



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Químicas

Título del Trabajo

Nanopartículas de oro fotosensibles

Autora: Verónica Conejo Rodríguez

Tutor: Manuel Bardají Luna

RESUMEN

Resumen:

En este trabajo se hace una pequeña incursión en el mundo de la nanociencia y en particular en el de las nanopartículas de oro. Para ello, tras una revisión bibliográfica, se establecen varias estrategias posibles para su síntesis, y algunas técnicas para su caracterización.

Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de ligandos fotosensibles de naturaleza orgánica, con los cuales se han preparado las NP que se han caracterizado por técnicas espectroscópicas como el Ultravioleta-Visible, Infrarrojo o Resonancia magnética Nuclear. Además se han utilizado la microscopía electrónica (TEM) y dispersión dinámica de luz (DLS), para estudiar su morfología, tamaño y distribución.

Se ha estudiado su fotosensibilidad y se han comprobado sus posibles propiedades mesógenas.

Los resultados aportados demuestran la complejidad a la hora de sintetizar NP con unos determinados ligandos, especialmente sensibles a la luz, ya que intervienen múltiples factores en su estabilización y apariencia.

Abstract:

In this work a small foray into the world of nanoscience and in particular that of the gold nanoparticles is. To this end, through a literature review, several possible strategies for their synthesis are established, and some techniques for characterization.

Has been carried out the synthesis and characterization of photosensitive organic nature ligands with which NP have been prepared, which have been characterized by spectroscopic techniques such as UV-Visible, Infrared or Nuclear Magnetic Resonance. We have also used electron microscopy (TEM), and dynamic light scattering (DLS) to study the morphology, size and distribution. We have studied the photosensitivity and have proven their potential mesogenic properties.

The results obtained show the complexity implied when synthesize NPs with certain ligands, particularly sensitive to light, since the great number of factors which intervene in its stabilization and appearance.

ABREVIATURAS

AuNPs Nanopartículas de oro

CDCl₃ Cloroformo

CH₂Cl₂ Diclorometano

cm centímetros

CN Grupo funcional *isocianuro*

DLS Dispersión de luz dinámica

DSC Calorimetría diferencial de barrido

IR Infrarrojo

IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

M molaridad

ml mililitros

NaBH₄ Borohidruro sódico

nm nanómetros

NP Nanopartículas

TEM Microscopía electrónica de transmisión

THF Tetrahidrofurano

tht Tetrahidrotiofeno

T_m Temperatura de fusión

TOABr Bromuro de tetraoctilamonio

UV-Vis Ultravioleta-Visible

Abreviaturas empleadas en RMN

δ desplazamiento químico

d doblete

J constante de acoplamiento

m multiplete

ppm partes por millón

RMN^{1H} Resonancia magnética nuclear de protón

RMN^{19F} Resonancia magnética de flúor

s singulete

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Terminología

Nanotecnología es un campo multidisciplinar que comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales, en una escala que comprende el rango de 1-100 nanómetros. La explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala, es útil en la creación de materiales y aparatos con propiedades novedosas.

Nanómetro: unidad de longitud que equivale a la mil millonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ mm}$).

Nanociencia¹ es un área emergente que se ocupa del estudio de sistemas cuyo tamaño comprende escalas de nanómetros y trata de explicar que pasa con las propiedades de los materiales a esas escalas.

Dentro de esta área, los nanomateriales², se definen como aquellos materiales que poseen unas características estructurales donde al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nm, y exhiben propiedades diferentes relacionadas con su escala. Su mayor interés se basa en la manipulación a escala atómica y molecular, ya que posibilitan la creación de nuevos procesos y materiales que difieren mucho en su comportamiento, comparados con los de escala macroscópica.

En los últimos 15 años el campo de mayor investigación de este tipo de materiales ha sido la medicina, para el tratamiento de algunas enfermedades (Parkinson y Alzheimer), como la posibilidad de diagnóstico de algunas de ellas con el marcaje específico (nanopigmentos). Su desarrollo también ha alcanzado sectores tan diversos como la catálisis (nanotubos de carbono) y la nanoelectrónica. De hecho los nanomateriales son una realidad que ha llegado al mercado y se utilizan en sectores tan diversos como la cosmética, el material deportivo o el automovilístico.

Dentro de este contexto, es conveniente nombrar al grafeno, láminas de grafito (C_6H_5) de anchura nanométrica, y uno de los últimos nanomateriales descubiertos, en el que gobiernos y empresas están invirtiendo cantidades ingentes de dinero por sus propiedades y aplicaciones potenciales.

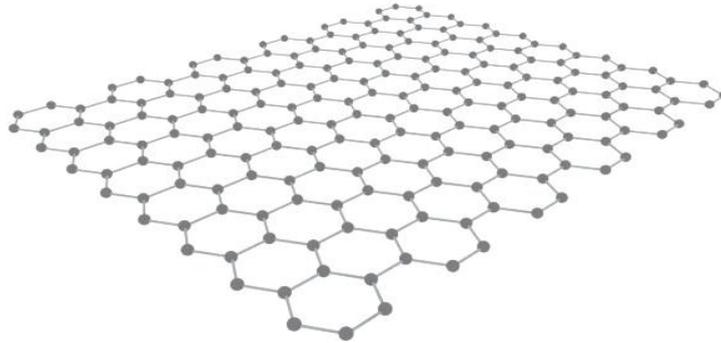


Figura 1: Lámina de grafito

Por lo tanto cabe destacar el papel de la química y los químicos en la investigación multidisciplinar dirigida a sintetizar, estudiar y buscar aplicaciones de los nanomateriales.

1.2 Métodos de fabricación de nanomateriales o de NPs de Au

Hay dos estrategias fundamentales para preparar nanomateriales: *top-down* (grande a lo pequeño) y *bottom-up* (pequeño a lo grande). A continuación se describen brevemente estas estrategias:

1. Los métodos *top-down* consisten en ir reduciendo el tamaño de las partículas metálicas o del material del que se trata hasta conseguir una escala nano, mediante procesos de miniaturización aplicando diferentes técnicas, como la nanolitografía.
2. Los métodos *bottom-up* consisten en sintetizarlos mediante el crecimiento a partir de soluciones típicamente moleculares en fase vapor o líquida, como los métodos sol-gel, el método spray pirolisis o métodos de precipitación química.

1.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas son entidades, generalmente de forma esférica, con dimensiones entre 1-100 nm. La obtención de nanopartículas metálicas estables en solución ha sido un área muy activa de investigación. Las más comúnmente sintetizadas y estudiadas son las de metales nobles: oro, plata, platino y paladio fundamentalmente; pero también las comúnmente empleadas con interés catalítico como el Ru, Rh, Fe, etc. También se han preparado y estudiado nanopartículas de compuestos (no metales) interesantes como óxidos de hierro, calcogenuros de metales de grupo 10 y otros.

Lo interesante a nivel nanométrico, en concreto en las nanopartículas metálicas, es que por los efectos de confinamiento, llevan a que la mayoría de los procesos físicos, suceden en intervalos de longitudes de onda a esa escala, por lo tanto pueden afectar a propiedades tan diversas como magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas, ya que se han preparado esferas, barras, discos, prismas, etc., como se recoge en la figura siguiente.

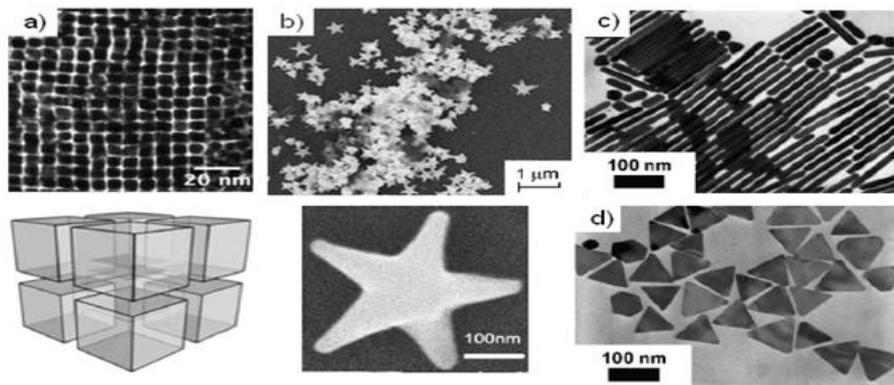


Figura 2: Nanopartículas con diversas formas: a) cubos, b) estrellas, c) "rods" y d) triángulos y hexágonos.

Las propiedades ópticas de la mayoría de las nanopartículas metálicas surgen de un efecto electrodinámico que es influido fuertemente por el medio dieléctrico circundante; a su vez, la luz que choca en las partículas metálicas causa excitaciones ópticas a sus electrones. El principal tipo de excitación óptica que ocurre es la oscilación colectiva de electrones en la banda de valencia del metal.

Tales oscilaciones coherentes ocurren en la interfaz de un metal con un medio dieléctrico y se llaman **plasmones superficiales**³.

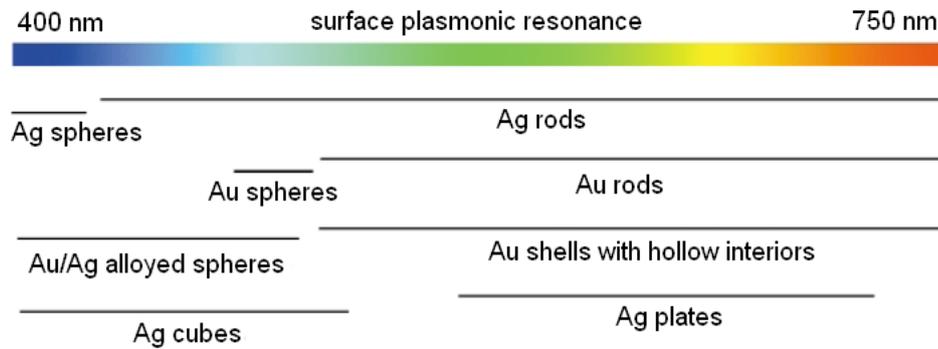


Figura 3: Longitudes de onda de bandas de resonancia plasmónica de nanopartículas de Au y Ag dependiendo del tamaño y la morfología.

Para excitar plasmones mediante el uso de fotones en la mayoría de los metales, los momentos del plasmón y el fotón deben coincidir; sin embargo, en nanopartículas los plasmones superficiales son localizados y no tienen un momento característico. Como resultado de ello, los momentos del plasmón y del fotón no necesitan corresponderse y la excitación de plasmones ocurre con mayor intensidad. Este efecto se puede observar en la región del visible, cuyas longitudes de onda están comprendidas entre 400 y 700 nm (ver Fig. 3). Las características de la absorción de plasmones dependen en gran medida de la naturaleza del metal, así como del tamaño y la forma de la nanopartícula metálica.

Otro factor fundamental, aparte del tamaño, es la morfología⁴ de las nanopartículas, que caracteriza su comportamiento y sus propiedades, ya que dependiendo de cómo se asocien unas con otras dan lugar a múltiples opciones de uso en diferentes dispositivos.

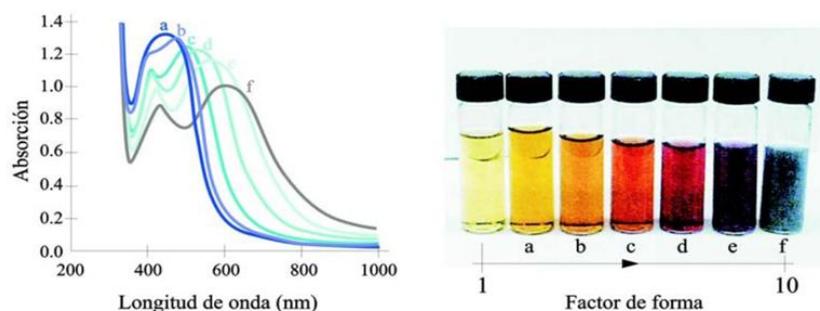


Figura 4: Factor forma .vs. longitud de onda de absorción de la banda plasmón.

1.3.1 Nanopartículas de oro

El oro, considerado como el metal precioso por excelencia desde hace milenios, interesa cada vez más al mundo científico, ya que a escala nanométrica el oro revela nuevas propiedades físicas y químicas que suscitan el entusiasmo de investigadores e industriales.

Marco histórico (antecedentes)

Los antecedentes en el uso de estas nanopartículas se remontan a la antigüedad:

- En el caso de la cultura egipcia, se empleaban nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y mantener buena salud (actualmente se siguen utilizando para tratamientos de artritis) y la civilización china, además de utilizarlas con fines curativos, también las empleaba como colorantes inorgánicos en porcelanas⁵ y vasijas.

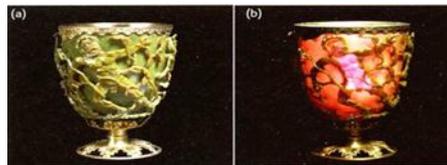


Figura 5: La copa de Licurgo: (a) es de color verde, iluminada con luz reflejada. (b) Es de color rojo cuando la luz atraviesa la copa desde dentro, debido a las nanopartículas de la aleación oro/plata. Se halla en el British Museum.

- En Europa la industria vidriera⁶ desde el siglo IV a.C han utilizado nanopartículas de oro de colores rojizos para las vidrieras de las catedrales y otros utensilios.
- En el siglo XVI, el alquimista Paracelso afirmó haber creado una poción denominada Aurum Potabile.
- En el siglo XVII el proceso de vidrio coloreado fue refinado por Andreus Cassius y Johann Kunckel. En 1842, John Herschel inventó un proceso fotográfico llamado Chrysotype que utiliza oro coloidal para grabar imágenes en el papel.

- El interés científico en los sistemas coloidales, en realidad, surgió a mediados del siglo XIX, cuando en 1857 Michael Faraday, inspirado por el trabajo de Paracelso, publicó un amplio documento de la preparación y propiedades del oro Coloidal, usando fósforo en CS_2 para reducir una solución acuosa de $[\text{AuCl}_4]$, que produjo una suspensión de color rojo intenso que contenía nanopartículas de oro; la cual se mantuvo casi cien años.



- A partir de aquí varios científicos del todo el mundo se interesaron en ello; en 1898 Richard Adolf Zsigmondy preparó el primer oro coloidal en solución diluida. Aparte de Zsigmondy, Theodor Svedberg, que inventó ultracentrifugación y Gustav Mie, quien proporcionó la teoría de dispersión y absorción por partículas esféricas, también se interesaron en la comprensión síntesis y propiedades de oro coloidal.
- Durante el último cuarto del siglo XIX y en el principio del XX, el interés por el oro coloidal se amplió. El método más simple fue creado por primera vez por J. Turkevich⁷ et al. en 1951 y perfeccionado por G. Frens en 1970. En general, se utiliza para producir nanopartículas de oro monodispersas en suspensión en agua de alrededor de 10-100 nm de diámetro. Se trata de la reacción de pequeñas cantidades de HAuCl_4 caliente con pequeñas cantidades de solución de citrato de sodio. El oro coloidal se forma debido a que los iones citrato actúan tanto como un agente reductor, y un agente de protección terminal.
- Pero no fue hasta 1994 cuando Brust⁸ y colaboradores sintetizaron las primeras nanopartículas de oro estables en disolventes orgánicos. Para ello diseñaron una reacción redox bifásica, empleando $[\text{AuCl}_4]^-$ como precursor de átomos metálicos y n-dodecanotiol como estabilizador. En este caso, el $[\text{AuCl}_4]^-$ fue transferido de una disolución acuosa a tolueno empleando bromuro de tetrabutylamonio como agente de transferencia de fase, y reducido con NaBH_4 en presencia del tiol.

Los métodos sintéticos⁹ basados en soluciones son las principales técnicas para la síntesis de nanopartículas porque tienen reactivos atómicamente mezclados y muy móviles, que permiten la incorporación de moléculas estabilizantes y han tenido gran éxito en la práctica.

De modo general, las nanopartículas de oro se producen en un líquido por reducción de ácido cloroáurico, teniendo en cuenta los factores para controlar la homogeneidad del tamaño y la forma de las mismas.

Algunas de las etapas que siguen para su formación, todavía hoy en día no están muy claras, ya que no se ha publicado mucho al respecto; sin embargo hay dos etapas, de las cuales si hay información y de las que se sabe casi con exactitud lo que sucede: nucleación y crecimiento.

- Nucleación: es la primera etapa que sucede, y consiste en la formación de pequeños “clusters”, con un número pequeño de átomos, los cuales para ser estables deben alcanzar un radio crítico, ya que si no, los pequeños átomos se redisuelven y no forman los núcleos.
- Crecimiento: en esta segunda etapa, los átomos iniciales se unen para formar agregados más grandes (proceso llamado coalescencia), o se redisuelven para favorecer el crecimiento de otra partículas, con lo cual van evolucionando hasta adoptar su tamaño y forma finales.

Como ocurre con la mayoría de las reacciones químicas hay una barrera de activación para la reacción de cristalización, que evita que se formen instantáneamente muchos núcleos estables. Para superar esta barrera se debe mover con rapidez la solución, con lo que da lugar a un desequilibrio grande, provocando que la fuerza impulsora de la nucleación sea muy grande, y la barrera de activación se haga muy pequeña; esto conlleva a que ocurra una nucleación homogénea de amplia difusión de muchas partículas. Esta nucleación provoca que el nuevo sistema formado se desplace hacia el equilibrio y las nanopartículas sean estables, monodispersas y estarán ubicadas dentro del intervalo nanométrico; evitando una nucleación adicional, la cual podría llevar a la aglomeración y formar espejos metálicos

El inconveniente del método de solución es que las partículas pueden experimentar maduración de Ostwald⁹, en la cual las partículas más pequeñas de la distribución se redisuelven y sus especies solvatadas vuelven a precipitar en partículas más grandes, aumentando así la distribución de tamaños y la reducción del número de partículas totales.

Para evitar esta maduración no deseada se agregan estabilizantes, es decir moléculas surfactantes que ayudan a estabilizar las partículas contra el crecimiento y la disolución; haciendo un papel fundamental, ejercen un efecto decisivo en el tamaño de las nanopartículas y sobretodo, evitan la masiva aglomeración. Éstos en general son ligandos basados en nitrógeno, fósforo y azufre dados, surfactantes, polímeros y dendrímeros.

Aplicaciones actuales

Las nanopartículas de metales nobles y, más específicamente, las nanopartículas de oro (AuNPs), exhiben unas excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Este hecho se debe a la estructura electrónica que poseen, en la que la longitud de onda de De Broglie de los electrones de valencia es del mismo orden que el tamaño de las nanopartículas, por tanto una consecuencia de ello, es que las nanopartículas se comporten como cajas cuánticas en las que se encuentran confinados dichos electrones que pueden oscilar colectivamente dentro de ese espacio. La interacción de estos electrones con la luz da lugar a la aparición en el espectro de absorción UV-visible de las denominadas bandas de resonancia plasmón, comentadas anteriormente.

El conocimiento de este tipo de propiedades y características ha hecho posible aplicar nanopartículas en diversas áreas de la tecnología como electrónica, medicina y catálisis.

Las nanopartículas de oro (AuNPs) se han estudiado ampliamente en los últimos años para aplicaciones biomédicas, debido a sus propiedades únicas, tales como la presencia de una fuerte banda de absorción (SPR) en la región del visible, la fácil funcionalización, baja toxicidad y la gran biocompatibilidad que ofrecen.

Algunas de estas aplicaciones incluyen su utilidad como detectores biológicos^{10,11}, ya que los analitos pueden enlazarse a la superficie de la nanopartícula, y por tanto se comportan como una sonda para monitorizar la interacción con moléculas unidas a la superficie; otra aplicación estrechamente relacionada con la anterior es la capacidad de éstas para ligarse a células tumorales¹², en concreto en etapas tempranas del VIH y Alzheimer, basadas en estudios experimentales de nanopartículas estabilizadas con hebras de DNA¹³; así como resaltar las múltiples investigaciones sobre la introducción de principios activos en nanopartículas, ya que idealmente, las defensas del organismo humano no detectan estos minúsculos envoltorios, que acceden así directamente al tejido enfermo y liberan la sustancia activa de forma precisa en el lugar adecuado. Se pretende así que el fármaco actúe de forma intensiva contra las células de un tumor sin dañar el tejido sano circundante (un caso típico de aplicación es el cáncer de mama).

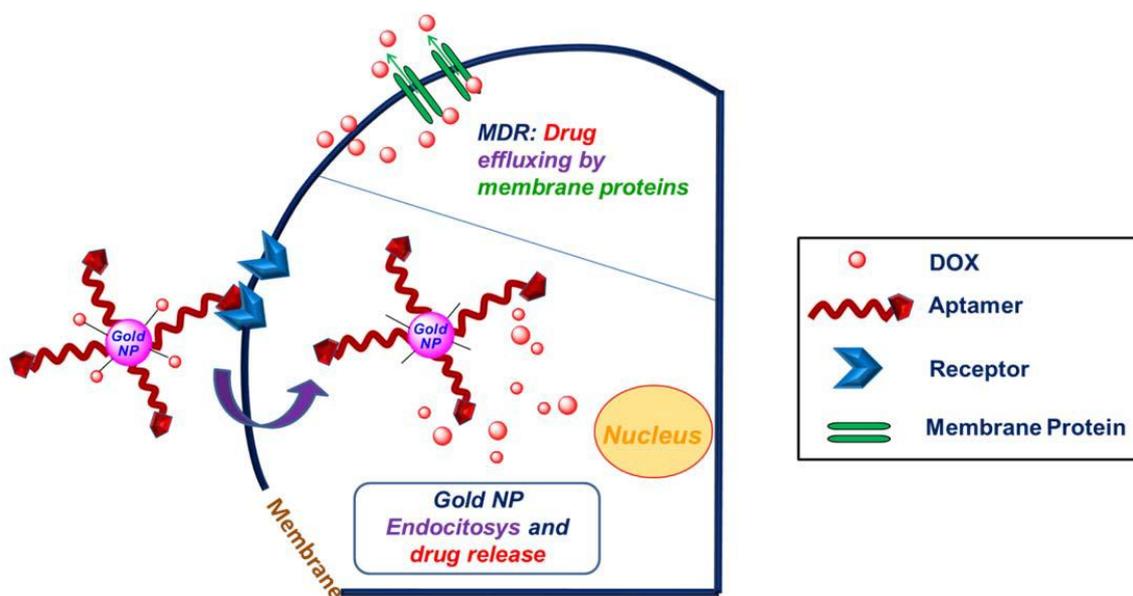


Figura 6: Sistema de administración de fármacos quimioterapéuticos tales como doxorubicina (DOX) y oligonucleótidos, usando nanopartículas de oro estabilizadas por hebras de ADN (aptámeros) que se internalizan en la célula por endocitosis.

Otro área importante de aplicación es la catálisis^{14,15}. Las nanopartículas de oro se han empleado en diferentes soportes (sílice funcionalizada, óxidos de diferentes metales como Ti, Mg o Fe, o nanotubos¹⁶) para catalizar reacciones como la oxidación de monóxido de carbono e hidrógeno, la reducción de monóxido de nitrógeno, la

combustión catalizada de metanol o la hidrogenación de moléculas orgánicas insaturadas. Muchas de estas reacciones tienen una gran importancia a nivel industrial pues permiten el tratamiento de los gases contaminantes previo a su liberación a la atmósfera o el diseño de nuevos dispositivos empleados para la obtención de energía como las celdas de combustible.

1.4 Ligandos azo-derivados

Los azoderivados (ver Fig. 7) han sido utilizados desde hace mucho tiempo como colorantes, tanto en la industria alimenticia como en la industria textil. Esto es debido a que los compuestos que presentan el grupo funcional azo suelen ser coloreados.

El interés por el grupo funcional azo dentro del campo de los nuevos materiales¹⁶ está fundamentalmente relacionado con su fotosensibilidad: el isómero *trans*, que es el termodinámicamente estable, se transforma en el isómero *cis* mediante la irradiación de los compuestos con luz UV, y la consiguiente retroisomerización tiene lugar por acción de la temperatura o la luz visible.

Este fenómeno reversible consiste en irradiar al azo-derivado con configuración *trans* (la más estable) con una longitud de onda correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del mismo ($\lambda \approx 365$ nm) y transformarlo en el isómero *cis*; la transformación inversa puede ser provocada térmicamente o mediante la iluminación con luz visible a $\lambda \approx 450$ nm.

Gracias a su capacidad de fotoisomerización, los grupos azo, han sido utilizados para la obtención de sistemas y materiales fotosensibles que aúnan diferentes propiedades.

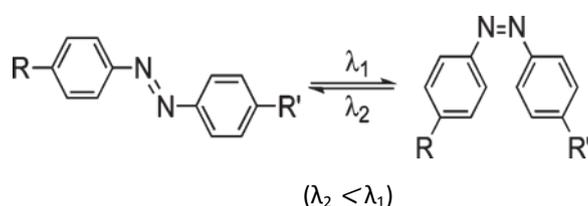


Figura 7: Isomerización reversible *trans-cis* es característica del grupo azo

Uniendo diferentes propiedades físicas y químicas, la síntesis de estos nuevos materiales se ha basado en la polifuncionalidad del grupo azo, y un ejemplo de ello ha sido la capacidad para soportar este grupo funcional sobre polímeros de distinta manera, obteniéndose compuestos fotocromáticos¹⁷.

Este tipo de materiales tienen una cadena lateral que contiene un grupo azo, capaces de dar una reacción fotocromática; dentro de sus aplicaciones se pueden destacar la obtención de gafas de sol, dispositivos de almacenamiento de datos y en la industria cosmética y textil, basadas en diferentes pigmentos.

También en los cristales líquidos, materiales que presentan al menos una fase intermedia entre líquido isotrópico y sólido cristalino, se han inclusionado azoderivados, los cuales con irradiación con luz UV se pueden variar sus propiedades mesógenas. El proceso se puede explicar mediante la *figura 8*, partiendo de una fase nemática (isómero trans) con estructura calamítica que tras irradiarse con luz UV se transforma en un líquido isotrópico (isómero cis) que no puede adoptar la estructura calamítica, por lo cual se pierde la mesofase. Este tipo de compuestos es la base de las pantallas LED, usadas en teléfonos móviles o televisores.

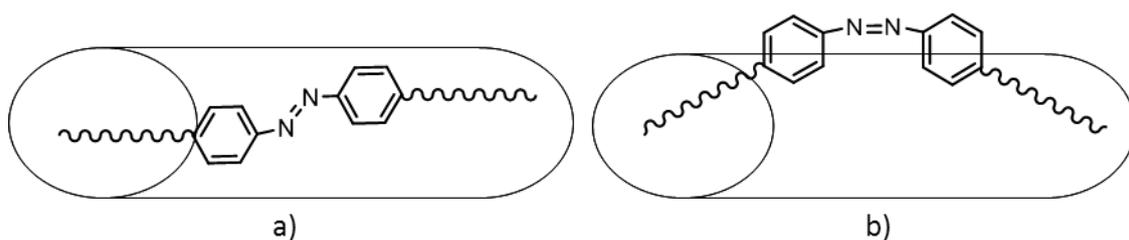


Figura 8: a) Analogía del isómero trans con una estructura calamítica; b) el isómero cis pierde la estructura calamítica

Los azoderivados han sido utilizados para la obtención de cristales líquidos metalomesógenos ortometalados con diferentes propiedades ópticas y térmicas^{18,19}.

La aplicación de este fenómeno sobre compuestos o mezclas que dan lugar a cristales líquidos ya ha sido estudiada, sin embargo su aplicación sobre nanopartículas es más novedoso^{20,21}.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los objetivos del presente TFG son los siguientes:

1. Preparación y caracterización de ligandos fotosensibles polifuncionales, conteniendo el grupo azo (fotosensible), isocianuro (para coordinar a fragmento metálico) y una cadena alcoxílica (estabilizante para su uso en cristales líquidos y nanopartículas).

En concreto se han utilizado estos ligandos:

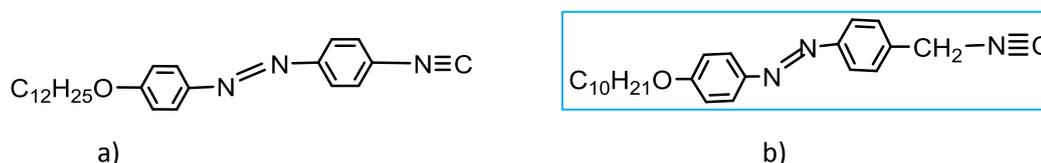


Figura 9: Estructura de ligandos utilizados: a) *p*-isocianuro-azo derivado con cadena dodeciloxi^{*}; b) *p*-bencilisocianuro-azo derivado con cola decadeciloxi^{**}

2. Coordinación a centros metálicos de oro (I) del ligando *p*-bencilisocianuro-azo derivado variando el ligando aniónico unido al centro metálico [AuCl(CNR)], [Au(C₆F₅)(CNR)], y el ligando catiónico [Au(CNR)₂]CF₃SO₃.
3. Obtención y caracterización de nuevas nanopartículas de oro por tres vías diferentes: dos implican la reducción del ácido tetracloroaúrico junto con la adicción del nuevo isocianuro y otra la reducción de los derivados de oro (I) sintetizados con el nuevo isocianuro.
4. Estudio del comportamiento bajo luz UV del nuevo isocianuro y sus compuestos de oro(I), así como de sus propiedades como cristal líquido.
5. Se ha estudiado el comportamiento bajo luz UV de las nanopartículas de oro, y su posible comportamiento como cristal líquido.

^{*}Ha sido descritos por el grupo de investigación GIR-169: *Cristales Líquidos y Nuevos Materiales (CLiNuMat)* de la Universidad de Valladolid.

^{**}Ha sido sintetizado por primera vez en este proyecto, para estudiar su comportamiento como ligando en derivados de oro (I) y en nanopartículas de oro.

3. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney; *Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications*; Coordination Chemistry Reviews; **2005**, *249*, 1870–1901.
2. F. Díaz del Castillo; *Introducción a los nanomateriales* (Laboratorio de Tecnología de Materiales); Universidad de Cuautitlán, Departamento de Ingeniería, **2012**.
3. D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive, A. H. Creus; *Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda*; Av. Cien. Ing; **2012**, *3*, 67-78.
4. J. Turkevich; *Colloidal Gold. Part I*; Gold Bull, **1985**, *18*, 86-91.
5. M. D. Ledwith, D. Aherne, M. J. Kelly, *Nanomaterials for the Life Sciences*, **2009**, *1*, 99-147.
6. L. S. Gómez-Villalba, *Nanopartículas para la conservación del patrimonio*; Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Dpto. Geomateriales, Madrid.
7. M. Kimling, B. Maier, V. Okenve, H. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech; *Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited*; J. Phys. Chem. **2006**, *110*, 15700-15707.
8. P. J. G. Goulet and R. B. Lennox; *New Insights into Brust-Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis*; J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 9582–9584.
9. Shriver and Atkins : Química. Inorg. Ed. Mc Graw Hill; 4ª edic; ch. 24, pp. 644-648.
10. M. P. Rowe, K. E. Plass, K. Kim, Cü agliyan Kurdak, E. T. Zellers, and A. J. Matzger; *Single-Phase Synthesis of Functionalized Gold Nanoparticles*; Chem. Mater. **2004**, *16*, 3513-3517.
11. K. G. Thomas, and P. V. Kamat; *Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles*; Acc. Chem. Res. **2003**, *36*, 888-898.
12. Y. Hernández-García, J. Conde, A. Ambrosone, V. Marchesano, F. Tian, H. Child, C. C. Berry, M. R. Ibarra, P. V. Baptista, C. Tortiglione and J. M. de la Fuente;

Multifunctional AuNPs for gene therapy; X Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ-Sigma Aldrich; Madrid, 6-9 de Noviembre, **2013**.

13. A. Latorre, C. Posch, S. Ortiz-Urda, Á. Somoza, *DNA stabilized gold nanoparticles as delivery system*; X Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ-Sigma Aldrich; Madrid, 6-9 de Noviembre, **2013**.
14. J. Turkevich; *Colloidal Gold. Part II*; Gold Bull. **1985**, *18*, 125-131.
15. G. L. Hallett-Tapley, C. D'Alfonso, N. L. Pacioni, C. D. McTiernan, M. González-Béjar, O. Lanzalunga, E. I. Alarcon and J. C. Scaiano ; *Gold nanoparticle catalysis of the cis-trans isomerization of azobenzene*; Chem. Commun, **2013**, *49*, 10073-10075.
16. R. Castillejo; Tesis doctoral: *Materiales funcionales nanoestructurados: cristales líquidos y nanopartículas metálicas*; Universidad de Valladolid, **2012**.
17. W. S. Xia, C. H. Huang, X. Z. Ye, C. P. Luo, L. B. Gan, and Z. F. Liu; *Photochromic and Electrochemical Properties of a Novel Azo Pyridinium Compound and Its Langmuir-Blodgett Films*; J. Phys. Chem. **1996**, *100*, 2244-2248.
18. J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega and J. Etxebarria, *Azo Isocyanide Gold(I) Liquid Crystals, Highly Birefringent and Photosensitive in the Mesophase*, Inorg. Chem. **2009**, *48*, 6205-6210.
19. M. J. Baena, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, and J. Etxebarria, *Photoisomerizable Metallomesogens and Soft Crystals Based on Orthopalladated Complexes*, Inorg. Chem. **2010**, *49*, 8904-8913.
20. R. Chico, E. Castillejos, P. Serp, S. Coco and P. Espinet, *Alkynylisocyanide Gold Mesogens as Precursors of Gold Nanoparticles*, Inorg. Chem. **2011**, *50*, 8654-8662.
21. L. Cseh, and G. H. Mehl; *The Design and Investigation of Room Temperature Thermotropic Nematic Gold Nanoparticles*; J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 13376-13377.
22. S. A. Asher, M. Kamenjicki, I. K. Lednev, V. Meier Talstrase; *PhotoChemically controlled photonic crystal diffraction*; Patente WO 01/63345, PCT/US01/05691; **2001**.

23. T. Fukaminato, E. Tateyama, and N. Tamaoki; *Fluorescence photoswitching based on a photochromic Pka change in aqueous solution*; *Cem. Commun.* **2012**, *48*, 10874-10876.
24. Ugi *et al*; Isonitryl-Synthesen, *Angew.Chem.* **1965**, *77*, 492 Isonytrile Chemistry (Academic Press, London, New York 1970)
25. M.Bardají. M. Barrio and P. Espinet; *Photosensitive azobispyridine gold (I) and silver (I) complexes*, *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans*, **2011**, *40*, 2570-2577.
26. R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85–91.
27. R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *Chem. Commun.* **1976**, 353–354.
28. S. L. Horswell, C. J. Kiely, I. A. O’Neil, D. J. Schiffrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5573-5574.
29. J.C. Azcárate, M. A. Florida, A. Rubert, *etc*; *Surface Chemistry of Thiomalic Acid Adsorption on Planar Gold and Gold Nanoparticles*. *Americ. Chem. Society, Langmuir.* **2014**, *30*, 1820-1826.
30. J. I. Henderson, S. Feng, T. Bein, C. P. Kubiak, *Langmuir.* **2000**, *16*, 6183-6187.
31. S. K. Kumar, J. D. Hong, C. H. Lim, S. Y. Park, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3217.
32. P. O. Astrand, P. Sommer-Larsen, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, K. L. Bak, S. P. A. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 115.
33. H. Qi, T. Hegmann, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4197-4205.
34. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely; *Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles*; *J. Chem.Soc; Chem. Commun*; **1995**, 1655-1656.