

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y NANOPARTÍCULAS DE  
POLITIOFENOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN,  
ANÁLISIS DE SU ESTABILIDAD CON  
DITIOCARBAMATOS Y FORMACIÓN DE  
NANOCOMPOSITOS**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**PRESENTA:**

**M.I.C.A. PARIS JONATHAN REYNOSO GARCÍA**

**DIRECTORES: DRA. MARISOL GÚIZADO RODRÍGUEZ**

**DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ**

**SINODALES: DR. MIGUEL ANGEL BASURTO PENSADO**

**DR. J. RODOLFO RENDÓN VILLALOBOS**

**DR. ARTURO MOLINA OCAMPO**

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**

**DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**AGOSTO 2018**



ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 02 de julio de 2018

**PARIS JONATHAN REYNOSO GARCÍA  
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada:  
"Nanopartículas de plata y nanopartículas de politiofenos: síntesis, caracterización,  
análisis de su estabilidad con ditiocarbamatos y formación de nanocompositos"

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
Dr. Miguel Ángel Basurto Pensado	
Dr. J. Rodolfo Rendón Villalobos	
Dr. Arturo Molina Ocampo	
Dr. Juan Carlos García Castrejón	
Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín	
Dra. Marisol Güizado Rodríguez	
Dr. Víctor Barba López	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*  
*Una universidad de excelencia*



DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN  
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



RJR\*RSU/nmc  
Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, Mexico. 62209  
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx



El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Química de Nuevos Materiales del Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), bajo la asesoría de la Dra. Marisol Güizado Rodríguez y el Dr. Víctor Barba López.

Parte de los resultados de este trabajo de investigación fueron presentados en:

- P. J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba-López. “Funcionalización de nanopartículas de plata con el ligante ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridina”. IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, UAEH, Pachuca, Hidalgo, 21 de Enero del 2013.
- P. J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba-López. “Funcionalización de la superficie de nanopartículas de plata con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridina”. Simposio en honor de María de los Angeles Paz Sandoval, modalidad: cartel. Cinvestav, Zacatenco, México, D.F. 26 de Abril del 2013.
- P. J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba-López. “Funcionalización de la superficie de nanopartículas de plata con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridina”. XXVI Congreso Nacional de Química Analítica y XVI Simposio Estudiantil, 24 al 28 de junio de 2013 en las instalaciones del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México.
- Reynoso-García, Paris Jonathan, Güizado-Rodríguez, Marisol, Barba-López, Víctor. Estabilización de nanopartículas de plata de morfología esférica y triangular con el ditiocarbamato derivado de la 4-(etilaminometil)-piridina. Encuentro de Química Inorgánica 2015, 22 al 25 de Septiembre del 2015, Saltillo, Coahuila.
- P. J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez. “Composites based on dithiocarbamate-capped silver nanoparticles and polythiophene derivatives nanoparticles”. LIA-Meeting, CIO. Chemical materials for their use on OPVs and NLO, León, Guanajuato, 22-23 de Junio del 2017.
- P. J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez. “Composites based on silver nanoparticles stabilized with dithiocarbamates and nanoparticles of polythiophene derivatives”. XXVI International Materials Research Congress, Cancun, Quintana Roo, México, 20 – 25 de Agosto del 2017.
- P. J. Reynoso-García, M. Güizado-Rodríguez, V. Barba, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez. “Desarrollo de nanocompositos formados por nanopartículas de plata estabilizadas con ditiocarbamatos y nanopartículas de politiofenos”. 8º Encuentro de Química Inorgánica, EQI-2017. Hermosillo, Sonora, del 5 al 8 de Septiembre del 2017.

Artículo:

Paris Jonathan Reynoso-García, Marisol Güizado-Rodríguez, Victor Barba, Gabriel Ramos-Ortiz, Hugo Martínez-Gutiérrez. Stabilization of Silver Nanoparticles with a Dithiocarbamate Ligand and Formation of Nanocomposites by Combination with Polythiophene Derivative Nanoparticles. *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2018, Article ID 4376051, 9 pages, 2018.  
<https://doi.org/10.1155/2018/4376051/>

## RESUMEN

Este proyecto presenta la obtención de nanopartículas (Np's) de plata de morfología esférica de  $12.7 \pm 1.2$  nm de diámetro y, triangular de  $28.9 \pm 0.8$  nm por cada lado de los triángulos; además se observaron nanotriángulos menores a 5 nm.

La estabilidad de las Np's se logró utilizando el ditiocarbamato (DTC): 4-(etilaminoditiocarbamato) metilpiridina di-*n*-butilestaño (IV) con una concentración de  $8.69 \times 10^{-3}$  mM. El análisis óptico UV-vis de las Np's mostró una longitud de onda de 390 nm, característica para la morfología esférica y, dos señales a 331 y 754 nm para la morfología triangular; con lo anterior se corroboró cada morfología indicada. Los espectros UV-vis mostraron la estabilidad de las Np's con el DTC por más de tres meses.

Se obtuvieron las Np's de los copolímeros basados en 3-hexiltiofeno con 2-(tiofen-3-il) acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo (**PI**) y 3-hexiltiofeno con 2-(tiofen-3-il) acetato de (*E*)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etilo (**PA**), disolviéndolas en diferentes relaciones de tetrahidrofurano (THF)/agua; en el sistema 2:8, se encontraron tamaños de partícula de  $8.1 \pm 0.2$  nm para las Np's del copolímero **PI** y  $9.0 \pm 1.7$  nm para las Np's del copolímero **PA**.

Mediante un procedimiento rápido y sencillo, se logró la formación de los nanocompositos (NC's) de Np's de plata (Ag) y las Np's de los copolímeros. Se analizó la morfología y la distribución de tamaño de las Np's y los NC's utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HR-SEM).

El NC formado por las Np's esféricas de Ag y las Np's del copolímero **PA** conservó la morfología de ambos componentes y fue el sistema más estable.

## ABSTRACT

This project describes the formation of silver nanoparticles (Np's) with spherical morphology of  $12.7 \pm 1.2$  nm of diameter and triangular morphology with  $28.9 \pm 0.8$  nm for each side of the triangles, also some nanotriangles with size less than 5 nm were observed.

The stability of the Np's was achieved using the dithiocarbamate (DTC): 4-(ethylaminodithiocarbamate) methylpyridine di-*n*-butyltin (IV) with the concentration of  $8.69 \times 10^{-3}$  mM. UV-vis optical analysis of Np's showed a wavelength of 390 nm characteristic to the spherical morphology and two signals 331 and 754 nm for the triangular morphology, confirming thus each morphology. UV-vis spectra also showed the stability of Np's with DTC for more than three months.

Np's of copolymers based in 3-hexylthiophene with 2-(ethyl(4-(4-nitrostyryl)phenyl)amino)ethyl-2-(thiophen-3-yl)acetate (**PI**) and 3-hexylthiophene with (*E*)-2-(ethyl(4-((4-nitrophenyl) diazenyl) phenyl) amino) ethyl 2-(thiophen-3-yl) acetate (**PA**), were obtained in THF/water ratios; in system 2:8, a particle size of  $8.1 \pm 0.2$  nm for Np's of copolymer **PI** and  $9.0 \pm 1.7$  nm for Np's of the **PA** copolymer were found.

By quick and easy procedure, the formation of nanocomposites (NC's) of silver (Ag) Np's and copolymers Np's was achieved. The morphology and size distribution of the Np's and NC's was analyzed using the technique of high resolution scanning electron microscopy (HR-SEM).

The NC formed by the spherical Ag Np's and **PA** copolymer Np's preserved the morphology of both components and was the most stable system.

## **Agradecimientos.**

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) por ser la base para poder culminar este magnífico proyecto intelectual y de vida.

Dra. Marisol quien fue una guía importante en este proyecto tanto académica y personalmente, sin su gran apoyo no hubiese sido posible terminar este fabuloso trabajo; estaré eternamente agradecido.

Al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ-IICBA) de la UAEM por su aportación en la caracterización espectroscópica.

Dr. Victor quien gracias a sus valiosas aportaciones al proyecto se logró terminar un gran trabajo su apoyo en la parte personal fue muy importante en este gran proyecto.

Al Dr. Gabriel Ramos Ortiz la contribución al análisis de la fluorescencia de las nanopartículas y al Dr. Mario A. Rodríguez Rivera su colaboración en el análisis de la morfología de las nanopartículas de Ag. Ambos investigadores del Centro de Investigaciones en Óptica A. C. (CIO).

Agradecemos a los proyectos CONACYT: CB2010-158098, CB2007-81383, CB2015-257543 y la beca de doctorado No. 359202/248538.

## **Dedicatorias.**

Este trabajo lo dedico a mi esposa Adriana quien es la impulsora para que sea una mejor persona social y académicamente hablando; gracias por tu paciencia e inteligencia siempre estaré agradecido por tu Amor.

Debido al tiempo que nunca para ahora hay dos personitas nuevas en mi vida, les dedico este trabajo a mis hijos Sesasi y Yareth aunque aparecieron en los últimos momentos en la realización de este trabajo fueron una pieza clave en la motivación de cerrar este gran proyecto en mi vida los Amo.

A mis grandes amigos que fueron el resultado de esta gran aventura: Marco, Víctor, Nadin, Rosario, Eduardo, Albanely, Allan, Alma y a sus respectivas familias.



## ÍNDICE

	Página
Resumen.....	IV
Abstract.....	V
Lista de Figuras.....	XII
Lista de Tablas.....	XXIII
Tabla de abreviaturas.....	XXIV
1. Introducción.....	1
1.1 Hipótesis.....	3
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Justificación.....	5
2. Marco teórico	
2.1 Politiófenos (PT).....	6
2.1.1 Generalidades de PT.....	6
2.1.2 Nanopartículas de polímeros (PNP).....	7
2.1.2.1 Métodos de preparación de PNP.....	9
2.1.3 Aplicaciones de PNP.....	11
2.2 Nanopartículas (Np's) metálicas	
2.2.1 Síntesis de Np's metálicas.....	13
2.2.1.1 Síntesis de Np's de plata.....	14
2.2.2 Reductores y estabilizadores de Np's metálicas.....	16
2.2.3 Propiedades fisicoquímicas de Np's metálicas.....	19
2.2.4 Aplicaciones de las Np's metálicas.....	22
2.3 Ditiocarbamatos (DTC)	
2.3.1 Definición, tipos de coordinación y síntesis de DTC.....	24

2.3.2 Propiedades de DTC.....	26
2.3.3 Aplicaciones de DTC.....	27
2.3.4 DTC como estabilizadores de partículas.....	28
2.3.5 Aplicaciones de Np's de plata funcionalizadas con DTC.....	29
2.4 Nanocompositos (NC's)	
2.4.1 Definición y tipos de los NC's.....	33
2.4.2 Propiedades de los NC's.....	33
2.4.3 Aplicaciones de los NC's.....	34
3. Desarrollo experimental	
3.1 Síntesis de las Np's de Ag esféricas con NaBH <sub>4</sub> como reductor y ditiocarbamatos como estabilizadores.....	36
3.1.1 Transmetalación con el ditiocarbamato DTC-K.....	40
3.1.2 Transmetalación con el ditiocarbamato DTC-Sn-Me.....	42
3.1.3 Transmetalación con el ditiocarbamato DTC-Sn- <i>n</i> Bu.....	43
3.2 Síntesis de los nanotriángulos (Nt's) de Ag a partir de borohidruro de sodio (NaBH <sub>4</sub> ), citrato trisódico (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) y peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	44
3.3 Síntesis y caracterización fisicoquímica de las Np's de los derivados de PT.....	47
3.3.1 Preparación de las Np's del copolímero basado en 3-hexiltiofeno (HT) y el tiofeno funcionalizado: 2-(tiofen-3-il) acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo (PI).....	47
3.3.2 Preparación de Np's del copolímero basado en 3-hexiltiofeno (HT) y 2-(tiofen-3-il) acetato de ( <i>E</i> )-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etilo (PA).....	51
3.4 Obtención de nanocompositos (NCs) a partir de las Np's de Ag y las Np's de los copolímeros derivados de	

PT.....	52
3.5 Equipos utilizados en la caracterización de los nanomateriales.....	53
4. Resultados y discusión	
4.1 Caracterización óptica y morfológica de las Np's de Ag esféricas con NaBH <sub>4</sub> como reductor y ditiocarbamatos como estabilizadores.....	54
4.1.1 Caracterización de las Np's de DTC-Ag estabilizadas con DTC-K.....	54
4.1.2 Caracterización de las Np's de DTC-Ag estabilizadas con DTC-Sn-Me.....	60
4.1.3 Caracterización de las Np's de DTC-Ag estabilizadas DTC-Sn- <i>n</i> Bu.....	69
4.2 Caracterización óptica y morfológica de los Nt's de Ag estabilizados con DTC-Sn- <i>n</i> Bu.....	85
4.3 Caracterización óptica y morfológica de las Np's de los derivados de politiofeno.....	91
4.3.1 Caracterización de las Np's del copolímero PI.....	91
4.3.2 Caracterización de las Np's del copolímero PA.....	95
4.3.2.1 Espectros de emisión de las Np's del copolímero PA.....	99
4.4 Caracterización de los NC's a partir de las Np's de Ag y las Np's del copolímero PI.....	100
4.4.1 Formación del NC a partir de Np's de plata de morfología esférica y Np's de PI.....	101
4.4.2 Formación del NC a partir de Np's de plata de morfología triangular y Np's de PI.....	106

4.4.3 Formación del NC a partir de Np's de plata de morfología esférica y Np's de PA.....	112
4.4.4 Formación del NC a partir de Nt's de plata de morfología triangular y Np's de PA.....	117
5. Conclusiones.....	122
6. Perspectivas.....	124
Referencias.....	125
Apéndice.....	139

## Lista de figuras.

**Figura 2.1.** Ejemplos de polímeros conductores.

**Figura 2.2.** Clasificación de Np's poliméricas (A) nanoesferas, (B) nanocapsula con aceite en su centro y (C) nanocapsula con agua en su centro.

**Figura 2.3.** Esquema de la variedad de técnicas para la preparación de Np's poliméricas.

**Figura 2.4.** Métodos generales de obtención de nanopartículas. Método de obtención a partir de algo más grande *top-down* (de arriba hacia abajo) y método de obtención a partir de algo más pequeño *bottom-up* (de abajo hacia arriba).

**Figura 2.5.** Estabilización electrostática.

**Figura 2.6.** Estabilización estérica.

**Figura 2.7.** Estructuras genéricas, anión ditiocarbamato (a), estructura importante de resonancia del anión ditiocarbamato (b), disulfuro tiuram (c).

**Figura 2.8.** Tipos de coordinación observados en DTC de metales de transición y del grupo principal.

**Figura 2.9.** Formación de isotiocianatos.

**Figura 2.10.** Resonancia presente en la formación de DTC con la sal de potasio.

**Figura 2.11.** Estrategias de síntesis de nanocompositos: I) mezcla simple de dos componentes; II) preparación de Np's *in situ* y III) polimerización de la matriz polimérica *in situ*.

**Figura 3.1.** Imagen de la formación de Np's de plata, color amarillo brillante.

**Figura 3.2.** Espectro de absorbancia de la solución de las Np's de plata, banda de absorbancia a 390 nm.

**Figura 3.3.** Imagen de HR-SEM indicando la morfología esférica.

**Figura 3.4.** Imagen reportada de la formación del grupo ditiocarbamato (DTC) (K. Chen and H. D. Robinson, 2011).

**Figura 3.5.** Espectro UV de la síntesis utilizada para la formación del DTC-K.

**Figura 3.6.** Imagen de la reacción entre el DTC-K y las Np's de plata.

**Figura 3.7.** Estructura del ditiocarbamato de estaño Me (DTC-Sn-Me).

**Figura 3.8.** Representación de la unión del DTC con las Np's de plata.

**Figura 3.9.** Estructura del ditiocarbamato de estaño n-Bu (DTC-Sn-nBu).

**Figura 3.10.** Representación de la unión del DTC-Sn-nBu con las Np's de plata.

**Figura 3.11.** Imagen de la formación de los Nt's de plata, color azul.

**Figura 3.12.** Espectro de los Nt's de plata.

**Figura 3.13.** Espectro reportado en la literatura de la formación de los Nt's. (G. Si *et al.* 2011).

**Figura 3.14.** Imagen de HR-SEM indicando la morfología triangular.

**Figura 3.15.** Espectro de los Nt's de plata después de tres meses.

**Figura 3.16.** Espectro del copolímero PI en solución y de sus Np's.

**Figura 3.17.** Disoluciones del copolímero en THF: a) disolución de 5 mg del copolímero en 5 mL de THF, y b) disolución de 0.3 mL de la solución (a) en 10 mL de THF.

**Figura 3.18.** Espectro del copolímero PA y de sus Np's.

**Figura 3.19.** Estructuras de los copolímeros PI y PA.

**Figura 4.1.** Imagen de la solución resultante de la adición del DTC-K *in situ* en la síntesis de Np's de plata.

**Figura 4.2.** Solución de las Np's de plata con la adición del DTC-K (10-50  $\mu$ L).

**Figura 4.3.** Espectro característico de la presencia del grupo DTC.

**Figura 4.4.** Espectro UV de las soluciones donde se observa la presencia de del grupo DTC.

**Figura 4.5.** Serie de soluciones de las Np's de plata con la adición del DTC-K.

**Figura 4.6.** Espectros UV-vis de Np's de Ag con diferentes cantidades del DTC-K (10-80  $\mu$ L).

**Figura 4.7.** Espectros UV-vis de Np's de Ag con diferentes cantidades del DTC-K (90-150  $\mu$ L).

**Figura 4.8.** Imagen de SEM indicando la morfología esférica de las Np's de plata.

**Figura 4.9** Imagen de SEM indicando el crecimiento de las partículas y la formación de agregados, perdiendo la morfología esférica.

**Figura 4.10.** Soluciones de Np's de plata con la adición de 10, 50, 100 y 150  $\mu$ L de DTC-Sn-Me.

**Figura 4.11.** Espectros de las soluciones de las Np's de plata indicando la presencia del grupo DTC.

**Figura 4.12.** Soluciones resultantes de las Np's de plata con la dilución 1/10 mL MeOH del DTC-Sn-Me.

**Figura 4.13.** Espectros de las soluciones donde desaparecen los picos a 260 y 290 nm con cambios en la banda a 400 nm, indicando el cambio en la morfología esférica.

**Figura 4.14.** Serie de soluciones de Np's de plata con la doble dilución 1/10 mL MeOH – 2/10 mL MeOH del DTC-Sn-Me, indicando cambios en la coloración.

**Figura 4.15.** Espectros de las soluciones de las Np's de plata con 10-50  $\mu$ L del DTC-Sn-Me, donde desaparece el pico a 392 nm y se forma un espectro más ancho conforme se aumenta la concentración del DTC.

**Figura 4.16.** Espectros de las soluciones de Np's de plata con 60-100  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me, donde desaparece el espectro de la morfología esférica.

**Figura 4.17.** Espectros de las soluciones de Np's de plata con 110-200  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me, donde aparecen los picos característicos del DTC.

**Figura 4.18.** Espectros de las soluciones de Np's de plata con 210-250  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me, donde cambia la doble banda y aumenta la presencia de los picos característicos del DTC.

**Figura 4.19** Imagen de SEM indicando la morfología esférica en la solución 10  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me.

**Figura 4.20** Imagen de SEM donde hay un aumento del tamaño de la partícula y se presentan cambios en la morfología esférica en la solución 40  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me.

**Figura 4.21** Imagen de SEM que muestra el cambio de la morfología esférica a una morfología oblonga en la solución 90  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me.

**Figura 4.22** Imagen de SEM mostrando la presencia de aglomerados mayores a una micra, lo cual tiene relación directa con el aumento de la concentración del DTC, 160  $\mu\text{L}$  de solución de DTC-Sn-Me.

**Figura 4.23.** Espectro de la solución de Np's de Ag con DTC-Sn-Me centrifugada por 4 h.

**Figura 4.24.** Imagen de SEM mostrando la formación de racimos de Np's de plata, además del incremento del tamaño.

**Figura 4.25.** Serie de soluciones de la doble dilución 1/10 mL MeOH - 2/10 mL MeOH del DTC-Sn-*n*Bu, indicando cambios en la coloración.

**Figura 4.26.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10-50  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.



**Figura 4.27.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (60-100  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.28.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (100-150  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.29** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata.

**Figura 4.30.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 20  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata.

**Figura 4.31.** Serie de soluciones de la doble dilución, utilizando sólo 1 mL en la segunda dilución 1/10 mL MeOH - 1/10 mL MeOH del DTC-Sn-*n*Bu indicando cambios en la coloración.

**Figura 4.32.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10-50  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.33.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (60-100  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.34.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (100-150  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.35.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata.

**Figura 4.36.** Serie de soluciones de la doble dilución, utilizando sólo 0.5 mL en la segunda dilución 1/10 mL MeOH – 0.5/10 mL MeOH del DTC-Sn-*n*Bu indicando la presencia de la coloración amarilla en todas las soluciones.

**Figura 4.37.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10-50  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.38.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (60-100  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.39.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (100-150  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

**Figura 4.40.** Histograma indicando el promedio de tamaño de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.

**Figura 4.41.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata, con un tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.

**Figura 4.42.** Imagen de SEM confirmación de la morfología esférica y el tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.

**Figura 4.43.** Imagen de SEM confirmación de la morfología esférica y el tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.

**Figura 4.44.** Imagen de SEM confirmación de la morfología esférica y el tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.

**Figura 4.45.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata después de 6 meses de preparación.

**Figura 4.46.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 20  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata después de 6 meses de preparación.

**Figura 4.47.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 30  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata después de 6 meses de preparación.

**Figura 4.48.** Serie de soluciones de la adición de 10, 20 y 30  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu a la solución de Nt's de plata.

**Figura 4.49.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10, 20 y 30  $\mu$ L) a 9 mL de la solución de los Nt's de plata.

**Figura 4.50.** Serie de soluciones de la adición de 10, 20 y 30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a la dilución de la solución de los Nt's de plata.

**Figura 4.51.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10, 20 y 30  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la dilución de la solución de los Nt's de plata.

**Figura 4.52.** Histograma indicando el promedio de tamaño del lado de los Nt's es de  $28.9 \pm 0.8$  nm.

**Figura 4.53.** Imagen de HR-SEM de la solución de la adición de 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la dilución de la solución de los Nt's de plata.

**Figura 4.54.** Imagen de HR-SEM confirmación de la morfología triangular y el tamaño de partícula menor a 50 nm.

**Figura 4.55.** Imagen de HR-SEM confirmación de la morfología triangular y el tamaño de partícula no mayor a 100 nm.

**Figura 4.56.** Solución de la formación de las Np's del copolímero PI.

**Figura 4.57.** Espectro de la formación de las Np's del copolímero PI.

**Figura 4.58.** Histograma del tamaño promedio de partícula de  $8.1 \pm 0.2$  nm del copolímero PI.

**Figura 4.59.** Imagen de HR-SEM confirmando la formación de las Np's esféricas del copolímero PI.

**Figura 4.60.** Imagen de HR-SEM de las Np's del copolímero PI que presentan un tamaño promedio de  $8.1 \pm 0.2$  nm.

**Figura 4.61.** Imagen de HR-SEM para la confirmación del tamaño de NP con un promedio de  $8.1 \pm 0.2$  nm y morfología esférica.

**Figura 4.62.** Imagen de HR-SEM de escala de 10 nm, observando la presencia de las Np's del copolímero PI.

**Figura 4.63.** Solución de la formación de las Np's del copolímero PA.

**Figura 4.64.** Espectro de la formación de las Np's del copolímero PA.

**Figura 4.65.** Histograma del tamaño promedio de partícula de  $9.0 \pm 1.7$  nm del copolímero PA.

**Figura 4.66.** Imagen de HR-SEM confirmando la formación de las Np's del copolímero PA.

**Figura 4.67.** Imagen de HR-SEM de las Np's de PA.

**Figura 4.68.** Imagen de HR-SEM de las Np's de PA.

**Figura 4.69.** Imagen de HR-SEM de las Np's de PA.

**Figura 4.70.** Espectros de emisión de Np's del copolímero PA en diferentes relaciones THF: agua.

**Figura 4.71.** Imagen de la serie de las soluciones resultantes, formación del NC, donde no existen precipitados y se muestra el cambio en la coloración.

**Figura 4.72.** Espectros de la serie completa de las soluciones resultantes, comparando los espectros conforme varía la concentración de las soluciones.

**Figura 4.73.** Espectros de la solución E y las soluciones base respectiva a cada NP de Ag y el copolímero PI; indicando la formación de una nueva estructura.

**Figura 4.74.** Micrografía de HR-SEM de la muestra E analizada por la técnica de electrones transmitidos.

**Figura 4.75.** Micrografía de HR-SEM de la muestra E analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata y, se identifica la matriz polimérica del copolímero PI.

**Figura 4.76.** Micrografía de la muestra E donde se indica la matriz del copolímero PI y las Np's de plata.

**Figura 4.77.** Micrografía de la muestra E indicando las partes más brillantes pertenecientes a aglomeraciones de plata incrustadas en la matriz polimérica PI.

**Figura 4.78.** Micrografía donde se observa la interacción de la plata con el copolímero.

**Figura 4.79.** Micrografía donde se confirma la interacción de la plata con el copolímero PI.

**Figura 4.80.** Imagen de la solución resultante de la relación 5/5 de Nt's de Ag y Np's de PI.

**Figura 4.81.** Espectro de la formación del NC, donde se muestra la interacción entre las soluciones de Np's.

**Figura 4.82.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.

**Figura 4.83.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones retrodispersos donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata en diferentes estructuras incrustadas en la matriz polimérica de PI.

**Figura 4.84.** Micrografía de HR-SEM del NC donde se observa la formación de la matriz polimérica amorfa, la presencia de aglomeraciones y diferentes estructuras de plata, usando electrones transmitidos.

**Figura 4.85.** Micrografía de HR-SEM donde vemos agregados y morfología esférica, usando electrones retrodispersos.

**Figura 4.86.** Micrografía de HR-SEM del NC donde se presenta una morfología cúbica, usando electrones transmitidos.

**Figura 4.87.** Micrografía donde se observa la presencia de cubos de plata de un tamaño de 120-240 nm, usando electrones retrodispersos.

**Figura 4.88.** Imagen de la serie de las soluciones resultantes, formación del NC.

**Figura 4.89.** Espectros de la solución N y las soluciones base respectiva a cada NP de Ag y el copolímero PA; indicando la formación de una nueva estructura.

**Figura 4.90.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.

**Figura 4.91.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata, incrustados en la matriz polimérica del copolímero PA.

**Figura 4.92.** Micrografía de HR-SEM del NC por electrones transmitidos donde se observa la formación de la matriz polimérica en forma de racimos y la presencia de las Np's de plata.

**Figura 4.93.** Micrografía de HR-SEM por electrones retrodispersos en donde se observan las Np's del copolímero PA y las Np's de plata brillantes.

**Figura 4.94.** Micrografía de HR-SEM del NC donde se aprecia la interacción de las dos estructuras que lo conforman.

**Figura 4.95.** Micrografía donde la parte brillante indica las Np's de plata.

**Figura 4.96.** Imagen de la solución resultante de la relación 5/5 de Nt's de Ag y Np's de PA.

**Figura 4.97.** Espectro de la formación del NC, resultando un espectro con cuatro bandas a 268, 479, 904 y 1052 nm correspondientes a la formación del NC.

**Figura 4.98.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.

**Figura 4.99.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata, incrustados en la matriz polimérica del copolímero PA.

**Figura 4.100.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.

**Figura 4.101.** Micrografía de HR-SEM donde se observa la formación de las diferentes estructuras de plata analizada por la técnica de electrones retrodispersos.

**Figura 4.102.** Micrografía de HR-SEM del NC donde la matriz polimérica se muestra afín a las estructuras de plata, analizada por la técnica de electrones transmitidos.

**Figura 4.103.** Micrografía de HR-SEM donde se observan las incrustaciones de las estructuras de plata en la matriz del copolímero, analizada por la técnica de electrones retrodispersos.

## **Lista de tablas.**

**Tabla 3.1.** Relación de las propiedades fisicoquímicas del copolímero PI.

**Tabla 3.2.** Soluciones del copolímero PI en mezclas THF: agua.

**Tabla 3.3.** Relación de las propiedades fisicoquímicas del copolímero PA.

**Tabla 3.4.** Formación del NC a través de la combinación de las soluciones de Np's.



## TABLA DE ABREVIATURAS

- HR-SEM Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución
- UV-vis Ultravioleta Visible
- THF Tetrahidrofurano
- PVP Polivinilpirrolidona
- AgNO<sub>3</sub> Nitrato de plata
- NaBH<sub>4</sub> Borohidruro de sodio
- PT Politiofenos
- Np's Nanopartículas
- Nt's Nanotriángulos
- NC's Nanocompositos
- MeOH Metanol
- PNP Nanopartículas poliméricas
- SPR Resonancia de plasmón de superficie
- PI Copolímero derivado del 3-hexiltiofeno y el 2-(tiofen-3-il)acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo
- PA Copolímero derivado del 3-hexiltiofeno y el 2-(tiofen-3-il)acetato de (E)-2-(etil(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenilamino)etilo

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanoestructuras metálicas ha sido un área de investigación activa por muchas décadas, debido a la importancia de estos materiales para catálisis, la electrónica, la fotónica, almacenamiento de información, la optoelectrónica, el etiquetado biológico y sensores (A. R. Siekkinen *et al.* 2006, S. Prathap Chandran *et al.* 2006). Al igual que los semiconductores, las propiedades intrínsecas de nanoestructuras metálicas pueden ser adaptadas mediante el control de su tamaño, forma, composición, cristalinidad y la estructura (Y. Xia, 2005).

A pesar de su importancia fundamental y tecnológica (así como una larga historia de estudio), el reto de controlar de manera sintética y sistemática la forma de nanoestructuras metálicas ha tenido un éxito limitado. Es importante la creación de un método genérico para la preparación de nanoestructuras metálicas con una amplia gama de morfologías bien definidas y controlables, con el fin de explotar plenamente sus peculiares propiedades y aplicaciones únicas (M. Tsuji, *et al.* 2005).

La química de coordinación del ligante ditiocarbamato ha sido ampliamente estudiada, debido a que el anión ditiocarbamato forma complejos de quelatos fuertes con una amplia gama de metales de transición y elementos del grupo principal. Tales complejos han tenido numerosas aplicaciones industriales, por ejemplo, han actuado como lubricantes, antioxidantes, fungicidas y aceleradores para la vulcanización de caucho.

Los ditiocarbamatos más utilizados son los derivados de aminas secundarias, ya que éstos son estables y poseen interesantes propiedades electroquímicas y ópticas; los ditiocarbamatos preparados a partir de aminas primarias tienden a ser menos estables, ya que son susceptibles a las reacciones de eliminación que producen isotiocianatos (J. Cookson, 2007).

Los avances en el campo de la ciencia de los materiales han tomado una nueva pista desde la llegada de los materiales a base de nanoclusters o nanocompuestos. Los nanoclusters son partículas ultrafinas de dimensiones nanométricas y cuyas características son de tamaño dependiente y son diferentes de las de los homólogos atómicos y a granel. Los nanocompuestos son una clase especial de materiales procedentes de combinaciones adecuadas de dos o más nanopartículas, resultando en materiales que tengan propiedades físicas únicas y el potencial de amplia aplicación en diversas áreas.

Los científicos han hecho uso de polímeros convencionales como un componente de los nanocompuestos, lo que resulta en una clase especial de materiales híbridos llamado "polímeros nanocompuestos". Estos materiales también son combinaciones íntimas (hasta nivel casi molecular), de uno o más nanopartículas inorgánicas con un polímero, de manera que propiedades únicas de estas nanopartículas pueden ser tomadas junto con las cualidades existentes del copolímero. Se ha publicado una amplia gama de investigaciones relacionadas con el desarrollo de las técnicas de incorporación de las nanopartículas en las matrices poliméricas. En la mayoría de los casos tales polímeros nanocompuestos o nanocompositos, requieren combinación o la mezcla de los componentes, teniendo el polímero en solución o en forma de masa fundida (R. Gangopadhyay, 2000).

Partiendo de estos fundamentos, en este proyecto de investigación se analizó la síntesis química, la caracterización óptica y morfológica de las nanopartículas de plata, así como la interacción con ditiocarbamatos, además de la formación de nanocompositos utilizando nanopartículas de los copolímeros derivados de politiofenos **PI** y **PA**.

## 1.1. Hipótesis.

Es posible la estabilización de las diferentes morfologías de nanopartículas de plata utilizando el ditiocarbamato 4-(etilaminoditiocarbamato)-metilpiridina *n*-butilestaño (IV). Dicha propuesta se hace en base a lo reportado en la literatura con estabilizantes similares y considerando la naturaleza suave de la plata y el azufre descrita por la teoría de Pearson. Además, se pretende la obtención de nanocompositos mediante la unión de soluciones de nanopartículas de plata (diferentes morfologías) y nanopartículas de los copolímeros derivados del 3-hexiltiofeno (HT) y los monómeros: 2-(tiofen-3-il) acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo, denominado **PI** y 2-(tiofen-3-il) acetato de (*E*)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etilo, denominado **PA**. Se espera que los compositos antes mencionados cambien las propiedades fisicoquímicas de ambos constituyentes para tener aplicación en química, óptica, magneto-óptica, fotónica, nanoingeniería, biosensores, entre otros.

## 1.2. Objetivos

### General

- “Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente las diferentes morfologías de nanopartículas (Np’s) de plata y su interacción con ditiocarbamatos (DTC). Así como también la obtención de nanopartículas de politiofenos funcionalizados (PNp’s) y la formación de nanocompositos (NC) a partir de la combinación de ambas.”

### Particulares

1. Explorar metodologías sintéticas para obtener diversas morfologías de nanopartículas de plata:
  - a) nanopartículas **esféricas** mediante la reducción con borohidruro de sodio.
  - b) **nanotriángulos** de plata utilizando, citrato trisódico y peróxido de hidrógeno.
2. Analizar la estabilidad de las diferentes morfologías de nanopartículas de plata en presencia de ditiocarbamatos: ditiocarbamato de potasio (DTC-K), ditiocarbamato de metil estaño (DTC-Sn-Me) y ditiocarbamato de n-butilestaño (DTC-Sn-*n*Bu).
3. Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente las nanopartículas de los copolímeros derivados del 3-hexiltiofeno (HT) y los monómeros: 2-(tiofen-3-il) acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo (**PI**) y 2-(tiofen-3-il) acetato de (*E*)-2-(etil(4-((4-nitrofenil) diazenil)fenil)amino)etilo (**PA**).

4. Obtener los nanocompositos (NCs) a partir de las nanoestructuras de plata y las nanopartículas de los copolímeros descritos en el objetivo 3.

### **1.3. Justificación**

Dada la amplia variedad de aplicaciones que recientemente se han encontrado para las nanopartículas, uno de los principales retos para asegurar un mayor aprovechamiento, es encontrar métodos eficaces de estabilización, en esta dirección varios métodos han sido reportados y aún se buscan procesos alternativos. En este sentido, se conoce que el anión ditiocarbamato forma quelatos fuertes con una amplia gama de metales de transición y elementos del grupo principal. De manera que en este proyecto se plantea la posibilidad de estabilizar nanoesferas y nanotriángulos de plata mediante la utilización de ditiocarbamatos, con un tamaño menor a 100 nm. Además, se pretende determinar la formación de nanocompositos en donde se combinen las propiedades opto-electrónicas de estas nanopartículas de plata con copolímeros derivados de politiofenos.

## CAPÍTULO 2

### 2. MARCO TEÓRICO

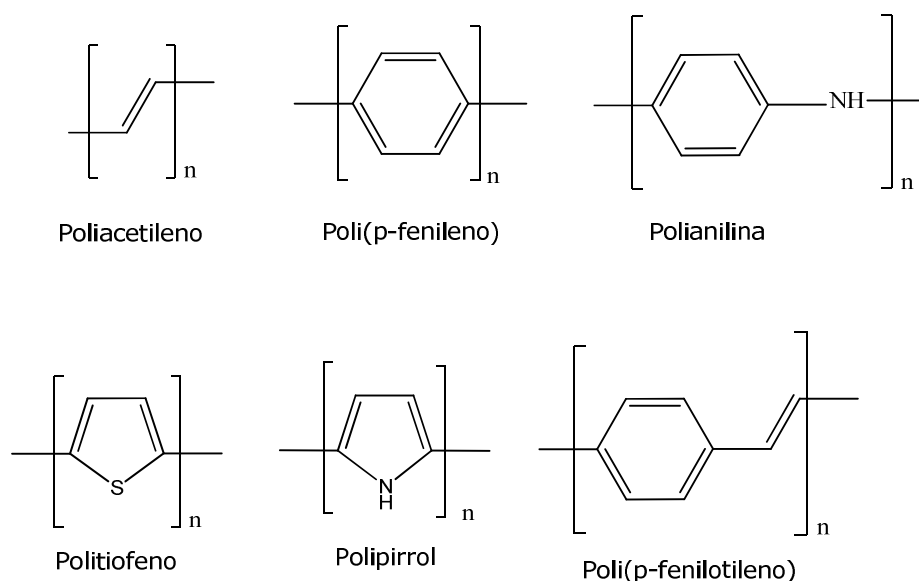
#### 2.1 Politiofenos (PT)

##### 2.1.1 Generalidades de PT

Los politiofenos (PT) son una familia de polímeros (macromoléculas) resultado de la reacción de polimerización del tiofeno, un heterociclo sulfurado, que puede llegar a ser conductor cuando se le agregan o se le quitan electrones de los orbitales  $\pi$  conjugados por dopaje (figura 2.1).

La propiedad más destacable de estos materiales, es la conductividad eléctrica, resultado de la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena del polímero, de ahí su calificación a veces de «metales sintéticos». Sin embargo; no es la única propiedad interesante debido a la deslocalización de los electrones. Las propiedades ópticas dependen del efecto de los estímulos ambientales, con cambios drásticos de color dependiendo del disolvente, la temperatura, el potencial aplicado y, las uniones con otras moléculas. Los cambios de color y los cambios de conductividad son inducidos por el mismo mecanismo, la torsión del esqueleto del polímero, rompiendo su combinación que los hace captoreadores químicos, dando una amplia gama de respuestas electrónicas y ópticas.

Los electrones están deslocalizados a lo largo de las cadenas conjugadas de los polímeros conductores, en general, por la superposición de los orbitales p, lo que resulta en un sistema  $\pi$  extendido con una banda de valencia llena. Al eliminar los electrones del sistema  $\pi$  (*dopaje p*), o mediante la adición de (*dopaje n*), se forma una unidad cargada llamada bipolaron.



**Figura 2.1.** Ejemplos de polímeros conductores.

Una amplia gama de reactivos se han utilizado para dopar los PT. El yodo y el bromo producen una alta conductividad pero son inestables y se evaporan lentamente del material, los ácidos orgánicos como el ácido trifluoroacético, el ácido propiónico y los ácidos sulfónicos, producen PT con conductividades menores que las producidas por los halógenos, pero con estabilidades ambientales superiores. La polimerización oxidativa con cloruro férrico puede dar lugar a un dopaje por el catalizador residual, aunque los estudios en espectrometría de masa MALDI han demostrado que los poli(3-hexiltiofenos) son también parcialmente halogenados por el agente oxidante residual.

### 2.1.2 Nanopartículas de polímeros (PNP)

El campo de las nanopartículas poliméricas (PNP) se está desarrollando rápidamente y está tomando un papel fundamental en un amplio espectro de áreas que van desde la electrónica a la fotónica, la realización de nuevos materiales a los sensores, de la medicina a la biotecnología, aplicaciones para el control de la contaminación a la tecnología del medio ambiente, etc. Este interés

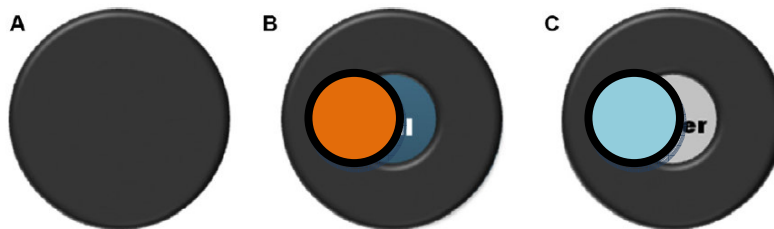


se basa en sus propiedades únicas, que reúnen una amplia gama de aplicaciones y necesidades del mercado.

El modo de preparación de las PNP juega un papel muy importante ya que tiene una relación vital con las propiedades de interés para poder así cubrir la aplicación de estos nuevos materiales. Por lo tanto, es muy ventajoso disponer de técnicas de preparación para obtener PNP con las propiedades deseadas para una aplicación particular. Se encuentra alguna información acerca de las técnicas de preparación de PNP en la literatura pero esta información está restringida a unas pocas áreas. Por ejemplo, hay algunas técnicas como la polimerización en emulsión y nanoencapsulación donde sólo se encuentran opiniones individuales.

Lo más relevante de estudio de las PNP son sus propiedades y parámetros, como el tamaño de las partículas, la distribución de tamaño de partícula, superficie, etc. El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de las PNP son de gran importancia porque determinan sus propiedades clave tales como: la viscosidad, superficie y densidad de empaquetamiento (J. Prasad Roa and Kurt E. Geckeler, 2011).

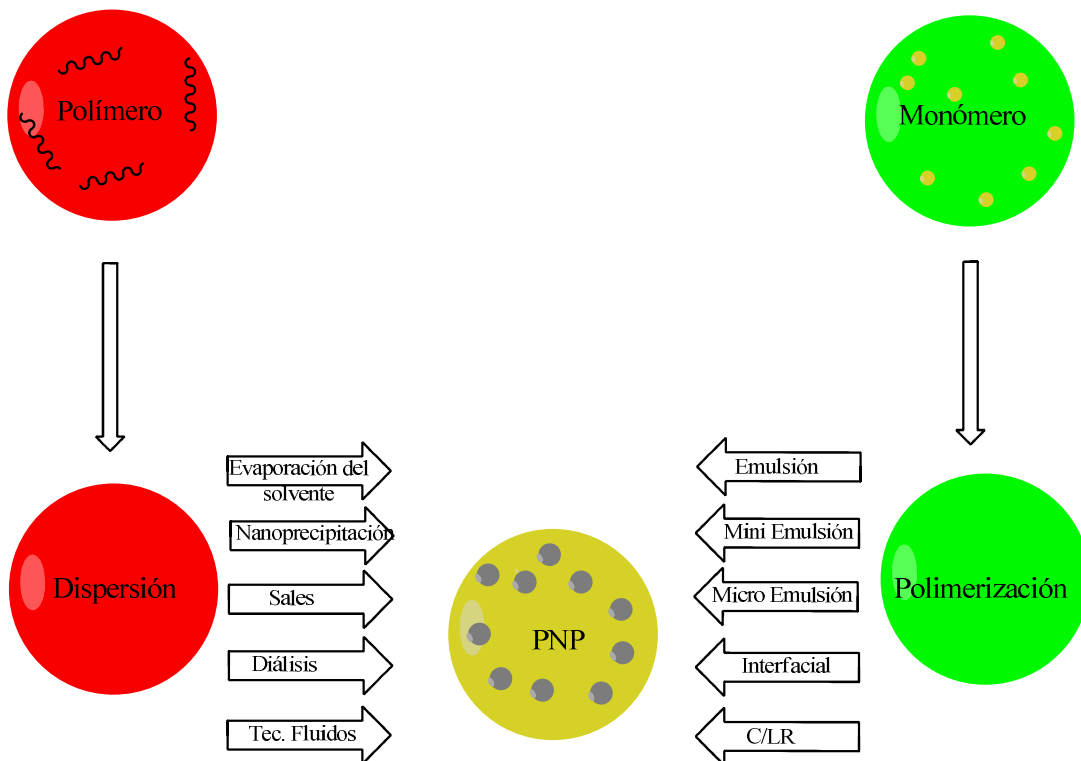
La definición de nanopartículas es con frecuencia como partículas sólidas, coloidales en el intervalo 10-1000 nm. El término PNP es un término colectivo dado para cualquier tipo de nanopartícula de polímero, pero específicamente para nanoesferas y nanocápsulas. Las nanoesferas son partículas de la matriz polimérica, es decir, partículas sólidas por lo tanto, moléculas pueden ser adsorbidas en la superficie de la esfera o encapsuladas dentro de la partícula. Por lo general, la morfología es esférica, pero también existen nanopartículas de morfología no esférica. Para el caso de las nanocápsulas, éstas son sistemas los cuales actúan como una especie de depósito, en el que las sustancias atrapadas se limitan a una cavidad que consta de un núcleo líquido (aceite o agua) rodeado por una cáscara de material sólido o polímero (figura 2.2). (A. Kumari, *et al.* 2010)



**Figura 2.2.** Clasificación de Np's poliméricas (A) nanoesferas, (B) nanocápsula con aceite en su centro y (C) nanocápsula con agua en su centro.

### 2.1.2.1 Métodos de preparación de PNP

La obtención de PNP puede ser a partir de polímeros preformados o mediante polimerización directa de monómeros, usando polimerización clásica. Algunos métodos como la evaporación del disolvente, precipitación por sales, diálisis y la tecnología de fluidos supercríticos, también pueden ser utilizadas a partir de polímeros preformados. Por otra parte, las PNP se pueden sintetizar directamente mediante la polimerización de monómeros, utilizando diversas técnicas de polimerización tales como micro-emulsión, mini-emulsión, emulsión exenta de tensioactivo y la polimerización interfacial (figura 2.3).



**Figura 2.3.** Esquema de la variedad de técnicas para la preparación de Np's poliméricas.

La elección del método de preparación se hace sobre la base de un número de factores tales como el tipo de sistema polimérico, área de aplicación, requisito de tamaño, etc. Por ejemplo, un sistema polimérico que se desarrolla para una aplicación en el área de la biomedicina o campos ambientales, deben estar completamente libres de aditivos o reactivos tales como tensioactivos o trazas de disolventes orgánicos. En este caso, técnicas como RESS (expansión rápida de una solución supercrítica) o RESOLV (rápida expansión de una solución supercrítica en un disolvente líquido) se pueden seleccionar, ya que no utilizan cualquier tensioactivo o disolvente orgánico durante la preparación PNP.

El método de nanoprecipitación que fue utilizado en este proyecto, fue desarrollado por Fessi *et al.* 1989 para la preparación de PNP, conocido como método de desplazamiento de disolvente. El principio básico de esta técnica se

basa en la deposición de un polímero después del desplazamiento de un disolvente semipolar, miscible con agua, a partir de una solución hidrofílica.

La nanoprecipitación consta de tres componentes básicos: el polímero (sintéticos, semisintéticos o naturales), el disolvente del polímero y el disolvente donde el polímero no es soluble. El disolvente orgánico (es decir, etanol, acetona, hexano, cloruro de metileno o dioxano), que es miscible en agua y fácil de eliminar por evaporación se elige como disolvente de polímero. Debido a esta razón, la acetona es el disolvente más frecuentemente empleado en este método. A veces, se compone de mezclas de disolventes binarios, acetona con pequeña cantidad de agua, mezclas de acetona con etanol y, metanol. Por otro lado, la fase donde no es soluble el polímero consiste en un disolvente o una mezcla de disolventes que se puede complementar con uno o más agentes tensioactivos de origen natural o sintético (J. Prasad Roa and Kurt E. Geckeler, 2011).

### **2.1.3 Aplicaciones de PNP**

Las nanopartículas de polímeros conjugados son materiales nanoestructurados muy versátiles que pueden potencialmente encontrar aplicaciones en diversas áreas tales como la optoelectrónica, fotónica, bio-imágenes, bio-detección y nanomedicina. Su síntesis directa, el control de su tamaño y propiedades, la biocompatibilidad y la poca toxicidad hacen que estos materiales sean altamente atractivos para las aplicaciones antes mencionadas. (D. Tuncel and H. V. Demir. 2010) (J. Prasad and K. E. Geckeler. 2011)

*Nanopartículas poliméricas biodegradables de sistemas de administración de fármacos.*

Nanopartículas biodegradables se han utilizado como vehículos de administración de fármacos debido a su gran biodisponibilidad, mejor encapsulación, liberación controlada y propiedades menos tóxicas. Varios sistemas de nanopartículas, síntesis general y el proceso de encapsulación, la liberación controlada y la mejora de valor terapéutico de los medicamentos nanoencapsulados son de gran interés.

Se han realizado estudios de gran impacto sobre la nanoencapsulación de diversos fármacos relacionados con diferentes enfermedades utilizando nanopartículas biodegradables con diferentes polímeros tales como PLGA, PLA, quitosan, gelatina, policaprolactona y poli-alquil-cianoacrilatos. (A. Kumari *et al.* 2010)

*Control sobre las propiedades fotofísicas de nanopartículas de poli (3-octiltiofeno) regioregular utilizando diversos disolventes.*

Se ha demostrado la capacidad de controlar las propiedades de las nanopartículas de fotofísicas de poli(3-octiltiofeno) (rr-P3OT) regioregular mediante la utilización de sistema de disolvente-no disolvente. La fuerza de interacciones de polímero-disolvente se controla mediante el uso de hexano o hexanol como disolvente pobre. Se ha encontrado que el montaje de las cadenas rr-P3OT en mezclas de tolueno, indican la formación de nanopartículas con un diámetro medio de aproximadamente 35 nm. Curiosamente, el uso de hexano o hexanol como un mal disolvente produce una variación drástica de las propiedades fotofísicas de las nanopartículas. Sus espectros de absorción muestran patrones muy diferentes. Además, la fotoluminiscencia (PL) muestra picos detectados a 565 nm y 645 nm en los sistemas de tolueno / hexano y tolueno / hexanol, respectivamente. La eficiencia cuántica de fotoemisión de las nanopartículas también depende en gran medida del tipo de los disolventes. Además, demuestran que las propiedades pueden ser sistemáticamente controladas por medio de una serie de alcoholes lineales como disolventes. En el sistema de tolueno / decanol, el espectro de PL de las nanopartículas cubre relativamente una amplia región de energía, que van desde 540 a 770 nm. Nuestro estudio proporciona un método simple para la preparación de nanopartículas rr-P3OT con propiedades fotofísicas controlables. (R. Potai and R. Traiphol. 2015)

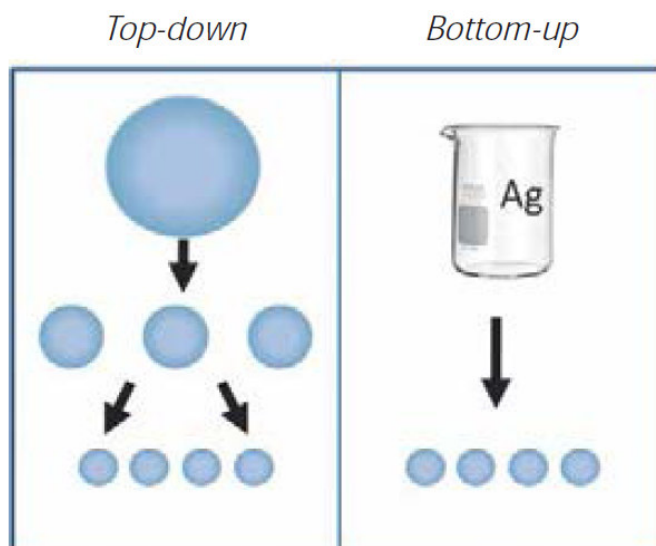
*Síntesis de nanopartículas de politiofeno por dilución de la polimerización Método para el alto rendimiento de Supercapacitores Redox.*

Las nanopartículas de politiofeno sintetizados se utilizaron por primera vez para fabricar supercondensador tipo redox y sus actuaciones de condensadores fueron estudiados por voltametría cíclica, la impedancia espectroscopia y de carga-descarga. La capacitancia específica del condensador se encontró que era  $134 \text{ Fg}^{-1}$ . Las densidades de energía y de potencia se calcularon como  $8 \text{ Whkg}^{-1}$  y  $396 \text{ Wkg}^{-1}$ , respectivamente. Se encontró que la NP de politiofeno obtenida por tensioactivo catiónico, método de polimerización diluida asistida, tenía mejores actuaciones de condensadores que el mismo obtenido por el método de polimerización electroquímica convencional. (S. R. Prabhu *et al.* 2009)

## **2.2 Nanopartículas (Np's) metálicas**

### **2.2.1 Síntesis de Np's metálicas**

Generalizando, podemos agrupar los métodos de preparación de Np's en dos grupos, clasificándolos como *top-down* (los cuales utilizan métodos físicos, procesos de molienda, etc.) y como *bottom-up* (métodos químicos en solución coloidal, procesos de formación de partículas a partir de una solución). Los métodos *top-down* son aquellos que reducen el tamaño de agregación del material hasta llegar a un tamaño nanométrico con un consumo considerable de energía, mientras que los métodos *bottom-up* involucran la obtención de un estado de agregación nanométrico partiendo de una dispersión molecular, es decir, es una vía contraria a la primera (figura 2.4).



**Figura 2.4.** Métodos generales de obtención de nanopartículas. Método de obtención a partir de algo más grande *top-down* (de arriba hacia abajo) y método de obtención a partir de algo más pequeño *bottom-up* (de abajo hacia arriba). (W. C. Zhange, *et al.* 2008).

Mientras que los métodos físicos tienen la ventaja de ser capaces de producir grandes cantidades de Np's, a su vez, tienen la desventaja de no tener un suficiente control sobre el tamaño de la partícula, produciendo Np's con un amplio intervalo de tamaño que pueden originar un efecto poco controlable.

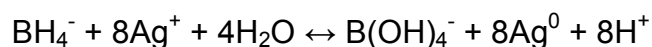
De esta manera, los métodos de síntesis química coloidal tienen la capacidad de sintetizar Np's uniformes con un tamaño de partícula controlado. (W. C. Zhange, *et al.* 2008)

### 2.2.1.1 Síntesis de Np's de plata

El método más común para la preparación de Np's de plata consiste en la reducción de una sal de plata con un agente reductor como el borohidruro de sodio, el citrato o el ascorbato. La tendencia de los métodos de síntesis, actualmente (química verde), se enfoca en el uso de compuestos que no causan daño al medio ambiente. Otros métodos consisten en la condensación de gases, irradiación láser y deposición sonoquímica. (S. P. Chandran, *et al.* 2006), (W.

Zhang, *et al.* 2007), (A. Taguchi, *et al.* 2008), (A. R. Siekkinen, *et al.* 2006), (B. Sadeghi and F. Gholamhoseinpoor, 2015).

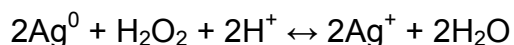
La síntesis de Np's de plata conlleva un juego sutil de reacciones químicas mutuamente competitivas en el que el papel de cada reactivo sigue siendo motivo de controversia. Básicamente el proceso transcurre siguiendo el siguiente mecanismo: los aniones borohidruro reducen a plata metálica a los iones  $\text{Ag}^+$ , que se agregan formando Np's cuyo crecimiento, si nada lo impide, termina por formar un precipitado gris-negruzco.



El agente fundamental para que el sistema funcione es el anión citrato, cuyo papel es realmente complejo e interviene en al menos 3 aspectos. En primer lugar mantiene constante el pH del medio actuando como buffer. Nótese que la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  implica un fuerte aumento en la concentración de protones. En segundo lugar se lleva a cabo la formación de complejos con los iones plata, lo que hace que la reacción anterior no esté tan favorecida y no pueda ir demasiado rápida. Y por último, se adsorbe con eficacia sobre la superficie de las Np's de plata metálica, confiriéndoles así una cierta carga negativa neta que impide que se agreguen fácilmente. Debe añadirse que además, la adsorción del anión citrato no es igual para todas las caras cristalinas formadas, resultando mayor en los planos (111), cuyo desarrollo se ve finalmente favorecido en este método. Si bien esta descripción perfila un panorama general válido, el papel completo del citrato es bastante complejo y sigue siendo motivo de debate e investigación actuales.

La presencia del peróxido de hidrógeno consigue re-oxidar a las partículas más pequeñas y en particular a los defectos o puntas de mayor curvatura, promoviendo así (como un agente de "etching") la uniformidad en la forma de las nanopartículas.





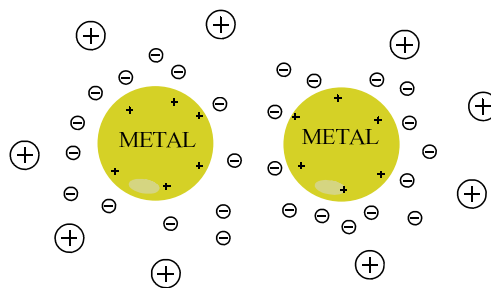
Por último, si se añaden al medio iones  $\text{Br}^-$ , estos forzarán la precipitación de  $\text{AgBr}$  sólo cuando en la superficie de las Np's de plata se sobrepase el  $K_{ps}$  de dicha sal. Nótese aquí el papel crucial que supone que los iones  $\text{Ag}^+$  no estén libres sino complejados por el citrato. La precipitación del  $\text{AgBr}$  cubre por completo la superficie de la NP y por tanto, impide y bloquea la llegada nuevos iones plata, terminando su crecimiento y determinando su tamaño. Si no se ponen iones  $\text{Br}^-$  crecerán tanto como puedan y, a medida que se pongan en el medio más iones bromuro, la reacción terminará antes y las Np's serán más pequeñas.

### **2.2.2 Reductores y estabilizadores de Np's metálicas**

Un aspecto crucial en la química coloidal es el hecho de la estabilización de las partículas metálicas en el medio de dispersión. Dos partículas separadas a una distancia pequeña pueden ser atraídas entre sí por fuerzas de Van der Waals. En ausencia de fuerzas repulsivas que contrarresten a las anteriores, las partículas coagulan y la dispersión es inestable. Así, las principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales son: las fuerzas atractivas de Van der Waals, y las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas.

Las fuerzas de Van der Waals que actúan entre partículas coloidales son del mismo tipo que las que actúan entre átomos, moléculas o iones. Pero debido a la gran cantidad de moléculas que contiene cada partícula, son de mayor magnitud y suelen actuar a distancias más largas. 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. La energía de Van der Waals entre un par de átomos o moléculas depende de la distancia que los separa y de su naturaleza, a través de la llamada constante de London. En el caso de partículas compuestas por muchos átomos o moléculas, se puede suponer en principio que las energías son aditivas, siendo las interacciones atractivas mayores.

La fuerza electrostática se basa en la repulsión coulombica (figura 2.5). Cuando dos partículas coloidales con carga superficial neta se aproximan entre sí, provocan una superposición de las partes difusas de sus correspondientes dobles capas eléctricas y dan lugar a fuerzas electrostáticas repulsivas. Dichas fuerzas fueron estudiadas independientemente por los soviéticos Derjaguin y Landau y por los holandeses Verwey y Overbeek, por lo que la teoría resultante se conoce como teoría DLVO, la cual se resume a continuación.



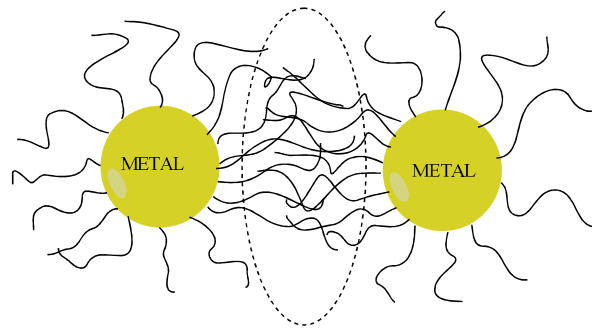
**Figura 2.5.** Estabilización electrostática.

Las partículas dispersas en medios polares generalmente presentan carga. Dado que la dispersión como un todo debe de permanecer neutra, pequeños iones con carga opuesta se acumulan alrededor de las partículas formando una doble capa más o menos difusa. Así, la doble capa provoca una repulsión cuando se aproxima una segunda partícula (con su correspondiente doble capa eléctrica), actuando de este modo como un escudo que evita la coagulación. (Z. Khan, *et al.* 2011), (V.V. Pinto *et al.* 2010).

La estabilidad de las suspensiones coloidales se correlaciona en forma directa con la magnitud del potencial Zeta (diferencia de potencial en la capa difusa formada alrededor de la partícula coloidal por iones de carga opuesta), el cual es una medida para determinar la carga del coloide. A medida que disminuye el potencial zeta, las partículas pueden aproximarse cada vez más aumentando la posibilidad de una colisión y la subsiguiente aglomeración.

El potencial de interacción total para coloides cargados vendrá dado por una combinación de las fuerzas atractivas de Van der Waals y las repulsiones electrostáticas. Estas últimas son más efectivas en disolventes con una elevada constante dieléctrica como el agua.

La repulsión estérica se produce cuando se aproximan partículas que poseen una barrera física a su alrededor, esta barrera está constituida por una capa de macromoléculas adsorbidas en la superficie, generalmente (aunque no necesariamente) no iónicas. Cuanto mayor sea el espesor de esta capa y la distancia entre las partículas, mayor será la estabilidad de la dispersión. A esta clase de proceso de estabilización se le denomina estabilización estérica y es la que suele existir en medios no polares, donde la estabilización electrostática es muy difícil de alcanzar (figura 2.6).



**Figura 2.6.** Estabilización estérica.

Se pueden distinguir dos tipos de moléculas estabilizantes. En el primer tipo se incluyen polímeros de alto peso molecular, con una energía de adsorción por monómero pequeña, pero finita. La adsorción tiene lugar en este caso mediante una configuración basada en ramificaciones orientadas hacia la disolución y colas en los extremos de la molécula que se pueden unir bastante lejos de la superficie. El segundo tipo lo constituyen macromoléculas de peso molecular relativamente bajo con un grupo de anclaje que se adsorbe con facilidad y una cola compatible con el disolvente (surfactantes).

La acción protectora del surfactante presenta dos elementos diferenciados. Cuando las colas de moléculas unidas a dos superficies se acercan entre sí, el aumento local de concentración da lugar a un aumento de energía libre y como consecuencia de ello a una repulsión (efecto osmótico). Al mismo tiempo, algunas de las colas pueden no caber en el espacio que queda entre las partículas, reduciéndose el número de posibilidades conformacionales, con lo que se produce una pérdida de entropía (efecto de restricción de volumen), lo que constituye una nueva contribución a la repulsión.

Existen numerosos ejemplos de síntesis de nanopartículas solubles en agua y/o en disolventes polares con diferentes estabilizadores: trifenilfosfina, polivinilpirrol, alcanotioles, ácidos grasos y otros. Un caso particular, es cuando se utilizan tensoactivos o cationes de tetraalquilamonio de cadena larga donde se combinan los dos tipos de estabilización. Además, han aparecido en la literatura ejemplos de nanocluster estabilizados por moléculas del disolvente (tetrahidrofurano y dimetil sulfoxido). (A. Ravindran, *et al.* 2013), (Y. Zhang, *et al.* 2013), (M. Delay *et al.* 2011)

### **2.2.3 Propiedades fisicoquímicas de Np's metálicas**

En particular los coloides metálicos, dentro de un margen de tamaño de 1 a 50 nm presentan una gran aplicabilidad debido a sus propiedades electrónicas. Estos pequeños agregados metálicos no pueden ser tratados como elementos diminutos de un bloque de metal, ya que la banda de conducción presente en un metal voluminoso está ausente en este tipo de sistemas y, en su lugar se darán estados discretos en la banda. Los electrones sufren una reclusión o un confinamiento cuántico en pequeñas partículas de metal, mostrando así las propiedades de los "puntos cuánticos". Se utiliza la palabra cuántico para enfatizar que las nanopartículas metálicas muestran una serie de propiedades ópticas y electrónicas inesperadas, resultado del confinamiento de los electrones a un número finito de estados energéticos cuánticos disponibles. El término punto se refiere a que el confinamiento se da en las tres dimensiones. De esta manera,

estos sistemas se pueden utilizar como sensores químicos, dispositivos electrónicos, diodos, litografía industrial, aplicaciones fotoquímicas, monitores, etc. (X. H. Yang, *et al.* 2013), (J.Y. Sun *et al.* 2012), (Y. Wang *et al.* 2013)

En los coloides metálicos no se presenta un enlace metal-metal bien definido con una determinada nuclearidad, sino que son aglomerados de átomos rodeados de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración. Además, poseen un gran área superficial, que conlleva a que un elevado número de átomos metálicos estén dispuestos en la superficie.

Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de carga libres pueden interactuar fácilmente con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con ésta, produciéndose así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como “plasmón”.

Debido a la naturaleza característica de los metales, el interior de éstos (bulk) viene a ser en muchos casos y con gran aproximación, un “plasma sólido” en el que los átomos pueden ser considerados como puntos masivos fijos con carga positiva neta mientras una “sopa de electrones libres” lo baña todo. Estrictamente hablando, los plasmones bulk (o masivos) son ondas cuantizadas de una colección de electrones móviles que son producidas cuando una gran cantidad de éstos son perturbados respecto de sus posiciones de equilibrio y vibran a una frecuencia característica.

Los plasmones de superficie son un tipo especial de plasmones asociados a la superficie de los metales. Sus frecuencias y energías son bastante menores que los plasmones bulk y, bajo ciertas condiciones, pueden interactuar con la radiación electromagnética en un fenómeno conocido como resonancia de plasmón de superficie, SPR. Los plasmones de superficie son especialmente útiles a los químicos puesto que su campo eléctrico oscilante amplifica mucho algunos fenómenos ópticos, como por ejemplo la dispersión Raman.

Se conocen como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de 30 nm), se produce un cuadrupolo y en general multipolos, lo que determina una situación bastante compleja. (C. Zhou. 2012), (H. S. Al-Ghamdi and W. E. Mahmoud. 2013), (Q. Wang *et al.* 2011)

Entre las fascinantes propiedades de las Np's metálicas destaca la aparición de los plasmones de superficie localizados (en lo sucesivo simplemente plasmón o banda de plasmón), característicos, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las Np's.

Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las Np's y, además, de las condiciones físicas y químicas del medio circundante alrededor de las mismas. (S. J. Jeon *et al.* 2014)

La observación y el estudio de plasmones en nanopartículas metálicas requiere seguir un protocolo de síntesis extremadamente riguroso con los reactivos usados, su pureza, la forma y el orden en que se mezclan y, todo tipo de factores físicos y químicos, en especial la temperatura (que puede cambiarse o no de forma programada durante el proceso de síntesis), la forma e intensidad de la agitación,

el pH, la fuerza iónica, etc. Paradójicamente, la síntesis de Np's metálicas es tan fácil que el problema no es en absoluto iniciar su crecimiento, sino detenerlo bajo demanda en el momento deseado para que dejen de crecer. En definitiva controlar su tamaño, pero de tal forma que, además, se controle su forma, naturaleza química y cristalinidad. El principal problema de la síntesis de Np's metálicas es que hay que provocar dos procesos opuestos al mismo tiempo: las partículas tienen que crecer incorporando masa a su superficie, pero si no se bloquea de alguna manera su superficie, las Np's interactúan unas con otras rápidamente (sinterización) formando micropartículas y finalmente mesopartículas que precipitan rápidamente. Por último y no menos importante, deben ser todas iguales en tamaño, forma y naturaleza, lo que se conoce como monodispersión. (Y. M. Chang *et al.* 2014), (S. A. Cumberland and J. R. Lead. 2009)

#### **2.2.4 Aplicaciones de las Np's metálicas**

Las nanopartículas de plata son objeto de investigación, debido a sus propiedades únicas, las cuales conducen a aplicaciones variadas en diferentes áreas, son utilizadas como agentes bactericidas, (Ahmad R. Shaverdi, *et al.* 2007), por sus acciones antimicrobianas, (Virender K. Sharma, *et al.* 2009), (Nadanathangam Vigneshwara, *et al.* 2006), formación de nanoestructuras metálicas, (Younan Xia, *et al.* 2005), (Masaharu Tsuji, *et al.* 2005), (Li Zhang, *et al.* 2006), (Benjamin Wiley, *et al.* 2005), aplicaciones biológicas, (Prashant Mohanpuria, *et al.* 2008), (Yingwei Xie, *et al.* 2006), aplicaciones ópticas (Benjamin Wiley, *et al.* 2006), (Brendan Pietrobon, *et al.* 2009), aplicación como sensores ópticos (Claire M. Copley, *et al.* 2009), por sus aplicaciones en la técnica Raman de superficie (SERS por su siglas en inglés), (Yong Yang, *et al.* 2007), (Lehui Lu, *et al.* 2006)

Las propiedades de las Np's contribuyen a la obtención de superficies y sistemas más ligeros, fuertes, limpios e inteligentes; ya están siendo utilizados en la fabricación de anteojos resistentes al rayado, pinturas más resistentes y anticorrosivas, recubrimientos anti-graffiti de las paredes, telas anti-manchas, ventanas que se auto-limpian y revestimientos cerámicos para células solares.

A continuación se muestran los sectores que utilizan la nanotecnología:

Sector	Aplicación
Aeronáutica	Materiales reforzados, más ligeros; pinturas más brillantes, con efectos de color, anti-corrosivas y anti-incrustantes; aditivos para diesel que permiten una mejor combustión; neumáticos más duraderos y reciclables.
Electrónica y comunicación	Memorias de alta densidad y procesadores miniaturizados, células solares, tecnología inalámbrica, pantallas planas.
Química y materiales	Pinturas anticorrosión, catalizadores, textiles con recubrimientos antibacterianos y ultra resistentes. Materiales más ligeros y resistentes.
Farmacia, biomedicina y biotecnología	Medicamentos a medida liberados en órganos específicos, kits de autodiagnóstico, biosensores, prótesis, implantes.
Cosmética	Cremas solares transparentes, nanoesferas con antioxidantes.
Salud	Dispositivos de diagnóstico y detección miniaturizados, destrucción de tumores por calor, terapia génica, microcirugía y medicina reparadora: nanoimplantes y prótesis, membranas para diálisis.
Energía	Generación de energía fotovoltaica, nuevos tipos de baterías, ventanas inteligentes, materiales aislante más eficientes.
Medio ambiente y ecología	Disminución de las emisiones de CO <sub>2</sub> , producción de agua ultrapura a partir de agua de mar, pesticidas y fertilizantes eficaces y menos dañinos, sensores para la limpieza del medio ambiente.
	Sistemas de vigilancia miniaturizados, sistemas de



Defensa	orientación más precisos.
Alimentación	Envases con propiedades antimicrobianas, detección de contaminantes patógenos, envases interactivos con sensores, etc. Liberar de forma controlada nuevos aromas o sabores mediante nanocapsulas, conservantes más eficaces, potenciadores de sabor, etc.

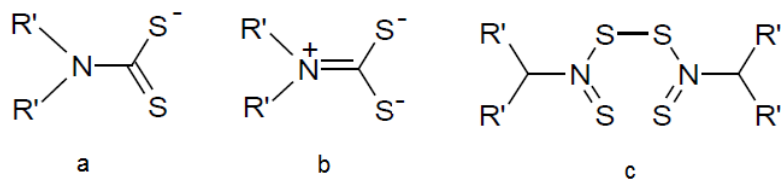
Por lo tanto, vemos que la aplicación de la nanotecnología implica un beneficio muy importante para ésta. La mayoría de las aplicaciones mencionadas implican la participación de nuevos materiales, los cuales ofrecen propiedades radicalmente diferentes a través del funcionamiento de la nanoescala (Ruiz, Rosas, 2010), (Torres-Castro, *et al.* 2011), (Vineet Kumar and Sudesh Kumar, 2008).

### 2.3. Ditiocarbamatos (DTC)

#### 2.3.1 Definición, tipos de coordinación y síntesis de DTC

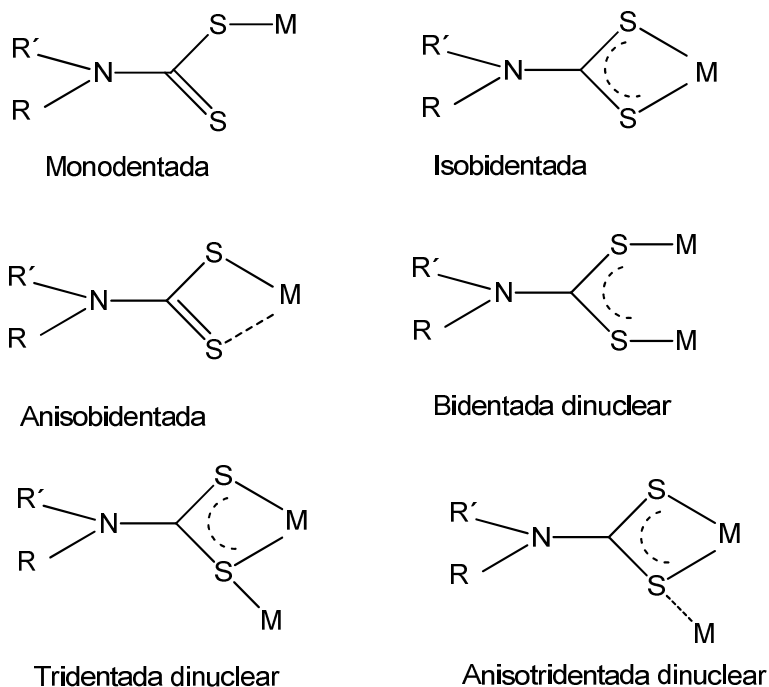
Los derivados de ditiocarbamatos son utilizados como agentes anticancerígeno, antimicrobiano o como insecticidas, por ejemplo para la eliminación de la larva del mosquito, entre otros. Particularmente los ditiocarbamatos de estaño son utilizados como precursores para la formación de nanopartículas de disulfuro de estaño.

La fórmula genérica de los ditiocarbamatos es:  $S_2CNR'_2$ , son reconocidos como una clase de agentes de coordinación de metales importantes; los ditiocarbamatos presentan varias formas de resonancia (figura 2.7).



**Figura 2.7.** Estructuras genéricas, anión ditiocarbamato (a), estructura importante de resonancia del anión ditiocarbamato (b), disulfuro tiuram (c).

Una de las características más importantes presentes en algunos ligantes unidos a ditiocarbamatos, es su diversidad estructural que podrían adquirir los compuestos de coordinación formados con metales de transición y del grupo principal. La estabilización de altos números de oxidación del centro metálico se da gracias a la alta densidad electrónica en los átomos coordinantes, debido a la deslocalización electrónica presente en el ligante, por lo que de forma similar a los carboxilatos, puede presentarse diferentes maneras de coordinación hacia los centros metálicos (figura 2.8).

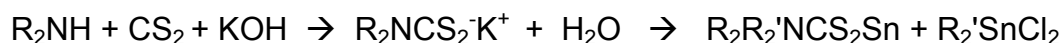


**Figura 2.8.** Tipos de coordinación observados en DTC de metales de transición y del grupo principal.

### *Síntesis de ditiocarbamatos:*

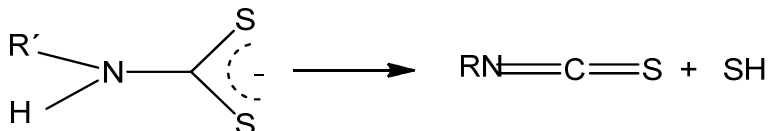
Los ditiocarbamatos son el resultado de la reacción de disulfuro de carbono con una amina secundaria en presencia de una base. Por lo general las reacciones son realizadas en agua, metanol o etanol y, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) como base, la recomendación de algunos autores es que la reacción sea llevada a cabo a bajas temperaturas.

Este tipo de reacciones son rápidas y presentan altos rendimientos.



Las dialquilaminas reaccionan de esta manera por lo general. Presentan alta solubilidad en agua. Las sales de ditiocarbamatos cuando son precipitadas por lo general tienden a formar sólidos blancos.

Al utilizar aminas primarias los ditiocarbamatos generados por lo general son menos estables que sus contrapartes generadas por aminas secundarias, ya que se pueden descomponer para dar el correspondiente isotiocianato (figura 2.9).



**Figura 2.9.** Formación de isotiocyanatos.

### **2.3.2 Propiedades de DTC**

La explotación de los ditiocarbamatos radica en su facilidad de síntesis a partir de materiales de partida baratos, fácilmente disponibles y, la capacidad de sintonizar las propiedades de solubilidad, volatilidad y la descomposición de los complejos a través de cambios sencillos en los sustituyentes amina. La volatilidad y estabilidad de productos secundarios son también una ventaja, ya que llevan a su fácil extracción de los materiales de sulfuro deseados. Tales síntesis generalmente implican la descomposición de los complejos de ditiocarbamato en aminas primarias.

Los complejos de ditiocarbamato ( $MS_2CNR_2$ ) han sido ampliamente utilizados debido a su capacidad sin par como un quelato, que ha llevado a la formación de complejos para los elementos del bloque d, para todos los estados de oxidación, ha eclipsado en gran medida el potencial para la modificación de los sustituyentes de la unidad  $NR_2$ . Atendiendo esta propiedad se han logrado la construcción de conjuntos de multimetálicos logrados a través de la manipulación de los donantes unidos a la columna principal del compuesto de coordinación, esto ha llevado a una funcionalidad versátil y reactiva, en estos puestos ha permitido que la coordinación del ditiocarbamato funcione como un centro de reactividad en la molécula.

Estas características se han utilizado para la formación de interacciones no covalentes azufre-metal, pueden ser modulados por el tamaño del catión y afectan a las propiedades de los sólidos. Además, los ditiocarbamatos se pueden usar para inducir contactos  $C-H \cdots \pi$  (quelato) cerca; esta interacción emergente proporciona sitios para las interacciones intermoleculares sobre la quelación y puede desempeñar un papel en la estabilización de una red cristalina. Mientras que los ditiocarbamatos se han utilizado en la química supramolecular para numerosos metales.

### **2.3.3 Aplicaciones de DTC**

Los ligantes ditiocarbamatos (DTC) son utilizados en la química supramolecular ya que pueden formar arquitecturas complejas tales como macrociclos, jaulas, catenanos y conjuntos nanodimensionales, los cuales se pueden generar a partir de una variedad de estructuras unidas a partir de los DTC. (V. Barba, *et al.* 2012), (R. Reyes-Martínez, *et al.* 2009), (Moony C. Tong, *et al.* 2006), (Kai Chen, 2011).

Los ditiocarbamatos de órgano-estaño han exhibido un alto potencial como agentes anticancerígenos cuando se evaluaron contra una serie de cáncer humano. Los ditiocarbamatos de estaño son eficaces como antimicóticos. También presentan actividad insecticida contra algunas especies de larvas de

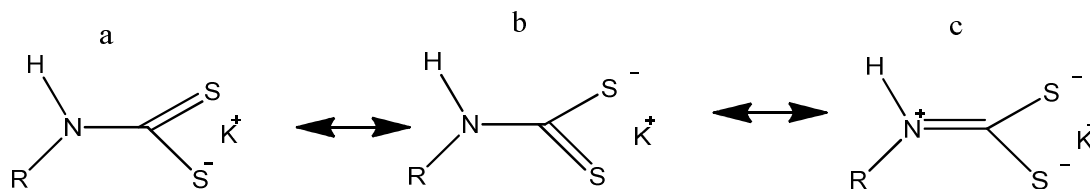
mosquitos (Wallace W. H. Wong, *et al.* 2005), (R. Reyes-Martínez, *et al.* 2008), (L. Guerrini, *et al.* 2009).

Su importancia se ha incrementado debido a su capacidad para encapsular iones y moléculas. Uso potencial como sensores cromogénicos (Juan Pablo Fuentes-Martínez, *et al.* 2009), Actualmente, uno de los principales objetivos de la química supramolecular es la de establecer estrategias de síntesis que permiten la generación de conjuntos capaces de encapsular moléculas huésped de una manera selectiva (I. Rojas-León, *et al.* 2011), (H. Tlahuext, *et al.* 2011), (A. Tlahuext-Aca, *et al.* 2012), (Chih-Yu Jao, *et al.* 2011).

### 2.3.4 DTC como estabilizadores de partículas

Los ditiocarbamatos tienen presente en su estructura átomos de nitrógeno, carbono y azufre (figura 2.8); el comportamiento de ligante que presentan los DTC es referido a los pares de electrones libres que tienen los átomos de nitrógeno y azufre. (Wei Chen, *et al.* 2007)

El uso de los DTC como estabilizadores de partículas se debe a la característica que tienen de estabilizar iones metálicos que presentan diferentes números de oxidación. En la figura 2.10 la forma resonante a y b, ayudan a estabilizar iones con estado de oxidación bajo, por lo que la forma resonante c puede estabilizar iones con estado mayor. Los ditiocarbamatos tienen la capacidad de deslocalizar la carga del metal. (S. Khan, *et al.* 2008), (H. S. Rathore, *et al.* 2007)



**Figura 2.10.** Resonancia presente en la formación de DTC con la sal de potasio.

Una de las interacciones entre Np's de plata y los DTC son los recubrimientos de partículas; obteniendo un tamaño menor a 10 nm es una opción viable para la obtención de Np's estables.

#### *Np's de plata cubiertas con DTC*

Partículas de plata de tamaño nanométrico se sintetizaron mediante el uso de ditiocarbamatos unidos a didecilamina como los ligandos protectores. Con el control de las proporciones iniciales de alimentación de metal-ligando, se encontró que el diámetro del núcleo de las partículas resultantes puede variar de aproximadamente 5 a 2.5 nm, determinados mediante el uso del microscopio de transmisión de electrones. La dispersidad del tamaño del núcleo se encontró que tiende a disminuir con el aumento de la relación de adición. Los estudios espectroscópicos UV-visible, presentan una disminución en su intensidad a medida que el tamaño del núcleo de partícula disminuyó, mientras que en mediciones electroquímicas, partículas de tamaño más pequeños dieron lugar a la carga características de voltametría de partículas bien definidas, en contraste con las respuestas sin forma de las partículas más grandes. Tales comportamientos de transferencia de electrones individuales fueron consistentes con los observados en las mediciones que implican nanopartículas STM individuales. En general, este estudio proporciona un método eficaz para la síntesis de nanopartículas de plata de tamaño nanométrico estables con interesantes propiedades electrónicas y electroquímicas. (Moony C. Tong, *et al.* 2006)

#### **2.3.5 Aplicaciones de Np's de plata funcionalizadas con DTC**

A continuación se darán algunos ejemplos de Np's de oro o plata estabilizadas con DTC y sus aplicaciones como sensores:

##### *a) Sensor de hidrocarburos aromáticos policíclicos con Np's de plata funcionalizadas con DTC mediante dispersión RAMAN (SERS)*

La creación de sensores es otra aplicación muy importante, ya que se logra la identificación de hidrocarburos aromáticos utilizando las propiedades que

presentan las Np's estabilizadas con DTC. En este trabajo se reportó la detección de trazas de hidrocarburos aromáticos policíclicos sobre ditiocarbamato calixareno [4] funcionalizado con Np's de Ag mediante dispersión Raman (SERS). Los espectros SERS informan la existencia del contaminante mediante la medición de sus características vibratorias de huellas dactilares. Además, SERS revela importante información estructural que fue crucial para entender y deducir el mecanismo de interacción huésped-receptor. La eficacia de este sistema fue verificada para un grupo de hidrocarburos policíclicos aromáticos: pireno, benzo [c] fenantreno, trifenileno y coroneno. A partir de los resultados analizados, las constantes de afinidad y el límite de detección se dedujeron para cada contaminante. (L. Guerrini, *et al.* 2009)

b) *Encapsulación de Np's de oro y plata con una capa gruesa y fina de DTC de polielectrólitos*

La funcionalización de Np's de plata se realiza mediante un recubrimiento con el DTC y polímeros que forman capas con carga eléctrica determinada. Se ha reportado la funcionalización de Np's de oro y plata con el poli(clorhidrato de alilamina) (PAH) en el cual se ha realizado la conversión de una fracción de los grupos amino del polímero en ligandos ditiocarbamato (DTC). Se observaron mejoras en las propiedades de nanoesferas de oro marcadas con un DTC anclado en lugar de una capa de la PAH. El mismo nivel de mejora no se observa en las Np's de plata, aunque hay un cambio notable en el espectro de plasmones en nanocubos de plata en que el ligando DTC interactúa con la superficie. A pesar de su funcionalización con la amina, ambas partículas de plata y oro muestran baja citotoxicidad, posiblemente debido a la absorción de las proteínas del suero formando una capa protectora sobre la superficie de la partícula cargada positivamente. (Chin-Yu Jao, *et al.* 2011)

*c) Sensor de fungicidas utilizando Np's de plata autoensambladas estabilizadas con DTC utilizando la técnica SERS.*

La preparación de sensores utilizando Np's de plata y DTC se basa en generar múltiples sitios activos para la detección en SERS. Las Np's de plata (Ag) hidrófoba de 16 nm de diámetro se autoensamblan como bloques de construcción en una emulsión para formar grandes conglomerados esféricos con la eliminación de los disolventes orgánicos. Los racimos autoensamblados de Np's de Ag tienen diámetros en el intervalo de 0.5 a 1.0  $\mu\text{m}$  y se componen de miles de Np's de Ag densamente empaquetadas, que conduce a la generación de múltiples sitios activos para la dispersión Raman de superficie (SERS) en un sólo clúster, como se observa con claridad mediante microscopía Raman confocal. Tales grupos individuales de Np's de Ag muestran actividad SERS significativa para Rodamina 6G y DTC tales como tiram (fungicida repelente de roedores). El factor de mejora para R6G se calculó para llegar a  $1 \times 10^9$ , lo que es posible para la observación de las señales SERS de una sola molécula de R6G de acuerdo con informes de la literatura. Los grupos individuales preparados de Np's de Ag se han demostrado para la detección SERS del tiram químico agrícola. Los resultados muestran que el límite de detección de tiram es tan bajo, 0.024 ppm, que es mucho menor que el límite de residuos máximo (LMR), de 7 ppm en fruta, prescrito por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). El sistema también posee la capacidad para detectar selectivamente compuestos de DTC sobre otros tipos de producto químico agrícola. Además, claveteado y pruebas de recuperación muestran que los grupos de Np's de Ag se pueden utilizar para detectar tiram en el agua del lago natural y jugo de manzana comercial, sin mucha interferencia. (Chao Yuan, *et al.* 2011)

*d) Np's de oro y plata envueltas con grandes polielectrolitos utilizando DTC como anclaje.*

Los DTC son utilizados como anclaje, los cuales se posicionan sobre las Np's de plata formando varias capas que recubren las partículas. Los ditiocarbamatos (DTC) surgen como una alternativa superior a tioles para el anclaje de capas



funcionales a las Np's de metales nobles, proporcionando una unión más fuerte a una gama más amplia de materiales. Los DTC se sintetizan habitualmente por condensación de aminas primarias o secundarias con disulfuro de carbono en condiciones básicas. Si bien esto es fácil de llevar a cabo, se puede presentar un desafío si el objetivo es producir una superficie funcionalizada con aminas, las cuales tenderían a ser consumidos por la reacción.

De no superar este problema mediante la conversión de una fracción de los grupos amina, el poli(clorhidrato de alilamina) (PAH) y la polietilenimina lineal (L-PEI), a grupos de DTC que luego son absorbidos sobre la superficie de las Np's de plata o de oro. Esto se traduce en una superficie funcionalizada con amina similar a lo que se puede obtener mediante simple fisisorción del polication sobre las partículas. Esto resulta en una capa de cobertura que es tanto más robusta y significativamente más delgada que por fisisorción, todo ello sin comprometer la estabilidad coloidal de las partículas. El DTC anclado en capas funcionales es robusto tanto para la funcionalización y para la aplicación de una multicapa de polielectrólito sobre las partículas.

*e) Síntesis de éter aza-corona modificados con Np's de plata utilizado como sensor colorimétrico para Ba<sup>2+</sup>*

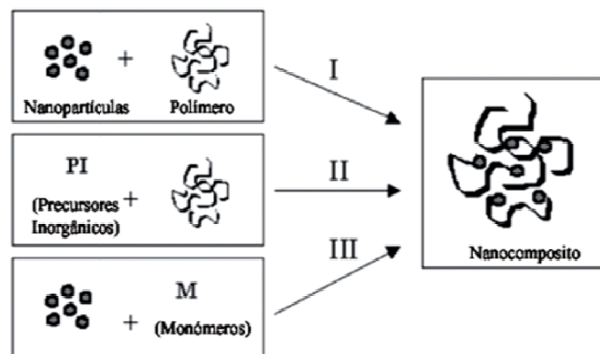
Este es el primer informe del uso de ACE para modificar Np's de plata. La modificación de la ECA-Ag Np's tiene un buen reconocimiento de Ba<sup>2+</sup>, con el límite de detección de 10<sup>-8</sup> mol/L. Es razonable creer que Ba<sup>2+</sup> indujo el autoensamblaje de las Np's de Ag por la formación de la estructura sándwich con ACE. Utilizando el color característico de la formación de las Np's de plata (amarillo), se preparan sensores los cuales al cambiar la coloración de la solución, es un indicativo directo y visual; esto es posible debido a la funcionalización de las partículas de plata con DTC-corona los cuales atrapan átomos específicos de algún contaminante. (H. Li *et al.* 2010)

## 2.4. Nanocompositos (NC's)

### 2.4.1 Definición y tipos de los NC's

A los materiales compuestos por dos o más componentes se les denomina nanocompositos (NCs), al que se encuentra en mayor proporción se le denomina matriz y al de menor presencia carga, este último debe estar en un tamaño nanométrico.

Tanto la matriz como la carga pueden ser de distintos materiales; es así como se lleva a cabo la formación de nanocompositos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros), entre otras. Las cargas pueden ser de estos materiales dando lugar a una matriz-carga, metal-metal, metal-inorgánico, o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras combinaciones (figura 2.11).



**Figura 2.11.** Estrategias de síntesis de nanocompositos: I) mezcla simple de dos componentes; II) preparación de Np's *in situ* y III) polimerización de la matriz polimérica *in situ*.

### 2.4.2 Propiedades de los NC's

El uso de los polímeros para la formación de compositos ha mostrado un gran interés en los campos académicos e industrial, debido principalmente a las aplicaciones mecánicas. Una de las razones más importantes es el gran reforzamiento mecánico de los polímeros cuando partículas de tamaño nanométrico son dispersadas, en comparación cuando las partículas tienen un tamaño macrométrico.

La adición de cargas más común en las matrices poliméricas son: partículas esféricas (silica, metal y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados).

En el caso de las partículas esféricas, el cambio en el diámetro de la esfera del tamaño micrométrico (compositos) al tamaño nanométrico (nanocompositos), presenta modificaciones o alteraciones muy representativas en el incremento del área interfacial y con esto los cambios son muy drásticos en el material.

Entonces, cuando las nanopartículas de carga se dispersan en la matriz polimérica, las propiedades de estos materiales se ven altamente afectadas por las características de la interfase entre los componentes.

Esto hace que para algunos sistemas polímero-carga, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado compatibilizante para la obtención de efectivas modificaciones en sus propiedades.

### **2.4.3 Aplicaciones de los NC's**

La nanotecnología ofrece un enorme rango de aplicaciones potenciales que van desde la electrónica, las comunicaciones ópticas y los sistemas biológicos, hasta los nuevos materiales. La aplicación de esta ciencia a materiales compuestos no ha sido la excepción; así ha dado lugar a los nanocompuestos, materiales en los cuales los refuerzos tienen tamaños de 10 nm. Ejemplos de nanomateriales son los polímeros reforzados con nanotubos de carbono.

Los beneficios de esta combinación consisten en mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Por ejemplo, la conductividad térmica de un nanotubo de carbono es cuatro veces mayor que la del mejor polímero conductor, en tanto que la resistencia mecánica es mayor que la de un acero (bajo ciertas condiciones de comparación); además, los nanotubos pueden ayudar a que los polímeros sean conductores de corriente eléctrica. Todo esto hace de los

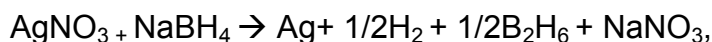
polímeros reforzados con nanotubos, materiales potenciales para elementos disipadores de calor, aplicables a partes sometidas a altos esfuerzos mecánicos y tanques de gasolina para vehículos. Simultáneamente a la investigación en nanocompuestos con matriz polimérica, recientemente se ha dado un mayor auge al desarrollo de materiales nanocompuestos con matriz metálica. (J. Ou *et al.* 2014)

## CAPÍTULO 3

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### **3.1 Síntesis de Np's de Ag esféricas con NaBH<sub>4</sub> como reductor y ditiocarbamatos como estabilizadores**

La síntesis para la obtención de Np's de plata se realizó a través de la reducción de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>), el agente reductor puede variar así como las cantidades relativas, concentraciones de reactivos, temperatura y tiempo de reacción, lo que originó diferentes tamaños de partículas y morfologías. Se utilizó el borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) como agente reductor presentado una solución coloidal de color amarillo brillante. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



De acuerdo a la reacción se tiene que por cada mol de nitrato de plata y borohidruro de sodio, se obtiene un mol de plata en forma de Np's de plata, media mol de hidrógeno gaseoso, media mol de diborano y un mol de nitrato de sodio.

Para la reducción total de nitrato de plata es necesario un exceso de borohidruro de sodio, así como para su estabilidad. Para la síntesis se utilizaron 30 mL (0.0643 mmol) de borohidruro de sodio 2.14 mM a 10 °C en agitación durante la adición de 10 mL (0.0094 mmol) de nitrato de plata 0.946 mM a temperatura ambiente, con una velocidad de una gota por segundo. La reacción se agitó a 250-300 rpm, después de la adición de los 10 mL de nitrato de plata la solución tomó un color amarillo brillante indicando la formación de las Np's de plata con una concentración de  $2.36 \times 10^{-4}$  M. Inmediatamente después de verter todo el nitrato de plata se dejó de agitar. Con este procedimiento se obtuvo Np's de plata de morfología esférica y un tamaño de partícula aproximado a los 12 nm. (Reynoso G. P. J. (2011) tesis profesional de Maestría CIICAp.)

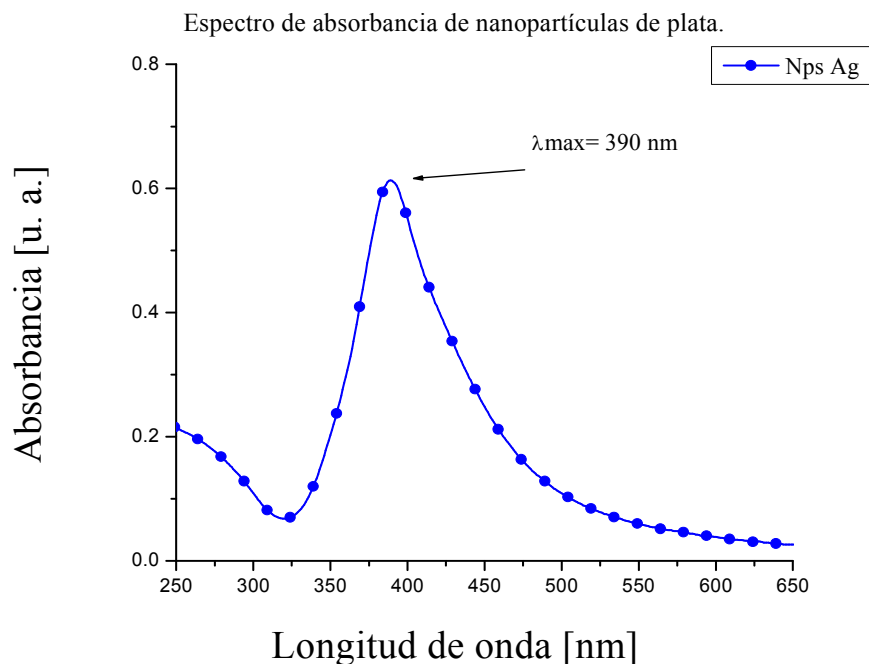
La estabilidad de las Np's de plata ésta dada en primera por la adsorción de borohidruro, proporcionando una capa superficial negativa en cada partícula, evitando la aglomeración y precipitación de éstas. En cuanto a la cantidad de

borohidruro, ésta no debe ser demasiada alta ya que aumentaría la fuerza iónica total y favorecería la aglomeración y, posteriormente la precipitación de las partículas. La adsorción de polímeros para estabilizar las Np's es una práctica muy común en las diferentes síntesis para obtención de Np's. Sin la presencia del estabilizador en esta síntesis, la solución cambia de color conforme pasa el tiempo, de un amarillo brillante (figura 3.1), pasa a un naranja-marrón, terminando en un gris con un precipitado en el fondo del matraz.



**Figura 3.1.** Imagen de la formación de Np's de plata, color amarillo brillante.

La interacción de la radiación UV con las Np's de plata produce oscilaciones en la capa superficial de electrones de conducción formando un plasmón de superficie. Esto resulta en un pico de absorbancia producto de la resonancia del plasmón superficial, el cual se lleva a cabo en los electrones libres en la superficie de la NP, los cuales al interactuar con la radiación UV dan lugar a una absorbancia de energía. La determinación de la frecuencia e intensidad de esta resonancia se debe al tamaño de la partícula, morfología y la función dieléctrica del medio circundante. La formación del pico típico de la resonancia de plasmón superficial aproximadamente a 400 nm, indica la formación de Np's de plata (figura 3.2).



**Figura 3.2.** Espectro de absorbancia de la solución de Np's de plata, banda de absorción a 390 nm.

El tamaño de partícula es estimado mediante la longitud de onda del máximo valor de la banda de absorción; cuanto mayor es el tamaño de la partícula la banda se desplaza a longitudes de onda mayores y se hace más ancha (S. D. Solomon *et al* 2007).

La morfología se comprobó con el análisis de SEM indicando una forma esférica, el tamaño del diámetro promedio es de  $12.7 \pm 1.2$  nm (figura 3.3).

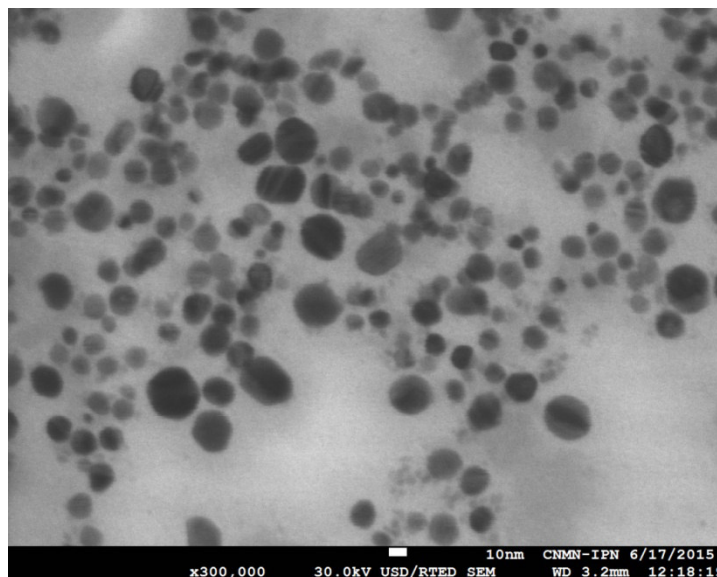


Figura 3.3. Imagen de HR-SEM indicando la morfología esférica.

### **Funcionalización de las Np's metálicas con el DTC.**

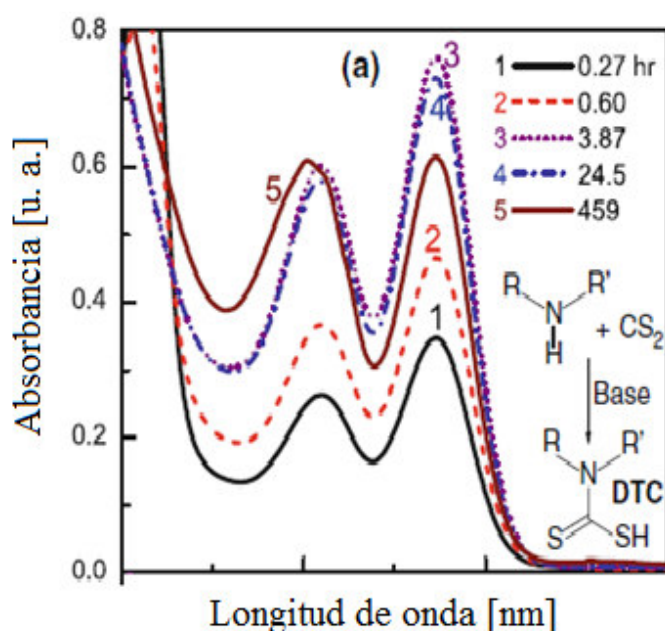
Se inició con la funcionalización de las Np's de plata con el ditiocarbamato, se plantearon cuatro métodos para la funcionalización, los cuales se mencionan a continuación:

1. Síntesis del ditiocarbamato de potasio (DTC-K) y utilizarlo en la síntesis de las nanopartículas *in situ*.
2. Síntesis del DTC-K y funcionalizar las Np's ya sintetizadas.
3. Síntesis del compuesto de coordinación de estaño de R=Me (DTC-Sn-Me) y sustituir el estaño por las Np's metálicas.
4. Formación del compuesto de coordinación de estaño de R=*n*Bu (DTC-Sn-*n*Bu) y sustituir el estaño por las Np's metálicas.

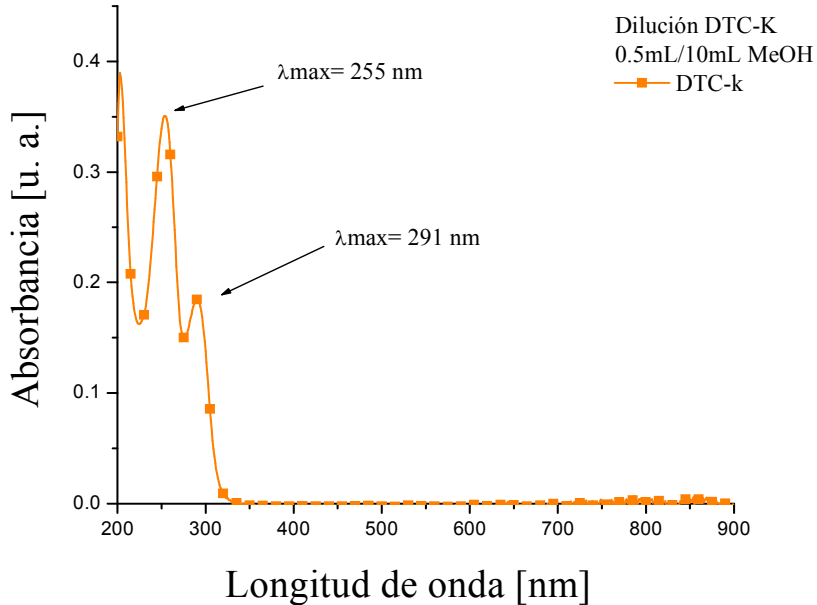


### 3.1.1 Transmetalación con el ditiocarbamato DTC-K.

La síntesis para la formación del ditiocarbamato de potasio (DTC-K) se realizó a partir de la amina secundaria 4-(etilaminometil)-piridina (0.0619 g, 0.454 mmol) con hidróxido de potasio (0.025 g, 0.445 mmol), disulfuro de carbono (0.0346 g, 0.454 mmol) y 20 mL de metanol, a temperatura ambiente por dos horas (V. Barba *et al.* 2012). La literatura indica que el análisis de UV-vis muestra dos bandas de absorción características de la formación del grupo DTC aproximadamente a 260 y 300 nm respectivamente (figura 3.4 y 3.5).

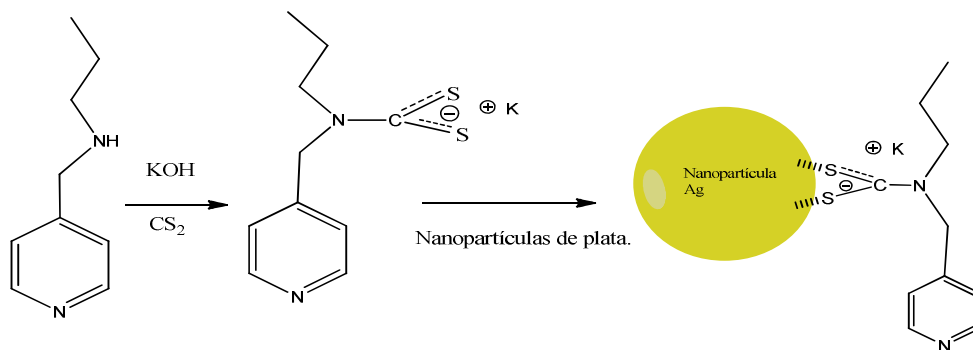


**Figura 3.4.** Imagen reportada de la formación del grupo ditiocarbamato (DTC) (K. Chen and H. D. Robinson, 2011).



**Figura 3.5.** Espectro UV de la síntesis utilizada para la formación del DTC-K.

La metodología consistió en realizar dos diluciones: se tomaron 2 mL y aforaron a 10 mL con agua  $4.7 \times 10^{-5}$  M, de esta dilución se tomaron 9 mL ( $4.23 \times 10^{-4}$  mmol) para trabajar, con el DTC. En el caso de la solución del DTC-K se tomó 1 mL y se aforó a 10 mL con metanol (MeOH) y de esta dilución tomar 2 mL y aforar a 10 mL con MeOH, de esta última dilución  $4.54 \times 10^{-4}$  M se adicionan de 10  $\mu$ L a 150  $\mu$ L del DTC-K ( $4.73 \times 10^{-6}$  a  $6.81 \times 10^{-5}$  mmol) a la solución de NP de Ag y aforar a 10 mL con agua, las soluciones son puestas en agitación (120 rpm) durante 5 min (figura 3.6).



**Figura 3.6.** Imagen de la reacción entre el DTC-K y las Np's de plata.

### 3.1.2 Transmetalación con el ditiocarbamato DTC-Sn-Me.

La metodología consistió en realizar una dilución de la solución de Np's de plata, tomar 2 mL y aforar a 10 mL con agua, de esta dilución tomar 9 mL ( $4.25 \times 10^{-4}$  mmol). En el caso de la solución del DTC-Sn-Me (figura 3.7), se prepara una solución pesando 0.0114 g del DTC disolviendo en 10 mL de metanol de la cual se toma 1 mL y se aforó a 10 mL con metanol (MeOH) y, de esta dilución tomar 2 mL y aforar a 10 mL con MeOH. De esta última dilución ( $3.98 \times 10^{-5}$  M) se adicionan de 10  $\mu$ L a 150  $\mu$ L del DTC-Sn-Me a la solución de NP de Ag y aforar a 10 mL con agua desionizada, las soluciones son puestas en agitación durante 5 min a 620 rpm, logrando la unión de NP de plata con el DTC, (figura 3.8).

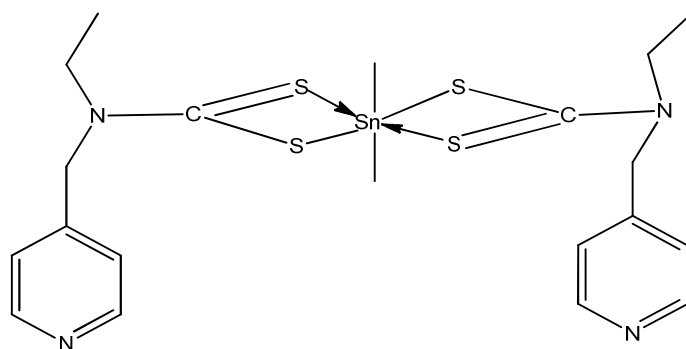


Figura 3.7. Estructura del ditiocarbamato de estaño Me (DTC-Sn-Me).

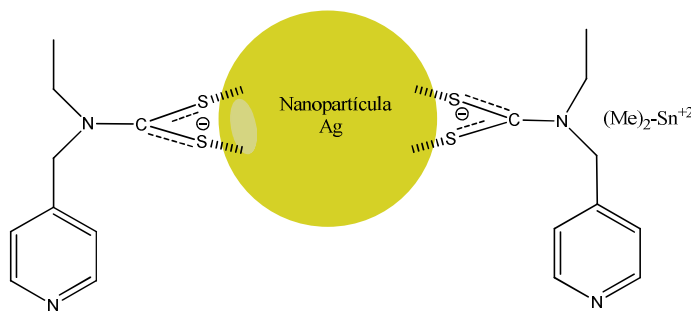


Figura 3.8. Representación de la unión del DTC con la Np's de plata.

### 3.1.3 Transmetalación con el ditiocarbamato DTC-Sn-*n*Bu.

La metodología es la misma que se utilizó con los otros DTC's, sólo cambia la estructura del DTC-Sn-*n*Bu (figura 3.9), que vuelve más soluble a este DTC lo que provoca un mejor acoplamiento con la NP metálica (figura 3.10). Se realizó una dilución 1 mL del DTC en 10 mL de MeOH y después 0.5 mL de la dilución en 10 mL de MeOH para obtener la concentración adecuada ( $8.69 \times 10^{-6}$  M) para la estabilización de las Np's metálicas.

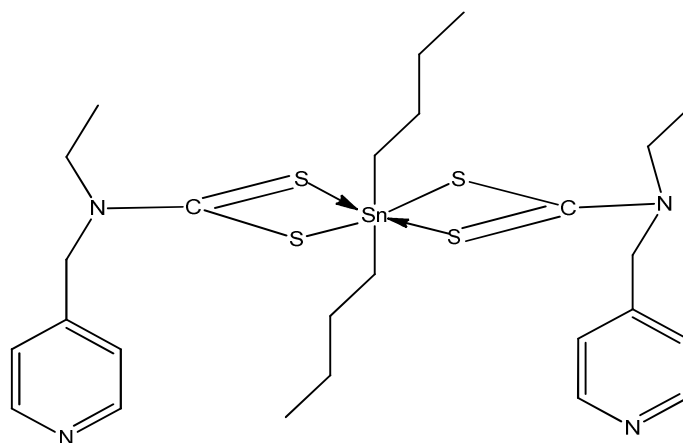


Figura 3.9. Estructura del ditiocarbamato de estaño nBu (DTC-Sn-*n*Bu).

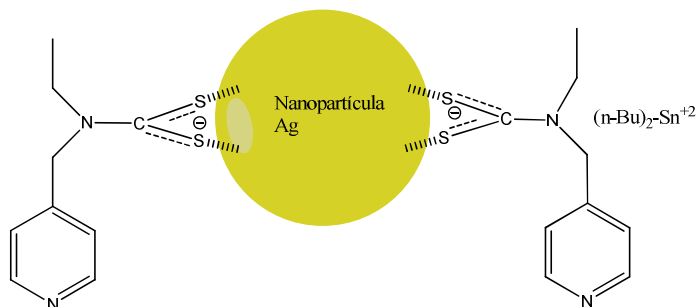
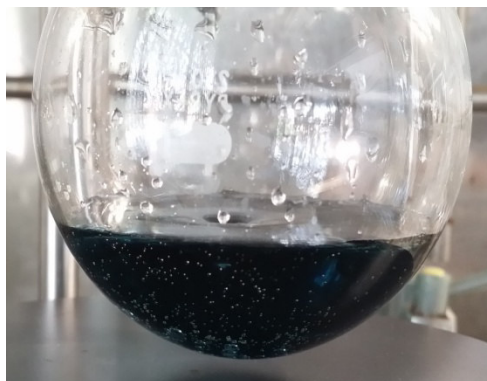


Figura 3.10. Representación de la unión del DTC-Sn-*n*Bu con la Np's de plata.

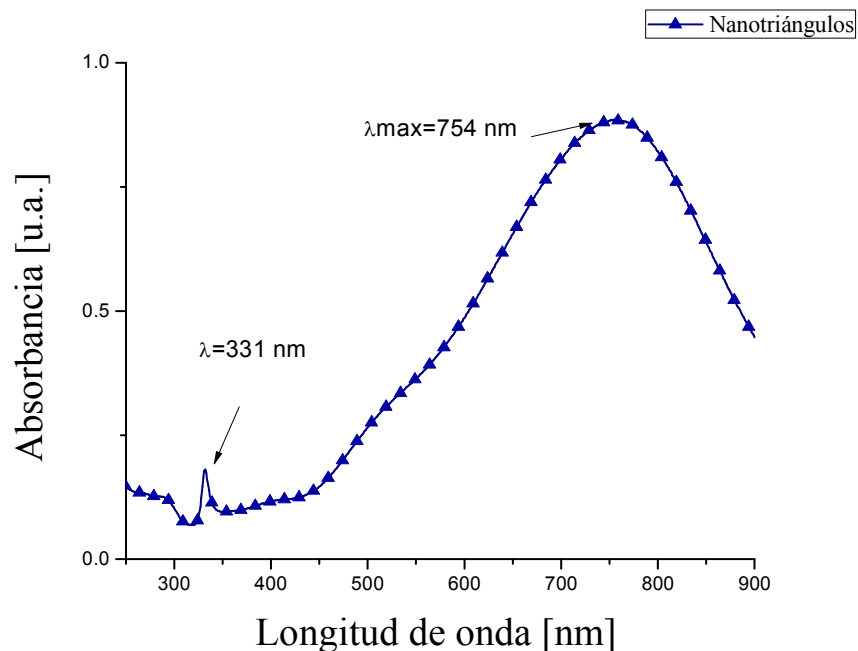
### 3.2 Síntesis de nanotriángulos (Nt's) de Ag mediante la reducción de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), citrato trisódico ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Se preparan 50 mL de una solución de  $\text{AgNO}_3$  (0.14 mM), 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaBH}_4$  (0.21 mM), se adicionaron 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 3 mL de citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) (30.22 mM). Se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente y en agitación constante a 1500 rpm; físicamente se observaron cambios de coloración de transparente cambió a un tono amarillo e inmediatamente cambió a un tono azul, indicativo de la formación de los nanotriángulos (Nt's) de plata (figura 3.11). (G. Si *et al.* 2011)



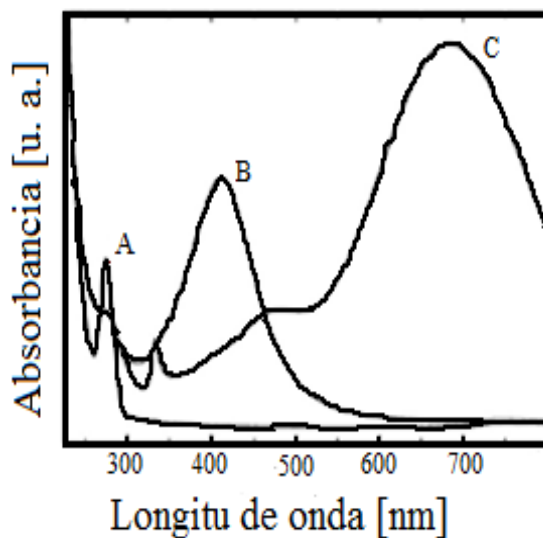
**Figura 3.11.** Imagen de la formación de Nt's de plata, color azul.

Se almacena la solución resultante y la estabilidad reportada es por 3 meses. Se analizó la solución por UV-vis obteniendo un espectro con dos bandas una a 331 nm y la otra a 754 nm lo cual corrobora la presencia de los Nt's de plata (figura 3.12).



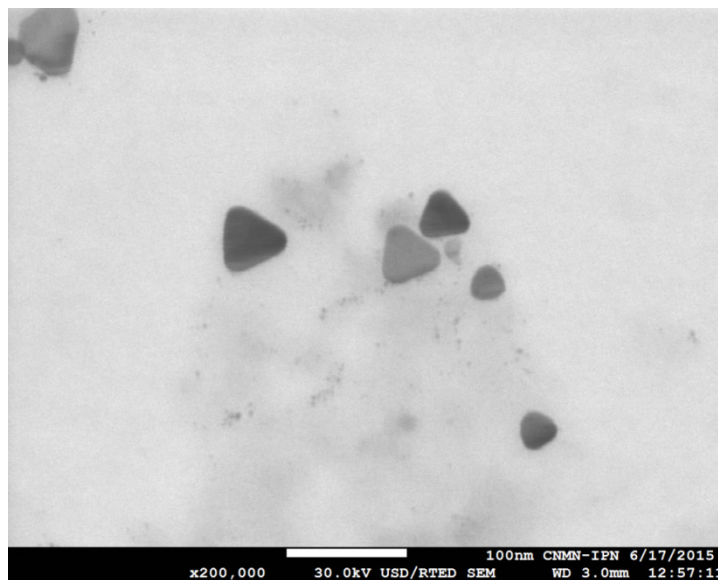
**Figura 3.12.** Espectro Nt's de plata.

La teoría muestra los resultados del análisis UV-vis (b), indicando la formación de dos bandas las cuales son características de la resonancia de plasmón de superficie, perteneciente a la morfología de nanotriángulos (figura 3.13). (G. Si *et al.* 2011).



**Figura 3.13.** Espectro reportado en la literatura de la formación de Nt's. (G. Si *et al.* 2011).

La confirmación de la obtención de los Nt's se realizó mediante el análisis por HR-SEM, donde observamos la presencia de Nt's de un tamaño de lado de borde de  $28.9 \pm 0.8$  nm (figura 3.14).



**Figura 3.14.** Imagen de HR-SEM indicando la morfología triangular.

La estabilidad reportada es de los Nt's es de tres meses (G. Si *et al.* 2011) ; la síntesis que se utilizó es diferente y se presenta la misma estabilidad de tres meses; se realizó un análisis de UV-vis (figura 3.15) en el cual se presenta un espectro muy similar al de la solución recién preparada solo que el pico de 327 nm disminuye respecto al anterior que está en 331 nm y la banda que se encontraba a 754 nm cambia a 902 nm es decir existe un movimiento batocrómico el cual indica un crecimiento en las partículas pero aún se conserva la morfología triangular, físicamente se conserva el color azul de la solución inicial.

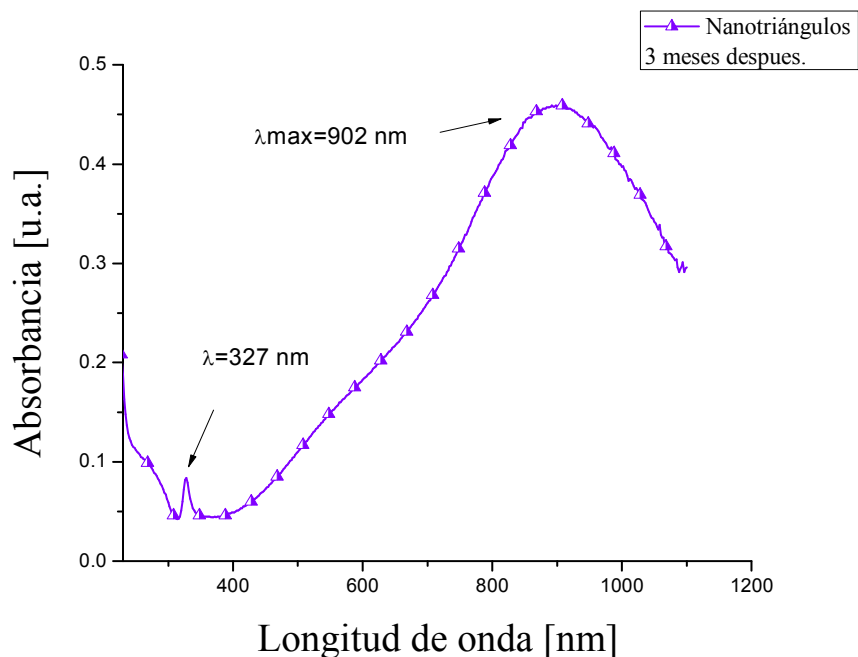


Figura 3.15. Espectro de los Nt's de plata después de tres meses.

### 3.3 Síntesis y caracterización fisicoquímica de Np's de los derivados de PT.

#### 3.3.1 Preparación de las Np's del copolímero basado en 3-hexiltiofeno (HT) y el tiofeno funcionalizado: 2-(tiofen-3-il) acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo (PI).

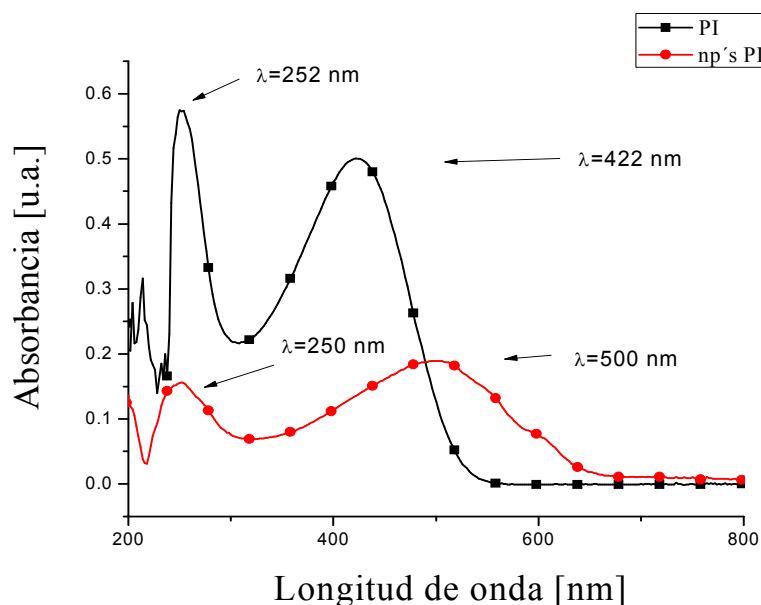
El copolímero **PI**, es derivado del 3-hexiltiofeno y el 2-(tiofen-3-il) acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etilo, con una relación entre monómeros 5/95, con configuración de diadas de **HH** 33 %, **HT** 67 % y triadas de **HT-HT** 43 %, **TT-HT** 18 %, **HT-HH** 20 %, **TT-HH** 19 %. Este copolímero presenta valores de  $M_n = 24574$  (g/mol),  $M_w = 236264$  (g/mol) y  $IPD = 9.6$ , (tabla 3.1).



**Tabla 3.1.** Relación de las propiedades fisicoquímicas del copolímero PI.

Polímero	Rendimiento parte soluble (%)	Relación de monómeros	Pesos moleculares				Estabilidad térmica
			$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	IPD	$T_d$ (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>PI</b>	63	5/95	24574	236264	9.6	485	62.0

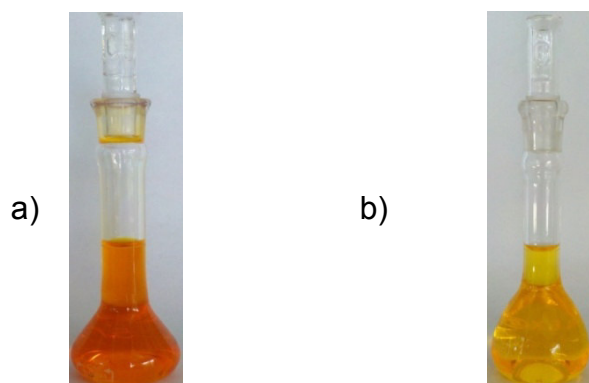
El análisis de UV-vis (figura 3.16) muestra dos picos a 252 y 422 nm, para el espectro del polímero y, para la formación de las Np's del copolímero los picos están a 250 y 500 nm. Se puede observar un corrimiento hacia el rojo del espectro por parte de las Np's del polímero, indicando un cambio en la estructura del polímero; con lo que podemos predecir la formación de las Np's del polímero.



**Figura 3.16.** Espectro del copolímero PI y de sus Np's.

La parte experimental para la obtención de las Np's del copolímero se llevó a cabo mediante la siguiente metodología: en un matraz se agregaron 5 mg del copolímero **PI**, se disolvieron en 5 mL de THF, de esta disolución se tomaron 0.3 mL (300  $\mu$ L) con una micropipeta, aforando a 10 mL de THF con lo cual se tiene una disolución de 0.03 mg/mL (figura 3.17).

De esta última disolución se prepararon diferentes soluciones con distintos porcentajes, adicionando la disolución del copolímero a otro disolvente (agua) donde el copolímero **PI** es insoluble. Lo anterior, permitió la obtención de las Np's del copolímero.



**Figura 3.17.** Disoluciones del copolímero en THF: a) disolución de 5 mg del copolímero en 5 mL de THF y, b) disolución de 0.3 mL de la solución (a) en 10 mL de THF.

Al tener lista la disolución del copolímero en THF se prepararon soluciones con diferentes relaciones de la solución del copolímero y de agua, siendo ésta el otro disolvente en el cual el copolímero es insoluble, (tabla 3.2):

**Tabla 3.2.** Soluciones del copolímero PI en mezclas THF:agua.

Solución	PI en THF[mL]	Agua [mL]	Concentración [%]	Concentración $10^{-3}$ [mg/mL]	Aforo [mL]THF/agua
A	1	9	10	3	1/9
B	2	8	20	6	2/8
C	3	7	30	9	3/7
D	4	6	40	12	4/6
E	5	5	50	15	5/5
F	6	4	60	18	6/4
G	7	3	70	21	7/3
H	8	2	80	24	8/9
I	9	1	90	27	9/1

Para la preparación de estas soluciones se utilizó el siguiente procedimiento:

- 1) Se utilizó una parrilla y un minimagneto para la agitación constante de las soluciones.
- 2) En un matraz aforado, a 10 mL se adicionaron los mililitros correspondientes de agua de acuerdo con la tabla 3.2.
- 3) Se inició la agitación y se adicionaron los mililitros del copolímero en THF según la solución a preparar, esta adición fue de una gota por segundo aproximadamente con agitación constante (150 rpm).
- 4) Después de la adición del copolímero en THF, se mantuvo la agitación (150 rpm) por 10 min.
- 5) Posteriormente a la agitación, se retiró el minimagneto y se procedió a realizar el aforo de las soluciones.
- 6) Para el aforo se utilizaron unas soluciones previamente preparadas, utilizando el mismo valor del porcentaje de los disolventes sin la presencia del copolímero, por ejemplo para la solución al 30 %, se utilizó 3 mL de THF y 7 mL de agua.

La concentración ( $6 \times 10^{-3}$  mg/mL,  $2.44 \times 10^{-7}$  M) ideal en cuanto a homogeneidad de nanopartículas semiesféricas, fue la concentración al 20 %, es decir 2 mL del copolímero disuelto en THF y 8 mL de agua, por lo tanto, estos valores serán utilizados para la formación de las Np's de los polímeros.

### 3.3.2 Preparación de Np's del copolímero basado en 3-hexiltiofeno (HT) y 2-(tiofen-3-il) acetato de (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etilo (PA).

El copolímero PA, es derivado del 3-hexiltiofeno y el 2-(tiofen-3-il) acetato de (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etilo, con una relación entre monómeros de 3/97, con configuración de diadas de **HH** 28 %, **HT** 72 % y triadas de **HT-HT** 64 %, **TT-HT** 12 %, **HT-HH** 15 %, **TT-HH** 9 %. Este copolímero tiene una pureza mayor al 99%, y presenta valores de  $M_n = 4356$  (g/mol),  $M_w = 13372$  (g/mol) y  $IPD = 3.1$ , (tabla 3.3).

**Tabla 3.3.** Relación de las propiedades fisicoquímicas del copolímero PA.

Polímero	Rendimiento parte soluble (%)	Relación de monómeros	Pesos moleculares				Estabilidad térmica
			$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	IPD	$T_d$ (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>PA</b>	32	3/97	4356	13372	3.1	476	69.2

La metodología utilizada para la formación de las Np's del copolímero **PA** es la misma que se utilizó para el copolímero **PI**. La concentración en este caso para el sistema 2:8 (THF:agua) fue  $6 \times 10^{-3}$  mg/mL,  $1.38 \times 10^{-6}$  M.

El análisis de UV-vis (figura 3.18) muestra dos picos a 257 y 418 nm respectivamente para el espectro del polímero y para la formación de las Np's del copolímero las bandas están a 255 y 448 nm. De igual manera se observa un corrimiento hacia el rojo del espectro por parte de las Np's del polímero, indicando un cambio en la estructura del polímero; con lo que se puede predecir la formación de las Np's del polímero.

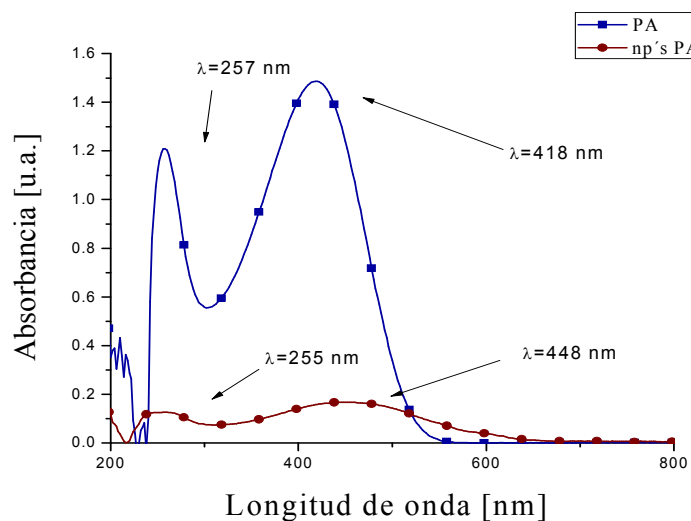


Figura 3.18. Espectro del copolímero PA y de sus Np's.

### 3.4 Obtención de nanocompositos (NCs) a partir de las nanoestructuras de Ag y las Np's de los copolímeros derivados de PT.

Se realizó la mezcla de las soluciones de Np's de plata de las dos morfologías funcionalizadas con el DTC-Sn-*n*Bu ( $8.69 \times 10^{-6}$  M) y las Np's de los copolímeros **PI** y **PA** (figura 3.19). En el caso de **PI**, este copolímero ya fue utilizado para la formación del NC con Np's esféricas de plata, siendo la unión con la morfología triangular el complemento del estudio de este copolímero.

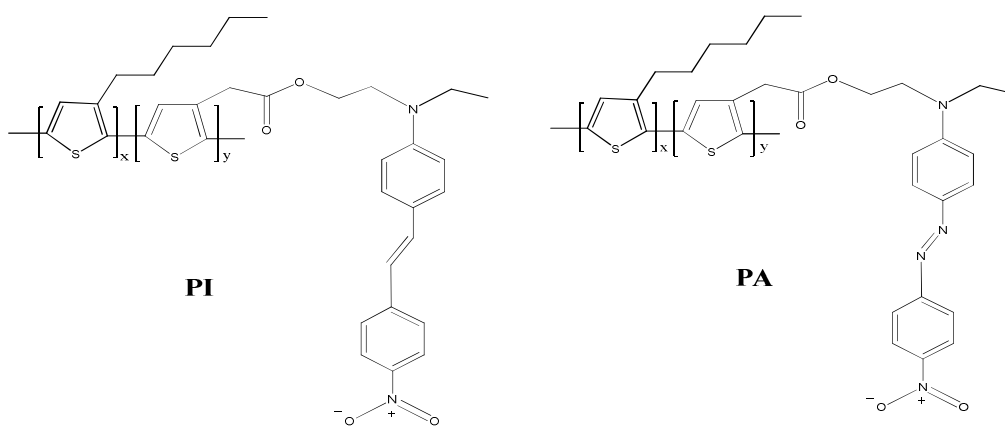


Figura 3.19. Estructuras de los copolímeros PI y PA.

Como se mencionó anteriormente la mezcla se realiza combinando las soluciones en diferentes relaciones, (tabla 3.4):

**Tabla 3.4.** Formación del NC a través de la combinación de las soluciones de Np's.

Muestra	Nanopartículas del copolímero (PI y PA) [mL]	Np's de plata (esferas y triángulos) [mL]
A	9	1
B	8	2
C	7	3
D	6	4
E	5	5
F	4	6
G	3	7
H	2	8
I	1	9

### 3.5 Equipos utilizados en la caracterización de los nanomateriales.

Espectros UV-vis

- Espectrofotómetro Genesys 10S.

Micrografías SEM y HR-SEM

- SEM modelo LEO 1450 VP que permite observar partículas de segunda fase con diámetros de hasta 1-2 micras.
- JSM-7800F Field Emission Scanning Electron. La técnica que se empleó para obtener las micrografías fue STEM "*Scanning Transmission Electron Microscopy*" la cual emplea los electrones transmitidos. También se obtuvieron imágenes utilizando los electrones retrodispersos.

## CAPÍTULO 4

### 4. Resultados y discusión

#### 4.1 Caracterización óptica y morfológica de las Np's de Ag esféricas con NaBH<sub>4</sub> como reductor y ditiocarbamatos como estabilizadores.

1. Formación del ditiocarbamato de potasio el cual es utilizado en la síntesis de las nanopartículas *in situ*.

Se realizó la síntesis de Np's de plata reduciendo el AgNO<sub>3</sub>, con NaBH<sub>4</sub> adicionando el DTC-K *in situ* preparado 5 min antes, debido a que la reacción de obtención de las Np's es muy sensible a cambios de concentración, temperatura, agitación, etc., la reacción no se pudo llevar a cabo por la adición del DTC-K, (figura 4.1).

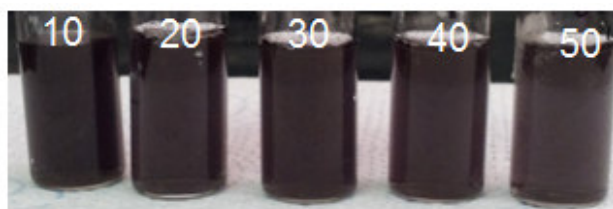


**Figura 4.1.** Imagen de la solución resultante de la adición del DTC-K *in situ* en la síntesis de Np's de plata.

##### 4.1.1 Caracterización de las Np's de DTC-Ag estabilizadas con DTC-K.

Los siguientes métodos fueron desarrollados utilizando un procedimiento resultante de la prueba y error, debido a que no hay una síntesis establecida para poder hacer la funcionalización de las Np's de plata con el DTC-K y los dos compuestos de coordinación.

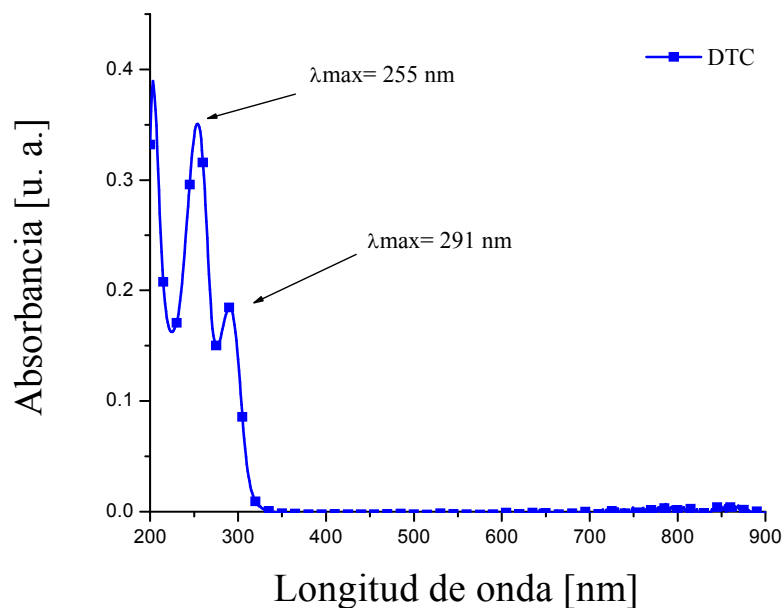
Se inició con la propuesta de que a 5 mL ( $1.18 \times 10^{-3}$  mmol) de la solución de Np's de plata se le adicionaran de 10  $\mu$ L ( $2.27 \times 10^{-4}$  mmol) a 50  $\mu$ L ( $1.13 \times 10^{-3}$  mmol) de la solución de DTC-K ( $2.27 \times 10^{-2}$  M). Sin realizar ninguna dilución de las dos soluciones base, el color de la solución de Np's pasó de un color amarillo a un color morado, como se aprecia en la siguiente imagen (figura 4.2).



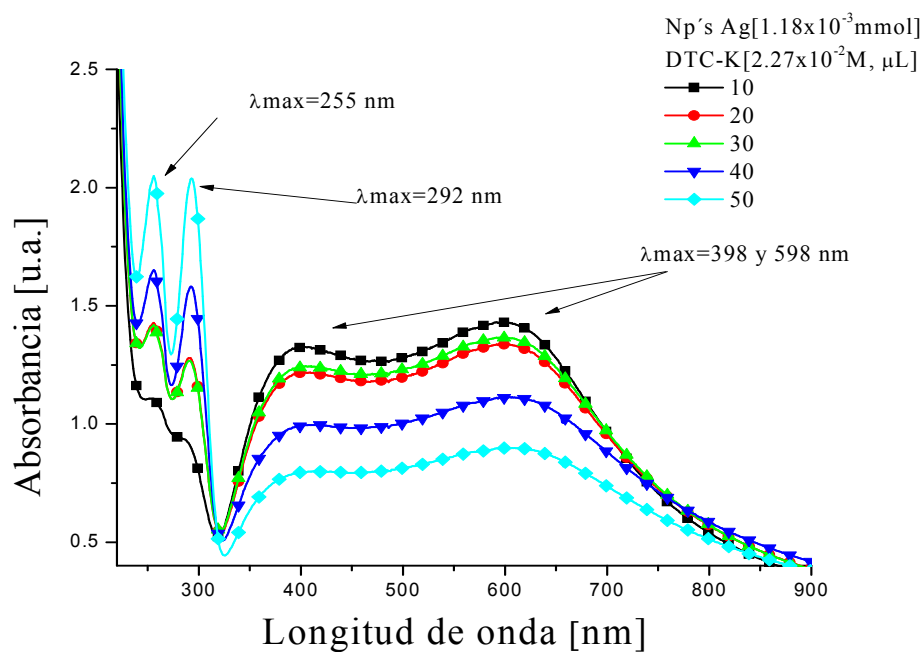
**Figura 4.2.** Solución de las Np's de plata con la adición del DTC-K (10-50  $\mu$ L).

Debido al cambio en la coloración de las soluciones se puede predecir por la pérdida del color amarillo, que ya no existe la presencia de las Np's de plata y esto se confirmó realizando el análisis óptico de absorción de radiación UV-vis. Los espectros indican la eliminación del pico a 400 nm, característico de las Np's de plata. Por otro lado, se genera una banda muy ancha de dos picos, además de los picos característicos de la presencia del grupo DTC (figura 4.3), a 260 y 290 nm, como en el siguiente espectro (figura 4.4).





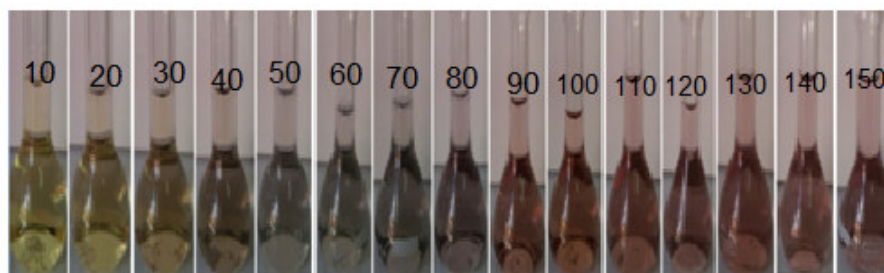
**Figura 4.3.** Espectro característico de la presencia del grupo DTC.



**Figura 4.4.** Espectro UV-vis de las soluciones donde se observa la presencia del grupo DTC.

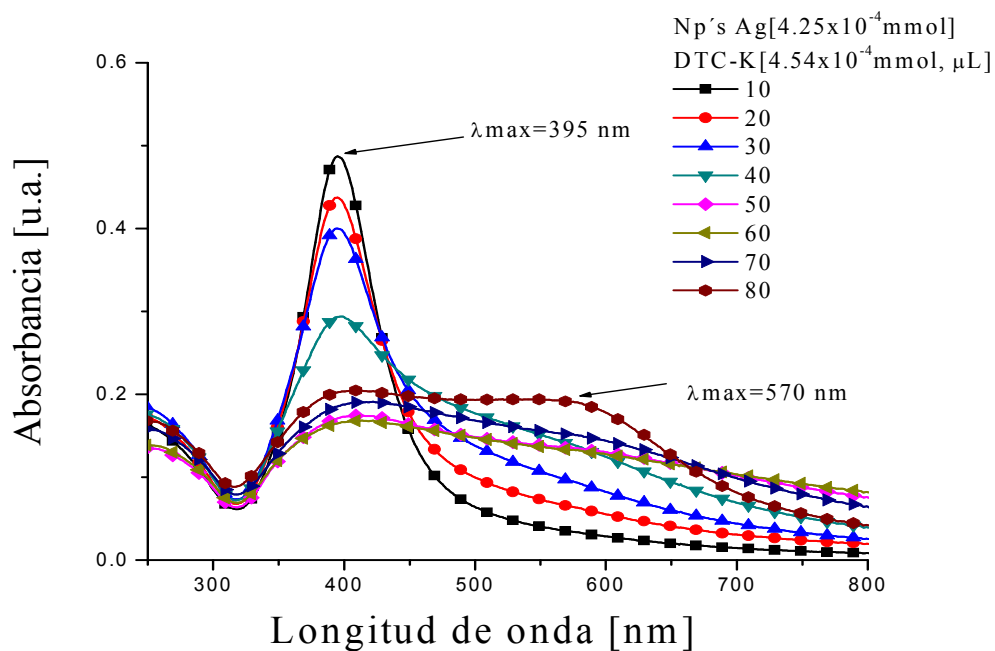
En estos resultados se observa que existe un exceso del DTC-K, por lo que se tomó la decisión de bajar la concentración de las soluciones de DTC-K y de las Np's.

Con los resultados previos, se planteó realizar soluciones con 9 mL ( $4.26 \times 10^{-4}$  mmol) de la solución de Np's de plata (2/10 mL H<sub>2</sub>O,  $4.73 \times 10^{-5}$  M) y de 10  $\mu$ L ( $4.73 \times 10^{-6}$  mmol) a 150  $\mu$ L ( $6.81 \times 10^{-5}$  mmol) de la dilución del DTC-K  $4.54 \times 10^{-4}$  M (primera dilución 1 mL en 10 mL de metanol y la segunda dilución 2 mL en 10 mL MeOH). Con lo cual se pretendió obtener la concentración ideal para la estabilidad de las Np's de plata con el DTC. Con lo anterior se obtuvieron las soluciones siguientes (figura 4.5).

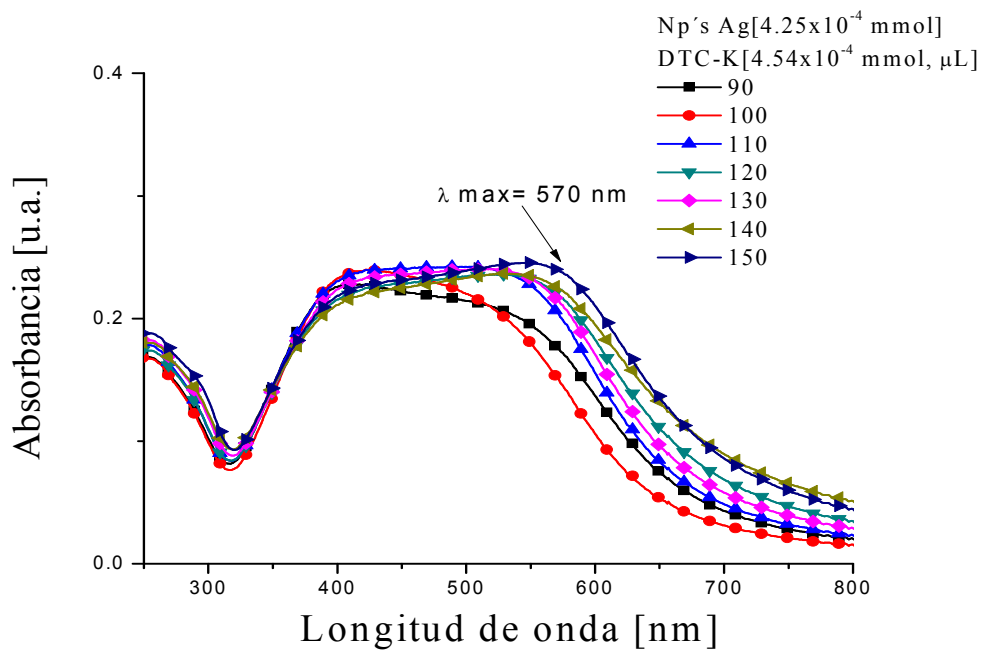


**Figura 4.5.** Serie de soluciones de las Np's de plata con la adición del DTC-K.

Los espectros UV-vis indican que al incrementar la concentración de DTC-K en relación a la concentración de las Np's de Ag, resulta en un desplazamiento batocrómico del espectro de absorbancia. Se pierde el pico característico de absorbancia de la morfología esférica de las Np's de plata, formándose una banda de absorción más ancha, lo cual indica un cambio en la morfología esférica (figuras 4.6 y 4.7).



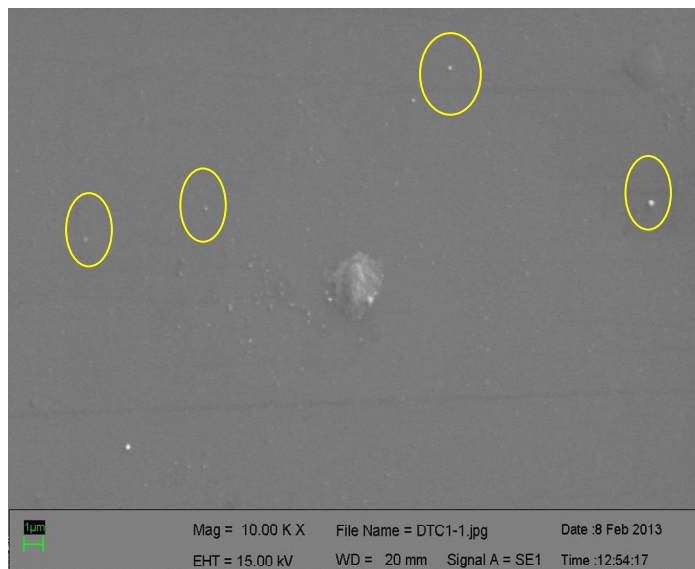
**Figura 4.6.** Espectros UV-vis de Np's de Ag con diferentes cantidades del DTC-K (10-80  $\mu\text{L}$ ).



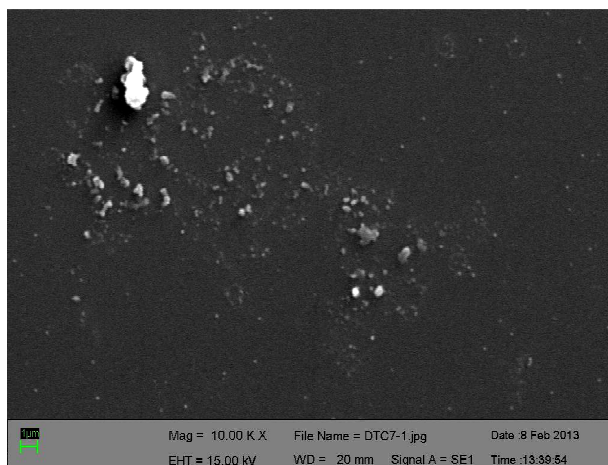
**Figura 4.7.** Espectros UV-vis de Np's de Ag con diferentes cantidades del DTC-K (90-150  $\mu\text{L}$ ).

La micrografía obtenida por SEM de la solución 1 con 10  $\mu\text{L}$  de DTC-K (figura 4.8), indica un tamaño promedio de  $68.4 \pm 4.5 \text{ nm}$ , presentando la morfología

esférica característica de las Np's de plata en relación con el espectro de UV-vis analizado. El espectro de la solución 13 con 130  $\mu\text{L}$  de DTC-K (figura 4.9), muestra un incremento en cuanto al tamaño ( $230.5 \pm 3.8 \text{ nm}$ ), la morfología deja de ser esférica pasando a formar agregados.



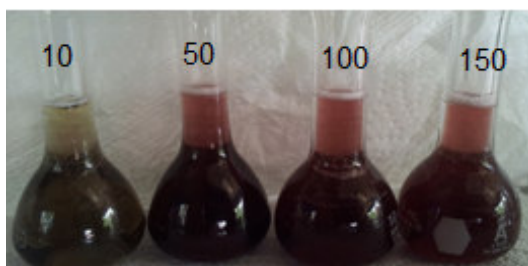
**Figura 4.8.** Imagen de SEM indicando la morfología esférica de las Np's de plata.



**Figura 4.9** Imagen de SEM indicando el crecimiento de las partículas y la formación de agregados, perdiendo la morfología esférica.

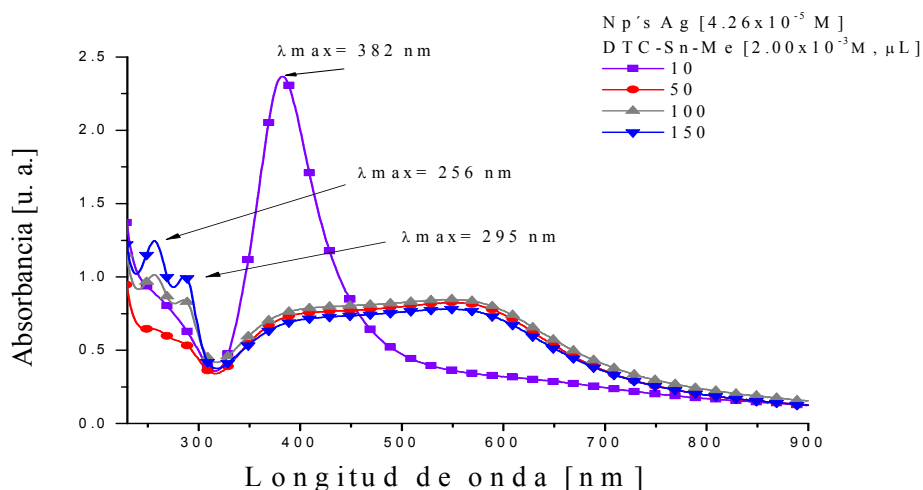
#### 4.1.2 Caracterización Np's de DTC-Ag estabilizadas con DTC-Sn-Me.

Derivado de la metodología utilizada con el DTC-K, se trabajó con el DTC-Sn-Me buscando realizar una transmetalación entre el estaño (Sn) con la plata (Ag). Se inició con la adición de 10, 50, 100 y 150  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me ( $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) a 9 mL de la solución de Np's de plata ( $4.26 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), obteniendo las siguientes soluciones (figura 4.10).



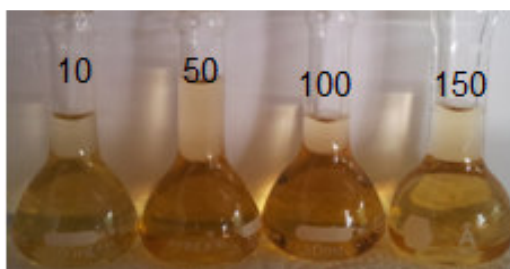
**Figura 4.10.** Soluciones de Np's de plata con la adición de 10, 50, 100 y 150  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me.

Los espectros (figura 4.11) indican la eliminación del pico a 400 nm, característico de las Np's de plata, se genera una banda muy ancha indicando la pérdida de la morfología esférica; además, la presencia de los picos característicos de la presencia del grupo DTC a 260 y 290 nm, indicando que la concentración del DTC-Sn-Me es alta para poder así realizar la estabilización de las Np's.



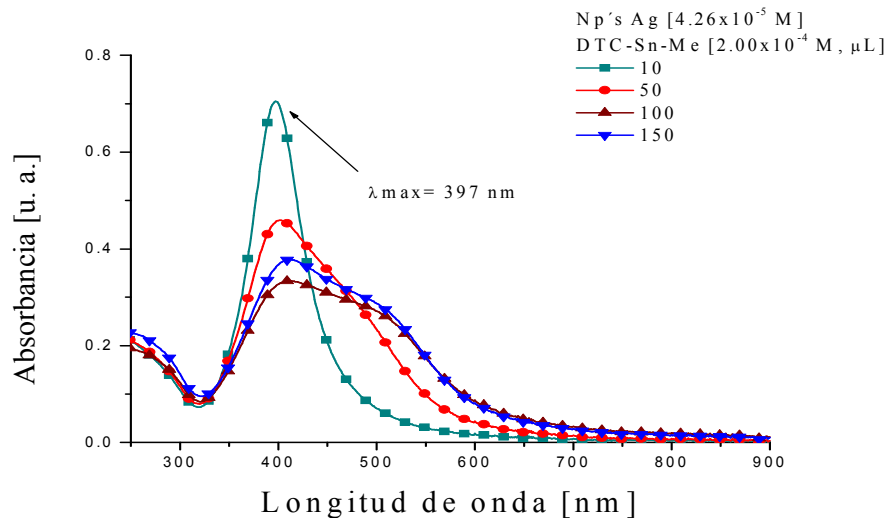
**Figura 4.11.** Espectros de las soluciones de las Np's de plata indicando la presencia del grupo DTC.

Tomando como referencia los resultados obtenidos previamente, se llevó a cabo una dilución de la solución del DTC-Sn-Me  $2.00 \times 10^{-4}$  M (1/10 mL MeOH), adicionando 10, 50, 100 y 150  $\mu$ L de la solución; adicionadas con 9 mL de la dilución de (2/10 mL H<sub>2</sub>O) de la solución de Np's de plata  $4.26 \times 10^{-5}$  M. Al realizar éstas nuevas soluciones físicamente se observa que la coloración es más amarilla respecto a las de mayor concentración, indicando la posible presencia de la morfología esférica en las Np's de plata (figura 4.12).



**Figura 4.12.** Soluciones resultantes de las Np's de plata con la dilución 1/10 mL MeOH del DTC-Sn-Me.

Para esta parte experimental, los espectros muestran la presencia del pico a 400 nm característico de las Np's de plata (figura 4.13), sólo que este es ancho y presenta un corrimiento hacia el rojo, indicando el cambio en la morfología y el aumento del tamaño de la partícula. Por otra parte, ya se logró eliminar la presencia de los picos característicos del grupo DTC, a 260 y 290 nm. Esto indica que la concentración del DTC-Sn-Me es alta aún, pero se considera que se está por lograr establecer la concentración ideal para realizar la estabilización de las Np's.



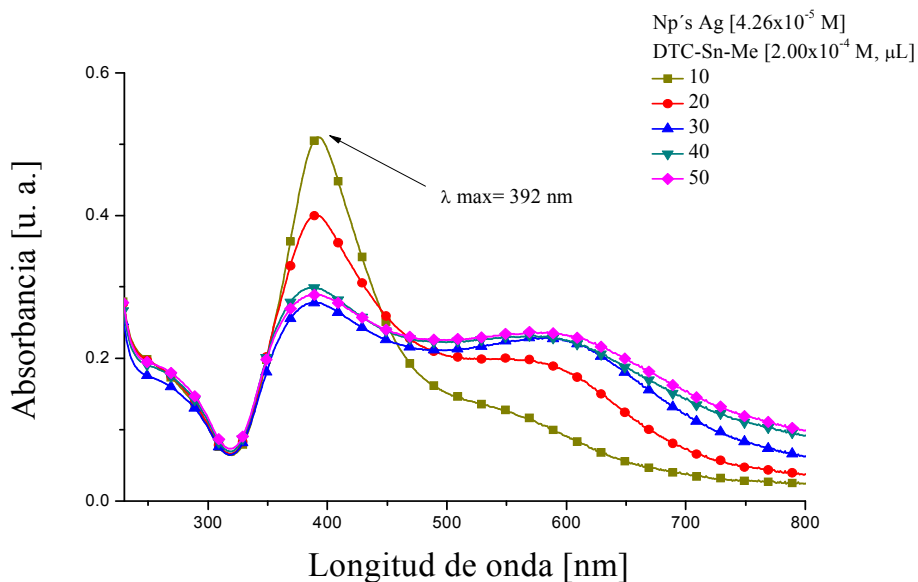
**Figura 4.13.** Espectros de las soluciones donde desaparecen los picos a 260 y 290 nm con cambios en la banda a 400 nm, indicando el cambio en la morfología esférica.

Ya con la referencia de los resultados del DTC-K y con los estudios previos del DTC-Sn-Me, ya se pudo establecer la metodología para poder encontrar la concentración ideal para poder estabilizar las Np's metálicas. Para esto, se establece la preparación de soluciones, utilizando 9 mL ( $4.26 \times 10^{-4}$  mmol) de la solución de Np's de plata de la dilución (2/10 mL H<sub>2</sub>O) y de 10 a 250 µL de la doble dilución del ditiocarbamato de estaño dimetil [DTC-Sn-Me] (1/10 mL MeOH – 2/10 mL MeOH)  $3.98 \times 10^{-5}$  M, obteniendo una variedad de colores conforme se aumentó la concentración del DTC-Sn-Me (figura 4.14).



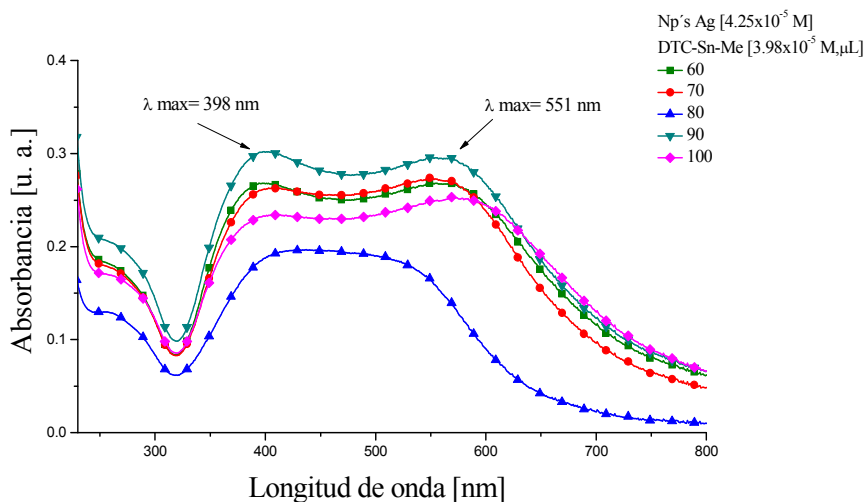
**Figura 4.14.** Serie de las soluciones de Np's de plata con la doble dilución 1/10 mL MeOH – 2/10 mL MeOH del DTC-Sn-Me, indicando cambios en la coloración.

Los espectros resultantes de esta serie de las soluciones de la adición de 10-50 µL (figura 4.15), muestran que conforme se va aumentando la concentración del DTC, el pico característico de la morfología esférica se va haciendo más ancho con lo cual el tamaño de la partícula aumenta y cambia de forma.



**Figura 4.15.** Espectros de las soluciones de las Np's de plata con 10-50  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-Me, donde desaparece el pico a 392 nm y se forma un espectro más ancho conforme se aumenta la concentración del DTC.

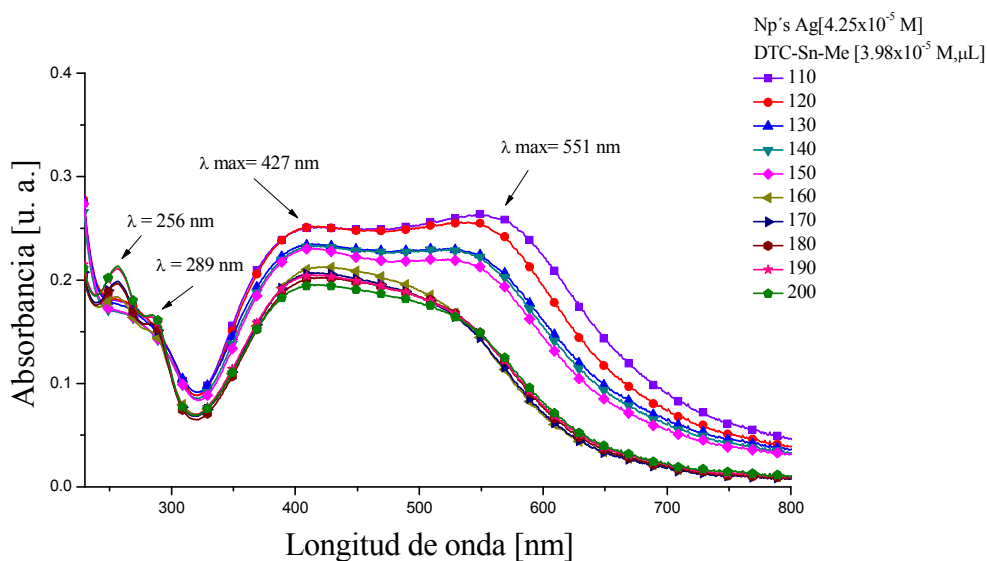
Al continuar con el aumento de la concentración del DTC, los espectros de las soluciones de 60-100  $\mu\text{L}$  (figura 4.16) indican la pérdida en su totalidad del espectro de la morfología esférica y la formación de aglomerados.



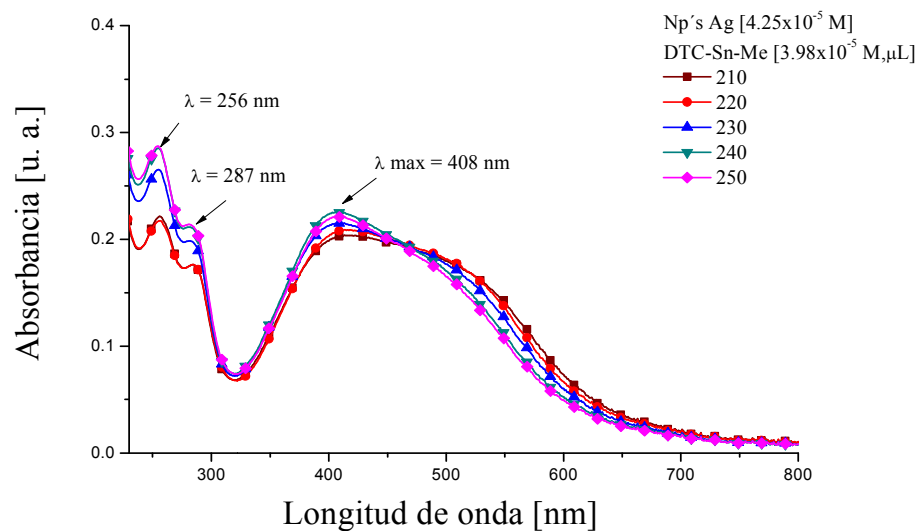
**Figura 4.16.** Espectros de las soluciones de Np's de plata con 60-100  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me, donde desaparece el espectro de la morfología esférica.



Para las soluciones 110-200  $\mu\text{L}$  (figura 4.17) los espectros muestran otro cambio, en donde reduce la absorbancia y aparecen los picos del DTC, indicando el exceso que presentan las soluciones de DTC. En el caso de las soluciones 210-250  $\mu\text{L}$  (figura 4.18) aparece una sola banda y la presencia de los picos de la formación del DTC; entonces con estos resultados se observa que la presencia del DTC en exceso está cambiando la morfología y el tamaño de la Np's de plata, por lo que la concentración que se está utilizando es muy alta y no permite la estabilidad de las Np's.

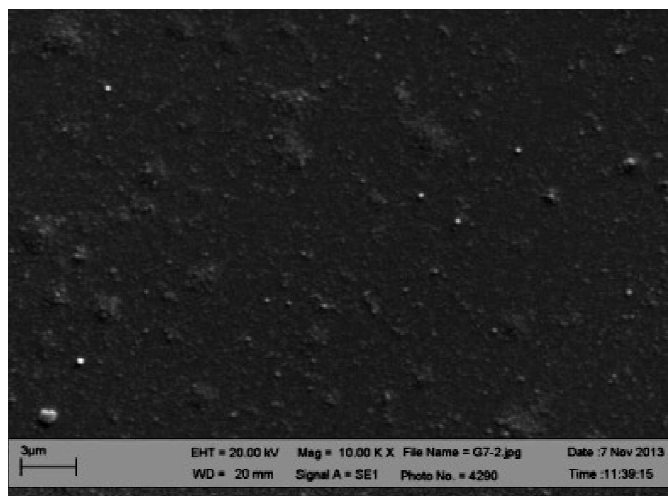


**Figura 4.17.** Espectros de las soluciones de Np's de plata con 110-200  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me, donde aparecen los picos característicos del DTC.



**Figura 4.18.** Espectros de las soluciones de Np's de plata con 210-250  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me, donde cambia la doble banda y aumenta la presencia de los picos característicos del DTC.

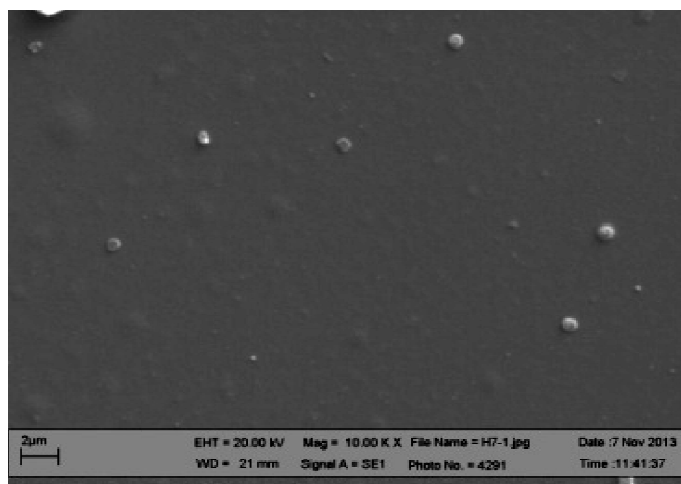
El análisis de SEM confirma lo expuesto con los espectros de UV-vis, para la solución de adición de 10  $\mu\text{L}$  muestra una morfología esférica, estable y un tamaño promedio de  $101.362 \pm 4.294$  nm (figura 4.19).



**Figura 4.19** Imagen de SEM indicando la morfología esférica en la solución 10  $\mu\text{L}$  de DTC-Sn-Me.

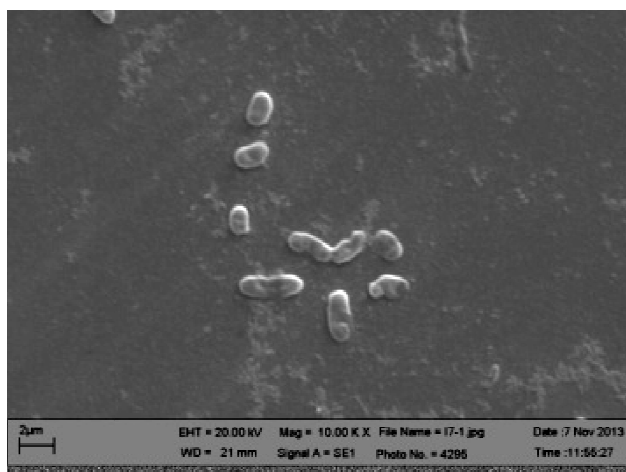
El resultado de la solución de la adición de 40  $\mu\text{L}$  (figura 4.20) del DTC muestra una morfología esférica pero de un tamaño mayor a 100 nm y la formación de

agregados amorfos, esto refuerza la teoría de que con una mayor concentración del DTC cambia el tamaño de la NP y su morfología.



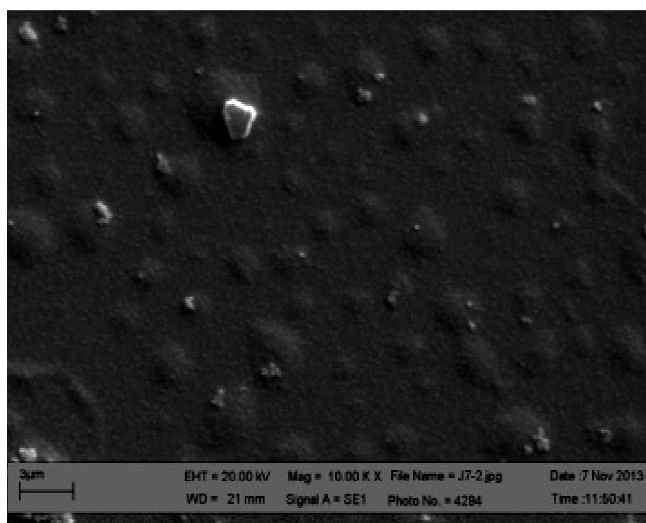
**Figura 4.20** Imagen de SEM donde hay un aumento del tamaño de la partícula y se presentan cambios en la morfología esférica en la solución 40 μL de DTC-Sn-Me.

La solución con la adición de 90 μL (figura 4.21) del DTC  $3.58 \times 10^{-6}$  mmol indica el cambio en la totalidad de la morfología esférica, presentando una morfología oblonga la cual presenta un tamaño mayor a una micra, nuevamente se observa la relación con los espectros UV-vis, en donde los cambios en los espectros concuerdan con los cambios en las morfologías y sus respectivos tamaños.



**Figura 4.21** Imagen de SEM que muestra el cambio de la morfología esférica a una morfología oblonga en la solución 90 μL de DTC-Sn-Me.

La solución con la adición de 160  $\mu\text{L}$  (figura 4.22) del DTC, muestra la presencia de partículas mayores a una micra y éstas no presentan una morfología definida. Estos aglomerados son el resultado del exceso del DTC, siguiendo la tendencia de cambiar la morfología y el tamaño según se va aumentando la concentración y, la relación con los espectros UV-Vis es tan directa que se pueden seguir los cambios muy directamente con estos dos análisis.



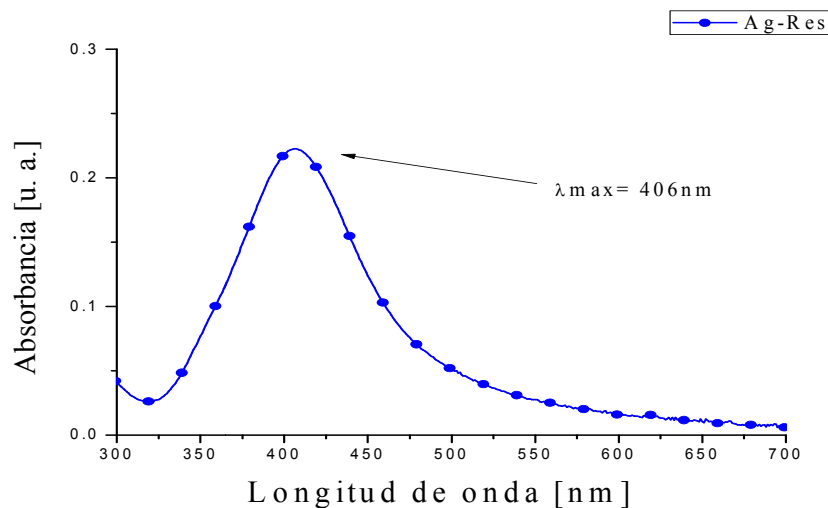
**Figura 4.22** Imagen de SEM mostrando la presencia de aglomerados mayores a una micra, lo cual tiene relación directa con el aumento de la concentración del DTC, 160  $\mu\text{L}$  de solución de DTC-Sn-Me.

La interpretación de estos análisis confirma que ya se tienen una metodología establecida, ya que se han obtenido resultados similares en los dos DTC's estudiados; por lo que, con el último DTC ya se trabajó directamente utilizando el procedimiento establecido, encontrando cuál de los tres DTC's es el indicado para poder estabilizar a las Np's metálicas.

Purificación de soluciones.

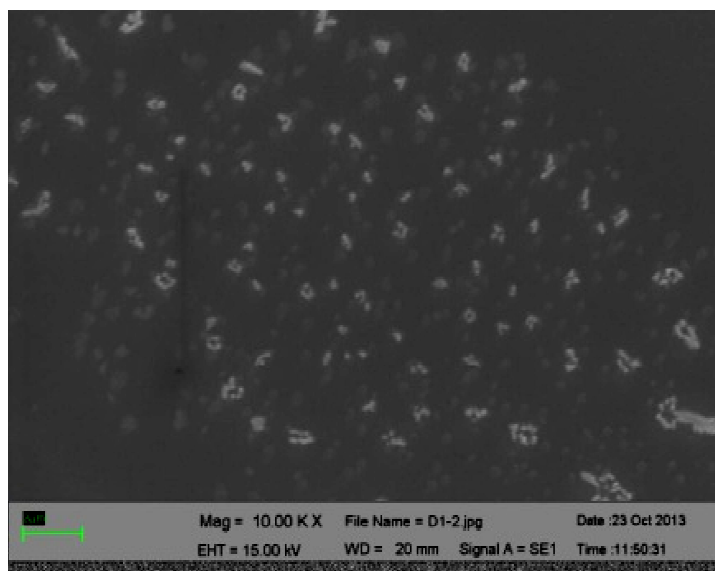
Se inició con la purificación, para el caso de la solución a la cual se le adicionaron 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-Me, se obtuvo un precipitado negro el cual fue separado. Después de centrifugar (6500 rpm) por más de 4 h se esperaba que la solución

fuera transparente como las de mayor concentración; sin embargo, se matuvo la coloración amarilla, característica de la presencia de Np's de plata, lo cual fue corroborado con el análisis de UV-vis (figura 4.23)



**Figura 4.23.** Espectro de la solución de Np's de Ag con DTC-Sn-Me centrifugada por 4 h.

La imagen de SEM muestra a las Np's de morfología esférica pero en racimos y con un aumento de tamaño (figura 4.24).



**Figura 4.24.** Imagen de SEM mostrando la formación de racimos de Np's de plata, además del incremento del tamaño.

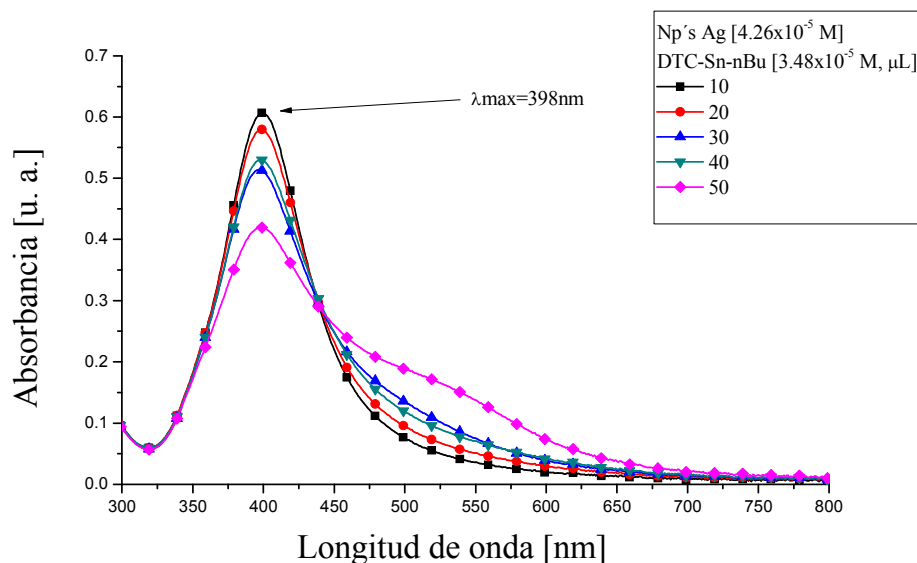
#### 4.1.3 Caracterización Np's de DTC-Ag estabilizadas con DTC-Sn-*n*Bu.

Se realizaron soluciones con 9 mL ( $4.26 \times 10^{-5}$  M) de la solución de nanopartículas de plata (2/10 mL H<sub>2</sub>O) y de 10 µL a 150 µL de la doble dilución del ditiocarbamato de estaño di-*n*butil [DTC-Sn-*n*Bu]  $3.48 \times 10^{-5}$  M (1/10 mL MeOH - 2/10 mL MeOH). Se observa una coloración amarilla brillante en las 5 primeras soluciones y al aumentar la concentración del DTC-Sn-*n*Bu, las soluciones cambian la coloración a naranja-rojizo (figura 4.25).



**Figura 4.25.** Serie de soluciones de la doble dilución 1/10 mL MeOH - 2/10 mL MeOH del DTC-Sn-*n*Bu, indicando cambios en la coloración.

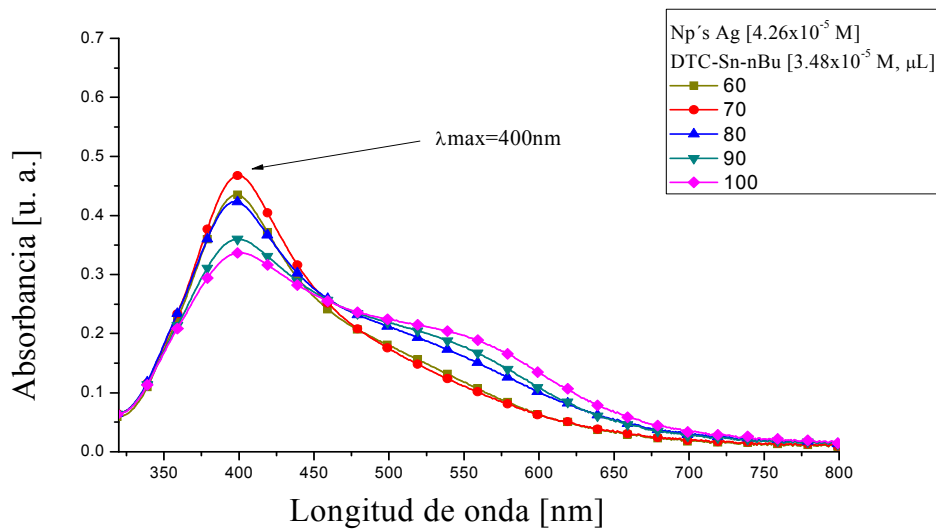
Los espectros resultantes del análisis de UV-vis indican que las soluciones de menor concentración del DTC (10 - 40 µL de adición), presentan un espectro más constante, es decir, no presenta cambios muy drásticos en el ancho del espectro por lo que la morfología esférica se mantiene constante y sólo hay cambios en la altura de estos espectros, indicando el aumento en el tamaño de las partículas. Para la adición de 50 µL del DTC, se presenta un cambio más representativo en el espectro, indicando el aumento del tamaño de la partícula y el cambio de su morfología, es decir, que la estabilidad ya no está presente (figura 4.26).



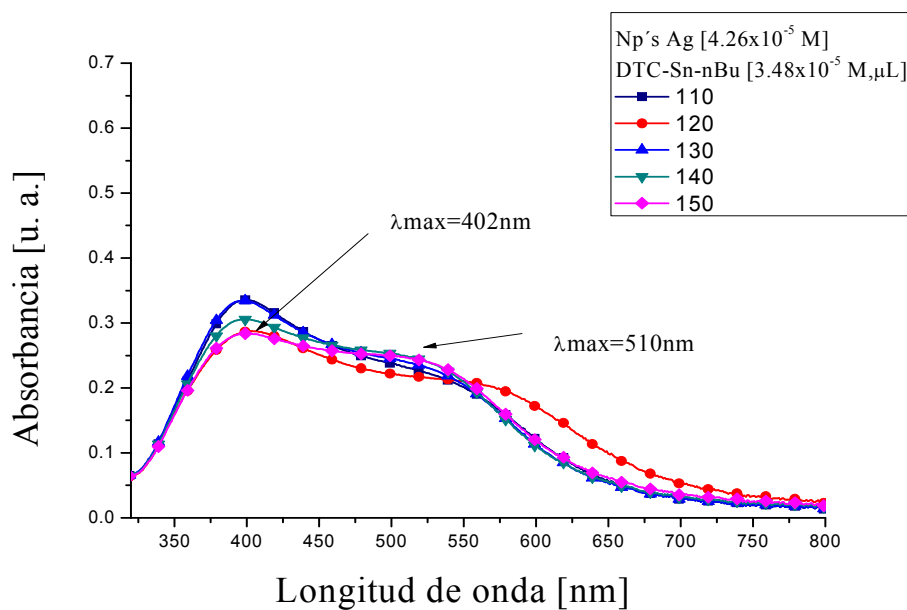
**Figura 4.26.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-nBu (10-50  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

Las soluciones de mayor concentración del DTC muestran en sus espectros el cambio repetitivo y similar que se presentó con los otros DTC's. En particular, en las soluciones 60-100  $\mu\text{L}$  (figura 4.27) los espectros muestran una reducción en la absorbancia y, los espectros se van haciendo más anchos, indicando la pérdida total de la morfología esférica y el tamaño en la escala manométrica. La adición de 110-150  $\mu\text{L}$  del DTC (figura 4.28) presenta una similitud entre todos los espectros en cuanto a la forma del espectro, con lo cual nuevamente se muestra que al aumentar la concentración del DTC se presenta un aumento del tamaño de la nanopartícula converge a perder su morfología.

De los DTC's utilizados, el DTC-Sn-nBu presenta un mejor rendimiento en cuanto a la estabilidad y conservación del tamaño de la partícula; esto da un indicio de que la concentración ideal del DTC se encuentra en un intervalo de adición entre 10-30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-nBu.



**Figura 4.27.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-nBu (60-100  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

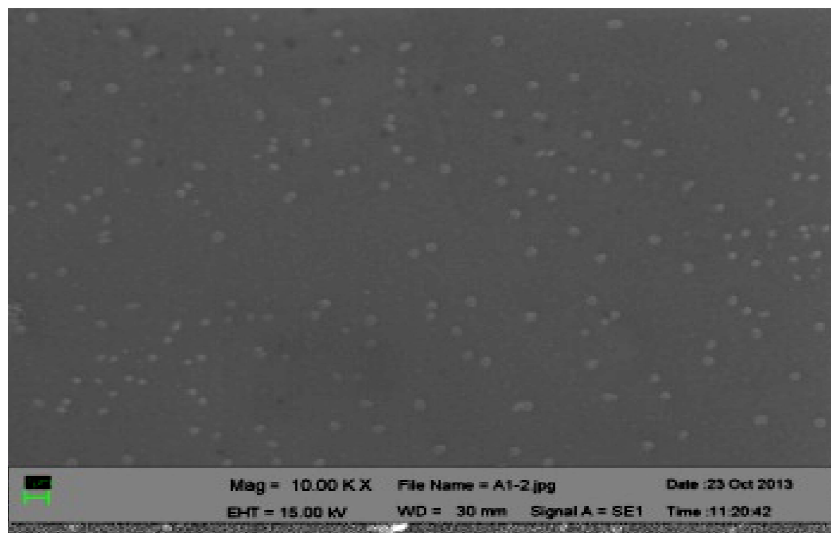


**Figura 4.28.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-nBu (100-150  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

Las imágenes del SEM corroboran la información anterior, se aprecia una morfología esférica y un tamaño promedio de  $125.521 \pm 4.276$  nm para la adición

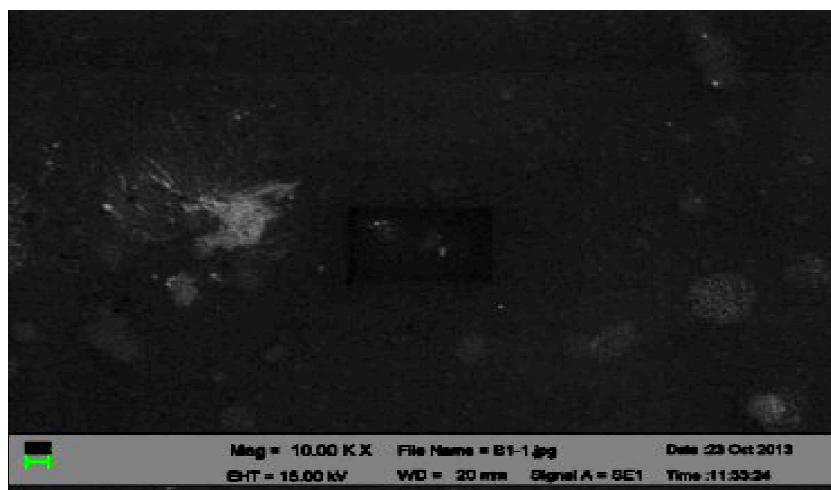


de 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.29). Se observa una homogeneidad de las partículas tanto en su tamaño como en su morfología; por lo tanto, se puede decir que a ésta concentración el DTC cumple con la función de estabilizar las Np's, aunque éstas todavía están por arriba de los 100 nm.



**Figura 4.29** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata.

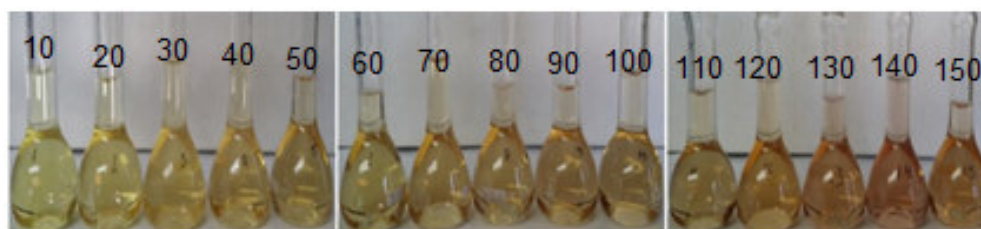
Al aumentar la concentración del DTC, el tamaño y la presencia de partículas más grandes se hacen presente como es observado en la adición de 20  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.30). La diferencia es poca en cuanto a la concentración que se observa en la imagen anterior (figura 4.24) pero el incremento en el tamaño tiene la relación que se encuentra en el espectro antes visto (figura 4.26) en donde existe una disminución de la absorbancia y un ensanchamiento del espectro de la adición de 20  $\mu\text{L}$  respecto a la adición de 10  $\mu\text{L}$ . Este desfase se refleja en un aumento del tamaño de las partículas, pero debido a que el aumento en el ancho del espectro no es muy grande, se puede conservar la morfología esférica. Este resultado respalda la hipótesis de que la concentración baja y la presencia del DTC-Sn-*n*Bu presentan mejor rendimiento que los otros DTC's en la estabilidad de las Np's.



**Figura 4.30.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 20  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata.

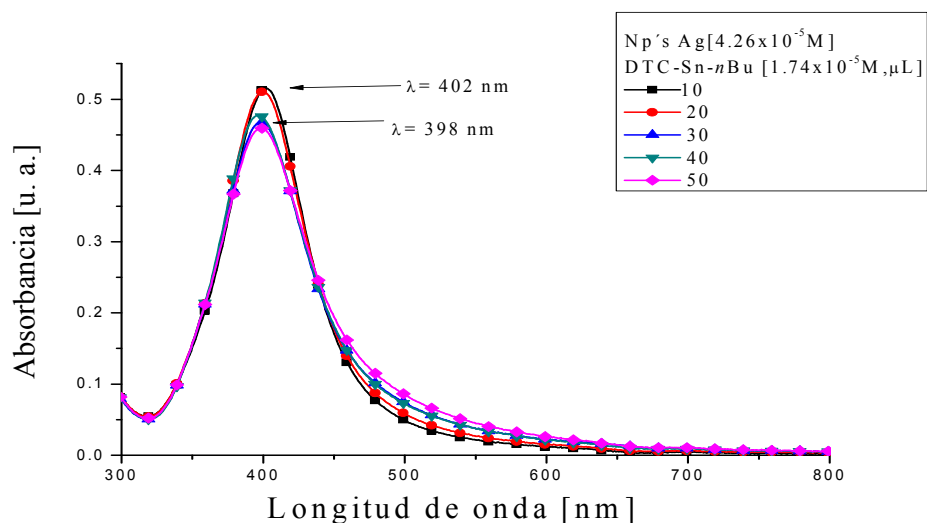
Con la información obtenida previamente, se planteó encontrar cuál es la concentración menor del DTC-Sn-*n*Bu en la cual todavía es posible la estabilización de las Np's; de la segunda dilución se determinó tomar sólo 1 mL de la solución del DTC.

Por lo tanto, se realizaron soluciones con 9 mL ( $4.26 \times 10^{-5}$  M) de la solución de Np's de plata (2/10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) y de 10 a 150  $\mu\text{L}$  de la doble dilución del DTC-Sn-*n*Bu (1/10 mL MeOH - 1/10 mL MeOH)  $1.74 \times 10^{-5}$  M. Físicamente se observa en las soluciones resultantes que con la adición de 10-100  $\mu\text{L}$ , la coloración es amarilla (figura 4.31) indicando la morfología esférica, siendo un resultado esperado debido a la tendencia que se ha presentado con una menor concentración del DTC.

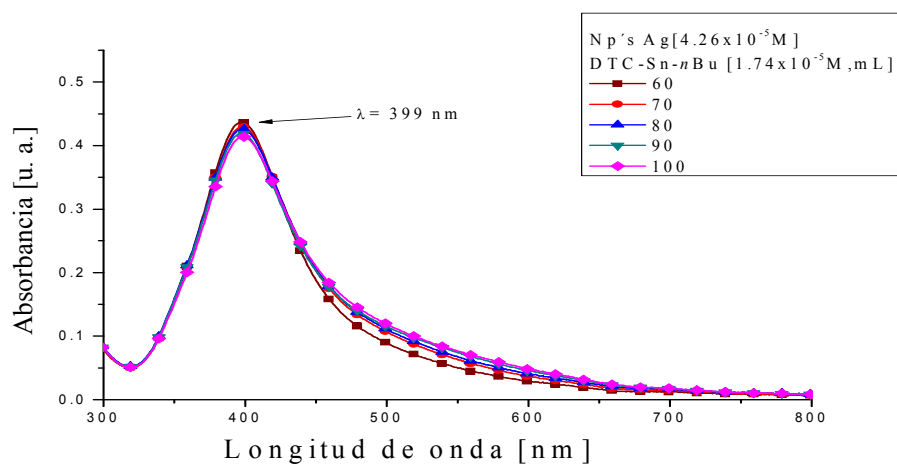


**Figura 4.31.** Serie de soluciones de la doble dilución, utilizando sólo 1 mL en la segunda dilución 1/10 mL MeOH - 1/10 mL MeOH del DTC-Sn-*n*Bu indicando cambios en la coloración.

Los resultados del análisis UV-vis de estas soluciones denotan una similitud en los espectros relacionada con el tamaño de partícula y de la morfología. Esto indica que la concentración ideal para la estabilidad de las nanopartículas está en este intervalo de concentración; las soluciones son de la adición de 10-100  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.32 y 4.33).

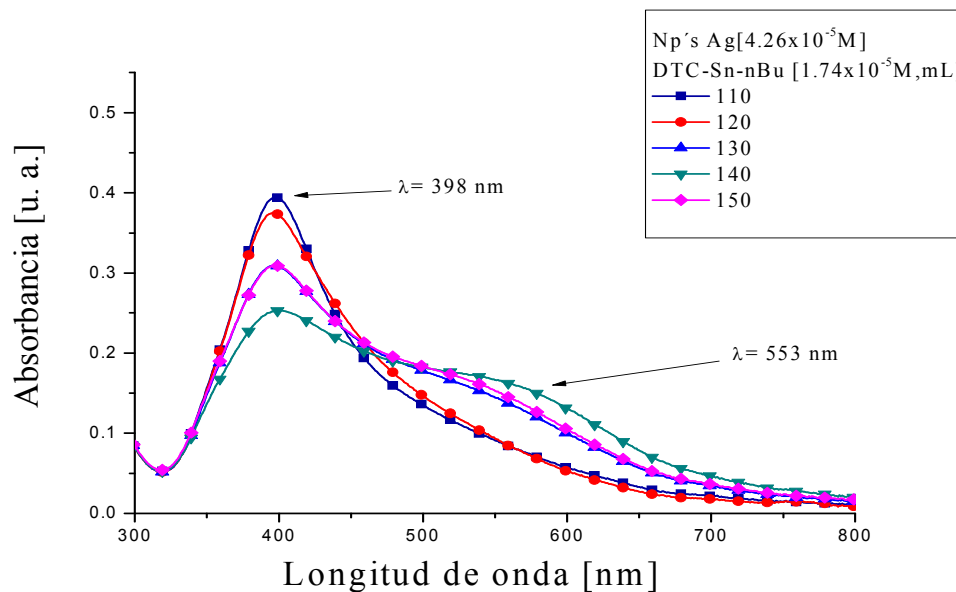


**Figura 4.32.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10-50  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.



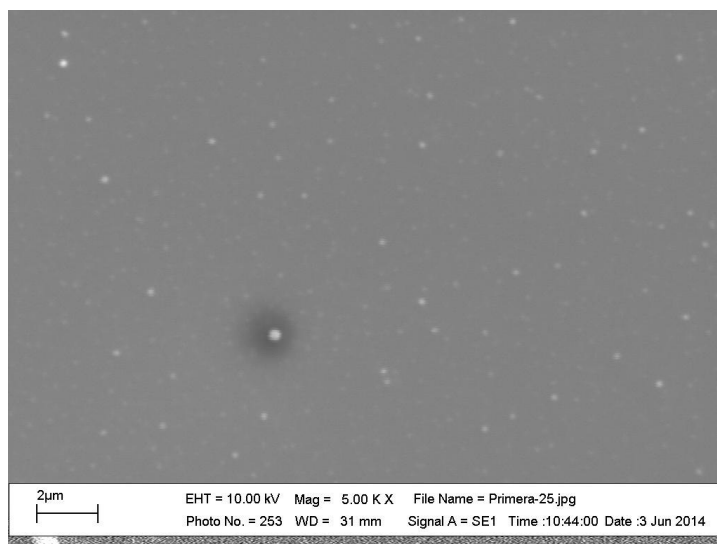
**Figura 4.33.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (60-100  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

Cuando aumenta la concentración del DTC, los cambios de los espectros demuestran los cambios de tamaño y morfología de las Np's de plata, evitándose la estabilidad (figura 4.34).



**Figura 4.34.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (100-150  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

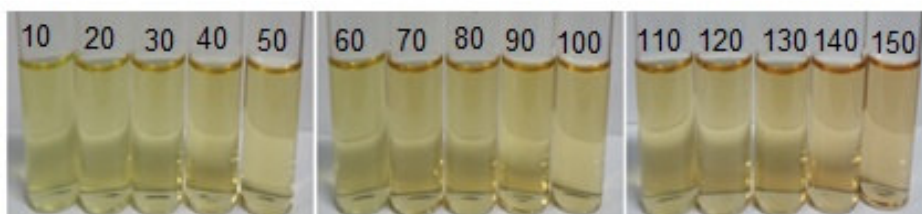
La imagen de SEM muestra la morfología esférica que predomina en todas las partículas, no obstante, la variación del tamaño continúa por lo que aún falta para poder obtener un tamaño homogéneo en todas las partículas, para el caso de la adición de 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.35).



**Figura 4.35.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10 µL del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata.

Con esta información se presentó un mejor rendimiento en cuanto a la estabilidad de las Np's por parte del DTC-Sn-*n*Bu, por lo que se determinó reducir más la presencia del DTC para encontrar la concentración necesaria que permita lograr la estabilidad de las Np's tanto del tamaño como su morfología.

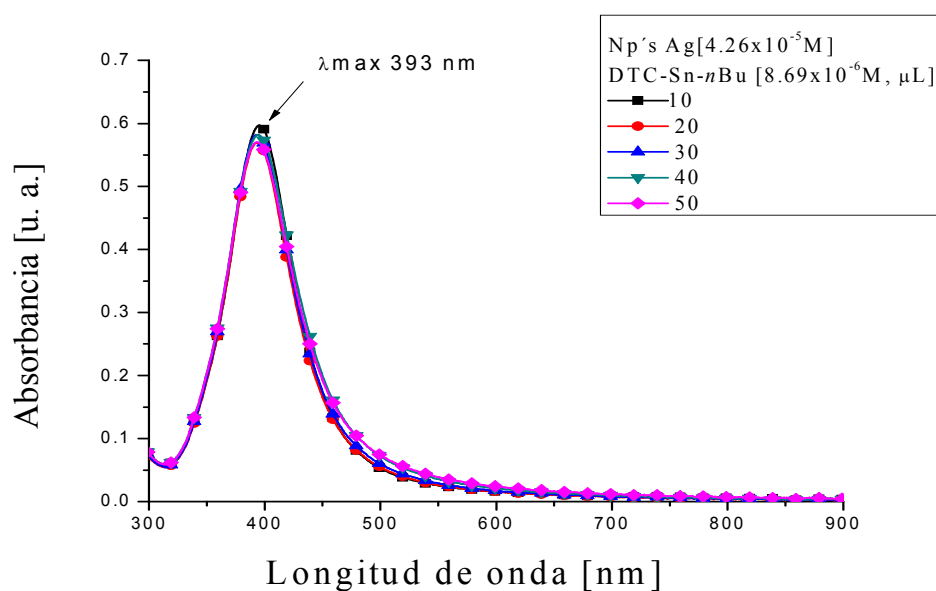
Se determinó tomar 0.5 mL de la dilución del DTC y con ésta realizar la adición de 10 a 150 µL de la doble dilución del DTC-Sn-*n*Bu  $8.69 \times 10^{-6}$  M (1/10 mL MeOH - 0.5/10 mL MeOH), esta cantidad se adiciona a 9 mL ( $4.26 \times 10^{-5}$  M) de la solución de Np's de plata (2/10 mL H<sub>2</sub>O). Los resultados son muy importantes; físicamente las soluciones presentaron el color amarillo brillante característico de la formación de esferas de plata, de un tamaño menor a 20 nm (figura 4.36)



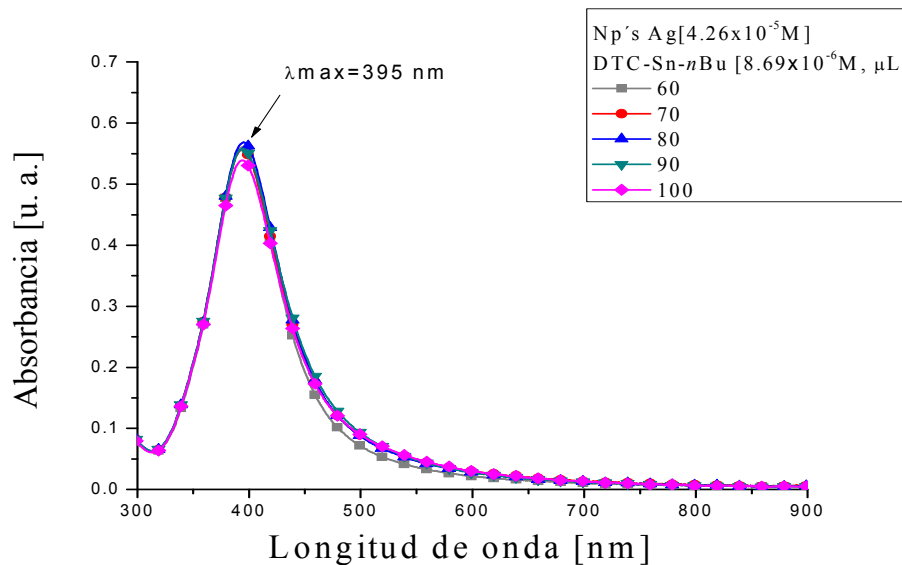
**Figura 4.36.** Serie de soluciones de la doble dilución, utilizando sólo 0.5 mL en la segunda dilución 1/10 mL MeOH – 0.5/10 mL MeOH del DTC-Sn-*n*Bu indicando la presencia de la coloración amarilla en todas las soluciones.

Los espectros obtenidos de estas soluciones culminan con un resultado favorable con la intención de encontrar la concentración y el DTC adecuado para lograr la estabilidad de las Np's de plata. Estos espectros presentan un pico menor a las 400 nm, el ancho de los espectros es menor a 100 nm indicando un tamaño de partícula entre 10-14 nm, estos espectros son los de adición de 10-50  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.37).

Las soluciones de adición de 60-100  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.38), presentan un corrimiento ligero al rojo respecto a las de menor concentración del DTC por lo que el tamaño de la partícula es mayor a 20 nm, pero aun así presentan una estabilidad y distribución de tamaño homogénea; esto reafirma que la concentración del DTC es adecuada en este intervalo de adición.

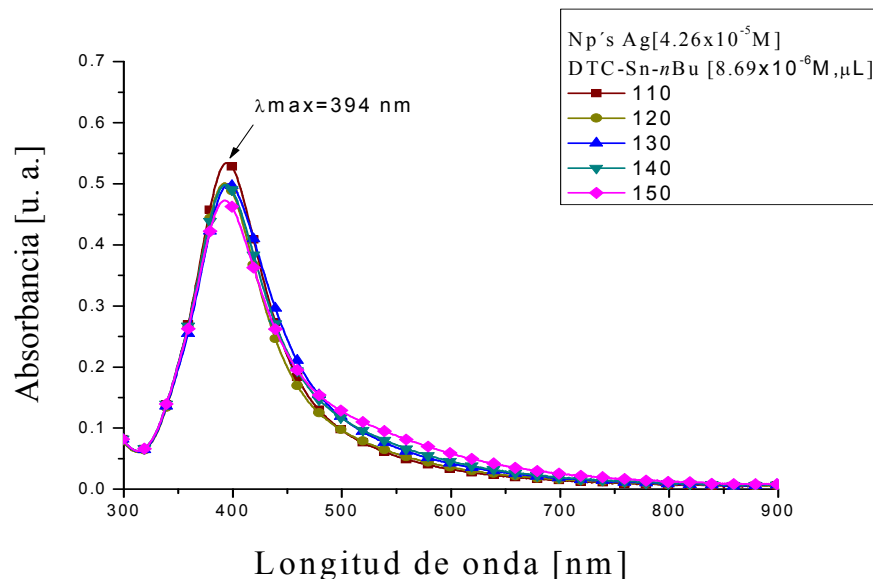


**Figura 4.37.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10-50  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.



**Figura 4.38.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (60-100 µL) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

Las soluciones de adición de 100-150 µL del DTC-Sn-*n*Bu (figura 4.39), muestran una disminución en cuanto a la absorbancia, aunque el espectro no es muy ancho y el pico se encuentra por debajo de los 400 nm, indicando un aumento del tamaño y la morfología esférica continua presente; siendo sólo el cambio del tamaño la diferencia entre esta serie de espectros.

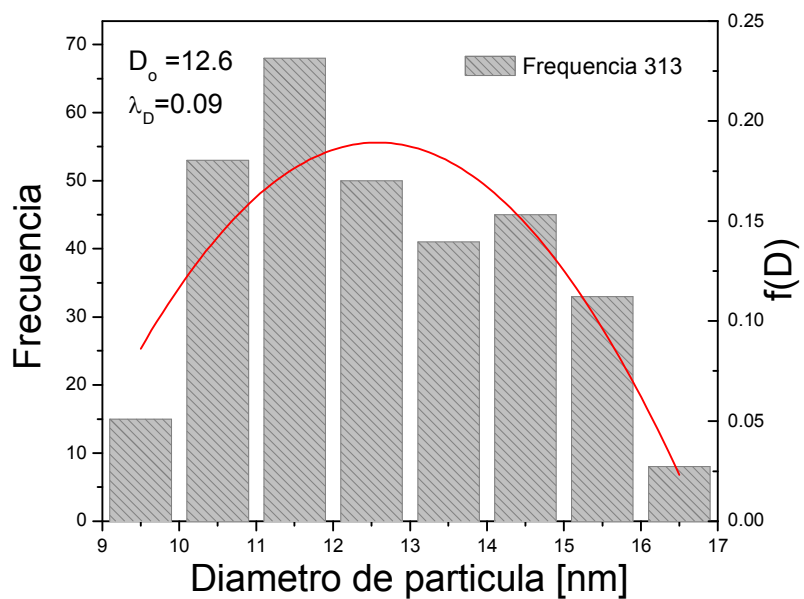


**Figura 4.39.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (100-150  $\mu$ L) a 9 mL de la disolución de las Np's de plata.

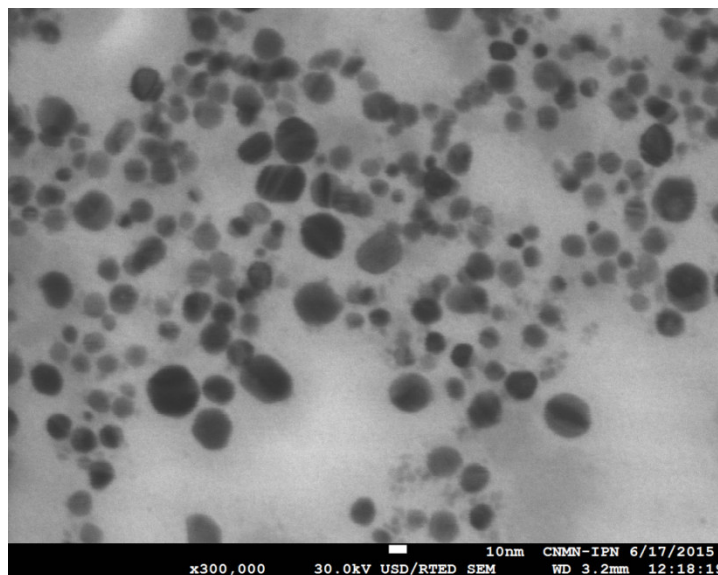
Los resultados del análisis estadístico indican un tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm, como se observa en la figura 4.40.

Las imágenes de SEM (figuras 4.41 a 4.44) de la adición de 10  $\mu$ L del DTC-Sn-*n*Bu, muestran un tamaño promedio de  $12.7 \pm 1.2$  nm y la morfología es esférica para todas las partículas presentes por lo que se ha logrado obtener la concentración ideal para la estabilidad de las partículas y ya se identificó el ditiocarbamato ideal para este trabajo y su concentración.

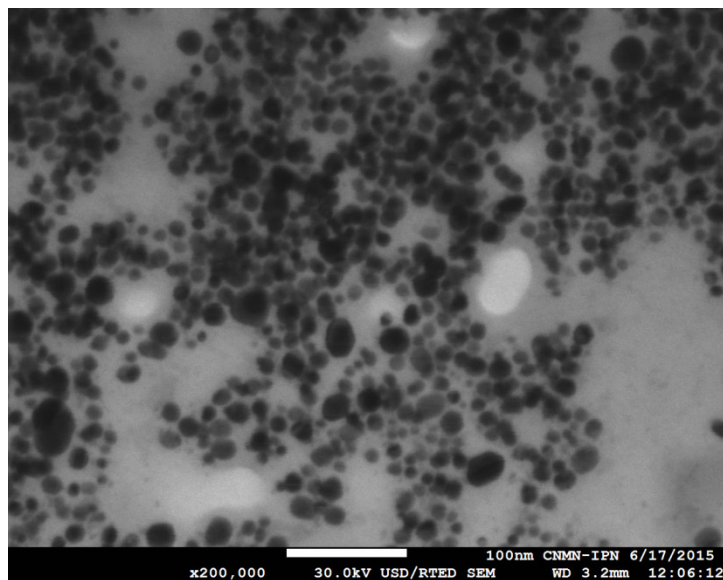




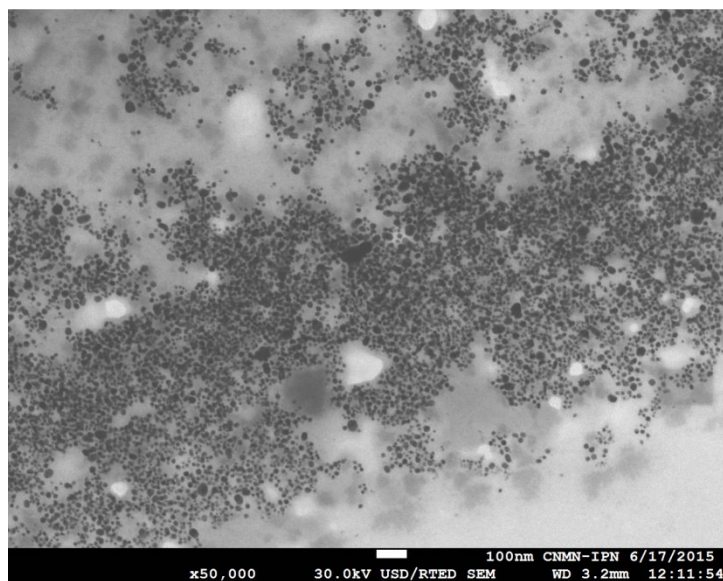
**Figura 4.40.** Histograma indicando el promedio de tamaño de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.



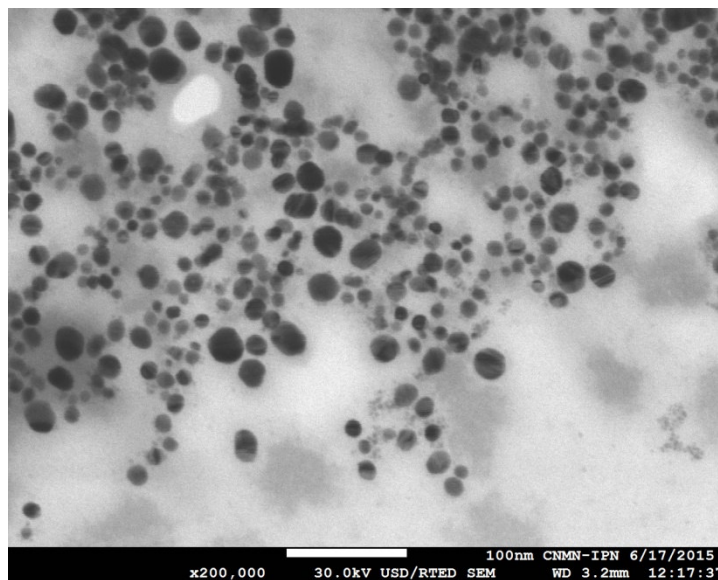
**Figura 4.41.** Imagen de SEM de la solución de la adición de  $10 \mu\text{L}$  del DTC-Sn-nBu a  $9 \text{ mL}$  de la solución de las Np's de plata, con un tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.



**Figura 4.42.** Imagen de SEM confirmación de la morfología esférica y el tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.



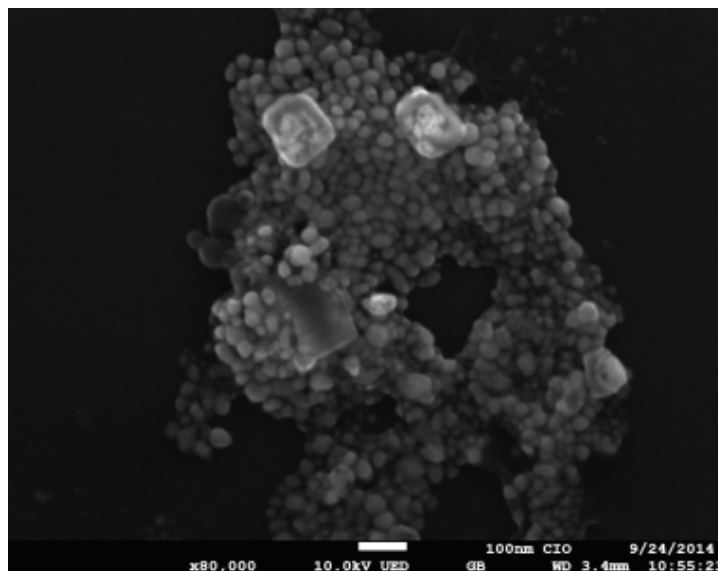
**Figura 4.43.** Imagen de SEM confirmación de la morfología esférica y el tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.



**Figura 4.44.** Imagen de SEM confirmación de la morfología esférica y el tamaño promedio de partícula de  $12.7 \pm 1.2$  nm.

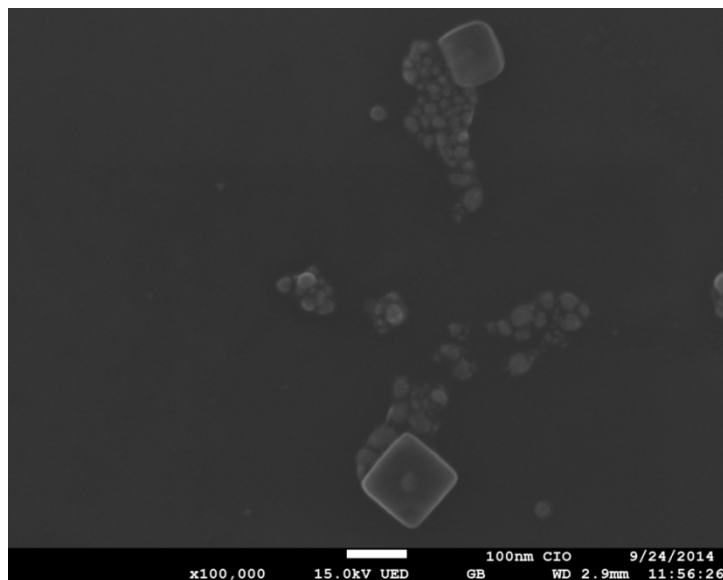
La concentración ideal del DTC-Sn-*n*Bu para lograr la estabilidad de las nanopartículas de plata fue de  $8.69 \times 10^{-3}$  mM, indicado en la adición de 10  $\mu$ L de la solución del DTC; donde la morfología esférica es más homogénea y el tamaño de partícula es menor a 20 nm, además de permanecer estable por 6 meses.

Después de 6 meses de haber sido preparadas las muestras de la adición de 10, 20 y 30  $\mu$ L de la solución del DTC, fueron analizadas por parte del Centro de Investigaciones ópticas (CIO) realizando un análisis de SEM; a la muestra se le realizaron algunos lavados y fueron centrifugadas (6500 rpm). Después de 6 meses de su preparación las imágenes resultantes muestran una morfología esférica de un tamaño promedio de  $26.4 \pm 1.5$  nm; sin embargo existen algunas partículas amorfas y de un tamaño aproximado a los 150 nm, pero en menor cantidad respecto a la forma esférica para la muestra de 10  $\mu$ L (figura 4.45).



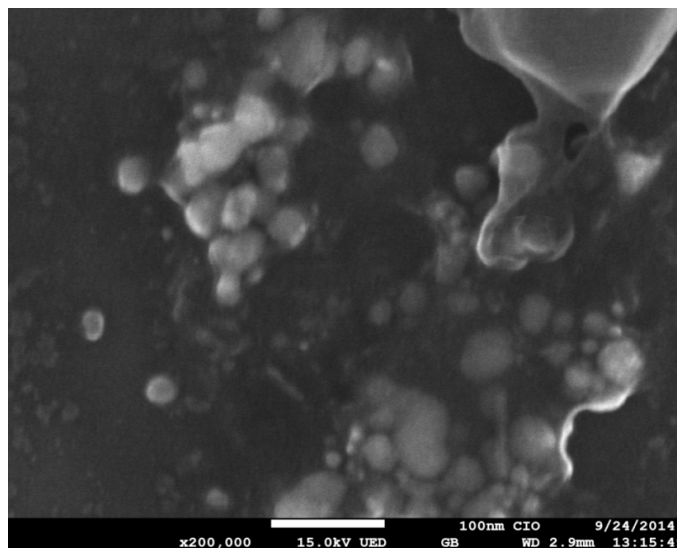
**Figura 4.45.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-nBu a 9 mL de la solución de las Np's de plata después de 6 meses de preparación.

Para la muestra de la adición de 20  $\mu\text{L}$  del DTC, en la imagen de SEM (figura 4.46) se observa todavía la presencia esférica pero hay un aumento en el tamaño de estas partículas ( $33.2 \pm 1.0 \text{ nm}$ ). Por otro lado se observa la presencia de dos partículas de un tamaño mayor a 100 nm y de una morfología cúbica, por lo que la estabilidad disminuye originando que se empiecen a formar agregados más grandes en forma de cubos pero en menor proporción respecto a la morfología esférica.



**Figura 4.46.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 20  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata después de 6 meses de preparación.

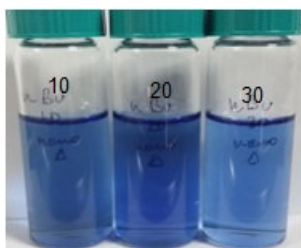
La muestra de la adición de 30  $\mu\text{L}$  observada por SEM (figura 4.47) constata que el tamaño de la partícula aumentó ( $47.4 \pm 1.6 \text{ nm}$ ) y se están formando agregados, es decir, la estabilidad es menor por lo que la morfología esférica se está perdiendo. Estos cambios tienen relación con la presencia del DTC en mayor cantidad; respecto a las muestras anteriores, el aumento en la concentración del DTC es motivo para reducir la estabilidad en las partículas, además del tiempo de 6 meses que ha pasado desde la elaboración de las soluciones. Por consiguiente, se comprueba una vez más la relación de la concentración del DTC-Sn-*n*Bu con la estabilidad de las nanopartículas metálicas; a menor cantidad del DTC mejor estabilidad de las partículas.



**Figura 4.47.** Imagen de SEM de la solución de la adición de 30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la solución de las Np's de plata después de 6 meses de preparación.

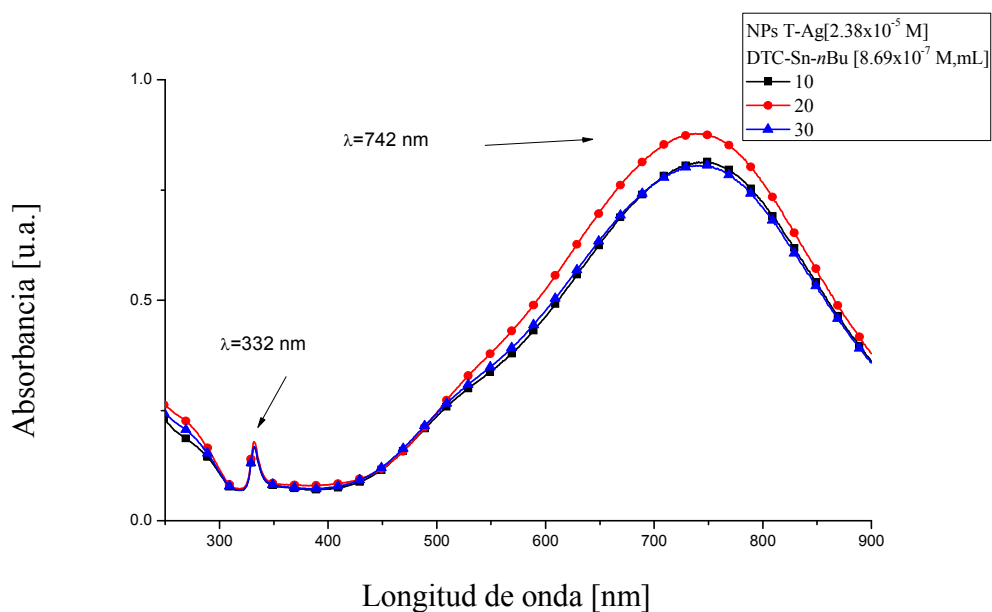
#### 4.2 Caracterización óptica y morfológica de los Nt's de Ag estabilizados con DTC-Sn-*n*Bu.

Ya con la certeza de la concentración y del DTC con mejor rendimiento en cuanto a la estabilidad y conservación de la morfología, se procedió a realizar la adición del DTC-Sn-*n*Bu, agregando 10, 20 y 30  $\mu\text{L}$ . Se tomaron 9 mL ( $2.38 \times 10^{-5}$  M) de la solución de nanotriángulos, físicamente las soluciones conservan la coloración azul, característica de la formación de nanotriángulos de plata; por lo que la morfología se conserva (figura 4.48).



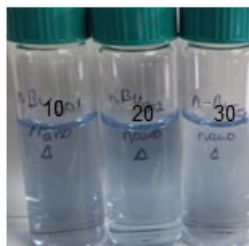
**Figura 4.48.** Serie de soluciones de la adición de 10, 20 y 30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a la solución de Nt's de plata.

El análisis UV-vis (figura 4.49) muestra un pico a 320 nm y una banda muy ancha con un máximo a 742 nm, estos dos puntos indican la formación de los nanotriángulos de Ag como ya se informó anteriormente. No existen los picos característicos de la formación del DTC, la diferencia es que la solución de 20  $\mu\text{L}$  su espectro presenta mayor absorbancia respecto a la solución de 10 y 30  $\mu\text{L}$ . Por lo tanto esta concentración también está trabajando de la misma forma que con las nanopartículas esféricas, por lo que se confirma que esta concentración y el DTC son correctos para la estabilización de los nanotriángulos.



**Figura 4.49.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-nBu (10, 20 y 30  $\mu\text{L}$ ) a 9 mL de la solución de los Nt's de plata.

Para seguir la metodología que se estableció con las Np's esféricas, se realizó la dilución de la solución de los Nt's 2/10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , se tomaron 9 mL ( $2.25 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y se le adicionaron 10, 20 y 30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-nBu. Físicamente sólo se puede observar una disminución en cuanto a la coloración azul, no hay ningún otro cambio físico, en consecuencia, la presencia de los Nt's se mantiene estable (figura 4.50).

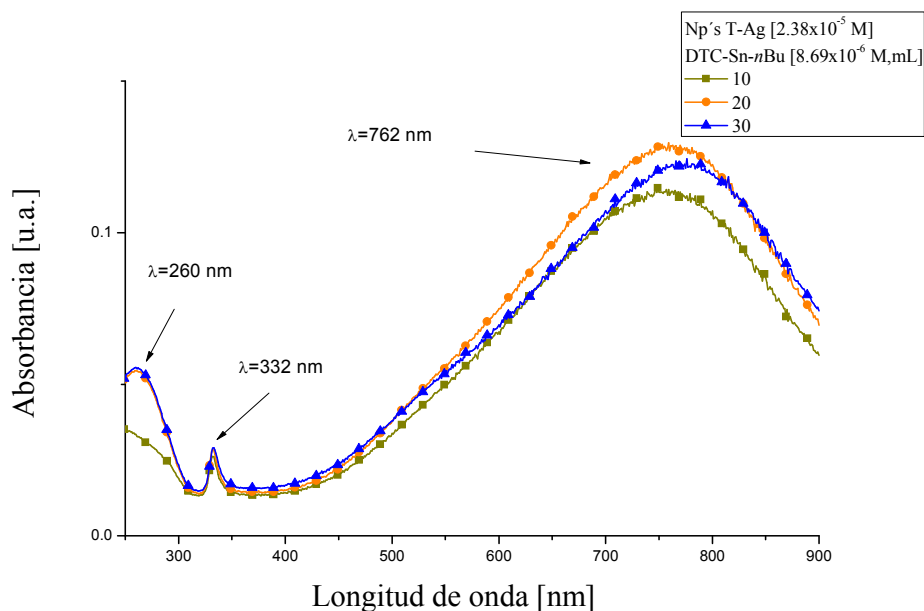


**Figura 4.50.** Serie de soluciones de la adición de 10, 20 y 30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu a la dilución de la solución de los Nt's de plata.

Físicamente no se observan cambios al realizar la dilución de la solución de los nanotriángulos, pero el análisis UV-vis (figura 4.51) indica un cambio muy importante. Existe la presencia de un pico a 260 nm para la adición de 20 y 30  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu, perteneciente a la presencia de la formación del DTC. Esto se puede atribuir a la dilución de la solución de los nanotriángulos ya que se disminuye la presencia de estas partículas, además de que el tamaño de éstos es de  $28.9 \pm 0.8$  nm.

Consecuentemente, la adición de 10  $\mu\text{L}$  del DTC-Sn-*n*Bu es la solución que no presenta ningún cambio, por lo que se está llevando a cabo la estabilización de los nanotriángulos, además de que el tamaño de los nanotriángulos es menor a 30 nm, por lo que se confirma nuevamente que esta es la concentración ideal del DTC para poder estabilizar el tamaño y la morfología de las nanopartículas de plata.

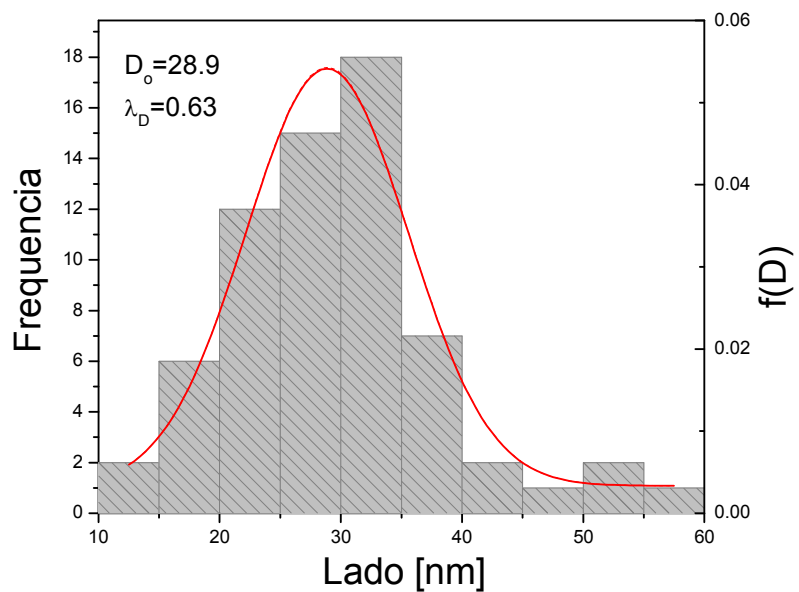




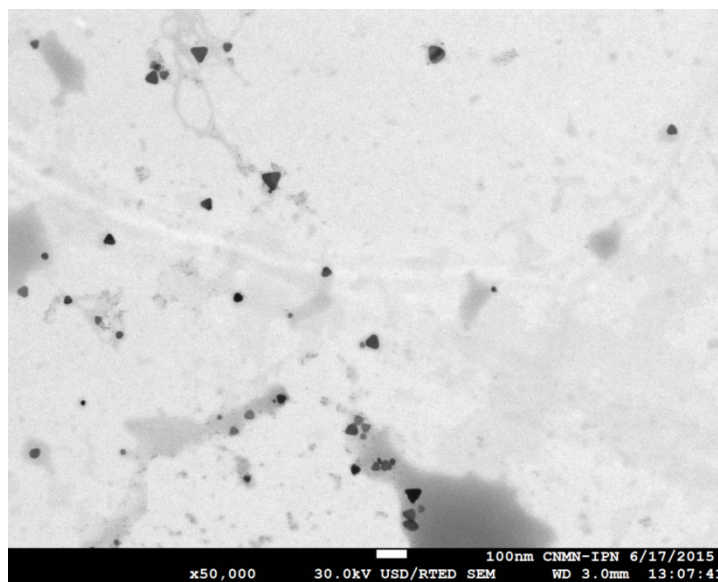
**Figura 4.51.** Espectros de la adición de la solución del DTC-Sn-*n*Bu (10, 20 y 30  $\mu$ L) a 9 mL de la dilución de la solución de los Nt's de plata.

El análisis estadístico se realizó midiendo un lado de cada triángulo resultando un tamaño promedio de  $28.9 \pm 0.8$  nm, como se observa en el histograma (figura 4.52).

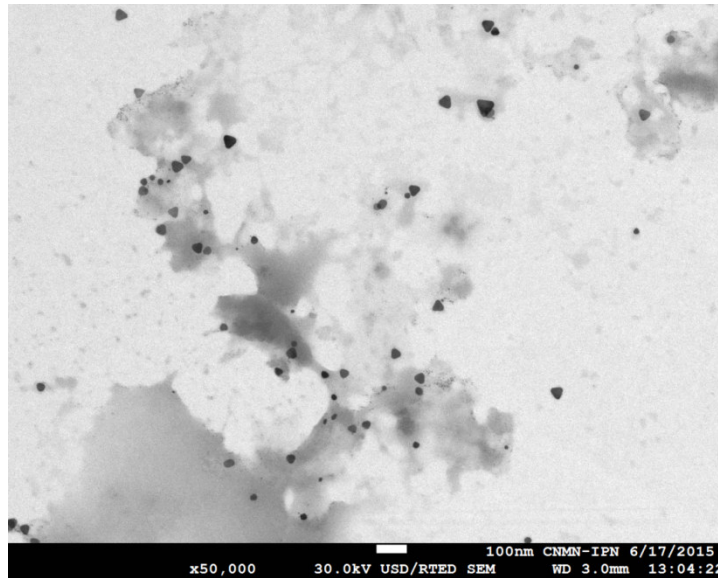
Las imágenes de SEM (figuras 4.53 a 4.55) confirman la formación de los nanotriángulos (Nt's) de plata, se puede observar que la morfología es estable y en cuanto al tamaño, existe una combinación de éstos; se presenta un tamaño promedio de  $28.9 \pm 0.8$  nm. La interacción del DTC-Sn-*n*Bu con los Nt's genera estos resultados adecuados para la formación triangular y el tamaño menor a 50 nm, siendo otra vez confirmado que ésta es la concentración adecuada del DTC-Sn-*n*Bu para la estabilización de las Np's de plata de morfología esférica y triangular.



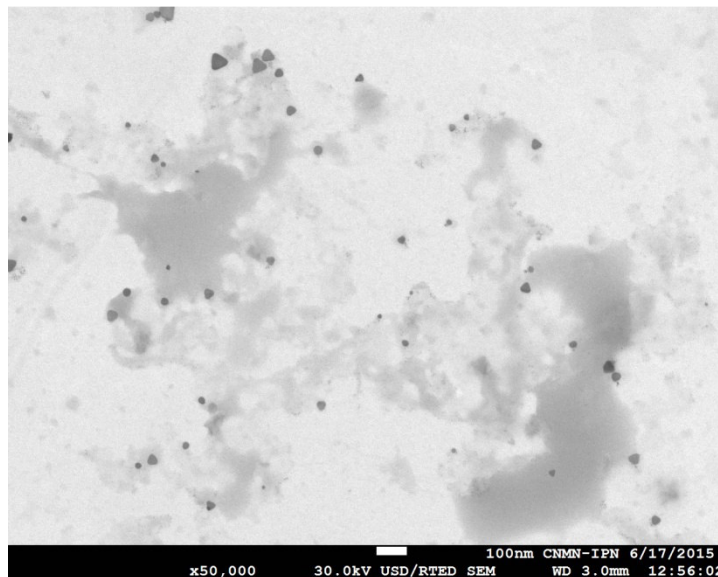
**Figura 4.52.** Histograma indicando el promedio de tamaño del lado de los Nt's es de  $28.9 \pm 0.8$  nm.



**Figura 4.53.** Imagen de HR-SEM de la solución de la adición de 10 µL del DTC-Sn-*n*Bu a 9 mL de la dilución de la solución de los Nt's de plata.



**Figura 4.54.** Imagen de HR-SEM para la confirmación de la morfología triangular y el tamaño de partícula menor a 50 nm.



**Figura 4.55.** Imagen de HR-SEM para la confirmación de la morfología triangular y el tamaño de partícula no mayor a 100 nm.

### 4.3 Caracterización óptica y morfológica de Np's de los derivados de politiofeno.

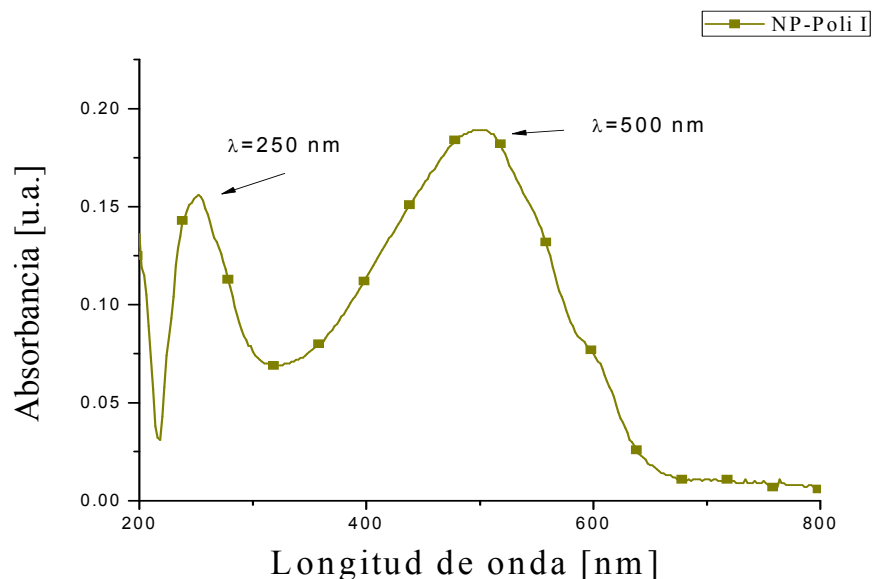
#### 4.3.1 Caracterización de Np's del copolímero PI.

Se tomaron 2 mL de la solución del copolímero disuelto en THF y son adicionados a 8 mL de agua desionizada donde el copolímero es insoluble, por lo cual se lleva a cabo la formación de las Np's del copolímero. La solución resultante de la formación de las Np's del copolímero presenta una coloración rosada (figura 4.56) sin la presencia de precipitados.



**Figura 4.56.** Solución de la formación de las Np's del copolímero PI.

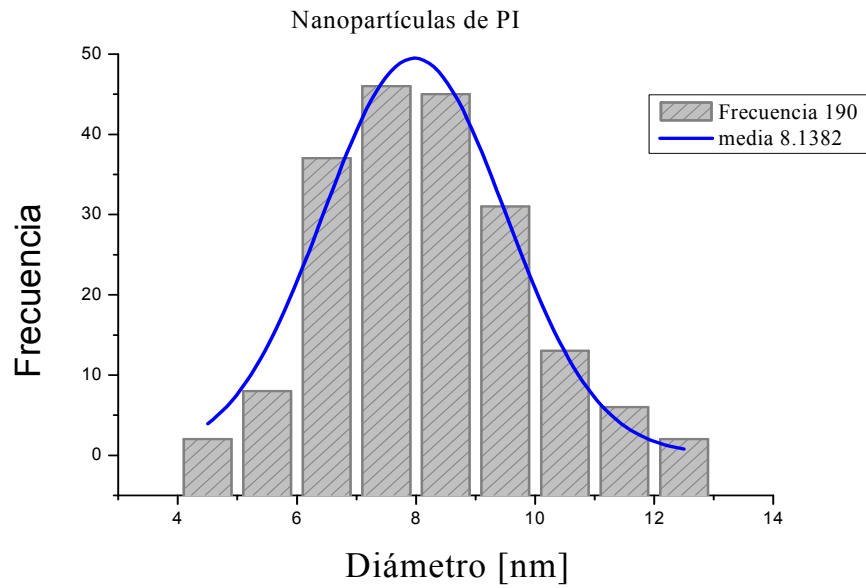
El análisis UV-vis (figura 4.57) muestra un espectro con dos picos a 250 y 500 nm; la banda a 500 nm es ancha y bien definida en tanto la banda a 250 nm es más angosta pero bien definida, por lo que resulta un espectro bien definido.



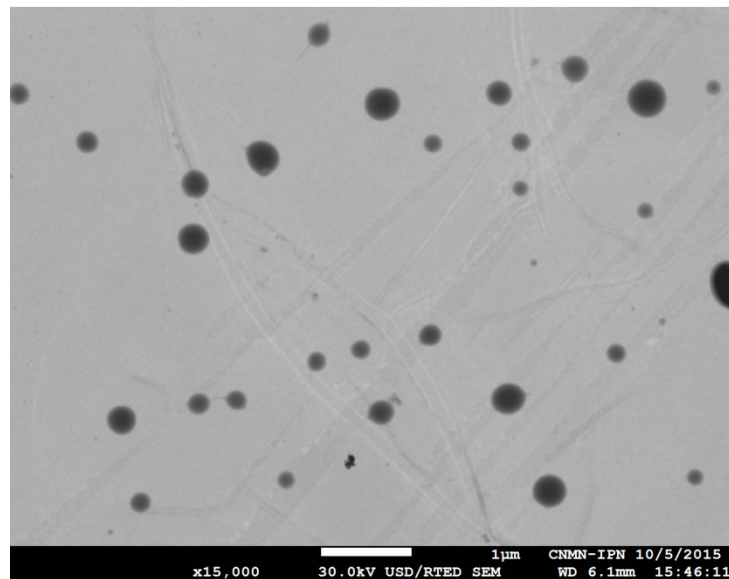
**Figura 4.57.** Espectro de la formación de las Np's del copolímero PI.

Mediante el análisis estadístico se obtuvo un tamaño promedio de partícula de  $8.1 \pm 0.2$  nm (figura 4.58).

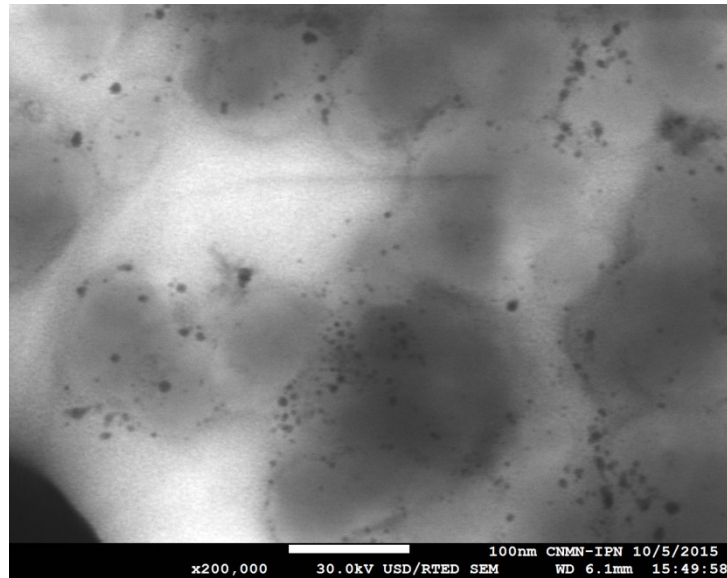
Las imágenes de SEM (figuras 4.59 a 4.62) confirman la formación de Np's esféricas del copolímero **PI**, se observa una homogeneidad en cuanto a las esferas formadas con lo cual se confirmó la información obtenida en los análisis de UV-vis. En cuanto al tamaño se aprecia una combinación de tamaños, se presentan partículas de un tamaño promedio de  $8.1 \pm 0.2$  nm.



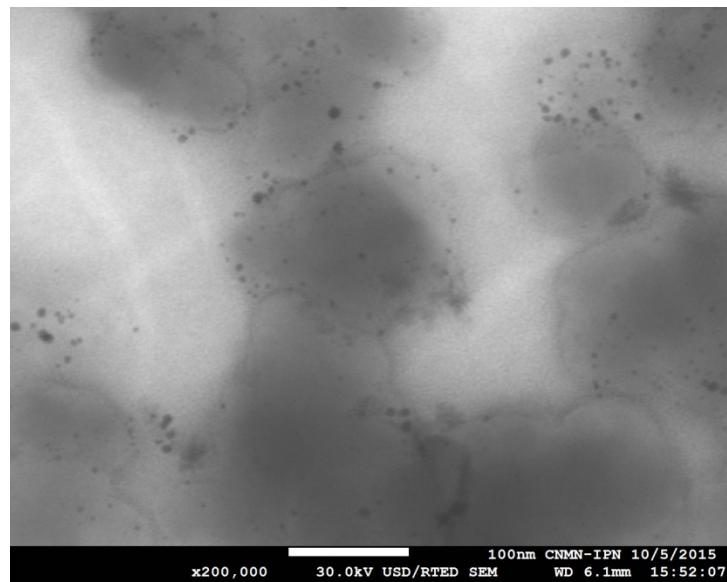
**Figura 4.58.** Histograma del tamaño promedio de partícula de  $8.1 \pm 0.2$  nm del copolímero PI.



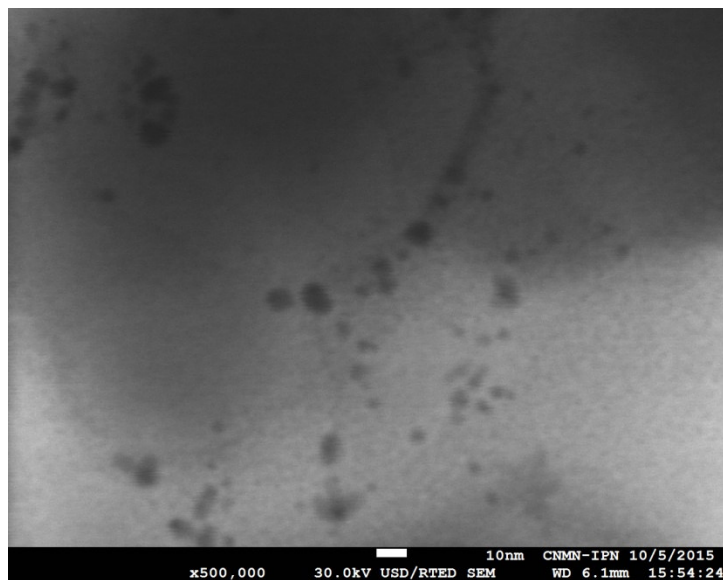
**Figura 4.59.** Imagen de HR-SEM confirmando la formación de las Np's esféricas del copolímero PI.



**Figura 4.60.** Imagen de HR-SEM de las Np's del copolímero PI que presentan un tamaño promedio de  $8.1 \pm 0.2$  nm.



**Figura 4.61.** Imagen de HR-SEM para la confirmación del tamaño de NP con un promedio de  $8.1 \pm 0.2$  nm y morfología esférica.



**Figura 4.62.** Imagen de HR-SEM de escala de 10 nm, observando la presencia de las Np's del copolímero PI.

#### **4.3.2 Caracterización de Np's del copolímero PA.**

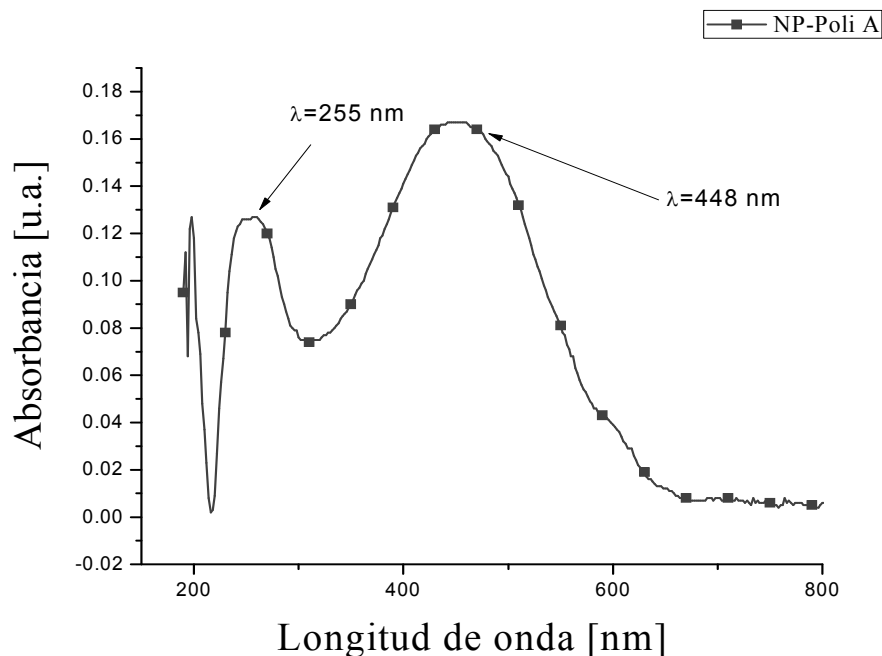
Se utilizó la metodología aplicada con el copolímero **PI**, y la solución resultante de la formación de las Np's del copolímero presentó una coloración anaranjada (figura 4.63) sin la presencia de precipitados. Se tomaron 2 mL de la solución del copolímero disuelto en THF y esos son adicionados a 8 mL de agua desionizada donde el copolímero es insoluble, por lo cual se llevó a cabo la formación de las nanopartículas del copolímero.





**Figura 4.63.** Solución de la formación de las Np's del copolímero PA.

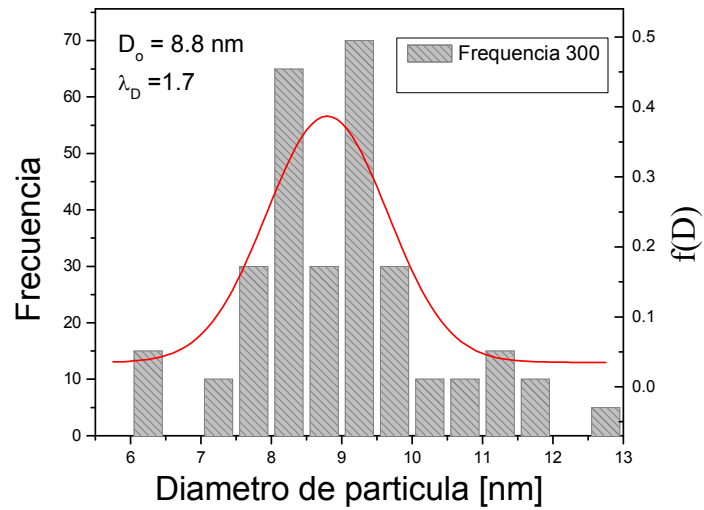
El resultado del análisis UV-vis (figura 4.64) muestra un espectro con dos picos a 255 y 448 nm; la banda a 448 nm es ancha y bien definida en tanto la banda a 255 nm es más angosta pero bien definida, por lo que resultó un espectro bien definido.



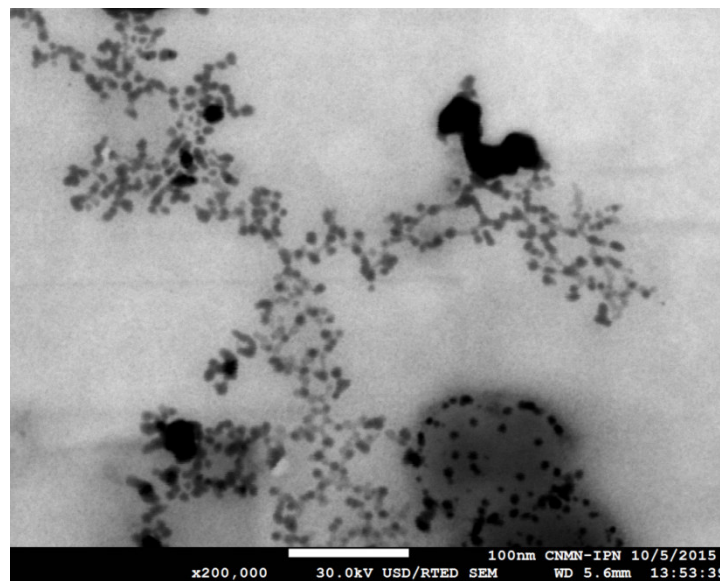
**Figura 4.64.** Espectro de la formación de las Np's del copolímero PA.

El resultado del análisis estadístico, figura 4.65, indica un tamaño promedio de partícula de  $9.0 \pm 1.7$  nm. Las imágenes de SEM-HR de las Np's esféricas de **PA**,

figuras 4.66 a 4.69, de diferentes zonas de la muestra, se presentan a continuación.



**Figura 4.65.** Histograma del tamaño promedio de partícula de  $9.0 \pm 1.7$  nm del copolímero PA.



**Figura 4.66.** Imagen de HR-SEM confirmando la formación de las Np's del copolímero PA.

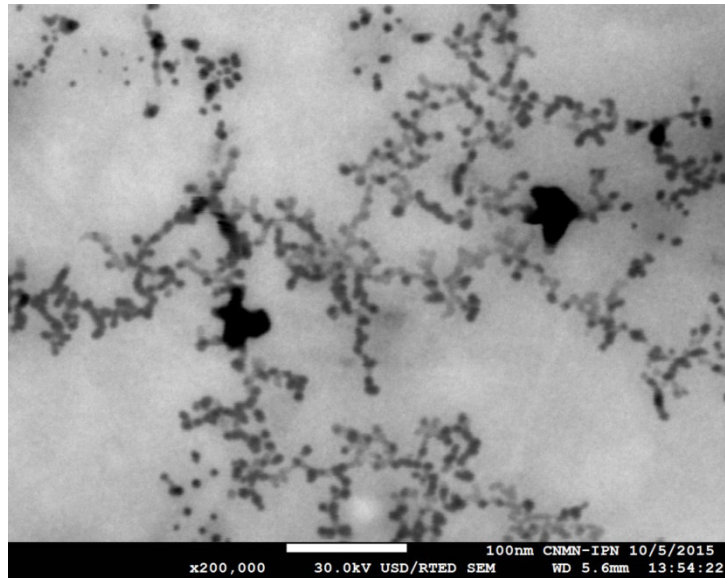


Figura 4.67. Imagen de HR-SEM de las Np's de PA.

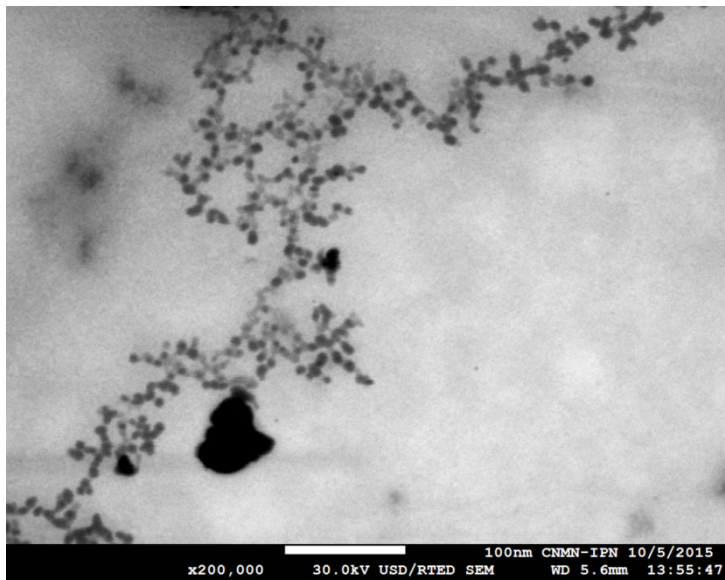
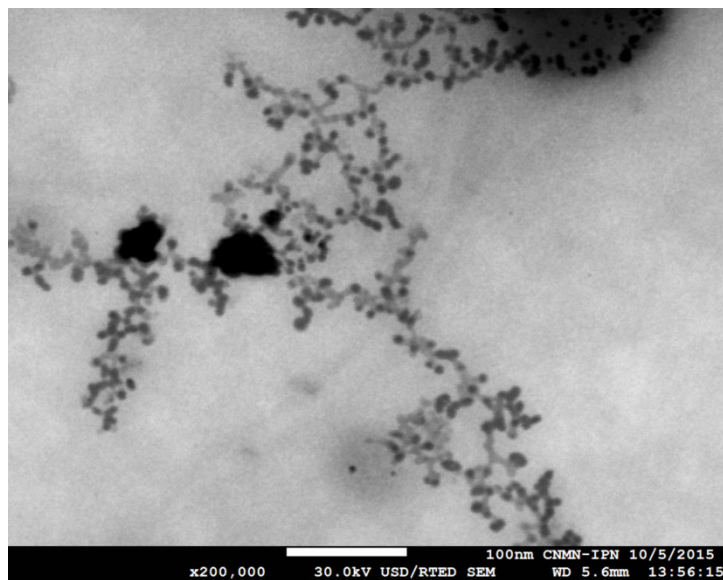


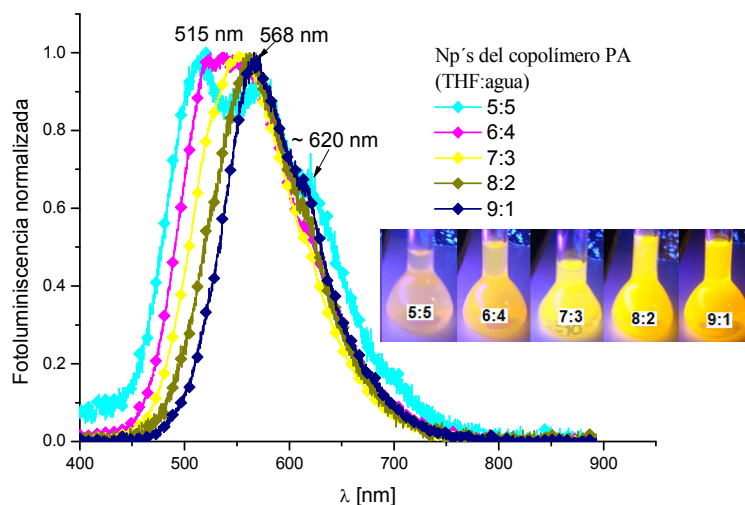
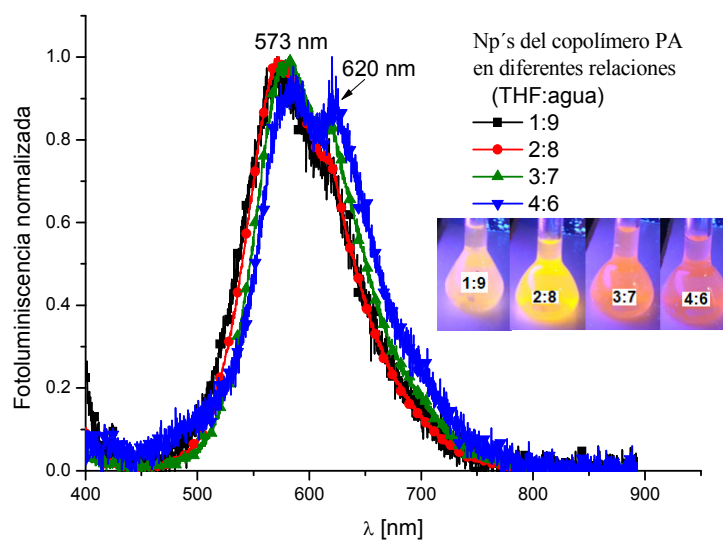
Figura 4.68. Imagen de HR-SEM de las Np's de PA.



**Figura 4.69.** Imagen de HR-SEM de las Np's de PA.

#### **4.3.2.1 Espectros de emisión de las Np's del copolímero PA**

Los espectros de emisión de las Np's de **PA** en las diferentes relaciones THF:agua (soluciones A-I) se muestran a continuación, Figura 4.70, en donde se observa un variación de los máximos de absorción relacionado con los diferentes tamaños de partículas y estados de agregación:



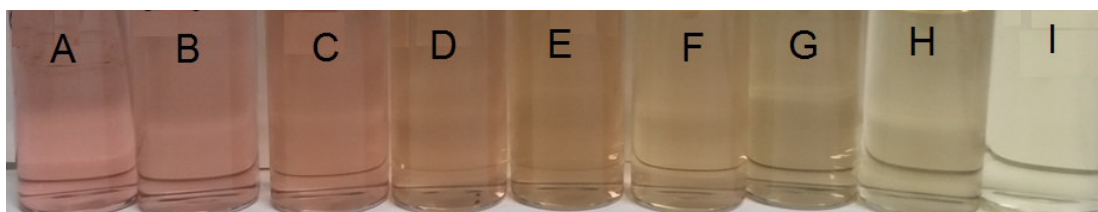
**Figura 4.70.** Espectros de emisión de Np's del copolímero PA en diferentes relaciones THF: agua.

#### 4.4 Caracterización de los NC's a partir de las Np's de Ag y las Np's del copolímero PI.

Mediante la combinación de las soluciones se llevó a cabo la formación del nanocomposito (tabla 3.4); se utilizó la solución de Np's de morfología esférica estabilizadas con DTC-nBu y la formación de las Np's del copolímero **PI**.

#### 4.4.1 Formación del NC a partir de Np's de plata de morfología esférica y Np's de PI.

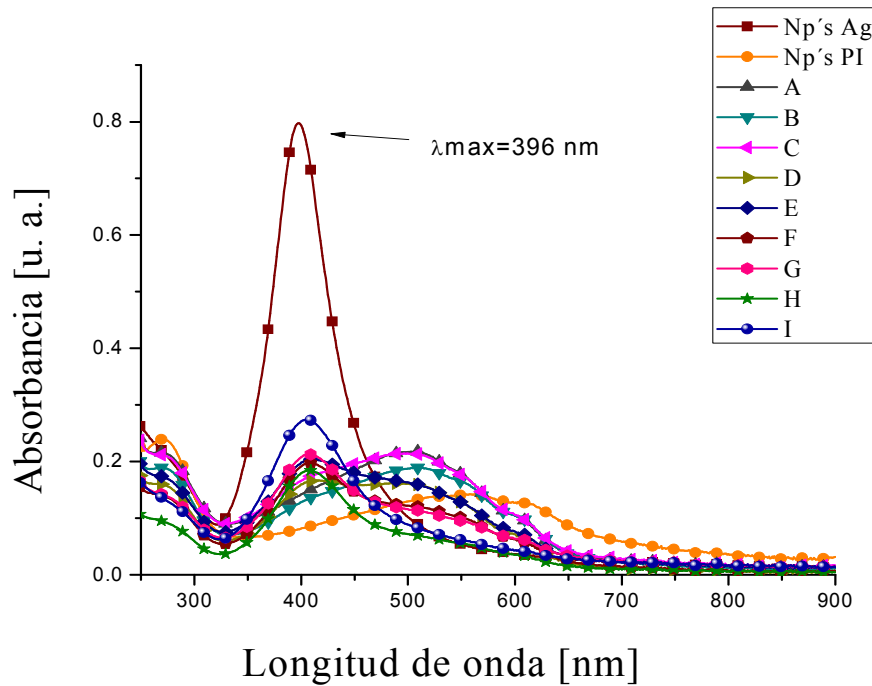
Físicamente las soluciones resultantes (figura 4.71) no muestran la formación de algún precipitado y la coloración se presentó rosa cuando es mayor la cantidad de la solución de las nanopartículas del copolímero y, el color amarillo claro se presentó cuando la presencia de la solución de las nanopartículas de plata es mayor.



**Figura 4.71.** Imagen de la serie de las soluciones resultantes, formación del NC, donde no existen precipitados y se muestra el cambio en la coloración.

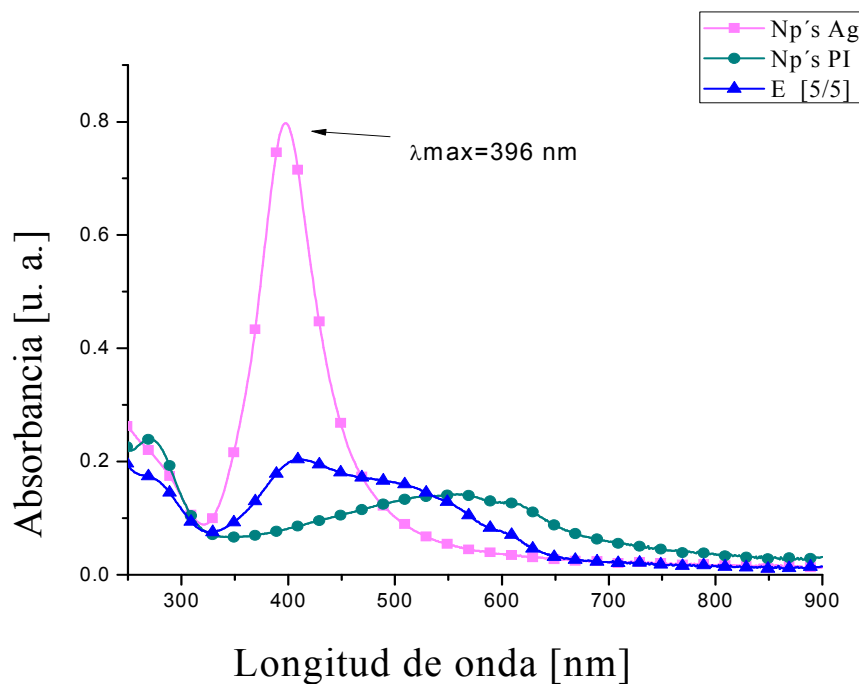
Los resultados del análisis UV-vis (figura 4.72) indican los cambios en cuanto a la morfología de ambas Np's y confirman que cuando hay mayor presencia de alguna de las soluciones éstas tienden a presentar ya sea su color característico o en su defecto los espectros son más parecidos al espectro de cada solución antes de formar el NC.

Debido a la tendencia que presentan las soluciones de que a mayor concentración de alguna de las dos tienden a tener parecido a las soluciones base, se tomó la decisión de utilizar el centro de la serie, es decir, utilizar la solución E (5/5 mL de cada solución de Np's) para realizar la comparación de los NCs formados con los dos copolímeros (**PI** y **PA**) y las dos morfologías (esférica y triangular)



**Figura 4.72.** Espectros de la serie completa de las soluciones resultantes, comparando los espectros conforme varía la concentración de las soluciones.

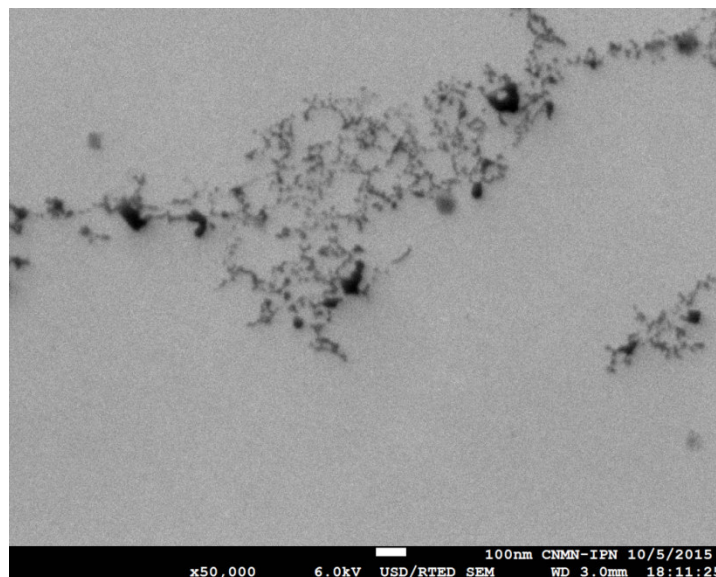
El espectro de la solución E (figura 4.73) indica un intermedio entre los espectros de las soluciones base, donde se aprecia una banda ancha la cual inicia en los 350 nm y termina aproximadamente a los 650 nm, región donde la morfología se ha perdido para ambas soluciones, llegando así a la formación del NC el cual presenta esta nueva banda de absorbancia, indicando la interacción entre ambas soluciones creando una nueva estructura.



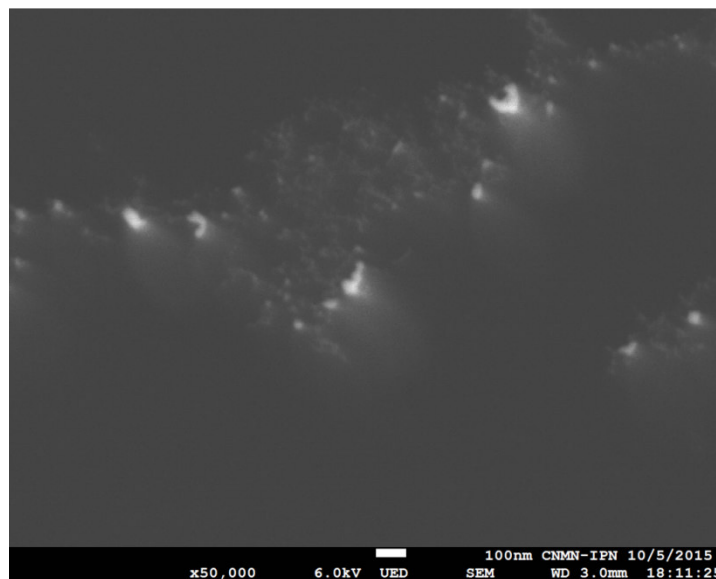
**Figura 4.73.** Espectros de la solución E y las soluciones base respectiva a cada NP de Ag y el copolímero PI; indicando la formación de una nueva estructura.

Los resultados del estudio morfológico (figura 4.74 y 4.75) muestran una interacción de las Np's de manera directa, donde las partículas de plata cambian su morfología y presentan estructuras más grandes respecto a otras. Se conserva la morfología esférica presentando un tamaño aproximado a los 50 nm. Estas estructuras se encuentran incrustadas sobre las partículas del copolímero **PI**, las cuales se unieron para formar una matriz polimérica que contiene a las estructuras de plata.



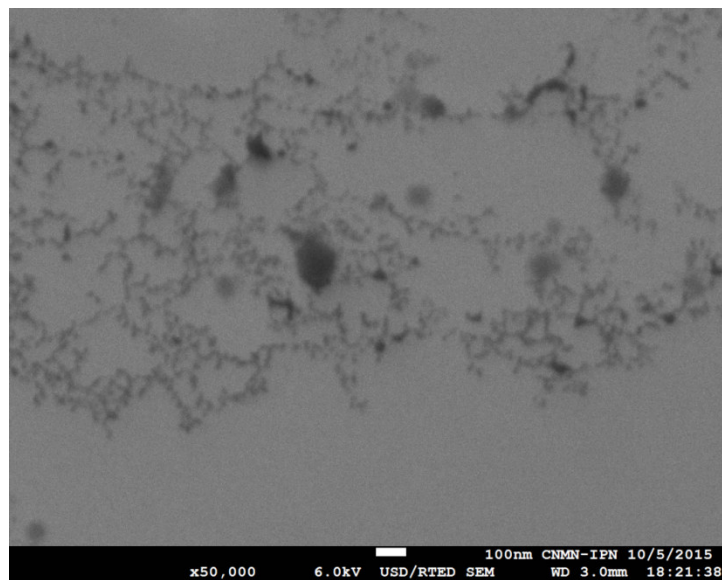


**Figura 4.74.** Micrografía de HR-SEM de la muestra E analizada por la técnica de electrones transmitidos.

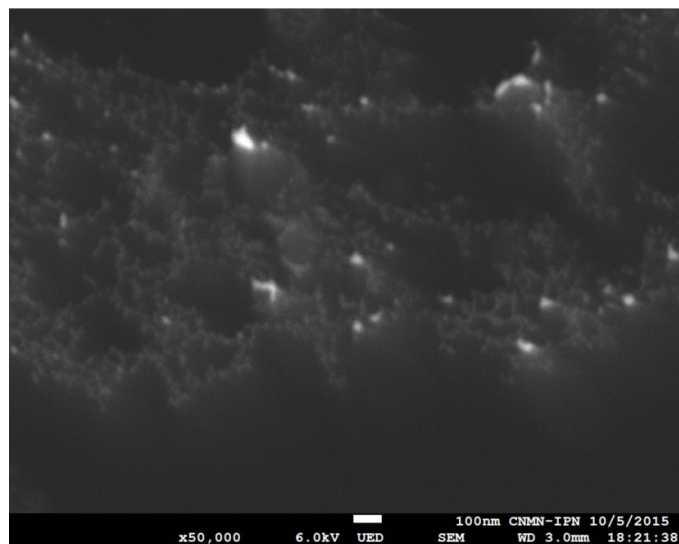


**Figura 4.75.** Micrografía de HR-SEM de la muestra E analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata y, se identifica la matriz polimérica del copolímero PI.

En estas micrografías (figuras 4.76 y 4.77) se puede apreciar el cambio de morfología de las Np's de plata, lo cual conlleva la formación de partículas más grandes, esto es corroborado con los espectros de UV-vis y también con el color de la solución analizada (muestra E).

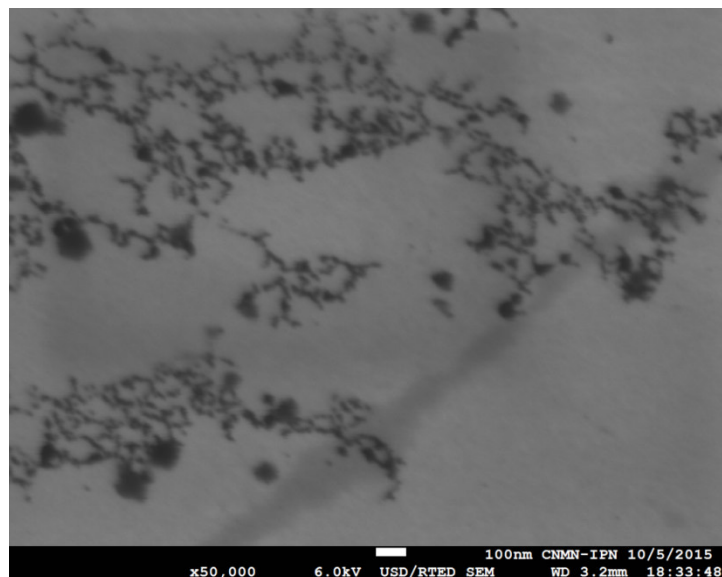


**Figura 4.76.** Micrografía de la muestra E donde se indica la matriz del copolímero PI y las Np's de plata.

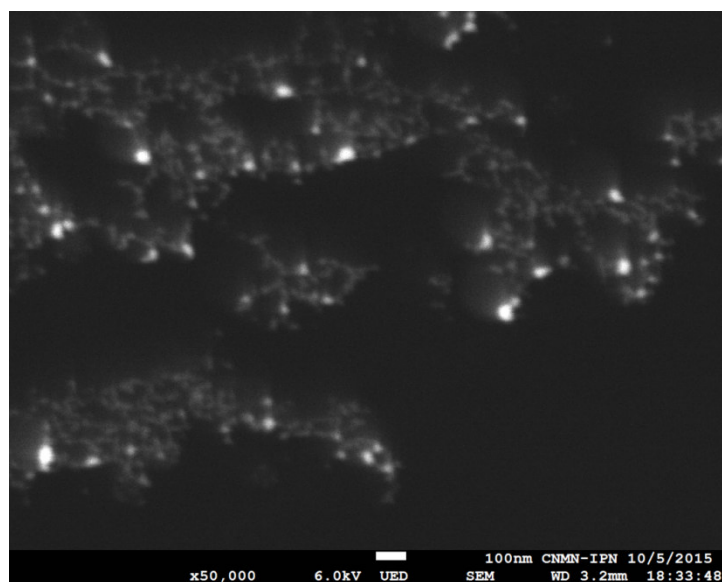


**Figura 4.77.** Micrografía de la muestra E indicando las partes más brillantes pertenecientes a aglomeraciones de plata incrustadas en la matriz polimérica PI.

Es muy importante resaltar que no se encuentra ninguna estructura de plata fuera de la matriz polimérica, indicando la formación del nanocomposito y demostrando una buena interacción entre ambos materiales. El tamaño de las estructuras de plata es menor a 100 nm (figuras 4.78 y 4.79).



**Figura 4.78.** Micrografía donde se observa la interacción de la plata con el copolímero.



**Figura 4.79.** Micrografía donde se confirma la interacción de la plata con el copolímero PI.

#### **4.4.2 Formación del NC a partir de Np's de plata de morfología triangular y Np's de PI.**

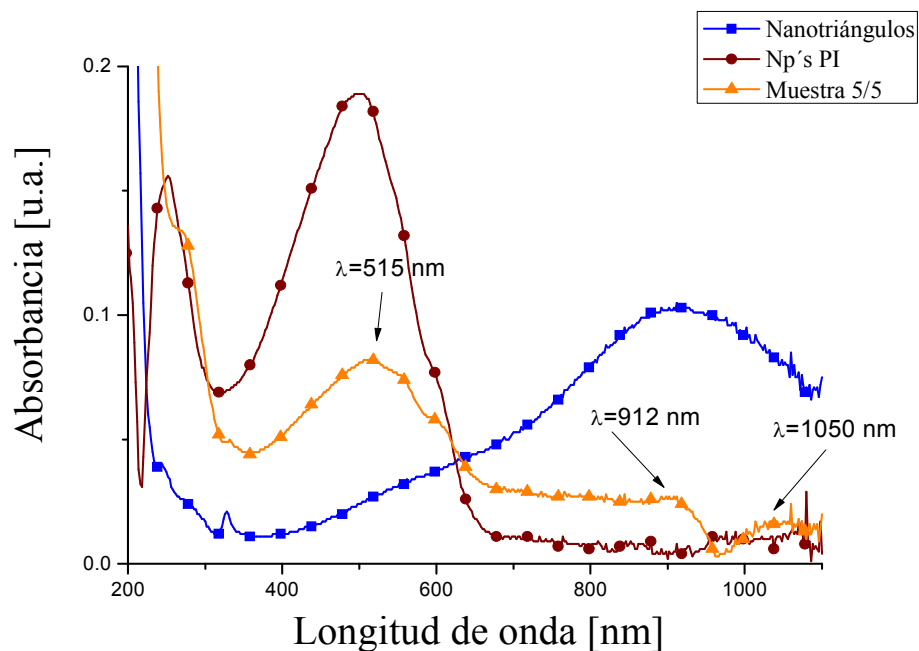
Se trabajó con la relación 5/5 de las soluciones de las Np's, 5mL de la solución de Nt's de plata y 5 mL de la solución de las Np's del copolímero **PI**, donde la muestra (figura 4.80) no presenta precipitados y tiene un color rosado muy tenue. Esta se debe a que la solución de los nanotriángulos tiene un color azul tenue, por

lo que se presenta más la coloración rosada característica de la Np's del copolímero **PI**.



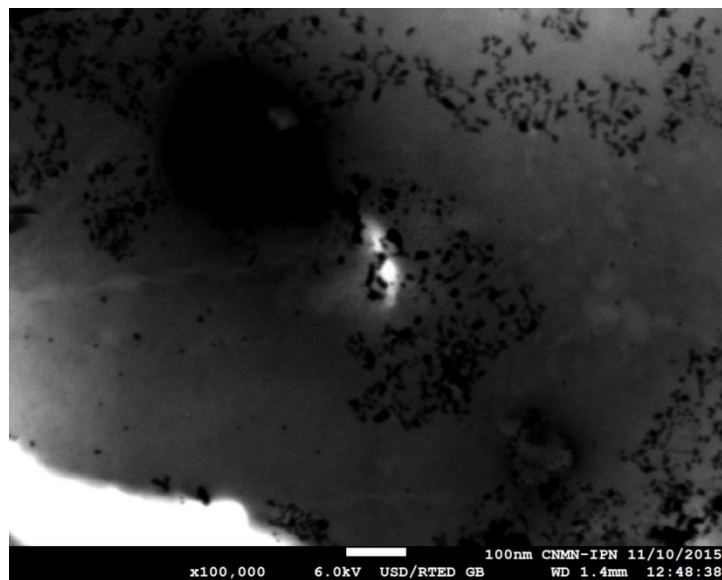
**Figura 4.80.** Imagen de la solución resultante de la relación 5/5 de Nt's de Ag y Np's de PI.

Los resultados del análisis UV-vis (figura 4.81) muestra la interacción entre las dos soluciones. Se observa un espectro con tres bandas a 515, 912 y 1050 nm, donde se pierde la banda característica de la formación de los Nt's; además, la banda de las Np's del copolímero PI, esto indica la formación del NC el cual presenta un espectro diferente a las soluciones base.

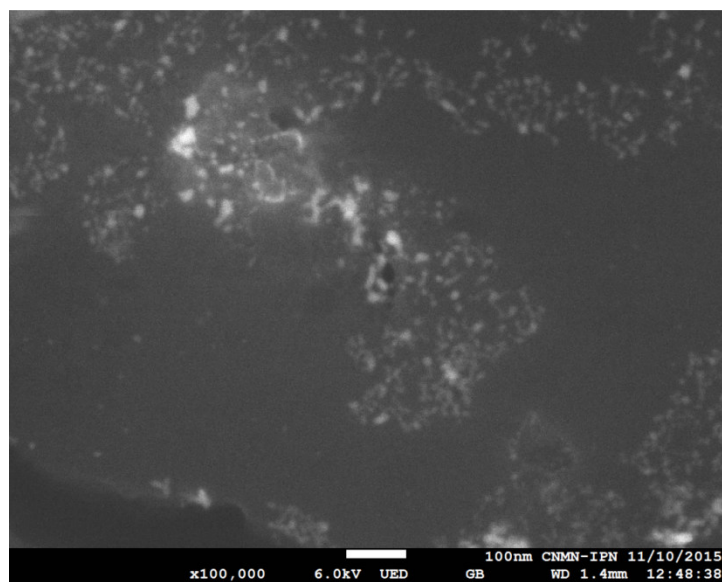


**Figura 4.81.** Espectro de la formación del NC, donde se muestra la interacción entre las soluciones de Np's.

El análisis morfológico (figuras 4.82 y 4.83) indica el cambio en las estructuras de ambas soluciones de Np's, integrándose de tal forma que se muestra una matriz polimérica y los nanotriángulos pierden su estabilidad, cambiando radicalmente su forma en aglomeraciones las cuales son amorfas y algunas partículas esféricas. En un rango aproximado de 15-30 nm estas estructuras se encuentran incrustadas en la matriz polimérica de **PI**, esta matriz es totalmente amorfa.



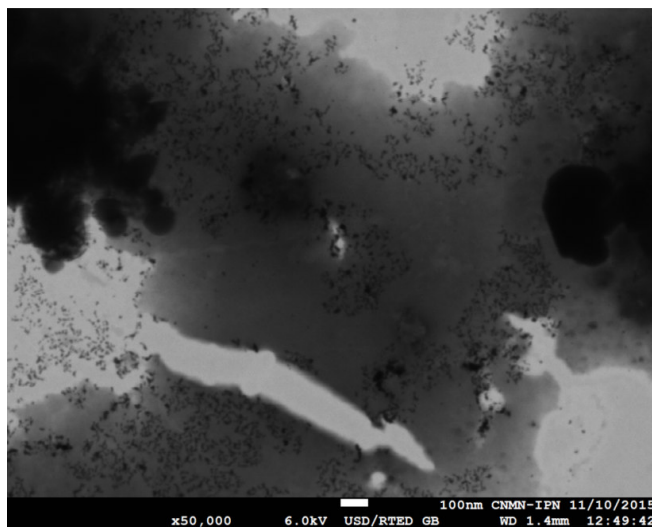
**Figura 4.82.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.



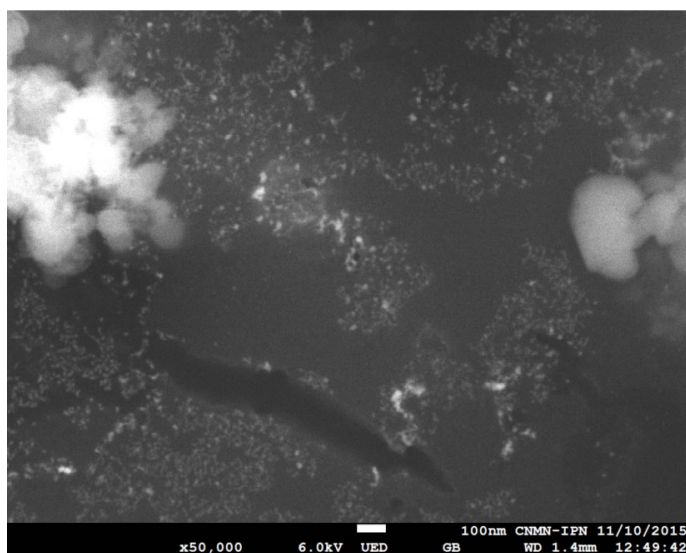
**Figura 4.83.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata en diferentes estructuras incrustadas en la matriz polimérica de PI.

El tamaño de las estructuras de plata está en un intervalo de 20-40 nm, también existen agregados mayores a 100 nm los cuales son amorfos, en el análisis UV-vis

la banda a 515 nm indica la presencia de la morfología esférica, estas partículas son de diferentes tamaños (figuras 4.84 y 4.85).

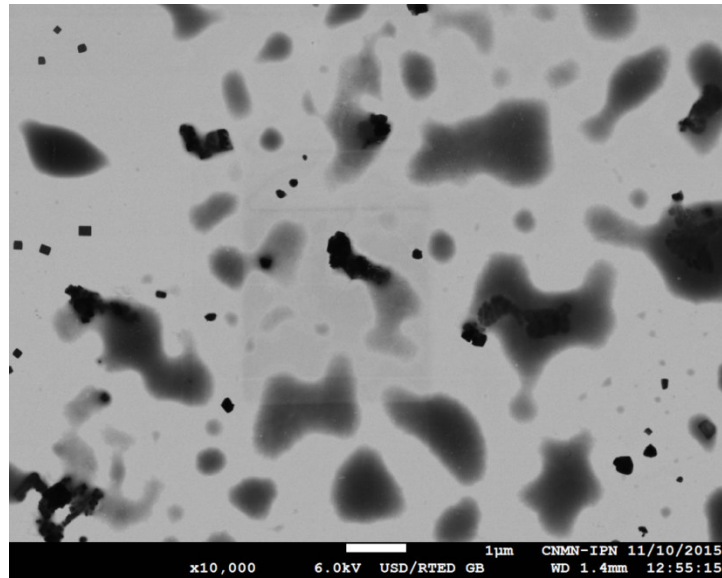


**Figura 4.84.** Micrografía de HR-SEM del NC donde se observa la formación de la matriz polimérica amorfa; la presencia de aglomeraciones así como diferentes estructuras de plata, usando electrones transmitidos.

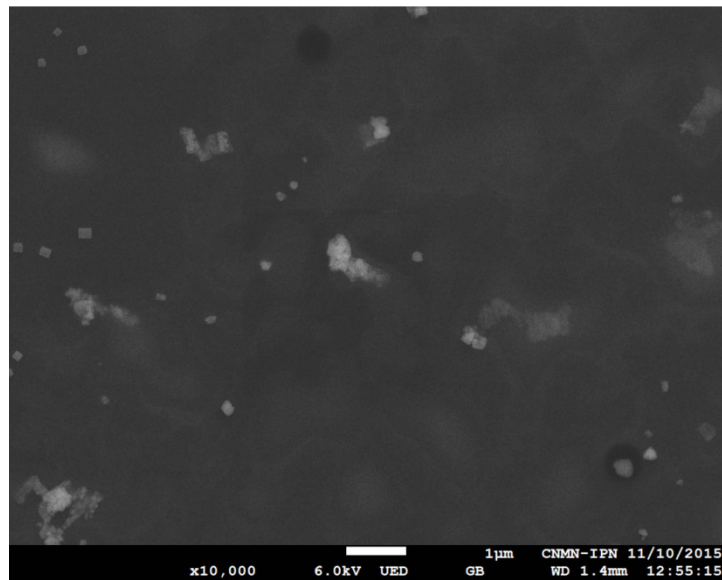


**Figura 4.85.** Micrografía de HR-SEM donde se observan agregados y morfología esférica, usando electrones retrodispersos.

Las siguientes imágenes de SEM (figuras 4.86 y 4.87) muestran una característica muy importante; se observa la formación de cubos de tamaño de 120-230 nm, la estabilidad se rompe y lleva a la formación de cubos.



**Figura 4.86.** Micrografía de HR-SEM del NC donde se presenta una morfología cúbica, usando electrones transmitidos.

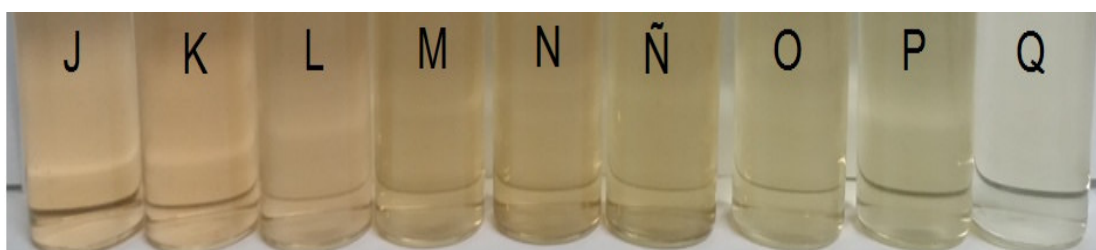


**Figura 4.87.** Micrografía donde se observa la presencia de cubos de plata de un tamaño de 120-240 nm, usando electrones retrodispersos.



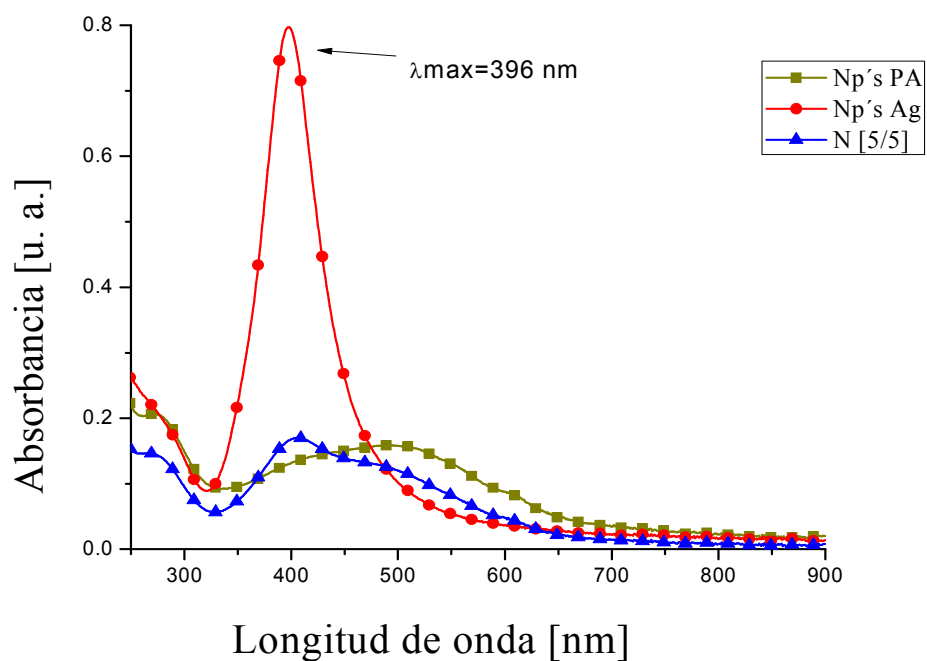
#### 4.4.3 Formación del NC a partir de Np's de plata de morfología esférica y Np's de PA.

Las soluciones resultantes físicamente (figura 4.88) no indican la formación de algún precipitado y la coloración se presenta en un tono naranja cuando es mayor la cantidad de la solución de las nanopartículas de **PA**. El color amarillo claro se presenta cuando la presencia de la solución de las nanopartículas de plata es mayor, siguiendo la tendencia mostrada por **PI**.



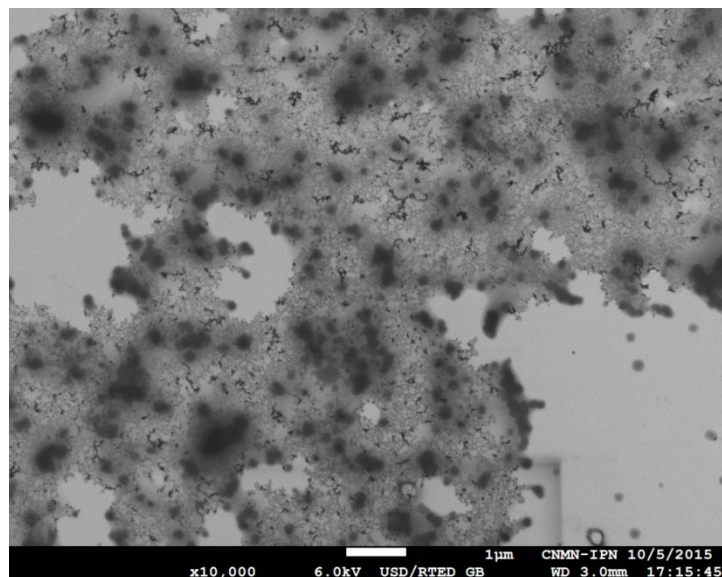
**Figura 4.88.** Imagen de la serie de las soluciones resultantes, formación del NC.

El espectro de la solución N (5/5) (figura 4.89) indica un intermedio entre los espectros de las soluciones base, donde se aprecia una banda ancha la cual inicia en los 330 nm y termina aproximadamente a los 700 nm. La morfología se ha perdido para ambas soluciones, llegando así a la formación del nanocomposito, el cual presenta esta nueva banda de absorbanca, indicando la interacción entre ambas soluciones creando una nueva estructura.

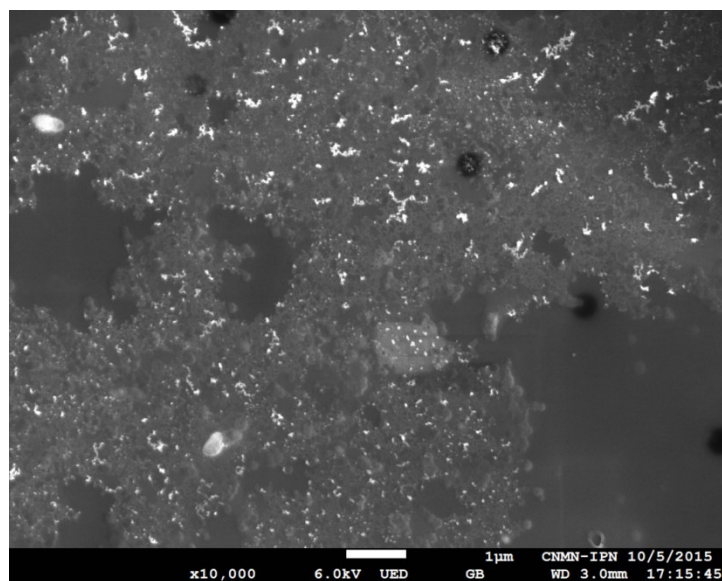


**Figura 4.89.** Espectros de la solución N y las soluciones base respectiva a cada NP de Ag y el copolímero PA; indicando la formación de una nueva estructura.

La respuesta del estudio morfológico (figuras 4.90 y 4.91) muestra la interacción de las Np's de manera directa, existen cambios morfológicos en las partículas de plata y, se presentan estructuras más grandes respecto a otras en las cuales se conserva la morfología esférica. Estas presentan un tamaño entre 160-250 nm y se encuentran incrustadas sobre una matriz polimérica que fue el cambio de las partículas del **PA**.



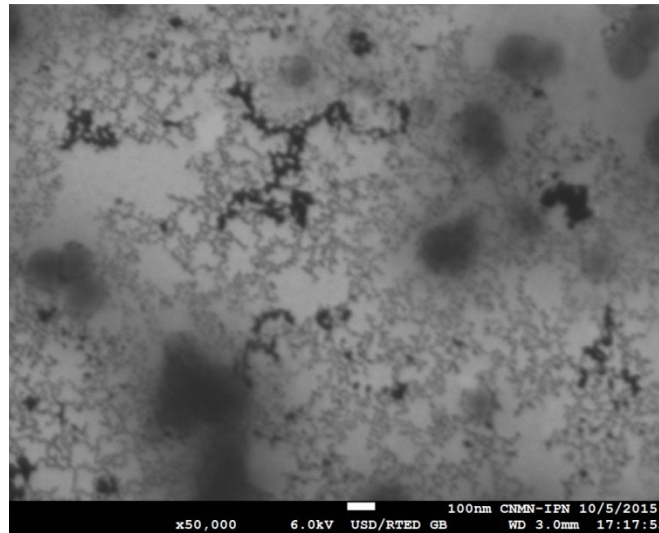
**Figura 4.90.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.



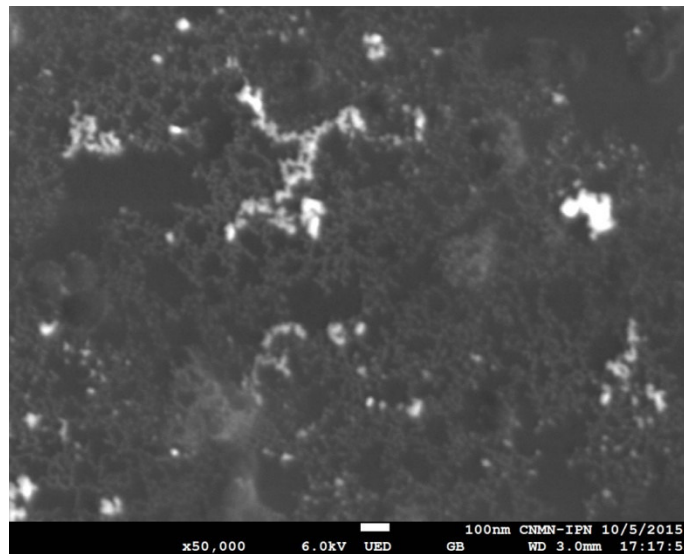
**Figura 4.91.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata, incrustados en la matriz polimérica del copolímero PA.

En cuanto al tamaño de las estructuras de plata, éstas se encuentran entre 50-100 nm. La estructura de la matriz polimérica muestra racimos de estas partículas, las

cuales se encuentran conteniendo a las partículas de plata, estas estructuras tienen un tamaño entre 30-100 nm (figuras 4.92 y 4.93).



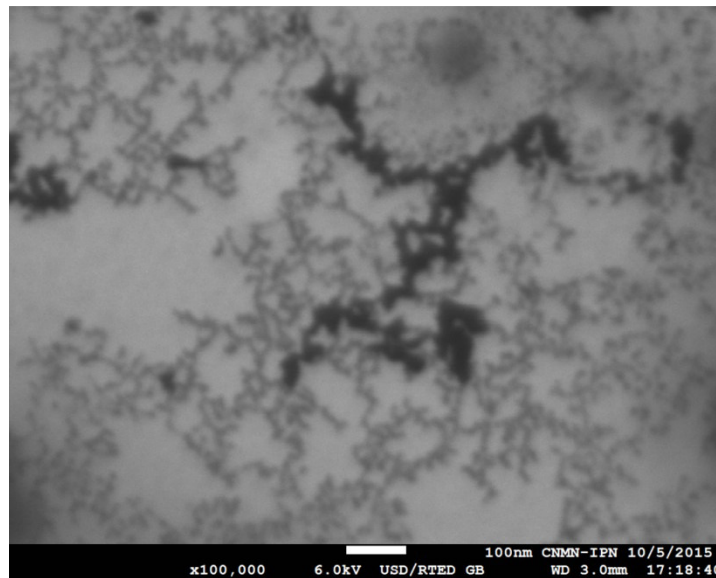
**Figura 4.92.** Micrografía de HR-SEM del NC por electrones transmitidos donde se observa la formación de la matriz polimérica en forma de racimos y la presencia de las Np's de plata.



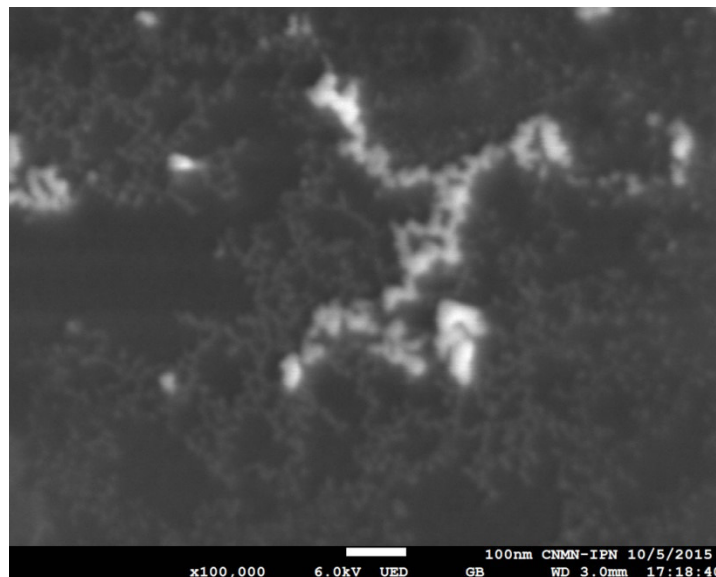
**Figura 4.93.** Micrografía de HR-SEM por electrones retrodispersos en donde se observan las Np's del copolímero PA y las Np's de plata brillantes.

En las siguientes imágenes de SEM (figuras 4.94 y 4.95) se observa la formación del nanocomposito, se aprecia la incrustación de las estructuras de plata en la

matriz formada por **PA**, estos racimos para la plata tienen un tamaño de 30-100 nm y, para la matriz de **PA** es de 20-100 nm.



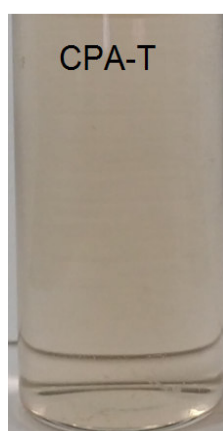
**Figura 4.94.** Micrografía de HR-SEM del NC donde se aprecia la interacción de las dos estructuras que lo conforman.



**Figura 4.95.** Micrografía donde la parte brillante indica las Np's de plata.

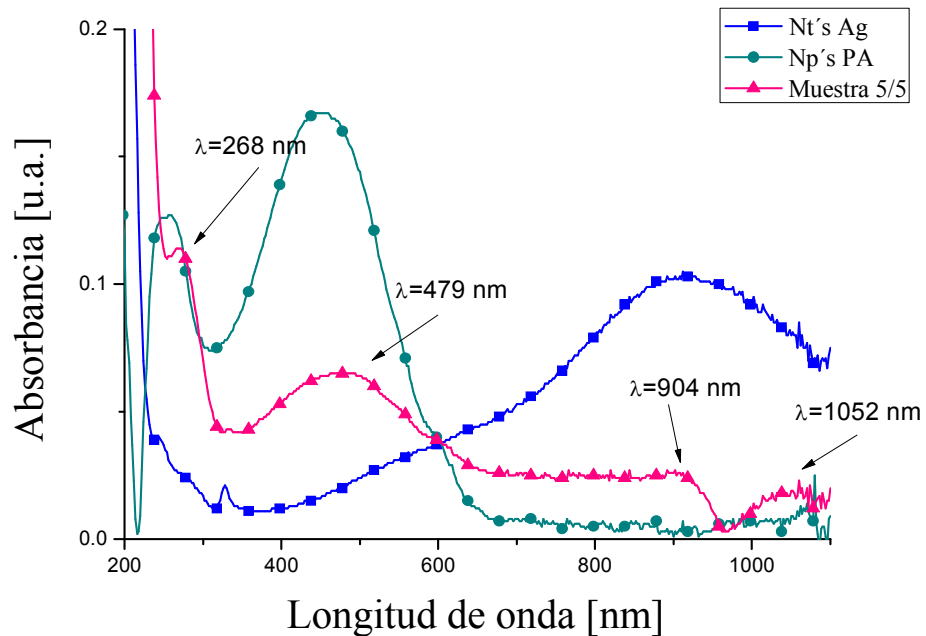
#### 4.4.4 Formación del NC a partir de Nt's de plata de morfología triangular y Np's de PA.

Continuando con la metodología, se realizó el análisis con la relación 5/5 de las soluciones de las Np's, 5mL de la solución de Nt's de plata y 5 mL de la solución de las Np's de PA. No presenta precipitados la solución y exhibe una coloración naranja muy tenue, esto debido a que la solución de los Nt's tiene un color azul tenue por lo que se presenta más la coloración naranja característica de la Np's de PA (figura 4.96)



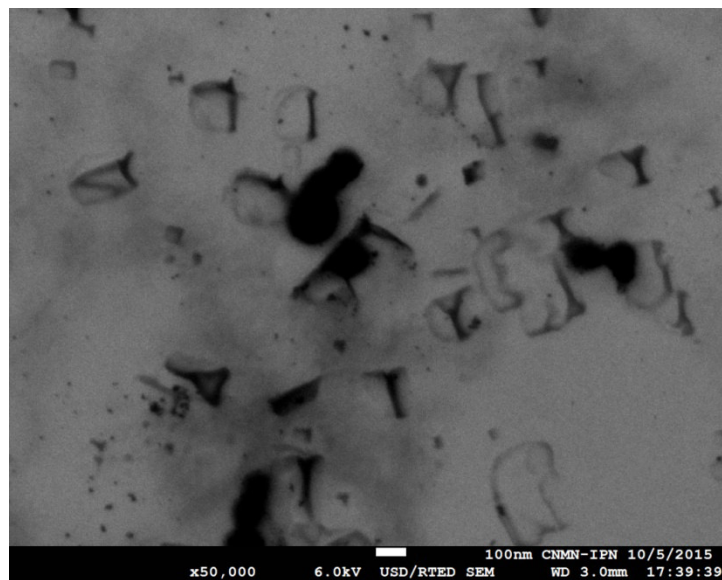
**Figura 4.96.** Imagen de la solución resultante de la relación 5/5 de Nt's de Ag y Np's de PA.

En los espectros resultantes del análisis UV-Vis (figura 4.97) muestran la interacción entre las dos soluciones; se observa un espectro con cuatro señales a 268, 479, 904 y 1052 nm, correspondiente a la formación del NC; donde se pierde la banda característica de la formación de los Nt's y la banda de las Np's de PA.

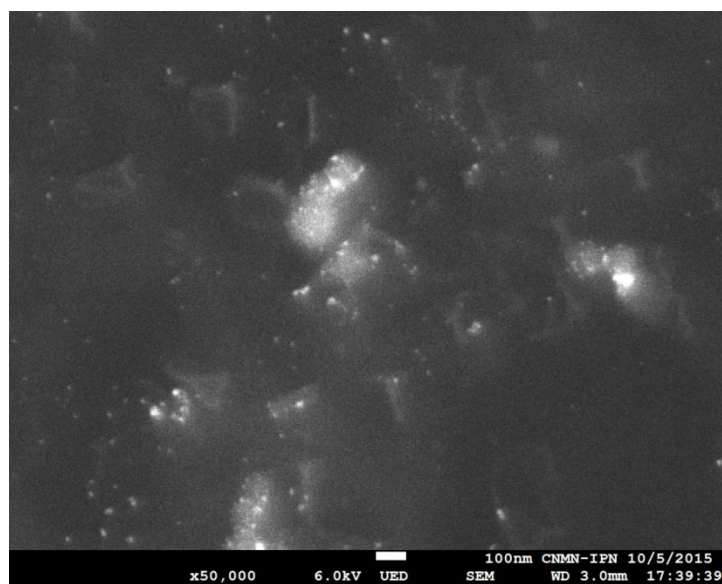


**Figura 4.97.** Espectro de la formación del NC, resultando un espectro con cuatro señales a 268, 479, 904 y 1052 nm correspondientes a la formación del NC.

El estudio morfológico (figuras 4.98 y 4.99) muestra el cambio en las estructuras de ambas soluciones de Np's, integrándose de tal forma que se muestra una matriz polimérica y los Nt's pierden su estabilidad cambiando radicalmente su forma en aglomeraciones. Estas son amorfas y algunas partículas esféricas mayores a 40 nm. Estas estructuras se encuentran incrustadas en la matriz polimérica, repitiéndose este fenómeno como se observó anteriormente con la morfología esférica.



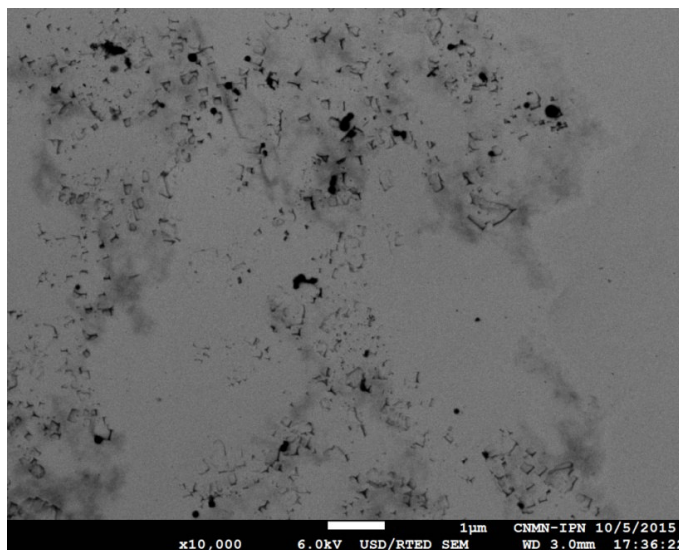
**Figura 4.98.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.



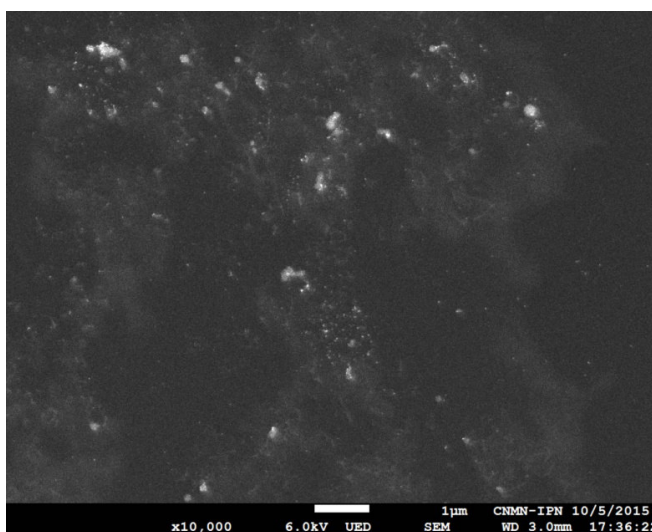
**Figura 4.99.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones retrodispersos, donde las estructuras brillantes indican la presencia de plata, incrustados en la matriz polimérica del copolímero PA.

El tamaño de las estructuras de plata es mayor a 100 nm, pero la presencia de la banda a 479 nm en el espectro UV-Vis indica la presencia de partículas redondas o esféricas, sólo que éstas son muy grandes (figuras 4.100 y 4.101).



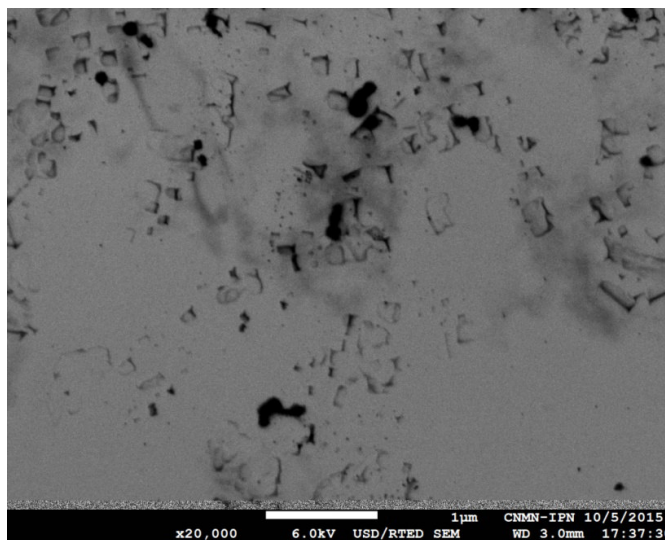


**Figura 4.100.** Micrografía de HR-SEM del NC analizada por la técnica de electrones transmitidos.

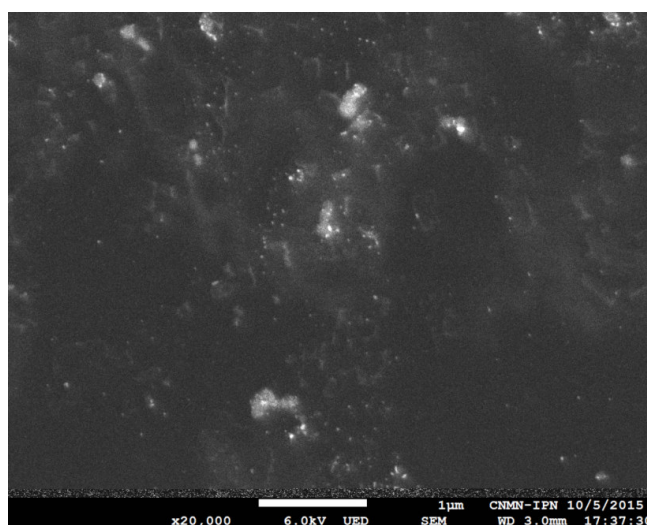


**Figura 4.101.** Micrografía de HR-SEM donde se observa la formación de las diferentes estructuras de plata, analizada por la técnica de electrones retrodispersos.

En las siguientes imágenes de SEM (figuras 4.102 y 4.103) se observa la formación de aglomerados amorfos, mayores a 100 nm y, la matriz polimérica es la base donde se encuentran los aglomerados de plata.



**Figura 4.102.** Micrografía de HR-SEM del NC donde la matriz polimérica se muestra afín a las estructuras de plata, analizada por la técnica de electrones transmitidos.



**Figura 4.103.** Micrografía de HR-SEM donde se observan las incrustaciones de las estructuras de plata en la matriz del copolímero, analizada por la técnica de electrones retrodispersos.

## CAPÍTULO 5

### Conclusiones.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran la posibilidad de obtener nanopartículas (Np's) esféricas y nanotriángulos (Nt's) de plata estabilizadas con ditiocarbamatos (estabilidad > 3 meses). También se llevó a cabo la formación de Np's a partir del copolímero **PI** y **PA**, ambos derivados de 3-hexiltiofeno y un tiofeno funcionalizado con un cromóforo *push-pull*, posteriormente se realizó la formación de nanocompositos (NCs) mediante la interacción entre las Np's de los copolímeros y las Np's de plata de morfología esférica y triangular (Y. Xia, 2005), (M. Tsuji, *et al.* 2005).

En relación a la estabilidad de las Np's de plata, mediante un trabajo extenso de pruebas y análisis (previamente discutidos) de cada muestra resultante, se logró determinar la concentración y el tipo de DTC ideal, obteniendo la concentración de  $8.69 \times 10^{-3}$  mM como idónea y, el ditiocarbamato de mejor rendimiento es el 4-(aminoetil ditiocarbamato) metilpiridina di-*n*butilestaño (DTC-Sn-*n*Bu), presentando como resultado un tamaño de partícula esférica de  $12.7 \pm 1.2$  nm y para el caso de los nanotriángulos un tamaño de lado de  $28.9 \pm 0.8$  nm (R. Potai and R. Traiphol. 2015) (Z. Khan, *et al.* 2011), (V.V. Pinto *et al.* 2010).

La morfología esférica se obtiene mediante la reducción del nitrato de plata con el borohidruro de sodio, a pesar de ser una de las metodologías más utilizadas para la obtención de Np's de plata, se encontraron algunas limitantes de esta técnica. Estas son la restricción que se tiene en cuanto a las concentraciones de los reactivos y, a la adición del nitrato de plata a la solución de borohidruro, siendo esta parte un indicativo muy importante ya que si se adiciona muy rápido, la reacción se desestabiliza y forma precipitados de plata (S. P. Chandran, *et al.* 2006), (W. Zhang, *et al.* 2007), (A. Taguchi, *et al.* 2008), (A. R. Siekkinen, *et al.* 2006), (B. Sadeghi and F. Gholamhoseinpoor, 2015).

La estructura nanotriangular fue obtenida mediante una metodología experimental basada en la literatura; realizando cambios en las concentraciones y en la forma

de la adición de los reactivos, logrando así una ruta la cual dio como resultado una tamaño de  $28.9 \pm 0.8$  nm por lado del triángulo; estas estructuras son estables pero también se encontró que la adición del DTC-Sn-*n*Bu mejora la estabilidad, obteniendo triángulos estables y de tamaños menores a 50 nm por lado. (A. Ravindran, *et al.* 2013), (Y. Zhang, *et al.* 2013), (M. Delay *et al.* 2011)

Se realizaron Np's de los copolímeros **PI** y **PA** menores a 10 nm, sobresaliendo las del copolímero **PA** por su forma, distribución y estabilidad, con un diámetro promedio de  $9.0 \pm 1.7$  nm. Estas Np's fueron formadas a través del método de reprecipitación usando un sistema THF/H<sub>2</sub>O con una relación 2:8.

Se obtuvieron nanocompositos mediante la unión de las soluciones de Np's de plata y de los copolímeros. El nanocomposito que fue más estable es el formado por Np's esféricas de Ag y Np's del polímero **PA**, conservando ambas Np's las formas esféricas. Estos sistemas pueden utilizarse en aplicaciones en el campo de la catálisis, biosensado, dispositivos electrónicos y ópticos.

## **CAPÍTULO 6**

### **6. Perspectivas.**

Con los presentes resultados obtenidos en este proyecto se pueden plantear nuevas rutas de investigación. Por ejemplo, ya que los polímeros basados en tiofenos están siendo utilizados para su aplicación en celdas solares, se podría establecer una ruta utilizando nanopartículas de estos polímeros o debido a que los metales son buenos conductores de la electricidad, realizar las pruebas con los nanocompositos obtenidos. Se podrían utilizar las nanopartículas de los polímeros para la estabilidad de las partículas metálicas o la formación de nuevas morfologías o la generación de otras morfologías a partir de la morfología esférica.

Se podrían realizar nanocompositos con otros metales por ejemplo oro, cobre, etc. y realizar el comparativo con la plata.

Se puede proponer la utilización de otros compuestos ditiocarbamatos para ver el rendimiento en cuanto a la estabilidad de nanopartículas metálicas.

## Referencias

Al-Ghamdi H. S., Mahmoud W. E. (2013). "One pot synthesis of multi-plasmonic shapes of silver nanoparticles", *Mat. Lett.* 105, 62–64.

Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso, 2004/2005.

Barba V., Arenaza B., Guerrero J. and Reyes R. (2012). "Synthesis and Structural Characterization of Diorganotin Dithiocarbamates from 4-(Ethylaminomethyl) pyridine", *Heteroatom. Chem.* 23, 422-428.

Bigall N. C. and Eychmüller A. (2010). "Synthesis of noble metal nanoparticles and their non-ordered superstructures", *Phil. Trans. R. Soc. A.* 368, 1385–1404.

Bin W., Li Z., Xia Z. (2014). "Synthesis of silver nanocubes as a SERS substrate for the determination of pesticide paraoxon and thiram", *Spectrochim. Acta A.* 121, 63–69.

Carey, Química Orgánica, Editorial McGraw Hill, Cap. 13, 6ª Ed., 2007.

Chandran S. P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A. and Sastry M. (2006). "Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Vera Plant Extract" *Biotechnol. Prog.* 22, 577-583.

Chang Y. M., Lu I. T., Chen C. Y., Hsieh Y. C., Wu P. W. (2014). "High-yield water-based synthesis of truncated silver nanocubos", *J. Alloys Compd.* 586, 507–511.

Chen K., Robinson H. D. (2011). "Robust dithiocarbamate-anchored amine functionalization of Au nanoparticles", *J. Nanopart. Res.* 13, 751–761.

Chen X., Gu H., Shen G., Dong X., Kang J. (2010). "Spectroscopic study of surface enhanced Raman scattering of caffeine on borohydride-reduced silver colloids", *J. Mol. Struct.* 975, 63-68.

Cobley C. M., Rycenga M., Zhou F., Li Z. Y. and Xia Y. (2009). "Controlled Etching as a Route to High Quality silver Nanospheres for Optical Studies". *J. Phys. Chem. C.* 113, 16975-16982.

Cobley C. M., Rycenga M., Zhou F., Li Z. Y. and Xia Y. (2009). "Controlled Etching as a Route to High Quality Silver Nanospheres for Optical Studies", *J. Phys. Chem. C.* 113, 16975–16982.

Cobley C. M., Skrabalak S. E., Campbell D. J., Xia Y. (2009). "Shape-Controlled Synthesis of silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing", *Plasmonics* 4, 171-179.

Cookson J. and Beer P. D. (2007). "Exploiting the dithiocarbamate ligand in metal-directed self-assembly", *Dalton Trans.* 1459–1472.

Cumberland S. A., Lead J. R. (2009). "Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions", *J. Chromatogr. A* 1216, 9099–9105.

Dadosh T. (2009). "Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size", *Mater. Lett.* 63, 2236–2238.

Deivaraj T.C., Lala N. L., Lee J. Y. (2005). "Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods", *J. Colloid. Interfac. Sci.* 289, 402–409.

Delay M., Dolt T., Woellhaf A., Sembritzki R., Frimmel F. H. (2011). "Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength" *J. Chromatogr. A* 1218, 4206–4212.

Ding L. P., Fang Y. (2007). "An investigation of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect from laser irradiation of Ag nanoparticles prepared by trisodium citrate reduction method", *Appl. Surf. Sci.* 253, 4450–4455.

Fuentes-Martinez J. P., Toledo-Martinez I., Roman-Bravo P., Garcia y Garcia P., Godoy-Alcantar C., Lopez-Cardoso M., Morales-Rojas H. (2009). "Diorganotin(IV) dithiocarbamate complexes as chromogenic sensors of anion binding", *Polyhedron* 28, 3953–3966.

Gangopadhyay R. and De A. (2000). "Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview", *Chem. Mater.* 12, 608-622.

Geng J. and Zeng T. (2006). "Influence of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced Crystallinity Enhancement and Morphology Change on Polymer Photovoltaic Devices", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 16827-16833.

Guerrini L., Garcia-Ramos J. V., Domingo C. and Sanchez-Cortes S. (2009). "Sensing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Dithiocarbamate-Functionalized Ag Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering", *Anal. Chem.* 81, 953–960.

He J., Su Z., Yan B., Xiang L. and Wang Y. (2007). "The Effects of Different Side Groups on the Properties of Polythiophene", *J. Macromol. Sci. A* 44, 989–993.

He X., Zhao X., Chen Y., Feng J. (2008). "The evidence for synthesis of truncated triangular silver nanoplates in the presence of CTAB", *Mater. Charact.* 59, 380–384.



Jao C. Y., Chen K., Lee Y. W. and Robinson H. D. (2011). "Thin and Robust Encapsulation of Silver and Gold Nanoparticles with Dithiocarbamate-anchored Polyelectrolytes", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1348.

Jeon S. J., Lee J. H., Thomas E. L. (2014). "Polyol synthesis of silver nanocubes via moderate control of the reaction atmosphere", *J. Colloid Interf. Sci.* 435, 105–111.

Khan Z., AL-Thabaiti S. A., Obaid A. Y., Khan Z. A., Al-Youbi A. O. (2011). "Effects of solvents on the stability and morphology of CTAB- stabilized silver nanoparticles", *Colloids Surf. A* 390, 120–125.

Khan Z., Hussain J. I., Kumar S., Hashmi A. A. (2011). "Silver nanoplates and nanowires by a simple chemical reduction method" *Colloids Surf. B* 86, 87–92.

Kharissova O. V., Rasika Dias H. V., Kharisov B. I., Olvera Pérez B. and Jiménez Pérez V. M. (2013). "The greener synthesis of nanoparticles", *Trends. Biotechnol.* 31, 240-248.

Kim S., Joo S. W. (2005). "Adsorption of 2, 2'-biquinoline and 8-hydroxyquinoline on gold and silver nanoparticle surfaces", *Vib. Spectrosc.* 39, 74–80.

Klinkaewnarong J., Swatsitang E., Masingboon C., Seraphin S., Maensiri S. (2010). "Synthesis and characterization of nanocrystalline HAp powders prepared by using aloe vera plant extracted solution", *Curr. Appl. Phys.* 10, 521–525.

Koizumi H., Dougauchi H. and Ichikawa T. (2005). "Mechanism of Dedoping Processes of Conducting Poly(3-alkylthiophenes)", *J. Phys. Chem. B.* 109, 15288-15290.

Kuila B. K., Malik S., Batabyal S. K. and Nandi A. K. (2007). "In-Situ Synthesis of Soluble Poly(3-hexylthiophene)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite: Morphology, Structure, and Conductivity", *Macromolecules* 40, 278-287.

Kumar S. A., Abyaneh M. K., Gosavi S. W., Kulkarni S. K., Pasricha R., Ahmad A., Khan M. I. (2007). "Nitrate reductase-mediated synthesis of silver nanoparticles from AgNO<sub>3</sub>", *Biotechnol. Lett.* 29, 439–445.

Kumar V. and Kumar S. (2008). "Plant-mediated synthesis silver and gold nanoparticles their applications", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 151-157.

Kumari A., Kumar S., Yadav S. C. (2010). "Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems", *Colloids Surf. B* 75, 1–18.

Lee C. L., Chiou H. P., Syu C. M., Wu C. C. (2010). "Silver triangular nanoplates as electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Electrochem. Commun.* 12, 1609–1613.

Li Y., Wu Y. and Ong B. S. (2005). "Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics", *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3266-3267.

Li Z., Guo Z., Ruan W., Song W., Wang X., Wang H., Zhao B. (2014). "Surface-enhanced fluorescent immunoassay on 2D silver nanotriangles array", *Spectrochim. Acta.* 124, 655–662.

Lopez-Ramirez M. R., Guerrini L., Garcia-Ramos J. V., Sanchez-Cortes S. (2008). "SERS study on Ag nanoparticles", *Vib. Spectrosc.* 48, 58–64.

Lu L., Kobayashi A., Tawa K. and Ozaki Y. (2006). "Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties", *Chem. Mater.* 18, 4894-4901.

Mittal A. K., Chisti Y., Banerjee U. Ch. (2013). "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts", *Biotechnol. Adv.* 31, 346-356.

Mohanpuria P., Rana N. K., Kumar S. (2008). "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications", *J. Nanopart. Res.* 10, 507-517.

Mohanpuria P., Rana N. K., Yadav S. K. (2008). "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications", *J. Nanopart. Res.* 10, 507-517.

Noguez C. (2005). "Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles", *Opt. Mater.* 27, 1204-1211.

Noguez C. (2007). "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment", *J. Phys. Chem. C.* 111, 3806-3819.

Ou J., Yang Y., Yuan Z., Zhang Y., Gan L., Chen X. (2014). "Enhanced single molecule fluorescence of conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) on silver-nanocubes", *Synthetic Met.* 195, 9-15.

Pietrobon B., McEachran M. and Kitaev V. (2009). "Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods", *AcsNano.* 3, 21-26.

Pinto V. V., Ferreira M. J., Silva R., Santos H. A., Silva F., Pereira C. M. (2010). "Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions", *Colloids Surf. A* 364, 19-25.

Poole Jr. C. P., Owens F. J. (2007). *Introduction to Nanotechnology.* WILEY. US.

Prabhu Gnanakan S. R., Rajasekhar M. and Subramania A. (2009). "Synthesis of Polythiophene Nanoparticles by Surfactant - Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance Redox Supercapacitors", *Int. J. Electrochem. Sci.* 4, 1289 – 1301.

Pyatenko A., Yamaguchi M. and Suzuki M. (2007). "Synthesis of Spherical Silver Nanoparticles with Controllable Sizes in Aqueous Solutions", *J. Phys. Chem. C.* 111, 7910-7917.

Querner C., Benedetto A., Demadrille R., Rannou P. and Reiss P. (2006). "Carbodithioate-Containing Oligo- and Polythiophenes for Nanocrystals' Surface Functionalization", *Chem. Mater.* 18, 4817-4826.

Rai M., Yadav A., Gade A. (2009). "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials", *Biotechnol. Adv.* 27, 76–83.

Ramsden J. J. (2011). *Nanotechnology: An Introduction*. Elsevier, US.

Raoa J. P., Geckeler K. E. (2011). "Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control Parameters", *Prog. Polym. Sci.* 36, 887–913.

Ravindran A., Chandran P., Khan S. S. (2013). "Biofunctionalized silver nanoparticles", *Colloids Surf. B* 105, 342– 352.

Reyes-Martínez R., García y García P., López-Cardoso M., Höpfl H. and Tlahuext H. (2008). "Self-assembly of diphenyltin(IV) and tris-dithiocarbamate ligands to racemic trinuclear cavitands and capsules", *Dalton. Trans.* 6624–6627.

Reyes-Martínez R., Höpfl H., Godoy-Alcántar C., Medrano F. and Tlahuext H. (2009). "Comparative analysis of M–O, M–S and cation– $\pi$ (arene) interactions in

the alkali metal (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) bis-dithiocarbamate salts of N,N'-dibenzyl-1,2-ethylenediamine", *Cryst. Eng. Comm.* 11, 2417–2424.

Reyes-Martínez R., Mejia-Huicochea R., Guerrero-Alvarez J. A., Höpfl H. and Tlahuext H. (2008). "Synthesis, heteronuclear NMR and X-ray crystallographic studies of two dinuclear diorganotin(IV) dithiocarbamate macrocycles", *ARKIVOC.* 19-30.

Rojas-León I., Guerrero-Alvarez J. A., Hernández-Paredes J. and Höpfl H. (2011). "Solvent–solvent and solvent–solute interactions in a 3D chloroform clathrate with diorganotin macrocycles in the nano-sized pores", *Chem. Commun.* 48, 401-403.

Román-Velázquez C. E. and Noguez C. (2011). "Designing the plasmonic response of shell nanoparticles: Spectral representation", *J. Chem. Phys.* 134, 1-14.

Ruiz A., Rosas G. (2010). "Efecto de la Concentración de Agente Surfactante (PVP) en el Tamaño y Distribución de Nanopartículas de Plata sintetizadas por el Método de Reducción Química", *Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales.* 7, 13-18.

Sadeghi B., Gholamhoseinpoor F. (2015). "A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature", *Spectrochim. Acta A-M.* 134, 310–315.

Sarkar P., Bhui D. K., Bar H., Sahoo G. P., De S. P., Misra A. (2009). "Synthesis and photophysical study of silver nanoparticles stabilized by unsaturated dicarboxylates", *J. Lumin.* 129, 704–709.

Senthilkumar B., Thenamirtham P., Kalai Selvan R. (2011). "Structural and electrochemical properties of polythiophene" *Appl. Surf. Sci.* 257, 9063– 9067.

Seoudi R., Shabaka A., El Sayed Z. A., Anis B. (2011). "Effect of stabilizing agent on the morphology and optical properties of silver nanoparticles", *Phys. E.* 44, 440–447.

Seoudi R., Shabaka A., El Sayed Z. A., Anis B. (2011). "Effect of stabilizing agent on the morphology and optical properties of silver nanoparticles", *Physic. E.* 44, 440–447.

Shahverdi A. R., Minaeian S., Reza H., Jamalifar H., Nohi A. A. (2007). "Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: A novel biological approach", *Process. Biochem.* 42, 919-923.

Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y. (2009). "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities", *Adv. Colloid Interf.* 145, 83–96.

Si G., Shi W., Li K., Ma Z. (2011). "Synthesis of PSS-capped triangular silver nanoplates with tunable SPR", *Colloids Surf. A.* 380, 257–260.

Siekkinen A. R., McLellan J. M., Chen J., Xia Y. (2006). "Rapid synthesis of small silver nanocubos by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide", *Chem. Phys. Lett.* 432, 491-496.

Skoog, Holler, Nieman., *Principios de Análisis Instrumental*, Editorial McGraw Hill, Cap. 16, 6<sup>a</sup> Ed., 2008.

Solomon S. D., Bahadory M., Jeyarajasingam A. V., Rutkowsky S. A. and Boritz Ch. (2007). "Synthesis and Study of Silver Nanoparticles", *J. Chem.* 84, 322-325.

Sun J.Y., Wang Z.K., Lim H.S., Zhang V.L., Ng S.C., Kuok M.H., Zhang W., Firdoz S., Lu X.M. (2012). "Brillouin study of confined eigenvibrations of silver nanocubos", *Solid State Commun.* 152, 501–503.

Taguchi A., Fujii S., Ichimura T., Verma P., Inouye Y., Kawata S. (2008). "Oxygen-assisted shape control in polyol synthesis of silver nanocrystals", *Chem. Phys. Lett.* 462, 92-95.

Tlahuext H., Reyes-Martínez R., Vargas-Pineda G., López-Cardoso M., Höpfl H. (2011). "Molecular structures and supramolecular association of chlorodiorganotin(IV) complexes with bis- and tris-dithiocarbamate ligand", *J. Organomet. Chem.* 696, 693-701.

Tlahuext-Aca A., Höpfl H., Medrano-Valenzuela F., Guerrero-Alvarez J., Tlahuext H., Ochoa Lara K., Reyes-Márquez V. and Tlahuextl M. (2012). "Synthesis, Spectroscopic Characterization, DFT Calculations, and Dynamic Behavior of Mononuclear Macrocyclic Diorganotin(IV) Bis-Dithiocarbamate Complexes", *Z Anorg. Allg. Chem.* 638, 1-9.

Tlahuext-Aca A., Medrano F., Tlahuext H., Román-Bravo P., Godoy-Alcántar C. (2012) "Effect of weak sulfur . . .C( $\pi$ ) interactions, and hydrogen bonds in supramolecular association of chlorodiphenyltin(IV) dithiocarbamate complexes: Study of their stability in solution", *Polyhedron.* 33, 223–234.

Tolaymat T. M., El Badawy A. M., Genaidy A., Scheckel K. G., Luxton T. P., Suidan M. (2010). "An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications", *Sci. Total Environ.* 408, 999–1006.

Tong M. C., Chen W., Sun J., Ghosh D. and Chen S. (2006). "Dithiocarbamate-Capped Silver Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B* 110, 19238-19242.

Torres-Castro A., González-González V. A., Garza-Navarro M., Gauna-González E. (2011). "Síntesis de Nanocompositos de Plata con Almidón" *Ingenierías* 14 (50), 34-41.

Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Kubokawa M. and Tsuji T. (2005). "Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution", Chem. Eur. J. 11, 440-452.

Vigneshwaran N., Kathe A., Varadarajan P. V., Nachane R. P., Balasubramanya R. H. (2006). "Biomimetics of silver nanoparticles by white rot fungus, *Phaenerochaete chrysosporium*", B: Biointerfaces 53, 55-59.

Wadatkar N. S. and Waghuley S. A. (2012). "Study of Chemically Synthesized Polythiophene", Int. J. Basic Appl. Res. 51-53.

Wang C. W., Ding H. P., Xin G. Q., Chen X., Lee Y. I., Hao J., Liu H. G. (2009). "Silver nanoplates formed at the air/water and solid/water interfaces", Colloids Surf. A 340, 93-98.

Wang Q., Cui X., Guan W., Zhang L., Fan X., Shi Z., Zheng W. (2014). "Shape-dependent catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) on silver nanodecahedra and nanocubos", J. Power Sources 269, 152-157.

Wang Q., Lin S., Ming C., Zhao H., Liu J., Zhang C., Song F., Pun E. Y.B. (2011). "Plasmon-enhanced luminescence of Eu complex by using silver nanocubes for different excitations", Mat. Lett. 65, 905-907.

Wang Y., Yang X., Bai J., Jiang X., Fan G. (2013). "High sensitivity hydrogen peroxide and hydrazine sensor based on silver nanocubos with rich {100} facets as an enhanced electrochemical sensing platform", Biosens. Bioelectron. 43, 180-185.



Wiley B. J., Im S. H., Li Z. Y., McLellan J., Siekkinen A. and Xia Y. (2006). "Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis" *J. Phys. Chem. B* 110, 15666-15675.

Wiley B. J., Xiong Y., Li Z. Y., Yin Y. and Xia Y. (2006). "Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds" *Nano Lett.* 6, 765-768.

Wiley B., Sun Y., Mayers B. and Xia Y. (2005). "Shape-controlled synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver", *Chem. Eur. J.* 11, 454-463.

Wong W. H., Cookson J., Evans E. A., McInnes E. J., Wolowska J., Maher J. P., Bishop P. and Beer P. D. (2005). "Heteropolymetallic copper(II)-gold(III) dithiocarbamate [2]catenanes via magic ring synthesis", *Chem. Commun.* 2214-2216.

Xia Y. and Halas N. J. (2005). "Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures", *MRS Bulletin.* 30, 338-343.

Xie J., Lee J. Y., Wang D. I. and Ting Y. P. (2007). "Silver Nanoplates: From Biological to Biomimetic Synthesis", *ACS nano* 1, 429-439.

Xie Y., Ye R., Liu H. (2006). "Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 279, 175-178.

Xu R., Wang D., Zhang J. and Li Y. (2006). "Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene", *Chem. Asian J.* 1, 888 - 893.

Yang X. and Loos J. (2007). "Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control", *Macromolecules* 40 (5), 1354-1362.

Yang X. H., Ling J., Peng J., Cao Q. E., Ding Z. T., Bian L. C. (2013). "A colorimetric method for highly sensitive and accurate detection of iodide by finding the critical color in a color change process using silver triangular nanoplates", *Anal. Chim. Acta.* 798, 74–81.

Yang Y., Matsubara S., Xiong L., Hayakawa T., and Nogami M. (2007). "Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and Their SERS Properties" *J. Phys. Chem. C.* 111, 9095-9104.

Yuan C., Liu R., Wang S., Han G., Han M., Jianga C. and Zhang Z. (2011). "Single clusters of self-assembled silver nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering sensing of a dithiocarbamate fungicide" *J. Mater. Chem.* 21, 16264–16270.

Zhang H., Smith J. A., Oyanedel-Craver V. (2012). "The effect of natural water conditions on the anti-bacterial performance and stability of silver nanoparticles capped with different polymers", *Water Res.* 46, 691-699.

Zhang L., Shen Y., Xie A., Li S., Jin B., and Zhang Q. (2006). "One-Step Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles beneath Vitamin E Langmuir Monolayers", *J. Phys. Chem. B* 110, 6615-6620.

Zhang W. C., Wu X. L., Chen H. T., Gao Y. J., Zhu J., Huang G. S., Chu P. K. (2008). "Self-organized formation of silver nanowires, nanocubos and bipyramids via a solvothermal method", *Acta Materialia* 56, 2508-2513.

Zhang W., Qiao X., Chen J. (2007). "Synthesis of silver nanoparticles-Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion", *Mat. Sci. Eng. B* 142, 1-15.

Zhang Y., Cheng X., Zhang Y., Xue X., Fu Y. (2013). "Biosynthesis of silver nanoparticles at room temperature using aqueous aloe leaf extract and antibacterial properties", *Colloids Surf. A* 423, 63–68.

Zhou C. (2012). "Localized surface plasmonic resonance study of silver nanocubes for photonic crystal fiber sensor", *Opt. Laser. Eng.* 50, 1592–1595.

Wei Chen, Debraj Ghosh, Jia Sun, Moony C. Tong, Fengjun Deng, Shaowei Chen. (2007) "Dithiocarbamate-protected ruthenium nanoparticles: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and STM studies", *Electrochim. Acta* 53, 1150–1156.

Sadaf Khan, Shahab A.A. Nami, K.S. Siddiqi. (2008) "Piperazine pivoted transition metal dithiocarbamates", *J. Mol. Struct.* 875, 478–485.

## APENDICES

### A-1. Artículo.

#### **Stabilization of Silver Nanoparticles with a Dithiocarbamate Ligand and Formation of Nanocomposites by Combination with Polythiophene Derivative Nanoparticles**

Paris Jonathan Reynoso-García<sup>1</sup>, Marisol Güizado-Rodríguez<sup>1\*</sup>, Victor Barba<sup>2</sup>, Gabriel Ramos-Ortiz<sup>3</sup>, Hugo Martínez-Gutiérrez<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

<sup>3</sup>Centro de Investigaciones en Óptica A.C., Loma del Bosque No. 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.

<sup>4</sup>Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN), Instituto Politécnico Nacional (IPN), Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México

#### **Abstract**

In this work, spherical morphology for silver nanoparticles (Ag NPs) stabilized with dithiocarbamate (DTC) by reducing silver nitrate with sodium borohydride was obtained, while the addition of sodium citrate and hydrogen peroxide allowed the formation of silver nanotriangles (Ag NTs). Solutions of bright yellow and blue colors characteristic of both morphologies were observed. UV-vis optical analysis of NPs stabilized with DTC showed a plasmonic absorption band at 393 nm characteristic for spherical morphology, while two bands at 332 nm and 762 nm, and a shoulder around 500 nm for the triangular morphology, with these spectra each morphology was confirmed. In these spectra an absorption band between 250-260 nm confirms the presence of DTC ligand. The stability of the NPs was achieved using a  $8.69 \times 10^{-3}$  mM solution of 4-(ethylaminodithiocarbamate) methylpyridine di-*n*-butyltin (IV) through a transmetallation reaction. Silver nanoparticles (Ag NPs) with spherical morphology of average diameter of  $12.7 \pm 1.2$  nm and triangular morphology with  $28.9 \pm 0.8$  nm for each side of the triangles were analyzed by high resolution scanning electron microscopy (HR-SEM). UV-vis spectra also showed the stability of NPs with DTC for more than

three months. A copolymer derived of 3-hexylthiophene with (*E*)-2-(ethyl(4-((4-nitrophenyl) diazenyl) phenyl) amino) ethyl 2-(thiophen-3-yl) acetate (PA), was tested to get polymer NPs by reprecipitation method using THF/water systems. PA Polymer NPs having average diameter of  $9.0 \pm 1.7$  nm were found. By quick and easy procedure, the formation of nanocomposite (NC) of spherical Ag NPs and PA polymer NPs was reached. This NC could be used as imaging agent, electrochemical biosensor, photonic and optoelectronic device materials.

## 1. Introduction

New methodologies have been developed for the synthesis of NPs in order to obtain specific size and shape which in turn defines its applications field. For example, the surface plasmon resonance (SPR) of NPs has been studied for its potential applications in chemistry, optics, magneto-optics, photonics, nanoengineering, biosensors, among others [1, 2].

The interest in synthesizing metallic NPs functionalized with a protective monolayer of some binder grew exponentially due to the numerous nanotechnology applications such as bactericidal agents, because of their antibacterial nature, formation of metallic nanostructures as hybridized plasmonic modes in nanoscale metal shells, biological applications and its use in the surface-enhanced Raman spectroscopy [3-15]. Nowadays, the field of plasmonics has emerged for the development of optoelectronic devices at the nanometric scale, sensors and biosensors: photovoltaic devices, surface plasmon enhanced light emitting diodes, optical emitters, plasmon focusing, nanoscale waveguiding, nanoscale optical antennas, among others [16, 17].

As the semiconductors, the intrinsic properties of metallic nanostructures can be modified through the control of its size, shape, composition, crystallinity and structure. The interaction of UV radiation with the silver NPs produces oscillations in the superficial layer of the conduction electrons causing a surface plasmon. The latter results in an absorbance peak due to the surface plasmon resonance; free electrons on the surface of the NP interact with UV radiation resulting in energy absorption. Frequency and intensity of the resonance is highly dependent on the particle size, morphology and the dielectric function of the surrounding environment. Typical peak of the surface plasmon resonance for spherical morphologies is found at approximately 400 nm, while for triangular morphology is found at two bands (331 and 754, respectively) confirming the silver NPs formation [18, 19].

A clear example is the synthesis of gold NPs coated with alkylthiols or dithiocarbamates [20]. This protective layer is necessary in order to prevent the aggregation of particles when suspended in a liquid; moreover, it can act as a binding platform for molecules or particles [21]. DTCs have emerged as an alternative to the thiols for gold and silver surface functionalization. DTCs bond is stronger than the thiols to gold, and also are compatible with a wide range of environmental conditions and are easier to synthesize by condensation of amines with CS<sub>2</sub> in basic conditions [22, 23].

Polymer NPs present easy synthesis, tuneable properties and less toxicity and more biocompatibility compared to the existing inorganic nanoparticles make these materials highly attractive in the material choice [24]. Conductive polymer nanocomposites, is a type of nanocomposite in which the conductive polymer serves as the matrix while other components at the nanoscale serve as the nanofiller, combining the synergistic effects of both components. Polythiophene (PTh) and their derivatives are one of the most popular studied conducting polymers while the most widely incorporated nanofillers consist of conducting nanostructures such as carbon nanotubes, graphene, metals, insulating ceramic nanostructures, molecular species such as metallophthalocyanines or biologically active components such as enzymes, antibodies, and antigens [25, 26].

Due to the outstanding electronic, optical, and mechanical properties, high structural stabilities, easy processing features, and economical synthesis costs, conducting polymers, their derivatives as conductive polymer nanocomposites, are widely used in various optoelectronic devices [27]. It is possible to enhance their characteristics, achieve some new functionalities, and improve their performances by designing, tailoring, and modifying their structure compositions and morphologies; for instance, conductive polymer-based nanocomposites have been widely applied to fabricate the biosensors, because of their outstanding properties such as excellent electrocatalytic activity, high conductivity, and strong adsorptive ability compared to conventional conductive polymers [28].

In this article, spherical and triangular silver nanoparticles were synthesized by reducing silver nitrate with sodium borohydride, while adding sodium citrate and hydrogen peroxide, the triangular morphology was obtained. These nanoparticles were characterized by UV-vis and HR-SEM. Both morphologic NPs were stabilized using a dithiocarbamate tin complex by transmetallation reaction. Additionally, spherical PA polythiophene derivative NPs were obtained by reprecipitation method using THF/water systems. A light emission study for these conjugated polymer NPs was carried out. A quick and easy procedure to obtain nanocomposites formed from spherical Ag NPs stabilized with DTC and PA polymer NPs retaining its morphology was reached.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials and Equipment

Silver nitrate 99.6 %, sodium borohydride 98.7 %, sodium citrate 99.5 %, were acquired from Fermont, hydrogen peroxide 30 % bought from Golden Bell and deionized water purchased from Hycel. UV-vis spectra were measured with an Instruments Genesys 10 Spectrophotometer, and the fluorescence spectra were determined with a Luminescence LS55 Spectrophotometer. Finally, JSM-7800F Field Emission Scanning Electron (HR-SEM) was used obtaining micrographs with transmitted and backscattered electrons, analyzed with the ImageJ program.

### 2.2 Synthesis of nanoparticles

#### 2.2.1 Synthesis of spherical silver nanoparticles

By a typical synthesis of silver nanoparticles, 30 mL (0.0643 mmol) of 2.14 mM sodium borohidrate solution in deionized water were added in a round bottom flask at 10 °C, next 10 mL (0.00946 mmol) of silver nitrate 0.946 mM solution were slowly added, one drop per second. The reaction was stirred to 250-300 rpm, after the complete addition the solution changed to bright yellow indicating the presence of Ag NPs and, the solution was finished stirring. An excess of sodium borohydride was added to complete reduction of silver nitrate and increase the NPs stability. Finally, the solution was diluted until a final concentration of  $4.73 \times 10^{-5}$  M.

#### 2.2.2 Silver nanotriangles [29, 30]

##### *Blue solution*

The silver nanotriangles were synthesized by reducing silver nitrate (0.14 mM, 50 mL) with sodium borohidrate (0.21 M, 250  $\mu$ L) in the presence of sodium citrate (30.2 mM, 3 mL) and 120  $\mu$ L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Golden Bell, 30%), in this order of addition, under magnetic stirring at room temperature to 1500 rpm; physically changes were transparent coloration change to a yellow tone and immediately change to blue tone indicative of the formation of silver nanotriangles (Ag NTs), after that, the reaction was completed, obtaining a final concentration after dilution of  $2.65 \times 10^{-5}$  M.

### **2.2.3 Stabilization of spherical and triangular silver nanoparticles with dithiocarbamate derivative (DTC-Sn-*n*Bu)**

A methanol solution (1.74 mM) of 4-(ethylaminodithiocarbamate) methylpyridine di-nbutyltin (IV) (DTC-Sn-*n*Bu) was prepared. Tin derivative was synthesized as reported in the literature [31]. This solution was diluted in methanol to obtain a  $8.69 \times 10^{-3}$  mM solution, 10 to 50  $\mu$ L of final solution (systems labeled as 10 to 50 DTC) were added to diluted solutions of spherical Ag NPs (9 mL,  $4.26 \times 10^{-4}$  mmol) or triangular Ag NPs (9 mL,  $2.38 \times 10^{-4}$  mmol). The addition was carried out at room temperature and the systems were under constant stirring for 5 min at 200 rpm. Systems were completed to 10 mL with water. With this method yellow spherical or blue triangular silver NPs stabilized with dithiocarbamate were obtained.

### **2.2.4 Polymer NPs**

Polymer NPs were obtained using a polymer derived of 3-hexylthiophene with (*E*)-2-(ethyl (4-((4-nitrophenyl) diazenyl) phenyl) amino) ethyl 2-(thiophen-3-yl) acetate (**PA**), which was synthesized by our research group and is already reported [32]. A reprecipitation procedure was employed adding a THF solution of PA polymer to another solvent (water) where the polymer is insoluble. A solution of 0.03 mg/mL of PA polymer in THF was prepared and added in different volumes (1 to 9 mL) to water (9 to 1 mL) systems. The addition of PA solution to water systems was about one drop per second with constant stirring (150 rpm), the stirring continues 10 min. After that, the minimagnet was removed and the systems were completed with the same volume system (1:9 to 9:1, THF:water) to get 10 mL using volumetric flasks. This allowed the obtaining of PA polymer NPs; the system 2:8 (THF:water) was the best, which has a concentration of  $6 \times 10^{-3}$  mg/mL,  $1.38 \times 10^{-6}$  M.

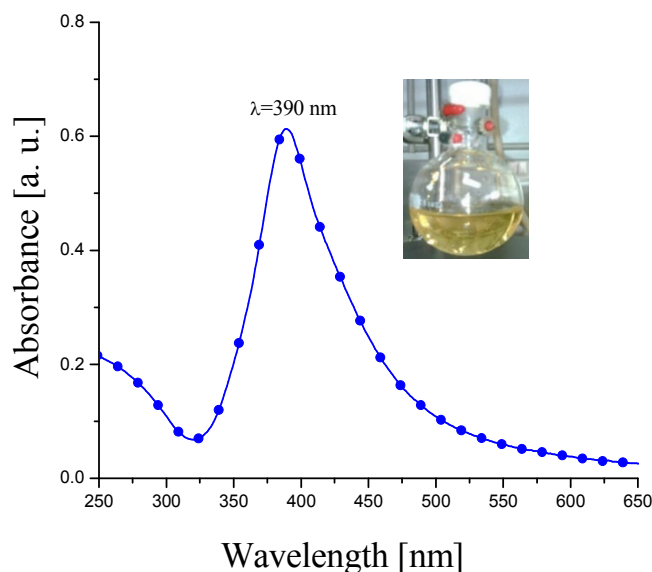
### **2.2.5 Nanocomposite formed by silver and PA polymer NPs**

5 mL of spherical or triangular Ag NPs (10 DTC system) mentioned in section 2.2.3 were combined with 5 mL of PA polymer NPs system 2:8 described above in section 2.2.4.



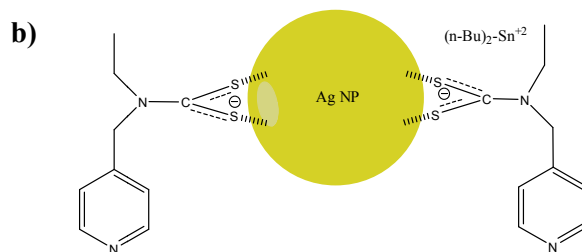
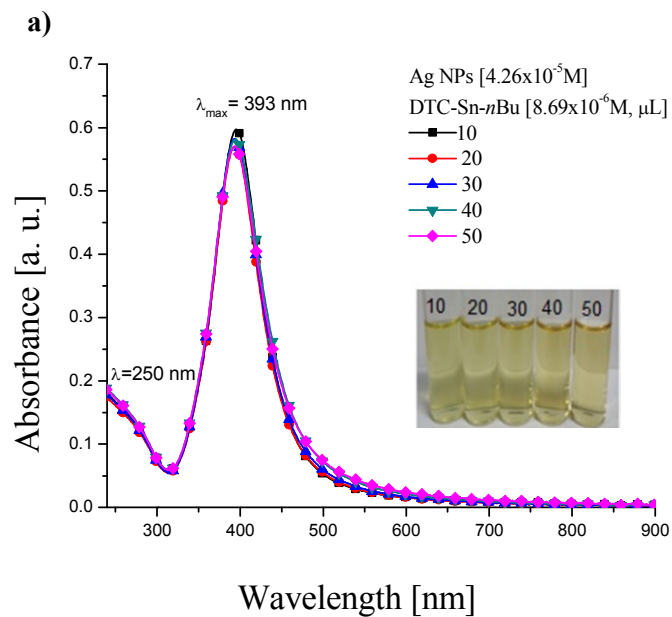
### 3. Results and discussion

A yellow solution is obtained by the reduction of silver ions when  $\text{NaBH}_4$  was added. The UV-vis measurements exhibited a single peak at 390 nm, Figure 1, independent of the NP concentration. Spectrum is in good agreement with results and predictions for spherical Ag NPs of sizes between 3 nm and 20 nm [1-2].



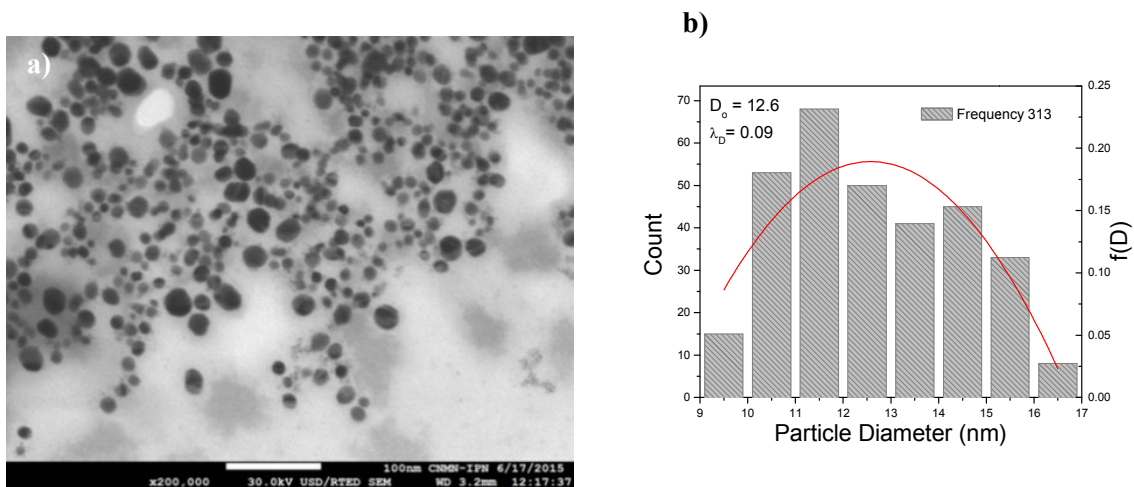
**FIGURE 1.** UV-vis spectrum of spherical Ag NPs

Several volumes of DTC-Sn-*n*Bu solution ( $10\text{-}50\ \mu\text{L}$ ,  $8.69 \times 10^{-6}\ \text{M}$ ) were added as stabilizer of Ag NPs, with spherical morphology ( $4.26 \times 10^{-5}\ \text{M}$ ). A peak at  $\lambda_{\text{max}} = 393\ \text{nm}$  was observed (Figure 2a). An absorption band of 250 nm was probably from DTC ligand. It was of interest, to investigate whether neutral DTC-Sn-*n*Bu complex could be used as alternative synthons to produce dithiocarbamate stabilized NPs, as a zinc (II) dithiocarbamate complex has been used for this purpose [23]. EDX analysis of a particles didn't show the presence of tin atoms; this observation confirms that during particle formation tin atoms are not present at the particle core and that presumably tin cation exists in a solvated form in the capping ligand shell preserving electroneutrality with the dithiocarbamate anion, Figure 2b.



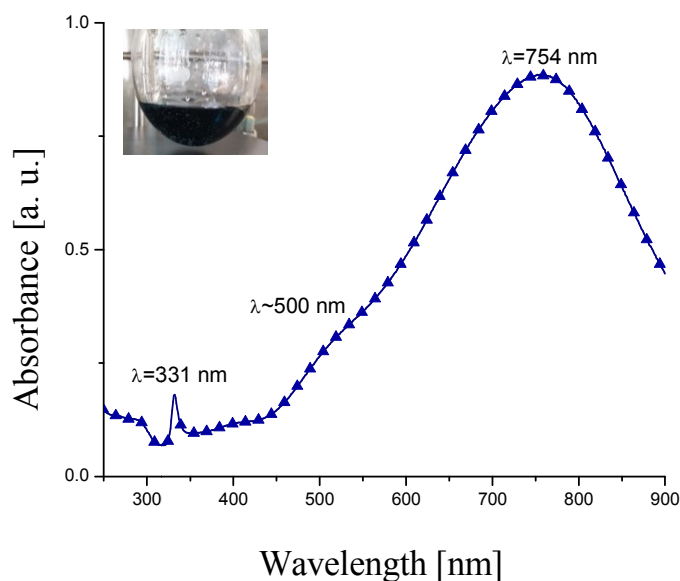
**FIGURE 2.** (a) UV-vis spectra of Ag NPs stabilized with DTC-Sn-*n*Bu, (b) Representation of DTC-Sn-*n*Bu stabilizing Ag NPs

The particle dimensions were evaluated by HR-SEM measurements, where a drop of the nanoparticle solution was spread onto a Carbon Film 300 Mesh Cu. The size distribution for all NPs was fitted to the log-normal distribution with  $D_0$  = median particle diameter and  $\lambda_D$  = width of the distribution with average particle diameter  $\langle D \rangle$ , and standard deviation  $\sigma$  [33]. Spherical Ag NPs with an average particle diameter  $\langle D \rangle$  of  $12.7 \pm 1.2$  nm (Figure 3) were found.



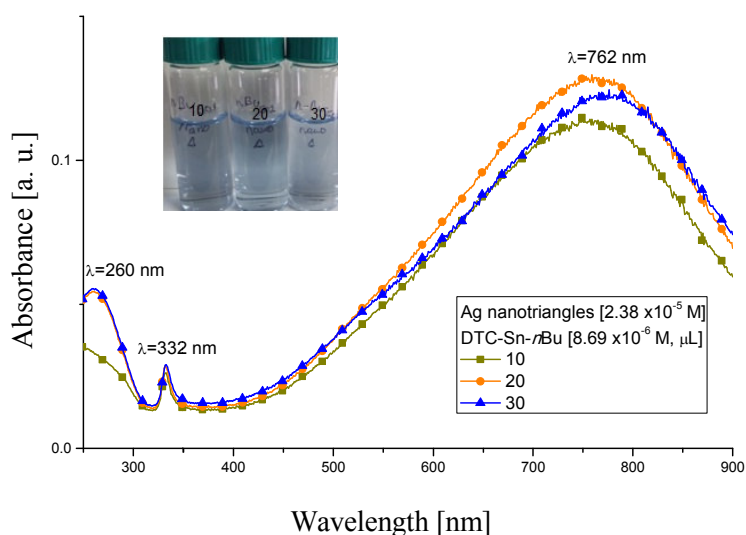
**FIGURE 3.** (a) Micrograph of Ag NPs stabilized with DTC-Sn-*n*Bu, (b) histogram of Ag NPs

When the sodium citrate and hydrogen peroxide are added before  $\text{NaBH}_4$ , the solution acquires first a yellow color, but after some minutes the color had changed to blue. UV- vis absorption spectrum clearly reflects the anisotropic shape of Ag NTs. Instead of a single peak around 400 nm characteristic of spherical particles, three peaks appear at 682 nm, 480 nm and 333 nm. These peaks have been attributed to the in-plane dipole, in-plane quadrupole and out of plane quadrupole plasmon resonances [29, 30]. In our analysis two bands at 331 nm and 754 nm, the last one with a shoulder around 500 nm, characteristic of Ag NTs were founded (Figure 4).



**FIGURE 4.** UV-vis spectrum of Ag nanotriangles

Different amounts of DTC-Sn-*n*Bu (10-30  $\mu$ L,  $8.69 \times 10^{-6}$  M) were also added to the Ag NTs, obtaining bands at 332 nm, a mild shoulder around 500 nm and 762 nm, Figure 5. Also, an absorption band of 260 nm from DTC ligand was observed. SEM-HR analysis showed that the Ag NTs presented an average side size of  $28.9 \pm 0.8$  nm, Figure 6.



**FIGURE 5.** UV-vis spectra of Ag NTs stabilized with DTC-Sn-*n*Bu

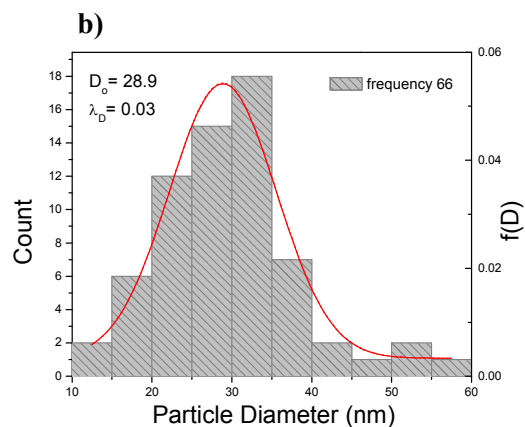
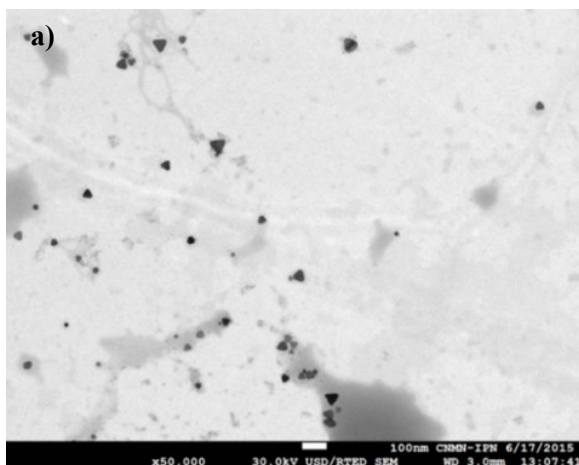


FIGURE 6. (a) SEM-HR micrograph and (b) histogram of Ag nanotriangles stabilized with DTC-Sn-*n*Bu

Through the reprecipitation method using 2:8 (THF:water) system, spherical PA polymer NPs were obtained. As an example, the UV-vis spectrum of PA polymer with bands at 255 nm and 448 nm, and its structure, are shown, Figure 7. An average diameter of  $9.0 \pm 1.7$  nm for this PA polymer NPs was found, Figure 8.

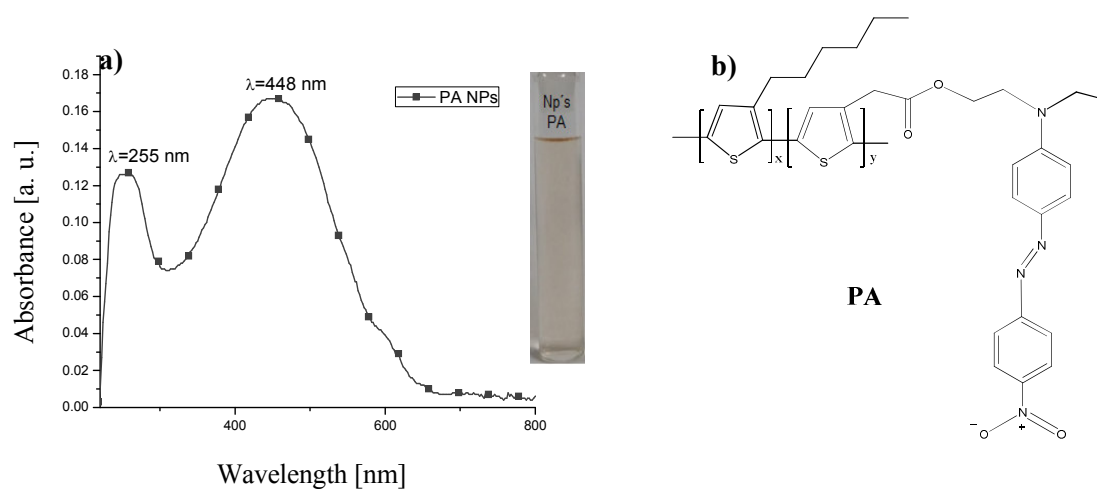
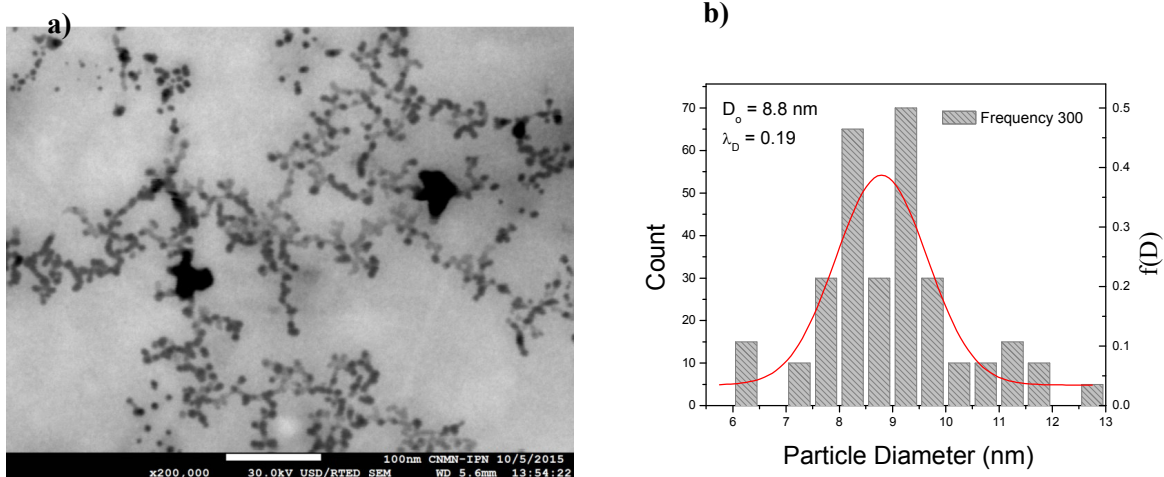


FIGURE 7. (a) UV-vis spectrum of PA polymer NPs relation 2:8 THF:water system, (b) structure of PA polymer



**FIGURE 8.** (a) SEM-HR micrograph of PA polymer NPs (x200,000), (b) histogram of PA polymer NPs

Emission spectra of PA polymer NPs in several solvent relations are presented in Figures 9a and 9b. In emission spectrum of 2:8 (THF:water) relation, a band at 573 nm and a shoulder at 617 nm are observed. The spectra analysis showed two behaviors; a bathochromic shift from relations 1:9 to 4:6 and from 5:5 to 9:1. In the spectrum obtained with relation 5:5 (THF:water) two bands at 515 nm and 568 nm, and a shoulder at 620 nm are founded, Figure 9b.

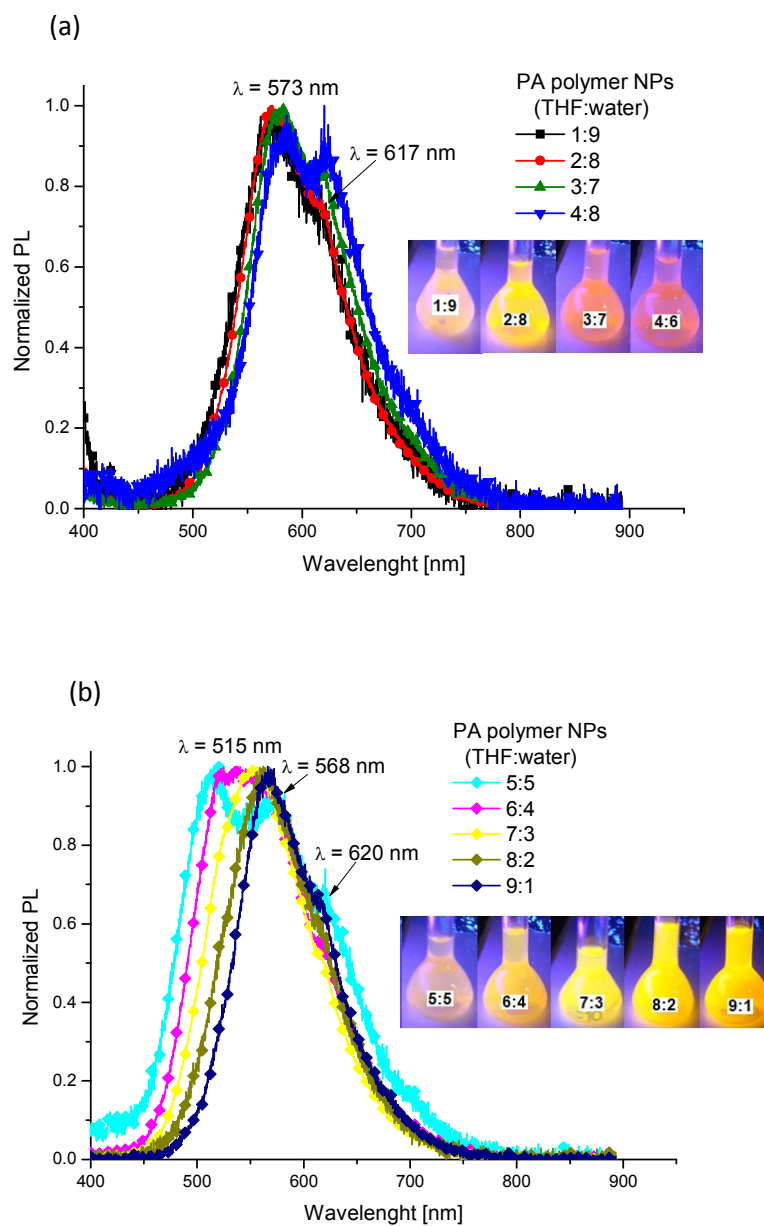
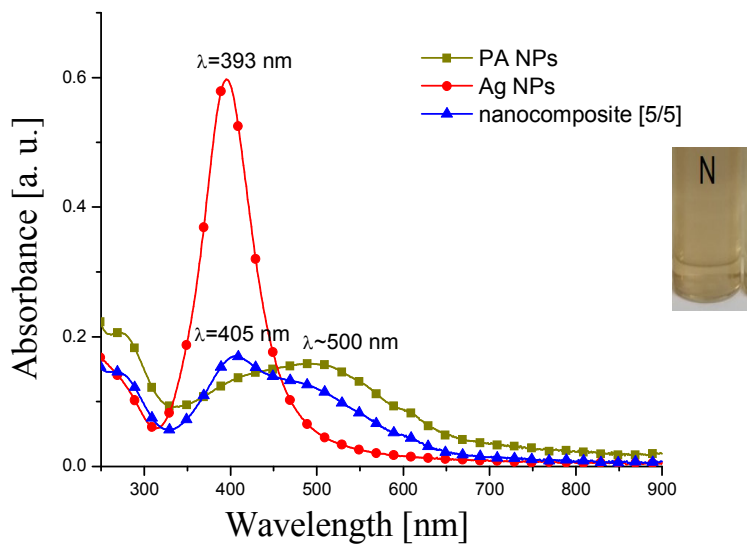


FIGURE 9. Normalized PL spectra of PA NPs (a) relations 1:9 to 4:6 and (b) 5:5 to 9:1 (THF:water) systems under UV illumination

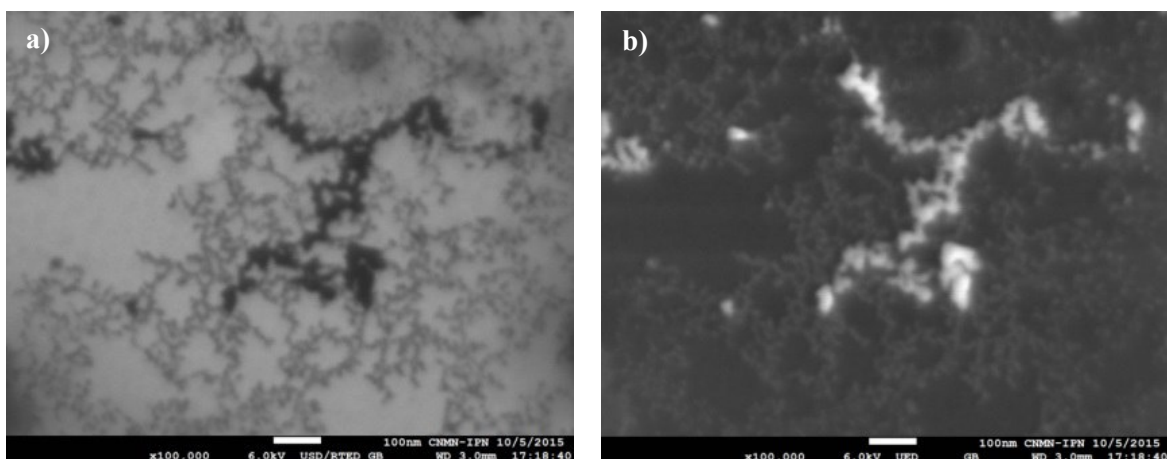
PA polymer and Ag NPs were combined in a 5:5 relation (5 mL of PA polymer system 2:8 / 5 mL of spherical Ag NPs 10 DTC system), Figure 10. Only the spherical Ag NP retained their morphology when combined with the PA polymer nanoparticles. It is possible to see that the absorption decreased more than caused by dilution (50 %), additionally, the nanocomposite (NC) presented the combination of both absorption bands, 405 nm and around 500 nm; one for the

plasmonic band absorption of Ag NPs that has a small red shifted of 12 nm and another for PA polymer NPs. Emission of this NC was quenched because of the presence of Ag NPs.



**FIGURE 10.** UV-vis spectra of NC formed of Ag NPs and PA polymer NPs

The SEM micrographs of the NCs exhibit very visible and well-dispersed nanospherical particles from both structures after the combination, Figure 11. When NPs are analyzed by HR-SEM using transmitted electrons, PA polymer NPs are showed as gray spheres while Ag NPs are presented as darker spheres. If the NPs are analyzed using backscattered electrons, Ag NPs are the brightest.



**FIGURE 11.** SEM-HR micrography of NCs (x100,000) obtained by (a) transmitted electrons (b) backscattered electrons.



#### 4. Conclusions

An effective methodology was established for the synthesis of silver nanoparticles with spherical morphology with average diameter of  $12.7 \pm 1.2$  nm and triangular prisms with side size of  $28.9 \pm 0.8$  nm using DTC-Sn-*n*Bu dithiocarbamate as the protecting ligand through a transmetallation reaction. These Ag NPs at low concentrations are stable for more than three months. The PA polymer NPs with average diameter of  $9.0 \pm 1.7$  nm were obtained by the reprecipitation method using THF/H<sub>2</sub>O system relation 2:8. The combination of both systems at specific concentrations gave nanocomposites (NCs); the nanocomposite formed by spherical Ag NPs and PA polymer NPs, was the most stable system that retained the spherical morphology of both. These systems could be interesting for applications in the fields of catalysis, biosensing, electronics and optics.

#### Data Availability

The data used to support the findings of this study are included within the article, but if an additional information is needed, it is available from the corresponding author upon request.

#### Conflicts of Interest

The authors declare that they have not conflicts of interest.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank CIQ-UAEM for the spectroscopic analysis, and the Laboratory of Spectroscopy at the Optics Research Center for the facilities they generously provided for this work. They also gratefully acknowledge CONACYT (Grant No. CB2015-257543-Q, CB2010-158098 and supramolecular thematic network proyect 281251) for funding the project. In particular, P. J. Reynoso-García is indebted to CONACYT for their scholarship support (Grant No. 359202/248538).

#### References

- [1] C. Noguez, "Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles," *Optical Materials*, vol. 27 pp. 1204–1211, 2005.
- [2] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806-3819, 2007.

- [3] A. R. Shahverdi, S. Minaeian, H. R. Shahverdi, H. Jamalifar, and A.-A. Nohi, "Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of *Enterobacteria*: A novel biological approach," *Process Biochemistry*, vol. 42, pp. 919–923, 2007.
- [4] V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, pp. 83–96, 2009.
- [5] N. Vigneshwaran, A. A. Kathe, P. V. Varadarajan, R. P. Nachane, and R. H. Balasubramanya, "Biomimetics of silver nanoparticles by white rot fungus, *Phaenerochaete chrysosporium*," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 53, pp. 55–59, 2006.
- [6] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa and T. Tsuji, "Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution," *Chemistry a European Journal*, vol. 11, pp 440-452, 2005.
- [7] L. Zhang, Y. Shen, A. Xie, S. Li, B. Jin and Q. Zhang, "One-Step Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles beneath Vitamin E Langmuir Monolayers," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 6615-6620, 2006.
- [8] B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin and Y. Xia, "Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds," *Nano Letters*, vol. 6, no. 4, pp 765-768, 2006.
- [9] P. Mohanpuria, N. K. Rana, and S. K. Yadav, "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, pp. 507-517, 2008.
- [10] Y. Xie, R. Ye, and H. Liu, "Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 279, pp. 175-178, 2006.
- [11] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver," *Chemistry a European Journal*, vol. 11, pp. 454-463, 2005.
- [12] B. Pietrobon, M. McEachran and V. Kitaev, "Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods," *Acs Nano*, vol. 3, no. 1, pp 21-26, 2009.
- [13] C. M. Cobley, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, and Y. Xia, "Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications," *Plasmonics*, vol. 4, pp. 171-179, 2009.
- [14] X. Yang, and J. Loos, "Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control," *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1354-1362, 2007.
- [15] L. Lu, A. Kobayashi, K. Tawa and Y. Ozaki, "Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 4894-4901, 2006.

- [16] H. A. Atwater, and A. Polman, "Plasmonic for improved photovoltaic devices," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 205-213, 2010. And references therein
- [17] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad and M. Sastry, "Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Wera Plant Extract," *Biotechnology progress*, vol. 22, pp. 577-583, 2006.
- [18] Y. Xia, and N. J. Halas, "Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures," *MRS Bulletin*, vol. 30, pp. 338-343, 2005.
- [19] A. R. Siekkinen, J. M. McLellan, J. Chen, and Y. Xia, "Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide," *Chemical Physics Letters*, vol. 432, pp. 491-496, 2006.
- [20] J. Cookson and P. D. Beer, "Exploiting the dithiocarbamate ligand in metal-directed self-assembly," *Dalton Transactions*, pp. 1459-1472, 2007.
- [21] K. Chen, and H. D. Robinson, "Robust dithiocarbamate-anchored amine functionalization of Au nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research* vol. 13, pp. 751-761, 2011.
- [22] M. C. Tong, W. Chen, J. Sun, D. Ghosh, and S. Chen, "Dithiocarbamate-Capped Silver Nanoparticles" *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 19238-19242, 2006.
- [23] M. S. Vickers, J. Cookson, P. D. Beer, P. T. Bishop, and B. Thiebaut, "Dithiocarbamate ligand stabilized gold nanoparticles," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 209-215, 2006.
- [24] D. Tuncel, and H. V. Demir, "Conjugated polymer nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 484-494, 2010.
- [25] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcikb and S. Wei, "Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, pp. 1569-1585, 2017.
- [26] D. W. Hatchett and M. Josowicz, "Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials," *Chemical Review*, vol. 108, pp. 746-769, 2008.
- [27] U. Mehmood, A. Al-Ahmed and I. A. Hussein, "Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices," *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, pp. 550-561, 2016.
- [28] M. Naseri, L. Fotouhi, and A. Ehsani, "Recent Progress in the Development of Conducting Polymer-Based Nanocomposites for Electrochemical Biosensors Applications: A Mini-Review," *The Chemical Record*, vol. 18, pp. 1-21, 2018.
- [29] V. Torres, M. Popa, D. Crespo and J. M. Calderón-Moreno, "Silver nanoprism coatings on optical glass substrates," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1665-1668, 2007.
- [30] G. Si, W. Shi, K. Li and Z. Ma, "Synthesis of PSS-capped triangular silver nanoplates with tunable SPR," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 380, pp. 257-260, 2011.

- [31] V. Barba, B. Arenaza, J. Guerrero and R. Reyes, "Synthesis and Structural Characterization of Diorganotin Dithiocarbamates from 4-(Ethylaminomethyl) pyridine," *Heteroatom Chemistry*, vol. 23, no. 5, pp. 422-428, 2012.
- [32] R. M. A. de la Garza-Rubí, M. Güizado-Rodríguez, D. Mayorga-Cruz, M. A. Basurto-Pensado, J. A. Guerrero-Álvarez, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez and J. L. Maldonado, "Polythiophene derivative functionalized with disperse red 1 chromophore: Its third-order nonlinear optical properties through Z-scan technique under continuous and femtosecond irradiation," *Optical Materials*, vol. 46, pp. 366-372, 2015.
- [33] K. L. Pisane, E. C. Despeaux and M. S. Seehra, "Magnetic relaxation and correlating effective magnetic moment with particle size distribution in maghemite nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 384, pp. 148-154, 2015.

## **A-2. Técnicas de caracterización que permitieron la realización de este proyecto.**

### **Espectroscopia UV-vis.**

Esta técnica implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado.

La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

Soluciones de iones metálicos de transición.

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color en las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos iones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul; agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima.

Compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible y ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo agua o el etanol según sea el grado de solubilidad en cada solvente. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que

no todos los disolventes son adecuados para su espectrometría UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de longitudes de onda.

La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico. La tirosina, por ejemplo, aumenta su máximo de absorción y su coeficiente de extinción molar cuando aumenta el pH de 6 a 13, o cuando disminuye la polaridad de los disolventes.

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto, la espectrometría UV/VIS puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de referencias (las tablas de coeficientes de extinción molar) o, con más exactitud, determinándolo a partir de una curva de calibración.

La ley de Beer es expresada de la siguiente manera:

$$A = \epsilon C l$$

- A : Absorbancia
- $\epsilon$ : Coeficiente de extinción (característico de cada sustancia).
- l: Longitud de paso óptico (cm).
- C: Concentración (moles/l).

## ESPECTROFOTÓMETRO ULTRAVIOLETA-VISIBLE

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I / I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) se basa en la transmisión:

$$A = -\log (\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un sólo haz (como el Spectronic 20), toda la luz pasa a través de la célula muestra. La  $I_0$  debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia y, el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Las muestras para espectrofotometría UV-vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta,  $L$ , en la Ley de Lambert-Beer. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles.

## ESPECTRO ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples. La longitud de onda se representa con el símbolo  $\lambda$ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) frente a la longitud de onda ( $\lambda$ ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama  $\lambda_{\max}$ , y se pronuncia "lambda-max".

Las reglas de Woodward-Fieser son un conjunto de observaciones empíricas que pueden utilizarse para predecir  $\lambda_{\max}$ , la longitud de onda de la absorción UV-vis, para compuestos orgánicos conjugados como dienos y cetonas.

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-vis no es, sin embargo,



una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos y la presencia de sustancias interferentes, pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro.

### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

Detector de electrones retrodispersados (BSE): también ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

Detector de rayos X (WDS): similar al anterior, pero en vez de recibir y procesar la energía de todos los rayos X a la vez, únicamente se mide la señal que genera un sólo elemento. Esto hace que esta técnica, aunque más lenta, sea mucho más sensible y precisa que la de EDS. Realmente son complementarias, pues el EDS ofrece una buena información de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra y el WDS es capaz de resolver los picos de elementos cuyas energías de emisión estén muy cercanas, así como detectar concentraciones mucho más pequeñas de cualquier elemento y, sobre todo, de los ligeros.

Detector de electrones retrodispersados difractados (BSED): en este caso sólo se reciben aquellos electrones difractados por la superficie de la muestra que cumplen la ley de Bragg en el punto que son generados, es decir, se trata de una señal que nos aporta información de la estructura cristalina de la muestra. Si conocemos previamente la o las fases cristalinas presentes en nuestra muestra, el sistema es capaz de procesar la señal que recibe en forma de "líneas de Kikuchi" y ofrecer una variada información cristalográfica: orientación de granos, orientaciones relativas entre ellos, textura, identificación de fases, evaluación de tensión, fronteras de grano, tamaño de grano.

El equipo utilizado corresponde al modelo LEO 1450 VP, está equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS) permitiendo realizar análisis químicos sobre las superficies de las muestras. La alta resolución en este equipo permite observar precipitaciones, inclusiones y partículas de segunda fase con diámetros de hasta 1-2 micras.

Las imágenes son formadas por la recolección y amplificación de electrones que rebotan o son emitidos por la superficie de la muestra cuando ésta es barrida por

un haz de electrones de alta energía. La imagen formada es una ampliación de cierto detalle de la muestra, tal como lo haría un microscopio óptico. La diferencia radica, sin embargo, en la gran resolución y la gran profundidad de campo que se puede alcanzar con el SEM.

Este equipo tiene dos modos de observación, uno muestra la señal producida por los electrones secundarios y el otro la señal producida por los electrones retrodispersados. La señal producida por los electrones secundarios es mucho más sensible a los cambios topográficos que a los cambios de composición en una muestra. En cambio, la señal de electrones retrodispersados es mucho más sensible a los cambios de composición y es poco sensible respecto a los cambios topográficos. Por esta razón se usa la señal de electrones secundarios para examinar la muestra (Técnicas estructurales, 5º curso, 2004/2005).