los efectos de la composición del medio y el peso molecular del ligando. El tipo de ligando empleado ha favorecido la estabilización coloidal del medio basado fundamentalmente en los efectos estéricos, mientras que el diferente grado de polimerización de cada una de las cadenas estudiadas ha determinado el tipo de partícula obtenida en cada medio. Dentro de cada serie se ha estudiado de manera particular el efecto de la diferente composición del medio, observándose su correlación con la polidispersidad mostrada en cada sistema.

3.1.4. Estudio y caracterización de la estabilidad coloidal en función de la temperatura para las diferentes dispersiones de nanopartículas de oro en presencia de ligando PS_n-SH

En relación a lo anteriormente recogido en el apartado de Antecedentes referente a la evolución de sistemas coloidales de NPs inducida por tratamiento térmico, en este apartado se presentan los diferentes estudios realizados para cada una de las series de NPs obtenidas sometidas a distintos tratamientos térmicos a temperatura controlada variando los tiempos de reacción. La diferente composición de cada sistema, junto con el diferente grado de polimerización de los ligandos tiolados de PS, condicionan la evolución en cada serie.

3.1.4.1 Influencia del valor de temperatura en el tratamiento térmico

A continuación se presentan los estudios realizados para las diferentes series de muestras sometidas a tratamientos térmicos. Se ha seguido el desarrollo del sistema coloidal con el tiempo caracterizando la evolución del tamaño y morfología de los núcleos metálicos fundamentalmente mediante las técnicas de espectroscopía UV-visible y TEM. Se presenta el estudio diferenciando entre las tres cadenas de ligando PS_n-SH empleadas en cada una de las series.

El procedimiento experimental tiene como objetivo someter las diferentes dispersiones de NPs estabilizadas con ligandos PS_n-SH en DMF a tratamiento térmico controlado. Para ello se ha empleado un baño de silicona a una temperatura fija, inferior al valor de la temperatura de ebullición del disolvente, en el que se han introducido las diferentes dispersiones conteniendo las NPs en tubos de vidrio de 2 cm de diámetro de manera que permitan un calentamiento homogéneo de toda la muestra en poco tiempo. Los tubos son sumergidos en el baño por tiempos controlados, de manera que permita el estudio de la evolución del sistema en función del tiempo de calentamiento. El proceso se puede seguir visualmente observando los diferentes cambios de color que experimentan las muestras en los tubos donde son sometidas a este tratamiento térmico.

Debido a la falta de estudios de sistemas coloidales en presencia de ligandos poliméricos, para fijar la temperatura de calentamiento del sistema de interés, Au@PS_nSH, que permita estudiar su evolución sin desestabilizar el medio, se ha realizado una investigación preliminar en presencia de NPs con ligandos PS_{26}SH. Los diferentes ensayos se han realizado con la muestra Au@PS_{26}SH-1, conteniendo NPs de oro con diámetro medio estimado de 1.6 ± 0.2 nm (Tabla 3). Tres alícuotas de 10 ml cada una se han sometido a tratamientos de calentamiento a diferentes temperaturas: 110 ºC, 130 ºC y 140 ºC. El seguimiento de la muestra se ha realizado visualmente hasta que se apreció un cambio de color

significativo, atribuido a una variación en el tamaño o morfología del coloide en disolución. A continuación se discuten las distintas respuestas obtenidas para cada una de las alícuotas tratadas a diferente temperatura.

En la Figura 24 se muestran los espectros en la región UV-visible más representativos recogidos en los diversos tratamientos a cada una de las temperaturas para la dispersión de NPs de oro obtenidas con 0.80 mM de $PS_{26}SH$.

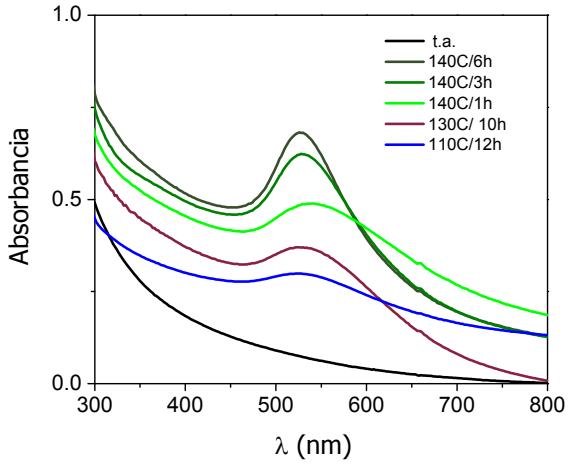


Figura 24. Espectros de absorción UV-visible para la muestra Au@PS_{26}SH-1 a temperatura ambiente (t.a.) y para diferentes alícuotas sometidas a tratamientos de calentamiento variando temperaturas y tiempos de reacción.

A modo de referencia se muestra el espectro para Au@PS_{26}SH-1 (línea negra) a temperatura ambiente, donde no se observa banda plasmónica debido al pequeño tamaño de los coloides de oro presentes. Para todos los tratamientos realizados resulta evidente la evolución del espectro con la aparición de la característica banda plasmónica localizada en torno a 525 nm, que evidencia el incremento en el tamaño de las NPs en la dispersión. Se observa que a medida que la temperatura se incrementa de 110 ºC a 130 ºC hasta 140 ºC, el espectro muestra una intensificación de la banda plasmónica por tiempos más cortos. Este comportamiento se hace más notable para la alícuota calentada a 140 ºC, la cual en tan solo 1 hora experimenta un grado de evolución similar a la muestra de 110 ºC en 12 horas. Ya que el interés en este estudio se centra en el control de la evolución con el tiempo, el empleo de tratamientos térmicos desarrollados a altas temperaturas no permitiría el que se pueda llevar a cabo un seguimiento exhaustivo del sistema. Por tanto se decidió seguir la evolución del sistema a la temperatura de 110 ºC. Hay que señalar que las alícuotas sometidas a tratamientos de calentamiento realizados a 100 ºC apenas han experimentado evolución. Este hecho se podría relacionar con una menor reactividad de la interfase ligando-NP debido a que a esta temperatura es coincidente o incluso ligeramente inferior a la T_g que presenta el polímero (~100 ºC), el cual actúa encapsulando la NP,

inhibiendo así el proceso de desorción del ligando protector a esta temperatura, etapa clave en el mecanismo de crecimiento de la partícula.

Las micrografías TEM correspondientes a los diferentes sistemas son visibles en la Figura 25, lo que permite estudiar la evolución en el tamaño y morfología de las diferentes alícuotas con la temperatura.

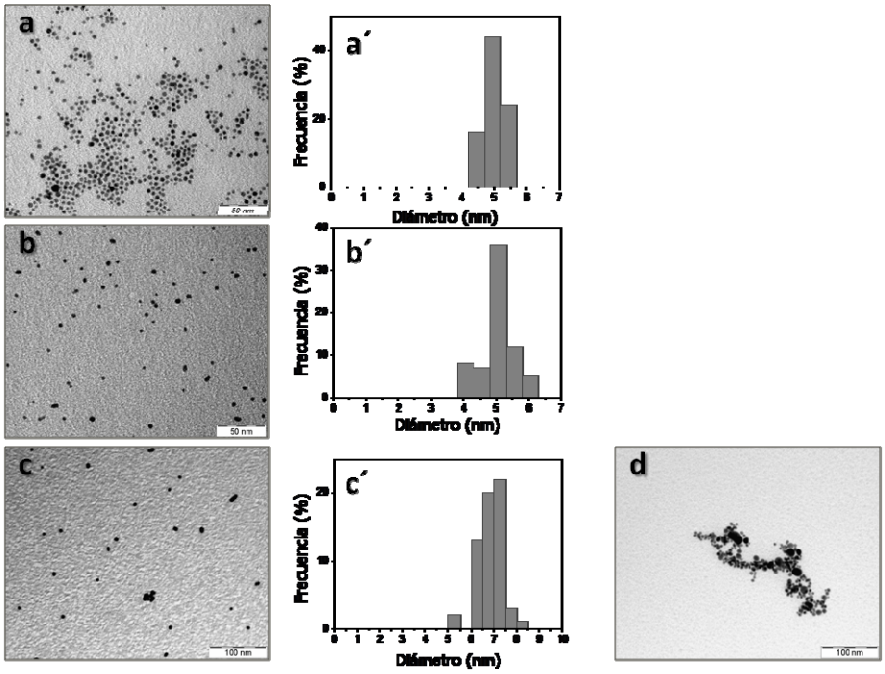


Figura 25. Imágenes TEM para la diferentes alícuotas de Au@PS_{26}SH-1 sometidas a los tratamientos de calentamiento a) 110 ºC, 12 horas; b) 130 ºC, 10 horas; c) 140 ºC, 1 hora y d) 140 ºC, 3 horas. Al margen derecho de cada imagen se muestran los histogramas con la distribución de tamaños correspondiente a cada muestra.

Los tamaños medios obtenidos por TEM para cada muestra se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Tamaños de las NPs para cada una de las alícuotas de Au@PS_{26}SH-1 tratadas a diferentes temperaturas y tiempos.

Temperatura(°C)	**Tiempo (h)**	**D_{TEM} (nm)**
110	12	4.9±0.4
130	10	5.0±0.4
140	1	6.9±0.5
140	3	agregados

Comparando con la dispersión de partículas de partida, Au@PS_{26}SH-1, con tamaño medio de 1.6±0.2 nm (ver Figura 10 imágenes TEM para PS_{26}SH) se observa un notable incremento en las dimensiones de los coloides. Significativamente, al aumentar la temperatura del tratamiento hasta los 140 ºC se observa una mayor evolución del mismo en más corto espacio de tiempo, obteniéndose partículas de 6.9 nm. Sin embargo en este sistema se observó que la estabilidad del medio se veía afectada. Para esta misma alícuota calentada durante tres horas se comenzó a observar un aumento significativo de la polidispersidad en los tamaños con la formación de agregados de grandes dimensiones (Figura 25, imagen d), indicativo de la desestabilización de la dispersión. Para las muestras tratadas a 110 ºC y 130 ºC se observa cómo evolucionan de manera más controlada obteniéndose partículas de 4.9 nm y 5.0 nm, para tiempos de 12 horas y 10 horas, respectivamente. En estos casos, las muestras tratadas con temperaturas menores se mostraron estables durante y después de los tratamientos a los que fueron sometidas, lo que se relaciona con la función protectora de la capa de ligando frente a fenómenos de coalescencia.

Atendiendo a la evolución controlada del proceso y la estabilidad del sistema observada para las muestras presentadas anteriormente, se decidió realizar en los tratamientos térmicos a 110 ºC.

3.1.4.2 Estudio de los diferentes sistemas Au@PS_n-SH sometidos a tratamiento térmico controlado

A continuación se presenta el estudio realizado a 110 ºC para las diferentes series de muestras, obtenidas en el apartado 3.1 Nanopartículas de oro estabilizadas por ligandos PS_n-SH de la memoria, variando la concentración de ligando PS_n-SH en el sistema (Tabla 8) en presencia de precursor metálico $HAuCl_4$ y siguiendo la metodología de síntesis *in situ* para obtención de las NPs.

Tabla 8. Variación en la concentración de ligando PS_n-SH presente en cada serie de muestras.

	Au@PS_{26}SH				**Au@PS_{75}SH**				**Au@PS_{167}SH**			
MUESTRA	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**
PSSH(mM)	0.80	0.50	0.10	0.07	0.76	0.50	0.10	0.06	0.80	0.48	0.21	0.06

Se siguió la evolución de los diferentes sistemas con el tiempo mediante espectrofotometría UV-visible, mientras que la caracterización de las NPs formadas se realizó mediante TEM.

Evolución en el sistema Au@PS_{26}SH sometido a tratamiento térmico controlado

Tal y como se ha mostrado en el apartado 3.1.3 de este capítulo, donde se estudió la formación de NPs de oro, este tipo de sistemas permiten el seguimiento de modo cualitativo por simple observación de las coloraciones que las muestras presentan a diferentes tiempos de tratamiento con temperatura, Figura 26.

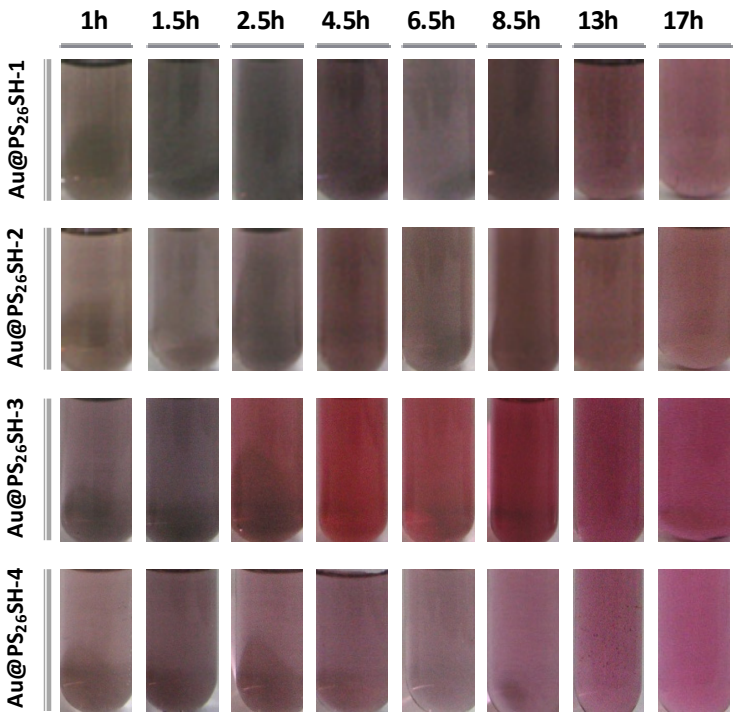


Figura 26. Evolución en el color de diferentes dispersiones de partículas con ligandos PS_{26}SH en función del tiempo para un tratamiento a 110 ºC.

Se observa cómo dependiendo de la diferente composición del sistema, y en consecuencia dependiendo del diferente tamaño de la partícula mostrado inicialmente, la coloración evoluciona de manera independiente en cada uno de los sistemas. En general se observa la variación de los tonos inicialmente marrones, debido a la presencia de NPs de pequeños tamaños, a tonalidades rosadas, indicativo de un cambio en el tamaño de la partícula.

Los cambios de color observados en cada una de los sistemas se relacionan con la evolución en la forma de los espectros, tal y como se muestra en la Figura 27.

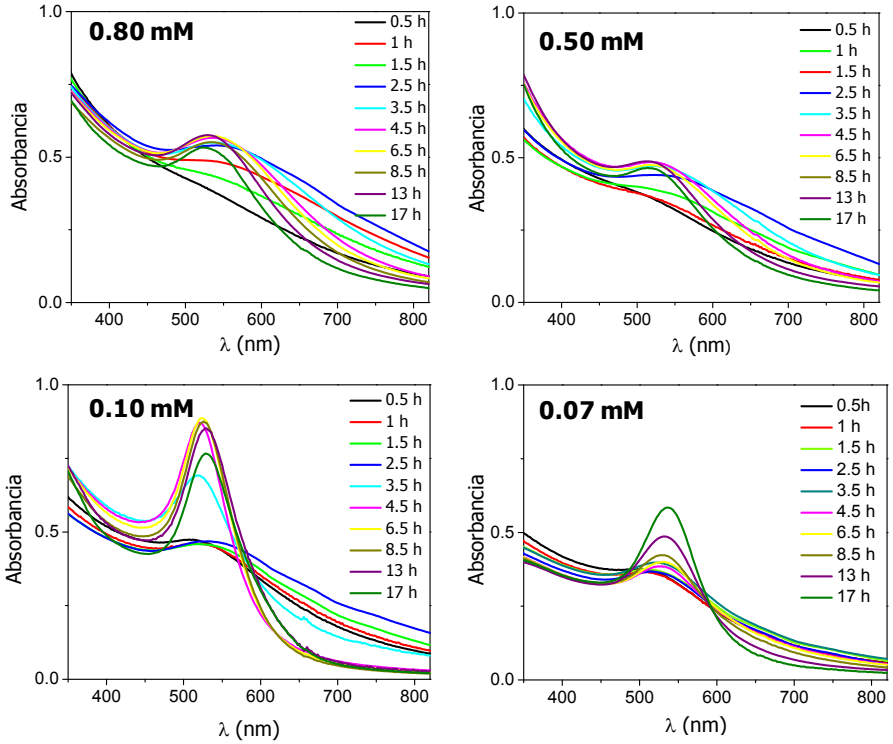


Figura 27. Evolución con el tiempo en los espectros UV-visible observada para cada uno de los sistemas Au@PS_{26}SH con el tratamiento a 110 ºC.

El decrecimiento de la relación PS:NP implica una mayor evolución observada en el sistema. A medida que la concentración de ligando aumenta se observa una mayor estabilidad del medio coloidal, lo que se refleja en la limitada variación experimentada en los espectros UV-visible. Comparativamente se aprecia cómo tras la evolución mostrada durante las 17 horas de calentamiento en muestras con concentraciones de PS_{26}SH de 0.80 y 0.50 mM, se ha observado la aparición y desarrollo de la banda plasmónica centrada en torno a los 525 nm. En ambas muestras se observa a partir de las 3.5 horas de tratamiento que el espectro apenas experimenta variaciones, indicativo de la estabilización de las partículas en disolución, dando lugar a dispersiones estables en las que se ha estimulado el desarrollo del coloide en un proceso inducido por temperatura. En el caso de las muestras preparadas a concentraciones de ligando inferiores, 0.10 y 0.07 mM, se observa una mayor evolución de las partículas en el sistema, especialmente a partir de las 3.5 horas de tratamiento, como ocurría en el caso anterior. Los espectros UV-visible muestran que a partir de este tiempo, el sistema experimenta un incremento importante de la intensidad que presenta la banda plasmónica. En estos sistemas, preparados con menor concentración de ligando, se favorece el crecimiento de las partículas

principalmente mediante el proceso de coalescencia, y donde el proceso de reencapsulación por parte del ligando se ve desfavorecido, contribuyendo así a la evolución en el tamaño y morfología de las partículas. Resulta importante señalar que las diferentes muestras estudiadas en esta serie se mantienen estables durante y después del tratamiento térmico al que son sometidas, lo que *a priori* permitiría la manipulación del coloide en función de tratamiento térmico empleado.

El análisis TEM de las dispersiones ha permitido complementar los resultados obtenidos mediante espectroscopía UV-visible. Se ha seguido la evolución de los diferentes sistemas tomando muestras puntualmente en tres etapas distintas del proceso acorde con la evolución mostrada en los espectros. Se analizaron las dispersiones de partículas para los tiempos 1.5, 4.5 y 17 horas, Figura 28.

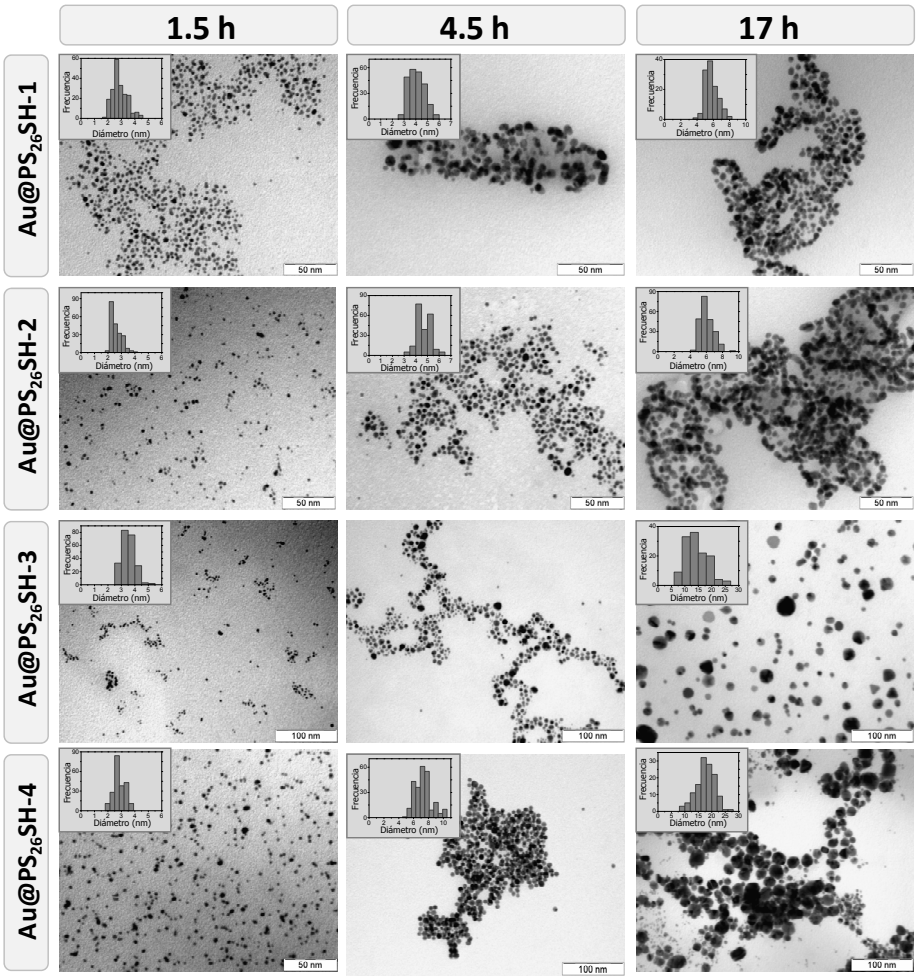


Figura 28. Imágenes TEM donde se muestra la evolución de los diferentes sistemas Au@PS_{26}SH durante el tratamiento a 110 ºC para tres tiempos 1.5, 4.5 y 17 horas. En cada imagen se muestra la distribución de tamaños.

A partir de la estimación de los diámetros medios y desviaciones estándar obtenidos a partir del tratamiento de las imágenes TEM se han obtenido los histogramas incluidos en la Figura 28, donde se observa la distribución de tamaños de las NPs. Estos datos, junto con los valores de λ_{max} de la banda plasmónica mostrada en los espectros UV-visible durante la evolución del tratamiento con temperatura, se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Caracterización del sistema Au@PS_{26}SH a diferentes tiempos de tratamiento con temperatura. Estimación de los valores de diámetro medio obtenidos a partir de análisis TEM y evaluación de la posición de λ_{max} en cada sistema.

Muestra	**PSSH (mM)**	**D_{TEM} (nm)**	**D_{TEM} (nm)/ (λ_{max})**		
		0 h	**1.5 h**	**4.5 h**	**17 h**
Au@PS_{26}SH-1	0.80	1.6±0.2	2.6±0.4	4.1±0.7 (524)	5.7±0.8 (524)
Au@PS_{26}SH-2	0.50	1.8±0.2	2.9±0.5 (497)	4.7±0.7 (529)	6.0±0.8 (516)
Au@PS_{26}SH-3	0.10	1.9±0.2	3.5±0.5 (525)	5.4±1.2 (528)	14.4±4.3 (532)
Au@PS_{26}SH-4	0.07	2.0±0.3	2.8±0.4 (515)	7.3±0.5 (529)	17.7±3.4 (539)

Las imágenes TEM muestran que, en general, en la evolución de las muestras se observa un incremento en el tamaño de las partículas inducido por el tratamiento térmico al que fueron sometidas. El distinto comportamiento observado en cada sistema viene influenciado directamente por la distinta composición del sistema que condiciona la evolución observada en cada caso. En la primera etapa del proceso, evaluada con las muestras tomadas a 1.5 horas de tratamiento, se observa un incremento en el tamaño de la partícula, lo que se corresponde con el desplazamiento a mayores longitudes de onda de la posición del máximo de la banda plasmónica, como se recoge en la Tabla 9. Los valores de los tamaños medios estimados fueron de 2.6, 2.9, 3.5 y 2.8 nm para la serie con decrecimiento en la relación polímero/partícula. En este primera etapa los diferentes sistemas presentaron así una evolución paralela, mostrando un incremento de tamaño medio del orden de 1 nm y valores de polidispersidad mayores en relación a las dispersiones originales de NPs. Incrementando el tiempo de tratamiento hasta las 4.5 horas, etapa en la que el espectro UV-visible muestra un cambio significativo para las diferentes muestras, se obtuvieron partículas con mayores dimensiones, manteniendo la morfología esférica inicial. Se ha observado el desplazamiento de las posiciones de λ_{max}, acorde con el aumento de los tamaños medios estimados que evolucionaron hasta 4.1, 4.7, 5.4 y 7.3 nm a medida que la concentración de PS_{26}SH disminuye en el medio. La evolución de las diferentes dispersiones de partículas en este punto responden a las distintas composiciones del medio, de manera que, al

aumentar la concentración de ligando el proceso se desarrolla de manera más controlada y con menor polidispersidad en la distribución de tamaños obtenida.

La última etapa evaluada en el proceso mediante análisis TEM, corresponde a 17 horas de tratamiento. En esta etapa se hace ya más evidente el efecto de la variación de la composición de ligando en el medio. Los tamaños medios estimados varían desde valores de 5.7 y 6.0 nm para las muestras 0.80 y 0.50 mM, respectivamente, hasta 14.4 y 17.7 nm correspondientes con concentraciones $PS_{26}SH$ de 0.10 y 0.07 mM. De manera significativa se destaca también la importante polidispersidad observada en estos dos últimos sistemas, además de la alteración de la morfología esférica, predominante, hasta ahora, en toda la serie de muestras estudiadas. En el caso de Au@PS_{26}SH-3, donde las partículas aparecen de forma más dispersa en la imagen, se encuentra la formación de NPs en morfologías triangulares, además de las predominantes con formas esféricas de diversos tamaños. El efecto de una menor estabilización por parte del ligando favorecería el crecimiento incontrolado de las partículas además de contribuir a la no homogeneidad en los tamaños obtenidos.

En líneas generales, teniendo en cuenta toda la transición estudiada para los diferentes sistemas, se observan distintos tipos de evolución directamente dependientes de la relación polímero:partícula de cada medio. Los sistemas con una mayor relación polímero:partícula, Au@PS_{26}SH-1 y Au@PS_{26}SH-2, evolucionan de manera más controlada hasta los 6 nm de diámetro, obteniéndose muestras con menor polidispersidad en los tamaños. La presencia de una mayor concentración de ligando da lugar a que el crecimiento inducido con temperatura trascurra mayoritariamente mediante un proceso tipo Ostwald, el cual asegura distribuciones de tamaños más estrechas, donde las pequeñas partículas existentes antes del tratamiento térmico dan lugar a la formación de partículas de mayores dimensiones. Disminuyendo la relación polímero:partícula se observa una mayor evolución en las tres etapas analizadas mediante TEM, como corresponde a Au@PS_{26}SH-3 y Au@PS_{26}SH-4. El crecimiento inducido con la temperatura se hace mucho más notable, obteniéndose tamaños máximos del orden de los 14-17 nm pero también se acusa el importante grado de polidispersidad que éstas presentan. En este caso, durante el control del sistema establecido con las tres etapas fijadas en los tiempos 1.5, 4.5 y 17 horas, la evolución se muestra de manera controlada durante el primer tiempo, con polidispersidad poco significativa, lo que obedecería a un proceso del crecimiento de tipo Ostwald. Con el progreso en el tratamiento, y debido a una menor concentración de ligando, el crecimiento se ve favorecido como consecuencia de procesos de coalescencia, lo que justifica las mayores polidispersidades observadas en las partículas. La disminución de ligando en el medio provoca que la etapa de reencapsulación, tras la coalescencia de las NPs, no sea tan efectiva, conduciendo al crecimiento no controlado observado en estos sistemas.

Evolución en el sistema Au@PS_{75}SH sometido a tratamiento térmico controlado

En esta segunda serie de muestras sometidas a tratamiento con temperatura, se estudiará el efecto de un incremento en el peso molecular de ligando, PS_{75}SH. Las diferentes composiciones del medio varían ligeramente en relación a las mostradas anteriormente, Tabla 2.

La muestras han sido sometidas a tratamientos térmicos siguiendo la metodología presentada para la serie Au@PS_{26}SH. A medida que avanza el tiempo, en los diferentes sistemas sometidos a calentamiento constante de 110 ºC se observa una evolución en la coloración presentada por las diferentes muestras, Figura 29.

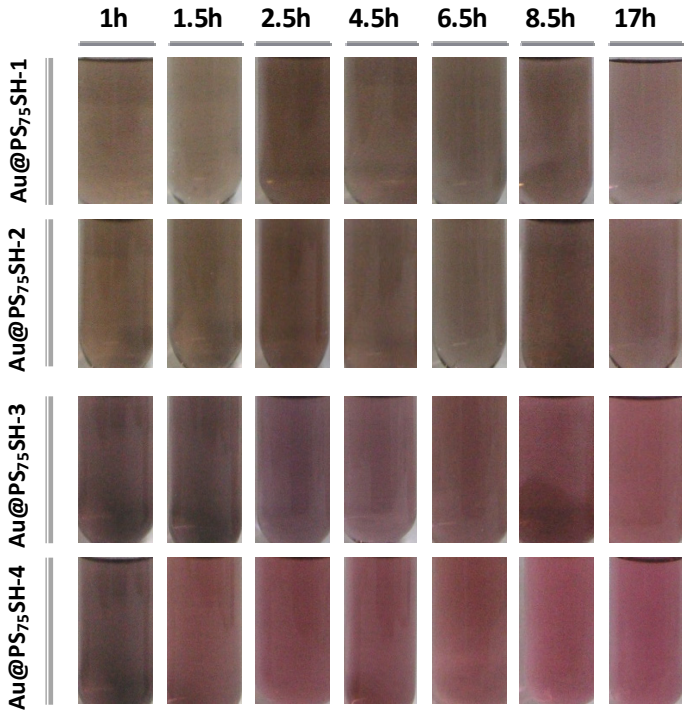


Figura 29. Evolución del color experimentada para las diferentes dispersiones de partículas en matriz de PS_{75}SH en función del tiempo para tratamiento de calentamiento a 110 ºC.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la relación directa que se establece entre el color de la dispersión y el tamaño de la partícula permite seguir la evolución del proceso de manera muy cualitativa. Este hecho se relaciona también directamente con el comportamiento observado en el espectro UV-visible registrado para cada tiempo en las diferentes muestras, Figura 30.

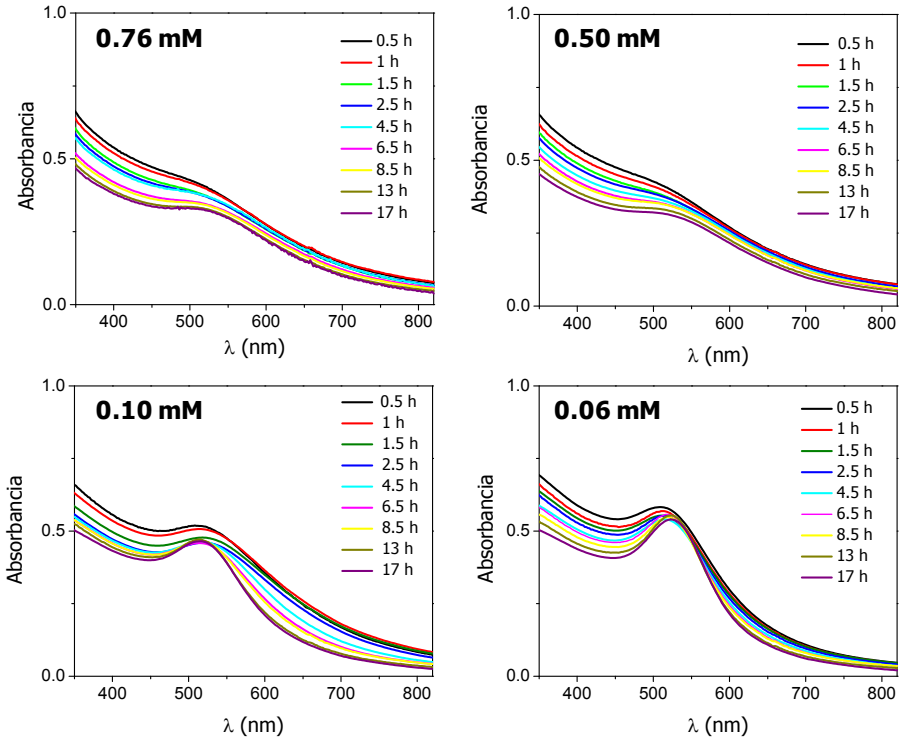


Figura 30. Evolución con el tiempo en los espectros UV-visible observada para cada uno de los sistemas Au@$PS_{75}SH$ con el tratamiento a 110 ºC.

En líneas generales, en relación a lo observado anteriormente para la serie preparada con $PS_{26}SH$, el aumento en el peso molecular del ligando da lugar a un crecimiento más controlado de la partícula. Para los sistemas preparados con una mayor concentración de ligando, 0.76 y 0.50 mM, se observa un lento desarrollo de la banda plasmónica obteniéndose al cabo de las 17 horas de tratamiento espectros con λ_{max} en torno a 520 nm y de poca intensidad. Para los sistemas obtenidos a menores concentraciones de ligando, 0.10 y 0.06 mM, los espectros registrados muestran una mayor evolución en el proceso de crecimiento inducido con temperatura. Se observa una intensificación de la banda y también un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de λ_{max} a medida que el tiempo de tratamiento se incrementa.

Mediante TEM se han analizado los diferentes sistemas en tres etapas distintas en el desarrollo del proceso. Se han estudiado los diferentes sistemas a los tiempos 1.5, 4.5 y 17 horas, con el objetivo de poder seguir los cambios en el tamaño y morfología experimentados por las partículas en el medio, Figura 31.

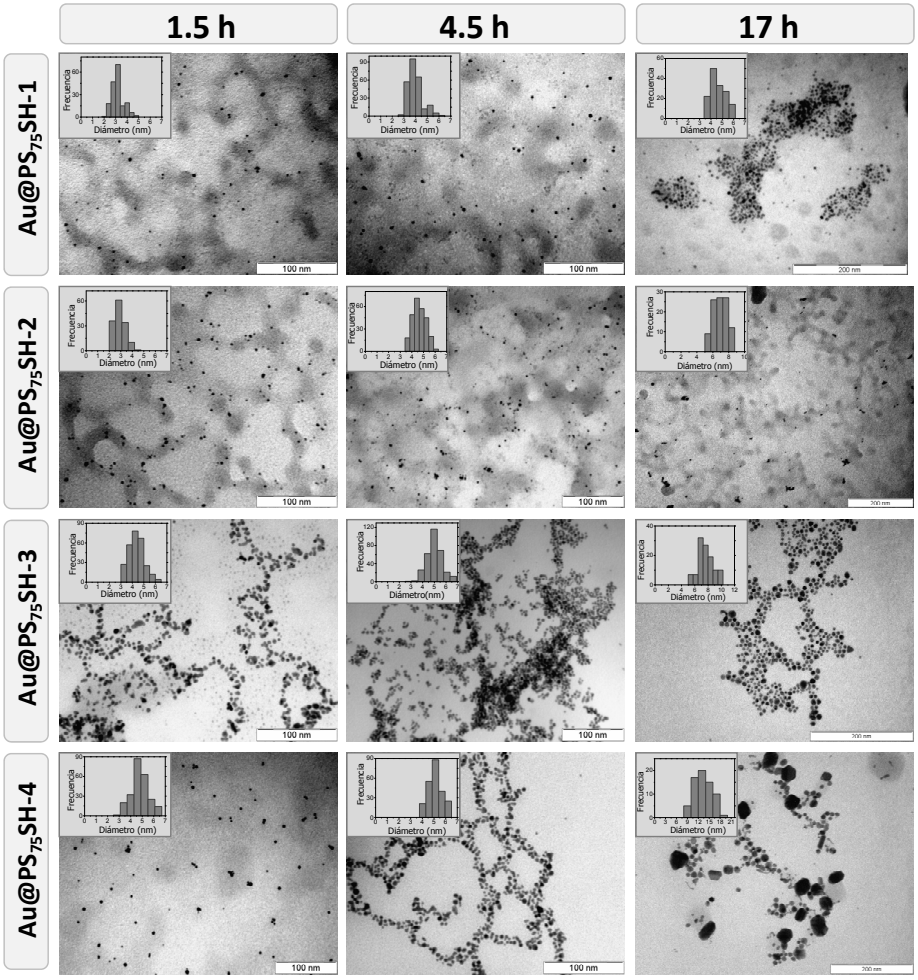


Figura 31. Imágenes TEM donde se muestra la evolución de los diferentes sistemas Au@PS_{75}SH durante el tratamiento a 110 ºC para tres tiempos; 1.5, 4.5 y 17 horas. En cada imagen se muestra el histograma con la dispersión de tamaños estimada.

A partir de las imágenes TEM obtenidas a los distintos tiempos de desarrollo del proceso, se han estimado los valores de diámetro medio para cada sistema y la distribución de tamaños existente en cada etapa, como muestra la Tabla 10. También se indica el valor de la longitud de onda a la que se localiza el máximo de la banda plasmónica (λ_{max}), en relación directa con el tamaño y morfología de las NPs.

Tabla 10. Caracterización de la evolución del sistema Au@$PS_{75}SH$ a diferentes tiempos de tratamiento con 110 ºC. Estimación de los valores de diámetro medio realizada a partir de análisis TEM y posición de λ_{max} en cada sistema.

Muestra	PSSH (mM)	D_{TEM} (nm)	D_{TEM} (nm)/ (λ_{max})		
		0 h	1.5 h	4.5 h	17 h
Au@$PS_{75}SH$-1	0.76	2.3±0.5	3.2±0.6 (510)	3.9±0.6 (514)	4.6±0.5 (522)
Au@$PS_{75}SH$-2	0.50	2.2±0.5	3.0±0.5 (509)	4.6±0.5 (522)	6.9±0.8 (519)
Au@$PS_{75}SH$-3	0.10	3.5±0.4	4.3±0.6 (520)	5.0±0.7 (524)	7.6±1.3 (518)
Au@$PS_{75}SH$-4	0.06	4.1±0.4	4.9±0.9 (519)	5.3±0.7 (521)	13.5±2.8 (525)

A partir del análisis de las imágenes de TEM para toda la serie de muestras se observa el incremento de tamaño de la partícula, inducido por el tratamiento térmico al que fueron sometidas las diferentes dispersiones. Como ya se había deducido del análisis realizado a partir de la evolución de los espectros UV-visible, mediante TEM se comprueba como el crecimiento de las partículas ha ocurrido de manera progresiva, de modo que los valores de polidispersidad apenas se han visto afectados y los tamaños finales obtenidos corresponden a un mecanismo de crecimiento controlado. El aumento en el peso molecular del ligando, $PS_{75}SH$, y por tanto también de su longitud, resulta determinante en el comportamiento observado en esta serie. Atendiendo a las diferencias en la composición de los sistemas, se observa como las muestras con mayor concentración de ligando, 0.76 mM y 0.50 mM experimentan un crecimiento más lento y restringido, especialmente para la concentración 0.76 mM que muestra un tamaño medio de 4.6 nm al cabo de las 17 horas de tratamiento. El comportamiento observado en el caso de bajas concentraciones de ligando, 0.10 mM, resulta coherente con el observado a mayores concentraciones y con el hecho de que la disminución en la concentración se ve compensado en este caso con la mayor eficacia que este ligando, de cadena más larga, ofrece a la hora de controlar el proceso de crecimiento y la estabilidad coloidal. Sin embargo, disminuyendo todavía más este valor de concentración hasta 0.06 mM, se observa que el crecimiento de la partícula resulta menos controlado, presentándose incluso una importante formación de agregados, como se observa en la imagen tomada a las 17 horas de tratamiento.

En líneas generales se puede comprobar que el empleo de ligandos $PS_{75}SH$, de mayor peso molecular, ofrece un mayor control en el proceso de crecimiento de la NP inducido por temperatura. Fundamentalmente, el crecimiento se basa en un mecanismo tipo Ostwald muy controlado debido a la eficacia en el proceso de estabilización o reencapsulación que gobierna la etapa final de crecimiento e impide que fenómenos de coalescencia con menor control compitan en dicho proceso. Se ha observado

también que la disminución de los valores de concentración de ligando en el medio hasta 0.06 mM, ha propiciado que, a tiempos largos de tratamiento (17 horas), debido al crecimiento experimentado en etapas previas y al menor control en la estabilización de las partículas acusado por el descenso en la concentración de ligando presente, el crecimiento se vea afectado por procesos de coalescencia poco controlados que dan lugar al crecimiento de partículas por la simple aglomeración de las ya presentes en el medio. Este tipo de fenómeno, con menor control debido a la menor estabilidad de la capa protectora de ligando, también había sido observado, incluso en mayor grado, en la serie preparada con $PS_{26}SH$, en donde ya se presentaba en sistemas con concentraciones de 0.10 mM. Esto pone de manifiesto que el empleo de ligandos con mayor peso molecular estabilizan más efectivamente las NPs frente a los mecanismos mencionados.

Evolución en el sistema Au@$PS_{167}SH$ sometido a tratamiento térmico controlado

En la tercera de las series preparadas se emplean cadenas poliméricas de ligando, $PS_{167}SH$, donde el peso molecular de ligando se ve incrementado hasta valores de 17000 g/mol. Como en apartados anteriores, se ha preparado una serie de cuatro muestras variando composiciones del sistema, atendiendo a las diferentes concentraciones de ligando empleadas, de modo similar al recogido en la Tabla 2 mostrada al inicio del capítulo.

Las diferentes muestras son sometidas a tratamiento térmico a 110 ºC por tiempos controlados. En la Figura 32 se muestra la evolución experimentada por las diferentes muestras en las distintas etapas del proceso.

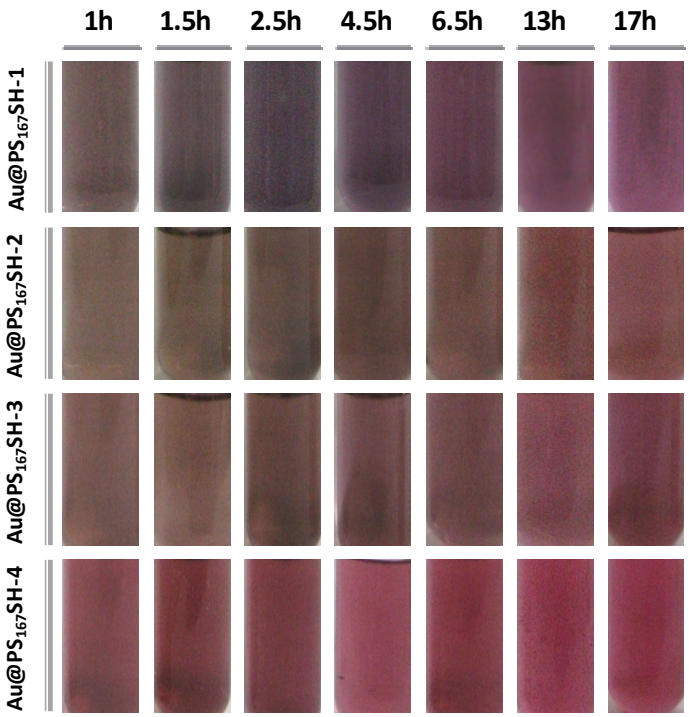


Figura 32. Evolución del color experimentada en las diferentes dispersiones de NPs en presencia de ligandos $PS_{167}SH$ en función del tiempo para tratamiento a 110 ºC.

La evolución resulta significativa atendiendo las diferentes tonalidades que cada muestra presenta, dependiendo de la composición del medio y del tiempo de tratamiento. A medida que la concentración de polímero disminuye se obtienen dispersiones con colores más rosáceos, indicativo del mayor incremento en el tamaño de las NPs en la dispersión.

También en este caso se ha caracterizado el proceso mediante espectroscopía UV-visible, de manera que se pueda seguir la variación de la absorción conforme se incrementan los tiempos de tratamiento en el sistema.

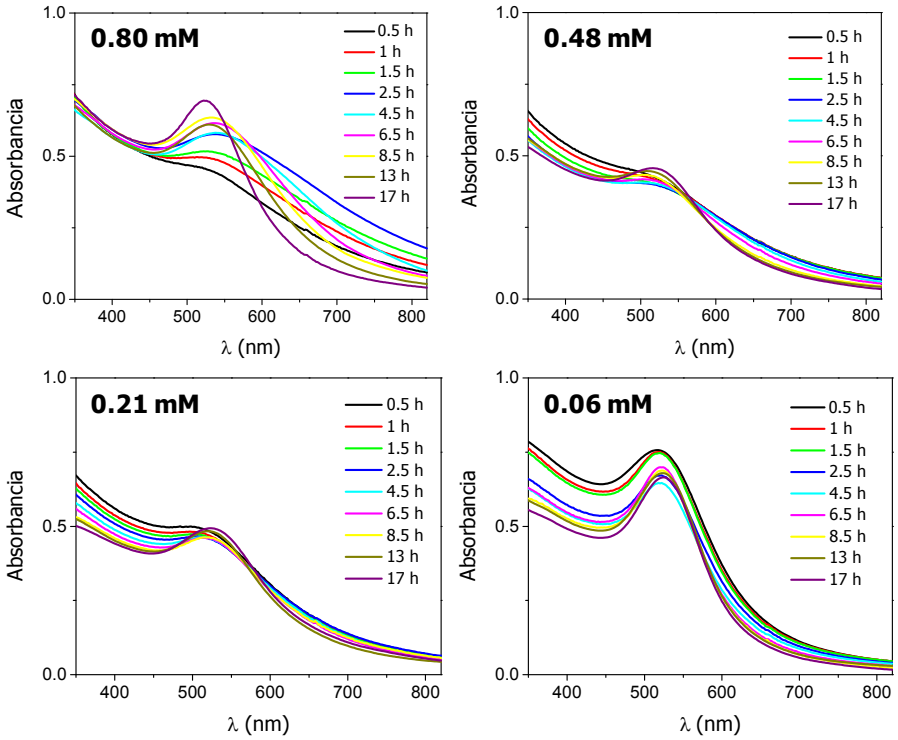


Figura 33. Evolución con el tiempo en los espectros UV-visible observada para cada uno de los sistemas Au@PS_{167}SH con el tratamiento a 110 ºC.

La Figura 33 muestra la evolución experimentada para las diferentes muestras estabilizadas con ligando PS_{167}SH. Analizando de modo general la evolución en relación a los tiempos de tratamiento se observa solamente después de 6.5–8.5 horas un significativo aumento en la intensidad de la banda plasmónica, al mismo tiempo un estrechamiento y un ligero desplazamiento de su λ_{max} hacia mayores longitudes de onda. Este comportamiento resulta concordante con un incremento en el tamaño de la partícula inducido por la temperatura. Por otro lado, no se observa un cambio significativo con la composición de las muestras. En general todas las muestras evolucionan de manera controlada en presencia de ligandos de mayor peso molecular, comportamiento que significativamente contrasta con lo observado anteriormente para el sistema Au@PS_{26}SH.

Se ha realizado el seguimiento de las diferentes dispersiones de NPs mediante análisis TEM llevado a cabo en tres etapas correspondientes a tratamientos de 1.5, 4.5 y 17 horas, como se muestra en la Figura 34.

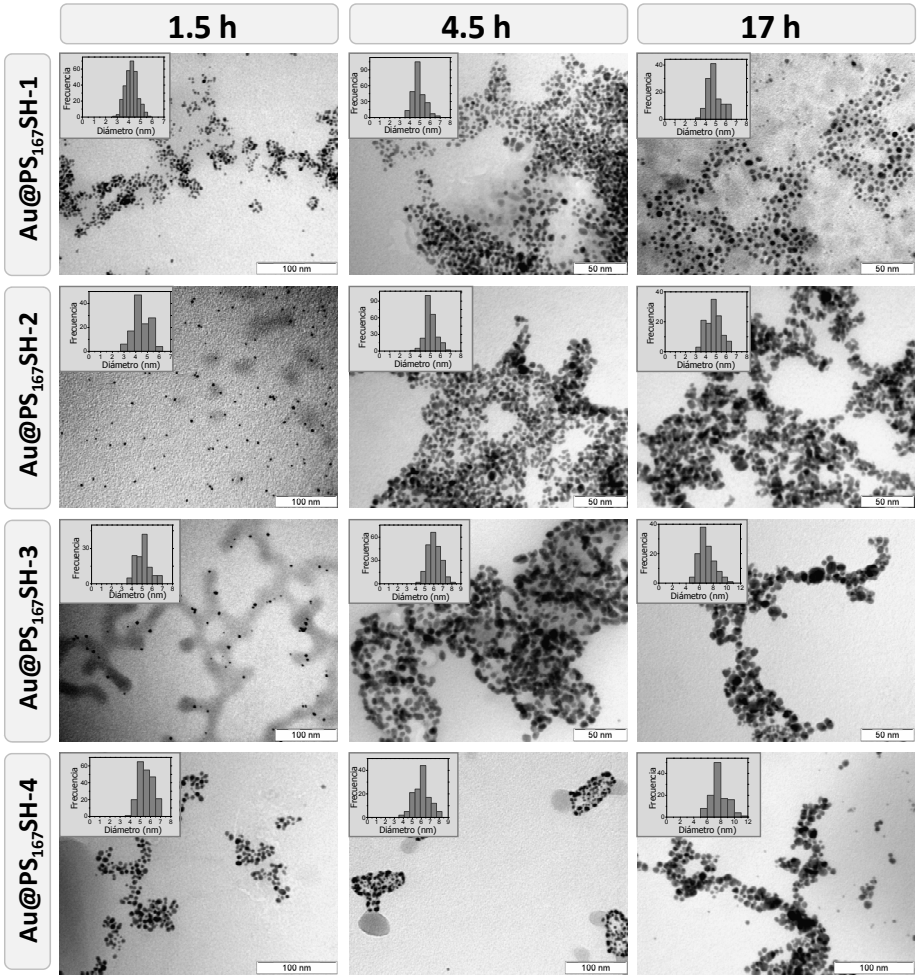


Figura 34. Imágenes TEM donde se muestra la evolución de los diferentes sistemas Au@PS_{167}SH durante el tratamiento a 110 ºC para tres estados diferenciados del proceso; 1.5, 4.5 y 17 horas. En cada imagen se muestra el histograma con la dispersión de tamaños estimada.

Como se ha observado en la evolución mostrada mediante los espectros UV-visible recogidos, la progresión seguida para las distintas muestras se corresponde a un crecimiento controlado con el tiempo. A partir del análisis TEM se estiman los tamaños medios de las NPs alcanzados en cada una de las etapas objeto de estudio. Finalmente, en la Tabla 11 se recogen estos datos, junto con los valores de λ_{max} registrados en cada etapa.

Tabla 11. Caracterización de la evolución del sistema Au@PS_{167}SH a diferentes tiempos de tratamiento a 110 ºC. Estimación de los valores de diámetro medio realizados a partir de análisis TEM y evaluación de la posición de λ_{max} en cada sistema.

Muestra	PSSH (mM)	D_{TEM} (nm)	D_{TEM} (nm)/ (λ_{max})		
		0 h	1.5 h	4.5 h	17 h
Au@PS_{167}SH-1	0.80	2.8±0.4	4.2±0.5 (533)	4.8±0.6 (542)	4.9±0.7 (545)
Au@PS_{167}SH-2	0.48	3.9±0.5	4.5±0.7 (513)	5.1±0.7 (519)	5.2±0.7 (521)
Au@PS_{167}SH-3	0.21	5.0±0.5	5.3±1.0 (508)	6.0±0.6 (512)	7.0±1.2 (526)
Au@PS_{167}SH-4	0.06	4.6±1.3	5.6±0.8 (519)	6.0±0.9 (520)	7.9±1.4 (528)

Comparativamente, en relación a la evolución experimentada en el sistema Au@PS_{75}SH, ahora con el uso de ligandos de mayor longitud, PS_{167}SH, se consigue controlar en mayor medida el crecimiento de la partícula. Especialmente, en el caso de las muestras Au@PS_{167}SH-1 y Au@PS_{167}SH-2, con mayor concentración de ligando, se observa cómo tras el incremento de tamaño experimentado a 4.5 horas, apenas se observa cambio alguno con el tratamiento realizado hasta las 17 horas, donde el aumento de tamaño se ha estimado en 0.1 nm. Esta tendencia se mantiene incluso en el caso de las muestras con menor concentración de ligando, 0.06 mM, donde el tamaño medio estimado evoluciona de 6.0 nm, a las 4.5 horas de tratamiento, hasta 7.9 nm después de 17 horas. Aunque en este caso sí se acusa un incremento importante en el índice de polidispersidad; la evolución muestra un proceso más controlado, dando lugar a partículas estabilizadas en el medio incluso en el caso de tratamientos continuados en el tiempo. Este hecho se fundamenta en el uso de ligandos de cadena más larga, de acuerdo a la tendencia ya observada para el sistema Au@PS_{75}SH. Ligandos de cadena más larga aseguran la estabilidad de la partícula, aun en medios donde la concentración se ha reducido considerablemente como es el caso de Au@PS_{167}SH-4.

Efecto del tratamiento térmico controlado en las diferentes series de nanopartículas de oro preparadas

El análisis conjunto de la evolución experimentada por los diversos sistemas sometidos a similares procesos de crecimiento inducido por temperatura, permite indirectamente la evaluación de la influencia de la cadena de ligando en la estabilidad coloidal de la partícula. Los factores directamente relacionados con ello resultaron ser la composición del medio, dependiente principalmente de la

concentración de ligando, y el peso molecular del ligando. Este último factor, tratándose de un polímero de cadena lineal, se traduce en la longitud de la cadena de PS, en cuyo extremo terminal presenta el grupo funcional tiol que actúa de anclaje a la superficie de la NP de oro. Este tipo de interacción específica con la superficie metálica determina en parte la reactividad en el proceso de crecimiento de la partícula, participando en las etapas de desorción y reencapsulación que sufre el ligando para permitir el crecimiento del núcleo metálico. Este proceso transcurre sometido a mecanismos tipo Ostwald y/o a coalescencia. En el estudio presentado, donde la naturaleza del medio es análoga en todos los sistemas, la reactividad de la interfase ligando-núcleo metálico resulta seguir una tendencia similar para las diferentes series estudiadas, variando el peso molecular del ligandos, mientras que dentro de cada serie, tan solo se ve condicionada por el diferente grado de recubrimiento que cada partícula, dependiendo de la composición del sistema, puede presentar.

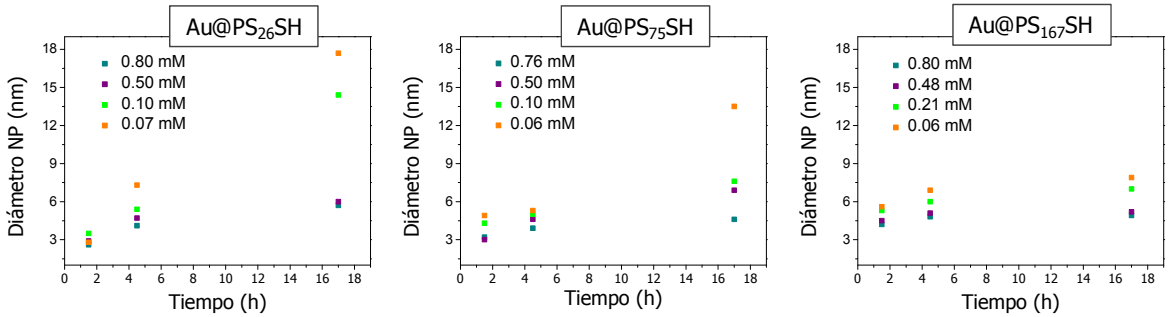


Figura 35. Evolución del tamaño de las NPs a diferentes tiempos para cada una de las series preparadas: Au@PS_{26}SH, Au@PS_{75}SH y Au@PS_{167}SH sometidas a tratamiento a 110 °C.

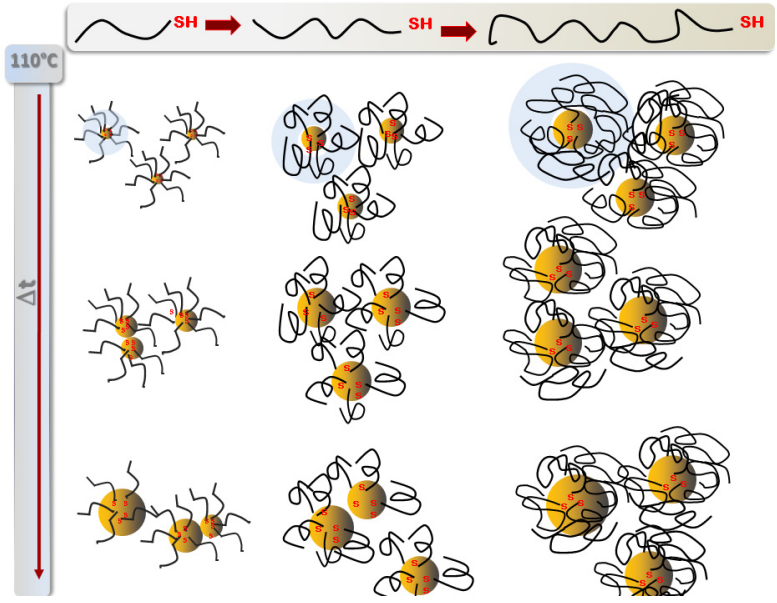
En la Figura 35 se representa la evolución mostrada para las diferentes dispersiones de NPs atendiendo a las variables que determinan el sistema: el peso molecular del ligando polimérico empleado y la composición de cada medio estudiado. En los diferentes gráficos mostrados, se puede observar como aumentando el peso molecular del ligando (de izquierda a derecha) el cambio en el tamaño de las NPs con el tiempo resulta cada vez menos significativo. Este hecho se puede relacionar con la mayor estabilidad que los ligandos de mayor peso molecular ofrecen frente a los procesos de crecimiento. En los sistemas estudiados de NPs estabilizadas por moléculas de alcanotiolatos con cadenas que oscilan entre los 5 y 17 átomos de carbono, donde se observa la misma tendencia evolutiva con la longitud de la cadena de ligando, se consideran determinantes los factores energéticos relacionados con la energía cohesiva existente entre las cadenas de ligando que encapsulan el coloide.[78,94] Cuanto mayor es la

[94] B.L.V. Prasad, S.I. Stoeva, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde *Langmuir* 18, 7515-7520, 2002.

cadena de ligando, mayor será la energía de interacción cohesiva de tipo van der Waals entre las moléculas de ligando adyacentes que interaccionan con la superficie de la partícula.

Atendiendo al factor de la diferente relación ligando:partícula de cada medio, se observa como este efecto resulta bastante determinante en todas las series estudiadas, independientemente del tipo de cadena de PS, y resulta especialmente acusado para el sistema Au@PS_{26}SH. En general, cuanto mayor es la concentración de ligando en el medio, el equilibrio entre los procesos de adsorción y desorción del ligando que estabiliza la NP se ve claramente desplazado hacia el favorecimiento de la reencapsulación del coloide, lo que contribuye a disminuir el incremento de tamaño experimentado en condiciones de tratamiento con temperatura.

Sin duda, el factor más determinante en el estudio comparativo realizado para las tres series de muestras sometidas a tratamiento térmico controlado, ha resultado ser la diferente longitud de la cadena de ligando.[95] Mientras que todos los sistemas objeto de estudio se mostraron estables, incluso después de finalizado el tratamiento, el proceso de crecimiento de las partículas sí ha evolucionado de manera diferente atendiendo a los distintos pesos moleculares de los ligandos utilizados, Esquema 13.



Esquema 13. Efecto de la variación en el peso molecular del ligando en el tratamiento del crecimiento inducido por temperatura (110 ºC) de las diferentes series Au@PS_n-SH con M_n creciente (de izquierda a derecha). Las cadenas cortas de polímero (izquierda) inducen procesos de agregación poco controlada, sin embargo los ligandos de cadena larga (derecha) aseguran la estabilización estérica frente a este tipo de fenómenos.

[95] X. Jia, J. Listak, V. Witherspoon, E.E. Kalu, X. Yang, M.R. Bockstaller *Langmuir* 26, 12190-12197, 2010.

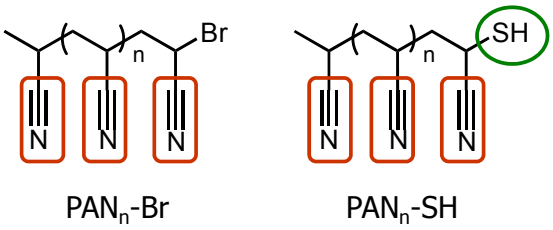
De manera notable, se ha determinado que el mejor control durante todo el proceso se consigue empleando el ligando de cadena más larga, $PS_{167}SH$, el cual, incluso a tiempos largos de tratamiento previene la formación de agregados coloidales, asegurando el crecimiento de la partícula de manera independiente, y eludiendo así procesos de coalescencia poco controlados. De esta manera, $PS_{167}SH$ actúa estabilizando la partícula estéricamente y asegurando su crecimiento sin que existan interacciones de tipo atractivo entre NPs vecinas que conlleven a su coalescencia y a procesos de agregación que desestabilicen el sistema. El mecanismo de maduración de Ostwald rige, mayoritariamente en este caso, el proceso de incremento en el tamaño de la partícula. Las partículas mayores crecen a expensas de las más pequeñas condicionadas por los procesos que se desarrollan en la interfase. En esta situación, este hecho se ve favorecido frente a mecanismos de coalescencia por la estabilidad que aporta la larga cadena de polímero interaccionante con la partícula, que asiste en la etapa de reencapsulación del coloide y por tanto en su estabilización. Atendiendo a la distinta composición del medio, para este sistema $Au@PS_{167}SH$, se ha comprobado que este efecto resulta menos significativo para los rangos de concentración de ligando estudiados.

Para los ligandos de cadena corta, como se ha visto para $PS_{26}SH$, la influencia de la composición del medio resulta más significativa que para ligandos de cadena corta. Se ha comprobado que la protección de la partícula frente a procesos de coalescencia y agregación se hace más efectiva en condiciones de altas concentraciones de ligando. En esta situación el incremento en el tamaño de la partícula transcurre de modo más progresivo, ya que el exceso de ligando minimiza los procesos de desorción promovidos por el tratamiento con temperatura lo que inhibe la reactividad superficial de la partícula, que puede de sufrir procesos de coalescencia entre partículas que dan lugar al incremento de tamaño de los coloides. El efecto contrario se observa al disminuir la concentración de ligando de cadena corta en el sistema. Debido a la menor longitud de la cadena de PS, la capa protectora de ligando que estabiliza la NP se hace insuficiente, por lo que fenómenos de interacción atractiva entre partículas vecinas, no contrarrestados por efectos de tipo estérico que operan en función a la capa protectora de ligando, conllevan al incremento incontrolado del tamaño de la partícula de manera inhomogénea (Esquema 13).

Como se ha señalado anteriormente, en los distintos sistemas sometidos a tratamiento térmico, las dispersiones de NPs resultantes han mostrado alta estabilidad frente a procesos de coagulación que conducen a la desestabilización irreversible del sistema. Este hecho resulta significativo atendiendo a la capacidad estabilizadora que este tipo de ligandos ofrece a la dispersión coloidal, ya que la estabilidad que presentan los grupos funcionales tiol, determinantes en la interacción superficial con las NPs, es elevada a pesar de las condiciones de alta temperatura, en las que la estabilidad de las interacciones S-Au se ven desfavorecidas.

3.2 NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PRESENCIA DE LIGANDOS PAN

Las cadenas de homopolímero PAN_n, obtenidas mediante polimerización ATRP, se han empleado para la síntesis y estabilización de NPs de oro siguiendo una estrategia sintética similar a la presentada para la preparación del sistema Au@PS_n-SH. Además de las cadenas PAN_n-SH obtenidas tras tratamiento de post-polimerización con grupos tioles en posición terminal de la cadena, se ha estudiado el uso de PAN_n-Br sin funcionalizar para la síntesis de coloides metálicos de oro, teniendo en cuenta los propios grupos funcionales nitrilo (C≡N), presentes en las diferentes unidades monoméricas que constituyen la cadena de homopolímero.



PAN_n-Br PAN_n-SH

Esquema 14. Funcionalidad en las cadenas PAN_n empleadas en la síntesis y estabilización de NPs.

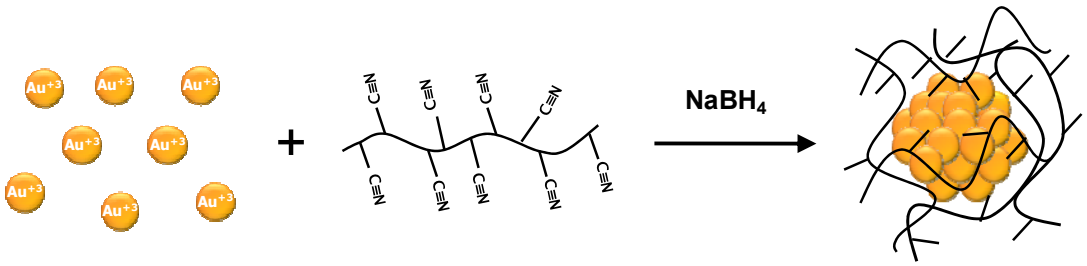
Atendiendo al distinto tipo de funcionalización que muestra la cadena de ligando PAN, se han empleado dos tipos de cadenas poliméricas para la síntesis controlada de NPs, Esquema 14. Para cada una de ellas se ha estudiado y caracterizado el producto obtenido en cada una de las reacciones de síntesis de NPs y la evolución temporal experimentada en cada medio.

3.2.1 Síntesis y estabilización de nanopartículas en presencia ligando polimérico PAN_n-Br

De manera novedosa, debido a los pocos trabajos encontrados en la bibliografía en los que se haga referencia al uso de este tipo de polímero en la generación o estabilización de partículas de dimensiones nanométricas, se ha llevado a cabo la síntesis *in situ* de NPs de oro en presencia de ligando PAN_n-Br, para el cual se evaluó la capacidad de estabilización. Como se muestra en el Esquema 14, este ligando presenta grupos funcionales nitrilo en las unidades monoméricas, los cuales poseen

una alta capacidad de coordinación con diferentes centros metálicos,[96] lo que resulta de fundamental interés en presencia de NPs de naturaleza metálica, como las de oro preparadas en este sistema.

El proceso se inicia con la disolución de la sal precursora, $HAuCl_4$, en presencia de cadenas de ligando polimérico. A continuación, tras la adición de $NaBH_4$ tiene lugar la reducción química de los cationes metálicos en el medio, lo que da lugar a la formación de pequeños clústeres de oro que evolucionan formando las NPs, Esquema 15. De manera más detallada en el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se especifican las condiciones experimentales de la síntesis.



Esquema 15. Síntesis NPs de oro en matriz PAN_n-Br mediante reducción química con $NaBH_4$.

Se han empleado dos tipos de cadenas de PAN_n-Br de diferente peso molecular, lo que se relaciona directamente, teniendo en cuenta el tipo de funcionalidad estructural de los grupos nitrilo en la cadena, con la diferente concentración molar de grupos nitrilo por cadena y por tanto diferente composición en el sistema objeto de estudio. En la Tabla 12 se indican los dos tipos de ligandos PAN_n-Br empleados.

Tabla 12. Cadenas PAN_n-Br empleadas como ligandos en la síntesis de NPs.

Polímero	**M_n (g/mol)[a]**	**M_w/M_n[b]**
$PAN_{33}Br$	1900	-
$PAN_{114}Br$	6200	1.02

[a] Peso molecular promedio en número (M_n) obtenido a partir de la relación entre las áreas de las señales en el espectro de RMN de ^1H.

[b] Índice de polidispersidad determinado por SEC en DMF.

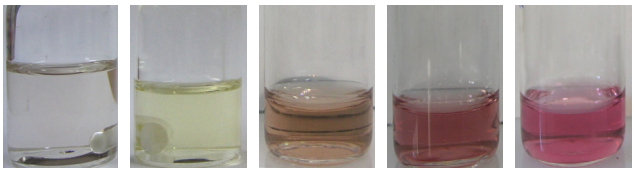
[96] B.N. Storhoff, H.C. Lewis *Coordination Chemistry Reviews* 23, 1-29, 1977.

La caracterización se ha llevado a cabo de manera sistemática mediante espectroscopía UV-visible y análisis TEM. Se ha realizado también la caracterización química y estructural de los coloides obtenidos mediante espectroscopía XPS y difracción de Rayos X, respectivamente. La estabilidad térmica de diferentes muestras preparadas con cada uno de los ligandos de PAN_n se ha estudiado mediante TGA.

Síntesis y caracterización NPs de oro obtenidas en presencia de $PAN_{33}Br$

El uso de cadenas de $PAN_{33}Br$ como ligando en la síntesis de partículas de dimensiones nanométricas se ha estudiado teniendo en cuenta la capacidad de los grupos funcionales nitrilo de estabilizar las NPs generadas *in situ* en el medio.

El proceso se ha seguido observando los cambios de color experimentados en el sistema, Figura 36. Inicialmente la adición de sal de oro, da lugar a la solubilización en el medio de los aniones $AuCl_4^-$ en presencia de $PAN_{33}Br$, lo que colorea la disolución de amarillo. A continuación tiene lugar la reducción química llevada a cabo con $NaBH_4$ que origina la formación de los centros metálicos de oro de muy pequeño tamaño (inicialmente clústeres), coloreando el medio de marrón muy intenso. La evolución del sistema conlleva el crecimiento de estos centros metálicos lo que se observa por el tono rosado de la dispersión.



(I) (II) (III) (IV) (V)

Figura 36. Distintas etapas de la síntesis de NPs de oro en presencia de $PAN_{33}Br$.I) $PAN_{33}Br$ en disolución de DMF, II) adición Au(III), III) reducción $NaBH_4$, IV) y V) evolución experimentada en el sistema.

La formación de NPs de oro se ha seguido mediante espectroscopía UV-visible. En la Figura 37 se muestran los espectros de absorción en la región UV-visible correspondientes a la dispersión de NPs obtenida tras 1 día de síntesis (III) y la evolución experimentada después de 6 y 30 días almacenada en vial, (IV) y (V), respectivamente.

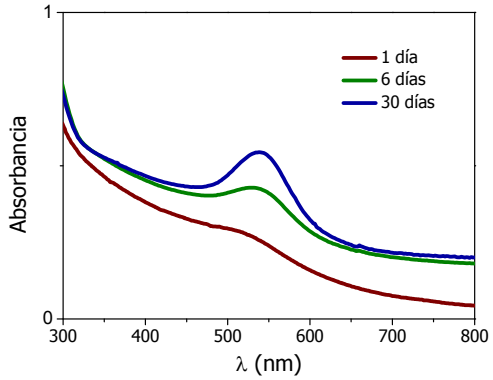


Figura 37. Evolución observada en los espectros absorción UV-visible de dispersión de NPs de oro en matriz $PAN_{33}Br$.

El espectro registrado tras 24 horas de su síntesis muestra la formación de una incipiente banda plasmónica como corresponde a la presencia de NPs de oro dispersas (III). El máximo de la banda se localiza en 516 nm, lo que se atribuye a la presencia de coloides de pequeñas dimensiones. De manera significativa se observa que siguiendo la evolución después de 6 días, la dispersión muestra cambio de color, presentando ahora un espectro UV-visible donde en torno a 529 nm se localiza el máximo de la banda plasmónica, ahora mucho más intensa y definida (IV). El desplazamiento experimentado en el valor de λ_{max} hacia mayores λ, indica el incremento del tamaño de las partículas en la dispersión en presencia de ligando polimérico. El espectro UV-visible a los 30 días, nuevamente presenta un desplazamiento del valor de λ_{max}, ahora localizado a 537 nm, siguiendo la tendencia observada.

La caracterización de la morfología y tamaño de las NPs se ha realizado de manera directa mediante TEM. A continuación se muestran las imágenes recogidas para la dispersión de NPs para el sistema $Au@PAN_{33}Br$ a diferentes tiempos, Figura 38.

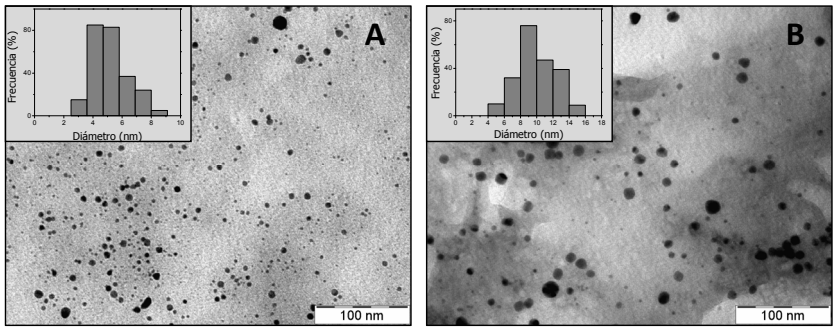


Figura 38. Imágenes de TEM que muestra la evolución de la muestra $Au@PAN_{33}Br$: A) 1 día, B) 30 días. Acompañando a cada imagen se incluye la distribución de tamaños para cada dispersión.

Como ya se ha podido observar en los espectros UV-visible, se ha comprobado por TEM que las NPs inicialmente formadas en la primera etapa del proceso sufren un proceso evolutivo de incremento de tamaño. Resulta significativo el incremento de tamaño medio experimentado por las NPs a distintos tiempos. Mientras que el tamaño inicial estimado para la muestra al cabo de 1 día fue de 5.1±1.3 nm, con el transcurso de 30 días el diámetro medio determinado para las partículas fue de 10.0±2.5 nm, lo que supone un aumento en el tamaño medio del orden de ~5 nm. En este tipo de muestra es importante señalar el grado de polidispersidad observado en las partículas, lo que directamente viene condicionado por el tipo de mecanismo de estabilización que el ligando ejerce sobre las partículas en su etapa de formación y crecimiento. Sin embargo, a pesar del proceso evolutivo seguido en el sistema, la dispersión de NPs permanece estable sin que se observen fenómenos de agregación que conlleven a la desestabilización irreversible y coagulación del sistema. Siguiendo el estudio del proceso evolutivo experimentado en el medio, se ha encontrado que a partir de los 30 días la evolución del tamaño de los coloides en la disolución resulta muy poco significativa, alcanzando en estas condiciones el tamaño medio final estimado de 10 nm en la dispersión estable de PAN en DMF.

Atendiendo a la composición del sistema empleada, se define el parámetro *R*=(AN:Au), que representa la relación molar de unidades monoméricas de AN (grupos nitrilo) por átomo metálico de Au en el medio. Para este sistema, Au@$PAN_{33}Br$, se encuentra que este parámetro toma el valor 13, lo cual se emplea como referencia para el estudio de los factores que definen la tendencia observada en cada medio.

A continuación, jugando con el efecto de la composición del medio se pretende profundizar en el estudio del mecanismo de estabilización que rige para ligandos de esta naturaleza, con funcionalidad nitrilo repetitiva a lo largo de la cadena. Para ello el estudio se aborda con el empleo de ligandos poliméricos de mayor peso molecular de manera que se consiga agudizar la tendencia que gobierna el sistema objeto de estudio.

Síntesis y caracterización NPs de Au obtenidas en presencia de $PAN_{114}Br$

Con el empleo de esta nueva cadena de ligando con mayor peso molecular, $PAN_{114}Br$ (M_n=6200 g/mol), se ha llevado a cabo la síntesis de NPs de oro siguiendo el mismo proceso que en el sistema estudiado previamente, variando así tan solo la composición del medio de reacción con el incremento en la longitud de la cadena de ligando.

El proceso se ha podido seguir visualmente, diferenciando las distintas etapas que lo marcan. En la Figura 39 se muestra el aspecto del medio de reacción antes de la reducción de los cationes metálicos

en presencia de ligando $PAN_{114}Br$ disuelto, (I); después de esta etapa, con la formación de las NPs en el medio, (II); y finalmente el cambio experimentado en el medio debido a la evolución de las partículas dispersas, (III).

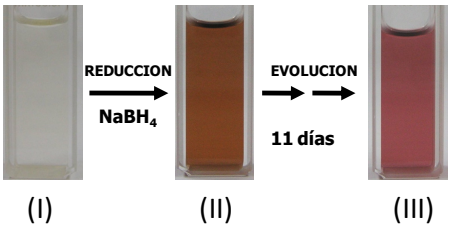


Figura 39. Distintas etapas en la síntesis de NPs de oro en presencia de $PAN_{114}Br$.I) disolución $PAN_{114}Br$ en presencia de Au(III), II) reducción química, III) evolución experimentada en el sistema a los 11 días.

La evolución experimentada se ha seguido mediante espectroscopía UV-visible. En la Figura 40 se muestran los espectros registrados para la muestra $Au@PAN_{114}Br$ a diferentes tiempos.

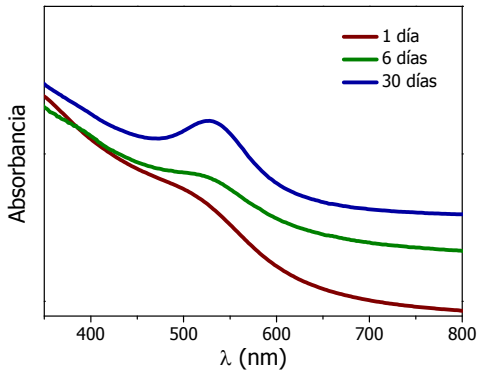


Figura 40. Evolución observada en el sistema $Au@PAN_{114}Br$ seguida mediante espectroscopía UV-visible.

La tendencia observada en la evolución de los espectros es similar, en líneas generales, a la mostrada para el sistema $Au@PAN_{33}Br$. En la Figura 40, se comprueba que el proceso se ve ralentizado en relación a lo observado para el sistema obtenido en presencia de $PAN_{33}Br$. Mientras que en el espectro de absorción registrado después de 1 día, la banda plasmónica de las NPs todavía no resulta muy definida, para la misma muestra estudiada a los 6 días esta banda resulta más notoria con λ_{max} en torno a 521 nm, aunque todavía no es comparable con la observada para este mismo tiempo en la dispersión $Au@PAN_{33}Br$. En este estado, la dispersión $Au@PAN_{114}Br$, presenta todavía color marrón, de acuerdo con lo observado en el espectro UV-visible, con la banda plasmónica todavía poco definida. El cambio más significativo en la coloración de la muestra se percibe a los 11 días de evolución, como se

muestra en la Figura 39 (III), donde la dispersión de NPs presenta ahora color rojizo, lo que indica un incremento en el tamaño de los coloides estabilizados. Siguiendo la tendencia general, el espectro UV-visible del sistema transcurridos 30 días, presenta una banda plasmónica más intensa y definida, donde el valor de λ_{max} ha experimentado un ligerísimo desplazamiento y se localiza ahora en 527 nm. Este valor resulta inferior al encontrado para el sistema Au@PAN_{33}Br, donde el λ_{max} para este tiempo se localizaba en torno a los 537 nm. Este hecho podría justificar el hecho de que el incremento de tamaño de la NPs experimentado en este sistema con ligando PAN_{114}Br resulte menor al observado con el empleo de ligando PAN_{33}Br.

Mediante el análisis TEM de las muestras se han estudiado el tamaño y morfología de las partículas por observación directa de las dispersiones de partículas tomadas a dos tiempos distintos para caracterizar el proceso evolutivo experimentado, Figura 41.

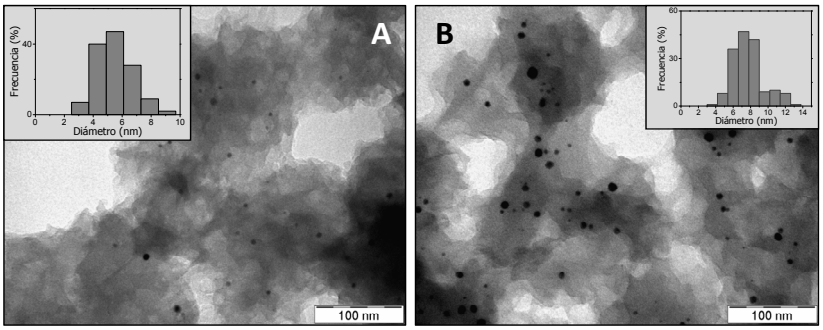


Figura 41. Imágenes de TEM que muestran la evolución de las partículas Au@PAN_{114}Br: A) 1 día, B) 30 días. Insertado en cada imagen se incluye el histograma para cada una de las distribuciones de NPs.

Las muestras estudiadas a distinto tiempo muestran NPs con morfología esférica, donde se evidencia la evolución experimentada. Mientras que en las partículas pertenecientes a la muestra estudiada con 1 día (imagen A) el tamaño medio determinado fue de 5.5±1.2 nm, las partículas observadas con el paso de 30 días (imagen B) presenta un tamaño de 7.8±1.8 nm, lo que implica un incremento medio de 2.3 nm. En relación al sistema Au@PAN_{33}Br, se observa que con el empleo del ligando con mayor peso molecular, PAN_{114}Br, para un sistema similar al presentado anteriormente, la dispersión de partículas experimenta una evolución más gradual con un menor incremento de tamaño final y por tanto con mayor estabilidad del proceso.

La distinta evolución mostrada para la dispersión Au@PAN_{114}Br se relaciona de manera directa con la diferente composición del medio puesta de manifiesto en el valor del parámetro *R*, donde la relación de unidades monoméricas conteniendo grupos nitrilo por átomo metálico de Au en el medio es de 43,

superior a la empleada para el sistema $PAN_{33}Br$ (R=13). Este hecho resulta determinante en la capacidad de estabilización que cada tipo de medio ejerce sobre los coloides formados *in situ*. Del diferente comportamiento observado para los dos sistemas a lo largo del proceso evolutivo se deduce que el valor del parámetro R no resulta determinante en la etapa inicial de reducción y formación de los primeros clústeres y partículas en el medio, pero sí en el proceso de estabilización de los coloides ya formados en la dispersión.

Tabla 13. Dispersiones de NPs obtenidas en presencia de ligandos $Au@PAN_n$-Br.

Muestra	**M_n (g/mol)[a]**	**$R_{(C\equiv N/Au)}$**	**λ_{max} (nm)**		**D_{TEM} (nm)**	
			1 día	**30 días**	**1 día**	**30 días**
$Au@PAN_{33}Br$	1300	13	516	517	5.1±0.3	10±2.5
$Au@PAN_{114}Br$	5500	43	~521	527	5.5±1.2	7.8±1.8

Inicialmente se ha propuesto el empleo de este tipo de ligando (sin funcionalidad tiol) para la síntesis y estabilización de NPs de oro debido al potencial interés de los grupos funcionales nitrilo incluidos en la cadena de PAN por su capacidad de complejación con diversos centros metálicos.[97] De los resultados obtenidos se ha observado la formación de dispersiones estables de NPs en presencia de PAN que experimentan, durante un corto período de tiempo inicial, un incremento controlado en el tamaño medio de las NPs hasta su completa estabilización. Una vez finalizada esta etapa, los coloides estabilizados con ligandos PAN permanecen estables en disolución sin experimentar ningún tipo de proceso de agregación o coalescencia.

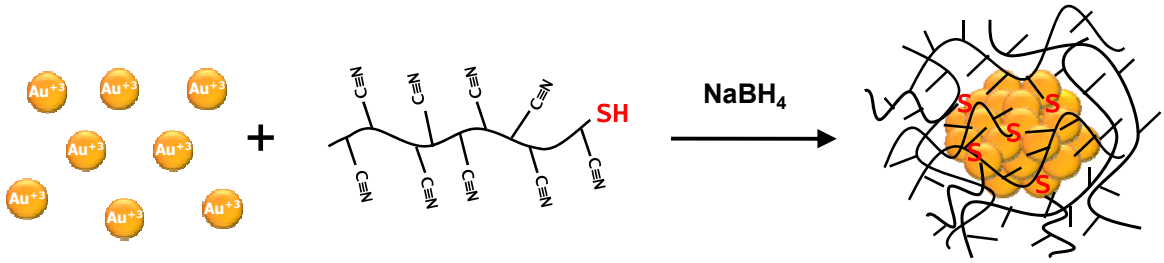
El mismo comportamiento se ha observado con el empleo de cadenas de polímero con distinto peso molecular, es decir diferente grado de funcionalización con grupos nitrilo, aunque la evolución mostrada para cada sistema sea diferente atendiendo principalmente a la diferente composición del sistema. En todo este proceso resulta determinante la presencia de los grupos funcionales nitrilo en la cadena de ligando que actúan estabilizando las NPs metálicas de oro, por ello el conocer el posible tipo de interacción que se establece entre la superficie metálica de la NP y los grupos funcionales del ligando polimérico es objeto de estudio.

[97] P. Parent, C. Laffon, G. Tourillon, A. Cassuto *J. Phys. Chem.* 99, 5058-5066, 1995.

3.2.2. Síntesis y estabilización de nanopartículas en presencia ligando polimérico lineal PAN_n-SH

A partir de las cadenas de PAN funcionalizadas con grupos SH terminales se han llevado a cabo diferentes experimentos de síntesis de NPs de oro con el empleo de este tipo de matriz conteniendo, además de los propios grupos nitrilo pertenecientes al esqueleto de la cadena, grupos tiol con alta afinidad hacia superficies de metales nobles como el oro. Como se ha mostrado en el Esquema 14, la estructura de este ligando presenta dos potenciales centros de coordinación para las NPs obtenidas *in situ*, lo que debería condicionar el mecanismo de estabilización de los coloides en el medio.

Las condiciones experimentales de síntesis son similares a la seguidas con el uso de PAN_n-Br, donde el ligando se pone en contacto con la sal de oro precursora tras lo cual se lleva a cabo la reducción química de los centros metálicos en presencia del polímero conteniendo tanto grupos funcionales nitrilo (C≡N) como tiol (SH), Esquema 16. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se detallan las condiciones de síntesis empleadas.



Esquema 16. Síntesis NP de oro en matriz PAN_n-SH mediante reducción química.

De manera novedosa, se trató de estudiar el tipo de coloide obtenido y la evolución que muestra en presencia de ligandos modificados, presentando ahora una mayor selectividad frente a este tipo de sustratos metálicos.

Se ha llevado a cabo la síntesis de NPs con el empleo de ligandos poliméricos de diferente peso molecular, manteniendo en cada caso las mismas condiciones de síntesis y tan solo variando la relación *R*, referida a grupos nitrilo por átomo metálico, *R* (AN/Au), con el incremento del peso molecular de la cadena de ligando. En la Tabla 14 se incluyen las características que definen los dos tipos de cadenas de ligando PAN_n-SH.

Tabla 14. Cadenas PAN_n-SH empleadas como ligandos en la síntesis de NPs de oro.

Polímero	**M_n (g/mol)[a]**	**M_w/M_n[b]**	**%SH[c]**
$PAN_{22}SH$	1300	1.13	42
$PAN_{101}SH$	5500	1.12	28

[a] Peso molecular promedio en número (M_n) obtenido a partir de la relación entre las áreas de las señales en el espectro de RMN de ^1H.

[b] Índice de polidispersidad determinado por SEC en DMF.

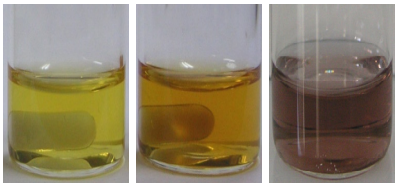
[c] Porcentaje de cadenas de PAN con funcionalidad SH terminal en la muestra.

Para las diferentes dispersiones obtenidas se ha realizado la caracterización química y estructural de los coloides preparados mediante difracción RX y XPS y de manera sistemática mediante espectroscopía UV-visible y análisis TEM. La estabilidad térmica del sistema se ha estudiado mediante TGA de diferentes muestras preparadas con cada uno de los ligandos de PAN_n.

Síntesis y caracterización NPs de oro obtenidas en presencia de PAN_{22}-SH

En relación a los resultados obtenidos con el empleo de ligandos con funcionalidad nitrilo, intrínseca en la cadena de PAN_n-Br, se ha mostrado como este tipo de polímeros ofrece la posibilidad de obtener de manera bastante controlada dispersiones de NPs. La modificación química de estas matrices con grupos funcionales afines a este tipo de materiales, como los tioles, ha sido llevada a cabo con el objetivo de poder controlar de manera más eficaz los procesos de síntesis y estabilización de partículas *in situ* estabilizadas con PAN.

También en este caso, el procedimiento experimental de obtención de las NPs se pudo seguir visualmente, atendiendo a los diferentes cambios de color que muestra el sistema en cada una de las etapas del proceso.



(I) (II) (III)

Figura 42. Distintas etapas en la síntesis de NPs de oro en presencia de $PAN_{22}SH$. I) $PAN_{22}SH$ en disolución de DMF, II) adición Au(III), III) dispersión de NPs obtenida.

En la Figura 42 se muestra la disolución inicial de $PAN_{22}SH$ en DMF (I) a la cual se adiciona la sal de oro, $HAuCl_4$, precursora de las NPs, dando lugar a la mezcla de reacción conteniendo aniones $AuCl_4^-$ (II). A continuación, se lleva a cabo la reducción de Au (III) a Au (0) originando pequeños clústeres de Au metálico que crecen dando lugar a la dispersión de NPs finalmente obtenida (III). Significativamente, a diferencia de los sistemas $Au@PAN_n$-Br previamente estudiados, en la evolución temporal estudiada para el sistema $Au@PAN_{22}SH$ no se observó cambio de coloración de la dispersión de NPs obtenida.

La muestra se ha caracterizado mediante espectroscopía UV-visible de la dispersión de NPs estabilizadas en presencia de las cadenas $PAN_{22}SH$. La Figura 43 muestra los espectros recogidos para la dispersión de NPs en dos tiempos distintos.

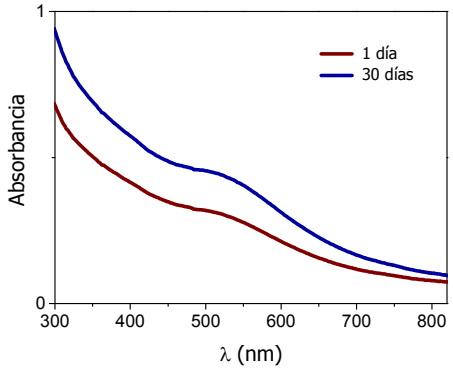


Figura 43. Espectros UV-visible para el sistema $Au@PAN_{22}SH$ registrado a los tiempos de 1 y 30 días.

El espectro registrado para la dispersión de partículas al cabo de 1 día muestra una incipiente banda plasmónica con máximo localizado en torno a 512 nm, este valor de λ_{max}, junto con la anchura que la banda presenta, resulta indicativo de la formación de coloides de pequeñas dimensiones. Siguiendo la evolución temporal de la muestra no se observa cambio significativos en la misma. En la figura se muestra también el espectro recogido a los 30 días, en el cual la banda aparece en la misma posición, presentando una forma similar en cuanto a la anchura e intensidad en relación a la observada en el espectro con 1 día. Este hecho confirma la estabilidad de los coloides contenidos en la matriz polimérica de $PAN_{22}SH$.

Mediante TEM se ha estudiado la morfología y tamaño de las NPs formadas en el medio, además de la evolución experimentada en el tiempo, Figura 44.

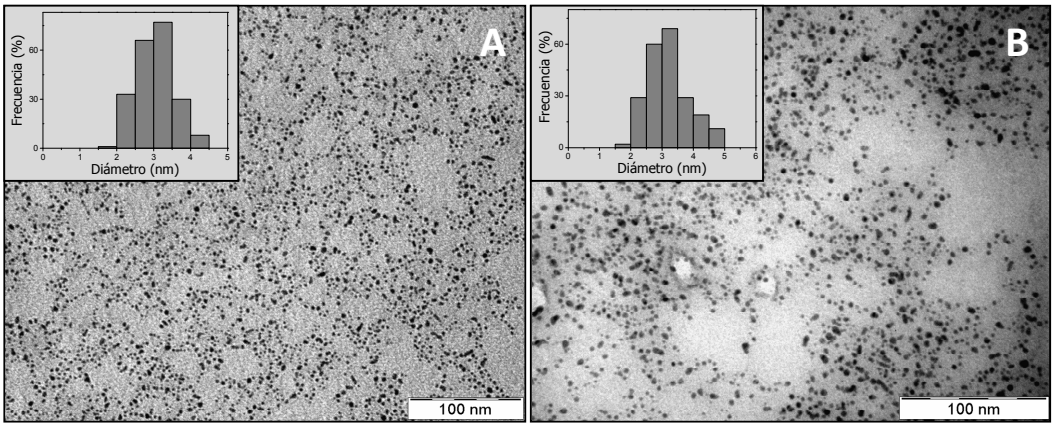


Figura 44. Imágenes TEM de la muestra Au@PAN_{22}SH a diferentes tiempos. A) 1 día y B) 30 días con las respectivas distribuciones de tamaño.

Las micrografías muestran la formación de partículas esféricas de pequeño tamaño. Para la muestra de 1 día (A) se determinaron diámetros de 3.0±0.5 nm, lo que resulta muy significativo en relación al tipo de coloide obtenido en el sistema Au@PAN_{33}Br con diámetros medios de 5.1±1.3 nm. La introducción del grupo tiol en las cadenas de ligando ha permitido por tanto reducir el tamaño del núcleo metálico de la partícula preparada *in situ*, además de disminuir la polidispersidad en la muestra, dando lugar a dispersiones con partículas más homogéneas. Siguiendo la evolución temporal de la dispersión de NPs se muestra la micrografía correspondiente a los 30 días (B), donde el diámetro medio estimado presenta un valor de 3.1±0.7 nm, el cual resulta casi invariable en relación a la misma muestra observada con 1 día. Este hecho, junto con la baja polidispersidad observada, resulta indicativo de la eficaz estabilización de los núcleos metálicos en presencia de ligandos poliméricos PAN conteniendo grupos SH.

Como ya se ha hecho mencionado anteriormente, con el empleo de ligandos PAN_n-SH, además de la presencia de grupos funcionales SH, la cadena presenta la funcionalidad debida a los grupos nitrilo de las diferentes unidades AN que constituyeron la cadena. En relación a ello se define la relación *R*, entre las unidades nitrilo y los centros metálicos de Au, la cual en este sistema con el empleo de PAN_{22}SH toma el valor de 12, lo que permite la comparación directa con el comportamiento observado en el sistema Au@PAN_{33}Br (*R*=13) para evaluar la determinante influencia ejercida en el medio debido a la presencia de los grupos SH.

Los resultados de los análisis TEM confirman el comportamiento en el espectro UV-visible, es decir, formación de partículas de pequeño tamaño que no experimentan variación acusada de tamaño y se mantienen estables. Por el contrario, la dispersión de NPs obtenida en presencia de ligandos no tiolados

presentó una clara evolución temporal para un período máximo de 30 días. En éstas se ha podido observar un significativo incremento en las dimensiones de los coloides evolucionando desde 5.1 nm hasta los 10.0 nm, doblando así el valor de su diámetro medio en el período de tiempo de estudio, 30 días. Este hecho, junto con la marcada polidispersidad observada en este último sistema confirma que la presencia de grupos SH en el polímero permite un mejor control y estabilidad de las NPs generadas en este tipo de matrices.

La influencia de grupos nitrilo en sistemas Au@PAN_n-SH, identificada con el parámetro *R*, que resultó determinante para estabilización de los sistemas Au@PAN_n-Br preparados, será estudiada a continuación modificando la composición del medio. Para poder diseñar un sistema de las mismas características, que resulte por tanto comparable con Au@PAN_{22}SH, se ha empleado un ligando polimérico tiolado de mayor peso molecular, que permita así la variación del parámetro *R* sin alterar las demás condiciones del medio.

Síntesis y caracterización NPs de oro obtenidas en presencia de $PAN_{101}SH$

Se han preparado dispersiones de NPs en presencia de ligando $PAN_{101}SH$ (M_n=5500 g/mol) reproduciendo las condiciones empleadas en el estudio previo realizado en el sistema con ligandos tiolados de menor peso molecular. Variando la longitud de la cadena de polímero, se pretende incrementar la presencia de grupos nitrilo en el medio por átomo metálico, manteniendo a la vez invariable la proporción de grupos tiol, con el objetivo de evidenciar la potencial estabilización ejercida por este tipo de grupos.

Las distintas etapas del proceso de síntesis se han podido seguir observando el aspecto que presenta el medio de síntesis en las diferentes fases del proceso, Figura 45. Se observa el cambio de aspecto que la mezcla de reacción experimenta cuando se lleva a cabo la reducción de especies Au (III) en matriz de polímero (I), dando lugar a la formación de los coloides de oro. La imagen (II) muestra el estado inicial de la dispersión de NPs, mientras que en (III) se puede observar el aspecto que presenta tras 30 días.

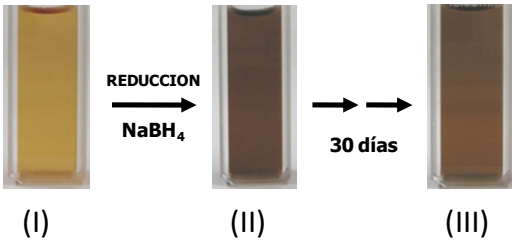


Figura 45. Distintas etapas del proceso de síntesis de NPs de oro en presencia de $PAN_{101}SH$. I) Mezcla de reacción conteniendo Au (III) en presencia de $PAN_{101}SH$, II) formación de NPs y III) dispersión de NPs a los 30 días.

Se ha seguido la evolución del sistema $Au@PAN_{101}SH$ también mediante espectroscopía UV-visible para la dispersión de partículas. En la Figura 46 se muestra los espectros registrados a los tiempos de 1 día y 30 días.

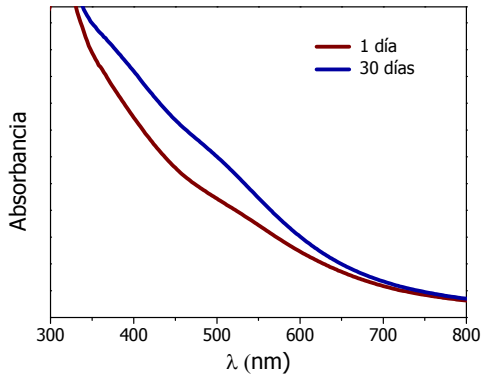


Figura 46. Espectros en la región UV-visible para el sistema $Au@PAN_{101}SH$ para los tiempos de 1 y 30 días.

El espectro registrado para la muestra tras 1 día de síntesis apenas muestra la contribución debida a la banda plasmónica de las NPs de oro originadas en el medio y que dan el color marrón característico que la muestra presenta (Figura 45 (II)). A los 30 días la muestra presenta el mismo comportamiento para esta región del espectro. El hecho de que la dispersión de NPs no muestre apenas banda plasmónica es debido al pequeño tamaño de las NPs presentes[90] con menores dimensiones que las obtenidas para el sistema $Au@PAN_{22}SH$.

Se ha analizado mediante TEM el tamaño y morfología de las partículas obtenidas. En la Figura 47 se incluyen imágenes de la dispersión a diferentes tiempos, 1 y 30 días

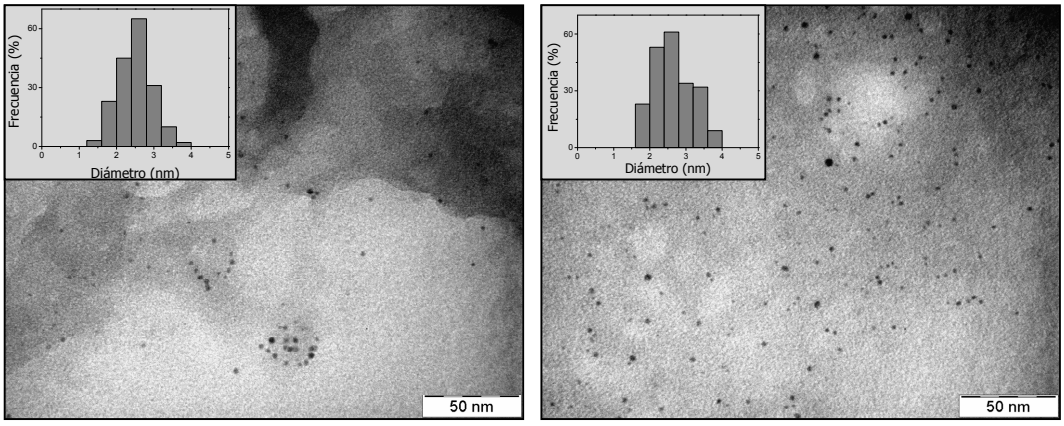


Figura 47. Imágenes TEM de NPs de oro obtenidas en presencia de $PAN_{101}SH$ correspondientes a los tiempos 1 y 30 días. En cada imagen incluye la distribución de tamaños.

Las micrografías muestran la formación partículas esféricas de pequeño tamaño que no han experimentado apenas evolución temporal por comparación entre las imágenes tomadas con 1 y 30 días. La estimación de tamaños para la dispersión con 1 día permitió determinar diámetros medios de 2.5±0.4 nm, manteniéndose este valor casi invariable, 2.7±0.5 nm, para la muestra analizada a los 30 días. En ambos caso, las partículas presentan distribuciones de tamaño más estrechas que las obtenidas con el empleo de ligandos no tiolados, $Au@PAN_n$-Br. En relación al valor de diámetro medio obtenido para las NPs en el sistema $Au@PAN_{22}SH$ (3 nm), el empleo de estas cadenas de ligando tioladas con mayor número de grupos nitrilo, $PAN_{101}SH$, ha permitido reducir el tamaño medio de las NPs obtenidas hasta los 2.5 nm, lo cual resulta muy significativo y se atribuye directamente a la variación experimentada en la composición del medio.

El estudio realizado para el sistema $Au@PAN_{101}SH$, en líneas generales, muestra el mismo tipo de comportamiento al observado para $Au@PAN_{22}SH$. En ambos casos el sistema muestra un mayor control del tamaño del coloide obtenido *in situ*, sin presentarse un incremento significativo en el tamaño final de la partícula con el transcurso del tiempo (30 días) como había sido observado para los sistemas obtenidos con ligandos no tiolados. Sin embargo, aunque la tendencia observada para los sistemas empleando ligandos tiolados sea común, se ha comprobado que la variación en la composición del sistema atendiendo a la diferente relación de grupos nitrilo por átomo metálico (R) sí tiene un efecto sobre el tipo de partícula obtenida, modulando el tamaño final del coloide. Con el empleo de $PAN_{101}SH$ se ha estimado R =56 frente al R =12 para el sistema $Au@PAN_{22}SH$. De este modo, las observaciones realizadas mediante TEM de los tamaños medios de partículas obtenidas empleando cadenas de peso molecular creciente muestran una sensible disminución en el tamaño del coloide con el aumento del

parámetro *R* del medio, Tabla 15. Mientras que el sistema Au@PAN_{22}SH permite obtener partículas con tamaño final de 3.1 nm, las preparadas en el sistema Au@PAN_{101}SH muestran un tamaño final de 2.7 nm.

Tabla 15. Dispersiones de NPs obtenidas en presencia de ligandos Au@PAN_n-SH.

Muestra	**M_n (g/mol)[a]**	***R*$_{(C\equiv N/Au)}$**	**D_{TEM} (nm)**	
			1 día	**30 días**
Au@PAN_{22}SH	1300	12	3.0±0.5	3.1±0.7
Au@PAN_{101}SH	5500	56	2.5±0.4	2.7±0.5

Un aumento en la proporción de grupos nitrilo manteniendo constante la cantidad de grupos tiol en el medio frente a una misma concentración de Au justifica, aunque de manera indirecta, la capacidad de estabilización y control en el tamaño ejercida por este tipo de grupos funcionales contenidos en el esqueleto de la cadena de PAN. Para tratar de elucidar el tipo de interacciones que específicamente se puedan establecer entre las macromoléculas de ligando y los coloides metálicos, que ayuden a determinar el tipo de mecanismo que rige la estabilización y evolución de los diferentes sistemas, se hizo necesario su estudio desde los puntos de vista químico y estructural.

3.2.3. Caracterización química y estructural de los sistemas Au@PAN_n

En este apartado se recogen los resultados de la caracterización, fundamentalmente química, realizada en los diferentes sistemas Au@PAN_n obtenidos, en los que como previamente se ha mostrado, se han variado tanto el tipo de ligando como las composiciones del medio empleadas. Con ello se tratará de estudiar las interacciones que se establecen entre la matriz polimérica y los coloides metálicos, los mecanismos de estabilización que rigen en cada uno de los sistemas y la estructura que estos nanocompuestos pueden presentar. Con este fin, se han empleado diferentes técnicas de análisis: XPS, DRX, y TGA para el estudio de los materiales finales.

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Mediante esta técnica se han analizado dispersiones de partículas estabilizadas con PAN_n-Br y PAN_n-SH con el fin de poder determinar el tipo de interacciones que se establecen entre el ligando polimérico y

la partícula metálica para cada tipo de sistema, además de estudiar el grado de influencia que los grupos tiol ejercen sobre el sistema. Para ello se han estudiado los sistemas preparados con los ligandos de mayor peso molecular: Au@PAN_{114}Br y Au@PAN_{101}SH.

PAN_{114}Br y Au@PAN_{114}Br

Con el empleo de esta técnica se analizan las diferentes energías de enlace de los grupos funcionales nitrilo en presencia de las NPs generadas *in situ* y estabilizadas por la acción de las cadenas de polímero con el objetivo de estudiar el posible mecanismo de estabilización de PAN. Mediante XPS se analizan comparativamente los espectros de PAN_{114}Br y Au@PAN_{114}Br. A partir de los espectros de alta resolución de las líneas espectrales 1s de C, 1s de N y 4f de Au, se trata de determinar las posibles variaciones de las energías de enlace de los grupos funcionales experimentadas en presencia de NPs de oro.

En la Figura 48 se muestran los espectros XPS de alta resolución para la línea espectral 1s del C en los dos tipos de muestras: PAN_{114}Br y Au@PAN_{114}Br.

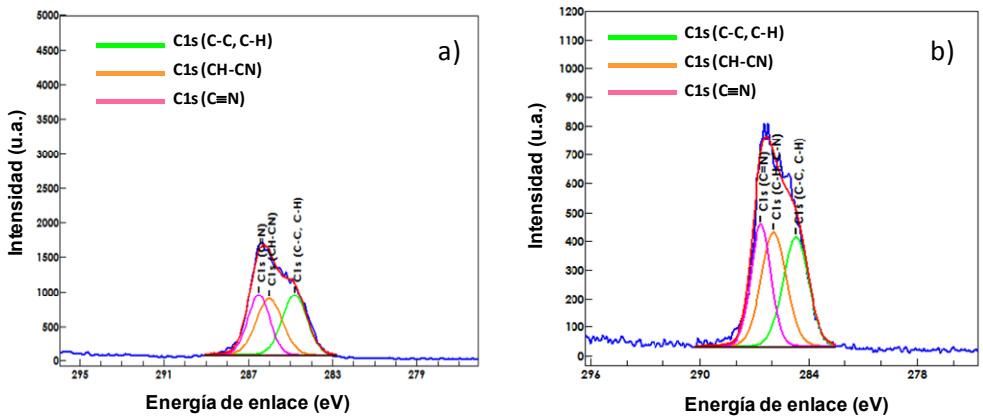


Figura 48. Espectros XPS de alta resolución de C1s en los que se muestran las deconvoluciones de los picos para las dos muestras analizadas. a) PAN_{114}Br, b) Au@PAN_{114}Br.

La deconvolución en el espectro de la señal C1s realizada para las muestras de PAN libre y PAN en presencia de NPs de oro muestra las tres curvas correspondientes a los tres tipos de carbonos presentes en la estructura de la cadena de PAN: C-H, CH-CN y C≡N.[98] Para la muestra de PAN libre (a), las energías de enlace se localizaron en torno a 284.8 eV, 286.0 eV y 286.5 eV para cada uno de los

[98] P.H. Wang, C.Y. Pan *Colloid Polym Sci* 278, 245-249, 2000.

tipos de carbonos, C-H, CH-CN y C≡N, respectivamente, y la relación entre las áreas de los diferentes picos fue de 1.05/1.05/0.9 cercana a la esperada para la cadena de PAN (1/1/1). El análisis de Au@PAN_n-Br (b) muestra estos tres mismos picos en torno a 284.8 eV, 285.9 eV y 286.6 eV para C-H, CH-CN y C≡N, respectivamente, con la relación entre sus áreas de 1/1/0.9. El hecho de no haber observado ninguna variación en las energías de enlace de los diferentes tipos de carbono y en especial del enlace del grupo funcional nitrilo, C≡N, en presencia de NPs de oro resulta indicativo de que este elemento no se ve afectado por esta posible interacción. Una segunda hipótesis en relación a esto podría ser debida a que el probable cambio en la energía de enlace experimentada en este elemento sea muy pequeña debido fundamentalmente a la baja proporción atómica de oro, 0.1%, en relación al 78.3% de porcentaje atómico de carbono encontrado en esta muestra. De esta cantidad el 30.3% se encuentra formando enlaces C≡N y teniendo en cuenta que el porcentaje atómico de oro encontrado en esta muestra fue de 0.1%, la proporción estequiométrica encontrada para la relación C≡N/Au está en torno a 3/0.01, por tanto muy pequeña y difícil de detectar.

En esta misma línea se han analizado los espectros XPS de alta resolución de la línea espectral 1s de N para ambos tipos de muestras, con el objetivo de determinar la posible interacción propuesta entre el átomo de nitrógeno del grupo nitrilo y la superficie metálica de la NP.

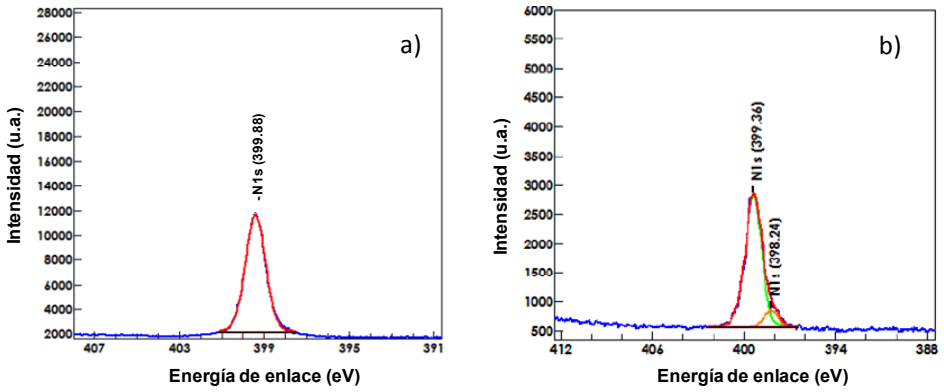


Figura 49. Espectro XPS de alta resolución para N1s en las muestras a) PAN_{114}Br y b) Au@PAN_{114}Br.

En la Figura 49 se muestra la deconvolución de los espectros de XPS de la línea espectral 1s de nitrógeno en las muestras de PAN. El espectro de PAN_{114}Br (a) muestra un único pico con energía de enlace de 399.88 eV atribuido al nitrógeno del grupo nitrilo de las diferentes unidades AN que forman la cadena. Para la misma muestra en presencia de NPs de oro (b) el espectro N1s muestra dos picos, el de mayor energía localizado a 399.36 eV correspondiente al N del grupo nitrilo libre y a menor energía

se observa otro pequeño pico a 398.24 eV relacionado con la interacción N-Au.[99,100] Como se puede observar en las distintas intensidades de los picos en el espectro, la mayor parte del N analizado se encuentra en su forma libre y tan solo una baja proporción, 10.5%, del total se encuentra interaccionando con el Au coloidal del medio.

Mediante XPS se ha estudiado también el espectro de la línea espectral 4f de Au para la muestra Au@PAN$_{114}$Br, lo que permite determinar el estado de oxidación del metal y su entorno de coordinación en presencia de ligandos PAN.

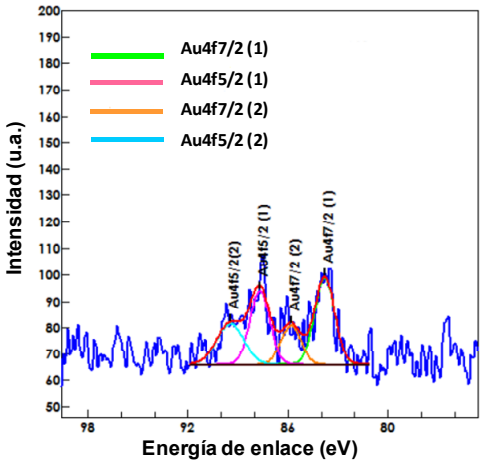


Figura 50. Espectro XPS de alta resolución para la muestra Au@PAN$_{114}$Br del elemento Au4f con deconvolución de las señales.

En la Figura 50 se muestra el espectro de la línea espectral 4f de Au, donde se observan los dos picos más intensos correspondientes a las energías de enlace para Au4f7/2 (1) y Au4f5/2 (1) localizadas a 83.8 eV y 87.6 eV, respectivamente, con una separación entre picos de 3.8 eV, señales atribuidas a la presencia de Au(0). A mayores energías en el espectro se observa otra pareja de señales de menor intensidad, Au4f7/2 (2) y Au4f5/2 (2), con energía de enlace 85.8 eV y 89.4 eV, correspondientes a especies de Au en mayor estado de oxidación Au(I)[101] o Au(III)[102]. De la estimación porcentual realizada y acorde a lo observado en el espectro se ha determinado que el 62.5% de Au4f7/2 se encuentra en forma de Au(0), lo que confirma que la reducción del Au(III) inicial ha tenido lugar, aunque este proceso no ha resultado del todo cuantitativo.

[99] D. Jermakowicz-Bartkowiak, B.N. Kolarz, W. Tylus *Polymer* 44, 5797-5802, 2003.
[100] A. Devia, H.A. Castillo, V.J. Benavides, Y.C. Arango, J.H. Quintero *Materials Characterization* 59, 105-107, 2008.
[101] O.V. Dement´eva, E.A. Skryleva, A.V. Zaitseva, V.M. Rudoy *Colloid Journal* 71, 754-763, 2009.
[102] C. Mendoza, T. Pietsch, J.S. Gutmann, D. Jehnichen, N. Gindy, A. Fahmi *Macromolecules* 42, 1203-1211, 2009.

PAN_{101}-SH y PAN_{101}-SH@Au

El uso de la técnica XPS, al igual que para el sistema $Au@PAN_{114}Br$, ha permitido el estudio de la interacción del ligando funcionalizado $PAN_{101}SH$ con la superficie metálica de la partícula a la que estabiliza. En este caso, además de los grupos nitrilo, el ligando contiene el grupo tiol el cual presenta alta afinidad frente a los átomos de Au. La diferente evolución observada en la dispersión de NPs conteniendo ligando con grupos SH resulta indicativo de que el mecanismo de estabilización en este tipo de muestras viene directamente condicionado por la interacción establecida entre el ligando polimérico y la partícula metálica.

A continuación se muestran los diferentes espectros XPS de alta resolución de las líneas espectrales 1s de N, 2p de S y 4f de Au, recogidos en muestras de ligando libre, $PAN_{101}SH$, y en presencia de NPs de Au, $Au@PAN_{101}SH$, donde se analizarán comparativamente las diferentes energías de enlace. El espectro XPS de alta resolución para la línea espectral 1s de C registrado en estas muestras no ha sido incluido en la memoria debido a que es similar al mostrado en el caso del sistema con $PAN_{114}Br$ y no presenta ninguna variación significativa de los valores de las energías de enlace referentes a los grupos ya analizados, por lo cual no resulta relevante en el estudio de la interacción de los ligandos poliméricos con las partículas.

En la Figura 51 se muestran los espectros del nivel N1s para el ligando libre y para el ligando en presencia de NPs de oro, donde se observa el pico correspondiente al átomo de nitrógeno presente en los grupos C≡N de la cadena de PAN.

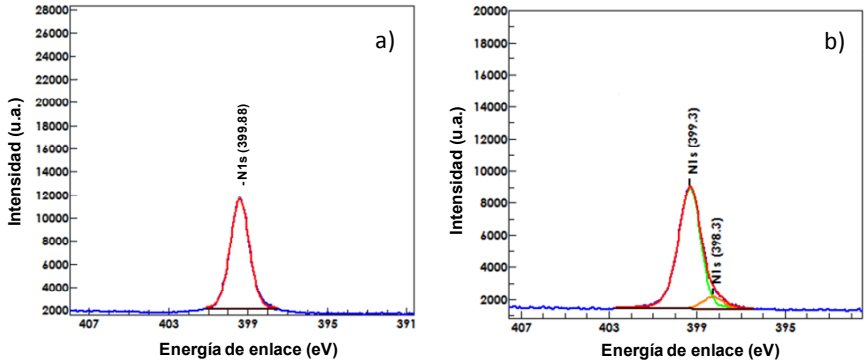


Figura 51. Espectro XPS de alta resolución para N1s en las muestras a) $PAN_{101}SH$ y b) $Au@PAN_{101}SH$.

En el espectro mostrado para la muestra de $PAN_{101}SH$ se observa un único pico localizado a 399.8 eV, mientras que en la deconvolución del espectro para $Au@PAN_{101}SH$ se encuentra, además de la intensa señal a 399.3 eV del grupo C≡N, otra pequeña banda con máximo a 398.3 eV atribuida a la interacción

N-Au. Este nuevo pico de poca intensidad, también observado para el sistema Au@$PAN_{114}Br$, presenta un bajo porcentaje atómico en torno al 8.8%, frente al 91.2% de N que se encuentra en su forma de grupo nitrilo libre, lo supone que tan solo una baja proporción de grupos nitrilo se encuentran interaccionando con la superficie metálica de Au.

En el caso de ligandos funcionalizados con tioles, éstos resultan los grupos funcionales más susceptibles de interaccionar con los sustratos metálicos. A continuación se muestran comparativamente los espectros XPS de alta resolución de la línea espectral 2p de S para la muestra de $PAN_{101}SH$ libre y en presencia de NPs de oro, Au@$PAN_{101}SH$.

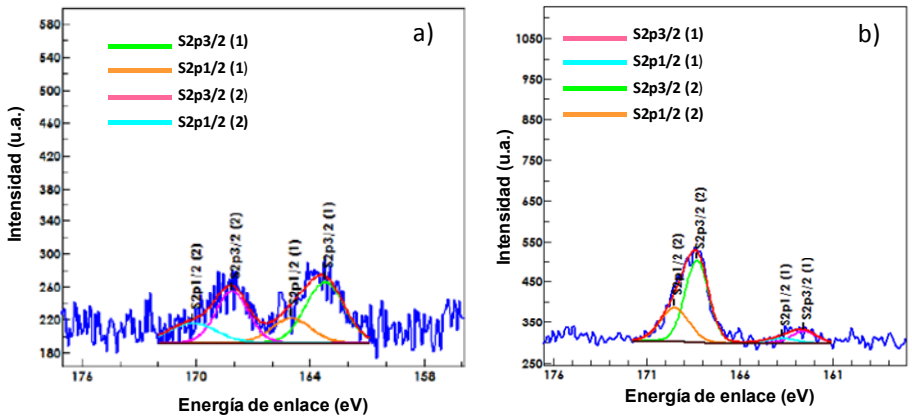


Figura 52. Espectro XPS de alta resolución en la región de S2p con las correspondientes deconvoluciones de las señales para las muestras a) $PAN_{101}SH$ y b) Au@$PAN_{101}SH$.

En la Figura 52 se muestra el espectro de la muestra $PAN_{101}SH$, donde se observan dos tipos de picos correspondientes a dos entornos químicos diferentes para la líneas espectrales 2p de S, con el correspondiente desdoblamiento debido a las contribuciones S2p3/2 y S2p1/2. La primera señal se encuentra a bajos valores de energía, donde se localizan los picos S2p3/2 (1) y S2p1/2 (1) a 163.2 eV y 164.9 eV, respectivamente, que se corresponden con la energía de enlace mostrada para grupos libres SH, como ya se ha visto en el espectro mostrado para el ligando $PS_{75}SH$. El segundo tipo de señal se encuentra a mayores valores de energía y en su deconvolución se muestran dos picos situados a 168.0 eV y 170.1 eV correspondientes a las líneas S2p3/2 (2) y S2p1/2 (2) identificados como grupos tiol oxidados, pudiendo tratarse de especies sulfonato originadas en el medio a partir de los grupos tioles en la propia reacción de funcionalización en presencia de oxígeno residual. Teniendo en cuenta el porcentaje relativo de ambos tipos de tioles se llega a determinar un 56% de tiol en su forma libre, frente al 44% de tiol oxidado presente en la muestra.

El espectro S2p correspondiente a la muestra Au@PAN$_{101}$SH muestra nuevamente dos señales a diferentes energías de enlace. La deconvolución de la señal de menor intensidad muestra dos picos correspondientes a S2p3/2 (1) y S2p1/2 (1), localizados a 162.5 eV y 163.7 eV y atribuidos al enlace S-Au, lo que confirma la interacción existente entre los grupos funcionales SH del ligando y la superficie de las NPs de oro. Al igual que se observó para el ligando libre, a mayor energía, se encuentran los picos S2p3/2 (2) (168.3 eV) y S2p1/2 (2) (169.5 eV) para los grupos tiol en su forma oxidada. De la relación de intensidades observadas en los dos tipos de señales se encuentra que una baja proporción de grupos tiol (14%) se encuentran interaccionando con las NPs de oro, mientras que el resto de grupos han sufrido procesos oxidativos posiblemente durante la etapa de previa de funcionalización del ligando. Aun así, en relación a los resultados experimentales obtenidos al preparar las diferentes dispersiones coloidales en presencia de ligandos de PAN tiolados, queda patente la acción estabilizadora de los átomos de S ejercida sobre los centros metálicos de oro. Aunque en la forma tiolato es conocida su alta afinidad por la superficies de metales nobles, los diferentes grupos funcionales derivados de azufre como son sus formas oxidadas sulfato o sulfito pueden actuar estabilizando también este tipo de sustratos, y en consecuencia un justificado efecto protector por parte de los ligandos PAN susceptibles de haber sufrido algún tipo de transformación oxidativa.

Mediante espectroscopía XPS se ha estudiado el espectro del nivel Au4f para la muestra Au@PAN$_{101}$SH mostrado en la Figura 53.

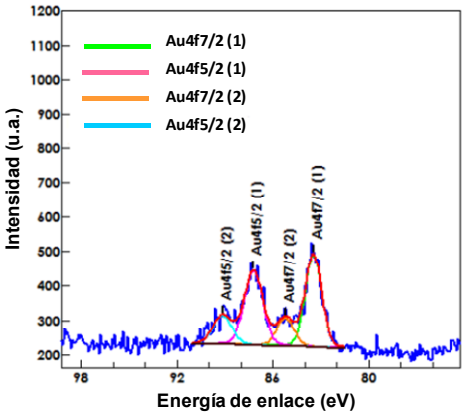


Figura 53. Espectro XPS de alta resolución para la muestra Au@PAN$_{101}$SH correspondiente al nivel Au4f con deconvolución de las señales.

El espectro muestra el doblete bien definido para Au4f7/2 (1) y Au4f5/2 (1), con una separación de picos de 3.7 eV y con las señales localizadas a 83.4 eV y 87.2 eV atribuidas a la presencia de Au(0). Desplazado a mayores energías se encuentra el doblete Au4f7/2 (2) y Au4f5/2 (2) a 85.2 eV y 89.1 eV

correspondiente a la especies Au en mayor estado de oxidación. En este caso, la relación de intensidades muestra una importante proporción (73.5%) de Au en su forma reducida lo que se identifica como Au integrante de las NPs.

Difracción de Rayos X (DRX)

Se han caracterizado mediante DRX las estructuras de las NPs formadas en la matriz polimérica además de seguir la evolución estructural experimentada.

Au@PAN_{114}Br

Se ha podido estimar mediante difracción de rayos X el tamaño, pureza y cristalinidad de los núcleos metálicos formados en presencia de matriz $PAN_{114}Br$. Para ello se han registrado los difractogramas de la muestra secada correspondiente al sistema Au@PAN_{114}Br en los diferentes estados del proceso evolutivo, como se muestra en la Figura 54.

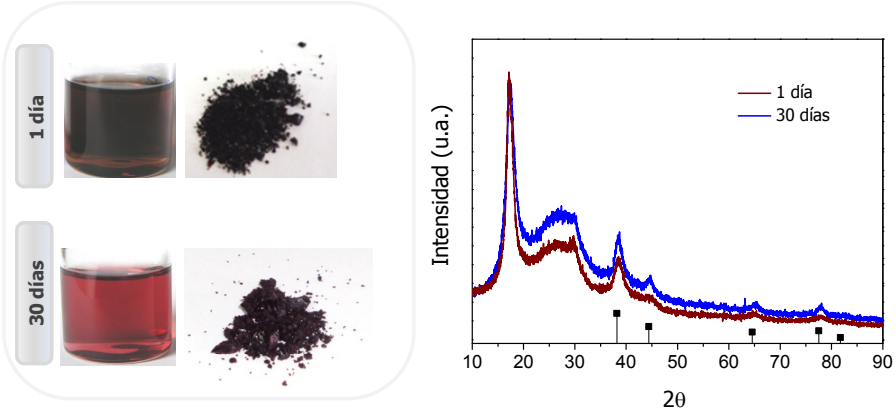


Figura 54. Espectro de difracción de rayos X de Au@PAN_{114}Br recogidos en distintos tiempos del proceso evolutivo: 1 y 30 días. A la izquierda se muestran los diferentes colores que presentan las dispersiones coloidales de oro junto con el producto seco empleado para el análisis RX.

Los difractogramas muestran a bajos ángulos los picos correspondientes al propio PAN, polímero parcialmente cristalino incluso en su forma atáctica, lo que lo hace poco usual. [103] Bashir y colaboradores[104] han señalado que la fase cristalina que presenta se pueda deber a la cocristalización

[103] D. Sawai, M. Miyamoto, T. Kanamoto, M. Ito *J Polym Sci:Part B: Polym Phys* 38, 2571-2579, 2000.
[104] Z. Bashir *J Polym Sci:Part B: Polym Phys* 32, 1115-1128, 1994.

del PAN con disolventes polares, lo que da origen al intenso pico de difracción localizado a 2θ=17º correspondiente a la fase cristalina, mientras que en el intervalo 2θ=20º-30º se encuentra un pico más ancho y menos intenso relacionado con la fase amorfa de la matriz polimérica. El intenso pico de difracción de la fase cristalina (17º) de la matriz de polimérica se corresponde a la reflexión del plano (110) de la fase ortorrómbica de PAN.[63] Los demás picos de difracción en los difractogramas, localizados a 38.2º, 44.4º, 64.5º y 77.5º, corresponden a la difracción de los planos (111), (200), (220) y (311) y se asignan a la fase cristalina fcc de las NPs de oro sintetizadas en la matriz polimérica, como se muestra comparativamente en la figura donde se han incluido los picos del patrón de difracción de la fase fcc de Au. Este hecho confirma la reducción de Au (III) y el crecimiento de las NPs metálicas cristalinas en la matriz de PAN. En la figura se pueden comparar los difractogramas mostrados para la muestra en los diferentes estados evolutivos de 1 y 30 días. Se observa que la definición de los picos correspondientes a la fase fcc de la NPs de oro aumenta en el difractograma para la muestra al pasar de 1 día a 30 días de evolución lo que se corresponde con un aumento del tamaño del núcleo cristalino de la NP.

Au@PAN$_{101}$SH

Mediante difracción de rayos X se ha estudiado la cristalinidad de las partículas formadas en presencia de matriz polimérica PAN$_{101}$SH. En la Figura 55 se presenta el patrón de difracción para la fase fcc de Au junto con el difractograma obtenido para el sistema Au@PAN$_{101}$SH a los 30 días.

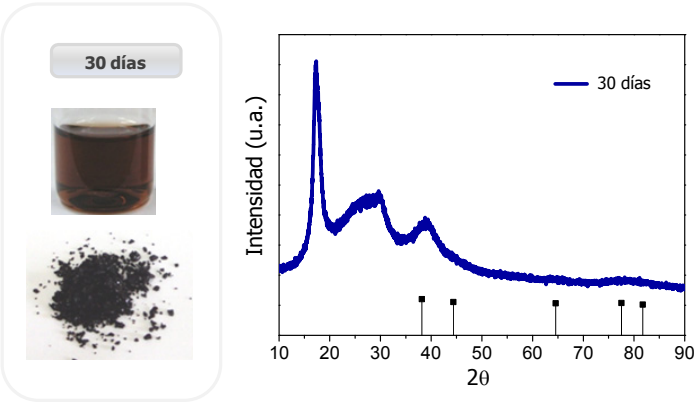


Figura 55. Espectro de difracción de rayos del sistema Au@PAN$_{101}$SH a los 30 días y patrón de difracción de Au fcc. A la derecha se muestra el aspecto que presenta la muestra analizada en fase líquida y el nanocompuesto sólido.

El difractograma del nanocompuesto polimérico, a bajos ángulos, muestra las señales características de la fase de PAN, el cual presenta un pico de difracción localizado a 2θ=17º correspondiente a la fase cristalina, mientras que en el intervalo 20º-30º se observa la banda ancha atribuida a fase amorfa del polímero. El espectro de difracción también muestra los picos de reflexión correspondientes a la fase metálica fcc de las NPs de oro. Tal y como se muestra en el difractograma, a mayores ángulos tan solo se identifica claramente el pico localizado a 2θ=38º, correspondiente a la difracción del plano (111) para la fase fcc de Au. En relación a los demás picos de reflexión mostrados en el patrón de difracción de Au fcc localizados en las posiciones 2θ=44º, 64º, 77º y 81º, en el difractograma del nanocompuesto éstos aparecen muy poco definidos debido a la baja intensidad y a la importante anchura que el pico presenta para la señal de difracción de estos planos.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El estudio de la estabilidad térmica de las diferentes muestras de NPs en matriz polimérica de PAN fue llevado a cabo mediante TGA. La presencia de NPs interaccionando con las cadenas poliméricas de ligando se espera que condicione esta propiedad del material, que viene determinada con el valor de temperatura de descomposición (T_d). Se ha llevado a cabo el estudio para las cadenas de ligando de mayor peso molecular, contemplando el distinto tipo de funcionalidad y también la evolución temporal que las NPs dispersas en el medio experimentan. La Figura 56 recoge los diferentes termogramas obtenidos para las muestras de NPs preparadas en distintas matrices de PAN.

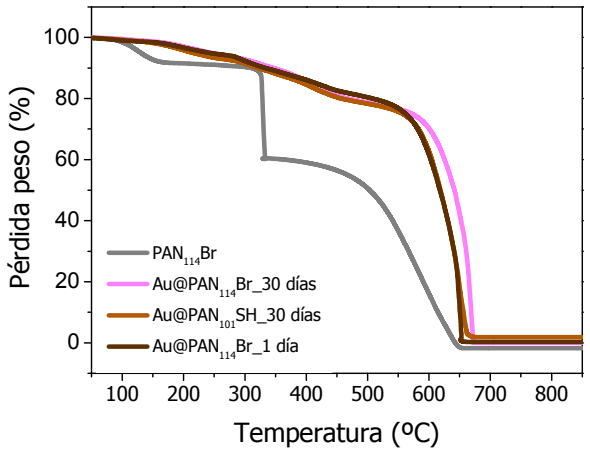


Figura 56. Diferentes curvas de TGA de $PAN_{114}Br$ libre y en presencia de NPs de oro para diversas muestras preparadas variando la funcionalización de cadena y la evolución temporal en 1 y 30 días.

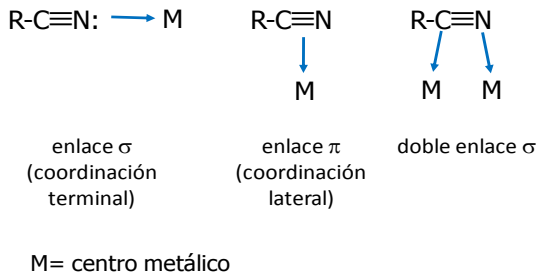
Se muestra la curva de TGA registrada para la cadena de polímero $PAN_{114}Br$ que comparativamente se analizará en relación a los demás termogramas del material polimérico en presencia de NPs de oro. Todos los análisis han sido realizados en atmósfera de oxígeno con una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min en un intervalo de temperaturas de 50-850 ºC. Mientras que el polímero puro, $PAN_{114}Br$, presenta una temperatura de descomposición en torno a los 485 ºC, para las diferentes dispersiones de NPs en matriz polimérica de esta naturaleza este valor se incrementa de manera notable. Se han estudiado diversos sistemas obtenidos con ligandos que presentan diferente funcionalización. Para el sistema preparado en presencia de matriz $PAN_{101}SH$, se ha analizado una muestra de NPs tomada a los 30 días, $Au@PAN_{101}SH$, donde el tamaño medio de partícula estimado ha sido de 2.7 nm. La T_d encontrada para este sistema fue de 608 ºC, significativamente mayor que la observada para el polímero libre. En el caso de NPs preparadas en presencia de ligandos no tiolados, se ha analizado el sistema $Au@PAN_{114}Br$ teniendo en cuenta el incremento en el tamaño de la NP experimentado con el proceso evolución temporal estudiada. En relación a esto, se ha estudiado el sistema en los tiempos de 1 día cuando el tamaño medio de las NPs fue de 5.5 nm y a los 30 días con NPs de tamaño medio de 7.8 nm. Las distintas temperaturas de descomposición analizadas muestran que mientras el sistema $Au@PAN_{114}Br$_1 día es estable hasta 634 ºC, la muestra tomada a los 30 días se descompone a 644 ºC. Significativamente se ha observado un incremento de 10 ºC en la estabilidad de la muestra que presenta NPs de mayor tamaño, lo que en principio vendría condicionado por el mayor tamaño de núcleo metálico estabilizado en la matriz polimérica.

La presencia de NPs en la matriz polimérica de PAN induce el incremento en la estabilidad térmica que la matriz de PAN puede presentar. La razón de esto es directamente atribuida a la interacción de las NPs con las cadenas poliméricas de ligando a través de los diferentes grupos funcionales.[105] Esta interacción existente actúa estabilizando el polímero y determinando su estabilización, lo cual se refleja en el incremento de la temperatura de descomposición que presenta. Este efecto se ha observado de manera generalizada en las tres muestras de Au@PAN estudiadas, sin embargo entre las tres magnitudes T_d evaluadas existen pequeñas variaciones que se han relacionado con el tamaño coloidal de las NPs presentes en cada sistema. A medida que el tamaño de la NP estabilizada en la matriz polimérica se incrementa se observa un mayor valor de T_d, lo que se entiende teniendo en cuenta que núcleos de mayor tamaño estabilizan la interacción entre cadenas de polímero incrementando interacciones atractivas tipo van der Waals y afectando así a la estabilización del polímero.

[105] C.C. Hu, Y. Huang, R.C.C. Tsiang *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 3084-3091, 2009.

3.2.4 Efecto de la funcionalización y peso molecular de ligandos PAN en la obtención de nanopartículas de oro

Pocos han sido los trabajos que han centrado su interés en el empleo de ligandos poliméricos de PAN para la obtención de NPs metálicas dispersas en este tipo de matrices, a pesar de las potenciales propiedades que tanto el material nanoestructurado como la matriz polimérica de PAN pueden ofrecer.
Tratando de profundizar en el conocimiento de este tipo de sistemas, en este trabajo se ha estudiado el empleo de cadenas poliméricas de PAN como agentes protectores en la síntesis de NPs de oro. A diferencia de la metodología empleada en trabajos previos en la que los procesos de polimerización de AN y reducción de los centros metálicos ocurren simultáneamente para la obtención de coloides de plata en matriz de PAN, el método empleado en este trabajo está basado en el uso de ligandos poliméricos preparados previamente, para en una segunda etapa llevar a cabo la síntesis *in situ* de NPs de oro. El desarrollo de este tipo de metodología se basa en el uso de ligandos macromoleculares diseñados con funcionalidad específica tiol en la posición terminal de las cadenas que puedan ofrecer un mayor control sobre el coloide finalmente obtenido, debido a la alta afinidad que presentan los grupos funcionales derivados de azufre hacia la superficies de metales nobles.
Atendiendo a la estructura de este tipo de polímeros, un aspecto característico a tener en cuenta es la funcionalidad lateral intrínseca que la propia cadena de PAN tiene debido a los grupos nitrilo presentes en cada unidad monomérica. En líneas generales, la química de coordinación de este tipo de grupos funcionales nitrilo es muy extensa, pudiendo complejar diversos centros metálicos a través de tres estructuras diferentes de coordinación, Esquema 17.



Esquema 17. Diferentes tipos de coordinación de grupos nitrilo a centros metálicos.

Además del estudio de este tipo de grupos funcionales en la formación de complejos metal-nitrilo, diversos trabajos se han ocupado de su interacción con diferentes superficies metálicas, en procesos de

adsorción de grupos nitrilo en distintos sustratos metálicos.[97,106] Los diferentes modos de interacción representados en el Esquema 17 muestran las diversas posibilidades que los grupos nitrilo presentan en su coordinación con centros metálicos. Dependiendo de la estructura de la interacción con el centro metálico, la frecuencia característica de vibración del enlace C≡N experimenta cierta variación, lo cual puede ser registrado en los espectros FTIR o RAMAN para este tipo de especies. En relación a esto se puede discriminar entre los posibles tipos de interacción: si la interacción se lleva a cabo a través del par de electrones libres del átomo de N (enlace tipo σ) se experimenta un incremento en el valor de la frecuencia de vibración del grupo C≡N, mientras que si la interacción se lleva a cabo a través del triple enlace del grupo C≡N (enlace tipo π) el valor de la frecuencia de enlace de este grupo decrece, en ambos casos debido a la variación del orden de enlace que experimentan los grupos nitrilo en cada situación.[107]

Por todo ello, en el desarrollo de este trabajo se ha considerado el uso de ligandos teniendo en cuenta ambos tipos de funcionalidad: grupos nitrilo en cada una de las unidades repetitivas de la cadena y grupos tiol en posición terminal de la cadena.

En los estudios de caracterización química, presentados anteriormente, llevados a cabo para tratar de elucidar la existencia de interacción entre la cadena de polímero y las NPs de oro, la técnica XPS se ha mostrado como la más efectiva y ha permitido identificar la interacción existente entre el átomo de S terminal y el Au en muestras preparadas con ligandos PAN funcionalizados con SH terminales. De la misma manera, también se ha estudiado la posible interacción del grupo funcional C≡N con la superficie de las NPs. En este caso, analizando el espectro XPS de la línea espectral 1s de N se identifica un nuevo pico de muy baja intensidad atribuido a la interacción N-Au, lo que podría justificar la acción estabilizadora de este tipo de ligandos en presencia de las partículas coloidales. Por el contratio, los espectros FTIR registrados para los diferentes tipos de muestras preparadas: Au@PAN_n-SH y Au@PAN_n-Br no han permitido la determinación de la existencia de interacción química de los grupos funcionales con la superficie metálica de los coloides debido a la baja relación de intensidad para la señal atribuida a este tipo de interacciones y en consecuencia también su relativamente baja abundancia, ya apuntada en los experimentos XPS.[64] Sin embargo, en sistemas de esta naturaleza, cabe señalar también la posibilidad de que además de la interacción de tipo química (quimisorción) se den procesos de fisisorción entre los grupos nitrilo y los sustratos metálicos lo cual supone que la frecuencia de vibración de los grupos funcionales nitrilo se mantenga invariable.[108]

[106] G. Xue, Y. Lu, J. Zhang *Macromolecules* 27, 809-813, 1994.
[107] B.H. Loo, Y.G. Lee, D.O. Frazier *J. Phys. Chem.* 89, 4672-4676, 1985.
[108] F. Tao, W.S. Sim, G.Q. Xu, M.H. Qiao *JACS* 123, 9397-9403, 2001.

En la metodología llevada a cabo para la preparación de NPs de oro se han empleado indistintamente cadenas de ligando PAN_n-Br y PAN_n-SH con el objetivo de evaluar la contribución que la presencia de los grupos SH, con los que se ha funcionalizado específicamente el ligando, tiene en la obtención y control de la estabilidad de partículas en este tipo de sistemas. Además del tipo de funcionalización de la cadena también se ha estudiado el sistema variando el peso molecular de ligando, lo que directamente se relaciona con la composición del medio en relación a número de grupos nitrilo por átomo de oro, $R_{(AN:Au)}$, en el sistema. En la Tabla 16 se incluyen los diferentes sistemas estudiados atendiendo al tipo de funcionalidad del ligando y la distinta composición del medio, donde se muestra la evolución experimentada en el tamaño del coloide.

Tabla 16. Tamaños de las NPs obtenidas con ligandos PAN en los distintos sistemas, en función de la funcionalización del ligando y la composición del medio.

	D_{TEM} (nm)			
	[a] $R_{(AN:Au)}$~ 10-15		[b] $R_{(AN:Au)}$~ 40-60	
	1 día	30 días	1 día	30 días
Au@PAN_n-Br	5.1±0.3	10.0±2.5	5.5±1.2	7.8±1.8
Au@PAN_n-SH	3.0±0.5	3.1±0.7	2.5±0.4	2.7±0.5

[a] $PAN_{33}Br$, $PAN_{22}SH$. [b] $PAN_{114}Br$, $PAN_{101}SH$.

Analizando comparativamente los valores de diámetro medio y desviaciones estándar estimados mediante TEM para las diferentes dispersiones de NPs obtenidas con el empleo de ambos tipos de ligandos: Au@PAN_n-Br y Au@PAN_n-SH, se comprueba que la presencia de grupos tiol en la cadena polimérica de ligando conduce a la obtención de NPs de menor tamaño, mostrando además un significativo menor grado de polidispersidad frente a los sistemas de NPs preparados en presencia de PAN_n-Br.

En los diferentes sistemas se ha estudiado la evolución temporal que han experimentado las diferentes dispersiones coloidales en un período máximo de 30 días a partir del cual ningún sistema mostró cambio significativo alguno. Nuevamente, el empleo de ligandos tiolados ha permitido obtener sistemas de NPs que apenas muestran incremento en el tamaño final del coloide. Así por ejemplo, en el caso de sistemas preparados con una menor relación *R* (AN:Au) se ha comprobado que la evolución experimentada para el sistema Au@PAN_n-SH oscila entre los 3.0 nm para 1 día y 3.1 nm para las NPs al cabo de 30 días. Con el empleo de ligandos PAN_n-Br los estudios realizados muestran la evolución más

significativa experimentada en el sistema, para *R* (AN:Au)~10-15 el tamaño de las NPs varía de 5.1 nm estimados con 1 día hasta 10.0 nm tras 30 días.

Un tercer efecto analizado es la diferente composición del medio referente a la relación entre el número de grupos nitrilo (C≡N) frente a centros metálicos disponibles en el medio, *R* (AN:Au). Los diferentes experimentos se han agrupado en torno a dos intervalos de composiciones: *R*~10-15 y *R*~40-60. Las condiciones experimentales se han mantenido invariables para ambos tipos de series preparadas, tan solo se ha variado en este caso el peso molecular de los ligandos PAN empleados. Los efectos mostrados en este caso siguen una tendencia similar aunque muestran diferentes resultados dependiendo del tipo de funcionalización del ligando. Para la serie preparada con ligando no tiolado (PAN_n-Br) se comprueba que las NPs obtenidas en presencia de $PAN_{33}Br$ muestran un tamaño medio estimado de 5.1 nm mientras que el empleo de cadenas $PAN_{114}Br$ ha permitido obtener NPs de 5.5 nm. En este caso, aunque *a priori* no se observe una significativa influencia del incremento de la relación *R* (AN:Au), este efecto sí se manifiesta en el control de la evolución que el sistema coloidal experimenta con el tiempo. Mientras que para el sistema de NPs preparado con *R*~10-15 las NPs experimentaban un incremento de tamaño hasta los 10.0 nm en 30 días, el sistema coloidal obtenido con *R*~40-60 ha incrementado su tamaño hasta los 7.8 nm con valores de polidispersidad significativamente menores. Por otra parte, los resultados observados para los sistemas preparados en presencia de ligandos tiolados con el incremento de peso molecular del ligando, muestran el decrecimiento del tamaño de las NPs obtenidas con el aumento del peso molecular del ligando. En este caso el empleo de $PAN_{22}SH$ ha permitido obtener NPs de 3.0 nm, mientras que el incremento del grado de polimerización $PAN_{101}SH$ ha dado lugar a dispersiones coloidales con 2.5 nm de tamaño medio de partícula. En esta serie, la evolución temporal experimentada por el sistema no ha resultado significativa, lo que evidencia que los grupos tiol que interaccionan específicamente con la superficie de las NPs metálicas contribuyen efectivamente a la estabilización del sistema.

Los diferentes tamaños de las NPs obtenidos en función de la composición del sistema y también en función de la evolución temporal experimentada en cada caso se incluyen en la Figura 57.

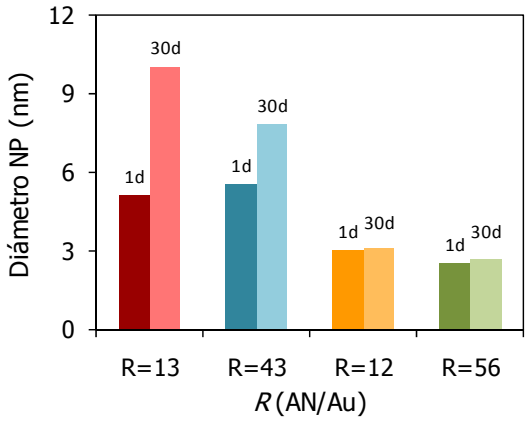


Figura 57. Diámetro medio de las NPs obtenidas y evolución experimentada en cada sistema en función del tipo de ligando y composición del medio.

El estudio realizado teniendo en cuenta el tipo de cadena de ligando empleada, en función de la presencia de grupos funcionales SH, muestra el diferente comportamiento observado en la síntesis *in situ* de NPs con ambos tipos de ligandos. Las NPs de menor tamaño se obtienen en presencia de ligandos tiolados ($PAN_{22}SH$ y $PAN_{101}SH$), ofreciendo este tipo de ligandos un mayor control sobre la polidispersidad final del sistema. Este hecho resulta significativo en relación a los resultados obtenidos en las dispersiones de NPs preparadas en presencia de ligandos no tiolados en las mismas condiciones ($PAN_{33}Br$ y $PAN_{114}Br$), lo que ha conducido a la obtención de NPs de mayor tamaño, mayor índice de polidispersidad y menor control sobre el estado final del sistema.

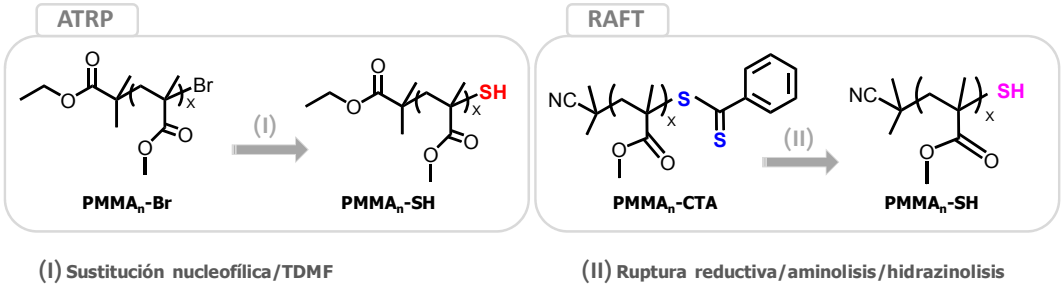
La interpretación de los resultados obtenidos evidencia, en general, que las cadenas poliméricas de PAN empleadas para la síntesis de NPs actúan estabilizando las diferentes dispersiones de las NPs obtenidas fundamentalmente mediante mecanismos de estabilización estérica, inhibiendo así procesos de agregación o coagulación irreversible que desestabilicen el sistema de manera incontrolada. En ello juega un papel determinante la presencia de los grupos funcionales nitrilo de las cadenas de PAN, aunque mediante XPS se ha comprobado la posible interacción entre el átomo de N del grupo funcional y la superficie de la NP de oro, esta técnica ha determinado una baja relación de este tipo de interacciones. Considerando la acción de este tipo de grupos funcionales (C≡N), hay que tener en cuenta que su interacción con sustratos metálicos como el oro resulta de carácter débil, lo que explica el menor control frente a procesos de crecimiento que transcurren de manera aleatoria en el sistema y que el núcleo coloidal experimenta *a posteriori*. Estos diferentes mecanismos que operan de manera poco controlada en este tipo de sistemas se refieren básicamente al crecimiento basado en la agregación de NPs coloidales previamente formadas en el medio o bien a migraciones de átomos o pequeños clústeres. Teniendo en cuenta el importante valor de polidispersidad que estas muestras

presentan, se puede deducir que el primero de los mecanismos propuestos contribuye en mayor medida a la evolución observada en estos medios.

Frente a la tendencia observada para ligandos presentando tan solo grupos funcionales C≡N, la funcionalización específica de la cadena polimérica con grupos tiol en posición terminal muestra el mayor carácter estabilizador de este nuevo tipo de ligandos. La presencia de los grupos SH terminales presentan alta afinidad hacia los sustratos de oro, lo que induce la mejor estabilización de los centros metálicos a través de la interacción Au-S con el ligando PAN, tal y como han determinado los análisis XPS de este tipo de sistemas. Esta diferente reactividad de los grupos funcionales SH en relación al C≡N determina el diferente grado de estabilización de los ligandos PAN en el procedimiento de preparación *in situ* de las NPs de oro. *A posteriori*, estos ligandos que se encuentran interaccionando fuertemente con la superficie metálica de los coloides en disolución, ejercen una acción pasivante sobre su superficie frente a procesos de agregación coloidal o migraciones de pequeños clústeres, que conducen al crecimiento incontrolado de las NPs en el medio. Para este tipo de sistemas, obtenidos en presencia de ligandos tiolados, este efecto de incremento de tamaño experimentado con el tiempo no ha resultado significativo, indicando el eficiente pasivado de la superficie coloidal por parte de las cadenas poliméricas de ligando PAN-SH.

3.3. SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PRESENCIA DE LIGANDOS PMMA

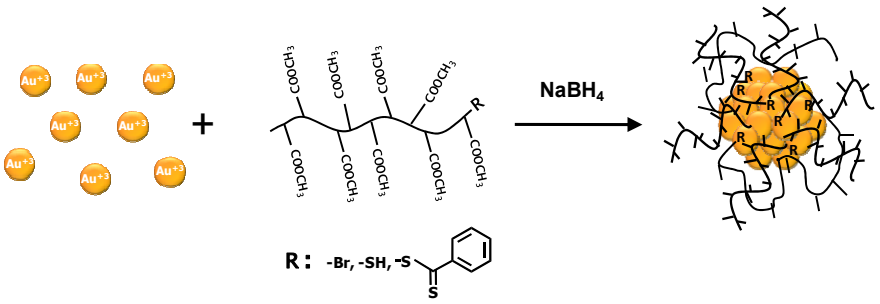
Siguiendo con el estudio de la síntesis de NPs metálicas en presencia de diferentes medios poliméricos, en este apartado se presenta el estudio realizado con el empleo de PMMA como ligando polimérico en la síntesis *in situ* de NPs metálicas de oro. El estudio se abordará atendiendo al diferente tipo de funcionalización de las cadenas poliméricas de PMMA obtenidas mediante diversas técnicas de polimerización radicalaria controlada ATRP y RAFT, Esquema 18. En capítulo de Síntesis y Funcionalización de Ligandos Poliméricos se han presentado las diferentes estrategias empleadas para la obtención de diversos tipos de cadenas PMMA con funcionalidad terminal derivada de azufre. En el siguiente esquema se muestra la estructura de cada uno de los ligandos PMMA funcionalizados que serán empleados como ligandos para la obtención de los coloides metálicos.



Esquema 18. Estructuras de las diferentes cadenas poliméricas de PMMA obtenidas mediante ATRP y RAFT con el objetivo de actuar como ligandos en la síntesis de NPs de oro.

Dependiendo del método de polimerización se han podido obtener cadenas de PMMA con diferente tipo de funcionalidad terminal que presenta alta afinidad hacia los centros metálicos de oro. En el esquema se ha considerado el polímero PMMA$_n$-Br, obtenido mediante ATRP, y empleado como precursor de PMMA$_n$-SH. Dicho polímero, que no presenta ningún grupo funcional específico derivado de tiol, se ha usado como ligando para la obtención de NPs. En el caso de la cadena PMMA$_n$-SH se han empleado diferentes muestras obtenidas siguiendo dos rutas alternativas: a partir de polímero PMMA preparado mediante ATRP, tras el correspondiente tratamiento de funcionalización con el agente nucleófilo precursor del SH, la TDMF, dando lugar a PMMA$_n$-SH$_{(ATRP)}$, o bien a partir de PMMA$_n$-CTA obtenido mediante RAFT y sometido a la ruptura reductiva del grupo ditiobenzoato del CTA terminal de la cadena, dando lugar a PMMA$_n$-SH$_{(RAFT)}$.

Las síntesis llevadas a cabo en presencia de las diversas cadenas de PMMA se realizaron siguiendo la misma metodología desarrollada anteriormente, basada en la obtención *in situ* de las NPs de oro en presencia de ligandos PMMA. El proceso comienza con la disolución de la sal metálica precursora, $HAuCl_4$, en medio orgánico, donde se encuentran disueltas las cadenas poliméricas del ligando PMMA empleado. A continuación, tiene lugar la reducción de los cationes metálicos en presencia del ligando PMMA, lo que propicia cierto control en la etapa inicial de nucleación donde se originan los primeros clústeres, que evolucionan dando lugar a la formación de NPs, Esquema 19. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se recogen de manera más detallada las condiciones experimentales de cada una de las síntesis llevadas a cabo.



Esquema 19. Síntesis NPs de oro en las distintas matrices $PMMA_n$-Br, $PMMA_n$-SH y $PMMA_n$-CTA mediante reducción química con $NaBH_4$.

Se han considerado diferentes tipos de cadenas poliméricas presentando diferencias en el tipo de funcionalización, además se han tenido en cuenta otros factores que condicionan el proceso de síntesis coloidal, como el peso molecular del ligando y la composición del medio de síntesis. En la Tabla 17 se recogen los diferentes tipos de ligandos PMMA empleados en el estudio.

Tabla 17. Diferentes muestras PMMA empleadas como ligandos en las síntesis de NPs.

Polímero	**Polimerización**	**M_n(g/mol)[a]**	**Tratamiento funcionalización**
$PMMA_{174}Br$	ATRP	17600	-
$PMMA_{174}SH$		17600	TDMF
$PMMA_{134}SH$		13800	TDMF
$PMMA_{13}CTA$	RAFT	1500	-
$PMMA_{13}SH$		1500	AMINOLISIS
$PMMA_{16}CTA$		1800	-
$PMMA_{16}SH$		1800	HIDRAZINOLISIS
$PMMA_{73}CTA$		7500	-
$PMMA_{73}SH$		7500	AMINOLISIS
$PMMA_{170}CTA$		17300	-

[a] Peso molecular promedio en número (M_n) estimado a partir de la integración de las áreas de las señales en el espectro RMN de ^1H.

El estudio de los diferentes ligandos en la síntesis de NPs de oro se abordará analizado comparativamente los resultados obtenidos considerando la funcionalidad del ligando, el peso molecular

y la relación molar r(PMMA:Au) que determina la composición del medio. Este parámetro se ha mantenido constante para toda la serie de muestras estudiadas, empleando r(PMMA:Au)=4. Para los ligandos RAFT estudiados se han llevado a cabo también experimentos de síntesis de NPs en condiciones r(PMMA:Au)=0.5.

La obtención de las dispersiones coloidales en presencia de las diversas cadenas poliméricas de ligando fue seguida inicialmente atendiendo a la diferente coloración observado en cada sistema, como se muestra en la Figura 58.

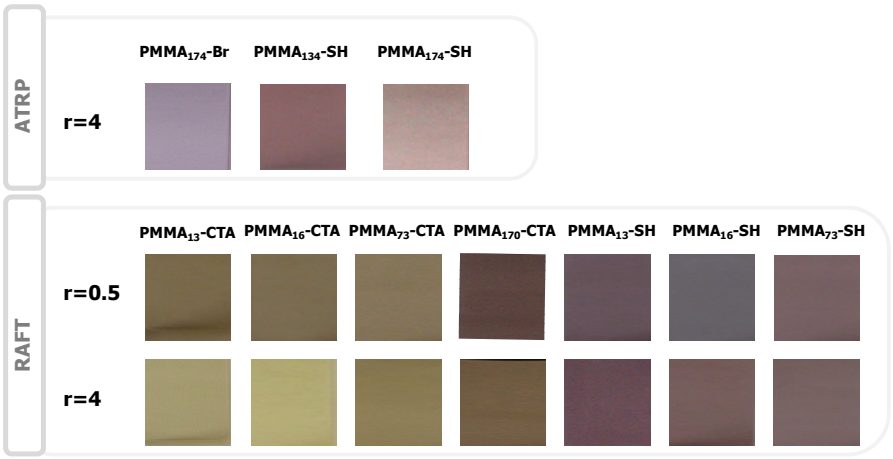


Figura 58. Aspecto de las diferentes dispersiones coloidales de NPs de oro preparadas con ligandos PMMA donde se indica el tipo de ligando empleado y la composición del medio en cada sistema.

En el estudio realizado empleando los distintos tipos de ligandos funcionalizados se ha incluido como ligando de control la cadena $PMMA_{174}Br$, que no presenta grupos funcionales derivados de azufre, y que por tanto ha servido para evaluar el comportamiento mostrado en las dispersiones preparadas con ligandos funcionalizados. Se ha observado que este sistema, $Au@PMMA_{174}Br$, muestra poca estabilidad, iniciándose, al cabo de tres días, la lenta precipitación de los coloides formados, lo que resulta indicativo de la poca eficacia de este tipo de ligando en la estabilización de las NPs de oro. Para las demás muestras preparadas en presencia de ligandos tiolados, no se ha observado ningún fenómeno de agregación que conduzca a la desestabilización del sistema.

Las diferentes dispersiones coloidales se han caracterizado mediante espectroscopía UV-visible. La Figura 59 muestra los espectros UV-visible registrados para las muestras realizadas con ligandos PMMA funcionalizados con grupo SH terminal y con el ligando control $PMMA_{174}Br$.

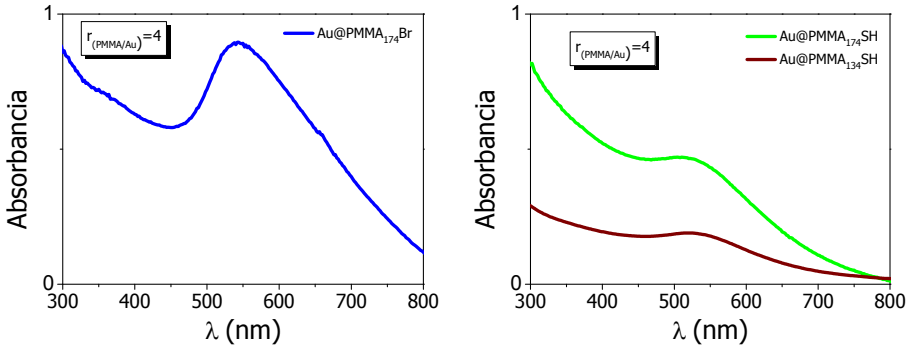


Figura 59. Espectros UV-visible para las dispersiones de NPs preparadas con ligandos PMMA obtenidos mediante polimerización ATRP con distinto tipo de funcionalización: PMMA-Br y PMMA-SH.

El espectro mostrado para el sistema Au@$PMMA_{174}$Br muestra la banda plasmónica con λ_{max} localizada en torno a 545 nm. Se observa que esta banda presenta una importante anchura y una cola que se extiende hacia la zona del infrarrojo en el espectro, indicativo de la posible existencia de agregados en el sistema. En la Figura 58 se observa que esta dispersión presenta un color violáceo, lo que responde al comportamiento observado en el espectro óptico de la dispersión. Por el contrario, las dispersiones estabilizadas con ligandos tiolados: $PMMA_{174}$SH y $PMMA_{134}$SH, muestran en sus espectros registrados en la zona UV-visible la característica banda plasmónica con λ_{max} situada en 523 y 518 nm, respectivamente, atribuida a la presencia de las NPs de oro estabilizadas en el medio. Ambas dispersiones presentaban coloración rojiza, lo que se corresponde con que el sistema no se encuentra sometido a procesos de agregación coloidal.

Para los diferentes ligandos preparados mediante polimerización RAFT, se ha realizado un estudio empleado dos tipos de cadenas: $PMMA_n$-SH y $PMMA_n$-CTA. Mientras que el primer tipo muestra la misma estructura que las cadenas funcionalizadas a partir de la polimerización ATRP, es decir, grupo SH terminal en la posición terminal del polímero *a posteriori*, en el caso de ligandos $PMMA_n$-CTA el grupo funcional es un ditioester (Esquema 18). Mediante espectroscopía UV-visible se han caracterizado también las diferentes dispersiones coloidales obtenidas en presencia de estos tipos de ligandos, Figura 60.

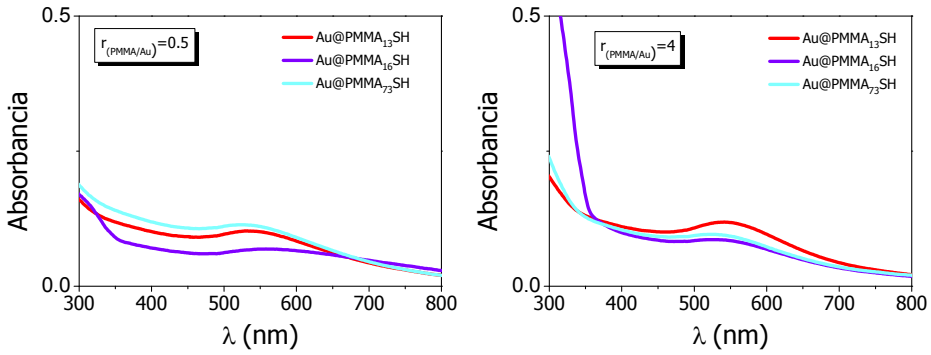


Figura 60. Espectros UV-visible de las diferentes dispersiones de NPs de oro preparadas con ligandos $PMMA_n$-SH obtenidos mediante polimerización RAFT. Se han preparado dos series de muestras dependiendo de la composición del medio: r=0.5 y r=4.

Los espectros UV-visible registrados para las muestras con ligandos $PMMA_n$-SH (RAFT) muestran un comportamiento similar a los observados para ligandos $PMMA_n$-SH (ATRP), lo que resulta indicativo de que ambas rutas seguidas para la funcionalizan de las cadenas con tiol terminal han transcurrido favorablemente. De manera directa, este comportamiento se contrapone al mostrado por el sistema $Au@PMMA_{174}Br$, donde el ligando empleado no ha sido funcionalizado. En la Figura 60 se incluyen los espectros para muestras preparadas con ligandos poliméricos de diferente peso molecular: $PMMA_{13}SH$, $PMMA_{16}SH$ y $PMMA_{73}SH$. En la serie preparada con menor concentración de ligando (r=0.5) los espectros muestran una banda plasmónica correspondiente a las NPs dispersas en el medio. La λ_{max} de la banda varía desde 533 nm hasta 572 nm a medida que el peso molecular del ligando se incrementa. Aumentando la concentración de ligando en el medio (r=4) la posición del máximo de la banda plasmónica apenas experimenta variaciones, con valores de λ_{max} en torno a 541, 533 y 529 nm, para la serie de muestras preparadas con ligandos de peso molecular creciente.

La Figura 61 recoge los diferentes espectros en la región UV-visible para las series de muestra preparadas con ligandos $PMMA_n$-CTA.

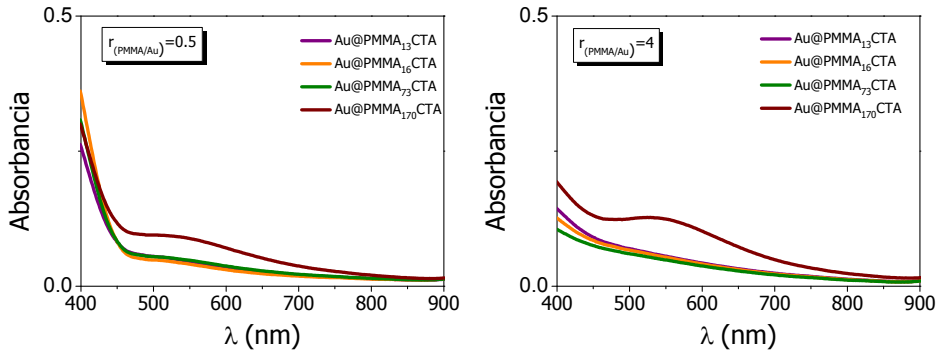


Figura 61. Espectros UV-visible registrados para las dispersiones coloidales de oro preparadas en presencia de ligandos $PMMA_n$-CTA. Se incluyen las dos series de muestras obtenidas variando la composición del medio: r=0.5 y r=4.

Los espectros presentan significativas diferencias en relación a lo observado para los sistemas $Au@PMMA_nSH$ (ATRP y RAFT); entre ellas la formación, todavía incipiente, de la banda plasmónica. Atendiendo al diferente grado de polimerización de la cadena de ligando, se muestra que los ligandos de mayor peso molecular, $PMMA_{170}CTA$, presentan una banda plasmónica más desarrollada, con λ_{max} en torno a 530 nm. En relación a la diferente composición del medio empleada para cada una de las series, se puede observar que disminuyendo la concentración de ligando (r=0.5) la banda plasmónica resulta más notoria en el espectro. Sin embargo esta tendencia no afecta a la cadena de mayor M_n empleada en el sistema: $PMMA_{170}CTA$.

El tamaño y morfología de las diferentes dispersiones de NPs fue estudiada mediante TEM, lo que ha permitido determinar en cada caso el tamaño medio de la partícula y la dispersidad del sistema.
En la Figura 62 se presentan las micrografías obtenidas para los sistemas preparados empleando ligandos obtenidos mediante ATR: $PMMA_{174}Br$, $PMMA_{174}SH$ y $PMMA_{134}SH$.

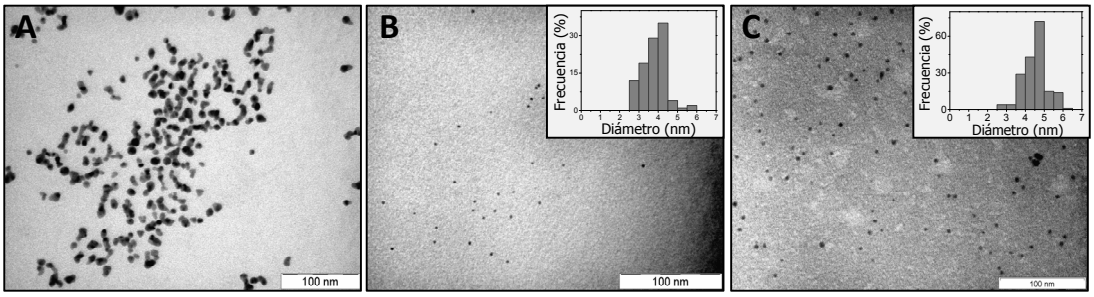


Figura 62. Imágenes TEM de los sistemas: A) $Au@PMMA_{174}Br$, B) $Au@PMMA_{174}SH$, C) $Au@PMMA_{134}SH$ y las correspondientes distribuciones de tamaño para B) y C).

La Figura 62 muestra las imágenes correspondientes a la dispersión de NPs de oro preparadas con ligando $PMMA_{174}Br$, en ausencia de grupos tiol, donde se observa cómo las partículas aparecen sin morfología definida, en forma de agregados sin control aparente. Esta muestra fue tomada cuando la dispersión todavía permanecía estable, a pesar de los pequeños aglomerados mostrados en la imagen, responsables de la forma que la banda plasmónica presenta. Un aspecto muy diferente es el observado en las micrografías correspondientes a las muestras obtenidas en presencia de ligandos funcionalizados: $PMMA_{174}SH$ y $PMMA_{134}SH$, donde se muestra la formación de NPs esféricas dispersas en el medio. El diferente peso molecular del ligando parece determinar el tamaño final del coloide como se puede observar en las distribuciones de tamaño incluidas en cada una de las imágenes.

Las diferentes dispersiones de NPs preparadas en presencia de ligandos tiolados: $PMMA_n$-SH y $PMMA_n$-CTA han sido estudiadas mediante las observaciones TEM realizadas de cada una de las muestras. En la Figura 63 se recogen las distintas micrografías organizadas en relación al tipo de funcionalización terminal del ligando y peso molecular de la cadena.

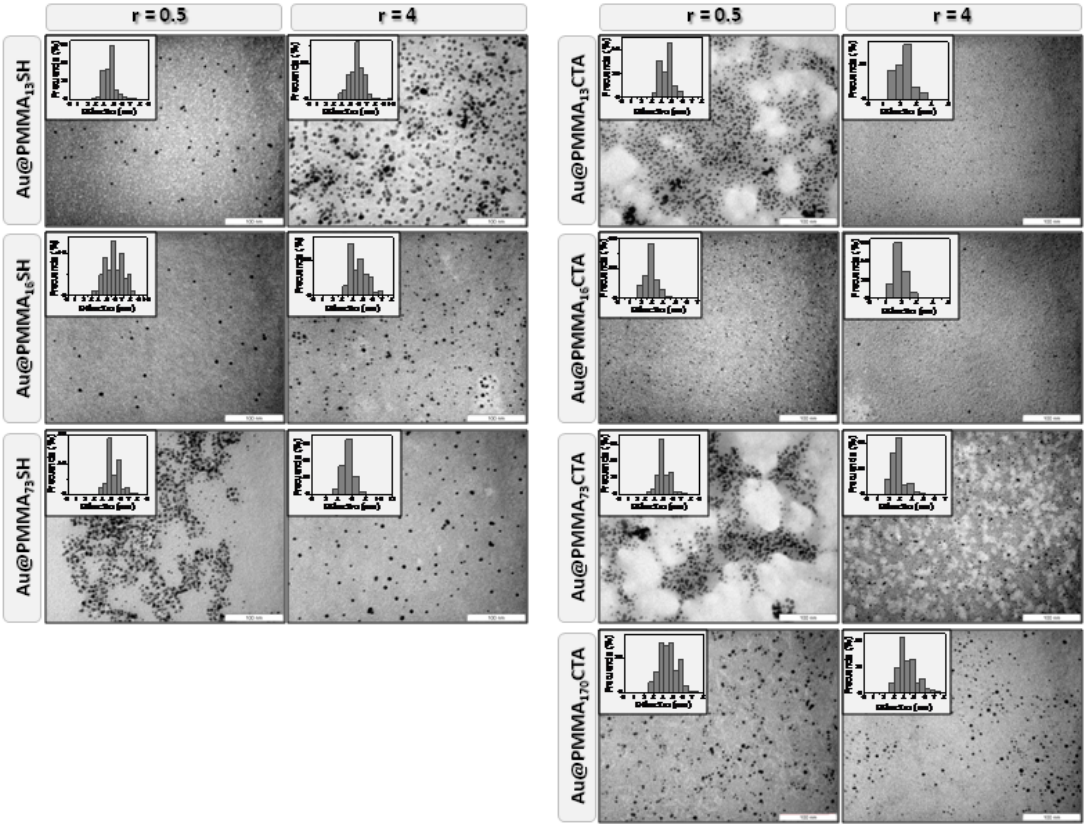


Figura 63. Imágenes TEM de las dos series de muestras preparadas variando el tipo de funcionalización del ligando empleado: $PMMA_n$-SH y $PMMA_n$-CTA. Dentro de cada serie se realizaron estudios con el diferente M_n del ligando y la composición (r) del sistema.

Los diferentes sistemas estudiados, en los que se ha modificado la composición (r=0.5 y r=4) han permanecido estables mostrando la formación de NPs con morfología esférica. A partir de las imágenes TEM se han podido estimar los diámetros medios y la distribución de tamaños incluida en cada una de las micrografías incluidas en la Figura 63. En la siguiente tabla se incluyen los valores de diámetro medio que presentan las NPs obtenidas en cada uno de los sistemas preparados con los diferentes ligandos y composiciones empleadas.

Tabla 18. Caracterización de los diferentes sistemas Au@PMMA: estimación de diámetro medio realizada a partir de las imágenes TEM tomadas para las diferentes dispersiones de NPs obtenidas y valores de λ_{max} a que aparece la banda plasmónica observada en los espectros UV-visible.

	r=4			**r=0.5**		
	Muestra	λ_{max} (nm)	$D_{(TEM)}$ (nm)	**Muestra**	λ_{max} (nm)	$D_{(TEM)}$ (nm)
ATRP	$Au@PMMA_{174}Br$	-	-			
	$Au@PMMA_{134}SH$	523	4.6±0.6			
	$Au@PMMA_{174}SH$	518	3.8±0.6			
RAFT	$Au@PMMA_{13}SH$	541	5.7±0.9	$Au@PMMA_{13}SH$	533	4.5±0.6
	$Au@PMMA_{16}SH$	533	4.5±0.8	$Au@PMMA_{16}SH$	572	6.1±1.3
	$Au@PMMA_{73}SH$	529	5.5±0.9	$Au@PMMA_{73}SH$	534	5.1±0.8
	$Au@PMMA_{13}CTA$	-	2.2±0.5	$Au@PMMA_{13}CTA$	541	4.4±0.6
	$Au@PMMA_{16}CTA$	-	1.9±0.5	$Au@PMMA_{16}CTA$	533	2.8±0.5
	$Au@PMMA_{73}CTA$	-	2.7±0.6	$Au@PMMA_{73}CTA$	539	5.0±0.6
	$Au@PMMA_{170}CTA$	531	4.2±0.9	$Au@PMMA_{170}CTA$	531	4.5±0.9

En la tabla aparece recogida la caracterización de las NPs de oro preparadas empleando las distintas matrices poliméricas PMMA. Atendiendo a la distinta funcionalización de los polímeros empleados, se han observado distintos comportamientos, dependiendo de si el grupo funcional en posición terminal de la cadena es un tiol o grupo ditioester.

Atendiendo a la diferente ruta sintética empleada para la obtención de las cadenas $PMMA_n$-SH (Esquema 18: (I), (II)) no se han observado diferencias significativas entre las dispersiones de NPs

preparadas con ambos tipos de ligandos, lo que se relaciona con que la funcionalización en ambas cadenas ha transcurrido favorablemente. Con el empleo de estos ligandos, en condiciones de una alta relación polímero:oro, (r=4), se ha podido estudiar la serie para el rango de pesos moleculares del ligando: $PMMA_{13}SH$, $PMMA_{16}SH$, $PMMA_{73}SH$, $PMMA_{134}SH$ y $PMMA_{174}SH$. La tendencia observada para esta serie muestra un sensible decrecimiento en el tamaño medio del coloide a medida que aumenta el peso molecular del polímero según: 5.7, 4.5, 5.5, 4.6 y 3.8 nm a la vez que la distribución de tamaños disminuye siguiendo esta misma tendencia. Los mismos experimentos realizados con $PMMA_{13}SH$, $PMMA_{16}SH$, $PMMA_{73}SH$ disminuyendo la relación polímero:oro hasta un valor r=0.5 no muestran cambios significativos en las dimensiones de las NPs preparadas, obteniéndose partículas en el rango de 4.5 hasta 6.1 nm.

En la parte inferior de la tabla, se muestran los valores de diámetro medio estimados para las series de muestras preparadas en presencia de los ligandos $PMMA_n$-CTA. A la vista de estos datos, se observa que el tamaño de las NPs preparadas en cada serie se ve condicionado por el valor de composición del sistema. Mientras que para r=4 los diámetros medios de las NPs observados fueron de 2.2, 1.9, 2.7 y 4.2 nm para los ligandos: $PMMA_{13}CTA$, $PMMA_{16}CTA$, $PMMA_{73}CTA$ y $PMMA_{170}CTA$, disminuyendo la concentración de ligando en el medio (r=0.5) las dimensiones se incrementaron siguiendo la siguiente tendencia: 4.4, 2.8, 5.0 y 4.5 nm. Este diferente comportamiento se ve reflejado en los diferentes espectros UV-visible registrados en cada serie de muestras (Figura 61), donde para las dispersiones con NPs inferiores a los 3 nm la banda plasmónica no se registra. De manera significativa, en la relación de tamaños estimados para ambas series de muestras variando la composición del medio, se observa que el comportamiento señalado respecto al valor del parámetro r no es el mismo para las diferentes muestras preparadas con ligando $PMMA_{170}CTA$. Los valores de diámetro medio estimados para los sistemas Au@$PMMA_{170}CTA$ para r=4 y r=0.5 fueron de 4.2 nm y 4.5 nm, respectivamente, de lo que se deduce que con el empleo de cadenas que presentan tan alto grado de polimerización, la diferente composición del sistema empleada no resulta un factor determinante en el control sobre el tamaño final del coloide.

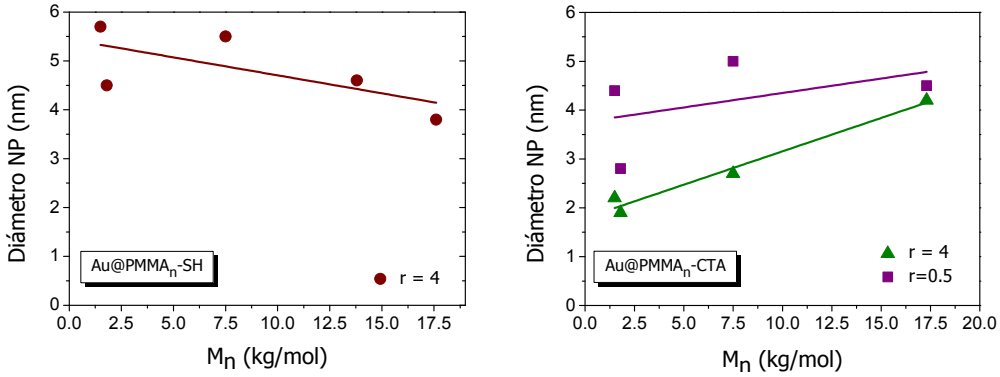


Figura 64. Tendencia observada de la influencia del valor de M_n de ligandos PMMA en el tamaño de las NPs preparadas.

El análisis del comportamiento observado para las series de muestras preparadas empleando ligandos con distinto tipo de funcionalización se muestra en la Figura 64. Mientras que la evolución del tamaño de NP experimentada con el M_n del ligando, para muestras obtenidas con PMMA$_n$-SH, sigue una tendencia decreciente, el uso de cadenas PMMA$_n$-CTA muestra el comportamiento opuesto; el tamaño de partícula se incrementa sensiblemente a medida que el peso molecular del ligando también aumenta; hecho que se relaciona *a priori* con el distinto papel que juega el diferente tipo de grupo funcional presente en cada macromolécula de ligando.

Centrando la atención en el sistema Au@PMMA$_n$-CTA, donde se ha estudiado el efecto de la distinta composición del sistema (r=PMMA/Au), se observa que los medios de reacción en los que se ha llevado a cabo la síntesis coloidal en condiciones de una mayor concentración de ligando (r=4), conducen a la obtención de NPs de menor tamaño que en el caso de sistemas preparados con una menor relación PMMA/Au. Esta tendencia se relaciona con el comportamiento previamente observado para el sistema Au@PS$_n$-SH, empleando también ligandos de cadena lineal con grupos funcionales terminales, donde el efecto de la mayor concentración favorece la estabilización de los clústeres en crecimiento lo que determina la obtención de NPs de menores dimensiones y polidispersidad más controlada. Al igual que se observó en los sistemas de PS$_n$-SH estudiados inicialmente, con el empleo de ligandos PMMA$_n$-CTA se ha visto que este efecto se hace más notorio en presencia de ligandos de menor peso molecular. Así por ejemplo, en el sistema Au@PMMA$_{13}$CTA se han obtenido NPs con tamaño medio de 2.2 nm en condiciones de r=4 , mientras que para r=0.5 el tamaño medio de las NPs fue de 4.4 nm, lo que permite ajustar las dimensiones del coloide en función de la concentración de ligando funcionalizado presente en el medio, operando este efecto para las cadenas PMMA$_{13}$CTA, PMMA$_{16}$CTA y PMMA$_{73}$CTA. Con el incremento del peso molecular del ligando hasta PMMA$_{170}$CTA se ha observado como el tipo de

NP obtenida atendiendo al efecto de la diferente composición del medio no experimenta este tipo de comportamiento, dando lugar en este caso a NPs de 4.2 y 4.5 nm para r=4 y r=0.5, respectivamente. Este hecho se relaciona con la favorable interacción que los grupos ditioester, a través de los átomos de azufre, establecen con los centros metálicos de oro, de manera que en presencia de mayores concentraciones de estos grupos, los pequeños clústeres de oro originados en la etapa de nucleación *in situ* puedan ser estabilizados de manera efectiva inhibiendo posteriores procesos de crecimiento, lo que da lugar a un mayor número de NPs de menor tamaño. Al disminuir la concentración de grupos funcionales ditioester en el medio, es decir reducir la relación PMMA/Au, los diminutos centros metálicos generados *in situ* son más susceptibles a experimentar posteriores procesos de crecimiento coloidal, lo de da lugar a la formación de NPs de mayores tamaños en esta serie de muestras.

Entres las diferentes cadenas de ligando $PMMA_n$-SH obtenidas mediante polimerización RAFT y posteriormente sometidas a tratamiento de ruptura reductiva del grupo ditioester terminal dando lugar al grupo tiol terminal, se han empleado cadenas $PMMA_{13}SH$ y $PMMA_{16}SH$ con similar grado de polimerización. Ambas presentan el mismo tipo de funcionalización terminal (-SH), siendo preparadas mediante diferentes tratamientos de funcionalización: aminolisis en el caso de $PMMA_{13}SH$ e hidrazinolisis en $PMMA_{16}SH$ (Tabla 17). En los resultados obtenidos se muestra que en las dispersiones de NPs obtenidas empleando ligandos de comparable peso molecular como $Au@PMMA_{13}SH$ y $Au@PMMA_{16}SH$, no se han observado diferencias significativas en cuanto a tamaño y polidispersidad de las NPs preparadas con los dos tipos de ligandos. Estos resultados indican que la diferente metodología empleada en la funcionalización de los dos tipos de cadenas poliméricas ha dado lugar a la funcionalización efectiva con grupos tiol en la posiciones terminales de PMMA.

Analizando comparativamente las series de muestras preparadas con ligandos PMMA con diferente tipo de funcionalización, cabe destacar el hecho de que el empleo de ligandos con grupos ditioester terminales en las mismas condiciones que ligandos con grupos tiol, conducen a la formación de NPs de menores dimensiones que presentan además estrechas distribuciones de tamaño, en relación a las observadas para las obtenidas con ligandos tiolados. En la Figura 65 se comparan sistemas preparados con r=4.

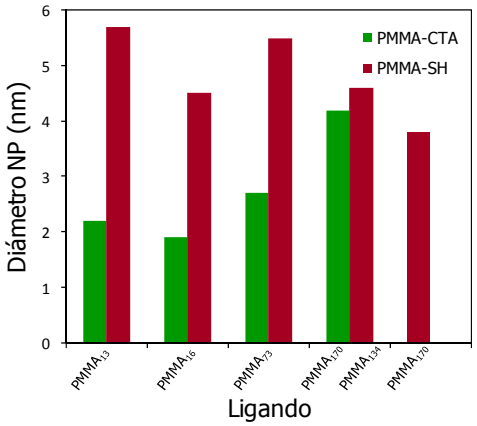
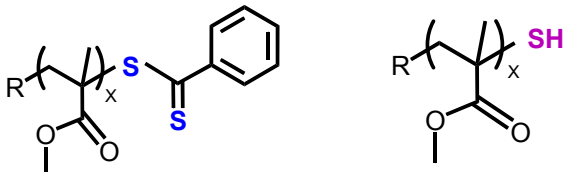


Figura 65. Tamaño de NP obtenida en función del tipo de cadena de ligando PMMA empleada.

En el gráfico de barras se muestra de manera comparativa el tamaño de las NPs obtenidas en cada una de las dispersiones preparadas en función del tipo de ligando: $PMMA_n$-SH y $PMMA_n$-CTA. Para los diferentes valores de peso molecular de los ligandos se observa que en presencia de cadenas tioladas, $PMMA_n$-SH, se obtienen NPs de mayores dimensiones, mostrando una tendencia no muy marcada de un decrecimiento en diámetro de la NP con el aumento del peso molecular de la cadena, ya considerado en la Figura 64. El empleo de cadenas con grupos funcionales ditioester conduce a la obtención de NPs de menores dimensiones que experimentan una tendencia de incremento de tamaño con el consecuente incremento en el peso molecular del ligando. En esta situación resulta determinante la distinta naturaleza que presenta el grupo funcional en cada tipo de ligando, Esquema 20.



Esquema 20. Funcionalidad tiol derivada azufre en cadenas de ligando $PMMA_n$-CTA (izquierda) y $PMMA_n$-SH (derecha).

Como ya ha sido observado en trabajos previos en los que se han empleado ligandos poliméricos para asistir la síntesis de NPs, la estructura del grupo funcional resulta determinante en el control del tamaño de la partícula obtenida. Aunque pocos estudios han sido realizados con ligandos poliméricos en relación a este aspecto, Kim y colaboradores[52] han analizado el diferente efecto en el caso de ligandos PS_n-SH con tioles primarios (PS_n-ETSH) o secundarios (PS_n-SH), estableciendo que los tioles de tipo

primario presentan un menor impedidamente estérico del grupo SH. Este hecho favorece la mejor interacción de las cadenas PS_n-ETSH con la superficie de la NP, dando lugar a un mayor grado de pasivado que conduce a NPs de menor tamaño y reducida polidispersidad. Comparativamente con este tipo de sistemas se pueden considerar las dispersiones coloidales preparadas en presencia de los ligandos PMMA con estructura lineal de la cadena y funcionalidad terminal derivada de azufre (Esquema 20). En este caso, las diferencias entre las dispersiones de NPs preparadas atienden al distinto tipo de estructura que presenta el grupo funcional. En ambas situaciones, estos grupos se unen a la cadena de PMMA en una posición terciaria, lo que en el caso de grupos tiol supone que el átomo de azufre encuentre un importante condicionante estérico para su coordinación con el coloide metálico. Con el empleo de grupos ditiobenzoato, a pesar del impedimento estérico del propio anillo bencénico, el centro bifuncional que coordina a los núcleos metálicos presenta una mayor capacidad de estabilización. En este caso hay que considerar que llevando a cabo la síntesis de NPs *in situ*, el propio proceso de reducción química de los cationes metálicos opera también en la ruptura reductiva del grupo ditioester del ligando simultaneando la formación de los coloides metálicos y la funcionalización SH terminal del ligando en el sistema. Debido al característico color rosado que los grupos ditiobenzoato presentan, su proceso reductivo puede seguirse mediante espectroscopía UV-visible, como ya ha sido mostrado en el apartado 2.3.2 de Funcionalización con grupos de ligandos RAFT del capítulo 2 Síntesis de Ligandos Poliméricos.

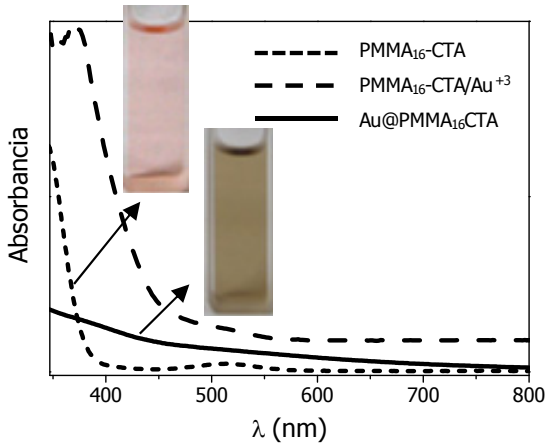


Figura 66. Espectros UV-visible del medio de reacción registrados para el sistema Au@$PMMA_{16}$CTA, antes y después del proceso reductivo que conduce a la transformación de los grupos ditioester y formación de las NPs.

En la Figura 66 se incluyen los diferentes espectros UV-visible registrados siguiendo el proceso de síntesis de las NPs de oro para el sistema Au@$PMMA_{16}$CTA. Inicialmente se muestra el espectro

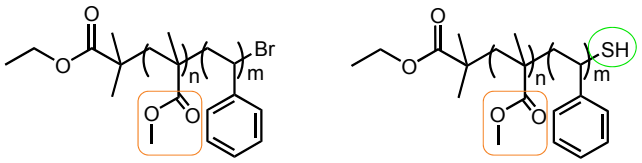
correspondiente al ligando $PMMA_{16}CTA$ en disolución, donde se observa la banda de absorción localizada a 514 nm, correspondiente a los grupos ditiobenzoato funcionales presentes en el ligando. Tras la adición de la sal de oro, en presencia del ligando en disolución, se ha registrado el espectro $PMMA_{16}$-CTA/Au^{+3}, donde adicionalmente a la banda correspondiente al grupo ditiobenzoato, se observa la banda con λ_{max} localizada a 371 nm debida a la presencia de los cationes Au^{+3} en el medio. Finalmente, después de la reducción química llevada a cabo en el sistema, se observa, en primer lugar, la desaparición de la banda de absorción de las especies Au^{+3}, y en su lugar, la banda correspondiente a la dispersión de NPs obtenidas, Au@$PMMA_{16}$. Ésta, aparece como un ancho hombro de absorción poco definido en la región de 500 nm, debido a la presencia de los coloides metálicos de pequeño tamaño originados en el sistema. Además, resulta notable la ausencia de la banda asignada al grupo ditiobenzoato lo que prueba la ruptura reductiva de estos grupos dando lugar a la formación de su derivado SH.

Adicionalmente, para los sistemas preparados con ligandos $PMMA_n$-SH, y por tanto con grupos tiol obtenidos previamente, hay que considerar la posibilidad de que estos grupos se encuentren en forma de disulfuro, siendo los grupos SH muy susceptibles a experimentar procesos oxidativos que den lugar a estas estructuras dímeras, $PMMA_n$-S-S-$PMMA_n$. En esta situación, a pesar de que la metodología de síntesis *in situ* descrita para este tipo de sistemas contemple la disolución previa de los cationes metálicos en presencia de los ligandos tiolados para favorecer su estabilización, previa a la reducción del sistema, la formación de interacciones tipo disulfuro entre las cadenas $PMMA_n$-SH impide esta estabilización previa de los cationes metálicos precursores de las NPs. En esta situación, el proceso de reducción da lugar a la ruptura de los enlaces disulfuro y formación de tioles en el mismo proceso de nucleación de los coloides, lo que supone que la estabilización de los mismos esté condicionada y transcurra de manera menos efectiva en esta hipotética situación, dando lugar a la formación de NPs con mayores dimensiones donde también el grado de dispersidad del sistema se ve afectado.

LIGANDOS COPOLÍMERO BLOQUE

3.4. SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PRESENCIA DE LIGANDO $PMMA_n$-*b*-PS_m

Se han empleado ligandos de copolímero bloque $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61} (CO-4 en Tabla 4 del apartado 3.1.2 Polimerización copolímeros bloque, Capítulo 2 Síntesis de Ligandos Poliméricos), obtenidos mediante polimerización ATRP para la síntesis *in situ* y estabilización de NPs de oro, siguiendo una metodología similar a la empleada para el uso de cadenas de homopolímero PS. El estudio se ha realizado con cadenas de CB obtenidas tras el tratamiento de funcionalización con grupos tiol terminales, PMMA-*b*-PS-SH, llevado a cabo con TDMF (apartado 3.3.1.2 de funcionalización de cadenas BC, Capítulo 2 Síntesis Ligandos). Comparativamente, para tratar de evaluar el efecto de la presencia de grupos funcionales SH en la cadena de copolímero, se ha seguido la misma metodología para la obtención de NPs de oro en presencia de ligandos sin funcionalizar, $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-Br, Esquema 21.



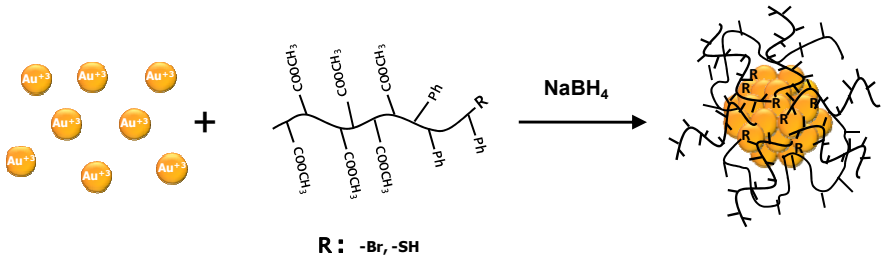
$PMMA_n$-*b*-PS_m-Br $PMMA_n$-*b*-PS_m-SH

Esquema 21. Distinta funcionalidad de las cadenas de ligando $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61} empleadas en la síntesis de NPs.

En la caracterización previa realizada de la cadena para este CB se ha estimado un valor de $M_{n(RMN)}$=20000 g/mol y M_w/M_n=1.23 con un 76% de Br terminal. El procedimiento experimental para la obtención del sistema coloidal se ha llevado a cabo en disolución de DMF, que se comporta como buen disolvente para ambos tipos de bloques que forman el copolímero, PMMA y PS. En este caso, dado que ambos tipos de homopolímeros presentan similar afinidad por el disolvente, no se considera la posibilidad de formación de agregados coloidales que condicionen el medio de síntesis, de manera que éste sea continuo sin ningún tipo de nanocompartimerización. De esta manera, este tipo de sistemas preparado empleando ligandos de copolímero presenta similares características a las consideradas en los sistemas previamente estudiados con cadenas de homopolímeros.

El procedimiento experimental está basado en la disolución previa de la sal metálica precursora, $HAuCl_4$, en presencia de las cadenas del ligando polimérico, $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}. A continuación, la adición del agente reductor conduce a la formación de las NPs en disolución estabilizadas en presencia de las

cadenas de copolímero. El mismo procedimiento fue reproducido empleando cadenas de CB en presencia de ligandos tiolados y de cadenas sin este tipo de funcionalización, dando lugar a los sistemas: Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-Br y Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-SH (Esquema 22). En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se especifican las condiciones de síntesis empleadas en cada sistema.



Esquema 22. Síntesis NPs de oro llevada a cabo en las distintas matrices PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-R mediante reducción química con $NaBH_4$.

Los diferentes sistemas se han caracterizado mediante espectroscopía UV-visible de las dispersiones de NPs obtenidas en presencia de los ligandos de copolímero. La Figura 67 muestra los espectros para ambos tipos de sistemas, incluyendo además una imagen del aspecto que presenta cada muestra.

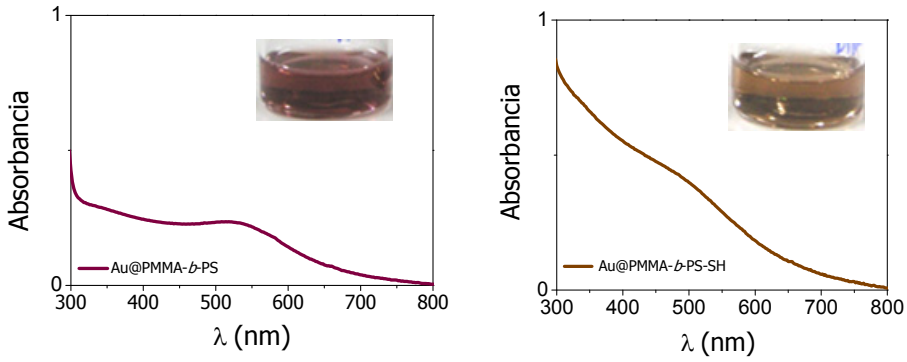


Figura 67. Espectros UV-visible de los sistemas Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-SH y Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$ registrados a las 24 horas de la síntesis.

El espectro registrado para el sistema preparado con el ligando copolimérico sin funcionalidad tiol, Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-Br, muestra la banda plasmónica debida a la formación de las NPs en el medio. Esta banda, que aparece con forma bien definida aunque no demasiado intensa, está localizada a un valor de λ_{max} en torno a 530 nm, por lo que resulta atribuida a la formación de NPs de pequeño tamaño. Un comportamiento distinto es el observado en el espectro que presenta la muestra

Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-SH, donde el ligando empleado que asiste la síntesis de los coloides en el medio presenta funcionalidad tiol terminal. Para este sistema, en la región localizada en torno a 500 nm, se observa, de manera intuitiva, la incipiente formación de una banda, sin poder precisar la posición de λ_{max} debido a la baja intensidad y ensanchada forma que presenta. En este caso, se espera que las NPs obtenidas presenten dimensiones más reducidas en relación a las de las partículas preparadas en presencia de los ligandos no tiolados.

Directamente relacionado con la forma del espectro registrado en la región UV-visible, al margen de cada espectro se han incluido las imágenes del aspecto que cada sistema coloidal presenta dependiendo del tipo de NP obtenida. Mientras que para Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-Br la dispersión presenta color rojizo, con el empleo del mismo tipo de ligando copolimérico en su forma tiolada, Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-SH, la muestra resultante en este caso muestra color marrón.

El estudio del tamaño y morfología de los coloides ha sido realizado mediante TEM. En la Figura 68 se muestran las diferentes micrografías obtenidas para cada sistema realizadas a las 24 horas de su obtención.

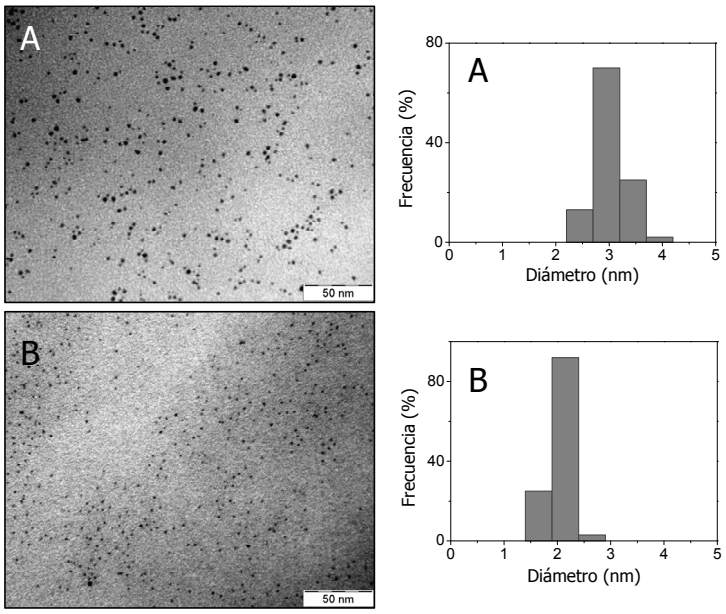


Figura 68. Imágenes TEM de los sistemas: A) Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-Br y B) Au@PMMA$_{134}$-*b*-PS$_{61}$-SH y los correspondientes distribuciones de tamaño de NPs obtenidas para los sistemas a las 24 horas de su síntesis.

Las observaciones TEM permiten determinar que en ambos casos se han obtenido NPs que aparecen dispersas, con ausencia en la formación de agregados, y mostrando una morfología regular esférica.

Para cada sistema se han estimado los tamaños medios junto con la desviación estándar y se han obtenido los histogramas correspondientes.

Acorde con la interpretación realizada a partir de los espectros UV-visible, el sistema obtenido con el empleo de ligandos no tiolados muestra un tamaño medio de partícula de 3.0±0.3 nm, mientras que en presencia de los ligandos funcionalizados las NPs obtenidas han experimentado un decrecimiento del tamaño medio hasta los 2.0±0.2 nm. En ambos casos las NPs muestran bajos índices de polidispersidad lo que resulta indicativo de alta eficiencia de estabilización mostrada por este tipo de ligandos copoliméricos.

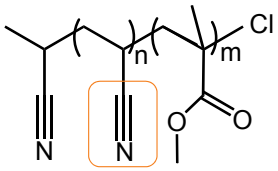
A partir de los diferentes resultados obtenidos con las dispersiones preparadas empleando el mismo tipo de ligando con distinta funcionalidad, se deduce que la alta afinidad hacia las coloides de oro que presentan los grupos tioles en posición terminal incluidos en el ligando copolimérico, $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-SH, ha contribuido de manera favorable a un mejor pasivado de la superficie de oro coloidal debido a la fuerte interacción S-Au establecida. Este hecho se interpreta considerando el menor tamaño de las NPs obtenidas en este sistema presentan, lo que se relaciona con una mejor estabilización de los clústeres en el proceso inicial de nucleación coloidal en presencia de los ligandos tiolados. Esto permite un mejor control del crecimiento de las NPs, favoreciendo así la estabilización de coloides de pequeñas dimensiones en el sistema.

En el sistema Au@$PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-Br se comprueba que la ausencia de grupos funcionales con alta especificidad hacia las superficies de oro conduce a la obtención de NPs con tamaño medio de 3.0 nm. Aunque este incremento de 1 nm experimentado por las NPs con el cambio de la funcionalidad del ligando no resulta especialmente significativo, hay que considerarlo teniendo en cuenta el alto peso molecular de este tipo de ligando (M_n=20000 g/mol) que actúa estabilizando el coloide y donde el efecto estérico de estabilización junto con la posible interacción de tipo física a través de los grupos $COOCH_3$ del bloque PMMA contribuyen al buen control experimentado en la síntesis de NPs asistida por este tipo de ligando.

Finalmente, a partir del estudio comparativo realizado para la obtención de NPs en presencia de los dos tipos de cadenas copoliméricas, se ha podido comprobar, de manera indirecta, la efectiva funcionalización con grupos tiol llevada a cabo a partir del tratamiento con TDMF de las cadenas de copolímero $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-Br inicialmente obtenidas mediante polimerización ATRP.

3.5. SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN PRESENCIA DE LIGANDO PAN_n-*b*-$PMMA_m$

Se ha estudiado la síntesis de NPs asistida por ligandos CB de PAN_n-*b*-$PMMA_m$ obtenidos mediante polimerización ATRP. En este caso los ligandos poliméricos no han sido funcionalizados con grupos funcionales derivados de azufre y por tanto el interés para su empleo como ligandos en la síntesis *in situ* de NPs se centra ahora en los propios grupos funcionales nitrilo (C≡N) del bloque de PAN que constituye la cadena, Esquema 23.



PAN_n-*b*-$PMMA_m$

Esquema 23. Estructura de la cadena de CB empleada como ligando en la síntesis de NPs.

Como ya se ha mostrado en el apartado 3.2, donde se ha estudiado el uso de ligandos PAN_n-Br para la síntesis de coloides de oro, la presencia de grupos nitrilo en la cadena de ligando asiste la síntesis de NPs en este tipo de medios determinando el tamaño final y la polidispersidad de las partículas obtenidas, además de estabilizar el sistema e inhibir irreversibles procesos de coagulación.

Los ligandos de CB considerados en este estudio presentan estructura de cadena lineal y están formados por los bloques de homopolímero PAN y PMMA, presentando cada uno de estos distinto grado de polimerización, Esquema 23. Atendiendo a la distinta composición que la cadena puede mostrar, en el desarrollo de este trabajo se han empleado dos tipos de cadenas poliméricas diferenciadas en función de la relación AN/MMA que presentan (Tabla 19), lo cual determinará el comportamiento como ligandos en la síntesis de NPs de oro.

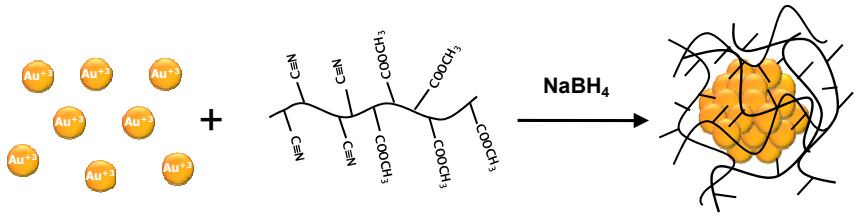
Tabla 19. Cadenas CB PAN_n-*b*-$PMMA_m$ empleados como ligandos en la síntesis de NPs.

Polímero	**AN/MMA**	**M_n (g/mol)[a]**
PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$	22/392	40600
PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$	114/402	46400

[a] Peso molecular promedio en número (M_n) estimado a partir de la integración de las áreas de las señales en el espectro RMN de ^1H.

La distinta relación AN/MMA en cada tipo de ligando condiciona la densidad de grupos funcionales nitrilo disponibles en el medio para la coordinación con los diferentes centros metálicos, por lo que empleando estos dos tipos de ligandos se tratará de evaluar cómo el sistema se ve condicionado en el proceso de síntesis y estabilización de las NPs en presencia de este tipo de ligandos.

El empleo de DMF como disolvente, supone que ambos bloques que constituyen las cadenas de copolímero se encuentren solubilizados en el medio, con lo que se considera la matriz polimérica como un medio continuo en el que la síntesis de las NPs tiene lugar. La metodología de síntesis *in situ* empleada transcurre con la reducción química de los cationes metálicos disueltos en el medio en presencia de la matriz polimérica de copolímero como se ha llevado a cabo en los demás sistemas estudiados, Esquema 24. En el punto 4 del capítulo, Parte Experimental, se especifican las condiciones experimentales de síntesis empleadas en cada sistema.



Esquema 24. Síntesis NPs de oro en matriz PAN_n-*b*-$PMMA_m$ mediante reducción con $NaBH_4$.

La caracterización del sistema es llevada a cabo mediante espectroscopía UV-visible como se muestra en la Figura 69. En los espectros registrados para las dispersiones coloidales preparadas con ambos tipos de ligandos se muestra además la evolución temporal experimentada por el sistema con los espectros correspondientes a los tiempos de 1 día y 2 meses.

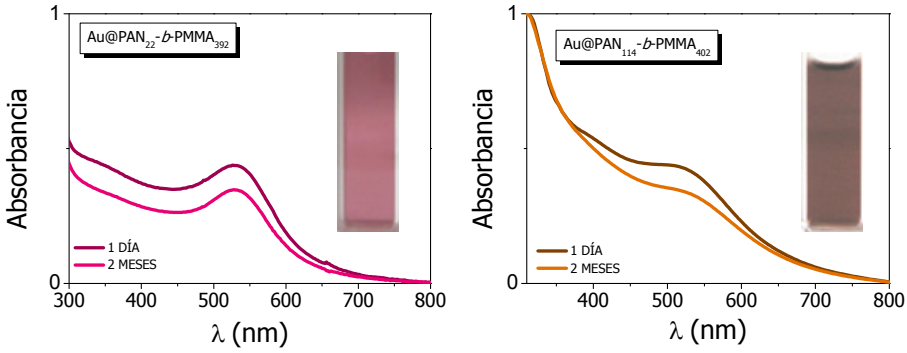


Figura 69. Espectros UV-visible de las dispersiones de NPs obtenidas en presencia de los ligandos: PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$ y PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$. Se ha incluido la imagen correspondiente a cada dispersión coloidal preparada.

Para la dispersión de NPs preparada en presencia de ligando PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$ el espectro registrado muestra la banda plasmónica bien definida, localizada a λ_{max}=530 nm. En el seguimiento temporal realizado de la dispersión, se observa como al cabo de 2 meses el espectro sigue presentando la misma forma, y la posición del máximo de la banda se mantiene invariable, lo cual es indicativo de la estabilidad coloidal que muestra el sistema. Incrementando la relación AN/MMA de la cadena de ligando se prepara el sistema Au@PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$ que muestra un espectro donde la posición de λ_{max} de la banda plasmónica se localiza ahora en torno a 516 nm. El desplazamiento de la banda hacia la zona de mayores energías, junto con la forma más ancha que esta presenta, resultan indicativos de la formación de NPs de menores dimensiones que en el caso de las obtenidas en el sistema Au@PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$. La evolución temporal mostrada por este sistema en el espectro registrado a los 2 meses resulta poco significativa, considerando que el medio se mantiene estable en estas condiciones.

Complementariamente a la caracterización espectrofotométrica, se han estudiado las diferentes dispersiones coloidales empleando TEM, lo que ha permitido determinar la morfología y tamaño medio de las NPs obtenidas en cada sistema.

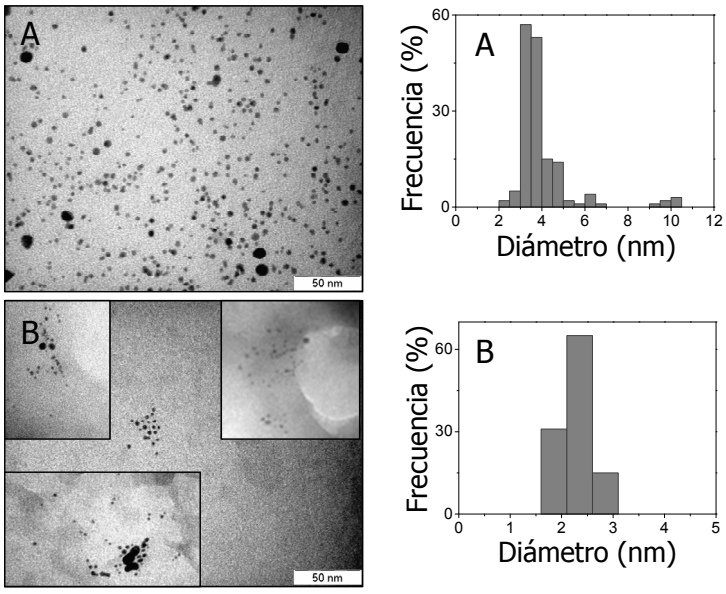


Figura 70. Imágenes TEM de los sistemas Au@PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$ y Au@PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$ con los correspondientes histogramas.

La Figura 70 muestra las imágenes de las NPs de oro obtenidas en cada sistema empleando los ligandos con diferente composición. En el caso de la dispersión obtenida en presencia de ligando PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$, (imagen A), se observan dos poblaciones de NPs en la distribución de tamaños mostrada.

En primer lugar, se considera la población mayoritaria de NPs dispersas en la imagen, con morfología esférica y tamaño medio en torno a 4.7 nm. Una segunda población, mucho más minoritaria, muestra la formación de partículas de mayores tamaños ~10 nm. Considerando el sistema en su conjunto, el tamaño medio final determinado para las NPs obtenidas en estas condiciones fue de 4.0±1.4 nm. En las observaciones TEM realizadas en el sistema Au@PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$ (imagen B), preparado con ligandos presentando una mayor relación AN/MMA, se ha encontrado que la muestra depositada sobre la rejilla exhibe una gran cantidad de material orgánico, lo que dificulta el poder visualizar con claridad las pequeñas NPs de oro obtenidas. La imagen mostrada para este sistema es una composición formada por partes de otras micrografías tomadas en otras regiones de la muestra, donde sí se apreciaron las NPs con mayor claridad, manteniendo el mismo número de aumentos. La determinación del valor de diámetro medio realizado para este sistema, 2.3±0.3 nm, muestra la obtención de NPs de menores dimensiones con el incremento en la relación AN/MMA del ligando.

Considerando que la presencia de los grupos nitrilo resulta determinante en la formación de las NPs de oro, se ha estimado la composición del medio coloidal con el parámetro *R*, lo que relaciona el número de unidades monoméricas conteniendo grupos C≡N por átomo metálico de Au en el medio, *R*(C≡N/Au). A partir de este parámetro se considerará también el valor del tamaño medio determinado para cada sistema mediante las observaciones TEM, Tabla 20.

Tabla 20. Dispersiones de NPs preparadas en función de $R_{(C\equiv N/Au)}$ y valores de diámetros medios estimados.

Muestra	$R_{(C\equiv N/Au)}$	D_{TEM}**(nm)**
Au@PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$	5	4.0±1.4
Au@PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$	106	2.3±0.3

Para estos sistemas se puede observar cómo el valor de este parámetro composicional *R*, resulta determinante en el tamaño final de la NP obtenida, teniendo en cuenta que el bloque PMMA presenta similar peso molecular en ambas cadenas.

Los diferentes resultados obtenidos con el empleo en este caso de ligandos copoliméricos PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$ y PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$ pueden ser relacionados con los estudios realizados para los sistemas Au@PAN_{33}Br y Au@PAN_{114}Br recogidos en el punto 3.2 de este capítulo. Ambos tipos de sistemas han sido preparados con el empleo de ligandos de homopolímero PAN o bien ligandos copoliméricos PAN-*b*-PMMA, en los que las cadenas de homopolímero PAN empleadas presentan similar grado de polimerización, lo que se traduce en que el número de grupos funcionales nitrilo es comparable en los diferentes sistemas. Sin embargo la elección de cadenas de copolímero PAN-*b*-PMMA supone el uso de

ligandos que presenta un incremento muy significativo en el peso molecular final debido a la contribución del otro bloque PMMA (Tabla 19). A pesar de que la interacción del bloque PMMA con la superficie de los coloides no ha sido determinada, su presencia condiciona el proceso de síntesis de las partículas además de su estabilización una vez iniciado el proceso de nucleación. Esto se relaciona directamente con el hecho de que el empleo de ligandos dibloque, PAN_n-*b*-$PMMA_m$, conduce a la obtención de NPs de reducidas dimensiones, 4.0±1.4 y 2.3±0.3 nm con el incremento en el UM de AN en la cadena, en relación a las preparadas en presencia de los ligandos homopolímero de PAN_n, con tamaños estimados de 5.1±0.3 y 5.5±1.2 nm con la misma tendencia de incremento en las UM de AN en la cadena homopolímero.

Un segundo aspecto relacionado con la estabilidad que la dispersión coloidal, obtenida en presencia de ligandos poliméricos de copolímero, se ha observado con el estudio del espectro UV-visible a los 2 meses, donde no se ha encontrado variación significativa en el aspecto y posición de la banda plasmónica que caracteriza las NPs dispersas en el medio. Esto contrasta con lo observado para los sistemas obtenidos en presencia de homopolímero PAN_n, en los cuales el seguimiento realizado tras 1 mes de evolución mostraba el incremento de tamaño de las NPs junto con el incremento en el grado de polidispersidad, especialmente acusado en el sistema de menor peso molecular, Au@PAN_{33}Br (Tabla 13).

El empleo de estas cadenas copoliméricas conteniendo el bloque $PMMA_n$ incrementa la estabilidad que presenta el sistema preparado en estas condiciones, debido a que en este caso el factor estérico de estabilización se ve potenciado como consecuencia del importante grado de polimerización que estos bloques metacrílicos presentan: $PMMA_{392}$ y $PMMA_{402}$.

4. PARTE EXPERIMENTAL

En lo que sigue del capítulo se recogen los materiales empleados en los diferentes experimentos, además de detallarse la metodología experimental seguida para la preparación de las diferentes dispersiones coloidales. Finalmente se incluyen las técnicas instrumentales y equipos empleados en la caracterización de los sistemas.

4.1. MATERIALES

La sal de oro empleada como precursora de las NPs, ácido tetracloroáurico trihidratado ($HAuCl_4.3H_2O$) con una pureza $\geq$ 99.9% fue suministrada por Sigma-Aldrich. Para su utilización en la síntesis de NPs de oro se preparó una disolución acuosa de concentración 0.1 M.

El reductor químico, borohidruro sódico ($NaBH_4$) de 98% de pureza fue adquirido en Sigma.

Los disolventes empleados, cloroformo, dimetilformamida, con una pureza del 99%, metanol, isopropanol y acetona para los lavados de las NPs fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Los diferente ligandos empleados: PS, PMMA, PAN, PS-*b*-PMMA, PAN-*b*-PMMA, fueron preparados en el laboratorio, como ha sido descrito en el capítulo 1. Como tratamiento de acondicionamiento previo a su uso en la síntesis de NPs, fueron purificados en las columnas de alúmina Supelclean- LC Alumina-B, para eliminar las trazas de Cu empleado como catalizador en su síntesis.

4.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS *IN SITU* ASISTIDA POR LIGANDOS POLIMÉRICOS

LIGANDO HOMOPOLÍMERO

4.2.1 Ligando PS_n-SH

Para la síntesis de la dispersiones Au@PS_n-SH se ha seguido la ruta mostrada en el Esquema 9. El procedimiento experimental se lleva a cabo en un balón de reacción de 50 ml donde se disuelve el ligando en 20 ml de dimetilformamida (DMF). Las composiciones de las disoluciones preparadas son las recogidas en la Tabla 2. Éstas varían dependiendo del peso molecular de la cadena de polímero en las diferentes series. El polímero en disolución de DMF, se mantiene bajo agitación durante 30 minutos para asegurar la completa solvatación de las cadenas. A continuación, se adicionan 48 μl de disolución de sal de oro, $HAuCl_4$ (aq) 0.1 M, precursora de las NPs. Se observa como la mezcla de reacción,

inicialmente incolora en presencia de PS_n-SH, adquiere color amarillo como consecuencia de la especie Au(III) presente ahora en el medio. Durante otros 30 minutos permanece el sistema con agitación. Transcurrido este tiempo se añaden 48 μl de reductor, $NaBH_4$, preparado en solución acuosa 1 M, lo que conduce a la reducción de los cationes Au(III) al estado metálico Au(0), de manera casi instantánea, ecuación (2). La disolución de borohidruro de sodio se utilizó recién preparada debido a que el borohidruro en agua se oxida a una especie borato no reductora. La reacción va acompañada de cambio de color casi instantáneo de la disolución, en un rango que va desde marrón hasta rojizo, dependiendo fundamentalmente del tamaño y forma del coloide formado en disolución. El proceso de oxidación experimentado por el borohidruro tiene lugar a mayor velocidad que la reducción de los cationes Au(III) y como resultado se producen gran cantidad de partículas pequeñas. Tras la adición del agente reductor se mantiene la agitación durante 1 hora, dejando que se eliminen todos los restos de descomposición del $NaBH_4$. El producto se aisla mediante precipitación fraccionada y centrifugación (12000 r.p.m., 15min) de las NPs con la matriz orgánica empleando disoluciones de acetona/metanol con diferentes composiciones, 2/3 y 1/3. De esta manera se pretenden eliminar los restos de PS-Br y PS-SH libre, solubilizándolos en la fracción de acetona, mientras que la disolución alcohólica de metanol permite precipitar las nanopartículas ligadas a las cadenas de PS-SH. Se realizan así hasta tres lavados de cada muestra. Finalmente la muestra puede ser redispersada en diferentes disolventes como tolueno, cloroformo o dimetilformamida.

Estimación de parámetros composicionales para los diferentes sistemas Au@PS_n-SH

Determinación de la composición de la partícula coloidal: moléculas PSSH/NP_{Au}

A partir de la masa de ligando empleado en el sistema se calcula el número de moléculas, teniendo en cuenta en cada caso el valor de M_n para cada cadena de PS_n-SH.

La estimación del número de NPs obtenidas en el medio se lleva a cabo considerando la masa total de oro en el sistema y el volumen medio de las NPs. En primer lugar, la estimación de la masa de oro se realiza teniendo en cuenta el número de moles adicionados. Todas las series se han preparado manteniendo constante la concentración de oro en el sistema: $4.8.10^{-6}$ mol Au. Este valor se relaciona con la densidad del oro masivo (d_{Au}=19.3 g/ml) mediante la expresión,

$$V_{T(Au)} = \frac{m}{d}$$

permitiendo estimar así el valor del volumen total de oro en el sistema coloidal.

En segundo lugar se hace necesario precisar el número de partículas que constituyen el sistema, para lo cual se considera el valor de diámetro medio obtenido en el análisis TEM de las diferentes dispersiones de NPs para estimar el volumen medio de la NP, según la expresión:

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

El número de partículas generadas en el sistema se estima a partir de la relación:

$$\text{Nº NPs} = \frac{V_{T(Au)}}{V_{NP}}$$

Finalmente, teniendo en cuenta el número de moléculas de ligando en relación al número de NPs generadas en el sistema, se puede estimar la composición de los coloides según la relación de moléculas de ligando por NP de Au en el medio:

$$\text{COMPOSICIÓN} = \frac{\text{Nº moléculas } PS_nSH}{\text{Nº NPs}}$$

Determinación de la densidad de recubrimiento: moléculas PSSH/nm^2

Mediante esta relación se estima el grado de recubrimiento de la superficie de la NP por las macromoléculas de ligando polimérico. Esta magnitud está referida a la superficie media de las partículas generadas en el medio determinada a partir del dato de radio resultante de las observaciones TEM, según la expresión:

$$S_{NP} = 4\pi r^2$$

Por tanto, la densidad de recubrimiento en cada sistema coloidal viene determinado por la relación:

$$\text{DENSIDAD RECUBRIMIENTO} = \frac{\text{Nº moléculas } PS_nSH}{S_{NP}}$$

4.2.2 Ligando PAN_n-Br

Síntesis NPs Au en presencia $PAN_{33}Br$

La síntesis se lleva a cabo en un balón de reacción donde se disuelven 0.124 g (0.065 mmol) de $PAN_{33}Br$ (M_n=1900 g/mol) en 100 ml de DMF. La mezcla se deja con agitación durante dos horas hasta completa disolución del polímero. A continuación se adicionan al medio 1.71 ml de disolución de $HAuCl_4$ 0.1 M, lo que resulta una relación molar, *r*, de unidades monoméricas de acrilonitrilo a iones metálicos de Au de valor 13. A partir de este momento, el medio, hasta ahora incoloro, se colorea de amarillo

debido a la presencia de cationes Au(III) en disolución. En estas condiciones, el sistema se deja dos horas más bajo agitación a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se adicionan finalmente 1.6 ml de disolución acuosa $NaBH_4$ 1 M, lo que conduce a la reducción de los cationes metálicos. En este punto la mezcla de reacción se oscurece, presentando ahora color rosado muy intenso, característico de las NPs generadas *in situ*. La agitación continúa durante una 1 hora. Finalmente se obtiene una dispersión estable de NPs en presencia de PAN-Br en DMF. Por último el producto sólido se aisla por precipitación en metanol. Su extracción se realiza por centrifugación (12000 r.p.m., 15min) tras lo cual es secado bajo vacío lo que permite obtener la dispersión sólida de NPs de oro estabilizadas por ligando PAN.

Síntesis NPs Au en presencia $PAN_{114}Br$

El mismo procedimiento experimental presentado para la síntesis de $Au@PAN_{33}Br$ ha sido llevado a cabo para la preparación de partículas con el empleo de $PAN_{114}Br$ (M_n=6200 g/mol). Las concentraciones de reactivos empleadas se han mantenido en este nuevo experimento con el uso de cadena de polímero de mayor peso molecular, lo que implica el incremento en el parámetro *r* hasta el valor de 43, debido al aumento ahora en el número de unidades monoméricas que forman la cadena polimérica y que presentan grupo funcional nitrilo. Reproduciendo el método experimental presentado previamente, en un balón de reacción se disuelven 0.400 g (0.064 mmol) de $PAN_{114}Br$ en 100 ml de DMF. La meza de reacción se calienta a 50 ºC y durante dos horas permanece con agitación para asegurar la completa disolución del polímero. A continuación se adicionan a la disolución 1.71 ml de $HAuCl_4$ (aq) 0.1M y la agitación continua durante dos horas más. Transcurrido este tiempo se añaden 1.6 ml de $NaBH_4$ (aq) 1 M, lo que conduce a la reducción de los cationes Au (III) presentes en el medio. Inicialmente la dispersión adquiere color marrón tras lo cual pasa a rojizo, color final de la dispersión coloidal. El producto se aisla por precipitación en metanol y se seca bajo vacío.

4.2.3 Ligando PAN_n-SH

Síntesis NPs Au en presencia $PAN_{22}SH$

El procedimiento experimental es similar al presentado anteriormente. Se inicia con la disolución de 0.124 g (0.096 mmol) de $PAN_{22}SH$ (M_n=1300 g/mol) en 100 ml de DMF. La disolución se mantiene con agitación durante 1 hora para la completa disolución del polímero. A continuación, para el valor de *r*=12, se adicionan 1.71 ml de disolución $HAuCl_4$ (aq) 0.1 M. La mezcla de reacción permanece dos horas con agitación, tras lo cual se añaden 1.6 ml de disolución $NaBH_{4(aq)}$ 1 M. En este punto el medio de reacción se oscurece y adquiere color marrón muy intenso. Las NPs obtenidas se mantienen dispersas en la disolución. El producto sólido es aislado por precipitación en metanol y centrifugación para finalmente ser secado bajo vacío.

Síntesis NPs Au en presencia $PAN_{101}SH$

En la preparación de NPs con el empleo de $PAN_{101}SH$ se disuelven 0.528 g (0.096 mmol) de polímero en 100 ml de DMF. La mezcla de reacción se calienta a 50 ºC y se deja con agitación durante dos horas para la completa solubilización del polímero. A continuación se adicionan 1.71 ml de disolución $HAuCl_4$ (aq) 0.1 M y se deja bajo agitación dos horas más. Con el empleo de un ligando de mayor peso molecular en estas condiciones, el parámetro *r* se ha visto incrementado hasta un valor de 56, a diferencia del *r*=12 para $PAN_{22}SH$@Au. Finalmente se añaden al medio 1.6 ml de disolución $NaBH_{4(aq)}$ 1 M lo que conduce a la reducción de las especies Au(III) lo que va acompañado de un oscurecimiento de la mezcla de reacción que presenta ahora color marrón muy intenso. Se mantiene agitando durante una hora y finalmente el producto es extraído por precipitación en metanol seguido de centrifugación y secado a vacío del sólido resultante.

4.2.4 Ligando $PMMA_n$

En el estudio de la síntesis de NPs realizado con ligandos PMMA, se han obtenido diferentes tipos de dispersiones coloidales empleando ligandos PMMA con diferente tipo de funcionalización: $PMMA_n$-SH y $PMMA_n$-CTA y el ligando de control $PMMA_n$-Br, este último sin funcionalización derivada de azufre. En el caso de las cadenas funcionalizadas se ha llevado a cabo el estudio empleando cadenas con diferente peso molecular (Tabla 17) y variando también la composición del sistema, r=(PMMA/Au) como se muestra en la Tabla 18.

El procedimiento experimental es similar en cada uno de los sistemas obtenidos, por lo que a continuación se indican los detalles experimentales considerados para la preparación de los diferentes sistemas en condiciones de r=4. Hay que considerar que para cada sistema las cantidades de cada uno de los reactivos empleados varían en función del peso molecular del ligando, por lo que las especificaciones experimentales vienen referidas a las concentraciones finales en el medio.
El procedimiento experimental se lleva a cabo en un balón de reacción de 25ml, donde se disuelve la masa de polímero estimada (dependiendo del M_n del ligando) en 10 ml de DMF, resultando la concentración final de la mezcla de reacción 1 mM. El sistema se mantiene bajo agitación y a continuación se adiciona el volumen estimado de disolución preparada $HAuCl_4$ 0.05 M, de manera que la concentración resultante en el sistema sea 0.25 mM. La mezcla de reacción en estas condiciones se mantiene con agitación durante dos horas, tras lo cual se adiciona el volumen de disolución reductora, $NaBH_4$ 2M, de manera que la concentración final en el sistema sea 2.5 mM. Tras la reducción el sistema experimenta un brusco cambio de coloración, después de lo cual y dependiendo del tipo de medio empleado, cada sistema muestra una evolución particular.

Los sistemas preparados en condiciones r=0.5, se han obtenido incrementando la concentración de oro presente en el medio. El procedimiento experimental transcurre de idéntica manera, teniendo en cuenta el cambio en las concentraciones finales empleadas en cada sistema: 1 mM de ligando PMMA, 2 mM de sal metálica y 20 mM de reductor.

LIGANDO COPOLÍMERO BLOQUE

4.2.5 Ligando PMMA-*b*-PS

En las síntesis de NPs realizadas en presencia de este tipo de ligando copolimérico se ha empleado la cadena $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}. Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos, empleando $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-Br y $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-SH. Puesto que se trata de ligandos con el mismo peso molecular que se diferencian en la terminación tiol terminal, las diferentes dispersiones fueron preparadas empleado idénticas condiciones experimentales.

El procedimiento experimental se lleva a cabo en un balón de reacción de 50 ml, donde se disuelven 110 mg ($5.5.10^{-3}$ mmol) de ligando $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61} en 25 ml de DMF, sometiendo el sistema a agitación para favorecer la completa disolución del ligando. A continuación se adicionan a la mezcla de reacción 55 μl de disolución 0.1 M $HAuCl_4$ y se mantiene la agitación durante dos horas más. Al medio de

reacción, ahora coloreado de amarillo debido a la presencia de Au^{+3}, se añaden 55 μl de disolución de reductor $NaBH_{4(aq)}$ 1M recién preparada. Instantáneamente se observa el cambio de color de la mezcla de reacción lo que obedece a la formación de las NPs en el medio que, dependiendo del tipo de funcionalización del ligando, evoluciona de manera distinta. Una vez sometido el sistema al tratamiento de reducción, la muestra se mantiene agitando durante una hora. La dispersión de NPs obtenidas finalmente se muestra estable.

4.2.6 Ligando PAN-*b*-PS

En la síntesis de NPs de oro en presencia de ligandos copoliméricos PAN-b-PMMA se han empleado dos tipos de cadenas que presentan diferente composición AN/MMA: PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$ y PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$. El procedimiento experimental seguido está basado en la síntesis *in situ* de NPs y se ha empleado para los dos sistemas preparados.

La preparación del sistema Au@PAN_{22}-*b*-$PMMA_{392}$ se ha llevado a cabo en un balón de reacción de 25 ml, donde se han disuelto 91 mg ($2.24.10^{-3}$ mmol) de ligando copolímero (M_n=40600 g/mol) en 20 ml de DMF. El sistema se somete agitación durante 2 horas y transcurrido este tiempo se adicionan 100 μl de disolución $HAuCl_4$ 0.1 M, dejando agitación por espacio de tiempo de 1 horas más. A continuación se añaden a la mezcla de reacción 50 μl de disolución de reductor $NaBH_4$ 2 M, lo que produce un cambio instantáneo de color en el medio de amarillo a rojizo, como consecuencia de la formación de los centros metálicos.

Con el empleo de ligando PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$ se ha llevado a cabo la obtención del sistema Au@PAN_{114}-*b*-$PMMA_{402}$. En un balón de reacción conteniendo 20 ml de DMF se adicionan 123 mg ($2.64.10^{-3}$ mmol) de ligando copolímero (M_n=46400 g/mol) y se mantiene la mezcla de reacción bajo agitación durante 2 horas. A continuación se adicionan 100 μl de disolución $HAuCl_4$ 0.1 M, dejando en agitación por 1 hora más. Por último se lleva a cabo la reducción de los cationes metálicos con la adición de 50 μl de disolución de reductor $NaBH_4$ 2 M. Instantáneamente el sistema cambia de color amarillo a marrón debido a la formación de las NPs en el medio.

4.3 TÉCNICAS Y EQUIPOS

Diferentes tipos de técnicas se han empleado para la caracterización los diversos sistemas de NPs preparadas.

Espectroscopía de absorción UV-visible

Los espectros de absorción de los coloides metálicos muestran las características bandas de resonancia plasmónica correspondientes a la interacción radiación-metal, la cual debida a los efectos cuánticos que definen a estos sistemas presenta unas características especiales.
Los espectros de absorción UV-vis de las diferentes dispersiones coloidales se realizaron diluyendo dichas dispersiones hasta un 50% en DMF y usando una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Los espectros se registraron en un espectrofotómetro de haz sencillo Hewlett-Packard HP8452 con detector de red de diodos.

Microscopía electrónica de trasmisión (TEM)

El estudio de la morfología y tamaño de las NPs preparadas se ha realizado mediante microscopía electrónica en el modo de transmisión.
La preparación de la muestra se realiza por deposición directa de 20 μl de dispersión de NPs sobre rejilla de cobre de 400 Mesh recubierta con película de carbono (TED PELLA, INC.) que actúa como soporte donde las NPs quedan retenidas para su observación. La muestra en la rejilla queda preparada cuando todo el disolvente se ha evaporado, de manera que mediante TEM se lleva a cabo el estudio de las partículas en usencia de disolvente.
Las distintas micrografías se han realizado empleando un equipo Philips CM-12 operando a 100 kV, que como fuente de electrones emplea un filamento de tungsteno. Las imágenes han sido recogidas usando una cámara digital MEGA VIEW-II DOCU acoplada al sistema.

Dispersión dinámica de luz (DLS)

La técnica de dispersión de luz permite conocer las propiedades hidrodinámicas de las partículas coloidales en suspensión, entre ellas el tamaño de las partículas. Las diferentes dispersiones obtenidas fueron medidas en un equipo Zetasizer Nano ZS ZEN3600 (Malvern, U.K.). El equipo consta de una luz láser con una longitud de onda de 633 nm. Para la medida de los tamaños hidrodinámicos de las partículas se empleó un cubeta de 1 cm de paso situada en un soporte sobre la que incide el haz láser.

La luz dispersada por la muestra a 175º respecto al haz incidente se hace pasar a través de un diafragma que controla la intensidad de luz de entrada al detector, a continuación pasa al fotomultiplicador para ser evaluadas por el correlador y el PC acoplados.

Difracción de rayos X

La identificación de la fase de los núcleos metálicos de oro correspondiente a las NPs originadas en presencia de los ligandos poliméricos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Siemens D5005. Los difractogramas fueron realizados empleando la radiación Kα del Cu (λ=1.5405 Å) entre los ángulos 5º y 80º (2ɵ), con un tamaño de paso de 0.02º y un tiempo de acumulación de cuentas de 5 s.

Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

Los análisis realizados mediante XPS de las muestras de ligando y ligando con NPs de oro, fueron realizadas con un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha ESCA usando un monocromador de Al-K$_\alpha$ para la fuente de rayos X ($h\nu$=1486.6 eV). El analizador operó en el modo de paso continuo de energía (CAE) y la energía de alta resolución del espectrofotómetro fue de 20 eV con una radiación Al-K$_\alpha$ a una energía de paso de 100 eV. A partir de la medida de los electrones emitidos por la muestra se puede obtener información complementaria de su composición química. Esta técnica tiene carácter superficial y permite cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie, así como obtener información acerca del estado de oxidación de los metales y su geometría de coordinación en función de la posición de las bandas.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite obtener información sobre los cambios producidos durante el calentamiento de la muestra basado en los cambios de masa en función de la temperatura. Para este trabajo de tesis, el estudio termogravimétrico se empleó para obtener información sobre la degradación de la matriz polimérica orgánica en presencia de las NPs. El análisis termogravimétrico fue realizado sobre las muestras secas, depositando en una cápsula de platino una pequeña masa de muestra no superior a los 5 mg. Las medidas se realizaron en un equipo Perkin Elmer TGA 7 con flujo de gas nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min hasta los 800 ºC.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Las medidas de RMN se realizaron empleando un espectrómetro Bruker DRX-500, lo que ha permitido estudiar las muestras de polímero y comparativamente los polímeros en presencia de NPs a las que estabilizan. Para ello se emplearon disolventes deuterados: $CDCl_3$ en el caso de la muestra de ligando y DMF-d_7 para la dispersión de las NPs estabilizadas con los ligandos poliméricos.

Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja de absorción mide la luz infrarroja absorbida por la muestra tras su irradiación y es empleada como técnica de identificación de los grupos funcionales. El número, posición e intensidad de las bandas de absorción de un espectro IR están determinados fundamentalmente por la naturaleza de enlace entre los átomos, por lo que su desplazamiento o modificación justifican cambios en los enlaces de la estructura. A partir de las bandas de absorción obtenidas se pudieron identificar los grupos funcionales presentes en las cadenas de ligando.

Las muestras secas de NPs en presencia de ligandos se diluyeron en cloroformo, lo que permitió preparar films de estos materiales sobre ventanas de KBr. Los espectros FTIR se registraron empleando el equipo Nicolet 6700, operando a temperatura ambiente. Las medidas se llevaron a cabo en el modo de transmisión empleando resolución espacial de 4 cm^{-1} y realizando 100 barridos.

5. CONCLUSIONES

Este capítulo se ha centrado en el estudio de la síntesis *in situ* de NPs de oro en presencia de las diferentes cadenas de ligandos poliméricos funcionalizadas, lo que ha permitido la obtención de diversos tipos de dispersiones coloidales.

El empleo de homopolímeros PS_n-SH con distinto M_n ha permitido controlar en un pequeño intervalo el tamaño final de la NP formada en presencia de este tipo de ligandos. Se ha comprobado cómo ligandos de cadena más corta controlan la formación de NPs de menor tamaño y baja polidispersidad. A medida que la longitud del ligando se incrementa, la eficacia en la estabilización de los centros metálicos, especialmente en la etapa de nucleación y primera fase de su crecimiento, se ve disminuida, dando lugar a NPs de mayor tamaño e incrementada polidispersidad. A pesar de ello, todos los sistemas se han mostrado estables, lo que confirma el alto grado de capacidad de estabilización que estos ligandos presentan a través de los grupos tioles introducidos en las cadenas.

El estudio de la evolución de las dispersiones con temperatura, muestran la alta capacidad de estabilización de tipo estérica que los ligandos con alto M_n presentan frente a procesos de agregación que implica un incremento de tamaño de la NP. Con los ligandos de cadena más corta, predominan procesos de tipo maduración de Ostwald, donde se observa un característico incremento de tamaño y también decrecimiento de la monodispersidad inicialmente característica de este tipo de sistemas. Con el incremento en la longitud de la cadena de ligando la evolución del tamaño de la NP resulta poco significativa debido al mayor poder estabilizador que este tipo de cadenas ofrecen frente a los procesos que determinan el incremento de tamaño de los núcleos metálicos. En este caso una mayor energía de tipo cohesivo entre las cadenas de ligando que estabilizan la NP condiciona este tipo de comportamiento. Bajo estas condiciones, la relación ligando:oro del sistema también resulta determinante en el control del tamaño final de la NP. Sistemas preparados en presencia de una mayor concentración de ligando evolucionan de manera más controlada frente a este tipo de procesos de crecimiento inducidos por temperatura.

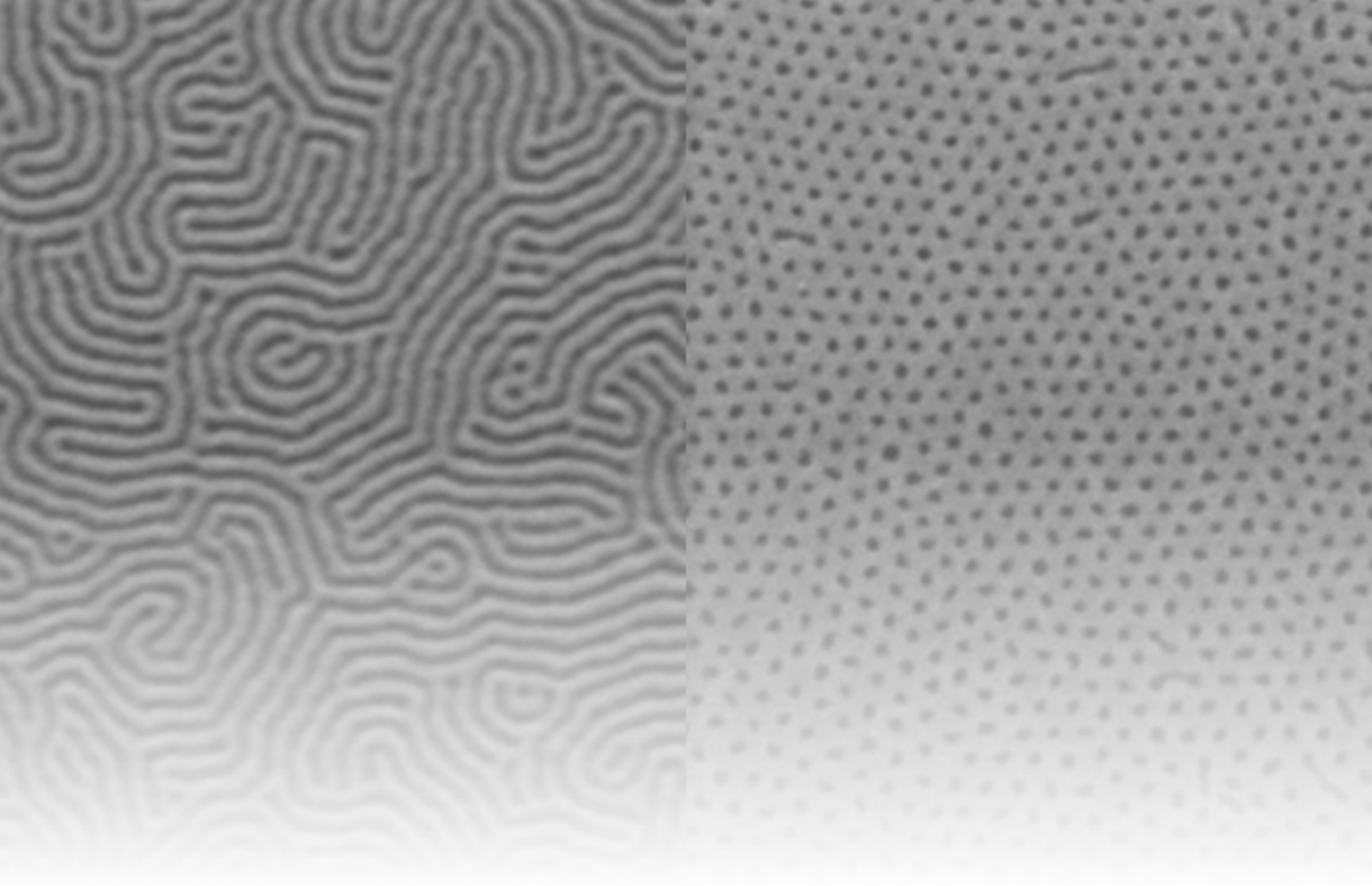
En presencia de cadenas de PAN se han realizado dos series de estudios para evaluar la dualidad funcional (C≡N y SH) que caracteriza a este tipo de cadenas poliméricas para su empleo en la síntesis de NPs, de novedosa aplicabilidad en relación a ligandos de esta naturaleza. En presencia de cadenas funcionalizadas con grupos SH tiene lugar la formación de NPs de oro con un alto control sobre los tamaños y con bajos índices de polidispersidad de los centros metálicos, efecto que se acentúa al incrementar la longitud de la cadena de ligando. Los sistemas preparados con cadenas no tioladas, muestran la formación de NPs de mayores dimensiones, donde a su vez se ha visto incrementada la polidispersidad del sistema, con respecto a los resultados obtenidos empleando ligandos tiolados.

Finalmente, se debe destacar la diferente estabilidad temporal mostrada en función del tipo de funcionalidad del ligando. El empleo de ligandos PAN_n-SH aseguran un mejor control sobre la síntesis y posterior estabilización de las NPs, lo que a su vez confirma la influencia de de los grupos SH de las cadenas poliméricas en presencia de los centros metálicos de oro.

Con el empleo de cadenas poliméricas de PMMA, la distinta funcionalización que presentan los ligandos (azufre, tiol y ditioester), condicionada por el tipo de técnica de polimerización empleada para su síntesis (ATRP o RAFT), determina la diferente capacidad estabilizadora de las NPs obtenidas. La presencia del grupo tiocarbonílico asegura una mayor coordinación al centro metálico, lo que caracteriza las dispersiones de NPs obtenidas con una disminución en el tamaño. Alternativamente, el empleo de ambos tipos de ligandos ($PMMA_n$-SH) obtenidos a partir de los tratamientos alternativos para su funcionalización con grupos SH (TDMF o aminolisis/hidrazinolisis) condujeron a la obtención de dispersiones de NPs con similares características, lo que confirma el éxito en las dos rutas alternativas propuestas.

En presencia de cadenas copoliméricas de ligando $PMMA_n$-*b*-PS_m se ha llevado a cabo la síntesis controlada de NPs de oro. En este caso la composición MMA/Sty de la cadena polimérica empleada, $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}, conduce a la obtención de dispersiones de NPs estables y con bajos índices de polidispersidad en presencia de ligandos no tiolados. El empleo de cadenas funcionalizadas con grupo tiol terminal acentúa esta tendencia, dando lugar a la formación de coloides de reducidas dimensiones y aún más bajo grado de polidispersidad. El efecto combinado de la presencia del bloque PMMA con los grupos carbonílicos, junto con la funcionalidad tiol, inducen una mayor efectividad en la estabilización de los centros metálicos originados en el medio.

Finalmente, el empleo de PAN_n-*b*-$PMMA_m$ como ligandos en la síntesis de NPs ha conducido a la formación de dispersiones estables de NPs de oro. En función de la composición de la cadena de copolímero se ha comprobado que incrementando el número de unidades monoméricas del bloque PAN se reduce el tamaño de las NPs formadas. En relación a lo observado en los sistemas PAN, la funcionalidad CN en las cadenas poliméricas de ligando ejerce un control en el proceso de formación de los centros metálicos.



CAPÍTULO 4. ORDENAMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN FILMS DELGADOS AUTOENSAMBLADOS DE COPOLÍMERO BLOQUE ASIMÉTRICO PS-*b*-PMMA

1. OBJETIVOS

El continuo desarrollo e innovación tecnológica llevado a cabo en la Ciencia de Materiales, entre otras muchas áreas, ha impulsado el desarrollo de nuevas generaciones de materiales de carácter híbrido, basados en la combinación de materia orgánica e inorgánica, con propiedades mejoradas como consecuencia de la contribución de los diferentes tipos de sistemas de diversa naturaleza.
Como ya ha sido presentado en el Capítulo 2, existen muchas alternativas posibles que se ajustan a este tipo de concepción, resultando el empleo de matrices poliméricas en combinación con materiales inorgánicos a escala nanométrica una afianzada estrategia para el desarrollo de materiales con potenciales aplicaciones. Dentro de este tipo de sistemas se destaca el empleo de matrices de CB debido a las interesantes propiedades basadas en la capacidad que presentan para su estructuración nanocompartimentarizada, que tiene su origen en los procesos de separación de fases.

La combinación de materiales nanométricos de naturaleza inorgánica, como las NPs metálicas, con matrices orgánicas de CB, que presentan capacidad para su ordenamiento a nivel molecular en dominios químicamente diferenciados, ha permitido la obtención de sistemas de NPs con organización a escala nanométrica, inducida por el empleo de este tipo de matrices. La compatibilización entre el medio polimérico y el sistema de NPs es fundamental para asegurar la dispersión de las partículas en el sistema e inhibir su macroseparación, la cual puede conducir a la formación de grandes agregados localizados de manera inhomogénea en el sistema. Con el objetivo de controlar la dispersión de las partículas en el medio resulta importante el control ejercido sobre la interfase entre la superficie de la NP y la matriz de copolímero, de manera que la interacción entálpica entre ambos favorezca su compatibilización. Para ello se han empleado estabilizantes de la superficie de la NP, de naturaleza polimérica fundamentalmente, que permitan además de su dispersión, su localización dirigida en el sistema de CB. El tipo de organización o el grado de control sobre las partículas resultan directamente dependientes de los propios parámetros del sistema, como la forma, tamaño o la naturaleza de las partículas o la composición del sistema copolimérico.

El objetivo de este trabajo se ha centrado en el empleo de algunos de los sistemas de NPs de oro preparados en el Capítulo 2 para su compatibilización y organización controlada en películas delgadas constituidas por este tipo de matrices copoliméricas. La idea básica del ordenamiento dirigido de las partículas en los dominios del CB se fundamenta en la naturaleza de su funcionalización superficial, de manera que en el proceso de separación de fases del sistema la localización dirigida de las NPs esté inducida por la afinidad preferencial que presenten hacia un determinado dominio que estructura el sistema. Se han estudiado diferentes aspectos relacionados con el propio proceso de autoorganización de las estructuras resultantes llevados a cabo en presencia de los sistemas coloidales, además de la

evolución particular que el sistema de NPs experimenta tras el ordenamiento dirigido inducido por el sistema de CB.

2. ANTECEDENTES

2.1. MICROSEPARACIÓN DE FASES EN SISTEMAS DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE

Los polímeros son materiales macromoleculares formados por unidades repetitivas de monómero, donde, dependiendo de la composición y estructuración de dichas unidades, se diferencian diversos tipos, entre los cuales los CB resultan de interés en un importante número de aplicaciones.[1]

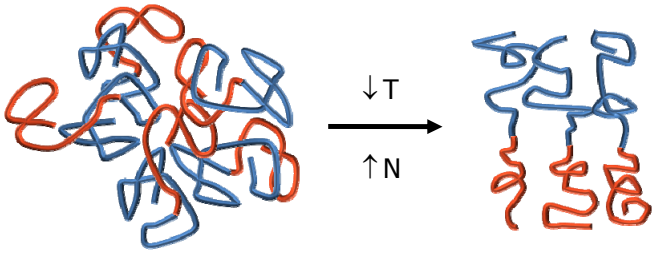
Los CB, formados por dos o más cadenas de homopolímero de diferente naturaleza unidas covalentemente por sus extremos, dan lugar a una estructura macromolecular más compleja con arquitectura normalmente lineal. Debido a la diferente naturaleza de cada uno de los bloques que la constituyen, éstos pueden resultar insolubles entre sí, lo que conduce a que, por debajo de una temperatura característica, se induzca una separación de fases a nivel de los dominios homopoliméricos, dando lugar a la formación de patrones periódicos en el rango de 10-100 nm.[2]

Las interacciones repulsivas establecidas entre bloques con diferente naturaleza química promueven la separación de fases en el sistema, sin embargo, debido a la restricción que impone la unión covalente entre bloques, no puede darse en este tipo de sistemas un macroseparación de fases, pero sí una característica "microseparación" de fases, donde el orden de magnitud típico del parámetro de red (L_0) es de unas pocas decenas de nanómetros, lo que conduce al autoensamblaje en dominios nanométricos de la matriz copolimérica. Este proceso tiene lugar por debajo de la temperatura característica, denominada temperatura de transición orden-desorden (T_{ODT}), donde los CBs presentan una transición que da lugar a la formación de este tipo de estructuras periódicas.

A altas temperaturas, por encima de la T_{ODT}, el copolímero fundido presenta una densidad uniforme, donde las cadenas se mezclan homogéneamente, lo que da lugar a un sistema con estructura desordenada. En esta situación, a medida que el valor de temperatura decrece, se incrementa la tendencia experimentada por cada uno de los bloques hacia la segregación en fases lo que va acompañado de un valor de entalpía positivo y una reducción de la entropía en el sistema que conduce

[1] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux *Block Copolymers in Nanoscience* WILEY-VCH, Weinheim, 2006.
[2] I.W. Hamley *The Physics of Block Copolymers* Oxford University Press, Oxford, 1998.

a la formación de los tradicionalmente denominados microdominios, aunque en este caso presenten una estructura ordenada a nivel nanométrico, Esquema 1.



Esquema 1. Microseparación de fases en un sistema copolímero dibloque.[2]

En el caso más sencillo de copolímeros dibloque (CDB) A-*b*-B, en condiciones $T < T_{ODT}$, el sistema puede presentar diferente tipo de microseparación de fases, lo que resulta dependiente fundamentalmente de diversos parámetros: la fracción volumétrica de cada uno de los bloques, *f*, y el producto χN que representa el grado de microseparación experimentado por estos, donde χ representa el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre los diferentes bloques (A-B) y N es el grado de polimerización de la macromolécula. En la ecuación de Flory-Huggins se muestra que estos parámetros condicionan la energía libre de la mezcla:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{k_b T} = \frac{1}{N_A}\ln(f_A) + \frac{1}{N_B}\ln(f_B) + f_A f_B \chi$$

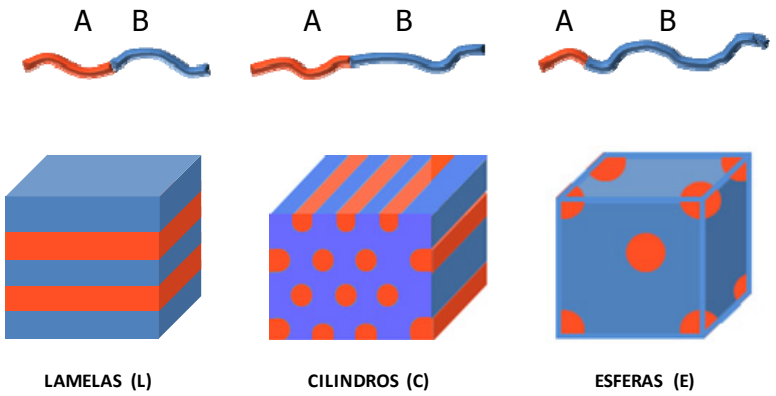
Los primeros dos términos mostrados en la ecuación se refieren a la entropía configuracional del sistema y están regulados por el grado de polimerización de cada uno de los homopolímeros, A y B, que constituyen la cadena, mientras que el tercer término, χ, está asociado a la interacción entre ambos bloques por lo que se relaciona con el tipo de estructura que estos presentan y además es función inversa de la temperatura, según:

$$\chi = \frac{a}{T} + b$$

donde *a* y *b* en la expresión, son constantes obtenidas experimentalmente para una determinada composición de la cadena de polímero.

De este modo la energía libre del sistema dibloque presenta contribución entálpica debida al término χ y contribución entrópica en la forma 1/N, resultando el equilibrio finalmente mostrado en el sistema directamente dependiente de ambos términos.

El estado de segregación en el sistema viene condicionado por el valor del producto χN, el cual a partir de un valor crítico induce que en el sistema tenga lugar una transición de primer orden, lo que da lugar a su ordenamiento a nivel nanométrico. Esta transición de fase es la conocida como transición orden desorden (*order-disorder transition*, ODT), y para sistemas con valores que exceden al valor crítico $(\chi N)_{ODT}$ el CB experimenta la microseparación de fases. El grado de microseparación entre ambos bloques definido por el producto χN y parametrizado por el valor de composición *f*, específico para cada sistema, definen los diferentes tipos de microseparación que han sido teóricamente predichos y experimentalmente observados en sistemas de CB, dando lugar a la formación de diferentes nanoestructuras, Esquema 2.



Esquema 2. Diferentes morfologías obtenidas en la microseparación de fases experimentada por el sistema en función de la composición de la cadena de CDB. En el caso de bloques simétricos se observa la formación de estructura lamelar, para el caso de boques asimétricos se origina empaquetamiento hexagonal de estructuras cilíndricas e incrementando más la asimetría del sistema se obtienen esferas con empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo.

La morfología en la microseparación de fases obtenida para el sistema de CDB es función de la composición de la cadena, hecho que clásicamente ha permitido diferenciar diversos tipos de geometrías, Esquema 2. En el caso de copolímeros simétricos, (f =0.5), se obtiene morfología lamelar (L), mientras que incrementando la asimetría de la cadena (f >0.5) la estructuración del medio tiene lugar en forma de cilindros (C) empaquetados hexagonalmente y finalmente, siguiendo esta tendencia de asimetría en la composición de la cadena de manera acusada, (f >>0.5), tiene lugar a la formación de estructuras esféricas (E) con empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo.

El estado ordenado, en el que tiene lugar la microseparación de fases en el sistema, representa a un sistema inhomogéneo, mientras que el estado desordenado muestra un sistema homogéneo. Estos dos regímenes termodinámicos están separados por la transición orden-desorden, también referida como la

transición que determina la microseparación de fases. La ODT en sistemas de CB puede determinarse mediante diferentes técnicas que permiten caracterizar el sistema copolimérico: a partir de medidas reológicas, donde la ODT es identificada por un importante decrecimiento del modulo elástico evaluado en una rampa de temperatura a baja frecuencia[3]; mediante técnicas de difracción a bajo ángulo (SANS, SAXS), donde la intensidad el ancho y la forma de pico muestran discontinuidades significativas en la transición[4]; o mediante medidas calorimétricas de alta resolución[5].

En condiciones de alta temperatura, donde ambos bloques se mezclan homogéneamente, el sistema se muestra desordenado, situación que resulta reversible a medida que la temperatura decrece, con el consecuente incremento del parámetro χ. En este estado se inicia el proceso de microseparación de fases, originándose dominios a nivel nanométrico establecidos por cada bloque de la cadena y separados por interfases internas originadas en el sistema. El comportamiento de las fases en el equilibrio puede ser parametrizado en función de la tensión interfacial establecida entre ambos bloques y las energías de tensión entrópicas de los mismos. La competición entre las energías interfaciales y de tensión condicionan el tamaño del dominio y cualquier desajuste en este balance induce la curvatura espontanea en la interfase lo que conduce a que la geometría de los dominios minoritarios evolucione clásicamente de lamelas a cilindros hasta esferas a medida que la asimetría del copolímero se incrementa (Esquema 2). Experimentalmente, el tipo de autoensamblaje que determina la estructuración de los dominios puede ser controlado atendiendo a dos factores: la modificación de la composición química del copolímero o bien al grado de segregación entre los bloques, este último directamente relacionado con la temperatura y el peso molecular de la cadena.

2.2. TEORÍAS SOBRE LOS DIFERENTES REGÍMENES DE SEGREGACIÓN EN SISTEMAS CON COPOLÍMERO BLOQUE

Desde el punto de vista teórico supone un gran desafío el lograr parametrizar este tipo de sistemas para finalmente poder estimar el comportamiento de las diferentes fases termodinámicamente estables y la evolución de su morfología, lo que supone definir las transiciones de fases que se pueden dar en los diferentes sistemas de CB. Con este objetivo han surgido un importante número de teorías, siendo

[3] J.H. Rosedale, F.S. Bates *Macromolecules* 23, 2329-2339, 1990.
[4] N. Sakamoto, T. Hashimoto *Macromolecules* 28, 6825-6834, 1996.
[5] V.P. Voronov, V.M. Buleiko, V.E. Podneks, I.W. Hamley, J.P.A. Fairclough, A.J. Ryan, S.M. Mai, B.X. Liao, C. Booth *Macromolecules* 30, 6674-6676, 1997.

la teoría de campo medio (*self-consistent field theory*, SCFT) una de las más exitosas en la aplicación a sistemas de CBs.[6]

En el régimen en el que tiene lugar la microseparación de fases en el sistema, el producto χN que expresa el balance entálpico-entrópico define el comportamiento de las diferentes fases obtenidas con la variación en la composición de la cadena de copolímero, *f*. Con la representación gráfica de ambos parámetros, χN en función de *f*, se obtiene el diagrama de fase que muestra la evolución de las distintas geometrías que originan el estado ordenado del sistema por debajo de la ODT.
Dependiendo del grado de segregación, definido por χN, que se establece entre los diferentes bloques, se han desarrollado diferentes teorías que identifican diferentes regímenes de segregación en función de χN: límite de segregación débil (*weak segregation limit*, WSL) estimado para $\chi N \approx 10$, que resulta cercano al valor de $(\chi N)_{ODT}$; límite de segregación intermedio (*intermediate segregation limit*, ISL) con valor de $\chi N \approx 10\text{-}100$ y límite de segregación fuerte (*strong segregation limit*, SSL) para $\chi N \geq 100$, donde la incompatibilidad entre los bloques es muy significativa, resultando en límites de la interfase estrechos y una composición de los nanodominios muy pura.

Las primeras teorías presentadas en el estudio de la estructuración en microdominios para sistemas de CB fueron introducidas para el régimen de segregación fuerte (SSL), siendo inicialmente desarrolladas por Helfand y colaboradores[7] en la década de los 70. En estos trabajos iniciales se adaptó la SCFT para el estudio del comportamiento de las fases en el equilibrio de sistemas CB, lo que ha permitido calcular la energía libre, composición de los perfiles y conformación de las cadenas para sistemas en el régimen de $\chi N \geq 100$, aunque para este tipo de sistemas resulte un tratamiento muy complejo lo que dificulta la obtención de soluciones exactas. Posteriormente, en el inicio de la década de los 80, Leibler[8] formula la teoría de microseparación de fases para el régimen de segregación débil de un sistema CB que conduce a la formación de las diferentes estructuras ordenadas. Por comparación de las energías libres que presentan cada uno de los diferentes tipos de fases ordenadas (lamelas, cilindros o esferas) con la fase desordenada del sistema, se ha obtenido el diagrama de fases teórico, en función de los parámetros χN y *f*, Figura 1.

[6] I.W. Hamley *Developments in Block Copolymer Science and Technology* John Wiley & Sons, Chichester, 2005.
[7] a) E. Helfand *Macromolecules* 8, 552-556, 1975. b) E. Helfand, Z.R. Wasserman *Macromolecules* 9, 879-888, 1976.
[8] L. Leibler *Macromolecules* 13, 1602-1617, 1980.

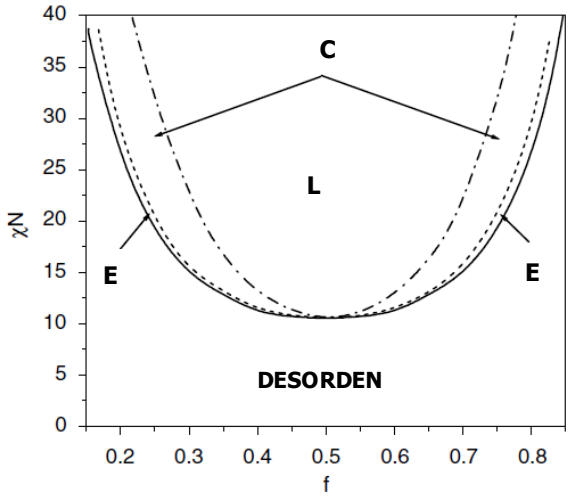


Figura 1. Diagrama de fases propuesto por Leibler para un sistema de CDB, donde se distinguen la fase lamelar (L), la fase de cilindros (C) con empaquetamiento hexagonal y la fase de esferas (E) con empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo.[9]

En el diagrama se muestran las diferentes transiciones desorden-orden que tienen lugar en el sistema en función de la composición de la cadena de copolímero, *f*. Para *f*=0.5 la teoría predice la transición de la fase desordenada a la fase lamelar, mientras que para f≠0.5, el paso de la transición de primer orden tiene lugar del estado desordenado a un estado con morfología esférica y empaquetamiento bcc. Además de transiciones OD tienen lugar también transiciones orden-orden (OO) entre las diferentes morfologías, con la variación del producto χN.

Los importantes avances realizados con el desarrollo de las diferentes teorías aplicadas a los regímenes de segregación fuerte y débil, establecen el fundamento del comportamiento observado en los procesos de microseparación de fases, para los cuales se han identificado los tres tipos de fases clásicamente establecidas. Posteriormente, con el desarrollo de nuevas metodologías de cálculo, Matsen y colaboradores[10] analizan el comportamiento en sistemas de CB aplicando teoría SCF sin aproximaciones, de lo que resulta la unificación de las teorías propuestas para los límites de segregación fuerte y débil propuestas inicialmente por Helfand y Leibler, respectivamente, para dar lugar a la teoría en el límite de segregación intermedio (ISL). Los diagramas de fases predichos con esta teoría, además de otros parámetros como el espacio de los dominios, resultan coherentes con los resultados experimentales

[9] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas *Block Copolymers Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications* Wiley-Interscience, New Jersey, 2003.
[10] a) M.W. Matsen, M. Schick *Phys. Rev. Lett.* 72, 2660-2663, 1994. b) M.W. Matsen, F.S. Bates *Macromolecules* 29, 1091-1098, 1996.

obtenidos, lo que supone una herramienta de modelado útil para este tipo de sistemas de CDB.[11] En este caso, los resultados obtenidos para este régimen, definen nuevas fases de naturaleza más compleja, Figura 2.

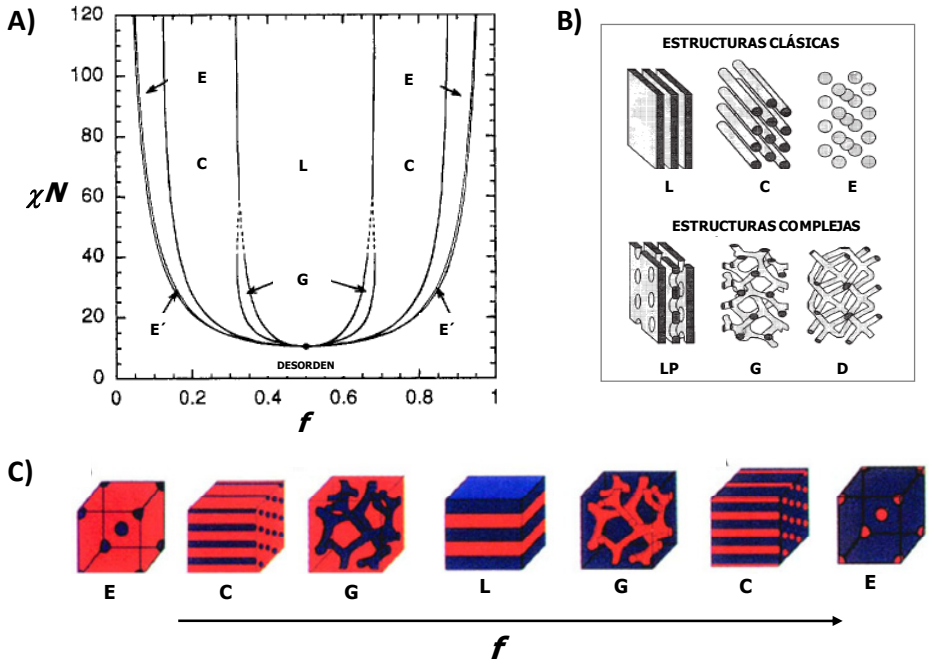


Figura 2. A) Diagrama de fases teórico definido para un sistema CDB simétrico obtenido mediante teoría SCF, propuesto por Matsen y colaboradores.[10b] En la zona ordenada existen diferentes morfologías estables: lamelar (L), giroide (G), cilíndrica (C), esférica bcc (E) y esférica compacta (E´). B) Diferentes tipos de microestructuras identificadas en sistemas CDB, como estructuras complejas se muestran: lamela perforada (LP), giroide (G) y bicontinua doble diamante (D).[11] C) Evolución secuencial de la morfología a medida que varía la composición del sistema.[12]

A partir de la diferente energía libre que muestra cada fase se ha construido el diagrama de fases mostrado en la Figura 2, donde se establece la formación de nuevas fases, en relación al diagrama inicialmente propuesto por Leibler (Figura 1).

Adicionalmente a la fase esférica convencional (E), la teoría predice un segundo tipo de fase esférica, donde las esferas de homopolímero se distribuyen con empaquetamiento compacto en lugar de bcc. Este tipo de fase compacta de esferas (E´) se encuentra en una zona muy estrecha a lo largo del límite de la ODT a partir de $\chi N \geq 17.67$.

[11] M.W. Matsen, F.S. Bates *J. Chem. Phys.* 106, 2436-2448, 1997.
[12] F.S. Bates, G.H. Fredickson *Phys. Today* 52, 32-38, 1999.

En la región de régimen de segregación débil, el diagrama muestra una fase compleja con morfología cúbica de tipo bicontinua denominada fase giroide (G) que es estable y que en el diagrama aparece comprendida entre las fases lamelar y hexagonal. La fase giroide aparece definida entre los valores de $\chi N=11.14$ hasta aproximadamente $\chi N=60$ y se caracteriza porque termina en un punto triple, con transiciones a las fases lamelar y cilíndrica, comprendido dentro del régimen de segregación débil. La región estable de la fase giroide desaparece en el régimen de segregación fuerte y en este caso la secuencia de morfologías definida es: lamelar-cilíndrica-esférica, para sistemas con composición *f* definida en la región desde 0.5 a 1.

Otros tipos de fases como la de lamela perforada (LP) o la estructura bicontinua de doble diamante (D), localizadas en los límites de las fases lamelar y cilíndrica, presentan poca estabilidad e incluso no se consideran en este tipo de sistemas de CDB (Figura 3B).

Las estimaciones realizadas en la teoría de ISL predicen una secuencia en la evolución de las diferentes morfologías estables según: lamelar-giroide-cilíndrica-esférica-desorden a medida que el valor de *f* se incrementa desde 0.5 a 1.

De lo anteriormente expuesto, se comprueba la capacidad de autoensamblaje que los CBs presentan para organizarse en dominios diferenciados a escala nanométrica, lo que suscita un importante interés hacia estos sistemas debido a este tipo de propiedades intrínsecas además de por la gran versatilidad que estos materiales pueden presentar.

2.3. PELÍCULAS DELGADAS DE COPOLÍMEROS BLOQUE

El tipo de microseparación de fases presentada hasta el momento está referida a sistemas de CB, donde el material se encuentra en estado masivo o *bulk,* estructurado en dominios ordenados orientados al azar unos con respecto de los otros.[13] Sin embargo, en el caso de películas delgadas de CB, con espesores en el rango submicrométrico y estructura autoorganizada, éstos se caracterizan por el alto grado de ordenamiento que presentan los dominios nanométricos.[14] A diferencia de en el *bulk*, en las películas delgadas el tipo de morfología resultante se encuentra influenciada de manera importante por diferentes factores, directamente relacionados con fenómenos superficiales y de interfase, que no operan de manera tan determinante en el material en estado masivo, donde estos

[13] S.P. Gido, J. Gunther, E.L. Thomas, D. Hoffman *Macromolecules* 26, 4506-4520, 1993.
[14] O.K.C. Tsui, T.P. Russell *Polymer Thin Films* World Scientific Publishing, Singapore, 2008.

efectos se ven minimizados.[15] Atendiendo a este tipo de consideraciones, en estos sistemas de películas delgadas de CB hay que tener en cuenta la influencia del tipo de sustrato empleado para la preparación de la película, en cuyo caso se analizarán los factores energéticos que condicionen las interacciones superficiales e interfaciales para cada sistema.

Tratándose de películas delgadas, donde el rango de espesores considerados se define desde unos pocos hasta los cientos de nanómetros, resulta también de fundamental importancia la relación que guarda el espesor del film con la longitud característica que define la morfología del microdominio. En el régimen de película delgada, hay que tener en cuenta que con el efecto de la reducción del espesor de la película, estos factores resultan más determinantes en la orientación que la morfología final que el sistema presenta, siendo el alto grado de orientación característico de este tipo de estructuras el resultado de la minimización de las energías superficiales e interfaciales en el sistema.

Mientras que la mayoría de los trabajos sobre el estudio de la microseparación de fases de CB desarrollados en las primeras décadas, estuvieron centrados en el estudio del material *bulk*, las interesantes peculiaridades que condicionan y definen los sistemas de películas delgadas han suscitado un gran interés por este tipo de materiales nanoestructurados, pudiendo presentar muy diversos tipos de aplicaciones, de las cuales se destaca su uso en litografía y microfabricación, entre otros.[16,17,18]

2.3.1. Condicionantes en el tipo y orientación de la morfología en películas delgadas de copolímero bloque

Como se ha indicado anteriormente, en sistemas de CB *bulk* el proceso de microseparación de fases viene determinado por el equilibrio determinado por la entropía debida al tipo de cadena polimérica y a las interacciones entálpicas entre los diferentes constituyentes de la misma, lo que se relaciona con la composición del sistema y el grado de segregación experimentando entre los bloques. En películas delgadas de CB, a los efectos entrópicos relacionados con el empaquetamiento de las cadenas y su confinamiento en el film, donde el valor del espesor se convierte en factor relevante, se añaden las interacciones de tipo entálpico consideradas entre las diferente unidades de la propia cadena de CB entre sí, además de las consideradas con la interfase/superficie, que condicionan el proceso de

[15] M.J. Fasolka, P. Banerjee, A.M. Mayes *Macromolecules* 33, 5702-5712, 2000.
[16] M. Park, C. Harrison, P.M. Chaikin, R.A. Register, D.H. Adamson *Science* 276, 1401-1404, 1997.
[17] J. Bang, U. Jeong, D.Y. Ryu, T.P. Russell, C.J. Hawker *Adv. Mater*. 21, 4769-4792, 2009.
[18] C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas *Polymer* 44, 6725-6760, 2003.

microseparación de fases para este tipo de regímenes.[19] Por todo ello, en este tipo de sistemas de películas de CB con espesores en el rango submicrométrico el proceso de separación de fases y orientación de los dominios está muy condicionado a diferencia de los sistemas en régimen *bulk*, lo que determina la complejidad morfológica. De esta manera se pueden señalar una serie de efectos que directamente condicionan la morfología de los nanodominios en sistemas de películas delgadas, entre los cuales los efectos de confinamiento de las películas resultan especialmente determinantes. Relacionado con esto se considera la influencia de varios factores que determinan la homogeneidad del sistema, como son el tipo de sustrato, el cual puede inducir algún tipo de orden, su geometría, dependiendo de si la película entra en contacto con una o dos superficies, o el espesor de la película, para el cual existe un valor límite.

En estructuras de películas delgadas depositadas sobre un sustrato, los efectos superficiales y de interfase de la propia película en contacto con el aire y el sustrato, respectivamente, condicionan la morfología de la fase originada en el CB por debajo de la T_{ODT}. De esta manera, la energía de interacción de cada uno de los bloques que constituyen la película, en contacto con el sustrato o el aire, es diferente en este tipo de sistemas, lo que actúa de manera determinante en la morfología final de la película. En el caso de que uno de los bloques interaccione preferencialmente con el sustrato para minimizar la energía interfacial, el ordenamiento y la estructuración de los dominios que se impone actúa condicionando toda su morfología. En la situación más sencilla de una cadena de CB simétrica, del tipo A-*b*-B, que experimenta una microseparación de fases con morfología lamelar y se dispone plana con el sustrato, la interacción preferencial por alguno de los bloques no induce un cambio en este tipo de morfología lamelar, aunque sí puede condicionar la estabilidad en la disposición de las lamelas, para lo cual se han considerado dos tipos de conformaciones. En el caso de que los diferentes bloques se localicen preferencialmente en la interfase, en contacto con el sustrato, y en la superficie, en contacto con el aire, se trata de una situación denominada de "mojado asimétrico", mientras que si el mismo tipo de bloque se ubica en la interfase y en la superficie se trata de "mojado simétrico" (Figura 3A). Dependiendo del tipo de "mojado" de la estructura de CB, la topografía de la película con morfología resulta homogénea atendiendo a unos órdenes de proporcionalidad establecidos entre el espesor del film, h, y el tamaño del período lamelar, L_0. Específicamente, se considera que en el caso de una película con "mojado asimétrico", la película resulta homogénea cuando el espesor de la película resulta acorde a las dimensiones $h=(n+1/2)L_0$, mientras que para situaciones de "mojado simétrico" el espesor de una película homogénea viene definido por $h=nL_0$, donde n es un número entero. Cuando h se desvía de estos valores, que guardan la proporcionalidad entre h y L_0, para que resulte una estructura homogénea, el sistema minimiza la energía creando una capa discontinua en lugar de formar

[19] M.J. Fasolka, A. Mayes *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 323-355, 2001.

una película homogénea, por lo que en la topografía del film se puede observar la aparición de diferentes defectos superficiales identificados como: "islas", estructuras bicontinuas o "huecos", que alteran la topografía homogénea de la película (Figura 3B).[20]

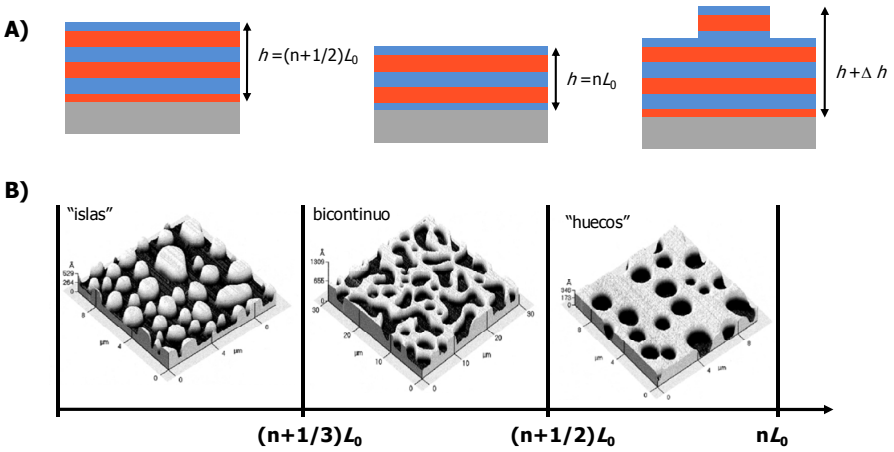


Figura 3. A) Configuración de la estructura de película delgada de CB con morfología lamelar en función de las interacciones interfaciales y superficiales de la película, lo que determina su espesor según: $h=(n+1/2)L_0$, $h=n\ L_0$ y $h+\Delta h$. B) Imágenes AFM de la topografía correspondiente a una película de PS-*b*-PMMA presentada por Green y colaboradores[20] donde se observan los diferentes defectos existentes debido a desviaciones en el espesor de la película.

A diferencia de las películas de CB simétricas, donde el ordenamiento del sistema se encuentra bien definido en términos de interacciones específicas con el sustrato y la superficie, o en la relación que los parámetros de espesor de la película y tamaño del período guardan entre sí, en el caso más complejo de sistemas constituidos por CB asimétricos ($f \neq 0.5$), se pueden presentar diferentes tipos de microestructuración, entre los cuales se destacan fundamentalmente cilindros con empaquetamiento hexagonal o esferas con empaquetamiento cúbico. Dependiendo del tipo de morfología se originan diferentes patrones con dominios que pueden presentar (en 2 dimensiones) formas de listas o circulares, dependiendo de la orientación, en el caso de morfología cilíndrica[21], o únicamente circulares para sistemas de CB con morfología esférica.

La complejidad del sistema aumenta cuando se pasa de la morfología lamelar (sistemas de CB simétricos) a morfologías cilíndricas (sistemas de CB asimétricos). Esto da lugar a que en el régimen de película delgada, para este tipo de morfologías, se hayan descrito diferentes tipos de desviaciones con

[20] P.F. Green, R. Limary *Adv. Colloid Interface Sci.* 94, 53-81, 2001.
[21] A. Knoll, A. Horvat, K.S. Lyakhova, G. Krausch, G.J. A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, R. Magerle *Phys. Rev. Lett.* 89, 035501, 2002.

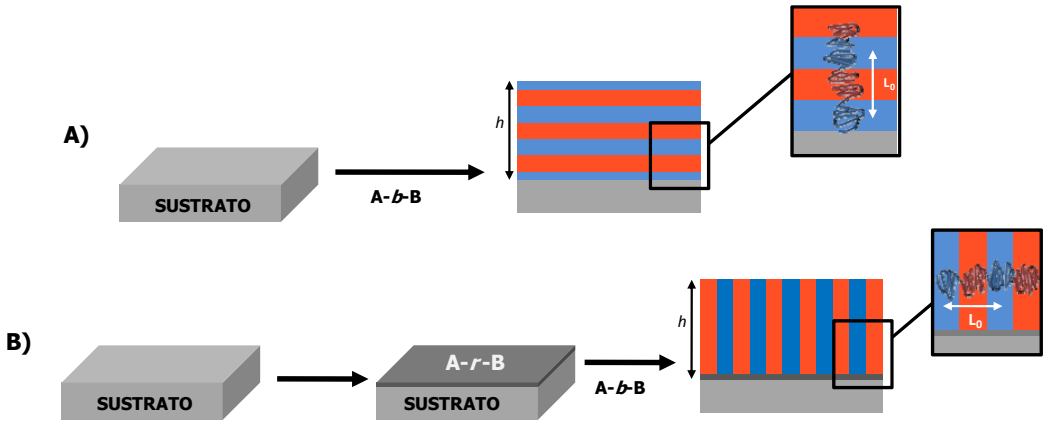
respecto a lo estudiado en los sistemas *bulk*.[21] La formación de defectos como "islas" o "huecos" en la topografía de la película para esta clase de sistemas, se contempla cuando el espesor de la película, *h*, no se adecua a un valor definido como $h=\alpha n+\beta$, donde α se corresponde con la distancia entre las capas de cilindros, que viene expresado como $\sqrt{3}/2\, L_0$ y β es el espesor del material adsorbido en superficie. [22]

Teniendo en cuenta dos factores fundamentales que condicionan la estructura de la película delgada como son el tipo de interacción con el medio y el espesor, se han desarrollado diferentes metodologías para tratar de controlar la estructura y orientación de la morfología originada tras la separación de fases en películas delgadas de CB. Así, por ejemplo, se desarrollaron las estrategias dirigidas a la manipulación de la topografía física y química del sustrato, *annealing* térmico o con disolvente o el uso de campos eléctricos, entre otras, con el objetivo de controlar y mejorar la estructuración en nanodominios de los sistemas de películas delgadas.[22,23,24]

Como ya se ha señalado, un factor que determina de manera importante la orientación de los dominios viene dado por el sustrato, el cual induce el establecimiento de determinadas interacciones interfaciales con la película. En este sentido, la interacción preferente de alguno de los bloques por el sustrato condiciona el proceso de segregación, en el cual, debido a la unión covalente establecida con el otro bloque, se induce la orientación de los microdominios generados dirigida al sustrato por la cual el microdominio que constituye este bloque presenta mayor afinidad. Tanto las estructuras lamelares como cilíndricas, tienden a alinear sus planos paralelamente a la interfase con el sustrato, debido a dicha preferencial interacción de uno de los bloques. Esta situación se encuentra condicionada en el caso de sustratos neutros, donde este tipo de interacción interfacial resulta equivalente para ambos bloques, lo que no da lugar a la segregación preferencial de los componentes del sistema hacia la interfase y los diferentes dominios se alinean perpendicularmente a la interfase con el sustrato. Experimentalmente, este tipo de situaciones se han controlado con el empleo de un copolímero al azar, A-*r*-B, que interaccione con el sustrato neutralizando la superficie sobre la cual posteriormente se depositará la película de CB.[25] El inhibir la posibilidad de interacción preferente de alguno de los bloques, A/B, con el sustrato, supone un modo de control indirecto sobre la orientación de los nanodominios que se originan en la película delgada de CB. En el caso del empleo de copolímero PS-*r*-

[22] R.A. Segalman *Mater. Sci. Eng.* 48, 191-226, 2005.
[23] I.W. Hamley *Prog. Polym. Sci.*34, 1161-1210, 2009.
[24] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C.T. Black, M.T. Tuominen,T.P. Russell *Science* 290, 2126-2129, 2000.
[25] A) E. Huang, S. Pruzinsky, T.P. Russell, J. Mays, C.J. Hawker *Macromolecules* 32, 5299-5303, 1999.B) T. Xu, C.J. Hawker, T.P. Russell *Macromolecules* 38, 2802-2805, 2005.

PMMA, que se ancla a la superficie de sustratos de silicio mediante la interacción con los grupos OH terminales, se ha establecido que para una fracción de estireno de $f \cong 0.58$ en la cadena de CB, las interacciones interfaciales con cada uno de los bloques se equilibran, lo que modifica la energía interfacial entre el sustrato y el film de CB condicionando así el tipo de orientación de los dominios.[26] En presencia de sustratos neutros, los diferentes nanodominios (lamelas o cilindros) se orientan perpendicularmente a la interfase con el sustrato, mientras que en condiciones de sustratos que presenten cierta interacción preferencial con alguno de los bloques, éstos inducen la orientación paralela de los nanodominios respecto a la interfase con el sustrato (Esquema 3).



Esquema 3. Orientación de los dominios inducida mediante la manipulación del tipo de interacción interfacial entre el sustrato y el film de BC. A) Interacción preferencial de uno de los bloques (disposición paralela). B) Interacción no preferencial de los bloques por la interfase con el sustrato (disposición perpendicular).

Han y colaboradores[27] han estudiado el tipo de orientación de los dominios cilíndricos y lamelares en sistemas PS-*b*-PMMA basado en el empleo de cadenas de copolímeros PS-*r*-PMMA para neutralizar la interacción con el sustrato. Los copolímeros fueron diseñados variando la funcionalización terminal, que permite la interacción con el sustrato de silicio, y la composición de la cadena. En las películas delgadas preparadas, $h<50$ nm, sometidas a tratamiento de *annealing* térmico, se ha determinado que dependiendo de la composición de la cadena de CB, la energía interfacial con el sustrato varía y en consecuencia, también cambia el tipo de CB al azar requerido en cada sistema. Un buen control sobre la orientación de los dominios resulta dependiente de dicha energía. Con el incremento del grosor de la película, $100<h<900$ nm, se encontró que el control sobre la orientación de los dominios resulta

[26] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T.P. Russell, C. Hawker *Science* 275, 1458-1460, 1997.
[27] E. Han, K.O. Stuen, Y.H. La, P.F. Nealey, P. Gopalan *Macromolecules* 41, 9090-9097, 2008.

dependiente no solo del tipo de interacción interfacial que éstos establecen con el sustrato, sino también de la temperatura a la cual se realiza el tratamiento de *annealing* en el sistema.[28]

Para optimizar la disposición de los nanodominios los tratamientos de *annealing* empleados se clasifican en tratamientos con solvente o tratamientos con temperatura. Ambos procedimientos actúan sobre la cinética del proceso y se basan en tratamientos que se llevan a cabo por tiempo controlado con el objetivo de incrementar la difusividad de las cadenas de polímero en la película, para favorecer la homogeneidad en la estructura y definir el límite entre dominios.

El tratamiento de *annealing* térmico se lleva a cabo a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del material (de los bloques que lo constituyen), T_g, e inferiores a la temperatura en la que tiene lugar la ODT, T_{ODT}, en el CB. Cuanto mayor sea la temperatura de *annealing* empleada, más se ve favorecida la movilidad de los bloques de copolímero, lo que supone una reducción en el tiempo de tratamiento empleado para inducir la desaparición de los defectos e imponer el orden a largo alcance en toda la estructura. Se han realizado tratamientos en el sistema PS-*b*-PMMA empleando temperaturas de *annealing* en el intervalo de 140 ºC a 200 ºC, lo que supone una $T>T_g$, obteniéndose dominios con un alto grado de ordenamiento. El otro parámetro que determina este tipo de procesos es el tiempo de tratamiento, el cual puede variar desde los pocos minutos hasta varios días. El empleo de altas temperaturas supone la reducción del tiempo de tratamiento, ya que la difusividad de las cadenas se ve incrementada lo que contrarresta la duración del mismo. Dependiendo del tipo de material, las condiciones del *annealing* térmico varían significativamente, así por ejemplo en el caso de CB polisopreno-*bloque*-poliferrocenildimetilsilano (PI-*b*-PFDMS), que presentan un valor de T_g próximo a T ambiente, se observa la microseparación en fases en el sistema, con la formación de dominios con geometría esférica de PFDMS en matriz de PI, en condiciones de temperatura ambiente y cortos espacios de tiempo.[29]

Alternativamente al *annealing* térmico, el tratamiento con solvente permite controlar y optimizar también el ordenamiento de los nanodominios en sistemas de CB. Este tipo de tratamiento se encuentra condicionado de manera importante por el tipo de polímero, el disolvente y la presión de vapor, pudiéndose llevar a cabo por espacios de tiempo que varían desde minutos hasta días. Los disolventes neutros, afines a ambos bloques, actúan hinchando los bloques, favoreciendo así su movilidad e incrementando el volumen de los dominios. Otra alternativa supone el uso de disolventes selectivos, que muestren afinidad por tan solo uno de los bloques que constituyen un dominio particular. En este caso se favorece el hinchamiento preferencial de una de las fases, lo que puede conllevar un

[28] E. Han, K.O. Stuen, M. Leolukman, C.C. Liu, P. Nealey, P. Gopalan *Macromolecules* 42, 4896-4901, 2009.
[29] M. Roerdink, M.A. Hempenius, G.J. Vancso *Chem Mater* 17, 1275-1278, 2005.

cambio en la morfología de la película.[30] Este tipo de tratamiento condiciona las interacciones que se dan en la superficie (en contacto con el aire) y en la interfase (en contacto con el sustrato) con los diferentes nanodominios que constituyen la estructura de la película y también entre los propios bloques de copolímero. Todo ello induce el cambio en el ordenamiento de la morfología de los dominios que forman la estructura de la pelicula respecto al sustrato.

Este tipo de estrategias han permitido el control sobre el ordenamiento y disposición de los dominios a escala nanométrica creados en sistemas de CB. En el trabajo desarrollado en la tesis, se han empleado tratamientos de *annealing* térmico en los diferentes estudios con el objetivo de inducir y controlar el ordenamiento de las fases segregadas del sistema CB empleado.

2.3.2. Preparación de películas delgadas de copolímero bloque

Para la obtención de sistemas de CB nanoestructurados a partir de la separación de fases experimentada entre los diferentes bloques, es necesario que este tipo de materiales presenten dos características fundamentales: reducida polidispersidad de las cadenas, determinante en el grado de ordenamiento del sistema, y una composición definida de la cadena, lo que condiciona la morfología de los dominios tras la segregación de fases. En este sentido, dos de los sistemas de películas delgadas más estudiados son los de los copolímeros PS-*b*-PMMA y PS-*b*–P4VP[31].

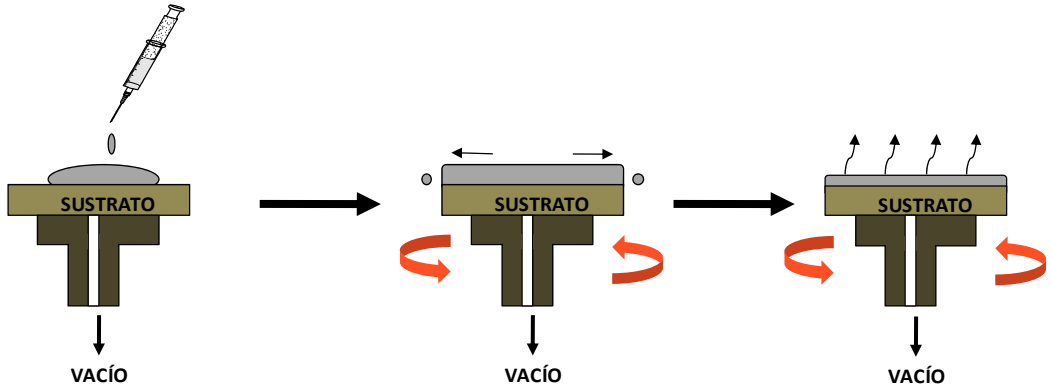
La preparación de películas delgadas se lleva a cabo mediante la técnica de *spin coating*. Esta técnica conduce a la obtención de recubrimientos bastante uniformes, planos y de alta calidad, donde las inhomogeneidades que puedan surgir derivan solamente de la presencia de impurezas o como consecuencia del empleo de disoluciones de partida no adecuadas. El equipo empleado para ello se denomina *spin coater*, el cual posee un torno donde se inmoviliza el sustrato mediante vacío durante el proceso de rotación. En la preparación de las películas delgadas, el CB se disuelve previamente en un disolvente que presente cierta volatilidad, y resulta aconsejable el filtrado de la disolución para eliminar partículas o impurezas.

El proceso de *spin coating* se inicia cuando un cierto volumen de la disolución de CB es depositado sobre el sustrato limpio donde se formará la película, Esquema 4. En relación al tipo de sustrato, el empleo de obleas de silicio está ampliamente extendido, debido fundamentalmente a la uniformidad de su superficie. En una segunda etapa, el sustrato se acelera hasta que alcanza la velocidad de rotación deseada. Debido a la fuerza centrífuga aplicada a la disolución en el movimiento de rotación, ésta se

[30] Y. Xuan, J. Peng, L. Cui, H. Wang, B. Li, Y. Han *Macromolecules* 37, 7301-7307, 2004.
[31] A. Fahmi, T. Pietsch, C. Mendoza, N. Cheval *Materials Today* 12, 44-50, 2009.

extiende por toda la superficie del sustrato, siendo expulsado el volumen sobrante en el movimiento de rotación. Una vez extendida la película de CB en el sustrato, que sigue girando a velocidad constante, ésta experimenta un adelgazamiento gradual debido a la evaporación del disolvente. La cuantificación de la dependencia del espesor se relaciona con la velocidad de rotación, la viscosidad del fluido y la velocidad de evaporación[32], lo que permite un relativo control sobre este parámetro.

El uso de reducidas concentraciones, al igual que una alta velocidad de giro del sustrato permite la obtención de películas con reducidos espesores, del orden de los 10 nm o incluso menor. En particular, la elevada velocidad de giro define en gran medida el espesor final, resultando variaciones relativamente pequeñas del orden de ±50 r.p.m. en cambios de espesor de un 10%. Las películas obtenidas mediante esta técnica presentan una baja rugosidad superficial y pueden cubrir áreas de varios milímetros cuadrados de superficie.



Esquema 4. Diferentes etapas en la preparación de películas mediante *spin coating*. A) Deposición de la disolución de polímero, B) Expansión de la película de polímero por acción del giro del sustrato, C) Evaporación del disolvente.

En general, altas velocidades y largos tiempos de giro dan como resultados películas más finas. El proceso de *spin coating* conlleva un gran número de variables que tienden a cancelarse y promediarse durante el proceso de giro, por ello es mejor dar tiempo suficiente para que esto ocurra.

[32] K.E. Strawhecker, S.K. Kumar, J.F. Douglas, A. Karim, *Macromolecules* 34, 4669-4672, 2001.

2.4. ORDENAMIENTO DE NANOPARTÍCULAS EN SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS DE COPOLÍMERO BLOQUE

El autoensamblaje en diferentes dominios nanométricos experimentado en los sistemas de CB, los convierte en candidatos ideales para ser usados como moldes o patrones que determinan la obtención de materiales nanoestructurados a partir del ordenamiento sus dominios químicamente diferenciados. En presencia de materiales de dimensiones nanométricas como las NPs, este tipo de sistemas ofrece la posibilidad de controlar su ordenamiento y dispersión de acuerdo con los patrones periódicos generados en el propio sistema. De esta manera, la manipulación de la orientación de los dominios nanométricos y el control ejercido sobre la distribución localizada de las NPs, ha permitido el diseño, y en consecuencia, el desarrollo de materiales de naturaleza heterogénea, más complejos y novedosos en relación a sus propiedades y aplicaciones.[33]

Dependiendo de la naturaleza de las NPs, la morfología del sistema, y la matriz de CB empleada, se han podido desarrollar materiales con propiedades novedosas o mejoradas. Atendiendo a este hecho, cabe mencionar el importante número de trabajos basados en el empleo de este tipo de sistemas combinados con especies de dimensiones nanométricas, pudiendo presentar éstas diferente tipo de morfología: cilíndrica, de estructura plana o poliédrica, entre otras, lo que añade gran versatilidad al tipo de microestructura final obtenida.[34,35] El trabajo presentado en esta memoria se centra en el uso de NPs con morfología esférica y naturaleza metálica para su compatibilización con las matrices nanoestructuradas de CB.

2.4.1. Compatibilización de nanopartículas en sistemas copolímero bloque

El proceso de ordenamiento de los sistemas de NPs en la matriz de CB que actúa como hospedadora viene determinado por el tipo de interacciones partícula-partícula y partícula-polímero, considerando que ambas se encuentran condicionadas por la naturaleza química, la morfología y el tamaño de los nanodominios de CB y de las propias NPs.

El tipo de interacción que se establece entre la superficie de la NP y la matriz de CB determina la compatibilización de la partícula en la nanoestructura copolimérica. Con el objetivo de favorecer este proceso de coensamblaje en el material se emplean sistemas de NPs que presenten funcionalización superficial afín a la matriz de CB, de manera que a través del tipo de ligando polimérico empleado en la

[33] R. Shenhar, T.B. Norsten, V.M. Rotello *Adv. Mater.* 17, 657-669, 2005.
[34] R.B. Grubbs *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 43, 4323-4336, 2005.
[35] M.R. Bockstaller, R.A. Mickiewicz, E.L. Thomas *Adv. Mater.* 17, 1331-1349, 2005.

estabilización de la NP se pueda controlar su localización en los diferentes dominios del copolímero. Los ligandos anclados superficialmente a la NP, además de tener una función de compatibilización con el sistema copolimérico, actúan protegiendo y estabilizando la NP frente a procesos de agregación o coalescencia del sistema.

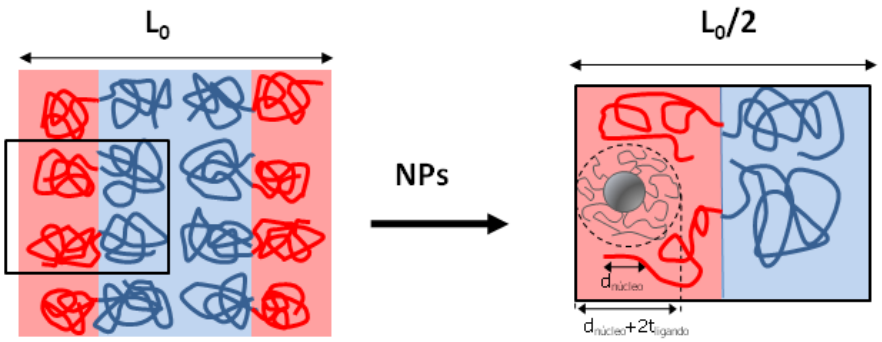
Los ligandos empleados pueden ser cadenas de homopolímero similares a las que constituyen uno de los bloques de la matriz de CB. El uso de tipo de ligandos tiene como objetivo introducir las NPs, estabilizadas con las cadenas de homopolímero, de manera selectiva hacia los nanodominios de la estructura de CB constituidos por este mismo homopolímero.

La morfología y dimensión de la partícula resulta condicionada por el tipo de nanodominios que constituyen la estructura de CB, la cual puede ofrecer ciertas restricciones para el acomodamiento de las NPs, en función de la geometría que presenten los nanodominios hospedadores. Mientras que la NPs con morfología esférica resultan compatibles en sistemas con disposición lamelar, giroide, cilíndrica o esférica, a medida que su simetría varía de cilíndrica a triangular o plana, la compatibilidad con las diferentes morfologías se encuentra sometida a limitaciones. De esta manera, nanoestructuras con morfología cilíndrica (*nanorods*) se acomodan en morfologías de tipo lamelar o cilíndrica, mientras que estructuras planas (*nanodisk*) tan solo encuentran cabida en morfologías lamelares.

Otro factor determinante en la formación de este tipo de sistemas es la dimensión de las NPs en relación al tamaño de los microdominios de la matriz de CB, donde ésta debe resultar similar o inferior a las dimensiones que definen los nanodominios en la red de CB, con el objetivo de que energéticamente se favorezca su ordenamiento en este tipo de localizaciones. En este sentido, Kim y colaboradores[36] han estudiado el efecto de nanoinclusiones en estructuras poliméricas atendiendo a su tamaño y forma. Su estudio teórico predice que partículas de pequeños tamaños se distribuirán homogéneamente dentro del dominio polimérico mientras que las partículas de mayores dimensiones se localizarán preferencialmente en el centro del nanodominio polimérico. Sin embargo, incrementando de manera crítica el tamaño de la partícula, éstas experimentarían tendencia a agregarse dando lugar a su macroseparación en el sistema.

Atendiendo a las dimensiones de la NP, hay que considerar su estructura formada por el núcleo de naturaleza metálica, y por tanto rígido, y la capa estabilizadora de ligando anclado a su superficie, en principio deformable. Por tanto el tamaño final de la NP viene definido como $d_{NP}=d_{núcleo}+2t_{ligando}$, donde $t_{ligando}$ representa el espesor de la capa protectora de ligando en torno a la NP, Esquema 5.

[36] J.U. Kim, B. O'Shaughnessy *Macromolecules* 39, 413-425, 2006.



Esquema 5. NP estabilizada superficialmente con capa de ligando molecular localizada en el dominio de la matriz de CB constituido por uno de los bloques de copolímero.

La inclusión de NPs en la estructura de nanodominios de la matriz de CB origina en ésta distorsiones de la conformación de las cadenas de copolímero para poder alojar la partícula coloidal. Además del tamaño que presente la NP, hay que tener en cuenta su estructura, formada por un núcleo metálico y rígido rodeado de una capa de ligando, la cual sí admite ciertas deformaciones que favorezcan su acomodamiento en los dominios de CB. En este caso la naturaleza química de la capa protectora de ligando resulta también determinante en el proceso de autoensamblado de la estructura. Tratándose de ligandos afines químicamente al polímero que constituye el bloque donde se aloja la NP, la compatibilización de ésta con la fase resulta favorecida, dando lugar a la ubicación de la NP hacia el centro del dominio de copolímero con la que muestra afinidad. En el caso de que la interacción se vea desfavorecida, la NP se tiende a localizarse en la interfase generada entre los nanodominios de la estructura de CB.[37] En este sentido se consideran dos factores directamente relacionados con la posición de la partícula dentro del dominio de copolímero: el grado de recubrimiento que presente la NP y el peso molecular del ligando empleado. Kim y colaboradores han determinado que, incrementando el grado de recubrimiento del ligando o su peso molecular, la localización de las NPs cambia desde una posición cercana a la interfase a una posición cercana al centro del nanodominio de la matriz copolimérica.[38,39]

[37] M.R. Bockstaller, E.L. Thomas *Phys. Rev. Lett.* 93, 166106(1-4), 2004.
[38] B.J. Kim, J. Bang, C.J. Hawker, E.J. Kramer *Macromolecules* 39, 4108-4114, 2006.
[39] B.J. Kim, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer *Macromolecules* 41, 436-447, 2008.

2.4.2. Preparación de sistemas de nanopartículas organizadas en matrices de copolímero bloque nanoestructuradas

En la obtención de sistemas de NPs dispersas en matrices de CB estructuradas en nanodominios químicamente diferenciados el interés se ha centrado en dos tipos de metodologías, atendiendo a la secuencia de formación de NPs. La síntesis *ex situ*, consiste en el empleo de NPs ya formadas y estabilizadas superficialmente con ligandos para su inclusión en matrices de CB, mientras que la síntesis *in situ* involucra la preparación de las NPs en la propia matriz de CB ocurriendo el crecimiento de las NPs en los diferentes nanodominios que estructuran la matriz copolimérica.[40]

Organización de sistemas NPs/CB mediante metodología *"ex situ"* de síntesis de NPs

La metodología desarrollada para la preparación *ex situ* de NPs en films de CB requiere la obtención previa de las NPs con tamaños y morfologías adecuadas para su incorporación en la matriz de CB. Esta estrategia por tanto permite un mayor control sobre el tipo de NP contenida en la matriz polimérica, determinando también la morfología del film de CB y su orientación respecto al sustrato definidos ambos en el proceso cooperativo de autoensamblaje de las NPs y la matriz de copolímero. La localización dirigida de las NPs en alguno de los nanodominios de manera preferente se lleva a cabo seleccionando el tipo de ligando que estabiliza la NP, lo que a su vez también contribuye a su compatibilización y dispersión en la matriz de CB durante el proceso de ordenamiento del sistema. Uno de los primeros trabajos basados en la obtención de este nuevo tipo de nanocompuestos NPs/CB fue presentado por Hamdoun y colaboradores[41] a mediados de la década de los 90. La idea desarrollada en este trabajo se basa en la inclusión de NPs de magemita (γ-Fe_2O_3) de 3.5 nm estabilizadas con ligandos de PS en una matriz de CB simétrico, poliestireno-*bloque*-polibutilmetacrilato (PS-*b*-PBMA), nanoestructurada con morfología lamelar. Esta metodología tiene como objetivo la localización dirigida de las NPs en los nanodominios de PS del CB a través del empleo de NPs de magemita estabilizadas superficialmente con ligandos de PS. La mayor afinidad que las NPs de γ-Fe_2O_3@PS presentan por la fase del PS frente a PBMA condiciona así su ordenamiento preferencial en los dominios lamelares de PS. La metodología seguida para la preparación de este tipo de sistemas requiere la disolución previa de las NPs en presencia de CB empleando un disolvente afín que asegure la compatibilización del sistema para la posterior deposición del film mediante *spin coating*. En este caso, el proceso de separación de fases que experimenta la matriz de CB se lleva a cabo en presencia de las propias NPs incluidas en el medio, lo que puede condicionar el tipo y orientación de la morfología que presente el sistema, dependiendo

[40] A. Haryono, W.H. Binder *Small* 5, 600-611, 2006.
[41] B. Hamdoun, D. Ausserre, S. Joly, Y. Gallot , V. Cabuil, C. Clinard *J Phys II France* 6, 493-501, 1996.

de las características de tamaño o funcionalidad superficial que posean las partículas adicionadas al sistema.[42]

Siguiendo este tipo de metodología se han desarrollado numerosos estudios variando la naturaleza de las NPs empleadas y el tipo de CDB, lo que ha permitido el conocimiento de un importante número de sistemas con control sobre el tipo de orientación y morfología del CB y sobre la organización de las NPs incluidas en el sistema. De especial relevancia resultó el estudio presentado por el grupo de Russell empleando el sistema CB de PS-*b*-P2VP para la preparación de películas delgadas con control sobre la orientación de la morfología. Acorde con la metodología desarrollada hasta el momento para este tipo de sistemas, la obtención de películas delgadas de PS-*b*-P2VP con morfología definida se llevó a cabo depositando una disolución de CB sobre el sustrato seguido del tratamiento de *annealing* térmico, lo que induce la microseparación en fases del sistema, originando la formación de dominios con morfología cilíndrica de P2VP en una matriz de PS. Para este sistema, la orientación de los nanodominios cilíndricos resulta paralela al sustrato de silicio que contiene la película, debido a la interacción preferencial de los cilindros de P2VP por el sustrato. Sin embargo si durante la preparación de estas películas, llevada a cabo mediante *spin coating* de la correspondiente disolución de CB en tolueno, se adiciona un porcentaje controlado de NPs de CdSe estabilizadas con moléculas de óxido de trioctilfosfina (TOPO), se observa que tras el proceso de segregación de fases experimentado, la morfología cilíndrica obtenida se dispone ahora perpendicularmente con respecto al sustrato que soporta la película. Las NPs de CdSe que interaccionan preferentemente con la fase de P2VP, y que por tanto se encuentran alojadas en los dominios cilíndricos constituidos por el bloque polivinilpiridínico, inducen el cambio en la orientación de la morfología observado en el sistema, mediante la segregación experimentada hacia la superficie altamente energética de los dominios de P2VP. Este hecho determina la diferente interacción de los nanodominios cilíndricos con el sustrato y en consecuencia el cambio en la orientación de la morfología del sistema tiene lugar como se muestra en la Figura 4.[43,44]

[42] S. Hu, W.J. Brittain, S. Jacobson, A.C. Balazs *Eur. Polym. J.* 42, 2045-2052, 2006.
[43] Y. Lin, A. Böker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T.P. Russell *Nature* 434, 55-59, 2005.
[44] J He, R. Tangiralda, T. Emrick, T.P. Russell, A. Böker, X. Li, J. Wang *Adv. Mater.* 19,381-385, 2007.

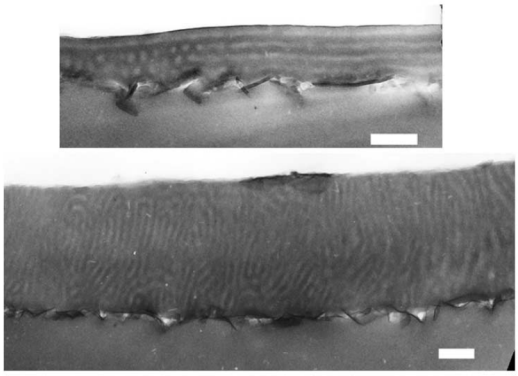


Figura 4. Micrografías TEM donde se muestra la sección de las películas de PS-*b*-P2VP con morfología cilíndrica: orientadas paralelamente al sustrato en ausencia de NPs (imagen superior) y con orientación perpendicular al sustrato para los sistemas obtenidos en presencia de NPs de CdSe@TOPO (imagen inferior).[43]

La presencia de NPs en sistemas de CB puede condicionar también la propia morfología obtenida en el proceso de segregación de fases llevado a cabo. En relación a ello, Yeh y colaboradores[45] han estudiado el cambio de la morfología observada en sistemas PS-*b*-P4VP en presencia de NPs de CdS de 3.5 nm estabilizadas con ligandos de ácido mercaptoacético (MAA). Los resultados obtenidos, muestran cómo mientras en ausencia de NPs, el sistema PS-*b*-P4VP presenta morfología cilíndrica con empaquetamiento hexagonal, la preparación de las películas en presencia de diferentes contenidos de NPs de CdS@MAA conduce a la formación de nanodominios lamelares en la estructura de PS-*b*-P4VP. El cambio en el tipo de morfología de cilíndrica a lamelar obtenido en el sistema resulta inducido por las interacciones de enlace de hidrógeno establecidas entre los grupos ácido de MAA que recubre las NPs de CdS y las cadenas del bloque P4VP por las cuales el sistema de NPs CdS@MAA presenta mayor afinidad.

En otros sistemas, el cambio en la morfología puede resultar condicionado por la concentración de NPs incluida en el sistema. Kim y colaboradores[46] han observado el cambio en el tipo de morfología en sistemas de PS-*b*-P2VP en presencia de NPs de oro estabilizadas con ligandos PS, y por tanto afines al nanodominio de PS definido en la estructura de CB. A medida que el contenido en NPs en el sistema se incrementa, la morfología que muestra el copolímero evoluciona de lamelar a cilíndrica. En otros casos dependiendo de la fracción volumétrica de NPs incluida en el sistema se induce la formación de morfología de tipo bicontinua por la localización preferencial de las partículas en la interfase entre los dos bloques.[47]

[45] S.W. Teh, K.H. Wei, Y.S.U.S. Jeng, K. Liang *Macromolecules* 38, 6559-6565, 2005.
[46] B.J. Kim, J.J. Chiu, G.R. Yi, D.J. Pine, E.J. Kramer *Adv. Mater.* 17, 2618-2622, 2005.
[47] B.J. Kim, G.H. Fredrickson, C.J. Hawker, E.J. Kramer *Langmuir* 23, 7804-7809, 2007.

El tipo de ligando empleado en la estabilización de las NPs incluidas en la matriz de CB resulta determinante en el ordenamiento de las partículas en los diferentes dominios copoliméricos de dicha matriz. Su localización preferencial, en alguno de los nanodominios de la estructura que define el CB o en la interfase entre ambos bloques se ve condicionada por el tipo de afinidad que las moléculas que estabilizan la NP presente por cada bloque. La Figura 5 muestra imágenes TEM del sistema PS-*b*-P2VP con morfología lamelar, donde se observa la localización dirigida de NPs de oro en distintas disposiciones de los dominios de CB.

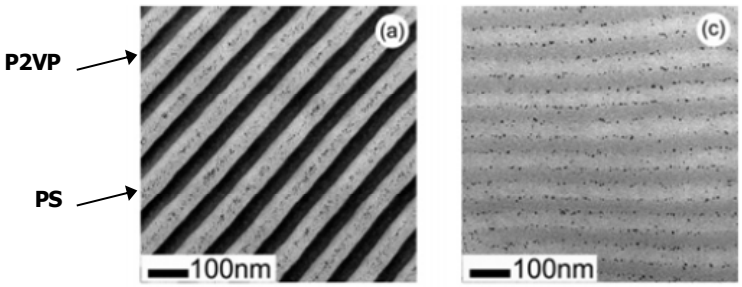


Figura 5. Micrografías TEM de NPs de oro incluidas en una matriz de PS-*b*-P2VP nanoestructurada con morfología lamelar. Las NPs son estabilizadas previamente con ligandos PS (a) y una mezcla de ligandos PS y P2VP (b) lo que condiciona su localización en el centro del dominio de PS o en la interfase entre los bloques, respectivamente, dependiendo de la afinidad que el recubrimiento superficial presente por cada uno de los bloques.[48]

El tipo de ligando empleado en la estabilización de las NPs incluidas en el sistema PS-*b*-P2VP condiciona la ubicación de las NPs (Figura 5). Mientras que la imagen (a) muestra las NPs de oro estabilizadas con ligandos de PS localizadas en el centro de los dominios lamelares del bloque PS (regiones claras), las NPs de oro estabilizadas con una mezcla de cadenas de ligandos PS y P2VP, imagen (b), aparecen localizadas en la interfase definida por los dos bloques, PS y P2VP, que constituyen la matriz de CB.[48] Este hecho, relacionado con el diferente tipo de energía interfacial que presenta el sistema PS-*b*-P2VP y con el tipo de cadena de ligando estabilizadora, permite la localización dirigida de las NPs en el nanodominio de CB controlando el tipo de modificación química de su superficie.[49]

En este sentido el grupo de Kramer y colaboradores han desarrollado un importante trabajo en el estudio de sistemas de películas delgadas de CB en presencia de NPs estabilizados con ligandos

[48] J.J. Chiu, B.J. Kim, E.J. Kramer, D.J. Pine *JACS* 127, 5036-5037, 2005.
[49] B.J. Kim, J. Bang, C.J. Hawker, J.J. Chiu, D.J. Pine, S.G. Jang, S.M. Yang, E.J. Kramer *Langmuir* 23, 12693-12703, 2007.

poliméricos en función del peso molecular del CB[50], el tipo de ligando que estabiliza la NP[51] o la densidad de recubrimiento del ligando que compatibiliza la NP en el sistema CB[52].

Más recientemente el grupo de Composto ha estudiado la segregación de fases del sistema PS-*b*-PMMA con morfología lamelar conteniendo NPs de Fe_3O_4@PMMA. Variando el contenido de NPs, el peso molecular del ligando PMMA que funcionaliza superficialmente las NPs y los tiempos de *annealing* con temperatura, se estudia la evolución en el proceso de autoensamblaje del sistema, tratando de optimizar el ordenamiento de las NPs de Fe_3O_4 en los nanodominios de PMMA que permita modular las propiedades magnéticas de este tipo de material.[53]

Además de NPs esféricas, se han empleado otros tipos de materiales nanométricos con variadas morfologías para su dispersión en sistemas de CB. En este sentido se destaca el empleo de *nanorods* para su organización en los nanodominios de sistemas de CB. Este tipo de materiales, debido a su forma cilíndrica, son compatibles tan solo con sistemas que presentan nanodominios con la geometría adecuada para su acomodamiento, es decir, nanodominios lamelares o cilíndricos.[54]

Desde el punto de vista teórico se han llevado a cabo también numerosos trabajos centrados en la simulación de sistemas de NPs/CB. Estudios presentados por el grupo de Balazs, han tratado de modelar mezclas de CBs con NPs, presentando éstas algún tipo de compatibilidad con alguno de los bloques de la matriz copolimérica. Se han estudiado los efectos del tamaño de las NPs y de su fracción en volumen sobre el comportamiento de segregación de fases experimentado por el sistema de CB, así como la tendencia a la localización preferencial en algún nanodominio de la morfología definida para el sistema de CB.[55]

Otro tipo de metodología empleada en la preparación de sistemas NPs/BC basados en la síntesis *ex situ* de las NPs, consiste en la deposición directa de las NPs, funcionalizadas con algún tipo de ligando, sobre las estructuras autoorganizados de CBs. Los trabajos presentados por el grupo de Sita fueron pioneros en el empleo de esta técnica, donde películas delgadas de PS-*b*-PMMA, sometidas a tratamiento de *annealing* térmico para inducir la segregación de fases en el sistema, actúan como moldes para la localización dirigida de NPs funcionalizadas. Las NPs interaccionan de manera preferencial con el nanodominio constituido por el bloque por el cual presentan mayor afinidad.[56] De

[50] J.J. Chiu, B.J. Kim, G.R. Yi, J. Bang, E.J. Kramer, D.J. Pine *Macromolecules* 40, 3361-3365, 2007
[51] S.C. Park, B.J. Kim, C.J. Hawker, E.J. Kramer, J. Bang, J.S. Ha *Macromolecules* 40, 8119-8124, 2007.
[52] B.K Kim, G.H. Fredickson, J. Bang, C.J. Hawker, E.J. Kramer *Macromolecules* 42, 6193-6201, 2009.
[53] a) C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, R.J. Composto *Polymer* 49, 3568-3577, 2008. b) C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, D.E. Milkie, J.M. Kikkawa, R.J. Composto *Macromolecules* 42, 1219-1228, 2009.
[54] R.D. Deshmukh, Y. Liu, R.J. Composto *Nano Lett*. 7, 3662-3668, 2007.
[55] a) R.B. Thompson, V.V. Ginzburg, M.W. Matsen, A.C. Balazs *Science* 292, 2469-2471, 2001. b) J.Y. Lee, R.B. Thompson, D. Jasnow, A.C. Balazs *Macromolecules 35,* 4855-4858, 2002.
[56] a) R.W. Zehner, W.A. Lopes, T.L. Morkved, H. Jaeger, L.R. Sita *Langmuir* 14, 241-244, 1998. b) R.W. Zehner, L.R. Sita *Langmuir* 15, 6139-6141 6139, 1999.

esta manera se lleva a cabo el ordenamiento selectivo de las NPs, inducido por el film de CB segregado, sobre el cual se depositan las NPs. Alternativamente a la deposición de NPs, se han llevado a cabo trabajos basados en la deposición de vapores metálicos sobre las películas de CB. En este tipo de estrategia se ha empleado metales como Au, Ag, In, Pb, Sn y Bi sobre películas de PS-*b*-PMMA los cuales difunden preferencialmente hacia un tipo de bloque dando lugar a la formación de NPs alojadas selectivamente en los dominios.[57]

Más recientemente, Misner y colaboradores emplearon estructuras de PS-*b*-PMMA presentado poros con ordenamiento hexagonal en su superficie, debido a la degradación de los nanodominios cilíndricos de PMMA mediante irradiación con UV, para el alojamiento de NPs de CdSe en estas cavidades. La técnica de deposición en este caso empleada se basa en sumergir (*dipping*) la estructura de CB con las cavidades porosas en una solución de NPs, de manera que las NPs queden alojadas en dichas cavidades. Para ello, el tamaño de las NPs ha de ser inferior al diámetro de los poros y el tipo de funcionalización superficial ha de permitir su penetración.[58]

Organización de sistemas NPs/CB mediante metodología *"in situ"* de síntesis de nanopartículas

En este tipo de estrategia, la preparación de las NPs se lleva a cabo en los propios nanodominios que constituyen la estructura del sistema de CB. Para ello a la matriz de copolímero se incorporan los cationes metálicos, precursores de las NPs, los cuales mediante un proceso reductivo darán lugar a las NPs alojadas selectivamente en los nanodominios de la estructura. En esta metodología, los sistemas CB se emplean como nanoreactores donde se lleva a cabo la síntesis de los nanomateriales.[59] Han sido empleados diferentes tipos de matrices. En especial los copolímeros conteniendo bloques que presentan grupos polares como PEO, PAA o PVP, favorecen la fijación selectiva de los centros metálicos presentes en el medio. La segregación de fases inducida posteriormente en el medio, condiciona el ordenamiento de los diferentes nanodominios conteniendo los centros metálicos que darán lugar a la formación de NPs. El proceso de reducción de los centros metálicos puede ser llevado a cabo bien mediante el propio tratamiento térmico que induce la separación de fases del sistema, de manera que ocurra simultáneamente la reducción de las especies metálicas y el ordenamiento del sistema, o bien mediante un tratamiento con agentes reductores.

[57] W.A. Lopes, H.M. Jaeger *Nature* 414, 735-738, 2001.
[58] M.J. Misner, H. Skaff, T. Emrick, T.P Russell *Adv. Mater.* 15, 221-224, 2003.
[59] M. Lazzari, M.A. López Quintela *Adv. Mater.* 15, 1583-1594, 2003.

En sus inicios, Cohen y colaboradores[60] prepararon NPs de Ag, Au, Pt, Pd, ZnS y CdS en sistemas de CB con morfologías lamelares, cilíndricas o esféricas. Para ello emplearon sistemas de CDB conteniendo complejos metálicos anclados selectivamente en uno de los bloques del sistema. Tras el proceso de segregación de fases inducido por disolvente, seguido de la reducción de los complejos con tratamiento térmico se formaron las NPs *in situ*, alojadas selectivamente en los dominios de CB.[61] Paralelamente, Ishizu y colaboradores emplearon sistemas PS-*b*-P2VP con diferente morfología para obtener NPs de Ag localizadas en los dominios de P2VP. Para ello desarrollaron una complicada metodología que implica la formación de la película, el entrecruzamiento de los dominios P2VP y la posterior reducción de los cationes metálicos para la obtención de las NPs.[62]

Posteriormente, Hashimoto y colaboradores[63] diseñaron un método sencillo para la obtención de NPs de Pd en películas de PI-*b*-P2VP. A diferencia de las técnicas propuestas por Cohen e Ishizu, este método no implica el empleo de unidades de copolímero con funcionalidad específica y resulta más sencillo al desarrollarse en un solo paso. La preparación de las películas conlleva la disolución de la sal metálica de Pd en presencia de una disolución concentrada de PI-*b*-P2VP preparada en alcohol bencílico. A partir de esta mezcla de reacción se lleva a cabo el procesado de las películas de CB sometiéndolas a tratamiento a 140 ºC, lo que conduce a la formación de las NPs de Pd localizadas selectivamente en los dominios de P2VP del sistema.

En este tipo de sistemas, donde los procesos de generación de NPs y la segregación de fases del sistema se dan simultáneamente se han observado interesantes comportamientos que involucran la presencia de las especies inorgánicas en los procesos de reordenamiento o cambio de morfología de los dominios nanoestructurados de la matriz de CB. Deshmukh y colaboradores[64] han estudiado la generación de NPs de Ag *in situ* en sistemas PS-*b*-PMMA con morfología lamelar. Tratando de desarrollar nuevos materiales conteniendo NPs con organización espacial, han estudiado el comportamiento de dicho tipo de sistemas. Las NPs de Ag son generadas durante la segregación de fases de la matriz de copolímero sometida a tratamiento térmico y las especies inorgánicas obtenidas presentan interacción preferencial por los dominios lamelares de PMMA generados. Los coloides de Ag que tienden a segregarse hacia la superficie de la película actúan condicionado la orientación de los dominios.

[60] J.F. Cieben, R.T. Clay, B.H. Sohn, R.E. Cohen *New. J. Chem.* 685-691, 1998.
[61] a) Y.N.C. Chan, R.R. Schrock, R.E. Cohen *JACS* 114, 7295-7296, 1992. b) Y.N.C. Chan, R.R. Schrock, R.E. Cohen *Chem. Mater.* 4, 24-27, 1992. c) Y.N.C. Chan, G.S. W. Craig, R.R. Schrock, R.E. Cohen *Chem. Mater.* 4, 885-894, 1992. d) C.C. Cummins, R.R. Schrock, R.E. Cohen *Chem. Mater.* 4, 27-30, 1992.
[62] a) R. Saito, S. Okamura, K. Ishizu *Polymer* 33, 1099-1101, 1992. b) R. Saito, K. lshizu *Polymer* 36, 4119-4121, 1995.
[63] T. Hashimoto, M. Harada, N. Sakamoto *Macromolecules* 32, 6867-6870, 1999.
[64] R.D. Deshmukh, G.A. Buxton, N. Clarke, R.J. Composto *Macromolecules* 40, 6316-6324, 2007.

Aplicando este tipo de metodología, se ha encontrado que las sales metálicas que forman complejos preferencialmente con uno de los bloques del sistema pueden ejercer algún tipo de control sobre la orientación o incluso la morfología de los nanodominios generados en el mismo. Así, las películas delgadas de PS-*b*-P2VP y PS-*b*-P4VP preparadas en presencia de cationes Au mediante *spin coating* y sometidas posteriormente a tratamiento de *annealing* con disolvente para inducir el ordenamiento del sistema, experimentan un cambio en la orientación de los nanodomios de los bloques polivinilpiridínicos con morfología cilíndrica, debido a la presencia de las especies metálicas que forman los complejos. En ausencia de sal metálica, este tipo de sistemas se ordenan en dominios cilíndricos de PVP dispuestos paralelamente al sustrato sobre el que se deposita la película. El reordenamiento perpendicular observado en el sistema, en presencia de dicha sal, parece ser inducido por las interacciones entre los cationes metálicos de Au y el bloque PVP, alterando su interacción con el sustrato. Este mismo efecto es el que también determina en este tipo de sistemas el cambio de morfología experimentado cuando se incrementa la concentración de cationes metálicos en el medio. En este contexto se ha observado la formación de dominios con morfología esférica en el CB, característicos del proceso inducido de micelización que se lleva a cabo en el sistema como consecuencia del incremento en las interacciones de los cationes metálicos de Au con el bloque PVP del CB.[65]

Frente a la metodología de preparación de sistemas NPs/CB en la que se emplean NPs sintetizadas *ex situ*, expuesta anteriormente, la generación de las NPs en la propia matriz de CB nanoestructurada conlleva una serie de desventajas. Éstas mayoritariamente son: el poco control sobre la morfología y tamaño de las NPs obtenidas, y las limitaciones sobre el control de la funcionalidad superficial de las NPs y su arquitectura dentro de la propia estructura de la película. Este tipo de particularidades que presentan los sistemas de NPs preparados *in sit*u condicionan las propiedades finales que presentan los materiales, como por ejemplo pueden ser las de tipo óptico o magnético, donde se requiere la homogeneidad y buena dispersión de las NPs en el material.

[65] C. Lee, S.H. Kim, T.P. Russell *Macromol. Rapid. Commun.* 30, 1674-1678, 2009.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El presente estudio se ocupa de la preparación de sistemas nanoestructurados, formados a partir de la separación de fases experimentada en estructuras de películas delgadas de CDB PS-*b*-PMMA. Se han empleado dichas matrices como molde para la organización de diferentes tipos de sistemas de NPs. En primer lugar, el estudio se centra en el empleo de NPs de oro estabilizadas con ligandos PS_n-SH de diferente peso molecular, que son incluidas en una matriz PS-*b*-PMMA, induciendo posteriormente su segregación en fases químicamente diferenciadas. Esto da lugar a la estructuración del sistema a escala submicrométrica debido a la presencia de las NPs. Se ha tratado de evaluar la influencia que los coloides incluidos en el sistema CDB ejercen en los procesos de autoorganización promovidos, tanto en lo que se refiere a la matriz de copolímero como al ordenamiento de las propias NPs incluidas en la película. En segundo lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la generación *in situ* de NPs de oro empleando dichos sistemas autoorganizados que actúan como soporte, induciendo el control sobre la dispersión y estabilización de las NPs en las películas de CDB.

En los procedimientos desarrollados, la optimización del proceso de autoensamblado del sistema se lleva a cabo mediante tratamiento con temperatura. Este tipo de procesado, aplicado a los sistemas de películas delgadas conteniendo las NPs de oro, resulta bastante novedoso en la bibliografía, ya que mayoritariamente se han empleado tratamientos específicos con disolvente o técnicas más complejas, como la litografía, para la obtención de sistemas con ordenamiento homogéneo. Las ventajas en cuanto sencillez y fácil procesado que presenta el tratamiento térmico en este tipo de sistemas ha propiciado su empleo. Este trabajo tratará también del estudio de la influencia que el tratamiento térmico puede ejercer, tanto sobre la estabilidad coloidal que muestran las partículas como en su organización dentro del sistema de CDB.

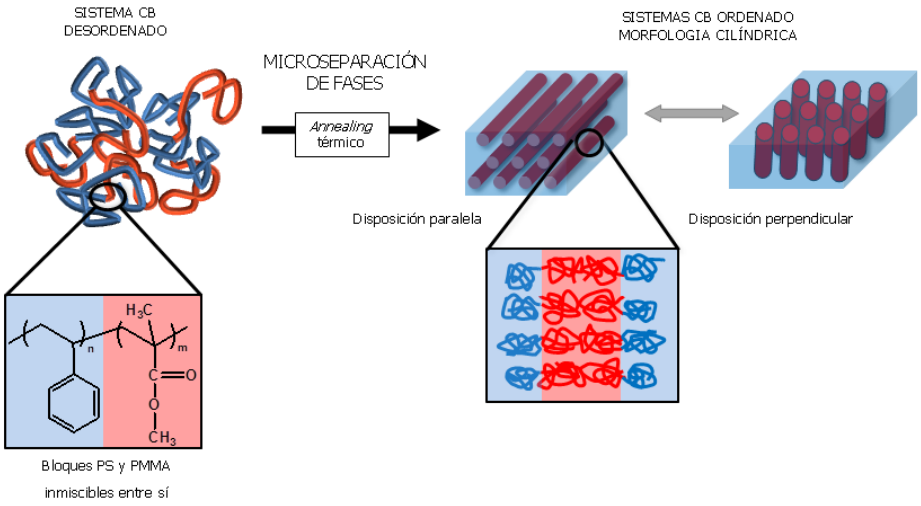
El presente estudio fue iniciado y en buena parte desarrollado durante la estancia doctoral realizada en la División Polímeros de INTEMA, Universidad de Mar del Plata (Argentina), en el grupo de Prof. Dr. Roberto J. J. Williams bajo la dirección y supervisión de la Dr. Ileana A. Zucchi y la Dr. Cristina E. Hoppe. Posteriormente, los estudios fueron continuados en el laboratorio de origen de la Universidad de Santiago de Compostela en colaboración con INTEMA.

3.1. ORDENAMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO GENERADAS *EX SITU* EN MATRIZ POLIMÉRICA AUTOORGANIZADA PS-*b*-PMMA

3.1.1. Sistemas de películas delgadas copolímero dibloque PS-*b*-PMMA autoorganizadas

El interés en el uso de CBs como medio para la dispersión controlada de NPs viene determinado por la capacidad que este tipo de sistemas presenta para su autoensamblaje en estructuras organizadas a nivel nanométrico. El tipo de estructura varía fundamentalmente dependiendo de la composición del sistema, dando lugar a diferentes tipos de morfologías: lamelar, cilíndrica, esférica o de tipo bicontinuo, entre las más comunes. Presentan además una alta estabilidad como se ha mostrado en los numerosos trabajos de investigación, tanto teóricos como experimentales, llevados a cabo sobre este tipo de sistemas.

En el desarrollo de este estudio se ha empleado el sistema CDB asimétrico PS-*b*-PMMA, constituido por una fracción volumétrica de PMMA, f_{PMMA}=0.29, que supone una composición molar 70:30, PS:PMMA. Con esta relación PS:PMMA, tras el proceso de microseparación de fases de los diferentes bloques, el sistema autoensamblado forma una matriz estructurada en dominios con morfología cilíndrica constituidos por el bloque PMMA y organizados con empaquetamiento hexagonal compacto que se disponen en la fase de PS (Esquema 6).



Esquema 6. Separación de fases experimentada en un sistema de CDB PS-*b*-PMMA, con composición asimétrica.

Mientras que el grado de polimerización y el tipo de composición de la cadena de CDB definen el tipo de morfología que presenta el sistema, otros parámetros como el espesor de la película o el tratamiento empleado para promover la separación de fases en el sistema, pueden determinar la orientación y homogeneidad de los nanodominios que estructuran la matriz de CDB.[66] En nuestro caso, la disposición de los dominios cilíndricos puede presentar orientación paralela o perpendicular, como se representa en el Esquema 6. La orientación resulta condicionada por varios factores como son: la interacción selectiva existente entre los diferentes bloques y el sustrato, las fuerzas de interacción establecidas entre los propios bloques o el valor del espesor que presenta la propia película autoensamblada.

La preparación de las películas se ha llevado a cabo mediante la técnica de *spin coating* a partir de una solución de PS-*b*-PMMA preparada en tolueno, con concentración determinada, que se deposita sobre un sustrato de silicio. El bloque PMMA del copolímero se segrega hacia la interfase debido a su interacción preferencia con el sustrato empleado. Por otro lado, si bien ambos tipos de bloques presentan una tensión superficial similar y baja (γ_{PS}=40.7 mJ/m^2, γ_{PMMA}=41.1 mJ/m^2)[30], el hecho de que el bloque PS posea la menor energía superficial lo lleva a migrar hacia la superficie libre.[67] Como resultado de la conectividad existente entre los bloques, esta interacción preferencial conduce a una orientación de los microdominios paralela al sustrato.

El valor del espesor de la película obtenida viene determinado por la concentración de disolución de CDB empleada y la velocidad de giro del sustrato durante la deposición de la película. Atendiendo a estos dos factores se han preparado películas en el intervalo de espesores de 30, 100 y 500 nm, aproximadamente. Dado que el objetivo de este trabajo no está centrado en el estudio de los factores que determinan el control sobre el orden en relación al espesor de la película, este aspecto no ha sido tratado. Las películas de diferente espesor se han preparado reproduciendo las condiciones experimentales determinadas en estudios previos que han empleado este mismo tipo de sistemas y los valores aquí estimados resultan orientativos en este sentido.[68,69] *A posteriori*, el objetivo final se centrará en el estudio del comportamiento de los sistemas modificados con NPs ante cambios en el espesor de las películas.

Como primer paso, se han preparado una pequeña serie de películas PS-*b*-PMMA sin partículas variando su espesor, para estudiar la morfología mostrada en cada uno de los sistemas en ausencia de NPs.

Una vez depositada la película sobre el sustrato, con el sistema de copolímero en estado desordenado a nivel molecular, se induce el ordenamiento del mismo mediante el sometimiento de los films CDB a un tratamiento de *annealing* con temperatura, el cual se lleva a cabo por espacio de 1 hora a 190 ºC. Tras

[66] K.W. Guarini, C.T. Black, S.H.I. Yeung *Adv. Mater.* 14, 1290-1294, 2002.
[67] J. Hahm, S.J. Sibener *Langmuir* 16, 4766-4769, 2000.
[68] I.A. Zucchi, E. Poliani, M. Perego *Nanotechnology* 21, 185304, 2010.
[69] K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron *Nanotechnology* 20, 095602, 2009.

esta etapa de procesado final, que persigue la autoorganización del sistema, la matriz de CDB aparece ahora ordenada en nanodominios con morfología cilíndrica, que determinarán *a posteriori* el empleo de este tipo de sistemas para inducir el ordenamiento controlado de las NPs.

El procedimiento experimental seguido en la preparación de las películas de PS-*b*-PMMA con diferentes espesores y su posterior tratamiento térmico, se recoge de manera detallada en el Punto 4 de este capítulo, Parte Experimental.

La caracterización llevada a cabo se ha realizado mediante FESEM, lo que ha permitido el estudio de la morfología superficial para cada uno de los sistemas, Figura 6.

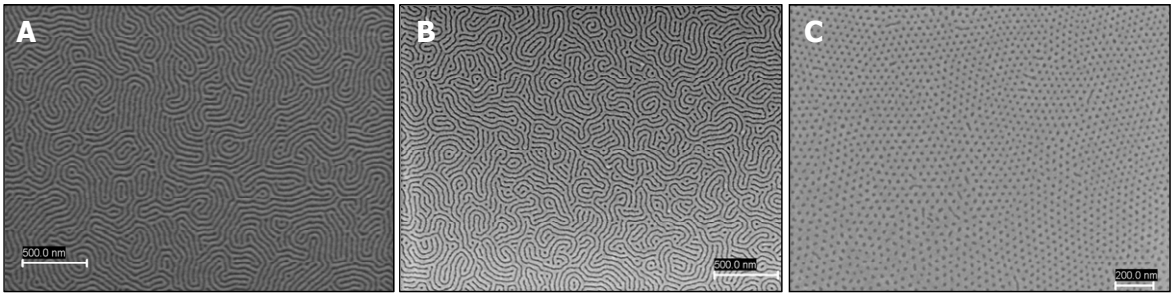


Figura 6. Imágenes FESEM de las películas PS-*b*-PMMA preparadas variando el espesor, donde se muestra la morfología obtenida tras la separación de fases en el sistema. Los espesores varían en el intervalo de 30 nm (A), 100 nm (B) y 500 nm (C).

Las imágenes obtenidas mediante FESEM muestran la separación de fases existente entre los diferentes bloques, lo que ha conducido a la formación de dominios diferenciados a escala nanométrica en las películas. Se pueden diferenciar los dos bloques que constituyen el sistema debido al diferente contraste que ambos ofrecen como consecuencia de su diferente estructura electrónica. Mientras que la fase de PMMA aparece con tonalidad gris oscuro, el bloque PS se identifica en las zonas que presentan color gris claro. Atendiendo a la distintas geometrías observadas, las imágenes A y B muestran la formación de cilindros de PMMA (fase minoritaria, f_{PMMA}=0.29) que aparecen con orientación horizontal, es decir, dispuestos paralelamente con respecto al sustrato. En las películas de menor espesor, 30 y 100 nm, la segregación de fases inducida en el sistema ha favorecido la interacción del bloque PMMA con el sustrato activado de silicio, por el cual el PMMA presenta mayor afinidad, lo que condiciona la disposición horizontal de los cilindros de PMMA en la matriz de PS. Incrementando el espesor de la película en torno a los 500 nm, la imagen C muestra una geometría correspondiente a este mismo tipo de cilindros constituidos por la fase PMMA, pero esta vez dispuestos con orientación vertical, es decir, perpendicularmente con respecto al sustrato sobre el cual se deposita la película. En este caso, el incremento del espesor de la película condiciona la influencia ejercida por el sustrato, lo que permite el

cambio de orientación observada en la morfología. La similar afinidad que ambos tipos de bloques presentan por la superficie, condiciona que para este sistema 70:30, la morfología cilíndrica se oriente perpendicularmente al sustrato, disminuyendo el efecto ejercido por la interfase. En este tipo de sistemas de películas con mayor espesor es importante hacer notar que la disposición de los dominios puede variar a medida que el perfil de la película se incrementa, ya que el efecto inducido por el sustrato decrece. Mediante FESEM tan solo se obtiene información de la topografía del sistema, por lo que este tipo de estudio superficial ha de ser tenido en cuenta sólo para los sistemas de películas finas (30 nm y 100 nm), donde no se dé la posibilidad de un gradiente de orientación en la morfología del sistema.

En relación a las características morfológicas del sistema nanoorganizado PS-*b*-PMMA hay que considerar el peso molecular total de la cadena CDB empleada, M_n=67100 g/mol, en el cual el bloque PS presenta M_n= 46100 g/mol y el bloque PMMA M_n= 21000 g/mol. Atendiendo a la morfología de tipo cilíndrico observada en el sistema se pueden determinar las dimensiones que la caracterizan, resultando los dominios cilíndricos constituidos por la fase PMMA con un diámetro medio de ≈18 nm, mientras que los dominios periódicos que conforman la estructura, L_0, presentan un tamaño de L_0≈36 nm.[68,69]

A partir de las características morfológicas observadas en este tipo de medios se tratará a continuación el estudio llevado a cabo para el ordenamiento controlado de sistemas coloidales de NPs inducido por la diferente naturaleza de los dominios nanométricos que conforman la morfología del sistema copolimérico.

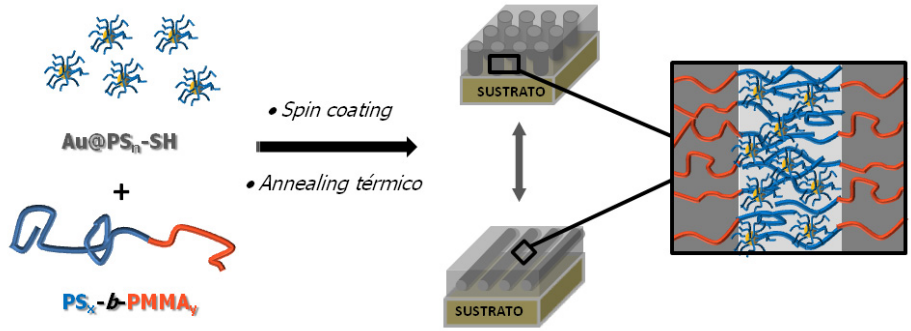
3.1.2. Sistemas de nanopartículas de oro estabilizadas con ligandos poliméricos, Au@PS$_n$SH, distribuidas selectivamente en matrices nanoestructuradas de copolímero dibloque

La capacidad de autoensamblaje mostrada por los sistemas de CB como el PS-*b*-PMMA, organizados en dominios PS/PMMA morfológicamente diferenciados, hacen de estos materiales candidatos para ser empleados en el ordenamiento controlado de sistemas de NPs que presenten afinidad hacia alguno de los bloques definidos por la propia morfología del sistema.

El desarrollo del trabajo se ha centrado en el empleo de las NPs de oro estabilizadas con ligandos homopoliméricos de PS, Au@PS$_n$SH, estudiadas en el Capítulo 3, que serán incluidas en los sistemas PS-*b*-PMMA con capacidad para su autoorganización con morfología cilíndrica. La funcionalización superficial en este tipo de NPs, consiste en ligandos PS$_n$-SH anclados superficialmente a los núcleos de

oro a través de los grupos tiol terminales. En principio se espera que dichas partículas muestren una mayor tendencia hacia su localización preferencial en los dominios de PS originados en la segregación de fases inducida térmicamente en el sistema. Por tanto se tratará de evaluar el papel del pasivado superficial de las NPs por parte de los ligandos PS_n-SH en el proceso de difusión entálpicamente dirigido hacia los dominios hidrofóbicos de PS contenidos en la película.

El procedimiento experimental desarrollado para la preparación de este tipo de sistemas se enmarca dentro de la metodología *ex situ*, considerada en el punto 2.4.2 de la memoria, para la organización de sistemas NPs/CB. De esta manera las NPs se adicionan al sistema en disolución, antes de la formación de la película, y por tanto el proceso de separación de fases que define la morfología del sistema se lleva a cabo en presencia de las NPs lo que determina tanto su localización en el sistema como la organización de la película, Esquema 7.



Esquema 7. Separación de fases experimentada en sistemas PS-*b*-PMMA con morfología cilíndrica en presencia de NPs Au@PS_nSH.

La mezcla de PS-*b*-PMMA y NPs en tolueno, se deposita mediante *spin coating* para la formación de las películas delgadas. De esta manera se prepararon distintas películas con diferentes composiciones de NPs relativas a la fracción en peso del CDB presente. En el estudio realizado para la preparación de este tipo de sistemas NPs/CDB se han empleado dispersiones de NPs de oro estabilizadas con cadenas de ligando PS_n-SH con diferente peso molecular. Como ya se ha observado en el estudio de este tipo de sistemas coloidales, el diferente grado de polimerización de las cadenas de ligando actúa determinando el tamaño de la NP y la densidad de recubrimiento de la superficie coloidal. Atendiendo a estos parámetros, se han preparado los diferentes sistemas NPs/CDB empleando dispersiones Au@PS_nSH obtenidas en presencia de los ligandos: PS_{26}SH, PS_{75}SH y PS_{167}SH. Los detalles del procedimiento

experimental empleado para la preparación de los diferentes sistemas se desarrolla en el punto 4 del capítulo, Parte Experimental.

En la Tabla 1 se recoge la relación de los sistemas de NPs, Au@PS_nSH, que serán incluidas en las estructuras de las películas de CDB para su organización en este tipo de matrices nanoestructuradas. Los diferentes sistemas coloidales han sido preparados empleando relaciones de composición r(PS:Au)~3.3. En la tabla se muestran además los diferentes parámetros resultantes de la caracterización de dichos sistemas coloidales, tales como las dimensiones hidrodinámicas de los coloides y el tamaño del núcleo metálico.

Tabla 1. Caracterización de los diferentes sistemas coloidales, Au@PS_nSH incluidos en la matriz de CDB PS-*b*-PMMA.

Au@PS_n-SH	**$M_{n,RMN}$ (g/mol)**	**D_{TEM} (nm)**	**D_{DLS}(nm)**
Au@PS_{26}SH	2800	1.6±0.2	3.6
Au@PS_{75}SH	7900	2.3±0.5	4.8
Au@PS_{167}SH	17500	2.8±0.5	5.3

Como se observa en la Tabla 1, el diámetro medio de las NPs determinado por TEM se incrementa a medida que el peso molecular de la cadena de ligando aumenta. No obstante, teniendo en cuenta que el tamaño de los dominios estimados es mucho mayor que las dimensiones de las NPs empleadas, este factor se considera poco relevante en el proceso de inclusión de los núcleos metálicos en los dominios de PS del sistema CDB.

A partir de cada uno de los diferentes sistemas de NPs se han preparado distintas series de películas PS-*b*-PMMA variando el contenido de NPs en el sistema. Inicialmente se han hecho películas de CDB con espesor ≈100 nm en las cuales se ha ido incrementado el porcentaje relativo de NPs, Au@PS_nSH, adicionadas en función del porcentaje de masa de copolímero considerada. Tras la preparación de las películas conteniendo las NPs, cada uno de los sistemas ha sido sometido a tratamiento térmico de *annealing*, necesario para inducir la separación de fases, lo que conduce a su ordenamiento según la morfología cilíndrica que determina la matriz PS-*b*-PMMA. Este tratamiento se realiza a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea que presenta el sistema ($T_{g,PS}$≈ 100 ºC, $T_{g,PMMA}$≈ 105 ºC)[66,70], lo que asegura la suficiente movilidad de las cadenas para alcanzar el estado ordenado, debido

[70] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke *Polymer Handbook* Wiley, New York, 1999.

al incremento de la difusividad y el decrecimiento de la viscosidad. Por otra parte, las temperaturas son inferiores a la temperatura de la transición orden-desorden ($T_{ODT}\approx$ 250 ºC)[66] que determina el equilibrio del sistema nanoorganizado. Las películas fueron sometidas a tratamiento a temperatura elevada por un corto espacio de tiempo, 190 ºC durante 1 hora, lo que ha conducido a la autoorganización del sistema incluyendo las NPs estabilizadas con la capa de homopolímero PS.

La elevada temperatura a la cual se realizó el tratamiento de *annealing* se eligió debido a que en estas condiciones se promueve la formación de dominios con mayores dimensiones y morfología homogénea. Además permite la reducción de los tiempos de *annealing*, obteniéndose matrices nanoestructuradas con tratamientos de tan solo 1 hora. Se observa que mayores tiempos de tratamiento no mejoran el tipo de morfología obtenida.[68] Se ha evaluado además la evolución experimentada por el sistema coloidal incluido en la matriz de copolímero y su estabilidad tras el tratamiento de *annealing* al que se somete el medio.

Las técnicas de caracterización empleadas se basan en el estudio de la morfología de los sistemas CDB y la localización de las NPs incluidas mediante FESEM y TEM. Mientras que con la técnica FESEM se realiza la caracterización superficial de las películas, la observación mediante TEM permite el estudio del sistema abarcando todo el grosor de la película. Ambas técnicas permiten evaluar la disposición de las NPs en el sistema y la morfología que presentan una vez incluidas selectivamente en los diferentes dominios.

Se han preparado las diversas series de películas de CDB en presencia de los diferentes tipos de NPs funcionalizadas con ligandos de peso molecular creciente. En cada una de las series preparadas se ha variado el porcentaje en peso de Au@PS_nSH adicionadas (relativo al porcentaje en peso de CDB), incrementándose desde el 10%, 20% hasta el 30%. Este porcentaje en peso determinado se refiere a la masa de la NP de oro junto con la masa de ligando polimérico PS_n-SH, anclado superficialmente al núcleo metálico. De las estimaciones teóricas realizadas en Capítulo 3, se desprende que las cadenas de ligando se encuentran en exceso respecto a la superficie efectiva de las NPs.

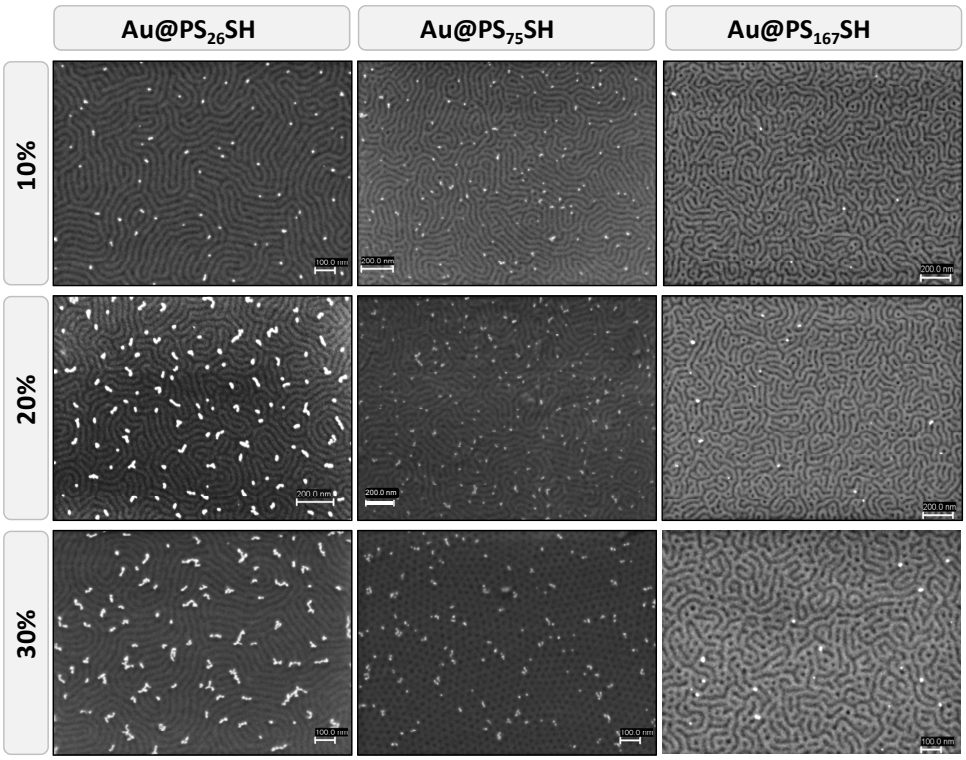


Figura 7. Imágenes FESEM de las películas PS-*b*-PMMA con espesor en torno a 100 nm, preparadas en presencia de diferentes contenidos de NPs Au@PS_nSH.

En la Figura 7 se muestran las imágenes recogidas con FESEM para cada uno de los sistemas preparados, lo que permite el estudio de la morfología mostrada superficialmente y la localización de las NPs en las diferentes películas obtenidas. En general, en las imágenes FESEM se observan los diferentes dominios PS/PMMA organizados con morfología de tipo cilíndrica constituida por el bloque PMMA (dominios en color gris oscuro) en medio de matriz de PS (dominios en color gris claro). La mayoría de los sistemas muestran orientación horizontal de los dominios cilíndricos de PMMA incluidos en la fase de PS, exceptuando el sistema Au@PS_{75}SH preparado con un 30% de NPs, donde la morfología cilíndrica muestra una homogénea orientación vertical con respecto al sustrato.

Las NPs se observan claramente como pequeñas esferas de color blanco incluidas en la matriz de CDB, el alto contraste se debe a la mayor densidad electrónica que presentan los núcleos metálicos de oro en relación a la matriz polimérica.

Las imágenes FESEM muestran, a medida que el porcentaje del contenido de partículas se incrementa, se observa una mayor densidad de núcleos metálicos, especialmente en las series preparadas con los ligandos de menor peso molecular, PS_{26}SH y PS_{75}SH.

En el primero de los sistemas preparados, empleando las NPs estabilizadas con los ligandos de cadena más corta, $PS_{26}SH$, se observa que la morfología de la película no varía en toda la serie, a pesar del incremento en el contenido de NPs en el sistema. Significativamente se observa que en la película preparada con el 10% de NPs, las partículas esféricas aparecen dispersas por toda la superficie, localizándose selectivamente en los dominios de PS, aunque ligeramente desplazadas hacia la interfase entre los dominios PS/PMMA. Incrementando el contenido de partículas hasta el 20% se observa una mayor densidad de centros metálicos incluidos en la película. Sin embargo estas NPs ya no se muestran homogéneamente dispersas, sino que han formado agregados metálicos con morfología alargada, dando lugar a "nanocadenas" constituidas por pequeños grupos de partículas interconectadas. Este tipo de estructuras cilíndricas, que se encuentran ubicadas específicamente a lo largo de los dominios de PS, tendrían su origen en los procesos de agregación que tuvieron lugar en las NPs esféricas originalmente incluidas en los dominios PS durante el tratamiento de *annealing* a alta temperatura (190 ºC). El incremento de la densidad de partículas habría favorecido su agregación en condiciones de alta temperatura, donde el sistema presenta cierta movilidad que induce su ordenamiento. Como consecuencia de la coexistencia de los procesos desarrollados a alta temperatura: ordenamiento del sistema de CDB en dominios con morfología cilíndrica y coalescencia entre los centros metálicos incluidos en los dominios de la matriz CB, tiene lugar la localización dirigida de los centros metálicos. Este proceso de organización contralada conlleva la formación de agregados metálicos en forma de "nanocadenas", ubicados en los dominios PS que actuarían como molde en la reorganización y formación de las estructuras agregadas de NPs de oro, como ya ha sido constatado en estudios realizados en este tipo de sistemas mediante técnica GISAXS que permiten la caracterización de la estructura interna del sistema.[43,71] Teniendo en cuenta que los núcleos metálicos agregados se localizan preferencialmente en los dominios de PS, la secuencia de formación de este tipo de agregados incluidos en la matriz autoorganizada de CDB respondería a dos tipos de procesos, en algunas ocasiones simultáneos. El inicio del proceso, cuando tiene lugar la estructuración de la matriz de copolímero, se desarrolla con la dinámica conjunta de coloides metálicos y cadenas de polímero, establecida en el sistema e inducida por el tratamiento de *annealing* con temperatura. Bajo estas condiciones, en las que el sistema se reorganiza estructuralmente tiene lugar la coalescencia de los núcleos, que estaría condicionada por el confinamiento espacial restringido de los dominios de PS donde se localizan preferencialmente, debido a las interacciones entálpicamente favorecidas entre la matriz y los ligandos que estabilizan la partícula. Este efecto se acentúa cuando el contenido en NPs se incrementa hasta el 30%. En este caso se observa el incremento en las dimensiones de las nanoestructuras, originadas en

[71] M.M.A. Kashem, J. Perlich, A. Diethert, W. Wang, M. Memesa, J.S. Gutman, E. Majkova, I. Capek, S.V. Roth, W. Petry, P. Müller-Buschbaum *Macromolecules* 42, 6202-6208, 2009.

los procesos de agregación de las NPs localizadas en los dominios de PS, en donde se distribuyen amoldándose a la geometría del sistema PS-*b*-PMMA.

En la siguiente serie estudiada, empleando NPs Au@PS_{75}SH, el incremento del peso molecular del ligando sí parece ser significativo en el comportamiento coloidal observado en las NPs incluidas en la película. Los resultados están de acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 3 de los estudios de estabilidad coloidal variando la cadena de ligando. La película preparada con un contenido de NPs del 10% muestra en la imagen FESEM una dispersión homogénea de los centros metálicos con morfología esférica en toda la superficie de la película. Las NPs aparecen localizadas en los dominios de PS, aunque ahora se muestran centradas en la fase PS, en lugar del posicionamiento dirigido hacia la interfase mostrado por las NPs estabilizadas con ligandos de menor peso molecular como Au@PS_{26}SH. En la Figura 8 se presentan las imágenes FESEM con mayor resolución, correspondientes a los sistemas Au@PS_{26}SH y Au@PS_{75}SH donde se muestra comparativamente la localización de las NPs dentro del dominio de PS.

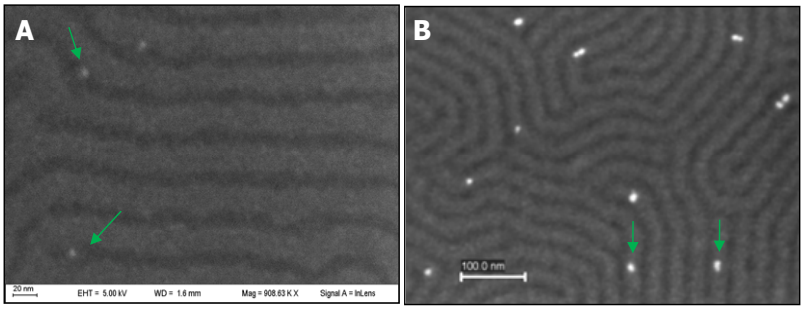


Figura 8. Imágenes FESEM de películas PS-*b*-PMMA preparados incluyendo 10% en peso de NPs Au@PS_{26}SH (A) y Au@PS_{75}SH (B).

En las imágenes, se puede apreciar con más detalle que, dependiendo del peso molecular del ligando PS empleado para estabilizar la NP, se observan diferencias en cuanto a la localización de la partícula dentro de los dominios de PS de la matriz PS-*b*-PMMA. En la figura aparece señalada con flecha verde la localización de las NPs en el dominio de PS. Mientras que la imagen A, correspondiente al sistema Au@PS_{26}SH/PS-*b*-PMMA muestra las NPs en la interfase PS/PMMA (en el límite de las zona oscura del dominio de PMMA y zona clara de PS), en el sistema Au@PS_{75}SH/PS-*b*-PMMA (imagen B) las NPs se posicionan en el centro del dominio de PS. Este hecho se relaciona con la diferente longitud que presenta la cadena de ligando que estabiliza la NP. En condiciones en las que la superficie de la NP estuviese totalmente recubierta por una capa compacta de ligando PS, se esperaría que su localización en la matriz de PS del CDB estuviese dirigida hacia el centro del propio dominio PS, paralelamente a

como ha sido observado en otros sistemas, donde a partir de la funcionalización selectiva de la superficie de la NP se induce la localización dirigida de la NP en la matriz de CB.[49] En presencia de partículas con un menor grado de pasivado superficial, la presencia de los grupos carboxílicos de la fase PMMA podría ejercer algún tipo de interacción atractiva por la superficie metálica de la partícula que induzca la deslocalización de las NPs en la fase PS donde se encuentran ubicadas.[72] Con el empleo de ligandos de cadena más corta, $PS_{26}SH$, la capa protectora de homopolímero que estabiliza estéricamente la NP presentaría un menor espesor. Este hecho podría disminuir el efecto del pasivado del homopolímero PS_n-SH sobre la superficie de la NP de Au, tras el tratamiento de *annealing* a alta temperatura. En este punto, la posible interacción de los grupos carboxilo, presentes en las unidades monoméricas del bloque PMMA, con el núcleo metálico de las NPs parcialmente pasivado por el homopolímero PS, podría definir la localización final de las NPs en torno a la interfase entre ambos bloques. En presencia de ligandos de mayor peso molecular, $PS_{75}SH$, la NP presenta un mayor grado de estabilización superficial que promueve su mejor acomodamiento en la fase de PS sin experimentar una segregación hacia la interfase del dominio, como se puede observar en la imagen 8A.

Este hecho se ha relacionado en la bibliografía con el efecto del diferente grado de recubrimiento que presentan ambos tipos de sistemas coloidales. Cuanto mayor es la densidad de recubrimiento de la superficie coloidal, la NP tiende a posicionarse en el centro del dominio polimérico, mientras que con el decrecimiento de este parámetro la tendencia de segregación hacia la interfase de los dominios se agudiza.[39] En este caso, en el sistema estudiado, hay que considerar además de manera significativa el tratamiento de *annealing* al que son sometidos las películas para promover el reordenamiento del sistema y que actúa de manera determinante también sobre el sistema coloidal.

Continuando con el estudio de la serie de las películas preparadas en presencia de coloides Au@$PS_{75}SH$, se observa cómo a medida que se incrementa el contenido de NPs en las películas, del 10% al 20%, el sistema de NPs no experimenta el proceso de coalescencia que fue observado de manera significativa en Au@$PS_{26}SH$/PS-*b*-PMMA. A diferencia de éste, las NPs de Au@$PS_{75}SH$ con morfología esférica aparecen dispersas por toda la película, mostrándose en algunos casos formando pequeñas agrupaciones de 3 ó 4 partículas con entidad diferenciada, y sin llegar a la coalescencia de sus núcleos metálicos. La localización de las NPs sigue estando dirigida hacia el centro del dominio PS en la matriz de CDB. Un mayor incremento de la fracción de NPs adicionadas al medio (30% Au@$PS_{75}SH$), origina la formación de una película donde la morfología cilíndrica presenta ahora orientación vertical de los dominios de PMMA. Las alteraciones o cambios en el tipo de morfología o en su orientación para este tipo de sistemas ha sido objeto de numerosos estudios, especialmente en estructuras de películas delgadas como en este caso. En principio, el diferente tipo de interacción ahora establecido entre el

[72] M.K. Abyaneh, D. Paramanik, S. Varma, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3771-3779, 2007.

CDB y el sustrato podría ser el motivo del cambio en su orientación. La adición de una mayor concentración de NPs podría haber alterado dicha interacción entre los dominios cilíndricos de PMMA y el sustrato de silicio activado. Esto induciría el cambio de orientación observado en la morfología.

En relación a la localización de las NPs en la película, éstas se muestran generalmente agrupadas en cúmulos de un pequeño número de partículas que aparecen ubicados en la fase PS del CDB. Realizando el análisis comparativo de este sistema con el preparado en presencia de partículas Au@PS_{26}SH, se observa que la mayor longitud de la cadena de polímero inhibe los procesos de coalescencia entre partículas durante el tratamiento de *annealing* y conduce a la obtención de las películas con las NPs distribuidas en los dominios de PS de la matriz PS-*b*-PMMA.

Siguiendo con el estudio de los sistemas Au@PS_{26}SH y Au@PS_{75}SH, se han preparado películas PS-*b*-PMMA para ambos tipos de series, conteniendo tan solo un 5% en peso de NPs. Los sistemas obtenidos se han analizado mediante TEM, lo que ha permitido el estudio de la distribución de las NPs en todo el grosor de la película, Figura 9.

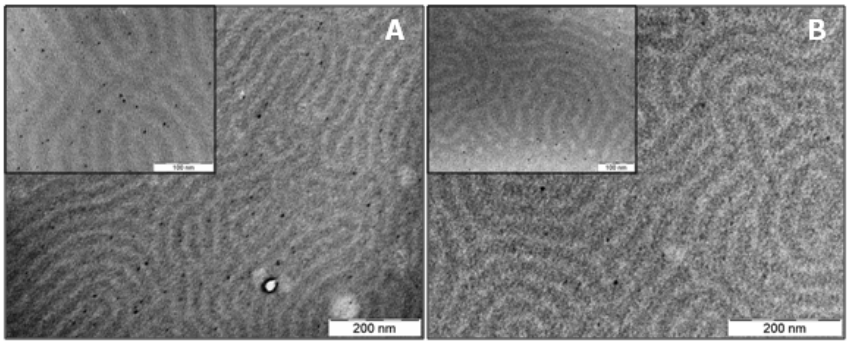


Figura 9. Micrografías TEM de films PS-*b*-PMMA preparados con un contenido de 5% en peso de NPs Au@PS_{26}SH (A) y Au@PS_{75}SH (B).

Las micrografías TEM para ambos sistemas muestran la morfología cilíndrica con orientación paralela ya observada mediante FESEM. Los diferentes dominios observados en las imágenes para el sistema PS-*b*-PMMA, se corresponden con cilindros de PMMA, ahora con coloración gris clara, dispuestos en la matriz de PS, que en TEM presenta la tonalidad más oscura. En la fase PS se encuentran distribuidos de manera homogénea toda una serie de diferentes puntos negros, lo que se corresponde a los núcleos metálicos de las NPs localizadas en los dominios de PS del sistema. El análisis TEM muestra la estructuración interna de la película, lo que permite observar la distribución de NPs incluidas en su interior, complementando el estudio, a nivel superficial realizado mediante FESEM. La densidad de NPs observadas en las micrografías TEM de las películas es significativamente superior, a pesar de su menor

contenido (5% en peso Au@PS_nSH) en relación a las series mostradas en la Figura 7. Ello es debido a la observación de las NPs incluidas en el interior de la película. Las NPs se encuentran distribuidas por todo el espesor de la película y no se segregan preferencialmente hacia las interfases.

En cuanto a la distribución de las NPs en los nanodominios de la matriz de CDB, las micrografías TEM muestran nuevamente que en el sistema preparado incluyendo partículas Au@PS_{26}SH, la localización del coloide en el dominio de PS se encuentra dirigida hacia la interfase entre dominios, como se ve en la imagen con más aumentos incluida en 9A.

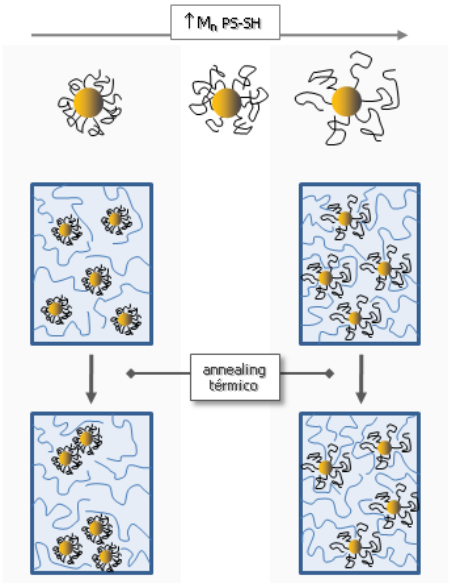
Para ambos tipos de sistemas preparados en presencia de tan solo 5% en peso de Au@PS_nSH, se observa que las partículas se encuentran dispersas homogéneamente mostrando morfología esférica. Ello implica la ausencia de procesos de coalescencia entre partículas, que podrían tener lugar durante el tratamiento de *annealing*. Este resultado es diferente del observado en los sistemas preparados con un mayor contenido de NPs, especialmente para Au@PS_{26}SH a partir del 10%, donde se alteraba la morfología de las partículas por la coalescencia de varios núcleos metálicos dando lugar agregados metálicos con formas alargadas, adaptadas a la morfología que marcan los propios dominios de PS.

En la tercera de las series estudiadas, mostrada en la Figura 7, se han preparado películas PS-*b*-PMMA incluyendo NPs estabilizadas con ligandos de peso molecular mucho mayor, Au@PS_{167}SH. Al igual que en las muestras anteriores, el contenido en NPs adicionadas se ha variado desde 10%, 20% hasta 30% en peso. A la vista de las imágenes FESEM, se puede constatar que la morfología cilíndrica mostrada en las diferentes películas presenta inicialmente orientación horizontal y que evoluciona hacia una morfología con orientación mixta a medida que se incrementa el porcentaje de NPs adicionadas al medio, hasta un 30% NPs. La densidad de NPs observada en la superficie de la película analizada mediante FESEM resulta muy inferior a la mostrada por los demás sistemas preparados con ligandos homopoliméricos de cadena más corta conteniendo similar porcentaje de Au@PS_nSH. Este hecho se podría justificar atendiendo a la menor proporción de núcleos metálicos presentes en la misma fracción en peso considerada, debido a la mayor contribución de la parte orgánica del ligando en este último sistema. Además de ello, en este caso la segregación superficial de las NPs estaría menos favorecida como consecuencia de una mejor compatibilización de la cadenas de ligando PS_{167}SH, M_n= 17500 g/mol, con el bloque PS (M_n= 21000 g/mol) de la matriz PS-*b*-PMMA donde se localizan. Este efecto se relaciona con el mejor grado de compatibilización con el medio (cadenas del bloque PS) que las NPs estabilizadas con ligandos PS_{167}SH presentan, en relación con las NPs preparadas en presencia de PS_{26}SH o PS_{75}SH. En este sentido, Corbierre y colaboradores[73], han observado que en sistemas de esta naturaleza, el empleo de ligandos con peso molecular muy inferior al de la matriz polimérica

[73] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, R.B. Lennox *Langmuir* 21, 6063-6072, 2005.

hospedadora inhibe la compatibilización, difusión y dispersión con el medio, de tal manera que las cadenas de polímero que constituyen la matriz presentan una menor compatibilización del sistema. A nivel coloidal este hecho se puede entender como la menor capacidad que las cadenas de la matriz presentan para difundir entre las cadenas de ligandos unidas a la superficie de las NPs condicionando así su dispersión en el medio. En este punto, el estado de dispersión mostrado por los coloides en la matriz de CDB está relacionado con una adecuada estabilización del sistema coloidal.

En relación a la disposición de las partículas en los dominios de PS, se observa la localización de las NPs con morfología esférica dirigida hacia el centro de la fase PS. A medida que el contenido en partículas se incrementa, al pasar de 20% al 30% en peso, éstas muestran cierta tendencia a la formación de agregados inducidos durante el tratamiento térmico al que se somete el sistema. En la Figura 7, se pueden comparar los tres tipos de sistemas preparados con 30% en peso de NPs. Se observa como a medida que el tamaño de la molécula de ligando, PS_n-SH, se incrementa, la estabilidad que las partículas muestran frente a procesos de coalescencia, que tienen lugar en el seno de la película en condiciones de alta temperatura, también se ve incrementada. Como factor determinante en el comportamiento observado, se considera que el incremento significativo del peso molecular de ligando a PS_{167}SH, actúa favoreciendo la compatibilización de la partícula con la matriz de PS hospedadora, incrementando de esta manera su estabilización. Las NPs con ligandos de menor peso molecular, son menos compatibles con la matriz, debido a la mayor compactación de la capa protectora de ligando PS_n-SH que impide la interpenetración de las cadenas PS de la matriz. Ello inhibe la homogeneización del medio, lo que en condiciones de tratamiento de *annealing* térmico contribuye a una pseudosegregación (Esquema 8). En este punto, cuando el sistema se muestra favorable a procesos de agregación, la interacción de tipo atractivo que se establece entre los centros metálicos de las partículas, debido a la pérdida de la conformación estructural de la capa protectora de ligando, determina el proceso de coalescencia controlada entre los núcleos metálicos que tiene lugar en los dominios de PS de la matriz PS-*b*-PMMA ordenada.



Esquema 8. Evolución del sistema coloidal localizado en el dominio PS de la matriz PS-*b*-PMMA experimentado en función del peso molecular del ligandos durante el tratamiento de *annealing* con temperatura.

En relación a los mecanismos de agregación experimentados en los sistemas de NPs, Meli y colaboradores[74] han presentado uno de los primeros estudios realizados sobre este tipo de procesos de coalescencia de NPs inducido por temperatura en sistemas de películas delgadas de homopolímero. En el trabajo se muestra que la capacidad de estabilización del ligando junto con las condiciones de tiempo y temperatura, determinan la evolución del sistema coloidal mediante procesos de maduración de Ostwald o mecanismos de coalescencia entre las partículas incluidas en las películas. Este tipo de mecanismos tienen su origen en el grado de estabilidad que presenta el coloide sometido a condiciones de incremento de temperatura.[75] En el límite de estabilidad, ocurre la desorción de la molécula estabilizadora de ligando, como consecuencia de la degradación térmica de la interacción NP-ligando. En consecuencia, la agregación experimentada por los núcleos metálicos incluidos en la estructura organizada de CDB se ve condicionada por el tipo de ligando que estabiliza la NP. De esta manera, las cadenas de ligando actúan controlando el grado de compatibilización del coloide con la matriz hospedadora (interpenetración entre las cadenas de ligando y matriz que fijan su localización en el sistema) lo que permite inhibir los procesos de agregación de las partículas.

[74] L. Meli, P.F. Green *ACS Nano* 2, 1305-1312, 2008.
[75] J. Listak, I.F. Hakem, H.J. Ryu, S. Rangou, N. Politakos, K. Misichronis, A. Avgeropoulos, M.R. Bockstaller *Macromolecules* 42, 5766-5773, 2009.

En general se pueden discriminar dos procesos que determinan el comportamiento observado en los sistemas estudiados en presencia de NPs: la organización de las NPs en el sistema y la disposición de los dominios del sistema CDB. Dichos procesos resultan condicionados por el tipo de ligando empleado. A medida que el peso molecular del ligando se incrementa, lo hace el efecto estérico del sistema coloidal, lo que inhibe la difusión de las NPs a través de la matriz de CDB a la vez que su agregación, favoreciendo una dispersión más homogénea. A su vez, el grado de compatibilidad entre las NPs y la matriz de CDB parece afectar la orientación de la morfología cilíndrica de la propia matriz.

La caracterización de los diferentes sistemas NPs/CB, estabilizados con ligandos de peso molecular creciente para su ordenamiento en los sistemas nanoorganizados de películas PS-*b*-PMMA, ha mostrado la influencia determinante que presenta el tipo de ligando, empleado como estabilizante de la NP, en el ordenamiento de las NPs en el sistema. En el estudio realizado, el ordenamiento de las NPs se ha dirigido de manera controlada hacia la fase de PS con el empleo de ligandos de la misma naturaleza que la matriz hospedadora, homopolímero PS. En este sentido, resulta determinante el grado de compatibilización entre el coloide y la matriz copolimérica para controlar el grado de dispersión de las NPs en el medio. A medida que la cadena de ligando PS_n-SH se incrementa, la NP muestra mayor afinidad hacia la fase de PS. Siguiendo esta misma tendencia, con el empleo de cadenas de ligando con mayor peso molecular, se ha observado como la estabilidad coloidal del sistema se ve favorecida ante los tratamientos de *annealing* térmico al que es sistema es sometido para su ordenamiento.

Efecto del contenido de NPs en la morfología del sistema NPs/CB

Se han estudiado películas de PS-*b*-PMMA de espesor cercano a la longitud característica de los dominios periódicos ($L_0 \approx 36$ nm) observando la influencia de NPs en la morfología del sistema.
El desarrollo de este trabajo se ha realizado de manera similar al estudio anteriormente presentando, considerando los diferentes sistemas de NPs que serán incluidos en la matriz de CDB de las películas. El procedimiento experimental se detalla en punto 4 del capítulo, Parte Experimental.
El contenido de partículas se ha variado, obteniendo un amplio rango de composiciones para el estudio del comportamiento del sistema. La caracterización se ha realizado mediante el estudio con FESEM de las diferentes películas preparadas.
En la Figura 10 se recogen las imágenes FESEM correspondientes a las distintas muestras obtenidas variando el contenido de NPs en el sistema desde 5% o 10% hasta el 90% en peso en relación a la masa de copolímero para las distintas series.

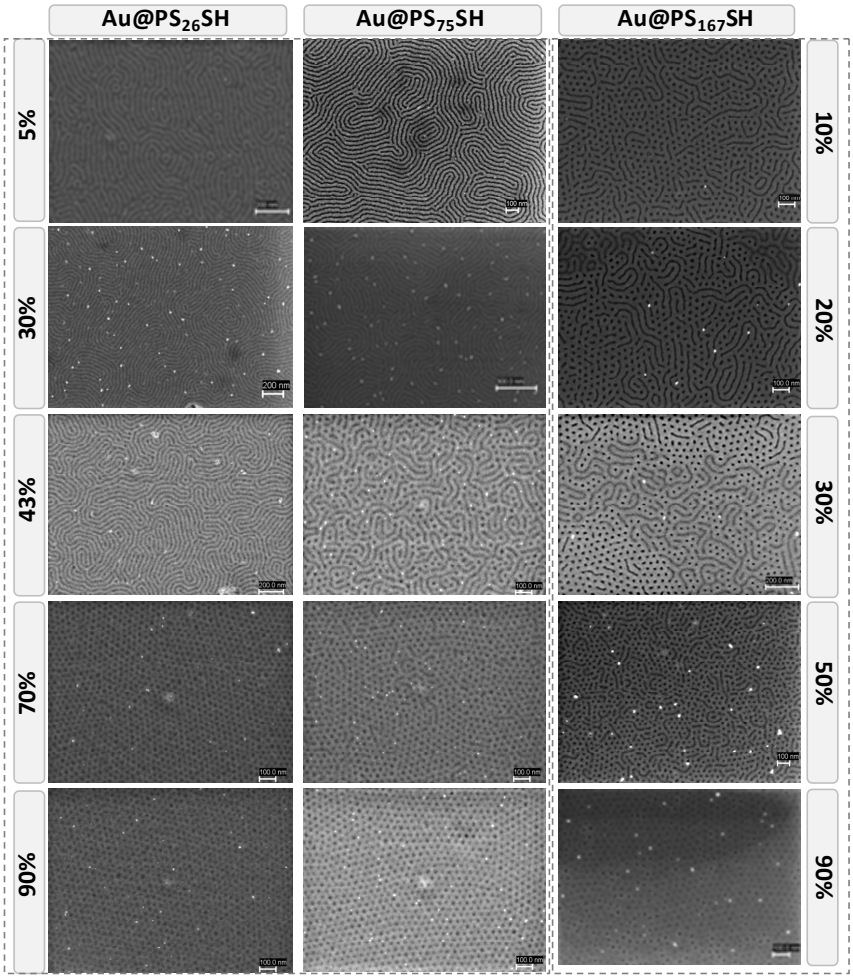


Figura 10. Imágenes FESEM de películas PS-*b*-PMMA, con espesores en torno a 30 nm, preparadas en presencia de diferentes contenidos de NPs Au@PS_nSH.

El estudio mediante FESEM de las diferentes películas preparadas con espesores del orden de $\approx L_0$ permite evaluar la morfología integral del sistema, puesto que en este régimen de espesor de las películas la estructuración de la matriz de copolímero estudiada superficialmente dicta el tipo de ordenamiento en todo el sistema.

Como se indica en la Figura 10, en cada serie preparada se ha variado el contenido en NPs hasta un valor máximo del 90% en peso de partículas en relación a la masa de copolímero. Esto supone que en estas condiciones la composición del sistema presenta un contenido de Au@PS_nSH casi equivalente a la masa de PS_{461}-*b*-$PMMA_{202}$ que constituye la matriz ordenada de CB.

En cada una de las series preparadas se han obtenido películas con un alto grado de homogeneidad en su estructura organizada (sin macroseparación de fases), donde el incremento en el contenido de NPs en el sistema va acompañado de una evolución en la morfología que estructura la película.

Las imágenes FESEM muestran como en la serie preparada en presencia de NPs estabilizadas con ligando de menor peso molecular, Au@PS_{26}SH, la morfología es de tipo cilíndrica con orientación horizontal de los dominios cilíndricos de PMMA, es decir paralelamente respecto al sustrato, hasta 43% de NPs. Incrementando la fracción de NPs hasta el 70% en peso, se observa que la superficie muestra pequeños círculos de color oscuro dispuestos con empaquetamiento hexagonal en un fondo gris claro. Este tipo de estructura justificaría un cambio en la orientación de los dominios cilíndricos de PMMA, que ahora se dispondrían perpendicularmente con respecto al sustrato en la matriz de PS. Ello correspondería a la nueva estructura superficial observada en la que los dominios de PMMA ahora con disposición vertical cambian la topografía de la película. Esta tendencia se mantiene para la muestra preparada con un contenido de 90% en peso de NPs, donde la organización de la matriz copolimérica muestra la disposición ordenada de los dominios con dicho tipo de topografía.

A medida que la composición del sistema varía, y especialmente en estos regímenes con altos porcentajes hay que considerar también el incremento en la fracción de la fase PS que el sistema experimenta, teniendo en cuenta la presencia de las cadenas de ligando PS_n-SH adicionadas en la fase coloidal. En relación a ello, este efecto también será tenido en consideración observando el comportamiento experimentado en los diferentes sistemas estudiados.

En la serie de películas preparada incluyendo partículas Au@PS_{75}SH, se observa un cambio en la topografía del film en la muestra preparada con un 43% en peso de NPs. En esta película se observa una morfología de tipo mixto, donde se combinan la morfología formando "rayas" con zonas de "círculos". A medida que el contenido de NPs se incrementa a 70% y 90% en peso Au@PS_{75}SH, las películas obtenidas presentan una progresiva homogeneización de su topografía, evolucionando en la película preparada con 90% a una disposición de los dominios cilíndricos con orientación vertical.

En la última de las series preparadas en presencia de Au@PS_{167}SH la evolución en el sistema ha resultado menos regular. Para la primera de las películas preparadas en esta serie, 10% en peso de partículas, la imagen FESEM muestra una topografía de tipo mixto. Este tipo de estructuración es el que muestran las diferentes películas preparadas en presencia de NPs hasta un contenido máximo del 50% en peso. Incrementando hasta el 90% en peso el contenido de partículas, la morfología mostrada ahora, resultante de la estructuración del film, presenta los dominios cilíndricos con orientación únicamente vertical, dispuestos homogéneamente a lo largo de toda la estructura de la película.

La distinta evolución en la morfología de las películas mostrada en las diferentes series preparadas siguiendo las mismas condiciones experimentales, responde al tipo de coloide que ha sido incluido en el medio, fundamentalmente, el tipo de ligando PS_n-SH, que estabiliza la NP.

En el comportamiento observado en las diferentes series resulta muy interesante el cambio observado en la topografía mostrada en cada sistema, aunque el entendimiento en profundidad de los factores que han determinado esta evolución resulte complejo. *A priori*, en los resultados presentados conforme a las imágenes incluidas en la Figura 10 se entiende que el factor determinante sea el contenido de partículas incluido en cada sistema. En relación a ello, se han presentando diferentes tipos de trabajos que basan su estudio en el cambio en la orientación de la morfología determinado por la presencia de NPs, las cuales actúan equilibrando las interacciones que los diferentes bloques establecen con la interfase con el sustrato y la superficie.[43,44] En los diferentes sistemas estudiados se ha observado que a partir de un cierto porcentaje de Au@PS_nSH la morfología del sistema evoluciona, aunque en ningún caso la adición de NPs al sistema altera su carácter nanoestructurado conformado por los diferentes dominios PS/PMMA. En general se ha observado cómo a medida que el porcentaje en NPs se incrementa la topografía de la película evoluciona, pues los centros metálicos en el sistema alteren la conformación original de los bloques. Esta puede atribuirse a una disminución en el efecto que el sustrato induce sobre la disposición del bloque PMMA en la película en presencia de las NPs. Especialmente en el sistema conteniendo los ligandos de mayor peso molecular, Au@PS_{167}SH, donde los coloides presentan un mayor grado de compatibilización con la matriz de CDB, se puede observar este efecto en mayor medida. Con bajos contenidos de NPs adicionadas, la morfología presenta una disposición mixta, lo que en principio obedecería a un cambio en la disposición de los dominios de PMMA influenciado por las NPs de oro. Para este tipo de sistema, un mayor grado de compatibilización de los coloides con las cadenas de CDB inhibe su ordenamiento, perturbando el efecto inducido por el sustrato el cual, *a priori*, condicionaría la disposición originalmente horizontal de los dominios.

Alternativamente a la hipótesis relacionada con el cambio en la orientación de la morfología inducido por el contenido de NPs incluidas en la matriz de CDB, la evolución experimentada en la topografía de las diferentes películas podría ser debida a un cambio en el tipo de morfología. Es decir un cambio en el ordenamiento de los dominios del sistema debido a la variación en la composición del sistema. Cuando se adiciona una cierta cantidad de NPs de oro estabilizadas con ligando homopolimérico PS_n-SH, también aumenta la fracción de ligando homopolimérico adicionado al medio y por tanto se altera la composición final del medio. A pesar de ello, el sistema permanece ordenado y se inhiben procesos de desestabilización inducidos por una posible macroseparación del fases entre los componentes del sistema, a expensas de una hipotética transición de la morfología de cilíndrica a esférica. La presencia de NPs induciría una transición orden-orden en el sistema, es decir, la adición de Au@PS_nSH origina la

transformación de los dominios cilíndricos con empaquetamiento hexagonal, constituidos por el bloque PMMA, en esferas dispuestas hexagonalmente en la matriz de PS. Teniendo en cuenta que las NPs presentan una localización preferencial hacia la fase continua de PS, la fracción volumétrica de este bloque se ve incrementada por la presencia de las propias partículas estabilizadas con los ligandos homopoliméricos PS_nSH, lo que induce el incremento en la curvatura interfacial de los dominios PMMA y acompaña la transición de fase en el sistema.[76] Este hecho puede entenderse teniendo en cuenta que cuando se añade homopolímero (en nuestro sistema en forma de ligandos poliméricos de las NPs) este tiende a permanecer en estado de equilibrio ordenado, lo que en un principio se entendería manteniendo invariable el valor de la curvatura de los diferentes dominios, para lo cual la fase PS debe extenderse y/o la fase PMMA experimentar una contracción. Sin embargo, como alternativa más favorable para mantener el estado organizado del sistema, la interfase entre ambos bloques debe experimentar un incremento en su curvatura, lo que asegura la estructuración del sistema con una menor pérdida de entropía conformacional y propicia la transición de morfología.

En las series estudiadas se ha observado cómo el cambio en la topografía que muestran los films tiene lugar a partir del 50% en peso de NPs incluidas, en las cuales la adición de ligando al sistema supondría un cambio en la composición del mismo. De este modo, un cambio en la composición del sistema se entendería como un cambio en el tipo de morfología originada en el proceso de segregación de fases en el sistema. Teniendo en cuenta que la fracción de PS se incrementaría, ahora la composición $f_{PMMA}<0.29$, ello supondría que en estos casos la segregación de fases inducida en el sistema no daría lugar a morfología de tipo cilíndrica con orientación vertical, sino a morfología de tipo esférica. En todo caso, para el estudio completo de este tipo de transformaciones se hace necesaria la caracterización de la estructura interior de la película, puesto que el análisis de la topografía resulta confuso para tratar de elucidar este tipo de hipótesis.

[76] T.A. Mykhaylyk, O.O. Mykhaylyk, S. Collins, I.W. Hamley *Macromolecules* 37, 3369-3377, 2004.

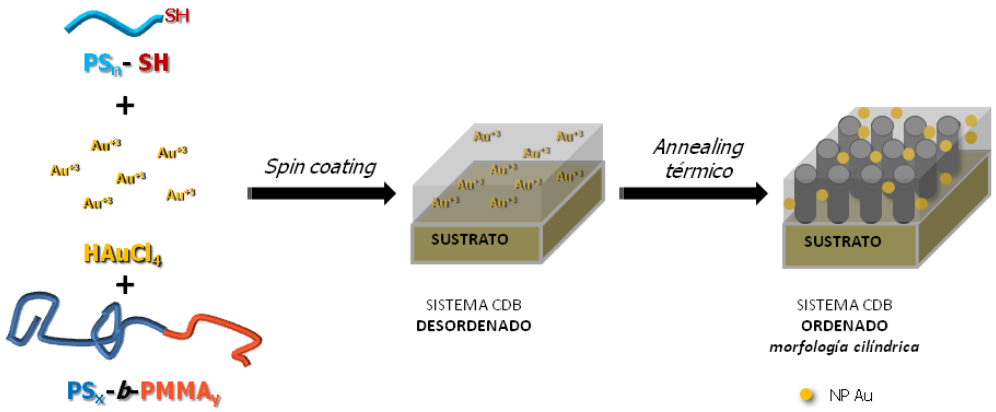
3.2. GENERACIÓN *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS DE COPOLÍMERO BLOQUE

Alternativamente a la estrategia seguida para el ordenamiento de NPs preparadas *ex situ* en sistemas estructurados de copolímero PS-*b*-PMMA mostrada en el apartado anterior, en este apartado se presentan los resultados preliminares obtenidos con el empleo de este mismo tipo de sistemas CDB para la generación *in situ* de NPs de oro con organización espacial inducida por el propio medio de síntesis.

El objetivo perseguido con la aplicación de esta metodología es simplificar el procesado para la obtención de sistemas de NPs selectivamente distribuidas en los diferentes dominios que nanoestructuran este tipo de materiales.

El sistema PS-*b*-PMMA actuará como matriz donde tendrá lugar la nucleación y crecimiento coloidal de los centros metálicos. Teniendo en cuenta la capacidad de este tipo de matrices para su autoorganización estructural en dominios químicamente diferenciados, se espera que la generación de las partículas tenga lugar de manera controlada por el propio medio, lo cual supone una clara ventaja que simplifica el procesado en este tipo de materiales.

El procedimiento experimental para la preparación de los materiales con las partículas *in situ* se ha desarrollado de manera similar al llevado a cabo para la dispersión de las partículas Au@PS_nSH, mostrado en el apartado anterior, exceptuando que en lugar de NPs de oro, ahora se ha empleado la sal precursora de estas, el ácido tetracloroaúrico trihidrato ($HAuCl_4.3H_2O$). A la matriz CDB, en disolución de tolueno, se le adiciona la sal de oro (2 Mm), preparada a su vez en presencia de ligando tiolado de PS_{26}SH, que actuará estabilizando los cationes de oro presentes en el medio. A partir de esta mezcla en tolueno, se preparará la película incluyendo las especies Au (III) en la matriz de PS_n-SH/PS-*b*-PMMA. Mediante el posterior tratamiento de *annealing* con temperatura elevada (190 ºC), tiene lugar la formación de las partículas de oro en el sistema. La reducción de los cationes Au (III) a Au (0) en el medio da lugar, en una primera etapa, a la nucleación de pequeños clústeres, originando posteriormente la formación de agregados de mayor tamaño que constituyen las NPs, Esquema 9. Teniendo en cuenta las condiciones de concentración y deposición empleadas en la preparación de las películas se estiman los valores de espesor de éstas en torno a los 30 nm. El procedimiento experimental desarrollado se detallada en el punto 4 del Capítulo, Parte Experimental.



Esquema 9. Preparación de las películas de copolímero dibloque PS-*b*-PMMA donde tiene lugar la síntesis *in situ* de NPs de oro.

Las investigaciones desarrolladas en este tipo de sistemas constituyen un estudio preliminar en este campo de trabajo, que se ha incluido en la memoria en relación a la relevancia del procesado *in situ* de estos materiales de naturaleza híbrida, NPs/CB. Con el objetivo de desarrollar sistemas de películas delgadas en las matrices PS-*b*-PMMA que incluyan NPs de oro con organización espacial, según los dominios de la matriz estructurada, se ha considerado la presencia de ligandos con funcionalidad tiol. Su actividad selectiva hacia los centros metálicos de oro, los habilita como estabilizantes en el proceso de nucleación, crecimiento y dispersión de los coloides llevado a cabo *in situ* en la matriz PS-*b*-PMMA. Con el objetivo de estudiar las diferentes variables que influyen en el medio, también se han caracterizado los sistemas preparados en ausencia de ligandos tiolados, o alternativamente, se ha llevado a cabo también la reducción de las especies metálicas en ausencia de matriz de CDB.

La caracterización realizada se ha basado en el estudio mediante FESEM, lo que ha permitido estudiar tanto la morfología de la matriz de CB como la de las partículas originadas *in situ* en el medio, además del grado de dispersión que presentan.

Como se ha indicado anteriormente, la generación de las NPs tiene lugar en la matriz polimérica que constituye la propia película, donde se incluyen los precursores metálicos. Como experimentos control, se han preparado diferentes películas variando el tipo de sistema en el cual se ha llevado a cabo la generación de NPs de oro en el medio. Las alternativas llevadas a cabo en este sentido contemplan por tanto la obtención de NPs en matriz PS-*b*-PMMA en ausencia de ligandos PS_n-SH o la generación *in situ* de las partículas en películas de PS-SH preparadas en ausencia del propio CDB.

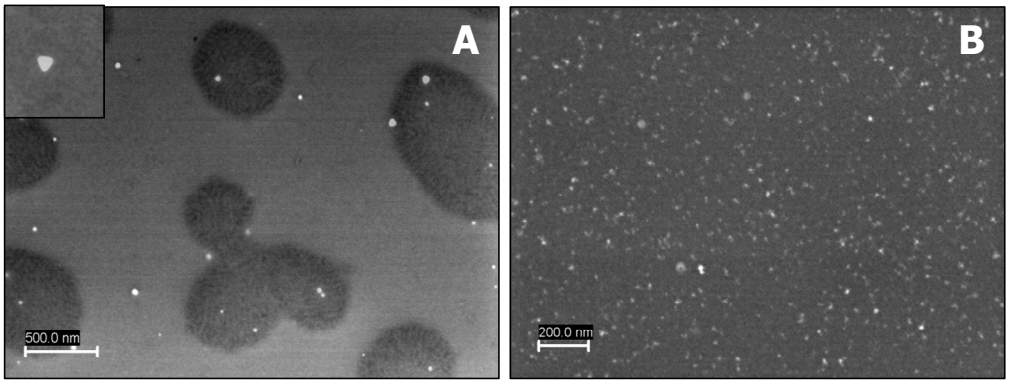


Figura 11. Imágenes FESEM para los sistema de control en los que se ha llevado a cabo la generación de NPs de oro *in situ*. A) película PS-*b*-PMMA incluyendo NPs de oro y B) película $PS_{26}SH$ con NPs de oro preparado en ausencia de matriz de CDB.

En la Figura 11, la imagen A muestra la película de PS-*b*-PMMA preparada incluyendo especies Au(III) en concentración 2 mM, en donde se ha llevado a cabo la generación de NPs de oro con posterior tratamiento con temperatura que induce el ordenamiento del sistema de CDB. Se observa la formación de una película inhomogénea, en donde se han originado islas de CDB debido a la inconmensurabilidad entre los valores del espesor de la película y el tamaño del dominio que define la morfología cilíndrica del sistema. Al margen de las características morfológicas de la estructura de la película, se observa como en éste aparecen incluidas las NPs de oro generadas en el sistema, mostradas como puntos blancos altamente contrastados incluidos en la matriz de polímero. El tipo de partícula observada en la superficie de la película mediante el análisis FESEM presenta mayoritariamente morfología de tipo esférica, con un tamaño medio del núcleo metálico de 29.4±4.9 nm. A medida que el tamaño de la partícula se incrementa, se ha observado como su morfología evoluciona hacia la formación de NPs de tipo triangular, como se muestra en la imagen insertada en la Figura 11A. Este hecho obedece al propio mecanismo que rige el crecimiento coloidal de NPs de oro, especialmente en condiciones de ausencia de un agente estabilizante que directamente interaccione con la superficie metálica del coloide pasivando y controlando el mecanismo de crecimiento por adición de átomos.

Alternativamente al estudio de formación de las NPs en presencia de la matriz PS-*b*-PMMA, en una segunda muestra control, se han generado NPs en la película en ausencia de CDB, imagen 11B. En su lugar la matriz polimérica está formada por los propios ligandos de homopolímero funcionalizado, $PS_{26}SH$, que ha sido preparada a partir de una disolución en tolueno, conteniendo especies Au(III) (2 Mm) y ligando $PS_{26}SH$ (2.6 Mm). En ausencia de CDB, la película no presenta ningún tipo de estructuración ordenada en nanodominios, por lo que la caracterización superficial de la película

mediante microscopía electrónica no muestra ningún tipo de morfología. Sin embargo, atendiendo al sistema coloidal objeto de estudio, resulta interesante el tipo de partículas que han sido generadas en la película a partir de la disolución precursora de Au(III) en presencia tan solo ligandos tiolados. A diferencia la película preparada en presencia de tan solo matriz de CDB, en las NPs generadas en presencia de $PS_{26}SH$, se observa un importante decrecimiento en el tamaño de las partículas formadas, ahora con un diámetro medio de 11.4±1.1 nm, a la vez que un aumento en el grado de monodispersidad que presentan. En la imagen 11B se muestra el sistema de NPs de oro generadas distribuidas homogéneamente por la película de homopolímero formada, presentando los diferentes núcleos de oro con entidad diferenciada, como consecuencia de ausencia de procesos de agregación o coalescencia inhibidos por el empleo de ligandos con afinidad específica hacia los centros metálicos.
Comparando el tipo de NP obtenida en este último sistema (11B), con las partículas preparadas en ausencia de ligandos tiolados (11A), en ambos casos partiendo de disoluciones con el mismo contenido de sal metálica, se comprueba que el empleo de cadenas poliméricas con funcionalidad específica hacia los centros metálicos de oro induce el control sobre el mecanismo de formación de las partículas en las películas poliméricas sometidas a idénticos tratamientos. En estas condiciones, los grupos funcionales tiol, presentes en las posiciones terminales de las cadenas de PS, actúan estabilizando los núcleos metálicos, de manera que en las diferentes etapas de nucleación y crecimiento que conducen a la formación de las NPs en la matriz fundida de CDB (durante el procesado con temperatura), los diferentes centros metálicos experimentan una evolución homogénea y controlada en todo el sistema. Esto conduce a la obtención de partículas de inferiores dimensiones y con menor polidispersidad. En ausencia de ligandos que estabilicen los diferentes intermedios metálicos generados, se observa como en presencia únicamente de la matriz CDB tiene lugar a la formación de partículas que evolucionan en el sistema de manera poco controlada, experimentando un importante incremento en el tamaño y mostrando el tipo de morfología que termodinámicamente se vea favorecida por el crecimiento del centro metálico. En cuanto a la organización de las partículas en la estructura ordenada en nanodominios de PS-*b*-PMMA, no se observa una localización diferenciada dentro de las diferentes fases, lo que resulta condicionado directamente por el importante tamaño de las NPs, en torno a los 30 nm, en relación a las dimensiones de los dominios de la matriz PS-*b*-PMMA ordenada, ≈18 nm. Este hecho induce la segregación de las NPs hacia la interfase, pero en otras situaciones incluso podría suponer su segregación del propio sistema, lo que conduciría a la agregación de los coloides en el medio.[55a,77]

A partir de los resultados obtenidos en las muestras de control, se han preparado distintas películas en las que se han generado las NPs de oro en matriz de PS-*b*-PMMA en sistemas de diferente contenido de

[77] J. Kim, P.F. Green *Macromolecules* 43, 10452-10456, 2010.

ligando $PS_{26}SH$, teniendo en cuenta su acción como agente estabilizante de las NPs generadas. La composición de los sistemas en cuanto a contenido de CDB y concentración de especies Au(III) se ha mantenido constante. Algunas imágenes FESEM de los diferentes sistemas preparados se muestran en la Figura 12.

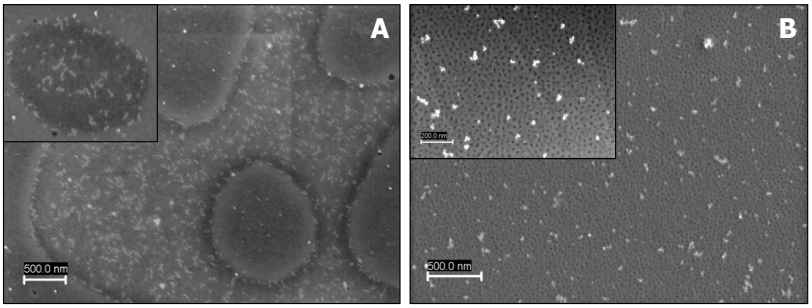


Figura 12. Imágenes FESEM correspondientes a las películas PS-*b*-PMMA donde se han generado *in situ* las NPs de oro con diferentes contenido en ligando $PS_{26}SH$: A) 27% en peso y B) 85% en peso referente a la masa de CDB.

A diferencia de las muestras control presentadas en la Figura 11, en este caso se ha tratado de generar las NPs en matriz PS-*b*-PMMA estabilizadas con ligando $PS_{26}SH$ para lo cual se han empleado sistemas CDB conteniendo distintas fracciones de ligando homopolimérico tiolado en presencia de especies Au(III), cuya concentración se ha mantenido constante. En la primera de las películas preparadas, imagen 12A, con una menor concentración de ligando $PS_{26}SH$, 0.82 mM, correspondiente a un porcentaje en peso del 27% con respecto a la masa de CDB en el sistema, se pueden observar las islas que presenta la película, constituidas por la propia estructura de PS-*b*-PMMA con diferente espesor, que tienen su origen en la incoherencia existente entre los parámetros que definen una estructuración homogénea. Además, en esta imagen, el análisis FESEM no ha conseguido resolver de manera adecuada el tipo de morfología que presenta la película en las zonas donde sí existe estructuración. En relación al tipo de NPs formadas en el medio, se observa la formación de partículas con dimensiones en torno a 17.9 ± 2.7 nm, que se distribuyen por toda el área que constituye la estructura organizada de la película. En este caso, a diferencia de la distribución homogénea de NPs observada en la imagen 11B, preparadas únicamente en presencia de ligando tiolado, se observa como ahora incluyendo el CDB en el sistema, los pequeños centros metálicos formados se distribuyen formando agregados con morfología alargada, de manera que las NPs aparecen interconectadas constituyendo estructuras de tipo "nanocadenas", similar a lo observado en la Figura 7 para los sistemas preparados en presencia de este mismo tipo de ligando de cadena corta, $Au@PS_{26}SH$. Este tipo de agregados tendría su origen en el proceso de formación *in situ* de las NPs, en el cual la morfología obtenida se vería determinada por el

tipo de geometría que presenta la matriz CDB que estructura el sistema. Además, en presencia de una baja concentración de ligando $PS_{26}SH$ (27% en peso), con bajo peso molecular, un menor poder de pasivado de los centros metálicos incluidos en la matriz copolimérica induciría la formación de este tipo de coloides al experimentar procesos de coalescencia bajo las condiciones de *annealing* térmico usadas. Como resultado final de la conjugación de ambos tipos de condicionantes, en el sistema se generan estas estructuras coloidales morfológicamente condicionadas. De manera indirecta, y a pesar de la baja resolución ofrecida por la caracterización mediante FESEM de la morfología superficial de la película, la formación de este tipo de agregados con morfología alargada, resultaría indicativo de que el ordenamiento de la matriz PS-*b*-PMMA está constituido por dominios cilíndricos con orientación paralela con respecto al sustrato.

Con el incremento de la concentración de ligando $PS_{26}SH$ hasta 2.6 mM, lo que representa un 85% con peso respecto a la masa de CDB en el sistema, se ha preparado el film mostrado en la Figura 12B. La película de PS-*b*-PMMA presenta círculos de color oscuro, correspondiente a la fase PMMA, homogéneamente distribuidos por toda la superficie en la matriz gris clara, atribuida a la fase PS. Al igual que se ha mostrado en las imágenes de la Figura 10, correspondientes a las películas preparadas con un alto contenido en NPs, con el estudio de la topografía de este tipo de sistemas la morfología formada podría corresponder a la formación de cilindros dispuestos con orientación vertical, lo que en este caso supondría un cambio en la disposición de los dominios PMMA con respecto a lo observado en la película preparada en presencia de tan solo 27% en peso de ligando (12A).
En relación al sistema coloidal generado *in situ*, con el incremento en el contenido de ligando $PS_{26}SH$, se observa un decrecimiento en el tamaño de la NP obtenidas, presentando ahora un diámetro medio de 9.5 ± 1.0 nm. En la película de CDB, los centros metálicos se encuentran distribuidos por la fase continua de PS formando pequeños agregados esféricos, con núcleos aparecen diferenciados, lo que corresponde a procesos de agregación que no implican fusión o coalescencia. Este hecho se relaciona con el mayor contenido en ligando presente en el medio, lo que favorece el pasivado de la superficie metálica de las partículas inhibiendo procesos de agregación irreversibles, a diferencia de lo observado en el sistema representado en la imagen 12A.

En relación a los diferentes sistemas estudiados en este trabajo preliminar se ha comprobado la influencia determinante de la presencia de ligando tiolado en el proceso de formación de las NPs *in situ*. En la Tabla 2 se recogen las diferentes condiciones empleadas en cada sistema y la evolución mostrada.

Tabla 2. Relación de sistemas empleados para la síntesis *in situ* de NPs de oro.

SISTEMA	**$PS_{26}SH$ (mM)**	**Au (III) (mM)**	**D_{NPs} (nm)**
NP/PS-*b*-PMMA	-	2	29.4±4.9
NP/PS-SH	2.6	2	11.4±1.1
NP/PS-*b*-PMMA /PS-SH	0.82	2	17.9±2.7
NP/PS-*b*-PMMA /PS-SH	2.6	2	9.5±1.0

De las estimaciones realizadas a partir de los diferentes sistemas de NPs generados se deduce que la presencia de la matriz CDB, PS-*b*-PMMA, actúa como soporte donde tiene lugar la generación de los centros metálicos, sin embargo dicha matriz no ejerce ningún tipo de control sobre los mecanismos de nucleación o crecimiento que determinan la formación de las NPs. Al comparar el cambio de tamaño en las dos primeras filas de la Tabla 2, resulta claro el efecto de estabilización del sistema coloidal ejercido por parte del ligando tiolado, PS_{26}-SH. En relación a esto, se ha estudiado también la influencia en el diferente contenido de ligando presente en el sistema NP/PS-*b*-PMMA/PS-SH, donde la generación de las NPs tiene lugar. El incremento en el contenido de ligando favorece la formación de NPs de menor tamaño y reducida polidispersidad. Además del claro efecto del ligando sobre el tamaño de las NPs, la matriz PS-*b*-PMMA ejerce un importante control sobre el ordenamiento de las NPs formadas, dando lugar a la formación de las estructuras en forma de "nanocadenas" distribuidas selectivamente a lo largo de los dominios PS.

4. PARTE EXPERIMENTAL

En este apartado del capítulo se recogen los diferentes procedimientos experimentales para la preparación de películas de copolímero preparadas empleando la cadena dibloque asimétrica PS_{461}-*b*-$PMMA_{202}$, f_{PS}=0.71, M_n=67100 g/mol, IP=1.09 (Polymer Source). Se incluyen además las diferentes técnicas de caracterización empleadas en el estudio de este tipo de sistemas.

4.1. PREPARACIÓN PELÍCULAS COPOLÍMERO DIBLOQUE AUTOENSAMBLADAS

4.1.1. Sistema PS-*b*-PMMA

A continuación se describe la metodología experimental aplicada para la preparación de las películas delgadas constituidas por la matriz de copolímero bloque PS_{461}-*b*-$PMMA_{202}$. Dependiendo de las condiciones experimentales empleadas se han preparado diferentes tipos de películas variando su espesor.

Las variables que fundamentalmente condicionan el tipo de película obtenida son: la concentración de de copolímero bloque y las condiciones empleadas en la de deposición de la película. En la serie de experimentos desarrollada, la preparación de las películas se ha llevado a cabo mediante la técnica *spin coating*.

Como sustrato en el cual se deposita la película se han empleado obleas de silicio (Ted Pella Inc.) precortadas en cuadrados con 1 cm de lado. Este tipo de sustrato ha sido sometido a un tratamiento de limpieza y acondicionado, llevado a cabo antes de la deposición del film. Para ello, las obleas de silicio se sumergen en disolución piraña (H_2SO_4:H_2O_2, 3:1) fuertemente oxidante, mezcla muy exotérmica que calienta la disolución hasta los 150 ºC, lo que ayuda al proceso de limpieza. Para eliminar los posibles contaminantes de tipo orgánico, las obleas se mantienen durante 30 minutos en esta disolución calentada a 100 ºC. Transcurrido este tiempo los sustratos de silicio se lavan con abundante agua y se sonican en propanol durante al menos 15 minutos. Finalmente se extraen de la disolución alcohólica y se secan bajo corriente de N_2 con sobrepresión. Tras este proceso de acondicionamiento, las obleas de silicio quedan preparadas para la deposición de las películas.

La preparación de la película se lleva a cabo con la disolución previa de PS-*b*-PMMA, en un volumen controlado de tolueno. Dependiendo de la composición de esta disolución se obtendrán películas de diferente espesor. Las disoluciones de copolímero se han preparado en un volumen total de 1 ml de tolueno, conteniendo diferentes porcentajes en peso de copolímero: 1%, 3% y 12%, respecto a la masa de disolvente, de manera que sea posible obtener películas con espesores en torno a 30 nm, 100

nm y 500 nm, (Tabla 3). Finalmente, la disolución en tolueno, se filtra empleando filtros con diámetro de poro de 0.22 μm.

La deposición de la película se lleva a cabo mediante la técnica de *spin coating*, donde sobre el sustrato de silicio, que gira a una velocidad controlada, se deposita un volumen de 20 μl de la disolución de copolímero. Ajustando la velocidad y tiempo de giro, la disolución de polímero se extiende sobre la superficie del sustrato, dando lugar a la formación de una fina película de copolímero. Dependiendo del espesor que presente la película, su superficie aparece coloreada con tonalidad azulada para las películas de mayor espesor, mientras que el caso de películas más finas la coloración es plateada. En la Tabla 3 se recogen las condiciones empleadas de la deposición de las películas para cada uno de los espesores obtenidos.

Tabla 3. Condiciones experimentales empleadas en la preparación de las películas PS-*b*-PMMA en función del espesor.

ESPESOR DE LA PELÍCULA (nm)	**DISOLUCION DE CDB**			**DEPOSICION DE LA PELÍCULA**	
	DISOLVENTE V(ml)	CDB (% en peso)	CDB Masa (g)	r.p.m.	t (segundos)
~ 30	1	1	8.6	4500	60
~ 100	1	3	25.8	3000	60
				6000	60
~ 500	1	12	103.2	3000	60
				6000	60

Una vez formadas las películas sobre los sustratos de silicio, éstas se someten a tratamiento de *annealing* con temperatura, lo que induce el ordenamiento a nivel nanoscópico de las diferentes fases que constituyen el copolímero. El *annealing* se realiza a una temperatura de 190 ºC por tiempo de 1 hora, lo que da lugar a la obtención de las películas de copolímero bloque con estructura autoensamblada.

4.1.2. Sistema PS-*b*-PMMA incluyendo nanopartículas Au@PS_nSH preparadas *ex situ*

La preparación de las películas incluyendo NPs de oro se lleva a cabo siguiendo el procedimiento experimental para las películas de copolímero bloque descrito en el apartado anterior. A diferencia de estas últimas, ahora la matriz de polímero incluye las partículas de oro estabilizadas con ligando tiolado de PS, Au@PS_nSH.

En la obtención de este tipo de sistemas, a la disolución del copolímero en tolueno se le adicionan las NPs, Au@PS_nSH, de manera que la disolución empleada para la preparación de la película contenga un determinado porcentaje en peso de PS-*b*-PMMA y, en relación a éste, se le añade una determinada cantidad de NPs estabilizadas con ligando PS_n-SH.

Las diferentes muestras se han preparado en un volumen total de 1 ml de tolueno, donde se ha disuelto la fracción de CDB y luego se adiciona la masa correspondiente de NPs, según aparece recogido en la Tabla 4. Se han preparado diferentes series, atendiendo al tipo de ligando que estabiliza la NP de oro adicionada: PS_{26}SH, PS_{75}SH y PS_{167}SH, y dentro de cada serie se ha variado el contenido en NPs adicionadas a la matriz de CDB. A su vez, para cada una de las series preparadas se han obtenido películas de dos espesores distintos, ~30 nm y ~100 nm, en los que se ha variado el contenido en NPs (Tabla 4). Una vez homogeneizadas en disolución de tolueno, las diferentes disoluciones se filtran a través de una membrana de 0.22 μm de diámetro de poro.

Tabla 4. Condiciones experimentales empleadas en la preparación de las películas de CDB incluyendo NPs Au@PS_n-SH.

ESPESOR DE LA PELÍCULA: ~ 30 nm (1% PS-*b*-PMMA)		**ESPESOR DE LA PELÍCULA: ~ 100 nm (3% PS-*b*-PMMA)**			
% NPs*	Masa Au@PS_nSH (mg) *Au@PS_{26}SH* *Au@PS_{75}SH* *Au@PS_{167}SH*	**% NPs***	Masa Au@PS_nSH (mg) *Au@PS_{26}SH* *Au@PS_{75}SH*	**% NPs***	Masa Au@PS_nSH (mg) *Au@PS_{167}SH*
10	0.9	5	0.4	10	0.9
20	1.7	30	2.6	20	1.7
30	2.6	43	3.7	30	2.6
		70	6.0	50	4.3
		90	7.7	90	7.7

*El % en peso de NPs, entendido como Au@PS_nSH, se calcula en base a la masa total de copolímero PS-*b*-PMMA en el sistema: % NPS (% CDB).

A partir de las disoluciones de incluyendo PS-*b*-PMMA y NPs de oro estabilizadas con homopolímero PS_n-SH, las películas se preparan mediante *spin coating*, por deposición sobre sustrato de silicio de un volumen de 20μl de disolución de tolueno. Dependiendo del espesor de la película que se prepara, las condiciones de tratamiento en el *spin coater* varían, según lo mostrado en la Tabla 3.
Finalmente, las películas obtenidas se someten a tratamiento de *annealing* a 190 ºC durante 1 hora, tras lo cual se enfrian a temperatura ambiente y caracterizan para su estudio.

4.1.3. Sistema PS-*b*-PMMA para la generación *in situ* de nanopartículas de oro

Para el estudio de la formación de NPs en la película de copolímero se han preparado diferentes sistemas variando la composición. A partir de las diferentes mezclas Au(III)/PS-*b*-PMMA/PS_{26}SH se prepararon las correspondientes películas, reproduciendo las condiciones empleadas para la obtención de películas con espesores de ~30 nm.
Inicialmente se han preparado dos tipos de sistemas de control para evaluar independientemente la influencia de la presencia de CDB y de ligando tiolado de homopolímero en el proceso de generación de las NPs. En primer lugar se ha ensayado la obtención de NPs en presencia de tan solo la matriz CDB. Para ello en un volumen total de 1 ml de tolueno se adicionan 20 μl 0.1M de $HAuCl_4$, lo que supone una concentración final en el medio de especies Au(III) de 2 mM. Sobre la disolución de tolueno coloreada de amarillo, se adicionan 8.6 mg de PS-*b*-PMMA, 1% en peso, y la mezcla se agita hasta completa disolución. Posteriormente se filtra y queda preparada para la formación de la película mediante *spin coating*. Para la segunda muestra control, a una disolución 2 mM de $HAuCl_4$ preparada en 1 ml de tolueno, se adicionan 2.3 mg de PS_{26}SH, se mezcla hasta completa disolución y se filtra para la posterior deposición de la película.
El estudio de la generación de sistemas de NPs *in situ* en las películas PS-*b*-PMMA se llevó a cabo en sistema Au(III)/PS-*b*-PMMA/PS_{26}SH. La disolución precursora de la película se prepara en 1 ml de tolueno donde se adicionan un determinado contenido de ligando PS_{26}SH, dependiendo de la composición del sistema (Tabla 5), que se agita hasta disolución. Posteriormente bajo agitación, se adicionan 20 μl 0.1M de $HAuCl_4$, y el sistema se colorea de amarillo como consecuencia de los cationes Au(III) en disolución. Finalmente sobre la mezcla se adiciona 8.6 mg PS-*b*-PMMA, tras lo cual la mezcla se mantiene con agitación durante 1 hora. La disolución se filtra para la deposición de la película mediante *spin coating*.

Tabla 5. Condiciones experimentales empleadas en la preparación de los sistemas de matriz polimérica para la generación *in situ* de NPs de oro.

	PS-*b*-PMMA		**Au(III)**	**$PS_{26}SH$**	
	% en peso	Masa (mg)	mM	% en peso	Masa (mg)
CONTROL	1	8.6	2	-	-
	-	-	2	-	2.3
SISTEMA CDB	1	8.6	2	27	2.3
	1	8.6	2	85	7.3

A partir de las diferentes mezclas en tolueno se prepararon las películas mediante la técnica de *spin coating*. Para ello se deposita un volumen de 20 μl sobre el sustrato de silicio en el *spin coater*, donde la película se expande empleando el programa de 4500 rpm durante 60 segundos. Finalmente todos los sustratos se someten a tratamiento de *annealing* térmico durante 1 hora a 190 ºC, lo que induce además, del ordenamiento del sistema, la formación de los núcleos metálicos de oro.

4.2. TÉCNICAS Y EQUIPOS

Los diferentes sistemas presentados en este capítulo se han preparado y caracterizado utilizando las siguientes técnicas y equipos:

SPIN COATER

La preparación de las películas se ha realizado mediante la técnica de *spin coating*, a partir de la deposición de un pequeño volumen de disolución de copolímero y con el ajuste de los parámetros elegidos durante el proceso de giro que permiten la definición de las propiedades de la película depositada.

El equipo empleado para la obtención de las películas es un spin coater P6700 de Specialty Coating Systems INC, con una velocidad de giro variable entre 100 y 8000 rpm, rampas de aceleración de 1-30 s y tiempo de giro 1-999 s.

FESEM

El estudio de la morfología de las películas se ha realizado mediante espectroscopía electrónica de barrido con emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM), técnica que proporciona detalles visuales acerca de la morfología superficial de la película de CDB en cada caso. Además de la información de la disposición de los dominios copoliméricos, la técnica permitió determinar la formación y distribución de los diferentes sistemas de NPs incluidos en las películas.
Las observaciones se han realizado empleando los equipos Zeiss LEO 982 GEMINI y Zeiss FESEM ULTRA Plus. Este tipo de equipamiento permite alcanzar aumentos de hasta x500000 y una resolución de 1 nm..
Los diferentes equipos trabajan en condiciones de ultra alto vacío, lo que permite usar bajos voltajes de aceleración de los electrones, minimizando posibles daños sobre la muestra. Empleando el equipo ULTRA Plus los estudios se han realizado a 1kV, mientras que con el LEO 982 GEMINI se ha trabajado a 5kV. En ambos casos la distancia de trabajo no fue superior a los 2 mm. En el estudio realizado donde se requiere un detalle de la topografía del sistema se ha empleado el detector de electrones secundarios InLens.

TEM

Las diferentes micrografías obtenidas con microscopía electrónica en el modo de transmisión han permitido el estudio de la distribución de las NPs en toda la sección de la película de copolímero que las incluye. Para ello las muestras se depositan directamente en las rejillas de cobre con recubrimiento de película de carbono empleadas como sustrato para el estudio mediante TEM.

Las observaciones se han realizado empleando el equipo Philips CM-12 operando a 100 kV, que como fuente de electrones emplea un filamento de tungsteno. Las imágenes han sido recogidas empleando una cámara digital MEGA VIEW-II DOCU.

5. CONCLUSIONES

El empleo de sistemas CDB PS-*b*-PMMA en los que la segregación en fases se ha inducido térmicamente ha conducido a la obtención de películas delgadas nanoestructuradas con morfología cilíndrica, presentando alta homogeneidad y con gran reproducibilidad en el proceso.

Se han preparado diferentes tipos de nanocompuestos tratando de compatibilizar las NPs de oro en presencia de ligandos PS_n-SH en la matriz de copolímero, siguiendo dos estrategias diferenciadas. En la primera de ellas, se ha llevado a cabo a inclusión de las NPs ya formadas y estabilizadas con los ligandos tiolados y lo que ha conducido a la obtención de sistemas híbridos con localización preferencial de las NPs hacia los dominios PS. Este tipo de organización dirigida resulta condicionada por la naturaleza de los ligandos PS, los cuales presentan una mayor afinidad hacia los dominios de su misma naturaleza. El estudio realizado con diferentes sistemas de NPs, en los que fundamentalmente se ha variado la longitud de la cadena polimérica del ligando, ha permitido controlar la ubicación de las NPs dentro de la fase PS además de influenciar su grado de dispersión en la matriz. Las NPs estabilizadas en presencia de ligandos de menor peso molecular se posicionan en el dominio de PS, cercanas a la interfase, además de mostrarse susceptibles de experimentar procesos de agregación controlados por el tipo de morfología del dominio de copolímero que las contiene (formación de "nanocadenas") al someterse a los tratamientos con temperatura. A medida que la longitud del ligando se incrementa, las NPs tienden a ubicarse en la posición central de los dominios PS y su estabilidad frente a fenómenos de agregación parece incrementarse notablemente. El efecto de la longitud de la cadena de ligando, resulta por tanto un condicionante claro en el grado de protección y estabilización de los núcleos metálicos dispersos en el sistema. Los diferentes sistemas estudiados variando la composición de NPs muestran efectos relacionados con el cambio de topografía observada en las películas. Este cambio en la morfología ha sido atribuido al propio efecto que la adición de NPs ejerce sobre el tipo de separación de fases inducida en el sistema. En este sentido el cambio en la orientación de la morfología de los dominios cilíndricos, ahora dispuestos verticalmente, se atribuye al condicionamiento que la presencia de NPs induce en la disposición de la fase cilíndrica PMMA. En condiciones en las que la composición del sistema se ha incrementado notablemente, el efecto esperado es el del cambio en el tipo de morfología, de manera que el sistema evolucione a dominios esféricos de PMMA, en relación al incremento de la fracción PS experimentado en presencia de ligandos PS_n-SH.

En el régimen de película delgada, la variación en su espesor no ha causado cambios significativos en el sistema, aunque sí ha permitido concluir que una importante fracción de las NPs adicionadas presenta tendencia hacia la migración superficial.

En un segundo tipo de estrategia, con el objetivo de obtener sistemas de NPs ordenados, se ha tratado de preparar NPs *in situ*, durante el proceso de segregación de fases inducida en la estructura de la película. Se ha comprobado que la presencia de ligandos PS_n-SH resulta determinante en la obtención de NPs con control sobre la morfología y tamaño. A su vez la presencia de la matriz nanoestructurada sí condiciona el ordenamiento del sistema de NPs, induciendo su localización preferencial hacia los dominios de PS.

CONCLUSIONES

A lo largo de esta memoria se han presentado las etapas seguidas para la preparación de diferentes sistemas coloidales de NPs de oro, empleando toda una serie de ligandos de naturaleza polimérica, con diferente tipo de funcionalidad, que fueron diseñados previamente. El objetivo fundamental en este trabajo se centró en el desarrollo de una metodología sencilla y eficaz que permita la preparación de sistemas de NPs, controlando los diferentes parámetros de la síntesis.

A continuación se detallan las conclusiones globales referentes a los diferentes capítulos que conforman el trabajo presentado en esta memoria.

Se han desarrollado diferentes tipos de metodologías para la preparación de cadenas poliméricas, a fin de emplearlas como ligandos en la síntesis de NPs metálicas. La polimerización de los ligandos se ha basado en el uso de técnicas de polimerización radicalaria controlada. Dichas técnicas han permitido obtener las cadenas de homopolímeros y CDB con un alto control sobre el grado de polimerización fijado. Además se ha conseguido inhibir los procesos no deseados de terminación de las cadenas que pudieran condicionar la funcionalización del extremo terminal. Se han controlado los parámetros del sistema de manera que aseguren la preparación de ligandos de diferente longitud de cadena y bajos índices de polidispersidad.

Mediante el diseño de tratamientos de funcionalización controlada de las cadenas poliméricas, se ha conseguido obtener ligandos tiolados. Los diferentes tratamientos ensayados se basaron, bien en reacciones de sustitución nucleófila, o bien en procesos reductivos, dependiendo del tipo de cadena polimérica precursora, con ello se consiguió obtener los grupos SH terminales en las cadenas.

Se ha comprobado que las NPs de oro presentan una gran posibilidad de funcionalización, especialmente a través de enlaces con grupos funcionales derivados de azufre. Además en este trabajo se ha demostrado que su estabilización también puede ser llevada a cabo a través de los grupos nitrilo, tal como se ha observado empleando cadenas de homopolímero y copolímero basadas en PAN.

Las características de los sistemas de NPs de oro preparados, estan condicionadas por la diferente naturaleza de los ligandos poliméricos, el peso molecular de los mismos y la composición del medio. Ajustando los diferentes parámetros se consigue controlar el tamaño final de las partículas y el grado de estabilidad del sistema.

Mediante el empleo de matrices nanoestructuradas de CDB se ha conseguido la organización de los sistemas coloidales de oro, empleando un tratamiento térmico que induce la nanocompartimentalización del medio copolimérico.

La presencia de ligandos poliméricos induce la localización dirigida de las NPs en el sistema, las cuales se organizan según los dominios copoliméricos por los cuales presentan mayor afinidad. A su vez, la variación de la composición del sistema condiciona la nanoestructuración del mismo, pudiendo ser controlada, de manera indirecta, el tipo de separación de fases inducido en dicho sistema.

SUMMARY

The great interest arisen during these last years for the design and preparation of new materials based on the manipulation and study of the matter at the nanoscale level has experimented an important development mainly to their nanoscale size-dependent properties that this new materials can show. Such an example, in this systems the surface area is larger than that of an extended solid and directly determines changes in the electronic levels which include quantum confinement in semiconductor particles, surface plasmon resonance in some metal particles and superparamagnetism in magnetic materials.

Among the different reduced-dimensionality systems, nanoparticles (NPs, i.e. 3D confined objects sized between 100 and 1 nm) are of great scientific interest as may be considered as the bridge between bulk materials and atomic or molecular structures. Colloidal particles can present different kind of morphologies such as spherical, rod, cubs or polyhedrical and depending on the nature of the material, different properties can be registered. In particular, metal NPs and specially, gold NPs are of practical interest due to their unique properties such as, high electronic density, surface plasmon resonance and important biocompatibility with applications in many of areas, including analytical and technological ones.

Many methods may be used for the NPs surface functionalization, almost all of them based on the well known affinity of this kind of metallic surfaces by functional sulphur groups. However the NPs systems frequently show a series of problems due to polydispersity distributions, limited stability of the colloids or low compatibility with the matrix, where NP size aggregation processes and surface functionalization are the key factors. In this aspect, the high affinity of gold NPs for thiol ligands is of fundamental interest. These can act as passivating agents of the metal surface to control the nucleation and growth process of the NPs, therefore influencing the stabilization of the colloidal system obtained.

In this Thesis, different polymeric ligands were designed to be used as protective and stabilizing agents for the synthesis and stabilization of these gold NPs with the final aim to prepare stable homogeneous dispersions of gold NPs with control over polydispersity and size of the colloids. The investigation was structured in three different steps focused on the fabrication, stabilization and autoorganization of nanoparticle systems, respectively.

In the first step, different polymeric ligands with controlled structure and functionality were prepared. Control over molecular weight and dispersity of the polymer chains, in the polymerization process, and the chemical functionality of the ligands with thiol end functional groups, in a subsequent specific treatment, are the main objectives of this part of the work.

Polymer ligand synthesis was carried out by different controlled living radical polymerization (CRLP) techniques which results in the formation of living radical polymers chains with a predetermined

molecular weight and low polydispersity index. The characterization of all the polymerized ligands was carried out using size exclusion chromatography to determine molecular weights averages and their distributions and by ^{1}H NMR for determination of compositions and end group.

The synthesis of the polymer ligands was carried out mainly using two different CRLP techniques: atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition−fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. A variety of monomers such as styrene (sty), methyl methacrylate (MMA) and acrylonitrile (AN) were polymerized by ATRP whereas methacrylic acid (MAA) and MMA monomers were obtained by RAFT polymerization.

ATRP reactions carried out in bulk lead to the preparation of different polystyrene (PS) chains with controlled molecular weight in the range from 2000 to 17000 g/mol and narrow molecular weight distribution, $M_w/M_n<1.3$. In the preparation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by ATRP in bulk conditions, different systems based on copper catalyst were studied. The choice of initiator and the catalyst system conditioned the polymerization rate and the molecular weight distribution leading to polymerization of polymer chains with controlled molecular weights in the range from 12000 to 14000 g/mol and $M_w/M_n<1.4$. Synthesis of well defined polyacrylonitrile (PAN) were also carried out by ATRP in spite of different difficulties inherent of this kind of system, such as possible interactions between the nitrile groups and the catalyst system or the insolubility of the resulting polymer. Polymers with very low polydispersity, $M_w/M_n=1.02$, were obtained with predetermined molecular weights up to $M_n=6200$ g/mol.

Inherent to the mechanism of ATRP is the incorporation of the halogen at the chain ends which is also indicative of the living character of this kind of polymerization technique. Different polymers chains prepared showed high content of terminal halogen as a consequence of the good control over the polymerization process. PS chains showed a high stability of the bromine end group during polymerization and 99% of chains contain this terminal group. A similar behavior is found in PMMA samples with a fraction of 93% of terminated halide end groups although this value decrease for PAN chains with a value close to 68% of bromine groups at the chain end.

ATRP polymerization of block copolymer (BC) chains was also carried out. PS-*b*-PMMAs were obtained from the macro initiator PS_n-Br previously synthesised by ATRP. By controlling the degree of polymerization of the second block different polymer chains were prepared. Likewise, PAN-*b*-PMMA copolymers were also prepared varying the complex catalyst, times of reaction and molar ratio of either the catalyst or the monomer to the initiator. As a consequence of a fast termination process, probably due to the reduction of the active species, low conversions were obtained. Only by controlling the kinetic process through temperature increase and catalyst concentration a better control of the system was achieved.

PMMA and PMAA polymer chains were prepared by RAFT polymerization. The appropriate selection of the chain transfer agent (CTA) is very important in this kind of technique. As a matter of fact two different dithioesters were specifically prepared for this purpose to control molecular weight and its distributions. In the case of PMMA polymer chains with predetermined molecular weights in the range from 1500 to 25000 g/mol and low polydispersity up to M_w/M_n=1.1 were obtained. In the same way, PMAA chains with molecular weights from 2500 to 27000 g/mol were also prepared. These RAFT polymerization products contain dithioester functional groups at the chain end as a residue of the CTA reagent which is responsible for the characteristic color and odor.

Afterwards, the polymers obtained by ATRP and RAFT polymerization were submitted to different functionalization treatments with the aim to get thiol groups at the end of polymer chains. The halogen end groups of the polymers obtained by ATRP were reacted with a sulfur-containing nucleophilic precursor of the thiol to form the thiol end functionalized polymers. These reactions were carried out under inert atmosphere to avoid the oxidation of the thiol terminated polymers to the corresponding disulfides. Samples were characterized by ^{1}H NMR and FTIR spectroscopy to quantify the conversion of the bromide end group into thiol and the new functional groups, respectively. Functionalization treatment of PS chains was carried out in a two step process whereas in the case of PMMA and PAN chains a preliminary step of halogen interchange was necessary to favor the efficiency of the thiol conversion process. In all of these transformations the degree or functionalization estimated decrease as a function of the molecular weight of the polymer.
The polymeric chains formed via RAFT polymerization containing dithioester groups as the end group were transformed into thiol groups by standard procedures. The thiol conversion was studied using aminolisis treatments which resulted into the full removal of the thiocarbonyl end group from the polymeric chain. PMMA and PMAA polymers obtained by RAFT process showed after aminolysis treatment the disappearance of the characteristic pink color as consequence of complete removal of the dithiobenzoate moiety, as also confirmed by ^{1}H NMR.

In a second part of this work, the study was focused on the synthesis of gold NPs controlled by the use of these polymeric functionalized chains as ligands during the gold colloidal formation. Different systems were prepared depending on the nature of the polymeric ligand. The developed methodology is based on the *in situ* synthesis of the NPs by chemical reduction of the metal salt precursor in presence of the functionalized polymeric chains. These polymeric ligands act as protective agents in the process of the nucleus formation controlling the growth process, due to the interaction of the thiol functional groups with the metallic surface of the colloids formed. Different systems were studied varying composition of the system, polymer length of the ligands and functionality of the polymer

chains used. Gold NP dispersions obtained were characterized by optical spectroscopy UV-vis, transmission electron microscopy and dynamic light scattering. Whereas the chemical characterization of the thiol functionalized polymer ligands in presence of the gold nucleus was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR spectroscopy and ^{1}H NMR.

Thiol terminated PS chains (PS_n-SH) of different molecular weights (2800 g/mol, 7900 g/mol and 17500 g/mol) were used in the one-step preparation procedure of different gold NP dispersion with diameters below 6 nm with control over the particle size and its distribution by variation of the polymer length and composition of the system. Moreover all the systems exhibited high stability. The use of the lowest molecular weight polymer ligand chains was the most effective in the control of NP formation both in terms of dimensions and size distributions. In the same way, an increase of the molecular weight of the ligands resulted in the formation of bigger NPs due to a loss of control in the stabilization process of the gold nucleus by the longer polymer chains in the first steps of nucleation and growth of the NPs. In addition to the effect of molecular weight on NP dimensions and monodispersity a series of samples was also prepared varying the molar ratio of polymer ligand chains to gold in each case. It was also observed that the average particle size decrease as the polymer ligand concentration is increased as consequence of a best control of the NP formation process as the concentration of thiol functional groups increase. Particles of different average sizes could therefore be prepared adjusting the polymer concentrations. It was evident, however, from the combined effect of the length and concentration of the polymer ligand used that the shortest polymer ligands gave the best overall control of the gold NP size distribution.

Different NP dispersions were submitted to thermal treatment and the evolution experimented in terms of size and shape of the particles was studied. The ability of both controlled size growth and size monodispersity from the thermal processing of NPs stabilized with different molecular weight polymer ligands and compositions showed the good steric stabilization capacity of these macromolecular ligands. In the thermal processing of these colloidal dispersions, the different kind of molecular processes involved such as molecular desorption, nanocrystal core coalescence and molecular re-encapsulation determine the evolution of NP dispersions. An increase of the polymer ligand length leads to a gain in stabilization energy due to additional interchain cohesive interactions. In this way, NP cores stabilized by high molecular weight polymer ligands showed a good steric stabilization capacity against coalescence process which determine the control over NP size and dispersity. By using shorter ligand chains the NP size evolution was observed with an increase of gold core size in a process controlled by Ostwald ripening induced by a desorption of ligands and the coalescence of smaller particles into larger particles occurs. Attending to the composition of the system, a change in the polymer concentration affects the evolution in terms of shell desorption and re-encapsulation. The effect of increasing ligand

concentration on the particle size mainly be explained in terms of re-encapsulation process which control the particle size inhibiting the evolution of the core size.

A series of gold NP dispersions were produced using PAN ligands as stabilizing agents which apart on containing nitrile (CN) groups in each monomeric repeat unit may also contain thiol (SH) groups at the chain end. The formation of gold NPs with the most narrow size distributions occurs in the presence of thiol functionalized ligands. NPs with average size of less than 3 nm were obtained by using PAN_n-SH ligands ($PAN_{22}SH$ and $PAN_{101}SH$) whereas bigger NPs could be produced using no thiolated ligands. As such, the average gold NP size was found to have strong dependence on the type of the ligand functionalization. Moreover, the presence of thiol groups have a pronounced effect on the stability of particles formed as consequence of the reactivity that thiols show in presence of gold colloids in comparison with nitrile groups. Thiol functionalized PAN ligands afford precise size control and stability required to be used as stabilizing polymer ligands for the preparation of NP dispersions.

For PMMA ligands, the different polymerization techniques used for the polymer synthesis, ATRP or RAFT polymerization, determined the structure of the end functional group which lead to obtain different kind of terminal functionality derived from sulfur: thiol or dithiobenzoate moieties. This effect influences the use of the ligands for the NP synthesis due to the different nature of the functional group present in each kind of polymer chain: $PMMA_n$-Br, $PMMA_n$-CTA and $PMMA_n$-SH. PMMA polymeric chains formed via RAFT polymerization containing dithioester moiety as the end group were used in the synthesis of gold NPs with good control over particle diameters below 5 nm and good monodispersity. By increasing the polymer ligand to gold ratio a better control was achieved as well as a decrease in the NPs size. By contrast, ATRP thiol terminated PMMA polymer ligand chains used in the NP synthesis get to obtain bigger particles, with diameters in the range of 4-7 nm. In this case one might expect that the end group induce a less degree of control over the resulted NP obtained in comparison with dithioester moieties. This effect shows the influence of end-group structure on the control over particle size, which can be greater than the influence of the ligand molecular weight .

$PMMA_n$-*b*-PS_m polymer ligand were used to produce gold NP dispersions in a one step process similar to those used for homopolymeric ligand chains. For the unfunctionalized $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61} the NP synthesis took place with the formation of small stabilized metallic nucleus of 3 nm. The use of the corresponding thiol end functionalized $PMMA_{134}$-*b*-PS_{61}-SH, resulted in a decrease in the average size of the gold NP obtained (2 nm). The high stability of these NPs is strongly determined by the polymer ligand structure, due to the carbonilic moieties of the PMMA block and the presence of the thiol functional groups at the end of the chain.

The synthesis of gold NP dispersions was also studied in the presence of PAN_n-*b*-$PMMA_n$ BC ligands. Two BC ligands with different composition were used to the control of NP synthesis. In particular, a decrease in NP dimensions was observed by increasing the relative length of the PAN block. According to the obtained results, the nitrile groups seems to interact with the NP surface and stabilize the growth colloidal process. Different stabilized NP systems with sizes in the range of 2-4 nm were obtained changing the polymer to gold molar ratio.

Finally, the last part of the thesis was focused on the assembly of the gold NP systems obtained in the presence of PS_n-SH ligands into thin films of asymmetric BC PS-*b*-PMMA. Thermal annealing was used to promote PS-*b*-PMMA self-assembly and, at the same time, to induce preferential location of PS coated NPs in one of the phases due to the chemical affinity of the stabilizing PS ligands to the same phase of the BC system. The effect of the M_n of this ligand and its concentration on the organization and evolution of the gold cores inside de BC domains was studied for the different series of NPs obtained, i.e. Au@PS_{26}SH, Au@PS_{75}SH and Au@PS_{167}SH.

In order to prepare the thin films systems, the organic solution of BC in presence of the NPs dispersion was spin coated onto cleaned Si wafers. Samples with film thicknesses in the range from 30 to 100 nm were obtained. To promote self assembly of the BC the films were hated at 190ºC for 1 hour. The topography of the polymeric films formed were characterized by FESEM which lead us to study the morphology of the BC and dispersion of gold NPs included.

The nanostructured thin films obtained after thermal annealing showed hexagonal arrangements of cylindrical PMMA domains in the PS matrix which at the same time act as hosting for the controlled dispersion of the gold colloids. NPs coated by lower molecular weight ligands are located in the PS phase near to the PMMA interphase. As the ligand molecular weight increase, the system shows an opposite tendency, with NPs preferentially located at the center of the PS phase. Significantly, the difference in the chain length regulates the degree of the NP dispersion in the BC domains. It has been observed how NPs stabilized by lower molecular weight ligands experimented aggregation process due to a coalescence and re-encapsulation of the gold cores induced in the thermal annealing process in the PS domains. NP aggregation took place in an ordered fashion and a preferential head to tail arrangements is selectively promoted leading to the formation of metal nanochains distributed in the PS phase. A better stability against core coalescence is observed in systems prepared using higher molecular weight PS ligands where NPs are homogenously dispersed within the PS domains, suggesting the controlled distribution was driven by the nanostructurated BC matrix. These results indicated that the composition of the polymer ligand used as stabilizer of the NP determine the stability and dispersion degree of the NPs in the BC thin films.

In a similar way the content of NPs included in the systems was also studied. In this kind of experiments different effects were noticed attending to the changes in the morphology of the system with the content of gold colloids experimented. The increase of the amount of NPs has induced changes in the morphology orientation of the cylindrical domains although under a massive increase of the gold content the stability in microphase separation morphology could be preserved at expenses of a change from the cylindrical to spherical morphology.

As alternative study, in these thin film systems gold NPs were prepared following the *in situ* synthesis methodology. The synergic effect that thermal annealing expected to have on the assembly process of the BC matrix and with the *in situ* formation of the gold cores in presence of thiol functionalized PS ligands lead to the formation of well dispersed NP systems with well controlled BC morphology. The effect of the addition of thiol functionalized ligand was determinant in the preparation of the size controlled NPs. Moreover, the presence of the BC matrix induce the stability and order of NPs in the final system.

CONCLUSIONS

In this Thesis, different polymeric ligands were designed to be used as protective and stabilizing agents for the synthesis and stabilization of these gold NPs with the final aim to prepare stable homogeneous dispersions of gold NPs with control over polydispersity and size of the colloids. The investigation was structured in three different steps focused on the fabrication, stabilization and autoorganization of nanoparticle systems, respectively.

Next, the global conclusions extracted from the experimental results obtained during the performance of this work are summarized.

Two different controlled living radical polymerization techniques, ATRP and RAFT, were used for the preparation of polymer chains to be used as ligands for the gold NP synthesis. Radical polymerization of several types of monomers was carried out to obtain linear homopolymers and block copolymers with predetermined molecular weight and low dispersity. Furthermore, undesirable termination process were inhibited by control polymerization systems which promote the living character of the polymerized chains assuring the subsequent functionalization process.

Several routes for the controlled functionalization of the polymer chains were designed to obtain thiol end functional polymer ligand chains. Depending on the polymerization technique used to prepare the polymer chain, the functionalization treatment can be based either on nucleophilic substitution reactions or reductive process to transform the terminal end of the chains into thiol functional groups.

One of the most important attribute of gold colloids is their high affinity for thiol containing ligands. On such basis, thiol functionalized chains were used as protective and stabilizing agents in the *in situ* synthesis methodology developed to produce gold colloids. By using different polymer chains obtained containing novel nitrile functionality such as PAN chains of PMMA-*b*-PAN good control over NPs size and dispersity was obtained in the gold NP synthesis too.

Different gold colloidal dispersions were studied in function of the different parameters of the polymeric ligands such as: molecular weight, functionality and concentration in the reaction mixture, thus leading to a wide control over size and dispersity of NPs formed as well as colloidal stability. In general, lower molecular weight ligands in combination with high polymer to gold molar ratio lead to smaller and well monodispersed NP systems.

A novel strategy was developed by the used of nanostructured block copolymer matrix for the bottom-up fabrication for morphologically controlled arrangements of gold NPs. Thermal annealing used to promote the block copolymer self assembly induced also the preferential location of ligand coated gold

NP system in one of the phases of the block copolymer matrix. Different ordered NPs arrangements on nanometer length scales were developed, promoted by the thermally activated cooperative assembly process. These results have significant impact toward the establishment of the thermal processing method for the precise control of NPs size and distribution.

ACRÓNIMOS

AA	Ácido acrílico
AIBN	2,2´-azo-bis-isobutironitrilo
AN	Acrilonitrilo
ATRP	Polimerización radicalaria por transferencia de átomo
bipy	2,2´-bipiridina
BPN	2-bromopropionitrilo
CB	Copolímero bloque
CDB	Copolímero dibloque
CE	Carbonato de etileno
CP	Carbonato de propileno
CTA	Agente de transferencia
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
2CNP	2-cianopiridina
CP	Carbonato de propileno
CRLP	Polimerización radicalaria controlada viviente
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO-d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
dNbipy	4,4´-dinonil-2,2´-bipiridina
DP	Grado de polimerización
DTBA	Ácido ditiobenzoico
DTT	Ditiotreitol
EC	Carbonato de etileno
EtBriBu	Etil-2-bromoisobutirato
EtOAc	Acetato de etilo
FESEM	Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo
FTIR	N,N-dimetiltioformamida
MAA	Acido metacrílico

MMA	Metacrilato de metilo
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
NMP	Polimerización mediada por nitróxido
NP	Nanopartícula
ODT	Transición orden-desorden
PAA	Ácido poliacrílico
PAN	Poliacrilonitrilo
PCL	Policaprolactona
PDMA	Poli(2-(dimetilamino)etilmetacrilato)
PEO	Óxido de polietileno
PMAA	Ácido polimetacrílico
PMDETA	N,N,N´,N´´,N´´-pentametildietilenetriamina
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PNIPAM	Poliisopropilacrilamida
PPO	Óxido de polietileno
PS	Poliestireno
PVA	Polivinilalcohol
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
PVP	Polivinilpirrolidona
RAFT	Polimerización por transferencia de cadena reversible adición-fragmentación
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños
TDMF	N,N-dimetiltioformamida
THF	Tetrahidrofurano
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico

T_{ODT}	Temperatura de transición orden-desorden
UM	Unidad monomérica
UV-vis	Ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

ANEXO: OTRAS PUBLICACIONES

En este anexo se incluyen otras publicaciones que aunque no pertenecen estrictamente al trabajo presentado en esta memoria sí están relacionadas con el campo de los nanomateriales y de los polímeros. Estos trabajos han servido para la ampliación de conocimientos, tanto desde el punto de vista de las metodologías empleadas en cada una de ellas, como en la utilización de las técnicas de caracterización, herramienta fundamental en el desarrollo de estos trabajos.

- "*Electrochemical synthesis and stabilization of cobalt nanoparticles*" A. Ledo-Suárez, L. Rodríguez-Sánchez, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, *Phys. Stat. Sol. (a*) 203, 1234–1240, 2006.

- *"Facile Synthesis of Stable Subnanosized Silver Clusters inMicroemulsions"* A. Ledo-Suárez, J. Rivas, C. F. Rodríguez-Abreu, M. J. Rodríguez, E. Pastor, A. Hernández-Creus, S. B. Oseroff, M. Arturo López-Quintela *Angew. Chem. Int. Ed*. 46, 8823 –8827, 2007.

- *"Synthesis of Ag clusters in microemulsions: A time-resolved UV–vis and fluorescence spectroscopy study"* A. Ledo, F. Martínez, M.A. López-Quintela, J. Rivas *Physica B* 398, 273–277, 2007.

- *"Functional nanocomposites based on the infusion or in situ generation of nanoparticles into amphiphilic epoxy gels"* A. Ledo-Suárez, J. Puig, I.A. Zucchi, C.E. Hoppe, M.L. Gómez, R. Zysler, C. Ramos, M.C. Marchi, S.A. Bilmes, M. Lazzari, M. A. López-Quintela, R.J. J. Williams *J. Mater. Chem*., 20, 10135–10145, 2010.

- *"Plastic matters: an analytical procedure to evaluate the degradability of contemporary works of art"* M. Lazzari, A. Ledo-Suárez, T. López, D. Scalarone, M. A. López-Quintela *Anal. Bioanal. Chem.* 399:2939–2948, 2011.