

Nanopartícules metàl·liques i de magnetita: suports i materials catalítics

Ferran Gonzàlez de Rivera Riera





Nanopartícules metàl·liques i de magnetita: suports i materials catalítics

Ferran Gonzàlez de Rivera Riera





FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorat de Química Inorgànica Molecular

NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES I DE MAGNETITA: SUPORTS I MATERIALS CATALÍTICS.

FERRAN GONZÀLEZ DE RIVERA RIERA

Directors: Dr. Oriol Rossell Alfonso i Dra. Inmaculada Angurell Purroy, Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Tutora: Dra. Mercè Rocamora Mercé, Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

ORIOL ROSSELL ALFONSO, Catedràtic del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de Barcelona, i **INMACULADA ANGURELL PURROY**, Professora Agregada Interina del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFIQUEN: que el treball titulat NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES I DE MAGNETITA: SUPORTS I MATERIALS CATALÍTICS, presentat per **Ferran Gonzàlez de Rivera Riera** per aspirar al grau de Doctor en Química, s'ha realitzat sota la seva direcció, en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, maig del 2014

Dr. Oriol Rossell Alfonso

Dra. Inmaculada Angurell Purroy

MERCÈ ROCAMORA MERCÉ, Professora Titular del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha estat la tutora responsable dels estudis de doctorat de **Ferran Gonzàlez de Rivera Riera** dins del programa de doctorat de Química Inorgànica Molecular, impartit pel Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, maig del 2014

Dra. Mercè Rocamora Mercé

Per als meus pares

AGRAÏMENTS

Una etapa s'acaba. Un mateix mira enrere i no s'oblida de tots aquells amb els qui l'ha compartida. Ja sabeu que fer una tesi és un camí personal, però no es pot fer sol.

El meu primer agraïment és pel Dr. Oriol Rossell, tan a nivell científic com a nivell personal. Gràcies per la confiança dipositada en mi, per guiar-me i aconsellar-me. Per les xerrades de bàsquet de dilluns al matí. Pels acudits que han resultat ser la delícia de la meva família. Per això i molt més, mil gràcies.

Exactament el mateix per la Dr. Inmacula Angurell. Per ajudar-me sempre que ho he necessitat i per trobar la llum quan semblava que no hi havia. Ha estat una sort i un plaer tenir-te com a directora. Mil gràcies per tot Inma.

Al Dr. Miquel Seco. Per l'atenció donada i per les teves correccions minucioses. Moltíssimes gràcies Miquel.

A la Dra. Lara Rodríguez-Broncano per adoptar-me, iniciar-me en tot el que necessitava saber i per espavilar-me («¿Que no tienes nada que hacer dices? ¡Pues sintetiza más dendrones coño!»).

A la Dr. Marta Rossell, al Dr. Jordi Llorca i a la Núria per tots els seus serveis i per oferir-me tota l'ajuda que he necessitat només *"por un puñado de nanos"*.

A la Dra. Laura Rodríguez, a la Dra. Montserrat Ferrer (i als seus *autògrafs*) per tots els moments compartits.

A tots els masterands i doctorands que han passat pel grup. Als que han treballat al lab. 21 i als de "l'altra banda". Per la vostra companyia i més, gràcies Laia, Eli, Fran, Ferran, Albert, Anderson i Leti.

Als cinèfils. Al Dr. Albert Gutiérrez "*Guti*" i a la Marta. Pels cafès i per compartir les "pel·lícules" vistes del cap de setmana.

Al Dr. Arnald Grabulosa pels seus consells i per respondre tots els meus dubtes en un ambient 3x1 de ciència, frikisme i conya.

A tota la *troupe* del departament de Química Inorgànica. Als que hi són i als que ja no estan:

- Als magnètics. En especial a la Saskia alies "humor intel·ligent"; als meus proveïdors, la Beltzane («a la butxaca petita de la cartera») i al Raul; al Gavin i al David pels riures de divendres a la tarda (quan podia). També al Jordi Esteban, que ha estat el meu pavelló rosa personal en els últims dos anys de tesi.
- Als bioinorgànics. A la Rosinha i els seus pastissos; a la Cris per ser com ets! A l'Ester, a la Flavia i al Rubén per les teràpies de grup. A l'Andreu pels frikismes.
- Als catalítics. En especial al Pau i al Diego.
- Als teòrics. A l'Edu, a la Silvia i a l'Andrés, per les hores compartides.
- Als "estats sòlids". Gràcies Xavi i Elena per oferir-me l'ajuda necessària en l'estudi de la magnetita.
- Als ciclometal·lats. Per obrir-me les seves portes, i no en un sentit metafòric.

Gràcies a tots vosaltres per fer-me sentir com a casa!

A tots els doctors i catedràtics del departament que no m'han negat mai un "hola", "bon dia" o "bona tarda". A tots vosaltres que m'heu demostrat que doctor o catedràtic no significa arrogància.

En especial al Dr. Guillermo Muller per iniciar-me en el món catalític. A la Dra. Mercè Rocamora, també per l'ajuda catalítica, per les xerrades d'esquí i pel paper desenvolupat com a *tutora* de la tesi. No m'oblido del Dr. Manel Martínez, pel bon rotllo que em transmets i per les posades a punt del espectres UV-Vis.

Als indispensables: a l'Anna i al César.

No sóc racista, així que també agrairé als meus col·legues orgànics («que tindríeu 50 mg d'unreactiu-que-no-tinc-al-lab-i-no-vull-comprar-perquè-lo-més-segur-és-que-la-reacció-nofuncioni?»), analítics, físics i de materials (més coneguts com el *Club del Tupper*).

A tots els químics que he tingut la sort de conèixer durant la carrera: Javi, Angel, Miquel, Gemma, Marta, Sandra, Arturito, Pau, *Putu* Jordi, *Deivid*. A tots vosaltres i als que m'oblido, gràcies.

Special thanks to the Green Chemistry group of the Imperial College London. In particular, thanks to Dr. James Wilton-Ely, for giving me the opportunity to stay six month in London and for all your kindly help. Also, thanks to the *nanoshit team*: Anita and Ven (I don't know what I would have done without you). Finally, thanks to Buster and Matt: it has been a pleasure.

Fins aquí, els agraïments als qui sense cap dubte haureu entès entre el 90 i el 100 % del que he explicat a la tesi (si l'heu llegit, clar). Però no menys importants són els que lo més segur que no heu entès res de res. Els de:

- "Això que fas, perquè serveix?".
- "És igual... No he entès res de lo que has dit!".
- "Però llavors, tu estudies o treballes?".
- "Ah! Et paguen per estudiar?".
- "Doctorat en Química dius? Buffff. A l'institut no m'agradava gens la química!".

D'entre tots ells, que no són pocs, sobretot, i en especial, als meus PARES!! Milions de milions de gràcies Carme i Xavier. Per donar-me tot el suport incondicional. Per estar SEMPRE quan us he necessitat. A vosaltres dos i a la Mire! Us estimo mil, ja ho sabeu.

Als del bàsquet, als Morgan, als del barri, als *flatties*, a la Joana per la portada i als de sempre (Manel i Angel).

Al Phil per les correccions d'anglès i per aguantar 45 pàgines de química, essent de lletres.

En fi, a tots aquells que m'heu donat el vostre suport, des de la facultat com des de casa: **moltíssimes gràcies**.

iiVA PO' USTEDE'!!

ÍNDEX

1.	Nanopa	artícul	les metàl·liques: una visió general.	3
1.1.	Antece	dents.		3
1.2.	. De col·loides a nanopartícules.			
1.3.	Síntesi	de nar	nopartícules metàl·liques.	6
1.4.	Tipus d	'estabi	ilització.	11
1.5.	Tècniq	ues de	caracterització.	15
1.6.	Aplicac	ions.		18
1.7.	Bibliog	rafia.		21
2.	Introdu	icció a	les nanopartícules d'or.	27
2.1.	Història	a de l'c	pr.	27
2.2.	Mètod	es de s	íntesi.	30
2.3.	Aplicac	ions.		34
	2.3.1.	Catàli	si.	34
	2.3	3.1.1.	Nanopartícules d'or com a materials catalítics.	36
	2.3	3.1.2.	Nanopartícules d'or com a suport.	37
	2.3.2.	Altres	aplicacions.	42
	2.3	3.2.1.	Sensors.	42
	2.3	3.2.2.	Medicina.	44
2.4.	Bibliog	rafia.		46
3.	Objecti	us		53
4.	Nanopa	artícul	les d'or estabilitzades amb dendrons carbosilans.	57
4.1.	Objecti	us.		57
4.2.	Introdu	ıcció.		58
4.3.	Síntesi	i carac	terització dels dendrons carbosilans.	60
	4.3.1.	Dend	rons carbosilans funcionalitzats amb un grup fenil al punt focal.	60
	4.3.2.	Dend	rons carbosilans funcionalitzats amb un grup tiol al punt focal.	63
4.4.	Obtend	ió de l	es nanopartícules d'or estabilitzades amb dendrons carbosilans.	74
	4.4.1.	Síntes	si de les nanopartícules d'or.	74
	4.4.2.	Carac	terització de les nanopartícules d'or.	75
4.5.	Catàlisi			86

4.5.1. Tests catalítics.	88	
4.6. Bibliografia.	90	
5. Nanopartícules d'or funcionalitzades amb ruteni i rodi. 97		
5.1. Objectius.	97	
5.2. Síntesi i caracterització del lligand L.	98	
5.3. Obtenció de les nanopartícules d'or estabilitzades amb el lligand L. 111		
5.3.1. Síntesi i caracterització de les nanopartícules d'or.	111	
5.3.2. Incorporació dels fragments metàl·lics de ruteni i rodi.	117	
5.4. Catàlisi.	122	
5.5. Bibliografia.	126	
6. Nanopartícules metàl·liques dipositades sobre magnetita.	131	
6.1. Objectius.	131	
6.2. Introducció.	132	
6.2.1. Propietats.	133	
6.2.1.1. Propietats magnètiques.	133	
6.2.1.2. Estructura cristal·lina.	135	
6.2.2. Mètodes de síntesi.	136	
6.2.3. Aplicacions catalítiques.	140	
6.3. Obtenció de les nanopartícules magnètiques.	146	
6.3.1. Síntesi i caracterització de les nanopartícules Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ .	146	
6.3.2. Càrrega metàl·lica a Fe₃O₄dopPPh₂.	152	
6.3.2.1. Síntesi de les Fe₃O₄dopPPh₂@M (M = Pd, Au, Rh).	152	
6.3.2.2. Caracterització de les $Fe_3O_4dopPPh_2@M$ (M = Pd, Au, Rh)		
i les Fe ₃ O ₄ @M (M = Pd, Rh).	156	
6.3.3. Síntesi i caracterització de les nanopartícules magnètiques		
que contenen dos o tres metalls diferents.	164	
6.4. Catàlisi.	172	
6.4.1. Hidrogenació de l'estirè.	172	
6.4.2. Epoxidació dels trans-estilbè.	173	
6.4.3. Reaccions d'acoblament creuat C-C.	175	
6.4.3.1. Suzuki-Miyaura.	175	
6.4.3.2. Heck-Mizoroki.	178	

	6.4.4.	Reducció del 4-nitrofenol.	180
	6.4.5.	Reacció seqüencial: Suzuki-Miyaura i reducció del grup NO ₂ .	183
6.5.	Bibliog	rafia.	185
7.	Gold n	anoparticles stabilized with phosphine functionalized DTC ligand.	195
7.1.	Brief o	verview.	195
7.2.	Introdu	uction.	196
	7.2.1.	Chemistry with dithiocarbamates.	196
	7.2.2.	Gold nanoparticles functionalized with DTC ligands.	197
7.3.	Synthe	sis and characterization of phosphine functionalized DTC ligand.	201
7.4. Obtaining of gold nanoparticles stabilized with ligand 2. 204			
	7.4.1.	Synthesis of gold nanoparticles.	204
	7.4.2.	Potential molecular analogues.	210
7.5.	Metall	ic nanoparticles stabilized with sulphide ligand bearing ruthenium units.	213
	7.5.1.	Synthesis of disulphide ligand.	214
	7.5.2.	Formation of gold nanoparticles.	217
	7.5.3.	Formation of palladium nanoparticles.	220
7.6.	7.5.3. Refere	Formation of palladium nanoparticles. ences.	220 223
7.6. 8.	7.5.3. Refere Conclu	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions.	220 223 231
7.6. 8. 9.	7.5.3. Refere Conclu Part ex	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. eperimental.	220 223 231 237
7.6. 8. 9. 9.1.	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. eperimental. ions generals de treball.	220 223 231 237 237
7.6. 8. 9. 9.1. 9.2.	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. eperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització.	 220 223 231 237 238
 7.6. 8. 9. 9.1. 9.2. 9.3. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos.	 220 223 231 237 238 243
7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3.	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs.	220 223 231 237 237 238 243 243
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs.	220 223 231 237 237 238 243 243 243
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques.	220 223 231 237 237 238 243 243 253 264
7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3.	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques. Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles.	220 223 231 237 237 238 243 243 253 264 269
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 9.4. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4. Proced	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques. Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles.	220 223 231 237 237 238 243 243 253 264 269 275
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 9.4. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4. Proced 9.4.1.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques. Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles. iments emprats en els processos catalítics. Oxidació del monòxid de carboni.	220 223 231 237 238 243 243 243 253 264 269 275 275
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 9.4. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4. Proced 9.4.1. 9.4.2.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques. Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles. iments emprats en els processos catalítics. Oxidació del monòxid de carboni. Isomerització del geraniol.	220 223 231 237 238 243 243 243 253 264 269 275 275 275
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 9.4. 	7.5.3. Refere Conclu Part ex Condic Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4. Proced 9.4.1. 9.4.2. 9.4.3.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques. Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles. iments emprats en els processos catalítics. Oxidació del monòxid de carboni. Isomerització del geraniol. Hidrogenació de l'1-octè.	220 223 231 237 238 243 243 243 253 264 269 275 275 275 276 276
 7.6. 8. 9.1. 9.2. 9.3. 9.4. 	7.5.3. Reference Conclue Part ex Condice Mètod Síntesi 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4. Proced 9.4.1. 9.4.2. 9.4.3. 9.4.4.	Formation of palladium nanoparticles. ences. sions. sperimental. ions generals de treball. es i tècniques de caracterització. dels compostos. Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs. Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs. Síntesi del lligand dopPPh ₂ i de les nanopartícules magnètiques. Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles. iments emprats en els processos catalítics. Oxidació del monòxid de carboni. Isomerització del geraniol. Hidrogenació de l'1-octè. Hidrogenació de l'estirè.	220 223 231 237 238 243 243 243 253 264 269 275 275 275 276 276 276

	9.4.6. Reaccions d'acoblament creuat C-C.		ions d'acoblament creuat C-C.	277
	9	.4.6.1.	Suzuki-Miyaura.	277
	9	.4.6.2.	Heck-Mizoroki.	277
	9.4.7.	Reduc	cció del 4-nitrofenol.	277
	9.4.8.	Reacc	ió seqüencial: Suzuki-Miyaura i reducció del grup NO ₂ .	278
9.5.	Biblio	grafia.		279

ABREVIATURES

ABREVIATURES	NOM
4AF	4-aminofenol
4NF	4-nitrofenol
AE	Anàlisi elemental
AFM	Microscòpia de forces atòmiques
AIBN	2,2'-azobis(2-metilpropionitril))
ARN	Àcid ribonucleic
AuDDT	Nanopartícules d'or estabilitzades amb 1-dodecantiol
AuDHT	Nanopartícules d'or estabilitzades amb 1-hexantiol
AuNPs	Nanopartícules d'or
ВАРА	Àcid 6-benzoïlacetil-2-piridincarboxílic
BARF	Anió <i>tetrakis</i> [3,5- <i>bis</i> (trifluorometil)fenil]borat
br	Senyal ampla
calc.	Calculat
Cat. Karstedt	Catalitzador diviniltetrametildisiloxàplatí (0) en xilè
catecol	1,2-dihidroxibenzè
<i>cis</i> -estiblè	<i>cis</i> -1,2-difeniletilè
cod	cis, cis-1,5-ciclooctadiè
d	Doblet
dd	Doblet de doblets
DDAB	Bromur de didecildimetilamoni
ddd	Doblet de doblets de doblets
DMF	Dimetilformamida
dmso	Dimetilsulfòxid
dopamina	2-(3,4-dihidroxifenil)etilamina
dppm	1,2-bis(difenilfosfino)metà
DTC	ditiocarbamat
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
EA	Elemental analysis
EM	Espectroscòpia de masses
ESI	Ionització Electrospay
Geraniol	3,7-dimetil-2,6-octadienol
HAADF-STEM	High-Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy
HRTEM	Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució
HSQC	Heteronuclear single quantum correlation
ICPoes	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
IR	Infraroig
т	Multiplet
MS	Mass spectroscopy
NHS	N-hidroxisuccinimida
ⁿ J _{AB}	Constant d'acoblament entre els nuclis A i B a <i>n</i> enllaços
NOESY	Nuclear overhauser effect spectroscopy
Norbornè	Biciclo[2.2.1]hept-2-è
NP	Nanopartícula
NPs	Nanopartícules
OTF	Aniò triflat
PAMAM	Poli(amidoamina)
<i>p</i> -cimè	para-isopropilmetilbenzè
PDF	Power difraction file
PdNPs	Nanopartícules de pal·ladi
pq	<i>Pseudo</i> quadruplet
pqi	<i>Pseudo</i> quintuplet
PYRPHOS	3,4-bis(difenilfosfino)pirrolidina
r.t.	Room temperature

ABREVIATURES

RhNPs	Nanopartícules de rodi
RMN	Ressonància magnètica nuclear
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Ressonància magnètica nuclear de carboni-13 desacoblat de protó
RMN ¹⁹ F{ ¹ H}	Ressonància magnètica nuclear de fluor-19 desacoblat de protó
RMN ¹ H	Ressonància magnètica nuclear de protó
RMN ³¹ P{ ¹ H}	Ressonància magnètica nuclear de fòsfor-31 desacoblat de protó
5	Singulet
sept	Septuplet
SPR	Ressonància plasmònica superficial
t	Triplet
t.a.	Temperatura ambient
td	Triplet de doblets
TEM	Microscòpia electrònica de transmissió
TfOH	Àcid tríflic o àcid trifluorometansulfònic
TGA	Anàlisi termogravimètric
THF	Tetrahidrofurà
tht	Tetrahidrotiofè
TMS	Trimetilsilà
ТОАВ	Bromur de tetraoctilamoni
<i>trans</i> -estilbè	trans-1,2-difeniletilè
UV-Vis	Ultraviolat-visible
XPS	Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X
XRD	Difracció de raigs X
δ	Desplaçament químic

1. NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES: UNA VISIÓ GENERAL.

1 NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES: UNA VISIÓ GENERAL.

1.1 ANTECEDENTS.

A finals de l'any 1959 Richard P. Feynman, guanyador del premi Nobel de física l'any 1965, va pronunciar un discurs a l'Institut Tecnològic de Califòrnia, amb motiu de la reunió anual de la *American Physical Society*, titulat «*There is plenty of room at the bottom*» (traduït seria "A baix hi ha espai de sobres"),¹ en el qual invitava als assistents a obrir un nou camp en la física: la **nanoctecnologia**.

Fonamentalment, Feynman enfocava el futur de la investigació científica a escales més petites, predient el que seria necessari fer i com s'havia de dur a terme en una època en la que la tecnologia encara estava lluny de poder afrontar els processos necessaris per a la miniaturització dels materials. Malgrat tot, la comunitat científica encara havia d'esperar. No va ser fins a finals de la dècada dels 70 quan la

nanotecnologia i la **nanociència** es van consolidar, i des de llavors fins avui en dia, han patit un progrés extraordinari seguit de grans descobriment –dels que els científics respectius han estat guardonats amb premis Nobel.

Els materials creats a aquesta escala, denominats de forma general **nanomaterials**, es poden definir com a agregats d'àtoms dins d'una escala nanomètrica. Són considerats com una subdivisió del sòlid (o *bulk*) i suposen una gran novetat respecte als materials tradicionals. Propietats com la conductivitat elèctrica, la calor, la resistència, l'elasticitat o la reactivitat, es manifesten de manera diferent en sistemes nanomètrics en comparació als mateixos materials sòlids a gran escala. Aquests productes nanotecnològics, denominats sovint com la tecnologia del futur, han estat, estan, i seran utilitzats en una àmplia varietat d'aplicacions.



La figura 1.1 mostra alguns materials i els seus intervals de dimensió.

Figura 1.1. Escala dimensional on es troba la nanociència.

Per fer-nos una idea del món de la nanociència, podem fer-ne un símil com el que es mostra a la figura 1.2. Així doncs, si un ful·lerè, que mesura aproximadament 1 nanòmetre, s'expandís fins a la mida d'una pilota de bàsquet, seria com si aquesta pilota s'expandís a una mida superior a la de la terra.



Figura 1.2. Analogia de mides.

Avui en dia els nanomaterials es poden classificar en funció de les seves dimensions o a les dels seus components.² S'estableixen així quatre categories: 0D, 1D, 2D i 3D, indicant-se amb aquesta nomenclatura quantes dimensions superen el rang de la nanoescala. Encara que segons la definició de nanomaterial, els materials 3D no s'haurien d'incloure en la categoria de nanoestructures (totes les seves dimensions superen els 100 nm), es consideren materials nanoestructurats 3D aquells en els que s'utilitzen nanoestructures de menys dimensions (0D, 1D, o 2D) com a blocs de construcció, les quals es repliquen de forma ordenada en les tres direccions de l'espai (figura 1.3).



Figura 1.3. Classificació dels materials: (a) 0D, nanopartícules d'or;³ (b) 1D, nanotubs de carboni; (c), 2D, pel·lícules polimèriques;⁴ (d) 3D, autoensamblatge de nanopartícules d'or.⁵

1.2 DE COL·LOIDES A NANOPARTÍCULES.

El terme col·loide va ser introduït per primera vegada per Graham l'any 1861 per referir-se a compostos amb una sedimentació molt lenta i en un estat no cristal·lí.⁶ Aquestes propietats van fer postular a Graham que les partícules col·loïdals havien de ser suficientment grans o relativament petites per tal de poder ser precipitades. Des de llavors fins ara, el termes col·loide o suspensió col·loïdal han estat desplaçats, i actualment s'usa el terme **nanopartícula** (NP) per descriure i englobar totes aquelles partícules en suspensió col·loïdal d'entre 1 i 100 nm. Les partícules més petites, que només consisteixen en uns pocs àtoms, normalment són tractades com a clústers, i tenint en compte la seva mida petita, a l'igual que les molècules, els termes dispersió o solució són també habitualment utilitzats.

Altrament, es poden sintetitzar una gran varietat de nanopartícules metàl·liques, que difereixen tant en la seva composició elemental, en la mida o en la forma, com en les seves propietats químiques o físiques. A més a més, posseeixen un gran interès atès que suposen un pont entre la química molecular i la química de l'estat sòlid.⁷

Consegüentment, en les tres últimes dècades s'ha accentuat la recerca en aquest camp, s'han estudiat nous mètodes d'obtenció, s'han desenvolupat noves tècniques de caracterització, i han sorgit aplicacions en els camps de la física, la química i la biologia, entre d'altres.⁸ Tot i així, la comunitat científica continua plantejant-se reptes: (i) buscar nous mètodes reproduïbles en la síntesi de nanopartícules metàl·liques, (ii) utilitzar noves tècniques de caracterització per esclarir les seves nanoestructures i sobretot, (iii) desenvolupar noves aplicacions.

1.3 SÍNTESI DE NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES.

A grans trets, les nanopartícules metàl·liques es poden preparar mitjançant dues rutes sintètiques: utilitzant mètodes físics o mètodes químics (esquema 1.1).⁹



Esquema 1.1. Representació esquemàtica dels mètodes químics (*bottom-up*) i físics (*top-down*) per a l'obtenció de nanopartícules metàl·liques.⁹

Els mètodes físics (o *top-down*) consisteixen en la subdivisió dels metalls sòlids fins a l'obtenció de les nanopartícules, utilitzant energia química, física o mecànica. El major inconvenient que presenten aquests mètodes és la imperfecció estructural de les superfícies metàl·liques, i tot i que es produeixin una gran quantitat de nanocristalls, és difícil obtenir-los uniformement i d'una mida controlada.

En canvi, els mètodes químics (o *bottom-up*) consisteixen en la nucleació i el creixement d'agrupacions d'àtoms, molècules o clústers, mitjançant reaccions químiques, fins a la formació de les nanopartícules. Convé recalcar que a nivell de producció, els procediments físics són més efectius que els químics. No obstant, és més senzill controlar la mida i la forma de les nanopartícules: la modificació d'alguns paràmetres de reacció, com ara la temperatura, el pH o la concentració, poden fer variar la cinètica de la reacció de formació de les nanopartícules i en conseqüència les característiques del nanomaterial.

A la literatura s'han descrit un gran nombre de mètodes químics per a la obtenció de nanopartícules metàl·liques. Generalment, en aquestes síntesis estan involucrats surfactants o agents estabilitzadors els quals s'enllacen a la seva superfície, i les estabilitzen per mitjà de forces repulsives. A més a més, aquests lligands poden controlar el creixement del nucli metàl·lic fent variar la mida o la geometria final.

Pel que fa a la síntesi de nanopartícules metàl·liques, J. Bradley va dividir els mètodes d'obtenció en cinc procediments sintètics diferents.¹⁰

El primer d'ells és la *reducció electroquímica*. Aquesta tècnica va ser desenvolupada pel grup de Reetz i col·laboradors¹¹ per a la obtenció de clústers de mida controlada. Els avantatges que resulten de l'ús d'aquesta tècnica són en primer lloc, l'absència de subproductes derivats de la descomposició química dels agents reductors i, en segon lloc, el fet que la nanopartícula s'aïlli fàcilment en forma de precipitat. A més, l'ús d'aquest mètode genera un conjunt de nanopartícules de monodispersitat molt elevada.

El segon mètode es basa en la *descomposició d'un compost organometàl·lic*, ja sigui per l'acció de la temperatura (*descomposició tèrmica*),¹²⁻¹⁴ de la llum

7

(*descomposició fotoquímica*)^{15,16} o de la radiació ultrasònica (*descomposició sonoquímica*),¹⁷ per donar lloc a les partícules zerovalents dels metalls corresponents.

El tercer mètode es basa en la *reducció i desplaçament de lligands en compostos organometàl·lics amb estat d'oxidació zero* (esquema 1.2). D'aquesta manera, alguns complexos organometàl·lics zerovalents poden ser transformats en suspensions col·loïdals de nanopartícules per mitjà de la reducció i del desplaçament dels lligands.^{18,19}



Esquema 1.2. Preparació de nanopartícules de Ni per mitjà de la reducció i del desplaçament del lligand cod en el complex [Ni(cod)₂].¹⁹

El quart mètode, el menys comú, es tracta d'una *deposició metàl·lica en fase vapor*. Aquest mètode consisteix en l'evaporació a pressió reduïda de metalls relativament volàtils i la subseqüent co-condensació a baixes temperatures en presència de vapors de dissolvents orgànics. Després d'un escalfament a temperatura ambient de la mescla de metall i dissolvent, s'obté la suspensió col·loïdal desitjada.^{20,21}

El cinquè mètode, la *reducció de sals de metalls de transició* en solució, és el procediment sintètic més utilitzat en l'obtenció de nanopartícules metàl·liques. Permet obtenir les nanopartícules amb un alt grau de monodispersitat d'una manera simple i reproduïble. El mecanisme de formació es basa primerament en la reducció d'una sal metàl·lica a l'àtom zerovalent. En una segona etapa, aquests àtoms actuen com a centres de nucleació donant lloc a la formació de clústers, el creixement dels quals continuarà a mesura que es vagin afegint àtoms, formant-se així partícules de major mida i de formes polièdriques més complexes.

En la bibliografia s'han utilitzat un ampli ventall de reductors: gasos com el H_2^{22} i el CO,²³ hidrurs,²⁴ dissolvents oxidables com els alcohols²⁵ i d'altres reductors com la hidrazina²⁶ o el citrat de sodi.²⁷ Encara que la síntesis de nanopartícules ha assolit un alt nivell de sofisticació en els darrers anys, el mecanisme en la seva formació ha estat molt menys estudiat. Ens podem remuntar a l'any 1857 quan Faraday va publicar la primera aproximació,²⁸ però va ser Turkevich²⁹ i molt més endavant Ji,³⁰ els qui van proposar el mecanisme en la formació de nanopartícules que avui en dia es considera com a vàlid. Aquest mecanisme consta de dues etapes: la nucleació i el creixement. La possibilitat de desenvolupar estudis cinètics i termodinàmics amb les tècniques analítiques més modernes ha perfeccionat aquest model mecanístic (esquema 1.3).



Esquema 1.3. Representació esquemàtica del mecanisme en la formació de nanopartícules per mitjà de la reducció d'una sal metàl·lica.³¹

De forma anàloga, la figura 1.4 descriu les fases de nucleació i creixement en la preparació de nanopartícules en el marc del model de LaMer i Dinegar.³² Aquest diagrama està creat a partir de l'extracció d'alíquotes de la mescla de reacció a mesura que els nanoclústers creixien amb el temps.³³



Figura 1.4. Procés de nucleació i creixement en la formació de nanopartícules a partir de sals metàl·liques.³²

Aquests estudis van revelar que en el mecanisme de formació de nano- i micropartícules cal separar minuciosament les etapes de nucleació i creixement: en primer lloc succeeix la nucleació i a continuació, el creixement lent dels nuclis ja existents. Això s'aconsegueix a través de l'addició ràpida dels reactius a la mescla de reacció, o en altres paraules, augmentant la concentració del precursor metàl·lic per sobre del llindar de nucleació. Cal destacar que molts sistemes mostren també una tercera fase coneguda com la maduració d'Ostwald.^{34,35} En aquest procés, l'alta energia superficial dels nuclis petits promou la seva dissolució a la vegada que els mateixos materials es tornen a dipositar en agrupacions més grans.

És necessari apuntar que en la formació de nanopartícules metàl·liques apareix un concepte que fa referència al nombre d'àtoms que formen el clúster o nanopartícula: els "nombres màgics". Totes aquelles agrupacions metàl·liques que tinguin una geometria completa i regular seran designades com a clústers de capa completa (*full-shell* clústers) o clústers de "nombre màgic",³⁶ i tindran una grau d'estabilitat inherent, inexistent en les altres formacions. Aquest fet és degut a l'alta densitat d'empaquetament que proveeix amb el màxim nombre d'enllaços metall.³⁷

La taula 1.1 mostra el nombre ideal d'àtoms en clústers d'un empaquetament hexagonal compacte.



Taula 1.1. Representació ideal de clústers de "nombre màgic" amb empaquetament hexagonal compacte.²⁰

Convé recalcar que en el cas de de les nanopartícules d'or, es va determinar que la geometria més habitual és la d'octaedre truncat, i que les poblacions preferides d'àtoms metàl·lics són de 225, 314 i 459.³⁸

1.4 TIPUS D'ESTABILITZACIÓ.

Les nanopartícules són només cinèticament estables i per tant, s'han d'estabilitzar envers la seva aglomeració. Com s'ha comentat anteriorment, les molècules que envolten la nanopartícula s'anomenen agents surfactants o estabilitzadors. Aquestes molècules adsorbides a la superfície metàl·lica protegeixen la nanopartícula i n'eviten l'aglomeració.

Aquesta estabilització es pot portar a terme per dues maneres diferents, mitjançant una (i) estabilització electrostàtica (de càrrega o inorgànica), o (ii) una

estabilització estèrica (orgànica). L'adopció d'un o altre mètode dependrà del tipus de nanopartícules metàl·liques que es pretén dispersar i obviament, del dissolvent que es vulgui utilitzar.³⁹

Altrament, algunes nanopartícules combinen efectes electrostàtics i estèrics, d'on en deriva el que s'anomena habitualment *estabilització electrostèrica*.

La figura 1.5 mostra una representació dels tres tipus d'estabilització.



Figura 1.5. Tipus d'estabilització de nanopartícules metàl·liques. Estabilització (a) electrostàtica, (b) estèrica, i (c) electroestèrica (R = octil/butil).

L'estabilització electrostàtica (figura 1.5a) està basada en la repulsió coulòmbica dels nuclis metàl·lics, causada per la capa elèctrica formada pels ions adsorbits a la superfícies de les nanopartícules (n'és un bon exemple les nanopartícules estabilitzades amb citrat de sodi).^{27,40} Aquesta classe d'estabilització és més efectiva en dissolvents amb una elevada constant dielèctrica.

En solucions aquoses, és la repulsió electrostàtica entre els lligands carregats negativament i la superfície carregada positivament, la responsable de l'estabilització de la nanopartícula. Tanmateix, un augment de la força iònica del dissolvent, causat per la presència d'una alta concentració de sals, pot fer que les nanopartícules s'acostin massa les unes a les altres i s'aglomerin.⁴¹

L'estabilització estèrica (figura 1.5b) en canvi, s'aconsegueix mitjançant la coordinació de lligands orgànics a la superfície de la nanopartícula. L'adsorció d'aquests lligands produeix una barrera estèrica que protegeix el contacte entre els centres metàl·lics d'unes partícules amb les altres, evitant-ne així la seva aglomeració. En general, els agents protectors lipofílics (amb cadenes hidrocarbonades) donen nanopartícules o col·loides metàl·lics solubles en dissolvents orgànics,⁴² mentre que els agents protectors hidrofílics (lligands amb càrrega) generen nanopartícules solubles en aigua.⁴³

Quan la superfície de les nanopartícules està recoberta per estabilitzadors hidrofòbics, els enllaços entre la nanopartícula i els lligands electrodonadors com els grups tiol,^{44,45} amina o fosfina,⁴⁶ pateixen processos de coordinació i descoordinació, cosa que pot comprometre l'estabilitat de la nanopartícula causant la seva aglomeració i precipitació. No obstant, aquest fenomen s'ha aprofitat d'una manera intel·ligent per bescanviar lligands inicialment ancorats a les nanopartícules per altres que continguin nous grups funcionals, permetent d'aquesta manera, el seu ús adequat en els camps de la química, medicina, etc. És per això que en l'estabilització de nanopartícules, el bescanvi de lligands és una estratègia molt utilitzada.

És el cas de les nanopartícules d'or o de pal·ladi, que s'estabilitzen de manera habitual amb lligands alcanotiols. Aquest tiol, es pot bescanviar per una gran varietat de molècules donant així noves propietats a la nanopartícula.^{47,48} De la mateixa manera, també s'han pogut substituir lligands oleilamina per derivats tiolats en nanopartícules de plata (esquema 1.4).⁴⁹



Esquema 1.4. Esquema de bescanvi de lligands en nanopartícules metàl·liques.

Un altre bon exemple el trobem en el cas de les nanopartícules d'or sintetitzades *via* reducció amb citrat de sodi. Les nanopartícules resultants es troben en dissolució aquosa i estabilitzades mitjançant les interaccions electrostàtiques dels ions citrat. Tot i que aquestes nanopartícules es poden mantenir estables en solució, si es concentren s'aglomeren irreversiblement. Així doncs, aquesta capa de lligand citrat pot ser reemplaçada per altres lligands que modifiquin les seves propietats i evitin la seva aglomeració.^{50,51} De la mateixa manera, quan es modifica la capa de lligand estabilitzador, es pot modificar de retruc la seva solubilitat i transferir nanopartícules sintetitzades d'un medi a l'altre.⁵²

Aquestes consideracions impliquen que, pel bescanvi de lligands, els nous lligands entrant han de tenir una afinitat el més forta possible amb el nucli inorgànic per tal que l'intercanvi sigui ràpid i efectiu. A més a més, s'ha de tenir en compte que la geometria del lligand en relació al diàmetre de la nanopartícula influenciarà en la densitat d'empaquetament de les molècules i determinarà la seva estabilitat en solució.³⁹

En darrer terme, i fent referència a l'estabilització electrostèrica, també trobem a la bibliografia alguns exemples de nanopartícules estabilitzades amb polímers,^{53,54} dendrímers^{45,55,56} i sals d'amines quaternàries.⁵⁷

1.5 TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ.

L'objectiu primordial en la caracterització de nanopartícules és establir-ne la mida i descobrir-ne l'estructura, la topografia i la composició. La figura 1.6 mostra un resum de les tècniques que s'utilitzen normalment per a caracteritzar nanopartícules metàl·liques.²⁰



Figura 1.6. Tècniques més habituals en la caracterització de nanopartícules metàl·liques.

Si el que es vol és determinar la mida, la forma, la dispersió, l'estructura o la morfologia de les nanopartícules, les tècniques més utilitzada per la comunitat científica són la microscòpia de transmissió electrònica (*Transmission Electron Miscroscopy*, TEM) i la seva vessant més sensible, la microscòpia de transmissió electrònica d'alta resolució (*High-Resolution Transmission Electron Miscroscopy*, HRTEM) (figura 1.7).



Figura 1.7. Imatge d'un microscopi HRTEM (JEOL 2100 F).

Aquesta tècnica permet observar el nanomaterial en 2D sobre una superfície fluorescent. El seu ús no és gaire adequat per a nanopartícules estabilitzades per lligands orgànics voluminosos, ja que a causa de la seva baixa densitat electrònica (en comparació amb el metall) les imatges TEM o HRTEM que en resulten tenen un contrast molt pobre.

En contrapartida, les limitacions en l'ús de la microscòpia electrònica de transmissió inclouen: (i) la possibilitat que el feix d'electrons pugui suposar un canvi estructural, provocant un reestructuració, una aglomeració i/o descomposició del material; (ii) el contrapunt que suposa interpretar imatges en 2D de mostres tridimensionals; (iii) la dificultat en detectar nanopartícules molt petites (menys d'un nanòmetre); i que (iv) les mostres han d'estar en estat sòlid per a l'observació al buit, i per tant, no ens aporta cap informació del seu comportament en solució.

Una altra tècnica basada en la microscòpia electrònica és la anomenada microscòpia electrònica d'escombratge (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), la qual ens dóna informació tan de la superfície i la textura de la partícula, com de la seva forma i mida.

La difracció de raigs X (*X-ray Diffraction*, XRD),⁵⁸ també és un bon mètode per a determinar la mida de la nanopartícula i les característiques estructurals de la mostra, així com el tipus d'empaquetament i els paràmetres de cel·la. El problema rau en què les suspensions col·loïdals per definició no es poden cristal·litzar. En aquests casos, la
tècnica també permet analitzar el material en pols (*powder* XRD), i determinar si es tracta d'un sòlid amorf o organitzat.

D'altra banda, si es vol determinar la dimensió total de la nanopartícula, incloent-hi la capa d'agent estabilitzador, es pot caracteritzar el material per microscòpia d'efecte túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM)⁵⁹ o mitjançant la microscòpia de forces atòmiques (*Atomic Force Miscroscopy*, AFM).^{60,61}

L'anàlisi per espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) s'utilitza per a determinar el percentatge, l'estat d'oxidació i l'estructura electrònica dels àtoms presents en la mostra. És una tècnica molt vàlida per estimar la composició superficial d'un material,⁶² però presenta problemes quan les nanopartícules estan estabilitzades amb surfactants voluminosos, ja que la capa estabilitzadora impedeix la interacció dels raigs X amb la superfície metàl·lica.

L'espectroscòpia d'Ultraviolat-Visible (UV-Vis) és particularment efectiva en determinades nanopartícules metàl·liques en les que la *Surface Plasmon Ressonance* (SPR) cau en el rang de l'espectre visible. La SPR és el resultat de la interacció de les nanopartícules metàl·liques i la radiació electromagnètica, i es presenta en l'espectre visible com un màxim entre 500 i 600 nm. Aquestes interaccions es defineixen com oscil·lacions col·lectives d'electrons confinats en petits volums metàl·lics. Això no obstant, perquè tinguin lloc, la partícula ha de ser menor a la longitud d'ona incident. Amb aquesta tècnica es pot determinar tan la mida i la forma de la nanopartícula, com el seu grau d'agregació.⁶³ De manera general, quan la mida de la nanopartícula decreix, el màxim de la banda SPR es desplaça a longituds d'ona més curtes. En canvi, els fenòmens d'agregació entre nanopartícules provoquen l'aparició de màxims d'absorció a longituds d'ona més grans i paral·lelament, una disminució de la intensitat.⁶⁴

D'altra banda, si el que es vol és conèixer la composició de la capa de lligand que envolta la nanopartícula, es poden utilitzar tècniques més convencionals com l'Anàlisi Elemental (AE) o la Ressonància Magnètica Nuclear (RNM) del nucli que es vulgui analitzar. Les espectroscòpies d'Infraroig (IR) i la denominada *Surface-Enhanced*

17

Raman Spectroscopy (SERS), també s'usen per estudiar la composició de monocapes que envolten la partícula.

Quan les nanopartícules es caracteritzen per anàlisi termogravimètric (*Termogravimetric Analysis*, TGA), descomponen tèrmicament: les altes temperatures a les que són sotmeses fan que els agents estabilitzadors es volatilitzin. Aquesta variació del pes determina el percentatge de part orgànica i de metall a la mostra, i a més a més, ens dóna informació de la resposta del material en funció de la temperatura.

En darrer terme, cal remarcar que combinant la informació subministrada per tècniques com la RNM, el TGA i el HRTEM (o TEM) es poden treure per una banda la mitjana de lligands ancorats per nanopartícula, i per l'altra el nombre d'àtoms metàl·lics que la formen.^{65,66}

1.6 APLICACIONS.

És evident que les nanopartícules en sí sovint tenen un paper clau en moltes aplicacions perquè proporcionen de forma inherent propietats úniques, com pot ser la seva absorció o la dispersió òptica, la emissió fluorescent o les seves propietats magnètiques. Però moltes vegades és la capa estabilitzadora i les modificacions a la que pot estar sotmesa, la que en determina les propietats finals i la seva interacció amb l'entorn.

Avui en dia les nanopartícules metàl·liques s'estan utilitzant per un bon nombre d'indústries i per una a infinitat d'usos. L'esquema 1.5 mostra les aplicacions principals de les nanopartícules metàl·liques ens els camps de la química, la biologia i la ciència dels materials.⁶⁷



- Pel·lícules fines.
- Aplicacions decoratives.

Esquema 1.5. Resum d'algunes aplicacions de NPs metàl·liques en diferents àrees de la ciència.

Polireactius.

Una de les àrees de d'aplicació més importants de les nanopartícules metàl·liques és la catàlisi, on se n'ha fet ús en diverses reaccions d'oxidació, acoblaments creuats, transferències electròniques, reduccions o hidrogenacions entre d'altres.⁶⁸ Estudiant-ne el seu comportament, s'ha vist que en funció de la mida, la morfologia i sobretot de la seva superfície exposada, en dependrà la seva activitat catalítica.⁶⁹

Encara que s'ha plantejat l'ús de nanopartícules com a línia prioritària en un futur immediat en àrees d'emmagatzematge, producció i conversió d'energia, en l'actualitat ja formen part de productes, equips i sistemes d'ús comú per a tota la població. Entre d'alguns d'aquests exemples, les trobem: en pilotes de golf (*Nano Dynamics*[®]) i de tennis (*Wilson*[®]), en repel·lents hidrofòbics de productes de la neteja (creats per *BASF*[®]), en rentadores amb poder bactericida (*Samsung*[®]), en vernissos metàl·lics per a automòbils (*Mercedes-Benz*[®] i *Daimler AG*[®]) i en cèl·lules solars per a iPad (*Logitech*[®]) (figura 1.8).



Figura 1.8. Fotografies de (a) un cotxe *Mercedes-Benz*[®] amb un vernís de nanopartícules metàl·liques i (b), d'un teclat solar per iPad (*Apple*[®]), basat en nanopartícules d'òxid de titani.

1.7 BIBLIOGRAFIA

(1) Feynman, R. P. Engineering and Science **1960**, 23, 15.

(2) Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, *27*, 990.

(3) Gonzàlez de Rivera, F.; Rodríguez, L.-I.; Rossell, O.; Seco, M.; Divins, N. J.; Casanova, I.; Llorca, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 2287.

(4) Garcia, C. B. W.; Zhang, Y.; Mahajan, S.; DiSalvo, F.; Wiesner, U. *Journal* of the American Chemical Society **2003**, 125, 13310.

(5) Gutiérrez-Wing, C.; Santiago, P.; Ascencio, J. A.; Camacho, A.; José-Yacamán, M. *Applied Physics A* **2000**, *71*, 237.

(6) Graham, T. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1861**, 151, 183.

(7) Schmid, G. *Endeavour* **1990**, *14*, 172.

(8) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Chemical Reviews 2003, 104, 293.

(9) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. Chemical Reviews 2002, 102, 3757.

(10) Bradley, J. S. Weinheim **1994**, *6*, 14.

(11) Reetz, M. T., Helbig, W. Journal of the American Chemical Society 1994,

116, 7401.

(12) Giorgio, S.; Chapon, C.; Henry, C. R. *Langmuir* **1997**, *13*, 2279.

(13) Tuchscherer, A.; Schaarschmidt, D.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Lang, H. Inorganic Chemistry Communications **2011**, *14*, 676.

(14) Tsuji, M.; Hashimoto, M.; Nishizawa, Y.; Kubokawa, M.; Tsuji, T. Chemistry – A European Journal **2005**, *11*, 440.

(15) Narayan, A.; Landström, L.; Boman, M. *Applied Surface Science* **2003**, *208–209*, 137.

(16) Chang, D. W.; Dai, L. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 365605.

(17) Arul Dhas, N.; Gedanken, A. Journal of Materials Chemistry 1998, 8, 445.

(18) Pachón, L. D.; Rothenberg, G. *Applied Organometallic Chemistry* **2008**, *22*, 288.

(19) Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Verelst, M.; Respaud, M.; Broto, J.-M. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 526.

21

(20) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *145*, 1.

(21) Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **1996**, 114, 29.

(22) Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J. O.; Bovin, J. O.; Van Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H. W.; Fu, W. T. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2046.

(23) Kopple, K. M.; Meisel, D. Journal of Physical Chemistry **1980**, 84, 6.

(24) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.

(25) Borsla, A.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Catalysis Today* **2001**, *66*, 389.

(26) Tan, C.-K.; Newberry, V.; Webb, T. R.; McAuliffe, C. A. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **1987**, 1299.

(27) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15700.

(28) Faraday, M. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1857**, 147, 145.

(29) Turkevich, J. S.; Peter, C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 21.

(30) Ji, X.; Song, X.; Li, J.; Bai, Y.; Yang, W.; Peng, X. Journal of the American Chemical Society **2007**, *129*, 13939.

(31) Bönnemann, H.; Richards, R. M. European Journal of Inorganic Chemistry **2001**, 2001, 2455.

(32) La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847.

(33) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Annual Review of Materials Science **2000**, *30*, 545.

(34) De Smet, Y.; Deriemaeker, L.; Finsy, R. *Langmuir* **1997**, *13*, 6884.

(35) Grätz, H. Scripta Materialia **1997**, 37, 9.

(36) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.;
Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter,
M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17.

(37) Watzky, M. A.; Finke, R. G. Journal of the American Chemical Society **1997**, 119, 10382.

(38) Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Murthy, S.; Vezmar, I.; Wang, Z. L.; Stephens, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. Advanced Materials **1996**, *8*, 428.

(39) Sperling, R. A.; Parak, W. J. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **2010**, 368, 1333.

(40) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **2007**, 58, 3.

(41) Laaksonen, T.; Ahonen, P.; Johans, C.; Kontturi, K. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2143.

(42) Mirkhalaf, F.; Paprotny, J.; Schiffrin, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7400.

(43) Lee, J.-S.; Han, M. S.; Mirkin, C. A. Angewandte Chemie International Edition **2007**, *46*, 4093.

(44) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103.

(45) Weisbecker, C. S.; Merritt, M. V.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 3763.

(46) Leff, D. V.; Brandt, L.; Heath, J. R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4723.

(47) Gonzàlez de Rivera, F.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Llorca, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *715*, 13.

(48) Friederici, M.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Divins, N. J.; Llorca, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 722.

(49) Hiramatsu, H.; Osterloh, F. E. Chemistry of Materials 2004, 16, 2509.

(50) Lin, S.-Y.; Tsai, Y.-T.; Chen, C.-C.; Lin, C.-M.; Chen, C.-h. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2134.

(51) Naeem, S.; Delaude, L.; White, A. J. P.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1784.

(52) Gittins, D. I.; Caruso, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 3001.

(53) Stenkamp, V. S.; McGuiggan, P.; Berg, J. C. Langmuir **2001**, *17*, 637.

1. NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES: UNA VISIÓ GENERAL

(54) Fritz, G.; Schädler, V.; Willenbacher, N.; Wagner, N. J. Langmuir **2002**, *18*, 6381.

(55) Boisselier, E.; Diallo, A. K.; Salmon, L.; Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2729.

(56) Krasteva, N.; Krustev, R.; Yasuda, A.; Vossmeyer, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 7754.

(57) Quiros, I.; Yamada, M.; Kubo, K.; Mizutani, J.; Kurihara, M.; Nishihara, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 1413.

(58) Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Bushnell, D. A.; Kornberg, R.D. Science 2007, 318, 430.

(59) Matthey, D.; Wang, J. G.; Wendt, S.; Matthiesen, J.; Schaub, R.; Lægsgaard, E.; Hammer, B.; Besenbacher, F. *Science* **2007**, *315*, 1692.

(60) Shukla, R.; Bansal, V.; Chaudhary, M.; Basu, A.; Bhonde, R. R.; Sastry, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 10644.

(61) Sarathy, K. V.; Raina, G.; Yadav, R. T.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 9876.

(62) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A.R.; Smart, R. S. C. Applied Surface Science 2011, 257, 2717.

(63) Cruz, D. A.; Rodríguez, M. C.; Lopez, J. M.; Herrera, V. M.; Orive, A. G.; Creus, A. H. *Avances en Ciencias e Ingenieria* **2012**, *6*, 67.

(64) Ying, Y.; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. C. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 6661.

(65) Yang, W.; Chen, M.; Knoll, W.; Deng, H. Langmuir 2002, 18, 4124.

(66) Kumar, V. K. R.; Gopidas, K. R. Chemistry – An Asian Journal 2010, 5, 887.

(67) Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. Accounts of Chemical Research **1999**, 33, 27.

(68) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 12663.

(69) Narayanan, R.; El-Sayed, M. Topics in Catalysis 2008, 47, 15.

2. INTRODUCCIÓ A LES NANOPARTÍCULES D'OR.

2 INTRODUCCIÓ A LES NANOPARTÍCULES D'OR.

2.1 HISTÒRIA DE L'OR.

L'or es considera la cinquena essència de bellesa i noblesa entre els metalls. Durant l'Edat de Pedra l'home va descobrir i va aprendre a apreciar l'or no sols pel seu atractiu sinó també per la resistència davant la corrosió. Tant és així, que l'Antic Testament és ple d'històries relacionades amb l'or i moltes guerres van tenir en ell el seu origen. A més, a causa de la seva escassetat, des de fa mil·lennis se li ha donat un gran valor i de fet, encara avui serveix com a paritat monetària en molts països.¹

La seva extracció va començar en el cinquè mil·lenni abans de Crist prop de Varna (Bulgària), arribant a 10 tones per any a l'antic Egipte, quan es va construir la meravellosa estàtua de Touthankamon. En l'antiguitat, l'or s'utilitzava tant per a finalitats estètiques com per finalitats curatives. Tanmateix, el que coneixem avui com a **nanopartícules d'or** (AuNPs), també anomenades *or col·loïdal*, es van utilitzar per primera vegada per fer el vidre de robí. Un exemple ben conegut és la copa de *Lycurgus* (figura 2.1), fabricada pels romans al segle IV després de Crist, la qual es presenta amb un color verd a la llum incident, però canvia a vermell quan s'il·lumina des de l'interior.



Figura 2.1. Copa de *Lycurgus*. De color verd amb la llum reflectida (esquerra) i de color vermell amb la llum transmesa (dreta).

Un mil·lenni més tard, durant la Edat Mitjana, l'anomenat *or soluble* va assolir una gran reputació com elixir curatiu de malalties venèries i cardíaques, disenteria, epilèpsia i tumors, així com pel diagnosi de la sífilis. Aquests usos estan ben detallats en el que es considera el primer llibre d'or col·loïdal, publicat per el filòsof i metge italià Francesco Antonii a l'any 1618.

Cent any després, el filòsof i metge alemany Hans Heinrich Helcher, va declarar que en l'obtenció d'or en solucions col·loïdals, l'ús de midó cuit millorava notablement la seva estabilitat. Mig segle després, a l'any 1769, la ciència s'apropava al que avui en dia considerem AuNPs, i es publicà un tractat que citava textualment: "L'or soluble conté or en la seva forma elemental, però sota una extrema subdivisió i suspès en un líquid". Més endavant, al 1818, Jeremias Benjamin Richter suggereix una explicació responent a les diferències en el color mostrat de diferents solucions d'or col·loïdal: els colors rosa o púrpura indicaven que les solucions contenien or en un alt grau de subdivisió, mentre que les solucions de color blavoses indicaven que les partícules d'or s'havien agregat.

Des d'un punt de vista científic, el primer que proposà la síntesis d'or col·loïdal, va ser Michael Faraday l'any 1857. Faraday va publicar l'obtenció d'una mescla bifàsica que contenia partícules d'or dispersades mitjançant la reducció d'ions [AuCl₄]⁻ amb fòsfor i en disulfur de carboni.²

No obstant, el terme *col·loide* (del Francès, *colle*) va ser introduït per Graham cinc anys més tard,³ i va ser Wilhelm Ostwald, a principis del segle XX, qui va contribuir de manera decisiva al desenvolupament de la ciència col·loïdal. Fou el primer a assenyalar que les propietats de les partícules metàl·liques en el rang nanomètric es determinaven principalment pels àtoms de la superfície, i va concloure que aquestes nanopartícules exhibien propietats diferents en comparació amb el mateix metall sòlid.⁴

Pel que respecta a l'or, la seva miniaturització també suposa importants canvis en les seves propietats tan físiques com químiques. Un exemple ben evident és el punt de fusió. La figura 2.2 mostra els punts de fusió de nanopartícules d'or entre 2 i 10 nm de diàmetre. El punt de fusió cau per sota del corresponent a l'or metàl·lic (1064 °C) quan el radi de la partícula és menor de 10 nm i continua decreixent fins a 500 °C quan el diàmetre és de 4 nm aproximadament. Aquest comportament respon a l'increment del nombre d'àtoms a la superfície de la partícula en disminuir la mida, i al fet que aquests tinguin un nombre de coordinació més petit que els interns.⁵



Figura 2.2. Relació entre el radi i el punt de fusió de les AuNPs.⁵

La variació del color de les AuNPs en funció de la seva mida, n'és un altre exemple clar. La figura 2.3 mostra el color de nanopartícules d'or d'una grandària de 10 ± 5 nm, dipositades en els porus d'una membrana d'alúmina transparent. Així, les nanopartícules més petites presenten el color vermell ataronjat de la figura 2.3, i les més grans una tonalitat blavosa.⁶



Figura 2.3. Fotografia del nanoporus d'una membrana d'alúmina que conté AuNPs de 10 ± 5 nm de diàmetre.⁶

2.2 MÈTODES DE SÍNTESI.

Durant el segle XX, es van descriure una gran varietat de mètodes per a l'obtenció de nanopartícules d'or. Cronològicament, el primer és el que va proposar Turkevich a l'any 1951.⁷ En aquest procediment, el citrat de sodi redueix una solució

aquosa d'àcid tetracloroàuric per donar unes nanopartícules entre 15 i 20 nm de diàmetre. Com s'ha comentat en el capítol anterior, els mateixos grups citrat i/o els seus productes d'oxidació actuen com agents protectors, i poden ser bescanviats en el cas que es vulguin introduir altres agents estabilitzadors.

En un intent d'obtenir nanopartícules d'or d'un radi concret, a l'any 1973, French va proposar un mètode per sintetitzar nanopartícules entre 16 i 147 nm variant la relació molar entre l'agent reductor i l'estabilitzador.⁸ Fins i tot avui en dia, aquest mètode s'utilitza molt sovint quan es requereix d'una capa protectora més aviat feble, per tal de preparar precursors de materials basats en AuNPs. De manera anàloga, també s'ha descrit la síntesi de nanopartícules d'or estabilitzades simultàniament amb 3-mercaptopropionat i citrat de sodi (esquema 2.1), on la mida de la nanopartícula també es veu afectada per la relació agent estabilitzador/or.⁹



Esquema 2.1. Procediment en l'obtenció de AuNPs estabilitzades amb 3-mercaptopropionat de sodi.⁹

L'any 1994, Brust i Schiffrin van publicar un nou mètode per l'obtenció de nanopartícules estabilitzades per grups tiol.^{10,11} El mètode, inspirat en el sistema bifàsic de Faraday, usa àcid tetracloroàuric com a precursor de les nanopartícules, 1-dodecanotiol com estabilitzador i tetrahidroborat de sodi com agent reductor. Aquest treball va causar un gran impacte ja que permetia obtenir AuNPs estables a l'aire i amb un diàmetre petit, entre 1,5 i 5,2 nm, tot emprant condicions de reacció suaus. A més a més, les nanopartícules podien ser repetidament precipitades i redissoltes en dissolvents orgànics comuns sense patir processos irreversibles d'aglomeració o descomposició, i ser fàcilment manipulades com si d'espècies moleculars es tractessin.

Aquests precisament, són els motius pels quals s'ha emprat aquest mètode en la present tesi.

L'esquema 2.2 mostra les diferents etapes del mètode Brust i Schiffrin en l'obtenció de AuNPs.



Esquema 2.2. Protocol per a l'obtenció de AuNPs proposat per Brust i col·laboradors.^{10,12}

D'entrada, el $[AuCl_4]^-$ és transferit a la fase orgànica (toluè) utilitzant bromur de tetraoctilamoni (TOAB) com a agent de transferència de fase (**A**). L'addició del tiol, en segon lloc, provoca la formació de l'espècie polimèrica *Au-tiol* (**B**), descrita a la bibliografia.¹² La tercera etapa consisteix en la reducció d'aquesta espècie per l'acció del NaBH₄ (**C**). El canvi de color de la fase orgànica indica la formació de les nanopartícules. En darrer lloc, després de 3 hores d'agitació, s'extreu la fase orgànica, es concentra (**D**) i es reserva durant 14 hores en etanol, a –15 °C (**E**). Aquest procés implica l'eliminació de l'excés de tiol, i es repetirà les vegades que sigui convenient.

Cal tenir en compte que la modificació dels paràmetres de la síntesi proposada, ja sigui la temperatura, relació molar, velocitat d'agitació o la velocitat en l'addició del reductor, farà variar el diàmetre de les AuNPs entre 1 i 8 nm. En aquest context, el grup de Murray i col·laboradors,¹³ va establir relacions entre les condicions de reacció i els paràmetres que defineixen una nanopartícula d'or. Tot i que actualment el mètode sintètic que més s'empra en la preparació de nanopartícules és el proposat per Brust i Schiffrin, cal destacar el treball de Shumaker-Parry,¹⁴ en el qual es substitueix el borohidrur de sodi per un reductor feble com el 9-BBN (9-borabiciclo-[3.3.1]nonà). El baix poder reductor del 9-BBN, va permetre que mitjançant aquest procés sintètic es poguessin obtenir nanopartícules d'or estabilitzades únicament amb alcanotiols lineals funcionalitzats amb grups azida i fosfina,¹⁵ incompatibles amb el poder reductor del NaBH₄.

D'especial interès també trobem el treball publicat per Mori i col·laboradors,¹⁶ en el qual demostren que es poden obtenir nanopartícules d'or utilitzant diferents agents de Grignard com a reductors (esquema 2.3). En funció de l'agent utilitzat, el diàmetre de les nanopartícules oscil·la entre 3,0 i 8,1 nm.



Esquema 2.3. Ruta sintètica per a l'obtenció de AuNPs utilitzada per Mori i col·laboradors.¹⁶

No obstant, en el mateix treball també es descriu la formació de AuNPs, entre 3 i 5 nm de diàmetre, usant altres reactius organometàl·lics com el ⁿBuLi, el Et₂Zn o el ⁱBu₃Al. Aquests resultats suggereixen bàsicament la possibilitat d'obtenir nanopartícules d'or utilitzant una gran varietat de reactius organometàl·lics i obviant els agents reductors convencionals. D'aquesta manera s'obre una nova via més tolerant per a la incorporació de noves funcionalitzacions.

En la síntesi de nanopartícules d'or nues, és a dir, lliures d'agents estabilitzadors, es pot destacar el procés descrit per Jansen i col·laboradors.¹⁷ Aquests autors van provar que una solució d'àcid tetracloroàuric en 2-metoxietilèter podia ser reduïda per naftalat de sodi. Després de la reducció i la posterior formació de les nanopartícules, el mateix dissolvent actuava com a agent estabilitzador, i podia ser fàcilment substituït per altres lligands que oferien a la nanopartícula altres propietats. Per investigar l'estabilitat de les nanopartícules es van emprar lligands surfactants que

contenien diferents grups funcionals. Concretament, els lligands que oferien més estabilitat eren els funcionalitzats amb tiols o grups amina, i conduïen a nanopartícules d'or solubles en dissolvents orgànics (figura 2.4). Particularment, aquest mètode també és útil per a la preparació de nanopartícules d'or envoltades per lligands que continguin grups funcionals no estables davant l'acció d'agents reductors convencionals.



Figura 2.4. Imatges TEM de les diferents AuNPs estabilitzades amb lligands dodecantiol: (a) $1,9 \pm 0,4$ nm, (b) $3,9 \pm 0,4$ nm, i (c) $5,2 \pm 0,7$ nm.¹⁷

En aquest context cal destacar finalment, el mètode ideat per Eah i col·laboradors,¹⁸ amb el qual és possible generar nanopartícules d'or nues entre 3 i 5 nm de diàmetre, mitjançant la reducció de HAuCl₄ amb NaBH₄ en presència d'àcid clorhídric, i en medi aquós. Les nanopartícules poden ser transferides fàcilment a dissolvents orgànics mitjançant la coordinació d'1-dodecantiol, i sense la necessitat de l'ús d'agents de transferència de fase, com el TOAB o el DDAB, l'excés dels quals és molt difícil d'eliminar.

2.3 APLICACIONS.

2.3.1 Catàlisi.

Actualment les nanopartícules d'or estan sent utilitzades per una àmplia varietat d'aplicacions, però malgrat que resulten particularment actives en el camp de la catàlisis, durant dècades les seves propietats catalítiques han estat considerades molt febles i fins i tot inexistents.¹² Això canvià l'any 1973 gràcies a la publicació de Bond i col·laboradors,¹⁹ on es descrivia la hidrogenació d'olefines sobre un catalitzador d'or. Més d'una dècada després, Haruta i Hutchings, simultàniament i de forma

independent, van demostrar que l'or era catalíticament actiu en l'oxidació del monòxid de carboni a baixa temperatura²⁰ i en la hidrocloració de l'etí a clorur de vinil.²¹ És doncs quan, per primera vegada, es demostrava l'alta capacitat catalítica de l'or, en contrast amb la creença general sobre la seva escassa activitat. Aquest descobriment va estimular substancialment la investigació del seu poder catalític, incloent-hi entre moltes altres reaccions, la hidrogenació d'alquens, alquins o altres grups funcionals, la hidrosililació, l'oxidació d'alcohols o la fotocatàlisis.²²

En catàlisis amb nanopartícules d'or, ens podem trobar en dues situacions depenent si el metall que actua com a centre actiu és (i) l'or del nucli metàl·lic de la nanopartícula (*nanopartícules com a materials catalítics*), o bé (ii) són els centres metàl·lics de la perifèria coordinats als lligands estabilitzadors de la nanopartícula d'or (*nanopartícules com a suport*).²³ L'esquema 2.4 mostra esquemàticament les dues situacions.



Esquema 2.4. Models de funcionalització de nanopartícules depenent de qui actuï com a centre actiu: (i) el nucli metàl·lic o bé (ii) el metall present en el lligand estabilitzador.

Cal considerar també la gran varietat d'exemples de nanopartícules lliures de lligands estabilitzadors, però que es troben encapsulades en espècies orgàniques d'alt pes molecular, com dendrímers o polímers.²⁴⁻²⁹

En els següents apartats s'han agrupat alguns dels exemples descrits a la bibliografia.

2.3.1.1 Nanopartícules d'or com a materials catalítics.

Aquest capítol engloba els sistemes on l'or del nucli, o *core*, és el responsable de l'activitat catalítica. La reacció té lloc a la superfície de les AuNPs, i el control de l'activitat i de paràmetres com l'enantioselectivitat, depèn de com els lligands ancorats a la nanopartícula són capaços de transmetre la seva influència al substrat. Les nanopartícules funcionalitzades que actuen d'acord amb aquest principi es poden considerar anàlogues als sistemes heterogenis habituals, amb l'excepció però, de que poden formar suspensions estables.

Gran part de la investigació actual s'ha centrat en l'activitat de les AuNPs com a catalitzadors en l'oxidació del monòxid de carboni, particularment en aquells sistemes on les nanopartícules estan dipositades sobre òxids metàl·lics (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, entre d'altres).³⁰⁻³² A tall d'exemple trobem el treball publicat per Louis i col·laboradors,³³ en el qual es descriu la deposició d'àcid tetracloroàuric sobre òxid de titani, mitjançat urea o hidròxid de sodi, i la posterior formació de nanopartícules d'or d'una mida entre 1,5 i 3,5 nm, a l'interval de temperatura entre 100-150 °C. El nanomaterial format és catalíticament actiu en l'oxidació del monòxid de carboni a partir de 200 °C.

Un altre exemple el trobem descrit en l'article publicat per Rodríguez-González i col·laboradors.³⁴ En aquest cas, les AuNPs sintetitzades es dipositen sobre un suport de TiO₂-Ni mitjançant un procés sol-gel, i són capaces d'oxidar el monòxid de carboni en medi aquós i produir diòxid de carboni, en un rang de temperatures d'entre 30 i 300 °C. Aquest treball demostra també que el fet de dopar amb níquel el suport d'òxid de titani fa augmentar fins a un 10 % l'activitat catalítica del nanomaterial.

Anàlogament, el grup de Meisel i col·laboradors, publiquen un treball on es descriu la síntesi de AuNPs mitjançant la reducció de Au₂O₃ amb hidrogen molecular.³⁵ Aquestes nanopartícules mostren un alta activitat catalítica en la producció de H₂ a partir d'alcohols, en aigua i en condicions bàsiques.

Recentment, Zhou i col·laboradors, han sintetitzat un catalitzador basat en AuNPs de 4 a 14 nm, dipositades sobre Mg(OH)₂.³⁶ En l'estudi de l'activitat catalítica del nanocatalitzador que contenia AuNPs de 14 nm en l'oxidació d'un corrent gasós de

monòxid de carboni (1 %) i oxigen molecular (18 %), es va aconseguir el 100 % de conversió en gairebé en una hora i a temperatura ambient. No obstant, els estudis demostraven que les nanopartícules amb un TOF (*Turn Over Frequency*) més elevat són les que tenien un diàmetre de 4 nm.

D'altra banda, l'any 2012, el grup de Kung i col·laboradors va sintetitzar AuNPs decorades amb complexos d'òxid de titani i dispersades en sílice. Les nanopartícules, de 2 nm de diàmetre, eren catalíticament actives en l'oxidació selectiva del propà a acetona.³⁷

Per acabar, un altre bon exemple de catàlisi amb AuNPs és el treball publicat per Scaiano i col·laboradors,³⁸ en el qual utilitzen les nanopartícules d'or per catalitzar la isomerització *cis-trans* d'azobenzens substituïts. El fet que cada un dels azobenzes substituïts tingui un % de conversió diferent, suggereix als autors que en el mecanisme d'isomerització està present la unió de la nanopartícula amb el substrat i la posterior transferència electrònica (esquema 2.5).



Esquema 2.5. Mecanisme proposat per a la isomerització *cis-trans* de l'azobenzè.³⁸

2.3.1.2 Nanopartícules d'or com a suport.

En aquesta aproximació, les AuNPs actuen com a suports per l'assemblatge de lligands, els quals contindran un centre catalític addicional. És a dir, l'activitat catalítica sorgirà d'un metall diferent a l'or del nucli metàl·lic. El principals avantatges que s'esperen d'aquesta aproximació són, d'una banda, l'acumulació de centres actius a la perifèria de la nanopartícula, i de l'altra, la millora en el control de la reacció gràcies a la seva similitud amb els processos de catàlisi homogènia.

És important recordar que l'estabilització de les nanopartícules es basa en la forta interacció que s'estableix entre la superfície d'or i l'àtom enllaçant. D'acord amb aquest fet, els lligands que continguin els centres catalítics s'hauran de modificar per tal d'incloure determinats grups funcionals que es puguin ancorar a la nanopartícula. Tot i que existeixen una gran varietat d'àtoms que es poden utilitzar com a punt d'ancoratge dels lligands (O, N, P, C i S), els grups tiol són els més habituals i estables, probablement degut al caràcter tou d'ambdues espècies (or i tiol).

Així doncs, la funcionalització d'estructures multivalents, com són les nanopartícules d'or amb grups catalíticament actius, resulta en nanocatalitzadors molt potents. L'any 1998, es descriu el primer exemple d'un complex metàl·lic immobilitzat sobre nanopartícules d'or. Tremel i col·laboradors, sintetitzen AuNPs estabilitzades amb lligands 4-metilhexa-3,5-diè-1-tiol i hi coordinen unitats de RuCl₃ per la *Ring-Opening Metathesis Polymerization* (ROMP) del norbornè (esquema 2.6).³⁹ Les nanopartícules aconseguien un 90 % de conversió en 60 minuts, una activitat molt superior a la del complex molecular anàleg.



Esquema 2.6. AuNPs utilitzades per Tremel i col·laboradors en la metàtesi del norbornè.³⁹

Normalment però, els grups funcionals capaços de coordinar centres metàl·lics augmenten la polaritat de la nanopartícula i fan disminuir la seva solubilitat en dissolvents orgànics comuns. És per això que els millors resultats s'han obtingut quan els lligands funcionalitzats s'han introduït a nanopartícules estabilitzades prèviament amb agents surfactants no funcionalitzats. És a dir, quan es sotmet a AuNPs estabilitzades amb alcanotiols lineals no funcionalitzats a un procés de bescanvi de lligands. El resultat d'aquest intercanvi millora l'estabilitat de la nanopartícula en dissolvents orgànics, ja que aquests alcanotiols no funcionalitzats li donen una solubilitat inherent. A més a més, aquests processos permeten un control acurat dels lligands introduïts per tal d'incorporar el nombre òptim de centres catalíticament actius, sense comprometre l'estabilitat de la nanopartícula. Tanmateix, és habitual que els lligands introduïts continguin cadenes espaiadores de longitud superior a la dels tiols que actuen merament com a estabilitzadors (figura 2.5), millorant d'aquesta manera l'accés del substrat al centre catalític (parlem llavors de *centres catalítics convexos*).



Figura 2.5. Representació esquemàtica d'un tiol funcionalitzat ancorat a una AuNP estabilitzada amb alcanotiols lineals no funcionalitzats (*centre catalític convex*).

Un exemple de l'ús de mescles de lligands en la formació de AuNPs el trobem en el treball de Belser i Jacobsen, on publiquen la resolució i obertura quiral d'epòxids, immobilitzant el complex [Co(salen)] (salen = N,N'-etilenbis(salicilamina)) a la perifèria de AuNPs prèviament estabilitzades amb octantiols lineals (esquema 2.7).⁴⁰ La recuperació del catalitzador immobilitzat mitjançant un procés de filtració i reoxidació permetia mantenir l'activitat catalítica durant set cicles. El mateix any, el grup de Yu i col·laboradors, publicà la síntesi de AuNPs funcionalitzades amb dipiridilfosfines coordinades a àtoms de pal·ladi i les utilitzaren en la cicloisomerització d'alquins, obtenint rendiments de l'ordre del 100 %.⁴¹ Les nanopartícules es podien recuperar fàcilment i quantitativament per filtració i a més a més, les imatges TEM i els espectres de RMN dels nanocatalitzadors recuperats, mostraven diferències insignificants respecte als catalitzadors recent preparats.



Esquema 2.7. Esquema sintètic de la immobilització del complex [Co(salen)] (salen = N,N'etilenbis(salicilamina)) a la perifèria de la AuNPs, i posterior resolució i obertura d'epòxids.⁴⁰

Una aportació a destacar és el treball publicat per Pfaltz i col·laboradors a l'any 2005, on s'explica la síntesi de nanopartícules d'or d'uns 3 nm de diàmetre, estabilitzades amb una mescla de lligands PYRPHOS quirals complexats amb unitats de [Rh(cod)]BARF, i lligands lineals no funcionalitzats.⁴² En aquest treball estudien la influència en l'activitat catalítica de la nanopartícula dels tiols veïns, tot variant tant la llargada de la cadena alifàtica com la seva polaritat. Els millors resultats en la hidrogenació del metil α -acetamidocinnamat, un 99 % de conversió i un 92 % d'e.e., els obtenen amb les AuNPs estabilitzades amb una mescla 8 a 1 de hexantiol/[Rh(cod)(PYRPHOS)]BARF.

Encara que no hi ha gaires exemples de compostos amb quiralitat axial que s'hagin immobilitzat a nanopartícules d'or, dins d'aquest grup reduït podem trobar per exemple, la funcionalització de AuNPs amb difosfines BINAP.^{43,44} És destacable també el treball de Sasai i col·laboradors,⁴⁵ que prepararen nanopartícules estabilitzades amb unitats BINOL, útils en l'alquilació asimètrica d'aldehids en presència de titani. Les reaccions catalítiques s'aconseguien amb rendiments al voltant del 90 % i e.e. del 80 %, i el nanocatalitzador utilitzat es podia recuperar per mitjà d'un procés de precipitació i filtració.

Una situació particularment interessant sorgeix quan la catàlisi s'origina a partir de l'acció cooperativa entre dos lligands veïns.⁴⁶ El primer sistema va ser descrit per Scrimin i col·laboradors, on sintetitzaven AuNPs funcionalitzades amb complexos d'1,4,9-triazacicloanona zinc(II).⁴⁷ Aquests nanomaterials catalitzaven la transfosforilació del fosfat de 2-hidroxipropil-*p*-nitrofenil, un compost anàleg al ARN (esquema 2.8). Estudis de la reacció indicaven que les AuNPs només presentaven activitat catalítica quan la quantitat de lligands funcionalitzats ancorats a la superfície era prou alta. Per contra, en relacions Au/Zn baixes, les nanopartícules eren completament inactives.



Esquema 2.8. AuNPs utilitzades per a la transfosforilació del fosfat de 2-hidroxipropil-p-nitrofenil.⁴⁷

Un altre bon exemple és el treball publicat per Mancin i col·laboradors, en el qual immobilitzen complexos de BAPA·Zn(II) en nanopartícules d'or.⁴⁸ Estudis cinètics indicaven que en funció de la càrrega de Zn(II) a les nanopartícules es podien formar dues espècies catalítiques. Quan sotmetien a les AuNPs a càrregues baixes de metall, es formaven centres actius monometàl·lics a causa de les repulsions electrostàtiques. En canvi, quan la càrrega de metall era superior, es formaven centres actius bimetàl·lics. Aquest últim sistema mostrava una activitat extraordinària en l'escissió catalítica del bis-*p*-nitrofenilfosfat, amb una velocitat de reacció 5 vegades superior a la del complex model.

2.3.2 Altres aplicacions.

Les mateixes propietats que fan de les nanopartícules d'or materials útils en el camp de la catàlisis, com l'alta quantitat de superfície exposada, l'alta solubilitat o la immobilització dels llocs actius a la perifèria, les fan també útils en altres camps. En el següents punts es descriuran exemples de AuNPs utilitzades com a sensors i en medicina.

2.3.2.1 Sensors.

En aquest camp, destaca el treball de Dong, que dissenya un mètode de detecció de cianur, basat en l'augment de la fluorescència d'una dissolució de Rodamina B (RB) adsorbida a AuNPs.⁴⁹ En un principi la fluorescència d'aquests nanomaterials és nul·la gràcies a l'eficient transferència de càrrega entre la RB i les AuNPs, no obstant, en presència de cianur les nanopartícules alliberen gradualment les unitats Rodamina, restaurant així la fluorescència del sistema.

Nombrosos lligands que contenen heterocorones s'han immobilitzat en nanopartícules d'or per a la detecció de cations metàl·lics.⁵⁰⁻⁵² En aquest sentit, un treball d'interès és el publicat pel grup de Chen,⁵³ que sintetitzen nanopartícules funcionalitzades amb grups *15-corona-5* pel reconeixement selectiu del catió potassi en medi aquós. La posterior caracterització per TEM i per espectroscòpia UV-Vis suggeria que el reconeixement del potassi sorgia per un procés d'aglomeració de les AuNPs (esquema 2.9).



Esquema 2.9. Vista esquemàtica del reconeixement de l'ió potassi mitjançant l'agregació de les nanopartícules d'or.⁵³

Degut a la alta toxicitat de la melamina i a la seva presència en molts aliments adulterats, avui en dia la seva detecció amb AuNPs mitjançant mètodes colorimètrics és molt freqüent.⁵⁴ D'aquesta manera, el grup de Chen i col·laboradors ha sintetitzat nanopartícules d'or nues per a la detecció colorimètrica de melamina en metanol.⁵⁵ Altrament, és destacable la recent feina de Lu i col·laboradors,⁵⁶ que també dissenyen un mètode en la detecció de melamina basat en l'aglomeració, i posterior canvi de color, d'una dissolució de nanopartícules funcionalitzades amb un derivat d'àcid cianúric.

En menys grau, les AuNPs s'han utilitzat com a sensors d'alguns elements de la sèrie dels lantànids, com l'europi o el terbi. Són clars exemples els treballs de Pikramenou⁵⁷ i Thomas.⁵⁸ En el grup de Thomas es van preparar nanopartícules d'or d'un diàmetre de 4 nm amb una mescla de dodecantiol, i un derivat tiolat de la 2,2'-bipiridina que es complexava amb els ions Eu (III) i Tb (III) (esquema 2.10). Aquests materials tenien una resposta fosforescent que decreixia en presencia d'elements alcalinoterris com el Ca (II) o el Mg (II), ja que desplaçaven els ions lantànids alliberant-los en solució.



Esquema 2.10. Funcionament esquemàtic dels nanomaterials luminescents preparats per Thomas i col·laboradors.⁵⁸

Els processos de detecció de metalls pesants amb AuNPs mitjançant mètodes colorimètrics també són molt freqüents a la bibliografia.⁵⁹⁻⁶¹ Un aportació a destacar és el treball de Su i col·laboradors,⁶² en el que desenvolupen un mètode colorimètric fàcil i rendible per a la detecció de Pb²⁺ en medi aquós (esquema 2.11). A més a més, els nanocatalitzadors (entre 5 i 8 nm de diàmetre) són selectius al plom davant d'altes concentracions d'una àmplia gamma de cations metàl·lics.



Esquema 2.11. Estratègia per a la detecció de Pb²⁺ amb AuNPs funcionalitzades amb glutatiol.⁶²

2.3.2.2 Medicina.

Les AuNPs han estat utilitzades com a marcadors radioactius *in vivo* des del 1950. A més, en biodiagnòstics, les nanopartícules d'or presenten grans avantatges per sobre dels *quantum dots* i colorants orgànics: en primer lloc perquè són agents molt més fàcils de manipular i modelar, i en segon lloc perquè la seva toxicitat és molt reduïda o quasi nul·la. No obstant això, s'entén que és imprescindible estudiar sistemàticament la toxicitat de les AuNPs en cada un dels tractaments.⁶³

Les AuNPs conjugades amb oligonucleòtids tenen un gran interès gràcies al seu potencial en la detecció de seqüències precises de ADN. Aquestes possibilitats obren clarament a les AuNPs camps com el de la genètica i la medicina. Dos grups, el de Mirkin-Letsinger⁶⁴ a Northwestern i el de Alivisatos-Schultz⁶⁵ a Berkeley, han estat desenvolupant estratègies pioneres en la funcionalització de AuNPs amb oligonucleòtids. Consegüentment, han sorgit treballs com els de El-Sayed i col·laboradors,⁶⁶ on es descriu la síntesi de AuNPs conjugades amb anticossos anti-EGFR (*Epithelial Growth Factor Receptor*) per a la detecció de cèl·lules cancerígenes. També s'han dissenyat nanomaterials basats en AuNPs per als diagnòstics de l'Alzheimer i la diabetis,⁶⁷ el VIH,⁶⁸ la hepatitis B⁶⁹ i la tuberculosi.⁷⁰

Igualment, el reconeixement de proteïnes ha estat també durant molt temps objecte de recerca. La funcionalització de AuNPs amb anticossos permet el seu ús en un mètode senzill en la detecció dels antígens corresponents.⁷¹ Avui en dia, ja s'han desenvolupat biosensors per assajos en éssers humans.⁷²

2.4 BIBLIOGRAFIA.

(1) Schmid, G.; Corain, B. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 3081.

(2) Faraday, M. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1857**, 147, 145.

(3) Graham, T. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1861**, 151, 183.

(4) Ostwald, W.; Walter, R. Kolloid-Zeitschrift **1936**, 76, 291.

(5) Castro, T.; Reifenberger, R.; Choi, E.; Andres, R. P. *Physical Review B* **1990**, *42*, 8548.

(6) Hornyak, G.; Kröll, M.; Pugin, R.; Sawitowski, T.; Schmid, G.; Bovin, J.-O.; Karsson, G.; Hofmeister, H.; Hopfe, S. *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3*, 1951.

(7) Turkevich, J. S.; Peter C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 21.

(8) Frens, G. Nature, Physical Science **1973**, 241, 3.

(9) Yonezawa, T.; Kunitake, T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *149*, 193.

(10) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.

(11) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1655.

(12) Sardar, R.; Funston, A. M.; Mulvaney, P.; Murray, R. W. *Langmuir* **2009**, *25*, 13840.

(13) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.;
Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter,
M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17.

(14) Sardar, R.; Shumaker-Parry, J. S. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1167.

(15) Shem, P. M.; Sardar, R.; Shumaker-Parry, J. S. *Langmuir* **2009**, *25*, 13279.

(16) Sugie, A.; Hatta, T.; Kanie, K.; Muramatsu, A.; Mori, A. *Chemistry Letters* **2009**, *38*, 562.

(17) Schulz-Dobrick, M.; Sarathy, K. V.; Jansen, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12816.

(18) Martin, M. N.; Basham, J. I.; Chando, P.; Eah, S.-K. *Langmuir* **2010**, *26*, 7410.

(19) Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A.; Wells, P. B. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **1973**, 444.

(20) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 405.

(21) Hutchings, G. J. Journal of Catalysis **1985**, *96*, 292.

(22) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. Angewandte Chemie International Edition 2006, 45, 7896.

(23) Roy, S.; Pericas, M. A. Organic & Biomolecular Chemistry 2009, 7, 2669.

(24) Ornelas, C.; Méry, D.; Cloutet, E.; Aranzaes, J. R.; Astruc, D. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1495.

(25) Boisselier, E.; Diallo, A. K.; Salmon, L.; Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2729.

(26) Yancey, D. F.; Carino, E. V.; Crooks, R. M. Journal of the American Chemical Society **2010**, 132, 10988.

(27) Seol, S. K.; Kim, D.; Jung, S.; Chang, W. S.; Kim, J. T. Journal of Nanomaterials **2013**, 2013, 6.

(28) Spatz, J. P.; Mößmer, S.; Möller, M. *Chemistry – A European Journal* **1996**, *2*, 1552.

(29) Möller, M.; Spatz, J. P.; Roescher, A. Advanced Materials 1996, 8, 337.

(30) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Chemical Reviews 2003, 104, 293.

(31) Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 232.

(32) Lopez, N.; Nørskov, J. K. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11262.

(33) Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C.-H.; Henry, C. R.; Louis, C. Journal of Catalysis 2004, 222, 357.

(34) Hinojosa-Reyes, M.; Rodriguez-Gonzalez, V.; Zanella, R. *RSC Advances* **2014**, *4*, 4308.

47

(35) Merga, G.; Saucedo, N.; Cass, L. C.; Puthussery, J.; Meisel, D. *The Journal* of *Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14811.

(36) Wang, L.; Yang, D.; Wang, J.; Zhu, Z.; Zhou, K. *Catalysis Communications* **2013**, *36*, 38.

(37) Mashayekhi, N. A.; Wu, Y. Y.; Kung, M. C.; Kung, H. H. Chemical Communications **2012**, *48*, 10096.

(38) Hallett-Tapley, G. L.; D'Alfonso, C.; Pacioni, N. L.; McTiernan, C. D.; Gonzalez-Bejar, M.; Lanzalunga, O.; Alarcon, E. I.; Scaiano, J. C. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10073.

(39) Bartz, M.; Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. Angewandte Chemie International Edition **1998**, *37*, 2466.

(40) Belser, T.; Jacobsen, E. N. Advanced Synthesis & Catalysis 2008, 350, 967.

(41) Lin, Y.-Y.; Tsai, S.-C.; Yu, S. J. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 4920.

(42) Belser, T.; Stöhr, M.; Pfaltz, A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8720.

(43) Ramírez, J.; Sanaú, M.; Fernández, E. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 5194.

(44) Tamura, M.; Fujihara, H. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15742.

(45) Marubayashi, K.; Takizawa, S.; Kawakusu, T.; Arai, T.; Sasai, H. Organic Letters **2003**, *5*, 4409.

(46) Pieters, G.; Prins, L. J. New Journal of Chemistry **2012**, *36*, 1931.

(47) Manea, F.; Houillon, F. B.; Pasquato, L.; Scrimin, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6165.

(48) Bonomi, R.; Selvestrel, F.; Lombardo, V.; Sissi, C.; Polizzi, S.; Mancin, F.; Tonellato, U.; Scrimin, P. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 15744.

(49) Shang, L.; Jin, L.; Dong, S. Chemical Communications 2009, 3077.

(50) Ho, M.-L.; Hsieh, J.-M.; Lai, C.-W.; Peng, H.-C.; Kang, C.-C.; Wu, I. C.; Lai, C.-H.; Chen, Y.-C.; Chou, P.-T. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1686.

(51) Patel, G.; Kumar, A.; Pal, U.; Menon, S. *Chemical Communications* **2009**, 1849.

(52) Obare, S. O.; Hollowell, R. E.; Murphy, C. J. Langmuir 2002, 18, 10407.

(53) Lin, S.-Y.; Liu, S.-W.; Lin, C.-M.; Chen, C.-h. *Analytical Chemistry* **2001**, *74*, 330.

(54) Kuang, H.; Chen, W.; Yan, W.; Xu, L.; Zhu, Y.; Liu, L.; Chu, H.; Peng, C.; Wang, L.; Kotov, N. A.; Xu, C. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *26*, 2032.

(55) Chen, W.; Deng, H.-H.; Hong, L.; Wu, Z.-Q.; Wang, S.; Liu, A.-L.; Lin, X.-H.; Xia, X.-H. *Analyst* **2012**, *137*, 5382.

(56) Ai, K.; Liu, Y.; Lu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9496.

(57) Lewis, D. J.; Day, T. M.; MacPherson, J. V.; Pikramenou, Z. *Chemical Communications* **2006**, 1433.

(58) Ipe, B. I.; Yoosaf, K.; Thomas, K. G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1907.

(59) Bindhu, M. R.; Umadevi, M. Journal of Cluster Science 2013, 1.

(60) Lin, S.-Y.; Wu, S.-H.; Chen, C.-h. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4948.

(61) Xu, X.; Duan, G.; Li, Y.; Liu, G.; Wang, J.; Zhang, H.; Dai, Z.; Cai, W. ACS Applied Materials & Interfaces **2013**, *6*, 65.

(62) Chai, F.; Wang, C.; Wang, T.; Li, L.; Su, Z. ACS Applied Materials & Interfaces **2010**, *2*, 1466.

(63) Boisselier, E.; Astruc, D. Chemical Society Reviews 2009, 38, 1759.

(64) Demers, L. M.; Mirkin, C. A.; Mucic, R. C.; Reynolds, R. A.; Letsinger, R. L.; Elghanian, R.; Viswanadham, G. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 5535.

(65) Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P.; Schultz, P. G. *Nature* **1996**, *382*, 3.

(66) El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A. Nano Letters 2005, 5, 829.

(67) Georganopoulou, D. G.; Chang, L.; Nam, J.-M.; Thaxton, C. S.; Mufson, E.

J.; Klein, W. L.; Mirkin, C. A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 2273.

(68) Mahmoud, K. A.; Luong, J. H. T. Analytical Chemistry **2008**, 80, 7056.

(69) Xi, D.; Luo, X.; Ning, Q.; Lu, Q.; Yao, K.; Liu, Z. *Journal of Nanjing Medical University* **2007**, *21*, 207.

Baptista, P. V.; Koziol-Montewka, M.; Paluch-Oles, J.; Doria, G.; Franco,R. *Clinical Chemistry* 2006, *52*, 1433.

(71) Zhang, C.; Zhang, Z.; Yu, B.; Shi, J.; Zhang, X. *Analytical Chemistry* **2001**, 74, 96.

(72) Schneider, B. H.; Dickinson, E. L.; Vach, M. D.; Hoijer, J. V.; Howard, L. V. *Biosensors and Bioelectronics* **2000**, *15*, 597.

3. OBJECTIUS.
3

OBJECTIUS.

El nostre grup d'investigació va iniciar l'any 2009 una línia de treball orientada a l'obtenció de nanopartícules d'or i d'altres metalls de transició. Com a continuació, en aquesta memòria s'han plantejat els següents objectius:

1. La síntesi i la caracterització de AuNPs estabilitzades amb dendrons d'esquelet carbosilà (*AuNPs com a materials catalítics*), i de AuNPs funcionalitzades a la perifèria amb centres metàl·lics catalíticament actius (*AuNPs com a suport*).

2. L'estudi de les propietats catalítiques de les noves nanopartícules d'or en processos de catàlisi heterogènia i homogènia.

3. La síntesi i la caracterització de nanopartícules magnètiques, i la deposició de nanopartícules de diferents metalls de transició sobre la seva superfície.

4. L'estudi de les propietats catalítiques de les noves nanopartícules híbrides sintetitzades.

Així doncs, aquesta memòria queda dividida en sis capítols:

En el **capítol 1** s'endinsa al lector en el món de la nanociència i a les nanopartícules metàl·liques.

En el **capítol 2** es fa una breu introducció a la química de les nanopartícules d'or.

El **capítol 4** recull la síntesi i la caracterització de les nanopartícules d'or estabilitzades amb dendrons carbosilans. A més, es presenten els resultats obtinguts en la seva aplicació com a catalitzadors en l'oxidació selectiva de monòxid de carboni.

En el **capítol 5** es detalla la síntesi i la caracterització de nanopartícules d'or funcionalitzades a la perifèria per fragments organometàl·lics de ruteni i rodi, així com el seu ús com a precursors catalítics en la isomerització del geraniol i la hidrogenació de l'1-octè.

En el **capítol 6** es descriu la síntesi i la caracterització de sistemes heterometàl·lics basats en nanopartícules de magnetita i nanopartícules d'altres metalls de transició. També es detallen els resultats obtinguts en els processos catalítics.

Per últim, el **capítol 7** engloba la síntesi i la caracterització en primer lloc de nanopartícules d'or funcionalitzades amb lligands ditiocarbamat, i en segon lloc la síntesi i la caracterització de nanopartícules d'or i pal·ladi funcionalitzades a la perifèria amb fragments organometàl·lics de ruteni. Aquest capítol s'ha portat a terme durant l'estada de sis mesos en el grup d'investigació del Dr. James Wilton-Ely del Imperial College of London.

54

4. NANOPARTÍCULES D'OR ESTABILITZADES AMB DENDRONS CARBOSILANS.

4 NANOPARTÍCULES D'OR ESTABILITZADES AMB DENDRONS CARBOSILANS.

4.1 OBJECTIUS.

Aprofitant l'experiència del nostre grup en la síntesi de dendrímers i dendrons carbosilans, hem iniciat en aquesta tesi un estudi que contempla la possibilitat d'emprar dendrons carbosilans funcionalitzats en el punt focal per un grup tiol, per tal d'estabilitzar nanopartícules d'or. Un cop sintetitzades les noves espècies s'ha analitzat la seva activitat catalítica en l'oxidació selectiva de monòxid de carboni, en col·laboració amb el grup del Dr. Jordi Llorca de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB). A continuació, es realitza una breu introducció al camp del dendrímers i es descriu la síntesi i la caracterització dels dendrons carbosilans funcionalitzats amb un grup tiol al punt focal. Seguidament, es detalla la síntesi i la caracterització de nanopartícules d'or estabilitzades amb els dendrons. Finalment, s'explica la seva activitat catalítica.

4.2 INTRODUCCIÓ.

Els **dendrímers** i les unitats dendrimèriques corresponents, utilitzats per primera vegada per Tomalia a la dècada dels 80,^{1,2} es poden considerar polímers hiperramificats amb estructures geomètricament restringides. Derivat del grec, el mot *dendron* significa arbre, mentre que el sufix *mer* indica l'existència d'una unitat estructural que es repeteix. És per això que a aquestes macromolècules també se les anomena *arbres* o *arbres moleculars*.

Els dendrímers han estat a l'avantguarda de la investigació científica durant gairebé dues dècades com a conseqüència de les seves característiques excepcionals.³ Es diferencien dels polímers convencionals en el fet que posseeixen tres components arquitectònics distintius: (a) un nucli iniciador o *core*, (b) unes capes interiors repetides radialment anomenades "generacions" (denotades per la lletra *G*), i (c) una capa de grups terminals (figura 4.1).



Figura 4.1. Estructura general d'un dendrímer.

Aquests sistemes presenten una estructura ben definida (que permet un control acurat de la seva mida i forma) i polidispersitats molt baixes. Mostren també una àmplia varietat de funcionalitzacions en les seves estructures,⁴ fent-los útils en diversos camps, incloent la catàlisi. De fet, poden solubilitzar entitats catalítiques, complexos metàl·lics i altres molècules (*guest molecules*), tant a l'interior de l'esquelet com a la perifèria. A més, degut a la seva grandària poden ser recuperats i reutilitzats amb certa facilitat.⁵

Ja se sap que en la preparació de nanopartícules metàl·liques els agents estabilitzadors tenen un paper predominant en el control de la formació i dispersió de les mateixes. En aquest context, els dendrímers de generacions elevades i que presenten forma esfèrica, han estat emprats amb èxit en moltes ocasions. El procés, a priori, és molt senzill: es tracta de tenir un dendrímer que contingui àtoms coordinadors al seu interior, capaços d'atrapar àtoms metàl·lics per després poder-los reduir i formar la nanopartícula. Les diferents branques del dendrímer faran el paper de separadors, evitant així l'aglomeració de les nanopartícules.

L'avantatge de fer ús de dendrímers com agents estabilitzadors rau en l'encapsulació de nanopartícules de molt baixa dispersió. L'ús de dendrímers PAMAM per a l'obtenció de AuNPs n'és un clar exemple (esquema 4.1). En contrapartida, moltes de les espècies obtingudes només són estables en solució i en presència d'un excés de dendrímer.



Esquema 4.1. Formació d'una AuNP a l'interior d'un dendrímer PAMAM en solució aquosa.^{6,7}

És per això que en els últims anys els **dendrons** estan desplaçant als dendrímers en la síntesi de nanopartícules. Un **dendró** és un segment de dendrímer caracteritzat per un punt focal. La unió dels diferents dendrons a un àtom o molècula a través del punt focal generarà un dendrímer (esquema 4.2).



Esquema 4.2. Formació d'un convergent dendrímer a partir de la unió de 3 dendrons.

Per tant, considerant que el grups tiol són els que millor estabilitzen les AuNPs, s'entén que a la bibliografia es trobin una quantitat elevada d'exemples de diferents tipus de dendrons, funcionalitzats amb un grup tiol al punt focal.⁸⁻¹¹ És més, les nanopartícules formades presenten un interès addicional: el dendró pot actuar com a filtre molecular aportant al sistema una selectivitat que pot ser explotada en processos catalítics.¹² Paral·lelament, la funcionalització de la perifèria del dendró també ha permès l'obtenció de nanomaterials d'or que han estat emprats amb èxit com a sensors.^{13,14}

4.3 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS DENDRONS CARBOSILANS.

4.3.1 Dendrons carbosilans funcionalitzats amb un grup fenil al punt focal.

El punt de partida és la preparació dels dendrons de generació zero i primera generació que contenen un grup fenil com a punt focal i grups trimetilsilil en les terminacions de les branques. Aquests compostos serviran com a precursors en la preparació dels nous dendrons funcionalitzats amb grups tiol al punt focal.



Esquema 4.3. Síntesi de dendrons carbosilans tipus $PhMe_n$ (n = 9, 27). Reactius i condicions: (i) $CH_2=CHCH_2MgBr$, Et_2O , t.a., 14 h.; (ii) $HSiCl_3$, catalitzador de Karstedt, THF, 50 °C, 5 h.; (iii) MeMgCl, THF, t.a., 14 h.; (iv) $CH_2=CHCH_2MgBr$, Et_2O , t.a., 14 h.; (v) $HSiMeCl_2$, catalitzador de Karstedt, THF, 50 °C, 4 h.; (vi) MeMgCl, THF, t.a., 14 h.

Com es pot observar a l'esquema anterior, el creixement dels dendrons es realitza mitjançant etapes alternades d'al·lilació i hidrosililació.¹⁵ La primera etapa consisteix en una reacció d'al·lilació sobre el triclorofenilsilà (que actua com a *core*), en la qual els àtoms de clor del silà comercial *PhSiCl*₃ són substituïts per grups al·lil. D'aquesta manera s'addiciona una solució del clorosilà sobre una solució de CH₂=CHCH₂MgBr en excés, en dietilèter i a 0 °C. La mescla s'agita durant 14 hores a temperatura ambient i s'extreu finalment el producte com un oli grogós.

La segona etapa és una hidrosililació a temperatura ambient sobre el dendró que conté tres grups al·lil (**Phal**₃). La reacció es porta a terme amb HSiCl₃ en THF, a 50 °C i en presència del catalitzador diviniltetrametildisiloxanoplatí zero (catalitzador de Karstedt). L'elecció de les condicions de reacció determina la regioselectivitat en l'addició de l'hidrur Si-H sobre l'olefina. En les condicions de reacció utilitzades únicament s'observa el producte d'addició anti-Markofnikov, que condueix al dendró clorosilà **PhCl**₉, el qual conté tres àtoms de clor en les posicions terminals de cada branca. El creixement del dendró i l'augment de la generació es realitzaran llavors a partir d'aquest últim, mitjançant més etapes successives d'al·lilació i hidrosililació. Val a dir que és convenient introduir el fragment espaiador -*CH*₂*CH*₂*CH*₂- entre els àtoms de silici, abans d'augmentar la generació del dendró, per tal d'evitar la congestió superficial.¹⁶

El següent pas correspon novament a un procés alternat d'al·lilació i hidrosililació. Els nou àtoms de clor del dendró clorosilà **PhCl**₉ són substituïts per grups al·lil (**Phal**₉) i posteriorment, mitjançant l'hidrosililació sobre els al·lils terminals amb HSiMe₂Cl, s'obté el dendró **PhCl₁₈Me**₉.

L'última etapa en l'obtenció del dendrons tipus $PhMe_n$ (n = 9, 27) es basa en la substitució dels àtoms de clor terminals dels corresponents precursors per grups metil, emprant el magnesià MeMgCl en THF i a 0 °C.

En tots els casos les reaccions d'hidrosililació són quantitatives. No obstant, com els dendrons clorosilans s'hidrolitzen fàcilment, s'ha treballat en tot moment en condicions anhidres i sota atmosfera inerta. En canvi, els dendrons amb grups al·lil a la perifèria són estables a l'aire i poden purificar-se a l'aire en columnes cromatogràfiques de SiO₂ utilitzant diferents proporcions d'acetat d'etil/hexà. En les etapes d'al·lilació els rendiments són del 95 % i del 70 % en l'obtenció del dendró de generació zero (**Phal**₃) i de primera generació (**Phal**₉), respectivament. Altrament, els dendrons amb metil terminal poden també purificar-se amb columnes de SiO₂ i utilitzant hexà com a eluent. Els rendiments globals en l'obtenció del productes metilats és aproximadament d'un 70 %.

Una vegada sintetitzats els dendrons amb el grup fenil al punt focal, el segon pas va ser funcionalitzar el punt focal dels dendrons generant un grup tiol.

62

4.3.2 Dendrons funcionalitzats amb un grup tiol al punt focal.

L'any 2008 el nostre grup d'investigació,¹⁷ seguint l'estratègia descrita pels grups de de Jesús¹⁵ i Gade,^{18,19} va publicar la síntesi de sistemes dendrítics d'esquelet carbosilà als quals se'ls havia substituït grups fenil units a àtoms de silici per grups triflat mitjançant un procés d'acidòlisi. Aquests grups triflat, molt làbils, podien ser substituïts per altres nucleòfils (esquema 4.4).



Esquema 4.4. Acidòlisis de l'enllaç Ph-Si amb àcid tríflic i posterior substitució del grup triflat mitjançant l'atac nucleòfil.

L'ús d'aquesta estratègia ha permès obtenir els dendrons de generació zero i de primera generació funcionalitzats amb grups tiol al punt focal. A continuació es descriu la metodologia sintètica utilitzada en l'obtenció dels dendrons, així com les dades més significatives de la seva caracterització.

Com s'ha comentat, el punt de partida d'aquest procés és l'acidòlisi de l'enllaç Ph-Si i s'aconsegueix seguint el procés descrit a l'esquema 4.5. L'addició de l'àcid tríflic es realitza gota a gota, sobre una solució de dendró **PhMe**_n (**n** = **9**, **27**), en diclorometà i a 0 °C. La mescla resultant es manté en agitació a aquesta temperatura durant 20 minuts i durant 40 minuts més a temperatura ambient.



Esquema 4.5. Síntesi dels dendrons TfOMe_n (n = 9, 27).

La reacció es pot seguir mitjançant espectroscòpia de RNM de ¹H, on s'observa principalment, la desaparició dels senyals corresponents al grup fenil. L'aparició d'un únic senyal en forma de singulet a l'espectre de RMN de ¹⁹F ($\delta \approx -77$ ppm) del dendró tipus **TfOMe**_n (**n** = **9**, **27**) confirma la presència del grup triflat, així com la total selectivitat de la reacció d'acidòlisi quan aquesta es realitza de manera estequiomètrica. Un excés d'àcid tríflic produiria l'acidòlisi també dels enllaços Si-Me.

A la figura 4.2 s'exemplifica l'evolució de la reacció de l'espectre de RNM de ¹H en l'acidòlisis en el cas de dendró de generació zero. El que s'observa és el desapantallament progressiu dels metilens més propers al punt focal, ja que són els més susceptibles a la substitució del grup fenil pel grup triflat. Aquest fet es tradueix amb un desplaçament dels senyals cap a camps baixos: de 0,89 ppm en **PhMe**₉ a 1,02 ppm en **TfOMe**₉ en el cas de ¹CH₂; i de 1,42 ppm en **PhMe**₉ a 1,51 ppm en **TfOMe**₉ en el cas de ²CH₂.



Figura 4.2. Evolució del RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) de la zona alifàtica en l'acidòlisi de l'enllaç Ph-Si. (a) Dendró **PhMe**₉. (b) Mescla de dendrons **PhMe**₉ i **TfOMe**₉. (c) Dendró **TfOMe**₉.

La segona etapa del procediment suposa la incorporació del grup al·lil, operant de forma anàloga al procés d'al·lilació dut a terme en el creixement dels dendrons. Per tant, s'afegeix gota a gota una solució en dietilèter del dendró triflat sobre una solució del magnesià $CH_2=CHCH_2MgBr$, en dietilèter i a 0 °C. La relació molar entre el dendró **TfOMe**_n (**n** = **9**, **27**) i el magnesià és en excés (1:5) per assegurar que la substitució nucleòfila tingui lloc d'una manera quantitativa. La mescla es manté en agitació durant 14 hores a temperatura ambient (esquema 4.6).



Esquema 4.6. Representació esquemàtica de la substitució nucleòfila del grup triflat pel grup al·lil.

Passat aquest període s'hidrolitza l'excés de magnesià amb una solució aquosa de NH₄Cl. Després del tractament corresponent (veure part Experimental), s'obtenen els compostos de generació zero (**alMe**₉) i de primera generació (**alMe**₂₇) amb uns rendiments del 86 % i del 69 %, respectivament.

Els nous compostos, solubles en dissolvents orgànics comuns (diclorometà, cloroform, THF, hexà, acetona i dietilèter), s'obtenen en forma d'olis incolors i no és necessària cap purificació. D'altra banda, tan en els espectres de RMN de ¹H com en els de ¹⁹F{¹H}, no s'observen els senyals corresponents al dendró de partida **TfOMe**_n (**n** = **9**, **27**), confirmant que la reacció ha estat completa.

L'obtenció del grup tiol a partir del doble enllaç de l'al·lil del punt focal és un procés que consta de dues etapes. La primera consisteix en la formació del tioèster mitjançant l'addició radicalària anti-Markownikoff de l'àcid tioacètic sobre el doble enllaç. És per això que es necessita la presència de l'iniciador radicalari AIBN (2,2'azobis(2-metilproprionitril)). La segona etapa consisteix en la reducció del tioèster a tiol amb LiAlH₄. Aquesta via (esquema 4.7) va ser descrita prèviament pels grups de Mrlksich²⁰ i Casado,²¹ i en comparació a les altres rutes consultades és la més senzilla des d'un punt de vista sintètic.²²⁻²⁵



Esquema 4.7. Ruta sintètica utilitzada en l'obtenció del grup tiol al punt focal.^{20,21}

Un primer assaig de l' etapa d'addició radicalària es va portar a terme en toluè a 95 °C, durant un període de 4 hores, amb una relació molar d'àcid tioacètic/dendró 3:2, i amb una quantitat elevada de catalitzador (AIBN/alMen 1:1). Utilitzant aquestes condicions, no s'aconseguia l'addició completa de l'àcid tioacètic al doble enllaç i s'observaven molts subproductes de reacció derivats de la descomposició de l'AIBN. En aquest punt va semblar oportú augmentar la temperatura de reacció a 110 °C. Tanmateix, va resultar contraproduent: el temps de reacció va augmentar, fent més elevada la demanda de catalitzador i provocant l'aparició d'un nombre més elevat d'impureses. Es va reduir llavors la temperatura als 95 °C inicials i es va disminuir la quantitat de catalitzador fins a una estequiometria de 1 a 10 AIBN/ $aIMe_n$ (n = 9, 27). Paral·lelament, es van augmentar tan el temps de reacció a 14 hores com la relació dendró/àcid tioacètic fins a 5:1, i es va reduir el volum de toluè a 30 mL. Els productes de reacció, els dendrons de generació zero i primera generació, van ser purificats en una columna cromatogràfica de gel de sílice i amb hexà/ diclorometà (2:1) com a eluent, per tal d'eliminar l'excés d'àcid tioacètic i de catalitzador. Finalment, els tioacetats van ser obtinguts en forma d'olis incolors amb rendiments del 76 % pel dendró AcSMe₉ i 41 % pel dendró AcSMe₂₇.



El curs de la reacció es pot seguir per RNM de ¹H (figura 4.3).

Figura 4.3. Evolució dels RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) del (a) alilMe₉ al (b) AcSMe₉. *: greix. **: dietilèter. ***: toluè.

La finalització de la reacció es posa de manifest amb la desaparició dels protons corresponents al grup al·lil i per suposat, amb l'aparició dels senyals característics del grup tioacetat: el singulet corresponent al metil en α al carbonil a 2,32 ppm, i el triplet a 2,87 ppm (³J_{HH} = 7,2 Hz) corresponent al metilè ¹CH₂ acoblat amb els protons del ²CH₂. D'altra banda, si bé és possible observar el desplaçament cap a camp alt del ²CH₂, de 5,84 ppm a 1,55 ppm, és impossible distingir el senyal del ³CH₂ del tioèster ja que es troba solapat amb el senyal a 0,6 ppm, corresponent als metilens de l'esquelet dendrític.

La presència dels pics moleculars en els espectres de masses dels dendrons $AcSMe_n$ (n = 9, 27), confirma la formació dels productes desitjats. A tall d'exemple, la figura 4.4 mostra l'espectre ESI (+) del dendró de generació zero ($AcSMe_9$).



Figura 4.4. Espectre masses ESI (+) del dendró AcSMe9.

La formació del grup tiol a partir dels dendrons AcSMe_n (n = 9, 27) es duu a terme amb LiAlH₄ en dietilèter i a temperatura ambient. Després de 4 hores de reacció i del tractament corresponent (veure part Experimental), s'obté el compost HSMe_n (n = 9, 27) com un oli dens i grogós, amb un rendiment del 68 % en el cas del dendró generació zero i del 87 % en el cas del dendró de primera generació.

L'espectre RMN de ¹H del dendró **HSMe**_n (**n** = **9**, **27**) revela la desaparició del singulet corresponent al metil en α al carbonil (δ = 2,35 ppm) i el canvi en la multiplicitat del metilè adjacent a l'àtom de sofre (δ = 2,25 ppm): de triplet (³J_{HH} = 7,2 Hz) a *pseudo*quadruplet (³J_{HH} ≈ 7,0 Hz). Aquest fenomen és degut a la incorporació del protó del grup tiol al sistema. La figura 4.5 posa de manifest aquest canvi en la multiplicitat.



Figura 4.5. Evolució del RMN de ¹H en l'obtenció del dendró de generació zero. (a) AcSMe₉ i (b) HSMe₉.

Degut al solapament d'alguns dels senyals en els espectres de RMN de ¹H i de ¹³C{¹H}, la realització de l'espectre bidimensional de RMN de HSQC ¹H-¹³C resulta imprescindible per efectuar correctament les assignacions. El desplaçament dels senyals de carboni de l'esquelet dels nous dendrons funcionalitzats amb grups tiol al punt focal es recullen a la taula 4.1. Tot els carbonis dels metilens de l'esquelet dendrític, així com els metils de la perifèria, apareixen com a singulets.



				R	MN ¹³ C{	¹ H} (pp	m)			
Compost	¹ CH ₂	² CH ₂	³ CH ₂	⁴ CH ₂	⁵ CH₂	⁶ CH ₂	⁷ CH ₂	⁸ CH ₂	⁹ CH₂	Me
HSMe ₉	28,6	29,2	12,1	21,8	18,7	17,4				-1,40
HSMe ₂₇	28,6	29,3	12,1	21,9	18,8	17,6	18,8	18,1	17,9	-1,30

Condicions d'adquisició: 100,6 Hz, CDCl₃, 298 K.

Taula 4.1. Assignació dels senyals de RMN de ¹³C{¹H} de l'esquelet dendrític del dendrons preparats.

No obstant, en el cas del dendró **HSMe₂₇**, l'espectre bidimensional HSQC ¹H-³¹C (figura 4.6) tampoc permet diferenciar correctament entre els metilens adjacents als àtoms de silici (^{3,4,6,7,9}CH₂) i entre els metilens centrals (^{5,8}CH₂). Tot i així, si es compara el desplaçament dels senyals en el dendró de generació zero, i es té en compte les intensitats relatives, es pot adjudicar el desplaçament inequívoc per cada un d'ells.



Figura 4.6. Espectre bidimensional HSQC ¹H-¹³C (CDCl₃, 298 K) del dendró HSMe₂₇. *: H₂O; **: greix.

La figura 4.7 mostra l'ampliació del RMN de $^{13}C{^1H}$ del dendró **HSMe**₂₇ en la zona on es troben els senyals corresponents als metilens de l'esquelet dendrític.



Figura 4.7. Ampliació de l'espectre RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298K) del dednró HSMe₂₇.

Per completar la caracterització dels nous dendrons carbosilans funcionalitzats amb grups tiol al punt focal, s'han analitzat també per espectroscòpia d'IR i per espectrometria de masses ESI (–). Ambdós espectres IR mostren la banda de frequència característica del tiol a aproximadament 2650 cm⁻¹, així com també són presents els pics moleculars ([M – H][–] a 447,3 *m/z* per a **HSMe**₉ i a 1347,9 *m/z* per a **HSMe**₂₇) en els espectres de masses corresponents, confirmant un cop més la identat dels productes.

Finalment, amb la intenció d'obtenir un model senzill i apte per a l'estudi de les nanopartícules d'or, va semblar convenient la síntesi del compost model **HSMe**₃. Per a la seva obtenció es parteix del compost comercial al·liltrimetilsilà, *alMe*₃. Quan s'utilitzen les mateixes condicions de reacció que les usades per a l'obtenció dels dendrons **AcSMe**_n (**n** = **9**, **27**), toluè i 95 °C, la major part del producte es perd en eliminar el dissolvent a pressió reduïda ($P_{eb}(AcSMe_3) = 92$ °C). Així doncs, es va fer ús en primer lloc d'un dissolvent més volàtil com l'hexà, i en segon lloc, es va reduir la temperatura de reacció a 70 °C (esquema 4.8). Amb aquestes modificacions, l'addició de l'àcid tioacètic al doble enllaç es completa en només 4 hores, reduint així el temps de reacció en comparació a les 14 hores necessàries per a la seva formació en els dendrons carbosilans. D'altra banda, va ser necessari purificar el cru de reacció en una columna cromatogràfica de gel de sílice utilitzant una mescla hexà/diclorometà (2:1). El rendiment final de la reacció és del 85 %.



Esquema 4.8. Esquema sintètic per a l'obtenció del tioèster model (AcSMe₃).

En la síntesi del tiol model **HSMe₃** s'han utilitzat exactament les mateixes condicions descrites pels dendrons de generació zero i primera generació. La desprotecció del tioèster és completa i s'obté el producte desitjat amb un rendiment

del 70 %. El compost model es va caracteritzar per espectroscòpies de RMN de ¹H (figura 4.8) i ${}^{13}C{}^{1}H$, espectroscòpia de IR i espectrometria de masses ESI (–).



.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0 0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 0.0 -0.1 f1 (ppm)

En resum, la síntesi dels dendrons carbosilans funcionalitzats amb els grup tiols al punt focal s'ha aconseguit després d'un procés que ha requerit deu etapes per a l'obtenció de **HSMe**₉, i tretze per a l'obtenció de **HSMe**₂₇. Els dendrons de generació zero i de primera generació s'han obtingut amb un rendiment global del 42 % i del 21 %, respectivament. D'altra banda, la síntesi del compost model (**HSMe**₃) ha requerit dues etapes i s'ha completat amb un rendiment del 78 %.

Figura 4.8. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) del compost model HSMe₃. *: acetona; **: greix

4.4 OBTENCIÓ DE LES NANOPARTÍCULES D'OR ESTABILITZADES AMB DENDRONS CARBOSILANS.

4.4.1 Síntesi de les nanopartícules d'or.

La figura 4.9 mostra la família de dendrons carbosilans utilitzats en la formació de les AuNPs.



Figura 4.9. Vista de la família de dendrons funcionalitzats amb grup tiol al punt focal.

La incorporació dels dendrons funcionalitzats amb el grup tiol a les nanopartícules d'or es va intentar fent ús de la coneguda reacció de bescanvi de lligands tiolats. És a dir, a partir d'una nanopartícula d'or estabilitzada amb dodecantiol es va assajar la substitució parcial d'aquest lligand pels nostres dendrons carbosilans. Aquest intercanvi no va tenir gaire èxit ja que d'acord amb els espectres de RMN de ¹H, el bescanvi de lligands era de menys del 3 % en tots els casos. A la vista d'aquests resultats i seguint el plantejament previ del grup de Didier Astruc,²⁷ es va dur a terme la síntesi directa de nanopartícules d'or de tipus Brust, utilitzant mescles equimolars de dodecantiol i el compost model **HSMe₃**, o els dendrons **HSMe₉ i HSMe₂₇**. Curiosament, el procés depèn de la naturalesa del dendró: en els casos del compost model i del dendró de generació zero, la relació final deduïda dels RMNs de ¹H era gairebé de 1 a 1; mentre que en el cas del dendró de primera generació, només quantitats imperceptibles eren presents en les nanopartícules corresponents. Així doncs, en vista de la poca quantitat de dendró incorporada a les AuNPs, es va optar per estabilitzar les nanopartícules d'or utilitzant només com a agents estabilitzadors els dendrons (**HSMe**_n, **n** = **9**, **27**) o el compost model (**HSMe**₃). Les nanopartícules van ser sintetitzades també mitjançant el mètode bifàsic de Brust.²⁶ En aquest mètode es tracta de reduir el [AuCl₄]⁻ en un medi bifàsic d'aigua i toluè, amb tetrahidroborat de sodi i en presència del tiol estabilitzador. Són molts els paràmetres que s'han de controlar en aquesta síntesi: relació molar, temperatura, velocitat d'agitació, velocitat d'addició del reductor, etc. Per tal de poder comparar els resultats obtinguts en cada conjunt de nanopartícules, s'han mantingut invariables absolutament tots els paràmetres en cada una de les preparacions.

L'únic canvi que s'ha introduït en el procediment experimental proposat ha estat en el procediment de cristal·lització. En lloc d'utilitzar etanol com a medi de precipitació, s'ha utilitzat metanol en les AuNPs estabilitzades amb el compost model (**AuMod**) i el dendró de generació zero (**AuG0**), i acetona en el cas de les AuNPs estabilitzades amb el dendró de primera generació (**AuG1**).

Totes les nanopartícules van obtenir-se com a sòlids negres, solubles en cloroform, diclorometà, dietilèter, toluè i THF, i insolubles en metanol, etanol, hexà i acetona. Tant els sòlids com les solucions de nanopartícules en diclorometà romanen intactes després de sis mesos i no s'observen símptomes de descomposició o de precipitació. A més a més, a diferència d'altres articles,⁹ no s'han observat traces de TOAB en els RMN ¹H després de les respectives recristal·litzacions (**AuG0** i **AuG1**).

4.4.2 Caracterització de les nanopartícules d'or.

En primer lloc les AuNPs es van analitzar detalladament per HRTEM i es van determinar les grandàries dels nuclis d'or. En tots el casos, les nanopartícules eren esfèriques i tenien una dispersió prou homogènia. La taula 4.2 mostra la mitjana dels diàmetres obtinguts.

AuNPs	Diàmetre (nm) ^a
AuMod	2,66 ± 0,75
AuG0	2,45 ± 0,68
AuG1	$\textbf{2,61} \pm \textbf{0,56}$

Taula 4.2. Mitjana dels diàmetres de les AuNPs sintetitzades. ^aEls diàmetres mitjans han estat obtinguts després del comptatge d'unes 250 nanopartícules en cada cas.

Com es pot veure a la taula, quan augmenta la generació del dendró s'incrementa la mida de les AuNPs. No obstant, les **AuMod** no responen a cap tendència. El lligand **HSMe**₃ és estèricament molt petit i, per tant, la seva capacitat estabilitzadora serà força diferent a la mostrada pels dendrons.

L'augment del diàmetre quan s'augmenta la generació del dendró és un fet força habitual, però en absolut constant. Per exemple, els grups de Torigoe²⁸ i Zheng,²⁹ descriuen una situació anàloga a la present, però en contrapartida, els grups de Kim⁹ i de Chechik i Smith,¹² demostren que l'ús de generacions altes de dendrons afavoreixen la formació de nanopartícules més petites. Com es pot observar, tot i els debats oberts en relació a aquest punt, no hi ha encara una explicació plausible sobre el vincle entre la generació dels dendrons i la mida de nanopartícula corresponent.

Les mitjanes dels diàmetres s'han obtingut a partir de l'anàlisi dels histogrames extrets de l'estudi de les imatges HRTEM de les AuNPs (figura 4.10).





Aquests valors ens han permès determinar el nombre aproximat d'àtoms d'or per nanopartícula, assumint l'estructura cristal·lina cúbica centrada en les cares (*fcc*) del nucli metàl·lic d'or i utilitzant l'equació 4.1:³⁰

$$N_{Au} = d \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D^3$$
 Equació 4.1

on *d* és la densitat de l'or (59 atoms \cdot nm⁻³) i *D* és el diàmetre de la nanopartícula (nm).

D'aquesta manera els nuclis de **AuMod**, **AuG0** i **AuG1**, contenen aproximadament 581, 453 i 548 àtoms d'or respectivament. D'altra banda, de l'anàlisi elemental i termogravimètric de les nanopartícules se n'ha pogut estimar la part orgànica així com el contingut d'or, que era de 70,4 % (figura 4.11), 52,4 % i 52,1 % per **AuMod**, **AuG0** i **AuG1**, respectivament.



Figura 4.11. Anàlisis termogravimètric de AuMod.

Consegüentment, amb l'ajuda de l'equació 4.2,

 $W_{Au} = N_{Au} \cdot P_{MAu}$ Equació 4.2

i sabent que el pes molecular de l'or és 197, s'ha pogut calcular la mitjana de dendrons ancorats per nanopartícula.³¹

AuNPs	Diàmetre	Contingut	(% en pes)	Nombre	Nombre de
	(nm) [–]	Au	Dendró	d'àtoms or ⁰	$lligands^{c}$
AuMod	2,66	70,4 ^ª	29,6	581	320
AuG0	2,45	52,4	47,6	453	106
AuG1	2,61	52,1	47,9	548	90

La taula 4.2 mostra el conjunt de valors obtinguts.

^a Valor corregit degut a la presència de TOAB en el RMN de ¹H.

^b Àtoms d'or per nucli metàl·lic.

^c Lligands per nanopartícula.

Taula 4.2. Recull de dades de la composició de les AuNPs.

D'altra banda, l'anàlisi per HRTEM també va permetre observar els plans cristal·logràfics característics de l'or metàl·lic [111] i [200],³² corresponents a les distàncies interplanars de 2,36 Å i 2,04 Å, respectivament.

A la figura 4.12 es mostra a tall d'exemple les imatges HRTEM de les **AuG1**. Els nuclis són perfectament cristal·lins i amb morfologies dodecaèdrica (figura 4.12b) i icosaèdrica (figura 4.12c).



Figura 4.12. Imatges HRTEM de les **AuG1** (a) i transformades de Fourier de les corresponents nanopartícules (b) i (c).

De la mateixa manera, la figura 4.13 mostra imatges corresponents a les **AuGO**. Els nuclis també són perfectament cristal·lins i es poden observar amb claredat els punts corresponents a la transformada de Fourier. Aquesta disposició corrobora que els nuclis de Au són cubooctaedres i que els seus àtoms estan orientats al llarg dels plans cristal·logràfics [110].



Figura 4.13. Imatges HRTEM de les **AuGO** (a) i transformades de Fourier de les corresponents nanopartícules (b) i (c).

La interdigitació entre lligands estabilitzadors de diferents nanopartícules és un fenomen prou habitual. En el cas de les nanopartícules estabilitzades amb dendrons, aquesta característica respon a la possibilitat de la penetració parcial de les branques d'un dendró, dins de l'esquelet dendrític del dendró que estabilitza a una nanopartícula veïna. Aquest fenomen és una propietat que s'utilitza habitualment per afegir noves capes de lligands, els quals no estaran enllaçats directament al nucli metàl·lic.³³⁻³⁵

Per determinar si en les mostres apareixien processos de plegament o interpenetració de lligands, les AuNPs es van analitzar mitjançant AFM. Si bé de l'anàlisi amb HRTEM només s'extreu informació bidimensional del *core* metàl·lic de les AuNPs, amb l'estudi per AFM s'obtenen imatges tridimensionals, amb les que es pot determinar la mida del nucli metàl·lic més la capa de lligands estabilitzadors. La figura 4.14 mostra les imatges topogràfiques i els perfils de les mostres. Les alçades mesurades eren d'uns 4 nm en els cas de **AuMod**, i d'uns 6 nm i 7 nm en el cas de **AuGO** i **AuG1**, respectivament.



Figura 4.14. Imatges topogràfiques i perfils de (a) AuMo, (b) AuG0 i (c) AuG1.

L'optimització de les geometries del compost model **HSMe₃**, i dels dendrons **HSMe₉** i **HSMe₂₇**, per mitjà de càlculs teòrics (*Gaussian 03W*), va indicar que les seves longituds eren de 0,88 nm, 1,42 nm i 1,97 nm, respectivament. Si es comparen aquests valors amb la distància mitjana determinada per HRTEM, sembla doncs que els fenòmens d'interpenetració de branques són pràcticament inexistents.

A més a més, es va calcular també la mida total de la nanopartícula (nucli metàl·lic + lligand estabilitzador) i es va comparar amb l'obtinguda directament per AFM.

81

	Mid	a (nm)	Distància	Diàmetre	Diàmetre
AuNPs	Au	Dendróª	_ interparticular (nm) ^b	teòric total (nm) ^c	total AFM (nm) ^d
AuMo	2,66	0,88	2,6	4,42	4
AuG0	2,45	1,42	2,1	5,29	6
AuG1	2,61	1,97	4,0	6,55	7

La taula 4.4 recull tots els valors obtinguts.

^a Longituds determinades mitjançant càlculs teòrics (*Gaussian 03W*).

^b Distàncies calculades per l'anàlisi de les imatges HRTEM.

^c Diàmetre teòric global = 2 (Longitud_{dendró}) + Diàmetre_{AuNPs}.

^d Valors obtinguts a partir dels perfils AFM.

Taula 4.4. Valors utilitzats per a la justificació de la inexistència d'interpenetració de lligands.

La solubilitat en dissolvents orgànics de les nanopartícules, va permetre també analitzar-les per RMN de ¹H. En la caracterització de AuNPs per ressonància magnètica nuclear és habitual observar que els senyals corresponents als protons més propers a la superfície de la nanopartícula s'eixamplin sistemàticament. Cal tenir en compte certs aspectes que contribueixen a aquest eixamplament espectral:³⁶

(i) Els metilens pròxims a l'or tenen un comportament similar al d'un sòlid, i per tant, presenten una mecanisme de relaxació d'espín més lent. Els metilens més allunyats, en canvi, es comporten com si es tractessin d'espècies en dissolució.

(ii) La posició de l'enllaç Au-S (terrasses, ponts, vèrtexs) és responsable també de l'eixamplament dels senyals dels grups en les posicions α i β al sofre. Aquest efecte cau en picat amb l'augment de la distància al centre metàl·lic.

(iii) La relaxació espín-espín (T_2). Com en els altres casos, la contribució d'aquest mecanisme augmenta amb la proximitat dels grups metilènics a la nanopartícula.

Tenint en compte que la llargada de l'alcanotiol es manté constant, s'ha establert que l'eixamplament del senyal varia en funció de la mida de la nanopartícula.³⁷ Treballs com els de Crooks i col·laboradors,³⁸ on s'estableix una dependència lineal entre la disminució de la intensitat dels senyals de RMN de ¹H i l'augment de la mida d'una nanopartícula de pal·ladi estabilitzada amb dendrímers PAMAM, corroboren aquesta idea.

Cal recordar que en l'anàlisi per RMN de ¹H dels lligands lliures, els protons en α al grup tiol apareixien com un *pseudo*quadruplet, en acoblar-se amb els protons en β i al protó del grup tiol. Doncs bé, aquests senyals esdevindran un triplet en formar la nanopartícula ja que, òbviament, el protó del grup tiol desapareixerà (figura 4.15).



Figura 4.15. Evolució del RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K), de (a) **HSMe**₉ a (b) **AuGO**. *: greix.

Per completar la caracterització, i evidenciar la seva formació, les nanopartícules s'han analitzat per espectroscòpia d'infraroig i UV-Vis. En els espectres IR s'observen les bandes de vibració corresponents als enllaços C-H, C-C, C-S i C-Si. No obstant, la informació principal que se n'extreu és que la banda corresponent a l'*stretching* de l'enllaç S-H aproximadament a 2650 cm⁻¹, present en el compost model i en els dendrons, desapareix en els espectres d'infraroig de les AuNPs (figura 4.16).



Figura 4.16. Espectres IR de (a) HSMe₂₇ (NaCl, 298 K) i (b) AuG1 (KBr, 298 K).

D'altra banda, els espectres d'UV-Vis de les AuNPs exhibeixen un màxim poc intens, corresponent a la SPR, a una longitud d'ona d'uns 520 nm (figura 4.17).³⁹ Aquest resultat està d'acord amb el fet que en l'anàlisi de nanopartícules d'entre 2 i 3 nm de diàmetre, apareix una SPR amb poca intensitat i que, a més a més, en nanopartícules més petites de 1 nm la SPR està absent.⁴⁰



Figura 4.17. Espectres Uv-Vis (298 K) de les AuNPs.

Finalment, les nanopartícules **AuG0** i **AuG1** es van analitzar per XPS. Tot i que la XPS s'ha utilitzat extensament per determinar la composició elemental i els estats d'oxidació de les nanopartícules d'or, en aquest cas, s'ha utilitzat per determinar la

facilitat o resistència dels dendrons a ser eliminats, tot avaluant com canvia la relació Au/C amb la temperatura. En particular, es volia també comparar el seu comportament amb el de nanopartícules estabilitzades amb 1-dodecantiol (**AuDDT**). Així, les nanopartícules es van dipositar en un suport de sílice recobert amb òxid de titani (anatasa), i la pèrdua de lligand es va monitoritzar durant un increment de temperatura de 398 a 723 K. L'espectre es va adquirir *in situ*, i va permetre obtenir els resultats que es mostren a la taula 4.5 i a la figura 4.18.

т (к)		Au/C (%) [°]	a
<i>'</i> (K)	AuG0	AuG1	AuDDT
298	6,8	0,6	25,6
398	7,9	2,6	44,8
523	9,5	5,1	43,5
598	12,5	9,1	40,0
673	17,9	10,4	41,9
773	13,8	8,1	41,0

^a Valors obtinguts utilitzant les àrees dels pics dels nuclis Au4d i C1s corregits pels respectius factors de sensibilitat.

Taula 4.5. Valors de la relació Au/C en funció de la temperatura, obtinguts per XPS, i (**figura 4.18**) representació gràfica d'aquest valors.

El primer punt a destacar és que en general, la relació Au/C en les **AuDDT** és més gran que en les **AuGO** i **AuG1**. És clar, que per motius estèrics, les nanopartícules estabilitzades amb 1-dodecantiol contenen més lligands ancorats que les estabilitzades pels dendrons.

El segon punt a destacar és que, tal com s'esperava, a cada una de les temperatures el valor de la relació Au/C augmenta progressivament seguint la seqüència AuG1<AuG0<AuDDT. És a dir, la pèrdua de lligand és escalonada en els tres casos i es corrobora el fet que les nanopartícules estabilitzades amb dendrons (AuG0 i

AuG1) contenen menys fracció orgànica, en comparació a les **AuDDT**. Aquest creixement es fa evident fins a 673 K, indicant la pèrdua de lligand. No obstant, a 723 K la quantitat d'or atòmic superficial disminueix, suggerint que a aquesta temperatura les AuNPs pateixen un procés de sinterització.⁴¹

La taula 4.5 (i la figura 4.18) també evidencia que a temperatures més baixes la pèrdua de lligand en les nanopartícules estabilitzades amb dendrons és molt similar, però la pèrdua de dodecantiol en les **AuDDT** és molt més elevada. Aquest comportament té relació amb el fet que els lligands dodecantiol, i els lligands alcanotiols lineals en general, són molt més fàcils d'eliminar.

Finalment, cal apuntar que el fet que en aquests experiments romangués una alta quantitat de carboni a la superfície és degut a que els experiment no es van dur a terme sota un corrent gasós, capaç d'eliminar els residus orgànics. L'XPS es va portar a terme al buit, on aquests residus només es poden eliminar parcialment. D'aquesta manera, tot i que els valors obtinguts són molt útils per comparar, no són del tot significatius.

4.5 CATÀLISI.

En la formació de H₂ a partir de processos de reformació amb vapor d'aigua és habitual obtenir CO com a subproducte de reacció. D'altra banda, en les *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* (PEMFC), la funció de les quals és produir electricitat a partir de H₂ i aire, la presència de només 20 ppm de CO en el corrent gasós desactiva el Pt de l'elèctrode i provoca que el H₂ no s'hi pugui coordinar, aturant-se la formació de protons. S'entén llavors que la supressió de CO és un factor clau i per tant, és important fer ús d'un catalitzador selectiu capaç d'oxidar el CO sense consumir H₂. En aquest context, la utilització de la *CO Preferential Oxidation* (CO-PrOx) es presenta com un mètode simple, de baix cost i amb pèrdues mínimes d'hidrogen. Sabent que la interfase Au-TiO₂ catalitza l'oxidació de CO, s'entén que s'hagi utilitzat com a catalitzador un micromonòlit d'òxid de silici recobert amb una capa d'òxid de titani, sobre de la qual s'hi ha dipositat nanopartícules d'or. Aquests experiments s'han portat a terme en el laboratori del Dr. Jordi Llorca i sota la seva supervisió.

En catàlisi heterogènia amb nanopartícules d'or és important que, un cop dipositades en els suports corresponents, els lligands estabilitzadors siguin fàcils d'eliminar. Des d'aquest punt de vista i recordant els resultats obtinguts en l'anàlisi per XPS de les **AuGn (n = 0, 1)**, no semblaria oportú fer les proves catalítiques amb les nanopartícules corresponents. No obstant, el fet que el dendró no permeti la intercalació de lligands entre diferents AuNPs, i mantingui una distància adient entre elles, fa que en el procés d'impregnació, i posterior calcinació, s'eviti de forma eficient l'aglomeració i és minimitzin els processos de sinterització. Cal remarcar que l'aglomeració de nanopartícules significaria una reducció de la interfase Au/TiO₂ i de retruc, una disminució de l'activitat catalítica. Aquesta necessitat de disposar de la màxima superfície possible, explica també el fet que de la deposició de nanopartícules de diàmetres petits (2-8 nm) en resultin sistemes més actius.⁴² Així doncs, va semblar adient utilitzar les **AuG1** en els tests catalítics per a l'oxidació selectiva de CO.

Per a l'estudi catalític, es va tallar amb un dispositiu làser un micromonòlit de silici de 13 mm de diàmetre (figura 4.18), s'enganxà a una junta d'acer inoxidable (19 mm de diàmetre extern i 8 mm de diàmetre intern) i finalment es va segellar dins d'una carcassa d'acer. Les mescles de reacció consistien en barreges gasoses de CO, aire ($\lambda = 2$, equació 4.3) i diferents concentracions de H₂ equilibrades amb argó.



Figura 4.18. Fotografia del micromonolit d'òxid de silici utilitzat (*FMAu*) i imatges SEM dels seus canals circulars.

L'alimentació es va portar a terme a pressió atmosfèrica a través del micromonòlit funcionalitzat amb **AuG1** (*MFAu*) a 5 STP·mL·min⁻¹, amb un temps de contacte de 0,09 s. També es van assajar les reaccions catalítiques amb monòlits

convencionals (*MC*) sota les mateixes condicions de reacció, però a 10 STP·mL·min⁻¹ i amb un temps de contacte de 30 s.

Les figures 4.19a i 4.19b mostren imatges HRTEM de les **AuG1** dipositades sobre TiO₂. En tots els casos les nanopartícules d'or mostren els típics plans cristal·logràfics de Au metàl·lic (figura 4.19c). Després de la impregnació de les **AuG1** sobre el TiO₂, els micromonòlits es van sotmetre a un tractament tèrmic a 673 K per tal de crear centres actius catalítics a la interfase Au-TiO₂ per a la *CO-PrOx*.⁴³ Com era d'esperar, les nanopartícules d'or van incrementar el seu diàmetre fins a 5,1 ± 1,2 nm, però tot i així es continuava mantenint una distribució de mida homogènia.



Figura 4.19. (a) Imatge HRTEM de les **AuG1** dipositades en TiO_2 . (b) Imatge HRTEM detallada d'una nanopartícula d'or suportada sobre TiO_2 . (c) i (d) corresponen a les transformades de Fourier d'una **AuG1** i del suport de TiO_2 , respectivament.

4.5.1 Tests catalítics.

Es va assajar l'oxidació selectiva de CO en presència d'hidrogen fent ús del *MFAu* així com del *MC*. En primer lloc, les mostres es van activar sota una mescla molar ($\lambda = 2$) de CO:aire:Ar = 2:11:101, a 473 K. Després d'aproximadament 2 hores de reacció la conversió del CO en el *MC* es va estabilitzar en un 90 %, i en el cas del *MFAu*, en un 45 % després de 4 hores. En segon lloc, la temperatura es va reduir a 398 K i es va introduir un excés d'hidrogen a la mescla de reacció, mantenint el temps de residència constant. D'altra banda, es van fer proves incrementant la relació de H₂ i CO
de 1:1 a 10:1, i finalment, a 20:1. Aquest procediment es va repetir a 433 K només per al *MFAu* amb la finalitat d'aconseguir una conversió més alta amb temps de residència més baixos. Es important destacar que no es va detectar cap desactivació del catalitzador després d'un període de 83 hores per al *MFAu* i de 48 hores per al *MC*.

Les conversions obtingudes són de l'ordre del 25 % per al *MFAu* i del 80 % per al *MC*. Tot i així, s'ha de tenir en compte que característiques com el temps de contacte, la dimensió del monòlit i dels seus canals, i de retruc la superfície activa exposada, és diferent en cada un dels dispositius. Per tant, a fi de comparar el rendiment d'ambdós catalitzadors s'han de normalitzar els resultats per a les condicions explorades. D'aquesta manera, l'activitat del *MFAu* resulta més de dos ordres de magnitud superior a la del *MC*, tot i que la quantitat de catalitzador en el *MC* és un ordre de magnitud superior al *MFAu*.

D'altra banda, quan parlem de selectivitat en la reacció de CO-PrOx, la definim com la relació entre la quantitat d'oxigen utilitzat només per l'oxidació de CO i la quantitat total de O_2 (equació 4.4).

$$Selectivitat = \frac{\Delta \dot{n}_{O_2 \to CO_2}}{\Delta \dot{n}_{O_2 \to CO_2} + \Delta \dot{n}_{O_2 \to H_2O}} \cdot 100 \quad \text{Equació 4.4}$$

És clar que els processos més selectius tindran un valor de $\Delta \dot{n}_{O_2 \rightarrow CO_2}$ més elevat.

És ben conegut que en aquests processos la selectivitat disminueix a mesura que augmenta la temperatura.^{44,45} Així que, finalment, cal destacar una caiguda de la selectivitat, pel *MFAu*, de 70 % a 61 % quan la temperatura augmenta de 398 a 433 K. Tanmateix, l'augment de la concentració de H₂ en la mescla de reacció també afecta negativament la selectivitat del *MFAu*: a 433 K s'obtenen selectivitats del 61, 53 i 42 % per a les relacions de H₂/CO d'1, 10 i 20, respectivament.

4.6 **BILBIOGRAFIA**

(1) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polymer Journal* **1985**, *17*, 16.

(2) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466.

(3) Caminade, A.-M.; Ouali, A.; Keller, M.; Majoral, J.-P. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4113.

(4) Marcos, M.; Martin-Rapun, R.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1889.

(5) Caminade, A.-M.; Servin, P.; Laurent, R.; Majoral, J.-P. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 56.

(6) Gröhn, F.; Bauer, B. J.; Akpalu, Y. A.; Jackson, C. L.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042.

(7) Rossell, O.; Seco, M.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *Gold Bulletin* **2001**, *34*, 88.

(8) Chechik, V.; Crooks, R. M. Langmuir **1999**, *15*, 6364.

(9) Kim, M.-K.; Jeon, Y.-M.; Jeon, W. S.; Kim, H.-J.; Hong, S. G.; Park, C. G.; Kim, K. *Chemical Communications* **2001**, 667.

(10) Gopidas, K. R.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. Journal of the American Chemical Society **2003**, 125, 6491.

(11) Shon, Y.-S.; Choi, D. Chemistry Letters 2006, 35, 644.

(12) Love, C. S.; Chechik, V.; Smith, D. K.; Brennan, C. Journal of Materials Chemistry **2004**, *14*, 919.

(13) Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Blais, J.-C.; Astruc, D. Journal of the American Chemical Society **2003**, 125, 2617.

(14) Astruc, D.; Daniel, M.-C.; Ruiz, J. Chemical Communications 2004, 2637.

(15) Andrés, R.; de Jesús, E.; de la Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gómez, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 3742.

(16) Benito, M.; Rossell, O.; Seco, M.; Segalés, G. Organometallics **1999**, *18*, 5191.

(17) Rodríguez, L.-I.; Rossell, O.; Seco, M.; Muller, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 1328.

(18) Tuchbreiter, A.; Werner, H.; Gade, L. H. Dalton Transactions 2005, 1394.

(19) Meder, M. B.; Haller, I.; Gade, L. H. Dalton Transactions 2005, 1403.

(20) Li, H.; Luk, Y.-Y.; Mrksich, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 4957.

(21) Camerano, J. A.; Casado, M. A.; Ciriano, M. A.; Tejel, C.; Oro, L. A. *Dalton Transactions* **2005**, 3092.

(22) Marubayashi, K.; Takizawa, S.; Kawakusu, T.; Arai, T.; Sasai, H. *Organic Letters* **2003**, *5*, 4409.

(23) Lin, S.-Y.; Liu, S.-W.; Lin, C.-M.; Chen, C.-h. *Analytical Chemistry* **2001**, *74*, 330.

(24) Ipe, B. I.; Yoosaf, K.; Thomas, K. G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1907.

(25) Ono, F.; Kanemasa, S.; Tanaka, J. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 7623.

(26) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.

(27) Boisselier, E.; Astruc, D. Chemical Society Reviews 2009, 38, 1759.

(28) Nakao, S.; Torigoe, K.; Kon-No, K.; Yonezawa, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 12097.

91

(29) Wang, R.; Yang, J.; Zheng, Z.; Carducci, M. D.; Jiao, J.; Seraphin, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 549.

(30) Yang, W.; Chen, M.; Knoll, W.; Deng, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 4124.

(31) Kumar, V. K. R.; Gopidas, K. R. Chemistry – An Asian Journal 2010, 5, 887.

(32) Vitale, F.; Vitaliano, R.; Battocchio, C.; Fratoddi, I.; Piscopiello, E.; Tapfer,L.; Russo, M. V. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 1043.

(33) Chow, E.; Raguse, B.; Müller, K.-H.; Wieczorek, L.; Bendavid, A.; Cooper, J. S.; Hubble, L. J.; Webster, M. S. *Electroanalysis* **2013**, *25*, 2313.

(34) Bratov, A.; Abramova, N.; Marco, M. P.; Sanchez-Baeza, F. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 69.

(35) Swami, A.; Jadhav, A.; Kumar, A.; Adyanthaya, S.; Sastry, M. *Journal of Chemical Sciences* **2003**, *115*, 679.

(36) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.;
Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter,
M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. Langmuir **1998**, *14*, 17.

(37) Badia, A.; Lennox, R. B.; Reven, L. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 475.

(38) Gomez, M. V.; Guerra, J.; Myers, V. S.; Crooks, R. M.; Velders, A. H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14634.

(39) Maye, M. M.; Zheng, W.; Leibowitz, F. L.; Ly, N. K.; Zhong, C.-J. *Langmuir* **1999**, *16*, 490.

(40) Link, S.; El-Sayed, M. A. International Reviews in Physical Chemistry **2000**, *19*, 409.

(41) Llorca, J.; Casanovas, A.; Domínguez, M.; Casanova, I.; Angurell, I.; Seco,M.; Rossell, O. *Journal of Nanoparticle Research* 2008, *10*, 537.

(42) Divins, N. J.; López, E.; Roig, M.; Trifonov, T.; Rodríguez, A.; Rivera, F. G.
d.; Rodríguez, L. I.; Seco, M.; Rossell, O.; Llorca, J. *Chemical Engineering Journal* 2011, 167, 597.

(43) Llorca, J.; Domínguez, M.; Ledesma, C.; Chimentão, R. J.; Medina, F.; Sueiras, J.; Angurell, I.; Seco, M.; Rossell, O. *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 187.

(44) Kahlich, M. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. Journal of Catalysis **1999**, *182*, 430.

(45) Lopez, E.; Kolios, G.; Eigenberger, G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 9659.

5. NANOPARTÍCULES D'OR FUNCIONALITZADES AMB RUTENI I RODI.

5 NANOPARTÍCULES D'OR FUNCIONALITZADES AMB RUTENI I RODI.

5.1 OBJECTIUS.

Un cop estudiada l'activitat catalítica de les AuNPs en l'oxidació selectiva de monòxid de carboni, es va creure convenient investigar el potencial de les AuNPs com a suport de centres catalíticament actius.

Per aquest propòsit en una primera etapa es van tractar d'incorporar, mitjançant processos de bescanvi, lligands funcionalitzats amb un grup piridina a la perifèria de nanopartícules d'or prèviament estabilitzades amb hexantiol. Aquest procés hauria de permetre posteriorment la coordinació dels fragments metàl·lics [RuCl₂(*p*-cimè)] i [RhCl(cod)], per tal d'estudiar la seva activitat en diferents reaccions catalítiques.

En els següents apartats es descriu la síntesi així com la caracterització del lligand amb piridina L i les nanopartícules d'or corresponents. Finalment, es comentaran breument els resultats obtinguts en els processos catalítics.

5.2 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL LLIGAND L.

El procediment experimental en l'obtenció del lligand L es mostra a l'esquema 5.1.



Esquema 5.1. Síntesi del lligand L.

La primera etapa del procés consisteix en l'addició radicalària anti-Markoffnikov de l'àcid tioacètic al doble enllaç del 10-bromo-1-decè, en toluè a 95 °C i utilitzant AIBN com a iniciador radicalari. Per assegurar que l'addició al doble enllaç tingui lloc de forma completa, s'afegeixen 5 equivalents d'àcid tioacètic per cada equivalent de 10bromo-1-decè. Després de 4 hores, s'elimina el dissolvent i el cru de reacció es purifica en una columna cromatogràfica de gel de sílice emprant hexà/diclorometà 2:1 com a eluent.

L'anàlisi del RMN de ¹H (figura 5.1) posa de manifest la formació del compost **1a**. S'observen, dos triplets amb constants d'acoblament idèntiques (³ J_{HH} = 7,2 Hz) a 3,39 i 2,85 ppm corresponents als metilens adjacents al brom i al tioacetat. Altrament, apareixen dos *pseudo*quintuplets (³ J_{HH} = 7,2 Hz) a 1,84 i 1,55 ppm corresponents als metilens ${}^{2}CH_{2}$ i ${}^{3}CH_{2}$, així com un singulet a 2,31 ppm, corresponent al metil en α al carbonil del tioacetat.



Figura 5.1. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) del tioacetat 1a.

La segona etapa consisteix en la substitució nucleòfila (mecanisme S_N1) del brom pel grup azidur. Així doncs, s'afegeix el lligand **1a** sobre una solució d'azidur de sodi en DMF. La baixa solubilitat de l'azidur en DMF, fa necessari utilitzar-lo en un excés de 10 a 1 (NaN₃/**1a**). La mescla resultant s'agita a 60 °C durant 14 hores. Després del tractament adequat (veure part Experimental) s'obté el producte desitjat com un oli amb un rendiment del 80 %. La formació del compost **1b** es segueix per RMN de ¹H (figura 5.2).



Figura 5.2. Evolució de l'espectre de RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) del compost **1a** (negre) al compost **1b** (blau).

L'espectre mostra clarament el desplaçament a camp alt dels protons dels metilens ¹CH₂ i ²CH₂, com a conseqüència del canvi de substituent. És clar que els protons dels metilens més allunyats no es veuen afectats per aquesta substitució, per la qual cosa no experimenten cap migració.

La tercera etapa consisteix en la formació del grup tiol **1c** (esquema 5.2). Així, s'afegeix àcid clorhídric concentrat sobre una solució de **1b** en metanol. La mescla de reacció s'agita durant 3 hores a reflux. Passat aquest temps, es dilueix l'excés d'àcid clorhídric amb aigua, i se n'extreu el tiol **1c** com un sòlid incolor amb un 86 % de rendiment.



Esquema 5.2. Formació del tiol 1c a partir del tioacetat 1b.

L'avanç de la reacció es pot seguir també mitjançant espectroscòpia de RMN de ¹H. Convé ressaltar l'absència del singulet a 2,31 ppm corresponent al metil del grup tioacetat, i l'aparició d'un triplet a 1,32 ppm (${}^{3}J_{HH} = 7,2$ Hz) corresponent al protó del grup tiol. La incorporació del protó del grup tiol provoca que el metilè adjacent (${}^{4}CH_{2}$, δ = 2,52 ppm) aparegui com un *pseudo*quadruplet amb una constant d'acoblament de 7,2 Hz.

El lligand **1c** es va caracteritzar també per espectroscòpia IR (figura 5.3). A més de les bandes entre 2900 cm⁻¹ i 2700 cm⁻¹ aproximadament, característiques dels *stretchings* $v(Csp^3-H)$, s'observa la banda corresponent a la vibració de l'enllaç S-H (2550 cm⁻¹), i les corresponents als *stretchings* asimètrics i simètrics del grup azidur (2091 cm⁻¹ i 1250 cm⁻¹ respectivament).



Figura 5.3. Espectre IR del compost 1c (KBr, 298 K).

La següent etapa, la formació del disulfur **1d**, es porta a terme amb iode, en metanol i a temperatura ambient (esquema 5.3), de manera que sobre una suspensió del lligand **1c** en metanol s'hi afegeix gota a gota una solució de iode fins que la mescla de reacció canvia a color groc. En aquest punt, s'afegeix sulfit de sodi per tal d'eliminar l'excés de iode, fins que la solució canvia a la coloració blanca inicial. A continuació, es filtra el sòlid resultant i s'extreu amb diclorometà. Després d'eliminar el dissolvent a

pressió reduïda s'obté el producte desitjat com un oli grogós. La formació del disulfur **1d** es posa de manifest amb l'anàlisi del RMN de ¹H. Així doncs, s'observa la desaparició del triplet corresponent al protó del grup tiol, i consegüentment, un nou canvi en la multiplicitat del metilè ¹CH₂ (triplet, ³J_{HH} = 7,2 Hz).



Esquema 5.3. Formació del disulfur 1d.

Els compostos **1c** i **1d** es van caracteritzar també per espectrometria de masses ESI (+) (figura 5.4a i 5.4b), on s'observa el pic molecular $[M + H]^+$ (217,1 m/z) de **1c**, i els pics $[M + NH_4]^+$ (446,3 m/z) i $[M + Na]^+$ (451,3 m/z) del compost **1d**.



Figura 5.4. Espectres de masses ESI (+) de (a) 1c i (b) 1d.

Certament, les cicloaddicions 1,3-dipolars^{1,2} entre alquins terminals i azides (englobades dins del terme de *click chemistry*), constitueixen una eina sintètica poderosa per a l'obtenció d'un elevat nombre de molècules orgàniques. La gran utilitat d'aquesta reacció radica en la facilitat d'introduir les funcions alquí o azida en molècules orgàniques, i al fet que aquests grups funcionals són estables sota una gran varietat de condicions. A més a més, són inerts en presència d'oxigen molecular i aigua, i com s'ha pogut comprovar, poden ser introduïts en el moment convenient i mantenir-se inalterats en subseqüents transformacions.

Per aquest propòsit es va sintetitzar la 4-etinilpiridina, que conté per una banda un grup piridina capaç de coordinar-se a fragments metàl·lics, i per l'altra, el triple enllaç que ens permetrà enllaçar-lo al compost **1d** mitjançant *click chemistry*. La ruta sintètica en la formació de la 4-etinilpiridina utilitzada es mostra a l'esquema 5.4. El producte desitjat s'obté amb un 67 % de rendiment.³



Esquema 5.4. Ruta sintètica per a l'obtenció de la 4-etinilpiridina.

Cal destacar que la reacció entre un grup azidur i un alquí terminal pot donar dos possibles triazols regioisomèrics: 1,4 i 1,5-disubstituits (esquema 5.5). Tot i així, se sap que mitjançant la catàlisis amb coure (I) (CuAAC o *Copper catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*) s'obté una regioselectivitat vers als triazols 1,4-disubtituits amb excel·lents rendiments.^{4,5}



Esquema 5.5. Esquema sintètic general de la 1,3-cicloaddició entre azides orgàniques i alquins terminals.

En el cas que ens ocupa, s'ha seguit el protocol que suposa la formació *in situ* de l'espècie de Cu (I) mitjançant la reducció de CuSO₄ amb ascorbat de sodi, en un sistema bifàsic de THF i aigua.⁶ Així doncs, sobre una mescla en THF que conté el disulfur **1d** i la 4-etinilpiridina a 0 °C, se li addiciona gota a gota una dissolució 1 M de sulfat de coure i seguidament, també gota a gota, una dissolució d'ascorbat de sodi (esquema 5.6). La reacció es manté durant 20 minuts a 0 °C. Passat aquest temps, es deixa agitar tota la nit a temperatura ambient. Després del procés d'extracció adequat (veure part Experimental), s'obté el lligand **1e** com un sòlid blanc amb un 81 % de rendiment.



Esquema 5.6. Formació del compost 1e mitjançant click chemistry.

En l'espectre de RMN de ¹H (figura 5.5), s'observa l'aparició dels senyals corresponents al sistema heteroaromàtic piridina/triazol entre 8,68 i 7,74 ppm. A més, es veu també una clara migració del metilè ¹CH₂ a camp baix (de 2,67 ppm a 4,42 ppm), així com un petit desapantallament del senyal corresponent als protons del ²CH₂. Les constants d'acoblament de cada un dels triplets es mantenen invariables (³J_{HH} = 7,2 Hz).



Figura 5.5. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) del disulfur 1e.*: CH₂Cl₂; **: acetona; ***: aigua.

La formació del disulfur **1e** es confirma també per espectrometria de masses ESI (+) ($[M + H]^+$ = 635,4 m/z).

És clar que finalment s'ha de reduir l'enllaç disulfur per obtenir el tiol desitjat. Per tant, s'afegeix PEt₃ sobre una mescla bifàsica de THF i aigua 9:1 que conté el disulfur **1e**. Després de 20 minuts d'agitació a temperatura ambient, s'extreu el tiol **L** amb diclorometà, com un sòlid blanc i amb un 94 % de rendiment. La figura 5.6 mostra l'espectre de RMN de ¹H de **L**. El canvi altra vegada en la multiplicitat del metilè ⁴CH₂ com a conseqüència de la incorporació del protó del grup tiol, així com la seva migració a un desplaçament més baix (2,66 ppm a 2,51 ppm), són també indicatius de la formació del lligand L.



Figura 5.6. Espectre de RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) del lligand L.

El solapament d'alguns dels senyals en l'espectre de RMN de ¹³C{¹H} del lligand L, va obligar a la realització d'un espectre bidimensional HSQC. A tall d'exemple, la figura 5.7 mostra una ampliació de la zona alifàtica de l'espectre HSQC de heterocorrelació ¹H-¹³C.



Figura 5.7. Ampliació de l'espectre bidimensional HSQC ¹H-¹³C (CDCl₃, 298 K) del lligand L.

A banda de la heterocorrelació ¹H-¹³C, es va creure necessari la realització d'un experiment NOESY de homocorrelació ¹H-¹H per a l'assignació inequívoca dels senyals de protó (figura 5.8). La correlació entre els protons ⁷CH i ¹CH₂ reafirmen la formació del regioisòmer 1,4-disubstituït.



Figura 5.8. Espectre NOESY ¹H-¹H del lligand amb piridina L.

Per acabar, a la taula 5.1 es recullen a mode de resum les dades més significatives en la caracterització dels compostos obtinguts.



Compost	RMN ¹ H ^a t δ (ppm)		RMN ¹³C{¹H} ^b δ (ppm)		EM ESI (+)
	¹ CH ₂	⁴ CH ₂	¹ CH ₂	⁴ CH ₂	
1a	3,39 (<i>t</i>)	2,85 (t)	34,2 (s)	29,3 (s)	295,1
	(³ J _{HH} = 7,2 Hz)	(³ J _{HH} = 7,2 Hz)			$(calc. 295,1)$ $[M + H]^+$

Condicions d'adquisició: a 400,1 MHz, CDCl₃, 298 K. b 100,6 MHz, CDCl₃, 298 K.

		$\frac{1}{2}$	\sim	SR	
Continuació tau	X Ila 5.1	~ ~	~ ~	4	
	RMN ¹H ^a δ (ppm)		RMN ¹³C{¹H} ^b δ (ppm)		
Compost					EM ESI (+)
	¹ CH ₂	⁴ CH ₂	¹ CH ₂	⁴ CH ₂	_ (Pic molecular) _
1b	3,25 (<i>t</i>) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	2,85 (<i>t</i>) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	51,5 (s)	29,6 (s)	258,2 (calc. 258,2) [M + H] ⁺
					217,1
1c	3,25 (t) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	2,52 (<i>pq</i>) (³ J _{HH} ≈ 7,2 Hz)	51,6 (s)	24,8 (s)	(calc. 216,5) [M + H] ⁺
1d	3,25 (<i>t</i>) (³ J _{нн} = 7,2 Hz)	2,67 (<i>t</i>) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	51,6 (s)	39,3 (s)	446,3 (calc. 446,3) [M + NH ₄] ⁺
1e	4,42 (<i>t</i>) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	2,66 (<i>t</i>) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	50,8 (s)	39,3 (s)	635,4 (calc. 635,4) [M + H] ⁺
L	4,42 (t) (³ J _{HH} = 7,2 Hz)	2,51 (<i>pq</i>) (³ J _{HH} ≈ 7,2 Hz)	50,8 (s)	24,8 (s)	319,2 (calc. 319,2) [M + H] ⁺

Condicions d'adquisició: ^a 400,1 MHz, CDCl₃, 298 K. ^b 100,6 MHz, CDCl₃, 298 K.

Taula 5.1. Caracterització de la família de compostos derivats del 10-bromo-1-decè.

En resum, s'han necessitat 6 etapes per a l'obtenció del lligand L i s'ha aconseguit amb un rendiment total del 86 %.

D'altra banda, amb la finalitat d'ampliar l'estudi es va pensar en ancorar també sistemes bidentats a les nanopartícules d'or, de manera que es va sintetitzar la 2-(5etinilpiridin-2-il)piridina. La seva formació s'aconsegueix mitjançant el procediment sintètic representat a l'esquema 5.7.⁷



Esquema 5.7. Ruta sintètica per a l'obtenció de la 2-(5-etinilpiridin-2-il)piridina.

Com es pot observar, en el procés d'obtenció són necessàries 4 etapes. Finalment la síntesi es completa amb un rendiment global del 73 %. Després de purificar el producte per sublimació al buit, es va comprovar la seva puresa per RMN de ¹H (figura 5.9).



Figura 5.9. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) de la 2-(5-etinilpiridin-2-il)piridina. *: CH₂Cl₂.

Desafortunadament, no ha estat possible sintetitzar el lligand que conté una unitat bipiridina amb el grup tiol (esquema 5.8). En tots els intents realitzats es va observar que la reacció *click* no es completava, essent la mescla de reactius de partida i productes de reacció molt difícil d'indentificar.



Esquema 5.8. Intent de síntesi del lligand amb bipiridina i un grup tiol.

5.3 OBTENCIÓ DE LES NANOPARTÍCULES D'OR ESTABILITZADES AMB EL LLIGAND L.

5.3.1 Síntesi i caracterització de les nanopartícules d'or.

La reacció de bescanvi de lligands és un mètode molt apropiat per aconseguir la funcionalització de nanopartícules d'or. Altrament, és sabut que en aquests processos les AuNPs estabilitzades amb cadenes alifàtiques curtes faciliten la incorporació d'una proporció més elevada de lligand entrant.^{8,9} Per tant, s'entén que per a l'ancoratge del lligand L s'hagin sintetitzat nanopartícules d'or estabilitzades amb 1-hexantiol (AuDHT) mitjançant el mètode bifàsic de Brust.¹⁰ Tot i això, prèviament es van portar a terme estudis d'intercanvi de lligands amb AuNPs estabilitzades amb 1-dodecantiol, però la proporció de lligand L introduït era pràcticament imperceptible. Concretament, utilitzant les mateixes condicions de reacció, la quantitat de lligand L ancorat a les AuNPs estabilitzades amb 1-dodecantiol, era més de 3 vegades inferior que la incorporada amb les AuNPs estabilitzades amb 1-hexantiol.

Tanmateix, és important saber que la presència de grups polars en els lligands pot comprometre la solubilitat de les nanopartícules en dissolvents orgànics comuns. Per tant, en primer lloc s'havia d'optimitzar la proporció entre ambdós lligands per tal d'obtenir AuNPs amb el nombre màxim de lligands L mantenint però, una solubilitat apropiada.

Mescla de lligands inicial ^a L:1-hexantiol	Ràtio dels lligands en les AuNPs finals ^b L:1-hexantiol	Solubilitat en dissolvents orgànics ^c	
1:0	Ø	insolubles	
1:2	1:5	insolubles ^d	
1:5	1:10	insolubles ^d	
1:10 ^e	1:20 ^e	solubles ^{d,e}	
1:20	1:30	solubles ^d	

La taula 5.2 mostra un recull dels resultats obtinguts en les diferents proporcions introduïdes.

^a Sabent que en les AuDHT la proporció en massa és de 1:4 hexantiol/AuNPs.¹⁰

^b Obtinguda per l'anàlisi del RMN de ¹H.

^c Dissolvents orgànics: CHCl₃, CH₂Cl₂, THF i toluè.

^d Després d'afegir el fragment metàl·lic.

^e NP1.

Taula 5.2. Proporcions de lligands entrants i ancorats a AuDHT, i solubilitats corresponents.

Així doncs, es va determinar que la relació molar de 1:10 L/AuDHT era la més apropiada per als nostres experiments. Així mateix, com es pot veure a la taula 5.2, proporcions elevades de lligand L produeixen AuNPs molt insolubles.

La reacció de bescanvi en diclorometà, entre **AuDHT** i lligand **L** (**NP1**), es representa a l'esquema 5.9.



Esquema 5.9. Representació esquemàtica de la formació de les NP1.

Les **NP1** obtingudes són solubles en dissolvents orgànics comuns (cloroform, diclorometà, THF, toluè), parcialment solubles en hexà, i insolubles en metanol i etanol. La caracterització per espectroscòpia de RMN de ¹H mostra la presència d'ambdós lligands: hexantiol i **L** (figura 5.9).



Figura 5.9. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) de les **NP1**. *: CH₂Cl₂. **: acetona. ***: H₂O.

No s'ha observat cap variació en el desplaçament dels protons del lligand L com a conseqüència de l'ancoratge a les nanopartícules. Així doncs, els protons del sistema heteroaromàtic del lligand L apareixen entre 8,64, 8,00 i 7,71 ppm, i els protons del metilè adjacent al triazol (¹CH₂) a 4,41 ppm. Cal recordar que l'eixamplament dels senyals és un fet habitual en els espectres de RMN ¹H de AuNPs. La resta de protons metilènics de ambdues cadenes alifàtiques apareixen solapades a 1,25 ppm. Finalment, es distingeix a 0,88 ppm un multiplet corresponent al metil terminal de l'hexantiol.

De la integració dels protons en α al triazol (¹CH₂) i dels protons corresponents al metil de l'hexantiol, se'n dedueix la proporció lligand **L**/1-hexantiol, que resulta ser de 1:20 després de 6 hores de reacció de bescanvi (taula 5.2). La proporció obtinguda, no varia si s'augmenta el temps de reacció a dos dies, indicant que s'ha assolit l'equilibri en l'intercanvi.

A continuació, les nanopartícules es van analitzar per espectroscòpia de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (figura 5.10). Si bé es pot distingir clarament la presència dels carbonis de la piridina (${}^{3}CH$ i ${}^{4}CH{}$) i del metil terminal de la cadena alifàtica de l'1-hexantiol a 14,3 ppm, és impossible adjudicar correctament tots els senyals dels carbonis metilènics entre 32 i 14 ppm, tot i l'adquisició d'un RMN bidimensional d'heterocorrelació ${}^{1}H{}^{-13}C{}$.



Figura 5.10. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K) de **NP1**.

La formació de les **NP1** es va corroborar mitjançant l'anàlisi per HRTEM. La figura 5.11a mostra una imatge HRTEM de les nanopartícules. Després del comptatge d'unes 250 AuNPs es va determinar que la mitjana del diàmetre era d'uns 2 nm (figura 5.11b).



Figura 5.11. (a) HRTEM de les NP1 i (b) histograma del diàmetre.

Paral·lelament, es va portar a terme un anàlisi termogravimètric per determinar tan el contingut d'or com la part orgànica de les **NP1** (figura 5.12). Com es pot apreciar,

la volatilització dels lligands té lloc en dues etapes. És possible que aquest fet es justifiqui per la presència de dos lligands diferents (1-hexantiol i L). A 500 °C però, s'ha eliminat la immensa majoria de fracció orgànica, deixant un 64,7 % d'or residual.





Amb els valors extrets de l'anàlisi per HRTEM i per TGA, s'ha pogut determinar la mitja de lligands ancorats per nanopartícula: 188 unitats d'hexantiol per 10 unitats de lligand L. Aquest valor ens serà útil per determinar la quantitat de centres metàl·lics per nanopartícula (necessari per l'estudi dels processos catalítics).

Finalment, les nanopartícules es van caracteritzar per les espectroscòpies de IR i UV-Vis. L'espectre IR de les **NP1** evidencia també la presència de les unitats piridina i triazol amb les bandes a 1628 cm⁻¹ i 1416 cm⁻¹, respectivament (figura 5.13). Per la seva part, l'espectre UV-Vis mostra una absorció continua que desapareix gradualment a longituds d'ona superiors, i un màxim d'absorció a 510 nm corresponent a la SPR que confirma que el diàmetre de les **NP1** és del voltant de 2 nm.



Figura 5.13. Espectre IR de NP1 (KBr, 298 K).

5.3.2 Incorporació dels fragments metàl·lics de ruteni i rodi.

Un cop s'havien sintetitzat i caracteritzat adequadament les **NP1**, el següent punt a considerar era la coordinació de fragments metàl·lics catalíticament actius a les unitats piridina de la perifèria. Per aquest motiu, les nanopartícules es van fer reaccionar amb els complexos [RuCl₂(*p*-cimè)]₂ i [RhCl(cod)]₂ (esquema 5.10).



Esquema 5.10. Representació esquemàtica de la formació de les NP2 i NP3.

El procés d'incorporació dels fragments metàl·lics es porta a terme en diclorometà a temperatura ambient durant 2 hores. Després d'aquest temps, les nanopartícules es netegen amb metanol (**NP2**) o hexà (**NP3**). Les AuNPs resultants són solubles en diclorometà, cloroform, benzè i toluè, parcialment solubles en THF, i totalment insolubles en hexà, metanol i etanol.

La incorporació dels fragments metàl·lics es pot comprovar amb l'anàlisi per espectroscòpia de RMN de ¹H. A tall d'exemple, la figura 5.14 mostra el RMN de ¹H en CDCl₃ de les **NP2**.



Figura 5.14. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) de les **NP2**. *: CH₂Cl₂. **: acetona. ***: H₂O.

Com es pot observar, d'una banda apareixen els senyals del *p*-cimè a 5,51, 5,26, 2,97 i 2,07 ppm, corresponents a ⁵CH, ⁶CH, ⁷CH i ⁴CH₃ respectivament. D'altra banda s'observen també els senyals dels protons del lligand **L**. Si bé el desplaçament del senyal corresponent al metilè ¹CH₂ (4,42 ppm) i als protons aromàtics ²CH (7,71 ppm) es mantenen invariables, s'observa un desapantallament del senyal corresponent al protó ³CH: de 8,66 (**NP1**) a 8,91 ppm. És clar que el desplaçament a camp baix del

senyal dels protons en α al nitrogen, posa de manifest la coordinació del complex de ruteni a la piridina.

Pel que fa a l'espectre de RMN de ¹H de les **NP3** (figura 5.15), s'observen també les ressonàncies del ciclooctadiè a 4,55 (⁴CH), 4,27 (⁶CH), 2,49 i 1,81 ppm (^{5/7}CH₂), així com els senyals del lligand **L**. Altrament, l'efecte de la coordinació del fragment metàl·lic a la nanopartícula es fa menys evident en el cas de les **NP3** (δ (³CH) = 8,70 ppm). D'acord amb els espectres de RMN de ¹H, la incorporació dels fragments metàl·lics no modifica la proporció relativa de lligands.



Figura 5.15. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) de **NP3**. *: CH₂Cl₂. **: acetona. ***: H₂O.

La figura 5.16 mostra les imatges HRTEM d'ambdues nanopartícules **NP2** i **NP3** així com els histogrames del seus diàmetres.



Figura 5.16. Imatges HRTEM i histogrames del diàmetre de NP2 (a) i (b), i NP3 (c) i (d), respectivament.

Així doncs, com s'esperava, d'una banda la incorporació del fragment metàl·lic no provoca canvis significatius en la mida del nuclis d'or de les nanopartícules, i de l'altra la proporció de lligands inicial es manté intacta tant per les **NP2** com per les **NP3**.

De l'anàlisi per espectroscòpia de IR de les nanopartícules **NP2** i **NP3** en resulten dos espectres gairebé idèntics (figura 5.17). Malauradament, les bandes específiques corresponents als fragments $RuCl_2(p-cimè)$ i RhCl(cod) apareixen solapades amb les corresponents a les nanopartícules d'or de partida (**NP1**).



Figura 5.17. Espectres IR de NP2 (línia vermella) i NP3 (línia negra) (KBr, 298 K).

Hom també podria esperar la presència, en els espectres UV-Vis, dels màxims a 290 nm i 411 nm corresponents al complex de ruteni, o del màxim a 367 nm corresponent al complex de rodi. No obstant, el plasmó que s'observa procedeix únicament del *core* d'or, ja que la quantitat dels fragments organometàl·lics no és suficientment gran per distingir-ne el seu màxim d'absorció.

Així doncs, els espectres UV-Vis de les **NP2** i **NP3** són molt similars al de les **NP1** (figura 5.18). El màxim corresponent a la SPR pràcticament no varia després de la funcionalització amb els fragments metàl·lics. Si bé el màxim per les **NP1** se situa a uns 510 nm, el màxim en la corba d'absorció per **NP2** i **NP3**, es situa en ambdós casos a uns 508 nm.



Figura 5.18. Espectres UV-Vis de NP1 (línia negra), NP2 (línia vermella) i NP3 (línia blava).

Finalment, les nanopartícules van ser analitzades per TGA. La volatilització dels components orgànics per ambdues **NP2** i **NP3** segueixen exactament el mateix patró mostrat per les **NP1**, és a dir, dos etapes perfectament marcades. De la mateixa manera, la volatilització és quasi total a aproximadament 500 °C, i el residu metàl·lic final és d'un 65,0 %.

En conclusió, s'han sintetitzat mitjançant processos d'intercanvi, nanopartícules d'or que contenen lligands L (NP1). A aquestes nanopartícules s'hi han coordinat fragments metàl·lics de Ru i Rh, i s'han obtingut les NP2 i NP3, respectivament.

5.4 CATÀLISI.

Com s'ha comentat anteriorment, l'any 1998 Tremel i col·laboradors van publicar per primera vegada l'ús de AuNPs com a suport de complexos metàl·lics per a reaccions catalítiques.¹¹ Des de llavors, diferents grups d'investigació han publicat la síntesi de AuNPs funcionalitzades amb una àmplia gamma de fragments organometàl·lics catalíticament actius.¹²⁻¹⁵ Així doncs, continuant amb la línia d'investigació inaugurada per Tremel, els esforços s'han centrat en utilitzar les nanopartícules d'or **NP2** i **NP3** en dos processos catalítics diferents.

Si bé la capacitat dels complexos de ruteni de promoure la isomerització d'alquens i poliens simples, així com la d'alguns diens s'ha estudiat extensament, les isomeritzacions d'alquens funcionalitzats han rebut menys atenció. D'aquest manera, el primer procés estudiat serà la isomerització catalítica del geraniol (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol) per part de les **NP2**.

D'altra banda, si es considera que durant les últimes dècades, la hidrogenació de diverses classes d'alquens catalitzada per rodi ha contribuït de manera molt important a la fabricació de fàrmacs i dels seus precursors,¹⁶ s'entén que en segon lloc els esforços s'hagin concentrat en l'estudi de la hidrogenació de l'1-octè per part de les **NP3**.

En primer lloc però, es van sintetitzar els complexos metàl·lics model [RuCl₂(3,5-lutidina)(*p*-cimè)] i [RhCl(cod)(py)], per determinar la seva activitat en sistemes catalítics més simples. L'esquema 5.11 mostra la ruta sintètica utilitzada.



Esquema 5.11. Reacció esquemàtica en l'obtenció dels compostos model (a) [RuCl₂(3,5-lutidina)(*p*-cimè)] i (b) [RhCl(cod)(py)].

A tall d'exemple, la figura 5.19 mostra l'espectre de RMN de ¹H del complex de rodi.



Figura 5.19. Espectre de RMN de ¹H del complex model [RhCl(cod)(py)].

Utilitzant el complex de rodi com a catalitzador, es va aconseguir un 100 % de hidrogenació de l'1-octè després de 4 hores de reacció i emprant una relació substrat/catalitzador de 500 a 1. En el cas de la isomerització del geraniol amb el complex de ruteni, es va aconseguir assolir un 50 % d'isomerització cap a l'aldehid E després de 48 hores de reacció.

Un cop comprovada l'activitat amb els compostos model, es va provar amb les nanopartícules d'or. Malauradament però, aquestes van resultar ser menys actives que els seus anàlegs moleculars. La isomerització del geraniol (esquema 5.12a) utilitzant **NP2** com a catalitzador (relació molar substrat/Ru de 200:1) en toluè va donar al voltant d'un 10 % de conversió total després de 72 hores de reacció, mentre que la hidrogenació de l'1-octè (esquema 5.12b) en presència de les **NP3** (200:1) en diclorometà, va ser d'un 8 % després de 4 hores de reacció.


Esquema 5.12. Reacció de la (a) isomerització del geraniol, i de la (b) hidrogenació de l'1-octè.

És evident que els resultats assolits són mediocres. Segurament l'ús de lligands funcionalitzats amb sistemes bidentats, com la bipiridina, podria millorar el comportament catalític d'aquestes espècies.

Tanmateix, es van observar processos d'aglomeració de les nanopartícules després de les catàlisis, probablement promoguts per les condicions de temperatura i pressió de les reaccions. L'aglomeració de les AuNPs podria ser la responsable de les baixes conversions obtingudes. D'altra banda, el procés de recuperació de les nanopartícules és notablement complicat i, com calia esperar, aquestes es mostraven totalment inactives en un segon cicle catalític. En vista d'aquests resultats es va decidir variar l'estratègia sintètica explorant la possibilitat de sintetitzar nous sistemes catalítics. Com es veurà el proper capítol, les nanopartícules magnètiques funcionalitzades amb lligands que contenen grups fosfina eren en principi, excel·lents candidats per aquests objectius.

5.5 **BIBLIOGRAFIA**

(1) Huisgen, R. Pure & Applied Chemistry **1989**, 61, 16.

(2) Huisgen, R.; Szeimies, G.; Möbius, L. *Chemische Berichte* **1967**, *100*, 2494.

(3) Ciana, L. D.; Haim, A. Journal of Heterocyclic Chemistry **1984**, *21*, 607.

(4) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 3057.

(5) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. Angewandte *Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596.

(6) Boisselier, E.; Diallo, A. K.; Salmon, L.; Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2729.

(7) Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziessel, R. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 1491.

(8) Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4212.

(9) Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. Accounts of Chemical Research **1999**, *33*, 27.

(10) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.

(11) Bartz, M.; Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. Angewandte Chemie International Edition **1998**, 37, 2466.

(12) Lin, Y.-Y.; Tsai, S.-C.; Yu, S. J. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 4920.

(13) Belser, T.; Jacobsen, E. N. Advanced Synthesis & Catalysis 2008, 350, 967.

126

(14) Belser, T.; Stöhr, M.; Pfaltz, A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8720.

(15) Marubayashi, K.; Takizawa, S.; Kawakusu, T.; Arai, T.; Sasai, H. *Organic Letters* **2003**, *5*, 4409.

(16) Dutta, D. K.; Deb, B. Coordination Chemistry Reviews 2011, 255, 1686.

6. NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES DIPOSITADES SOBRE MAGNETITA.

6 NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES DIPOSITADES SOBRE MAGNETITA.

6.1 OBJECTIUS.

En la gran majoria dels exemples de nanopartícules de magnetita funcionalitzades, els lligands estabilitzadors que s'utilitzen per coordinar complexos metàl·lics contenen àtoms de nitrogen (grups amina, azocicles,...). En contrast, els lligands estabilitzadors amb grups fosfina terminals han estat molt menys utilitzats.¹⁻³

En vista d'això, en aquest capítol es descriu la formació de nanopartícules de magnetita (Fe₃O₄) funcionalitzades amb lligands que contenen unitats fosfina, **Fe₃O₄dopPPh₂** (dop = dopamina), i s'analitza la seva capacitat per carregar diferents complexos metàl·lics, així com la possibilitat dipositar-hi les nanopartícules metàl·liques corresponents. D'aquesta manera, s'han sintetitzat nanopartícules de

magnetita amb nanopartícules de fins a tres metalls de transició diferents (Pd , Au i Rh) a la superfície.

A més, la comparació de la càrrega de Pd obtinguda separadament sobre les **Fe₃O₄dopPPh₂**, i les Fe₃O₄ nues, així com d'unes noves nanopartícules dissenyades expressament de Fe₃O₄ funcionalitzades amb unitats catecol (**Fe₃O₄catecol**), ha permès establir les vies d'incorporació del metall a les nanopartícules.

El bon comportament catalític dels nous catalitzadors magnètics s'ha demostrat en diversos processos, tals com les reaccions d'acoblament creuat C-C Suzuki-Miyaura i Heck-Mizoroki, la hidrogenació de l'estirè, l'epoxidació d'alquens i la reducció del 4nitrofenol. També s'ha estudiat per primera vegada una reacció seqüencial *one-pot*, que implica en primer lloc la reacció d'acoblament creuat C-C Suzuki-Miyaura entre l'1bromo-4-nitrofenol amb l'àcid fenilborònic, seguit de la reducció del grup nitro corresponent a amina.

En primer lloc però, es presenta una breu introducció on s'expliquen les propietats i les aplicacions de les nanopartícules superparamagnètiques de magnetita.

6.2 INTRODUCCIÓ.

En l'última dècada, l'ús de nanopartícules magnètiques (MNPs) ha suscitat un gran interès en gran part perquè, a diferència d'altres nanopartícules, poden ser atretes per un camp magnètic extern, la qual cosa permet separar-les fàcilment del medi de reacció. Com es veurà més endavant, aquesta propietat té un interès especial en catàlisi. Les MNPs estan formades generalment per elements magnètics, tals com el níquel, el cobalt, el ferro, i els òxids metàl·lics respectius. En aquesta tesi, s'estudiaran únicament les nanopartícules magnètiques d'òxid de ferro (Fe₃O₄) i comunament anomenades magnetita.

Certament, la magnetita és el material més magnètic de tots els minerals naturals existents a la terra i la seva formació s'observa tant en roques cristal·lines com en roques sedimentàries.⁴ El seu nom fa referència a una zona de l'antiga Grècia on la seva extracció era prominent, i tot i que normalment es troba en forma de partícules petites, també és possible trobar trossos més grans de magnetita cristal·litzada. Aquests cristalls, anomenats pedres imant, eren utilitzats antigament com a brúixoles.

En les següents pàgines es farà un breu resum de les seves propietats, s'explicaran els mètodes d'obtenció més rellevants, i s'enumeraran alguns exemples de la seva utilització en catàlisi.

6.2.1 Propietats.

6.2.1.1 Propietats magnètiques.

És clar que el comportament magnètic d'un material depèn bàsicament dels electrons dels àtoms que el constitueixen, concretament del nombre d'electrons desaparellats que posseeix cada àtom, i de l'orbital on es troben. En funció de la resposta davant d'un camp magnètic extern, els materials poden presentar cinc formes bàsiques de magnetisme: el diamagnetisme, el paramagnetisme, el ferromagnetisme, l'antiferromagnetisme i el ferrimagnetisme.

A grans trets, tots els materials que tenen els seus electrons aparellats, mostren una repulsió dèbil com a resposta a un camp magnètic aplicat, i es denominen diamagnètics. La resta de comportaments magnètics s'observen en materials que contenen electrons desaparellats. Tots aquets materials tenen moment magnètic, i es denominen paramagnètics. A baixes temperatures però, no s'observa paramagnetisme i l'acoblament entre els espins dels electrons genera els tres tipus de magnetisme col·lectiu: el ferromagnetisme, l'antiferromagnetisme i el ferrimagnetisme.

Quan s'aplica un camp magnètic a un material no diamagnètic tots els seus moments magnètics s'orienten en la mateixa direcció, la qual cosa genera una gran quantitat d'energia magnetostàtica. Això explica que el material en qüestió tendeixi a agrupar els dipols en regions denominades dominis magnètics (figura 6.1).⁵ Dins de cada domini, els espins estan orientats en la mateixa direcció però diferent a la dels altres dominis magnètics. Cada regió està separada per una paret, i la formació d'aquestes parets augmentarà de manera proporcional al volum dels materials. Tanmateix, quan la mida de la partícula del material disminueix, el nombre de dominis magnètics decreix fins a un valor crític (D_{CRIT}), i el material es converteix en un monodomini. A tall d'exemple, el valor D_{CRIT} per la magnetita és de 128 nm.⁶



Figura 6.1. Evolució dels dominis magnètics d'una nanopartícula magnètica en funció del seu radi.

Quan la mida de la nanopartícules de monodomini continua disminuint s'arriba al segon valor crític (D_{SP}), on apareix el fenomen anomenat superparamagnetisme.⁷ De manera simple, aquesta propietat consisteix en la capacitat de no conservar la magnetització després de l'acció d'un camp magnètic. El valor de D_{SP} de la magnetita està comprès entre 1 i 100 nm. Així doncs, les nanopartícules de magnetita de menys de 100 nm es converteixen en magnètiques en presència d'un imant o camp extern, però tornen al seu estat no magnètic original en absència d'ell.

Paral·lelament, la resposta dels materials a un camp magnètic aplicat, queda definida per l'existència d'un cicle d'histèresis. Aquest cicle es caracteritza per dos paràmetres principals: la remanència, i la coercitivitat (figura 6.2). De manera simple, la remanència és la magnetització que persisteix en un material després que es retiri el camp magnètic extern, i la coercitivitat fa referència al camp magnètic necessari per reduir la seva magnetització a zero. A diferència dels materials ferromagnètics (figura 6.2a), en els materials superparamagnètics, tals com les nanopartícules de magnetita (Fe₃O₄), la coercitivitat i la remanència arriben a zero, i no presenten cicle d'histèresi (figura 6.2b).



Figura 6.2. Corba d'histèresi (magnetització *M* en funció del camp magnètic aplicat *H*) característica de nanopartícules (a) ferromagnètiques i (b) superparamagnètiques.

6.2.1.2 Estructura cristal·lina.

Les nanopartícules de magnetita tenen una estructura tipus espinel·la inversa. A nivell general, les espinel·les són compostos amb fórmula $A^{tet}(II)B_2^{oct}(III)O_4$ i amb una cel·la elemental $A_8B_{16}O_{32}$. En el cas d'una espinel·la inversa, concretament per la magnetita, la meitat dels ions trivalents (Fe³⁺) ocupen forats tetraèdrics i l'altra meitat d'ions trivalents (Fe³⁺) ocupen conjuntament amb els ions divalents (Fe²⁺), els forats octaèdrics: B^T(AB)^OX₄. Així doncs, la unitat de cel·la d'una estructura d'espinela (tan cúbica o inversa) consisteix en vuit ions fèrrics als llocs tetraèdrics (llocs A) cada un amb quatre ions òxid veïns propers, i vuit ions fèrrics i vuit ions ferrosos als llocs octaèdrics (llocs B), cada un amb sis ions òxid veïns. Aquest sistema es pot escriure amb la fórmula estructural (Fe³⁺)_A[Fe²⁺ Fe³⁺]_BO₄. D'altra banda, els ions O²⁻ es troben formant un empaquetament cúbic compacte centrat a les cares (fcc) al llarg de la direcció (111). La figura 6.3 mostra la cel·la unitat de la magnetita.



Figura 6.3. Cel·la unitat de la magnetita (tipus espinela cúbica).

A mode de resum, les dades cristal·logràfiques de la magnetita queden recollides a la taula $6.1.^8$

Estructura	Cúbica
Grup espacial:	Fd-3m (№ 227)
Paràmetre de cel·la:	a = 8,3941 Å
Angle de cel·la:	α = 90 °
Nombre de fórmules per unitat de cel·la:	Z = 8
	Fe1: 8a, 0,1250, 0,1250, 0,1250
Paràmetres de posició atòmica:	Fe2: 16d, 0,5000, 0,5000, 0,5000
	O: 32e, 0,2549, 0,2549, 0,2549

Taula 6.1. Dades estructurals de la magnetita.⁸

6.2.2 Mètodes de síntesi.

Avui en dia, es troben descrits a la bibliografia un nombre molt elevat de mètodes per a la síntesi de nanopartícules de magnetita. Es poden portar a terme mitjançant microemulsions,⁹ síntesis sol-gel,¹⁰ reaccions sonoquímiques,¹¹ reaccions hidrotermals,¹² hidròlisis i termòlisis de precursors,¹³ síntesis per injecció de gasos¹⁴ o síntesis per electrospray.¹⁴

Tots aquests mètodes s'usen per a la formació de nanopartícules superparmagnètiques de composicions homogènies i amb distribucions de mida petites. Ara bé, el mètode de coprecipitació de sals de ferro és probablement la via més simple i eficient.¹⁵

D'aquesta manera, en el mètode de coprecipitació, els òxids de ferro es preparen normalment amb una mescla de salts d'ions Fe^{3+} i ions Fe^{2+} en medi aquós. La reacció química general de la formació de la magnetita (Fe_3O_4) està descrita en l'equació 6.1:

 $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^{-} \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$ Equació 6.1

No obstant, en funció de la relació de sals de ferro utilitzada, així com del pH del medi de reacció, es poden obtenir les diferents fases d'òxid de ferro (figura 6.4). D'acord amb la termodinàmica de la reacció, la formació de la magnetita s'espera a un pH entre 8,5 i 12, en una atmosfera inerta i amb una relació molar Fe³⁺/Fe²⁺ de 2 a 1.¹⁶



Figura 6.4. Representació de les fases formades en solució en funció de la composició i del percentatge de Fe^{3+} i Fe^{2+} en el sistema.

És important remarcar que les MNPs són molt actives químicament, i es poden oxidar a l'aire a maghemita (γ -Fe₂O₃). Consegüentment, les seves propietats

magnètiques es veuen afectades. Tanmateix, l'oxidació a l'aire no és l'única manera de transformar magnetita a maghemita. La transferència d'electrons o d'ions en funció del pH de la suspensió també poden estar involucrats en aquest canvi. En condicions àcides per exemple, els ions Fe²⁺ de la superfície són eliminats com a hexaaquacations en solució i es forma la maghemita (equació 6.2).

 $Fe_3O_4 + 2H^+ \longrightarrow \gamma - Fe_2O_3 + Fe^{2+} + H_2O$ Equació 6.2

Cronològicament, la primera síntesis controlada de nanopartícules de magnetita utilitzant la coprecipitació alcalina de sals de ferro (FeCl₃ i FeCl₂), va ser portada a terme per Massart i col·laboradors a l'any 1981.¹⁷ A més, van estudiar la formació d'aquestes nanopartícules en funció del medi de reacció i dels lligands estabilitzadors.

Així doncs, Massart va concloure que l'estat de les nanopartícules de magnetita està estretament relacionat amb el pH del medi i amb la naturalesa dels ions en solució (esquema 6.1). Per exemple, la presència de cations com l'amoni o metalls alcalins, donarà lloc a agregacions; en canvi, la presència de cations com el tetrametilamoni afavorirà la seva estabilitat en solució.



Esquema 6.1. Acció de les càrregues superficials i influència dels ions compensadors en la formació de nanopartícules de Fe_3O_4 .

A partir de l'inici marcat per Massart, en les tres últimes dècades s'han estudiat i optimitzat molts dels paràmetres en la formació de les nanopartícules de Fe₃O₄, per demostrar la influència de la base (NH₃, CH₃NH₂ o NaOH), del valor del pH, dels cations afegits (NH₄⁺, CH₃NH₃⁺, N(CH₃)₄⁺, Na⁺, Li⁺ o K⁺) i de la ràtio de Fe³⁺/Fe²⁺.¹⁵

Des de que s'ha comprovat que les propietats de les nanopartícules depenen estrictament de les seves característiques –la mida, la forma, i l'estructura–, sembla necessari emfatitzar en la importància d'obtenir nanopartícules monodisperses. En aquest context, el protocol descrit per Varma i Polshettiwar¹⁸ també és un bon mètode per a l'obtenció de nanopartícules de magnetita amb una monodispersitat elevada, i amb un diàmetre entre 10 i 15 nm.

La síntesis descrita per Polshettiwar es basa en la reacció dels sulfats de ferro (II) i ferro (III) en solució aquosa i en presència d'hidròxid d'amoni (equació 6.3). És clar que la relació molar entre Fe(III) i Fe(II) continua sent de 2 a 1.

$$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8NH_4OH \longrightarrow Fe_3O_4 + 4(NH_4)_2SO_4 + 4H_2O \qquad Equació 6.3$$

Un cop els sulfats de ferro estan en solució, s'ajusta el pH a 10 amb una solució d'hidròxid d'amoni. Aquesta sal, a part d'ajustar el pH estabilitza la nanopartícula amb anions hidròxid i cations amoni, que creen repulsions electrostàtiques en la superfície de les nanopartícules i n'eviten la seva aglomeració (figura 6.5). A més, la presència d'ions hidroxil obre la possibilitat d'ancorar-hi una àmplia varietat de lligands i modificar-ne les propietats. Si es suma la gran quantitat de nanopartícules que s'obtenen en una sola síntesi, i el fet que el seu diàmetre sigui petit i monodispers, s'entén que s'hagi fet ús d'aquest mètode per a la síntesi de nanopartícules de magnetita en la present tesi.



Figura 6.5. Representació esquemàtica de les nanopartícules de magnetita obtingudes pel mètode de Varma i Polshettiwar.¹⁸

6.2.3 Aplicacions catalítiques.

Les nanopartícules de magnetita són de gran interès per a una àmplia gamma de disciplines, incloent-hi els fluids magnètics,¹⁹ la biotecnologia i la biomedicina,²⁰ la ressonància magnètica nuclear,^{21,22} l'emmagatzematge de dades,²³ i la química ambiental,^{24,25} entre d'altres. En la majoria d'aquestes aplicacions, les partícules són especialment adients quan la seva mida resta per sota del valor crític (D_{SP}).

En el camp de la catàlisi, és molt important disposar de materials que mostrin activitats elevades i que sobretot puguin ser reciclats mitjançant processos simples de separació i de regeneració. En aquest context, les nanopartícules de Fe₃O₄ han demostrat ser unes excel·lents candidates com suports per a catalitzadors. En efecte, es pot dipositar sobre la superfície un bon nombre de metalls de transició que en molts casos actuen com a catalitzadors. El gran avantatge que presenten aquests sistemes catalítics heterometàl·lics és que es poden separar magnèticament del sí de la mescla de reacció, fent ús d'un imant extern. Aquesta propietat elimina el procés de filtració del catalitzador després de la finalització de la catàlisi,²⁶⁻²⁹ i consegüentment, redueix al màxim la pèrdua de catalitzador.^{30,31} És clar que aquesta propietat fa que siguin reutilitzables en successius cicles catalítics. De la mateixa manera, les modificacions a les que poden estar sotmeses les fan altament estables sota un rang de condicions molt diferents.^{32,33}

Actualment, l'ús de catalitzadors ancorats a Fe_3O_4 s'utilitza per a una àmplia gamma de transformacions catalítiques, incloent acoblaments C-C, hidrogenacions, oxidacions i reduccions. En aquest apartat es mostraran alguns dels exemples més destacats de reaccions catalitzades per aquest tipus de nanopartícules superparamagnètiques funcionalitzades.

Així doncs, l'aplicació de sistemes catalítics basats en suports magnètics, s'inicia a la dècada de 1970, on per primera vegada s'incorpora un suport magnètic basat per òxid de ferro i cel·lulosa, als enzims α -quimotripsina i β -galactosidasa.³⁴ Tot i això, en aquest estudi, els biocatalitzadors mostraven un activitat catalítica similar a la dels enzims no magnetitzats.

Avui en dia, a la bibliografia es troben exemples de complexos metàl·lics coordinats a lligands prèviament immobilitzats sobre nanopartícules de Fe₃O₄. En aquest sentit destaquen els treballs dels grups de Gao i col·laboradors,^{35,36} i de Jin i col·laboradors.³⁷ Els primers utilitzen nanopartícules d'uns 11 nm de diàmetre, i els segons usen com a plataforma d'ancoratge nanopartícules de 20 nm de diàmetre recobertes amb una capa d'òxid de silici de 7 nm de gruix. En tot cas, en ambdós casos coordinen complexos de pal·ladi(II) catalíticament actius a la perifèria (figura 6.6), i obtenen excel·lents rendiments per reaccions d'acoblament de Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki i Sonogashira.



Figura 6.6. Catalitzadors magnètics utilitzats per (a) Gao,^{35,36} i (b) Jin.³⁷

Es pot destacar també el treball del grup de Phan,³⁸ en el qual es descriu la coordinació de sals de pal·ladi a lligands heteroaromàtics immobilitzats sobre nanopartícules de magnetita d'entre 5 i 10 nm de diàmetre (esquema 6.2). El sistema

va ser utilitzat eficientment com a catalitzador per la reacció de Sonogashira entre el iodobenzè i el fenilacetilè. El nanocatalitzador es recupera magnèticament sense perdre la seva activitat durant més de 5 cicles.



Esquema 6.2. Síntesi esquemàtica del catalitzador de pal·ladi sintetitzat per Phan i col·laboradors.³⁸

Els grups de Lin i Liu, de forma paral·lela i independent, immobilitzen els complexos quirals de Ru, [Ru(4,4'-(TMS)₂-BINAP)(DMF)₂Cl₂], i de Rh, [RhCp*TsDPEN], (figura 6.7) per a la hidrogenació asimètrica de cetones aromàtiques.³⁹⁻⁴¹ Tot i que hi ha una diferència de diàmetre considerable entre els dos tipus de nanocatalitzadors, 10 i 400 nm respectivament, ambdós sistemes mostren conversions al voltant del 98 % i enantioselectivitats del 97 %. Aquests excel·lents resultats es mantenen durant 15 cicles catalítics en el cas del complex de Ru i durant 10 cicles en el cas del catalitzador de Rh.



Figura 6.7. Nanocatalitzadors sintetitzats per (a) Lin i col·laboradors,^{39,40} i (b) Liu i col·laboradors.⁴¹

Un altre treball d'interès és el publicat per el grup de Rossi i col·laboradors.⁴² En aquest treball es descriu la síntesi de nanopartícules de pal·ladi ancorades a nanopartícules de magnetita, prèviament recobertes per una capa d'òxid de silici. Així, les nanopartícules tenen uns 10 nm de diàmetre i estan recobertes d'una capa de SiO₂ d'uns 30 nm de gruix. És destacable el fet que per primera vegada es proposa un mecanisme raonable per la formació i deposició de les nanopartícules metàl·liques. Per la seva banda, les nanopartícules de Pd mesuren entre 3 i 4 nm. A més, demostren que la presència de lligands 2-(difenilfosfino)benzaldehid ancorats a la perifèria de les nanopartícules de magnetita (esquema 6.3), fa que en primer lloc el catalitzador resultant tingui més activitat, i en segon lloc, que sigui reutilitzable en més cicles catalítics. S'entén doncs, que tan la capa d'òxid de silici com els lligands estabilitzadors eviten la degradació de les nanopartícules i en mantenen la seva activitat.



Esquema 6.3. Representació esquemàtica de l'obtenció del nanocatalitzador descrit per Rossi i col·laboradors.⁴²

Paral·lelament, els grups de Li i Ma immobilitzen també nanopartícules de pal·ladi de 9 nm de diàmetre, sobre nanopartícules de magnetita funcionalitzades amb lligands amina, d'uns 35 nm de diàmetre.⁴³ Estudien la reacció de Heck-Mizoroki entre diferents bromobenzens substituïts i alquens, obtenint conversions de l'ordre del 95 %, que a més a més, es mantenen intactes durant com a mínim vuit cicles catalítics.

Són també destacables les aportacions de Varma i col·laboradors, en particular la síntesi de microestructures de magnetita, a les quals immobilitzen nanopartícules de pal·ladi.⁴⁴ Aquests nanocatalitzadors resulten ser actius en les reaccions d'acoblament C-C de Heck-Mizoroki, Suzuki-Miyaura i Sonogashira. D'altra banda, l'any 2009 el mateix grup de Varma, publica la conversió de diferents nitrils substituïts a les amides corresponents en medi aquós, utilitzant un sistema catalític anàleg però amb nanopartícules de ruteni.⁴⁵ El sistema catalitza les reaccions d'hidrogenació amb un 85 % de conversió en tots els casos, la qual es manté durant tres cicles catalítics.

Un altre grup interessat en la immobilització de nanopartícules metàl·liques sobre magnetita és el de Süss-Frink i col·laboradors,⁴⁶ els quals descriuen la síntesis de nanopartícules de magnetita d'uns 15 nm de diàmetre, per a la hidrogenació selectiva de cetones α,β -insaturades. Per aquest propòsit, immobilitzen a la perifèria de la magnetita complexos de [RuCl₂(C₆H₆)]₂ i obtenen les nanopartícules de ruteni corresponents mitjançant la reducció d'aquests complexos amb hidrogen molecular.

Tanmateix, també es poden dipositar nanopartícules metàl·liques sobre magnetita nua. És el cas del treball publicat pel grup de Frank Glorius.⁴⁷ En aquest treball es descriu la deposició de nanopartícules de pal·ladi sobre magnetita, i la posterior modificació del sistema amb el lligand quiral NHC^{*} (esquema 6.4). Amb aquesta modificació, s'aconsegueixen excel·lents conversions compaginades amb bons excessos enantiomèrics, en la α -arilació asimètrica de cetones amb halurs d'aril.



Esquema 6.4. Preparació de les nanopartícules Fe₃O₄@Pd modificades per NHC quirals.⁴⁷

Tot i que s'han publicat un nombre molt elevat de nanopartícules monometàl·liques suportades sobre nanopartícules de magnetita, els treballs de nanopartícules magnètiques que continguin dos o més tipus de metalls no són tant abundants. A la bibliografia s'han descrit sistemes core/shell de nanopartícules de magnetita i Au/Ag,⁴⁸ Pt/Au,⁴⁹ Pd/Au,⁵⁰ i nanopartícules de magnetita amb satèl·lits de Ag@Pd,⁵¹ entre pocs altres. D'entre tots ells és necessari ressaltar la feina de Schaak i col·laboradors.⁵² Aquests autors demostren que es pot sintetitzar de manera raonada

arquitectures complexes de nanopartícules híbrides, per exemple, heterotrímers $Fe_3O_4@Pt/M$ (M = Au, Ag, Ni, Pd), heterotetràmers $Fe_3O_4@Au@Pt/M$ (M = Pb, Cu), i oligòmers d'ordre superior basats en els bloc de construcció anteriors (esquema 6.5).



Esquema 6.5. Rutes sintètiques en l'obtenció de: (a) heterotrímers $Fe_3O_4@Pt/M$ (M = Au, Ag, Ni, Pd), (b) heterotetràmers $Fe_3O_4@Au@Pt/M$ (M = Pb, Cu), i (c) oligòmers $Fe_3O_4@Pt/Au$ d'ordre superior; publicades per Schaak i col·laboradors.⁵²

Molt menys presents a la bibliografia són els sistemes catalítics magnètics de nanopartícules estabilitzades amb fragments orgànics quirals i catalíticament actius.^{45,53-56} D'entre ells, destaca el treball de Garrell i col·laboradors,⁵³ on es descriu l'estabilització de nanopartícules de magnetita amb 2,2,4,4-tetrametilpiperdine-1-oxil (TEMPO) per a l'oxidació selectiva d'alcohols. Les nanopartícules magnètiques obtingudes tenen uns 12 nm de diàmetre, i la seva activitat és excel·lent. Les conversions són de l'ordre del 95 % i es mantenen durant més de vint cicles catalítics.

En resum, s'ha pogut comprovar la voluntat d'ancorar espècies actives per una àmplia gamma de reaccions catalítiques. D'aquesta manera, s'han aconseguit suportar a la perifèria de la magnetita tan complexos metàl·lics o nanopartícules metàl·liques, com lligands orgànics. Per altra banda, les diferents solubilitats d'aquests nanocatalitzadors han permès, en alguns casos, dispersar-los en un major rang de dissolvents. No obstant, totes aquestes modificacions mantenen intactes les seves propietats magnètiques i continuen permetent en tots els casos la seva fàcil recuperació i reutilització.

6.3 OBTENCIÓ DE LES NANOPARTÍCULES MAGNÈTIQUES.

6.3.1 Síntesi i caracterització de les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂.

Com s'ha comentat anteriorment, les nanopartícules magnètiques s'han sintetitzat mitjançant el procediment descrit per Varma i Polshettiwar.¹⁸ Així doncs, es dissolen els sulfats de ferro (III) i ferro (II) en aigua i en una proporció 2 a 1, i s'ajusta el pH de la solució a 10 mitjançant l'addició d'una solució aquosa de NH₄OH. Després d'una hora en agitació a 50 °C, la mescla es deixa refredar a temperatura ambient i es torna a ajustar el pH a 7. En aquest punt, les nanopartícules s'extreuen magnèticament, i s'assequen al buit durant dues hores a 60 °C. Les nanopartícules de magnetita s'obtenen com a un sòlid magnètic negre i cristal·lí.

La formació de les nanopartícules es corrobora mitjançant l'anàlisi per HRTEM. Les nanopartícules són esfèriques i monodisperses (figura 6.8a), la mitjana del diàmetre de les quals és de $12,4 \pm 0,9$ nm (figura 6.8c).



Figura 6.8. (a) Imatge HRTEM de les nanopartícules Fe_3O_4 , (b) transformada de Fourier d'una nanopartícula, i (c) histograma del diàmetre de les nanopartícules (extret després del comptatge d'unes 250 nanopartícules de Fe_3O_4).

Les nanopartícules també es van analitzar per espectroscòpia d'infraroig. Principalment, les bandes que s'observen a l'espectre IR (figura 6.9) són les que corresponen a les vibracions de l'enllaç O-H a 3412 i 1618 cm⁻¹, i la corresponent a la vibració de l'enllaç Fe-O a 573 cm⁻¹.



Figura 6.9. Espectre IR de les nanopartícules de Fe₃O₄ (KBr, 298 K).

Atès que preteníem funcionalitzar les nanopartícules de magnetita amb lligands amb grup fosfina, vam sintetitzar la molècula de dopamina amb un grup fosfina terminal, **dopPPh₂**, mitjançant l'acoblament de la dopamina amb l'àcid 4-(difenilfosfino)benzoic en DMF i a temperatura ambient (esquema 6.6).



Esquema 6.6. Ruta sintètica per obtenir la **dopPPh₂**. EDC: 1-Etil-3-(3-Dimetilaminopropil)Carbodiimida; NHS: N-HidroxiSuccinimida.

La formació d'aquest compost es pot seguir per les tècniques de caracterització habituals. La figura 6.10 mostra el RMN de ¹H i el RMN de ³¹P{¹H}.



Figura 6.10. RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K) i RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K), del lligand **dopPPh₂**. *: DMF; **: CH₂Cl₂.

Per una banda, l'aparició d'un únic senyal a -5,5 ppm a l'espectre de ${}^{31}P{}^{1}H$, indica la presència de fosfina lliure. D'altra banda, el *pseudo*quadruplet a 3,65 ppm (⁵CH₂) en l'espectre de RMN de ¹H indica la formació de l'enllaç amida entre la dopamina i l'àcid (difenilfosfino)benzoic. No obstant, és necessària una purificació del producte mitjançant una columna cromatogràfica de gel de sílice, utilitzant com a eluent una mescla d'acetat d'etil/metanol 20 a 1. El rendiment final de la reacció és del 77 %.

El lligand **dopPPh₂** també s'ha caracteritzat per espectroscòpia d'IR, on s'observa clarament la banda corresponent al stretching de l'enllaç amida (N-C=O) a 1637 cm⁻¹ (figura 6.11), i per espectrometria de masses ESI (–) (881,3 m/z, $[2M - H]^{-}$) (figura 6.12).



Figura 6.11. Espectre IR del lligand dopPPh₂ (KBr, 298 K).



Figura 6.12. Espectre de masses ESI (-) del lligand dopPPh₂.

En aquest punt, el lligand va ser ancorat directament a les nanopartícules de Fe_3O_4 prèviament sintetitzades, en metanol i mitjançant ultrasons. Les noves $Fe_3O_4dopPPh_2$ es renten repetidament amb metanol per tal d'eliminar l'excés de lligands. La presència d'una banda a 1638 cm⁻¹ corresponent a la vibració de l'enllaç amida (N-C=O) a l'espectre IR, confirma la incorporació del lligand a la superfície de la magnetita. Tot i que les bandes corresponents a les altres vibracions d'enllaç de la **dopPPh_2** són imperceptibles, es va corroborar la seva presència mitjançant anàlisi elemental. El percentatge en pes del lligand **dopPPh_2** ancorat va resultar ser del 3,88 %.

L'estructura cristal·lina d'ambdues nanopartícules de magnetita (Fe_3O_4 i $Fe_3O_4dopPPh_2$) s'ha posat de manifest per XRD. Com es mostra a la figura 6.13, els dos difractogrames són idèntics i indiquen que la incorporació del lligand no afecta a l'estructura cristal·lina de les nanopartícules. El pics de difracció més intensos a 20 de 30,077 (220), 35,426 (311), 43,054 (400) i 53,412 (422) confirmen que es tracta d'un cristall de magnetita. Els patrons 01-001-111 i 01-082-1533 de la base de dades de Powder Diffaction File (PDF) corroboren els resultats obtinguts.



Figura 6.13. Difractogrames XRD de (a) Fe₃O₄ i (b) Fe₃O₄dopPPh₂.

La magnetita es pot oxidar a l'aire per formar la maghemita (γ -Fe₂O₃), i a més es pot transformar a hematita (α -Fe₂O₃), però l'absència dels pics de difracció d'ambdues espècies (segons els patrons de la PDF) indica que cap d'elles és present a la mostra.

Amb les dades obtingudes dels difractogrames i aplicant l'equació de Scherrer (equació 6.4), es pot calcular la mida teòrica de les nanopartícules.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \qquad Equació 6.4$$

on d és la mida de la nanopartícula (nm), K és un factor de correcció (0,9 per a la Fe₃O₄), λ es la longitud d'ona dels raigs X (nm), β és l'amplada a la meitat del màxim del pic més intens (331) (radiants) i θ és l'angle de Bragg (radiants).

La mida teòrica de les nanopartícules de magnetita nues és de 16,9 nm, i de 16,8 nm un cop ancorada la **dopPPh**₂. El diàmetre obtingut experimentalment (12,4 \pm 0,9 nm) difereix del calculat teòricament, però els 3-4 nm de diferència entren dins del marge d'error acceptat en l'aplicació de l'equació de Scherrer.

6.3.2 Càrrega metàl·lica a les Fe₃O₄dopPPh₂.

6.3.2.1 Síntesi de les Fe₃O₄dopPPh₂@M (M = Pd, Au, Rh).

La immobilització de fragments metàl·lics sobre les nanopartícules magnètiques pot transcórrer per dues rutes diferents. La primera, consisteix en la coordinació de la sal metàl·lica als grups hidroxil de la perifèria de nanopartícules de Fe₃O₄ nues, i l'anomenarem *reacció directa*. La segona suposa la coordinació de les sals metàl·liques a les fosfines terminals dels lligands dopPPh₂, presents en les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂**. Sigui a través d'una ruta o de l'altra, un cop els complexos metàl·lics queden ancorats, s'hi afegeix un agent reductor (en el nostre cas és el NaBH₄). Després de la reducció, els àtoms metàl·lics s'agreguen, formen les nanopartícules metàl·liques corresponents, i es dipositen sobre la superfície de la magnetita. La segona ruta és la més emprada a la literatura, ja que els processos de nucleació i de creixement de les nanopartícules han demostrat estar fortament lligats als lligands estabilitzadors i a la seva afinitat amb els metalls coordinats.^{43,49} És a dir, s'obtenen nanopartícules més monodisperses i menys agregats quan la reducció dels àtoms metàl·lics té lloc en presència de lligands estabilitzadors.

En aquesta tesi, el procediment seguit per a la incorporació de pal·ladi en les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2$ consta de tres etapes. En primer lloc, s'addiciona el K₂[PdCl₄] en una solució de $Fe_3O_4dopPPh_2$ prèviament dispersades en aigua, i s'agita la mescla durant 2 hores a temperatura ambient. En segon lloc, les nanopartícules es separen magnèticament i es renten amb aigua per tal d'eliminar l'excés de sal. En tercer lloc, es tornen a dispersar les nanopartícules en aigua i es redueix el pal·ladi amb NaBH₄ per de formar les PdNPs. Finalment, es renten les nanopartícules amb aigua i acetona, i s'assequen al buit. El percentatge en pes de pal·ladi dipositat a les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd$ és de l'1,30 %.

En tot cas, és sorprenent que en totes les publicacions en les que descriuen la síntesi de nanopartícules metàl·liques dipositades sobre nanopartícules magnètiques funcionalitzades, generalment fent ús de lligands nitrogenats, atribueixin el total de metall incorporat només a la segona ruta. És a dir, el metall és dipositat fent ús només de la coordinació amb els lligands. És més que probable que les dues vies operin simultàniament, i que en conseqüència el contingut total de metall sigui la suma de les dos contribucions.

Així que per a entendre millor el rol del lligands de dopPPh₂ ancorats a les nanopartícules de magnetita i també per comparar resultats, es van preparar nanopartícules de **Fe₃O₄@Pd** mitjançant el mateix tractament, amb K₂[PdCl₄] en aigua, però amb nanopartícules nues de Fe₃O₄. El contingut de pal·ladi en aquestes mostres va resultar ser inferior, al voltant d'un 1,10 %.

En aquest punt va semblar adequat avaluar la contribució de cada una de les dues rutes en la incorporació del pal·ladi. En una primera aproximació, hom podria pensar que la càrrega de pal·ladi ancorada a les nanopartícules via fosfina es podria deduir simplement per la diferència entre el % ancorat en la reacció directa, i el % en la reacció amb **Fe₃O₄dopPPh₂**; per tant, en el nostre exemple seria d'un 0,20 %. Tot i així, en aquesta suposició no es considera el fet que el lligand dopPPh₂ bloqueja l'activitat d'un gran nombre de grups hidroxil, i inhibeix d'aquesta manera part de la càrrega de pal·ladi a través de la reacció directa. Per tenir en compte aquest fet, es van sintetitzar nanopartícules de magnetita estabilitzades amb catecol (figura 6.14), a les quals anomenem **Fe₃O₄catecol**. És clar que el catecol és un lligand que no admet la coordinació d'ions metàl·lics.



Figura 6.14. Estructura de la dopPPh₂ i del catecol.

El percentatge de pal·ladi dipositat en les nanopartícules **Fe₃O₄catecol** és del 0,65 %. És raonable pensar que aquest percentatge no hauria de diferir molt del pal·ladi ancorat als hidroxils superficials de les **Fe₃O₄dopPPh₂**. D'aquesta manera, del total de Pd incorporat a les **Fe₃O₄dopPPh₂**, un 0,65 % estaria atribuït només al metall

coordinat als grups fosfina. Tot i així, hem de ser més precisos, i si considerem que els lligands dopPPh₂ són més voluminosos que el catecol, s'haurien incorporat a nanopartícules del mateix diàmetre més unitats de catecol que de dopPPh₂. És a dir, les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂** haurien d'oferir més grups hidroxil disponibles per a la reacció directa.

De fet, el percentatge en pes dels lligands ancorats a la Fe₃O₄ és de 1,14 % per al catecol i, com s'ha comentat anteriorment, del 3,88 % per dopPPh₂. Per tant, en 1 mg de nanopartícules s'incorporen $1,04\cdot10^{-1}$ µmol de catecol, i $8,79\cdot10^{-2}$ µmol de dopPPh₂. En conseqüència, la càrrega de pal·ladi (0,65%) en les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂** a través dels hidroxils superficials s'hauria d'augmentar un 15 % (fins a un 0,75 %). Així doncs, els resultats obtinguts per a la deposició de Pd a través de la reacció directa amb els grups hidroxil (0,70-0,80 %) i mitjançant els grups fosfina dels lligands dopPPh₂ (0,50-0,60 %), indiquen que ambdues rutes contribueixen de manera similar, però amb una participació lleugerament superior per part de la reacció directa. De manera més aclaridora, la taula 6.2 recull tots els % obtinguts fins a aquest punt.

NPs	Contingut de	Contingut de pal·ladi ^b (% en pes)	Contingut de pal·ladi ^a (μmol) _	Contribució de les	
	lligand ancorat ^a			diferents vies ^b (%)	
	(µmol)			fosfina	hidroxils
Fe ₃ O ₄	Ø	1,10	1,03·10 ⁻¹	Ø	100
$Fe_3O_4dopPPh_2$	8,79·10 ⁻²	1,30	1,22·10 ⁻¹	≈45 ^c	≈55 ^c
Fe ₃ O₄catecol	1,04·10 ⁻¹	0,65	6,11·10 ⁻²	Ø	100

^a Per 1 mil·ligram de nanopartícules.

^b Respecte al contingut total de pal·ladi.

^c Tenint en compte les correccions corresponents.

Taula 6.2. Resum dels resultats obtinguts en les càrregues de pal·ladi a les diferents nanopartícules.

Un cop determinada la participació de cada una de les dues vies a la càrrega de metall, es va ampliar l'estudi ancorant or i rodi, seguint exactament la mateixa metodologia que la utilitzada pel pal·ladi. Per a incorporar l'or, es va utilitzar el complex [AuCl(tht)] i es va afegir a **Fe₃O₄dopPPh₂** dispersades en diclorometà. Després

del tractament adequat es va reduir l'or amb una solució aquosa de NaBH₄, i tal com s'esperava, les nanopartícules d'or es van dipositar sobre la superfície de la magnetita. El contingut d'or en les **Fe₃O₄dopPPh₂@Au** és de l'1,89 %.

El rodi es va immobilitzar sobre les nanopartícules de **Fe₃O₄dopPPh₂** mitjançant la reacció amb RhCl₃ en aigua. En una segona etapa, la reducció amb NaBH₄ va formar les RhNPs que es van dipositar sobre la superfície de la magnetita. El contingut de rodi però és més petit que els trobats per l'or i pel pal·ladi, un 0,53 %. Aquesta disminució del contingut de rodi es pot explicar si es té en compte que el Rh³⁺ pot oxidar la fosfina a òxid de fosfina, i bloquejar la seva capacitat de coordinadora. És raonable doncs, que el % trobat sigui més petit.

En la línia del mecanisme prèviament suggerit per Rossi i col·laboradors,⁴² en la present tesi es proposa que els complexos de Pd (II) i Au (I) reaccionen per una banda amb les fosfines dels lligands dopPPh₂ ancorats a la magnetita per donar les unitats terminals PdCl₂(PPh₂)₂ i AuCl(PPh₂), i per l'altra amb els hidroxils superficials. Així doncs, en una primera etapa els ions metàl·lics es coordinen als grups fosfina dels lligands i/o als hidroxils de la superfície de la magnetita. En una segona etapa, el metall és reduït i es formen les nanopartícules corresponents (que es dipositen sobre les nanopartícules de Fe₃O₄), deixant una altra vegada els lligands fosfina i els hidroxils lliures per acceptar una nova càrrega de metall (esquema 6.7).



Esquema 6.7. Vista esquemàtica de la formació de les Fe₃O₄dopPPh₂@Pd.

Per confirmar aquest mecanisme, es van afegir dues noves càrregues successives de pal·ladi sobre les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**. En efecte, l'anàlisi per ICPoes demostrava que el contingut total de Pd es doblava (2,46 %,

Fe₃O₄dopPPh₂@2xPd) i es triplicava (3,80 %, **Fe₃O₄dopPPh₂@3xPd**), en relació al contingut de Pd obtingut amb només una càrrega (1,30 %).

El mecanisme d'incorporació del Rh (III), en canvi, funciona diferent. En primer lloc el rodi oxida la fosfina a òxid de fosfina i posteriorment es coordina als hidroxils de la superfície de la magnetita en forma de Rh (I), i potser també en forma de Rh (III). Podem dir per tant, que el cas del rodi l'única via possible és la coordinació directa als hidroxils, atès que el seu caràcter oxidant inhibeix de forma permanent la possibilitat d'incorporar més metalls via fosfina.

6.3.2.2 Caracterització de les $Fe_3O_4dopPPh_2@M$ (M = Pd, Au, Rh) i les $Fe_3O_4@M$ (M = Pd, Rh).

Per determinar el seu comportament magnètic, les nanopartícules es van analitzar amb un magnetòmetre a 300 K. L'absència del cicle d'histèresi indica que totes les nanopartícules responen a un comportament superparamagnètic, i és clar, no es detecta magnetització remanent en cap de les mostres.

La figura 6.15 mostra la seqüència de magnetitzacions obtingudes partint de les nanopartícules nues de Fe₃O₄, fins a les que contenen tres càrregues de pal·ladi (Fe₃O₄dopPPh₂@3xPd).



Figura 6.15. Magnetització (*M*) es funció del camp aplicat (*H*) per les diferents nanopartícules superparamagnètiques.

Com es podia esperar, la magnetització de les nanopartícules nues i les $Fe_3O_4dopPPh_2$ és pràcticament la mateixa (74,86 emu·g⁻¹ i 74,37 emu·g⁻¹ respectivament). És destacable però, que la coordinació de la sal de pal·ladi faci disminuir la magnetització (70,40 emu·g⁻¹). No obstant, l'efecte es fa més evident quan després de la reducció del pal·ladi es dipositen les nanopartícules a la superfície de la magnetita (65,37 emu·g⁻¹), i encara més, després de la tercera càrrega del metall (44,6 emu·g⁻¹). Tot i aquesta reducció de la magnetització, aproximadament d'uns 30 emu·g⁻¹ en el cas de les $Fe_3O_4dopPPh_2@3xPd$, les nanopartícules poden ser aïllades magnèticament amb facilitat.

En el cas de l'or i del rodi, les magnetitzacions de saturació són en tots els casos molt similars. La figura 6.16 mostra les seves corbes de magnetització.



Figura 6.16. Magnetització (*M*) es funció del camp aplicat (*H*) per les diferents nanopartícules de magnetitat que contenen rodi i or.

En les nanopartícules que contenen or coordinat ($Fe_3O_4dopPPh_2@Au^{+}$), s'observa un decreixement del màxim de magnetització molt subtil (72,99 emu·g⁻¹). Un cop formades les nanopartícules d'or ($Fe_3O_4dopPPh_2@Au$), el màxim de magnetització disminueix fins a 70,17 emu·g⁻¹.

Per la seva part, les nanopartícules que contenen rodi mostren un comportament molt similar a les **Fe₃O₄dopPPh₂@Au**. Tot i això, el decreixement encara és més petit: el màxim de magnetització és de 72,43 emu·g⁻¹ per a les **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh³⁺**, i de 71,56 emu·g⁻¹ per a les **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh**.

D'altra banda, les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@M$ (M = Pd, Au, Rh) s'han analitzat per HRTEM. En tots els casos, les nanopartícules de magnetita mantenen el diàmetre inicial d'uns 13 nm. Apareixen a més a més, les nanopartícules de Pd, Au i Rh immobilitzades a la superfície. Aquestes nanopartícules metàl·liques es poden distingir clarament de les de Fe_3O_4 per la diferència entre els seus contrastos. En les imatges HRTEM de les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** s'observa en primer lloc la presència de nanopartícules monodisperses de magnetita d'uns 13 nm de diàmetre (figura 6.17a). En segon lloc, apareixen també nanopartícules de Pd aproximadament d'uns 2 nm de diàmetre (marcades amb les fletxes blanques, figura 6.17a), dipositades uniformement sobre les nanopartícules de magnetita.

La figura 6.17b mostra la imatge de les nanopartícules de magnetita nues amb una càrrega de Pd (**Fe₃O₄@Pd**). Per una banda, per comparació amb les de **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** s'observa en primer lloc que la forma de les nanopartícules de magnetita és més irregular. Per altra banda, es poden veure també nanopartícules petites de pal·ladi. En aquest cas però, tenen una dispersió més elevada i el seu diàmetre oscil·la entre 2 i 6 nm. Aquest fet doncs, està en acord al que caldria esperar per sistemes sense lligands que actuen com a plataforma de nucleació.

D'altra banda, si es comparen les imatges de les nanopartícules amb una i tres càrregues de pal·ladi (figura 6.17c), s'observa un nombre més elevat de nanopartícules però, mantenint un diàmetre de 2 nm. Es dedueix llavors, que les nanopartícules de pal·ladi formades en la primera i la segona càrrega no actuen com a centres de nucleació per a la formació de les següents PdNPs.



Figura 6.17. Imatges HRTEM de (a) **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**, (b) **Fe₃O₄@Pd** i (c) **Fe₃O₄dopPPh₂@3xPd**. Les fletxes blanques indiquen les PdNPs.

Pel que fa a les nanopartícules de **Fe₃O₄dopPPh₂@Au**, el nucli de Fe₃O₄ també manté el diàmetre d'uns 13 nm. No obstant, les nanopartícules d'or obtingudes són considerablement més grans que les de pal·ladi, i tenen un diàmetre d'entre 10 i 30 nm (figura 6.18).


Figura 6.18. Imatges HRTEM de les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂@Au.

Les imatges de HRTEM de les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@Rh$ (figures 6.19a i 6.19b) mostren també nanopartícules de Fe_3O_4 d'uns 13 nm de diàmetre. D'altra banda, s'observen també nanopartícules esfèriques de rodi d'entre 4 i 6 nm de diàmetre.



Figura 6.19. Imatge HRTEM de les (a) nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh**, i (b) l'amplificació corresponent. Les fletxes blanques indiquen les RhNPs.

La composició de les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@M$ (M = Pd, Rh) també es va analitzar per XPS. S'observen doncs, els pics corresponents al carboni, al fòsfor i els

pics corresponents als dos estats d'oxidació del ferro de la Fe₃O₄. A més a més, també s'observen clarament els pics de pal·ladi i rodi.

La figura 6.20 mostra l'espectre de les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd$. Els pics observats a les energies d'enllaç del Pd $3d_{5/2}$ (335,6 eV) i del Pd $3d_{3/2}$ (340,8 eV), confirmen la presència de Pd⁰. Tot i així, s'observen també els pics que indiquen la presència de Pd²⁺, a 337,2 eV i 342,4 eV. És molt probable que sigui el resultat de l'oxidació de les nanopartícules de pal·ladi per l'exposició a l'aire. També s'ha determinat que la relació atòmica Pd/Fe és de 0,062.



Figura 6.20. Espectre XPS de les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂@Pd.

També es van analitzar les nanopartícules **Fe₃O₄@Pd**. A l'espectre obtingut s'observen els màxims corresponents a les energies d'enllaç del Pd⁰, i també apareixen els corresponents a la presència de Pd²⁺. La relació atòmica Pd/Fe però, és substancialment més petita (0,015). Tenint en compte que el contingut de pal·ladi en ambdues mostres és molt similar (1,10-1,30 % en pes), i que la XPS és una tècnica superficial que no permet veure els àtoms interns de les nanopartícules, la disminució

en la relació atòmica Pd/Fe indica que les PdNPs haurien de ser més grans. Aquest resultat està d'acord amb la informació extreta de l'anàlisi de les imatges HTREM.

Les dades obtingudes per les nanopartícules amb tres càrregues de pal·ladi també són rellevants. La relació Pd/Fe trobada és el triple (0,183) que la corresponent a una càrrega (0,062), confirmant la informació extreta per HRTEM.

L'espectre XPS de les nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@Rh$ evidencia els dos estats d'oxidació del rodi, Rh^0 [307,5 ($Rh 3d_{5/2}$) i 312,2 ($Rh 3d_{3/2}$)] i Rh^{3+} [309,0 ($3d_{5/2}$) i 313,7 ($Rh 3d_{3/2}$)] (figura 6.21). En aquesta mostra també s'observa un baix contingut de Rh en concordança amb els resultats obtinguts per ICPoes i HRTEM.



Figura 6.21. Espectre XPS de les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂@Rh.

6.3.3 Síntesi i caracterització de les nanopartícules magnètiques que contenen dos o tres metalls diferents.

Avui en dia, els nanocatalitzadors basats en dos o tres metalls presenten un interès molt elevat, ja que en molts casos l'efecte cooperatiu entre els metalls fa que el potencial catalític sigui molt més alt si es compara amb el dels mateixos catalitzadors monometàl·lics per separat

Així doncs, el procediment experimental seguit per a la càrrega dels metalls a les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂** obre la possibilitat de dipositar dos o més metalls diferents a la seva superfície, si es té en compte que els lligands fosfina i els grups hidroxils resten lliures després de la formació de la primera nanopartícula. En certa manera, aquesta estratègia és una extensió de la utilitzada per a dipositar les tres càrregues de pal·ladi (**Fe₃O₄dopPPh₂@3xPd**).

El primer objectiu va ser aconseguir nanopartícules de Pd i Au immobilitzades sobre nanopartícules de Fe₃O₄. El procediment utilitzat implica en primer lloc la deposició de les nanopartícules de Pd, utilitzant exactament el mateix mètode descrit anteriorment. En segon lloc, les nanopartícules es dispersen en diclorometà en presència de [AuCl(tht)], i es redueixen amb una solució aquosa de NaBH₄ (esquema 6.8).



Esquema 6.8. Visió esquemàtica en la formació de les Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au.

El contingut de pal·ladi i d'or dipositats sobre la superfície de les nanopartícules de magnetita és del 1,25 i 1,81 %, respectivament. La figura 6.22a mostra una imatge TEM del conjunt de nanopartícules $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd/Au$. Les nanopartícules d'or, amb un diàmetre de 10 a 30 nm, es distingeixen clarament de les de magnetita pel seu contrast. D'altra banda, les nanopartícules de pal·ladi (figura 6.22b) són molt més petites (2 nm aproximadament), la qual cosa dificulta la seva localització. Per tal d'identificar-les amb més facilitat, es va analitzar la mostra per High-Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM). En aquesta tècnica, el contrast i la intensitat de les imatges de les nanopartícules equivalen aproximadament al quadrat del nombre atòmic del metall, i estan també estretament relacionats amb el seu gruix. Per tant, és normal que les nanopartícules d'or (Z = 79, d = 10-30 nm) es distingeixin més clarament que les pal·ladi (Z = 46, d = 2 nm). A la figura 6.22c s'observen d'una banda nanopartícules més brillants, corresponents a les d'or, i tot i que tenen un contrast molt dèbil, s'observen també les nanopartícules més petites, corresponents a les de pal·ladi.



Figura 6.22. Imatges (a) TEM, (b) HRTEM i (c) HAADF-STEM de les nanopartículesFe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au. Les fletxes blanques indiquen la presència de nanopartícules de Pd.

El sistema de nanopartícules que conté tan rodi com pal·ladi és va sintetitzar de manera anàloga, utilitzant K₂[PdCl₄] i RhCl₃ com a reactius i aigua com a dissolvent. En aquest cas, és molt important recalcar que el percentatge de metall ancorat està fortament relacionat amb l'ordre en el qual es depositen els metalls. Com s'ha comentat anteriorment, els ions Rh³⁺ oxiden els grups fosfina a òxid de fosfina i inhibeixen la seva capacitat coordinadora. Així, quan s'incorpora primer el pal·ladi el contingut és del 1,28 % i només del 0,91 % quan s'incorpora en segon lloc. S'entén doncs, que quan s'incorpora el Pd en segon lloc, la reacció directa és la que contribueix majoritàriament en la càrrega total de metall. En canvi, pel rodi el percentatge és similar en ambdues mostres: 0,54 % quan s'afegeix en segon lloc i 0,59 %, quan es fa en primer lloc.

En l'anàlisi per TEM de les $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd/Rh$ és difícil diferenciar les PdNPs i les RhNPs donat que el diàmetre de les nanopartícules és bastant petit i molt similar (figura 6.23a). Tot i així, mitjançant l'anàlisi per HRTEM (figura 6.23b) sí que s'han pogut localitzar i determinar els seus diàmetres: de 1 a 4 nanòmetres en ambdós casos. Malauradament, ni l'anàlisi per HAADF-STEM (figura 6.23c) permet la distinció entre dues nanopartícules, degut en primer lloc a la semblança entre seus nombres atòmics [Z = 46 (Pd) i 45 (Rh)], i en segon lloc a la similitud dels seus diàmetres.



Figura 6.23. Imatges (a) TEM, (b) HRTEM i (c) HAADF-STEM de les nanopartícules
Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Rh. Les fletxes blanques indiquen la presència de nanopartícules de Pd i Rh.

Les nanopartícules trimetàl·liques que conten Pd, Au i Rh, s'han obtingut utilitzant també el mateix procediment sintètic. En primer lloc es diposita el pal·ladi, seguit de l'or i del rodi. Les nanopartícules adequades per a la observació per TEM s'han aconseguit després de tres càrregues successives de pal·ladi, una d'or i tres més de rodi. Així doncs, el percentatge final de metalls a la mostra és de 3,45 % de Pd, 1,83 % de Au i 1,36 % de Rh. Per tant, 1 mg de nanopartícules conté 0,32, 0,09 i 0,13 µmol de Pd, Au i Rh, respectivament.

La figura 6.24a mostra una imatge obtinguda a través de l'anàlisi per HAADF-STEM. Gràcies a la diferència entre els nombre atòmics es podien distingir entre AuNPs ($Z_{Au} = 79$) i PdNPs/RhNPs ($Z_{Pd/Rh} = 45/46$). Les nanopartícules més grans, entre 10 i 30 nm, corresponen a les AuNPs (indicades amb fletxes blanques), mentre que les més petites, són les de Rh i Pd (entre 1 i 4 nm de diàmetre).



Figura 6.24. (a) Imatge HAADF-STEM de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh**. Les fletxes blanques indiquen les AuNPs. La regió ressaltada en la imatge (a) correspon a la imatge (b). (c) Espectre EDX de les nanopartícules marcades com I, II i III.

La composició de les nanopartícules es va avaluar mitjançant espectroscòpia Energy Dispersive X-ray (EDX). La figura 6.24c mostra els espectres EDX per cada una de les nanopartícules (I, II i III) marcades amb cercles de la figura 6.24b.

En el rang d'energia que es mostra, es poden observar els dos pics espectrals característics del Rh (espectre II): un pic amb més intensitat a 2,696 KeV (Rh L α 1) i un de més petit a 2,834 KeV (Rh L β 1). Així mateix, els pics espectrals característics del Pd (espectre I) es troben a 2,838 KeV (Pd L α 1) i a 2.990 KeV (Pd L β 1). És clar, que hi ha un solapament considerable entre els pics de Rh L β 1 i Pd L α 1. No obstant, és possible distingir entre el Rh i el Pd a partir dels altres dos pics no solapats (Rh L α 1 i Pd L β 1). A tall d'exemple, l'espectre I (figura 6.24c) mostra dos pics de Pd i un pic de Rh L α 1 addicional a 2,696 KeV. Això significa que les nanopartícules I es componen principalment de Pd, però amb un contingut relativament petit de Rh. L' espectre II en canvi, mostra una nanopartícula majoritàriament de Rh, amb un baix contingut de Pd.

L'estudi dels espectres obtinguts a partir de desenes de nanopartícules va revelar que les nanopartícules més petites estan formades només per Rh, per Pd, o bé per Pd amb diferents quantitats de Rh (espectres 4-7, figura 6.25b). Tanmateix, les nanopartícules més grans i brillants que corresponen a les AuNPs, no només estan constituïdes per or, sinó que també contenen petites quantitats de pal·ladi i rodi. Aquest fet s'observa amb claredat a l'espectre III de la figura 6.24c, i als espectre 1 a 3 de la figura 6.25b.



Figura 6.25. (a) Imatge HAADF-STEM de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh**, i (b) espectres EDX de les corresponents nanopartícules marcades de 1 a 7.

Per determinar la distribució espacial del rodi i del pal·ladi a les nanopartícules d'or, s'han pres imatges EDX de les nanopartícules més brillants. La figura 6.26b mostra els mapes elementals de Au, de Pd/Rh i de Fe, extrets de l'espectre EDX obtingut a partir de l'àrea marcada amb el rectangle blanc de la imatge HAADF-STEM (figura 6.26a).



Figura 6.26. (a) Imatge HAADF-STEM de les Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh i (b) mapes elementals calculats a partir de les imatges EDX obtingudes de l'àrea marcada amb un rectangle en blanc. El mapa RGB s'ha generat utilitzant vermell pel Pd/Rh, verd pel Au, i blau pel Fe.

Com es pot observar, les dades extretes del EDX revelen que la nanopartícula més brillant a la part superior de la imatge 6.26b, esta constituïda per un nucli d'or i una capa de rodi i/o pal·ladi a la perifèria. Les altres tres nanopartícules a la part inferior estan constituïdes de rodi i/o pal·ladi. Malauradament, degut al solapament dels pics Rh L β 1 i Pd L α 1, no es va poder determinar la distribució espacial dels àtoms de Pd i Rh en la mateixa nanopartícula.

La presència de les nanopartícules de Pd i Rh també es va analitzar per HRTEM. La figura 6.27a mostra un elevat nombre de nanopartícules d'entre 1 i 3 nanòmetres dipositades sobre la superfície de magnetita. El conjunt d'imatges HRTEM de la figura 6.27b mostren les estructures cristal·lines fcc de les nanopartícules així com la seva morfologia típica d'octaedre truncat. En canvi, de les AuNPs presents a la mostra no se'n va poder determinar la seva estructura cristal·lina.



Figura 6.27. (a) Imatge de TEM de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh** que mostra la presència de nanopartícules de Pd i Rh dipositades sobre la superfície de la magnetita. (b) Imatges HRTEM de tres nanopartícules de Pd/Rh i els corresponents plans [110].

Finalment, a tall de resum, la taula 6.3 mostra el conjunt de nanopartícules heterometàl·liques sintetitzades amb els percentatges de metall corresponents.

Nanonartícules	Contingut de metall (% en pes) ^a			
	Pd	Au	Rh	
Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @Pd/Au	1,25	1,81	Ø	
Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @Pd/Rh	1,28	Ø	0,54	
Fe₃O₄dopPPh₂@Rh/Pd	0,91	Ø	0,59	
Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh	3,46 ^b	1,83	1,36 ^b	

^a Obtinguts per l'anàlisi per ICPoes.

^b Després de tres càrregues de metall.

Taula 6.3.Contingut metàl·lic en el conjunt de nanopartícules sintetitzades: $Fe_3O_4dopPPh_2@M/M'$ (M/M' = Pd/Au, Pd/Rh, Rh/Pd) i $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd/Au/Rh$.

6.4 CATÀLISI.

Un cop sintetitzades i caracteritzades les nanopartícules heterometàl·liques, es va procedir a avaluar la seva activitat catalítica en diferents reaccions. També, per a aquestes mateixes reaccions es va provar el potencial catalític de les nanopartícules Fe₃O₄ nues, i de les **Fe₃O₄dopPPh₂**. En tots els casos, es va trobar que l'activitat era gairebé nul·la, posant de manifest que l'activitat catalítica procedeix fonamentalment de les nanopartícules metàl·liques de pal·ladi, or i rodi.

6.4.1 Hidrogenació de l'estirè.

Les reaccions d'hidrogenació catalitzades per rodi i per les respectives nanopartícules, són molt utilitzades no solament en química fina sinó també a escala industrial. En aquest marc, la possibilitat d'incorporar nanopartícules de rodi sobre magnetita incrementa l'interès d'aquest tipus de catalitzadors.⁵⁷

Així doncs, es van fer servir les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh** com a catalitzador de la hidrogenació de l'estirè (esquema 6.9).



Esquema 6.9. Hidrogenació de l'estirè.

Per a la reacció d'hidrogenació, es carrega el reactor amb el catalitzador i el substrat (estirè), i es segella a una pressió d'hidrogen de 20 bars i a 50 °C. Després de 5 hores de reacció, les nanopartícules es separen magnèticament de la mescla i són reutilitzades en el següent cicle. La taula 6.4 mostra la activitat catalítica del nanocatalitzador de rodi, reutilitzable en més de 5 cicles sense pèrdues significants en la seva activitat.

Cicle	1 ^b	2	3	4	5
Conversió (%) ^a	96,4	97,6	99,2	97,2	97,5

Condicions de reacció: estirè (0,15 mmol), $Fe_3O_4dopPPh_2@Rh$ (0,75 µmol Rh), diclorometà (5 mL), 50 °C, 20 bar H₂, 5 hores.

^a Vers a la formació de l'etilbenzè.

^b S'obté també un 2 % d'etilciclohexà.

Taula 6.4. Cicles de reutilització de les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂@Rh en la hidrogenació de l'estirè.

El resultats obtinguts estan en la línia de les conversions prèviament descrites a la bibliografia.⁵⁸⁻⁶⁰

A la bibliografia també es troben descrits una àmplia varietat de catalitzadors basats només en RhNPs. Encara que amb les RhNPs s'obtenen amb temps més curts i temperatures més baixes, conversions de l'ordre del 100 %,⁶¹⁻⁶³ cal dir que els processos d'extracció i reutilització del catalitzador són o bé molt complicats, o bé inexistents. D'aquí, el potencial del nanocatalitzador **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh** descrit en aquesta memòria.

Cal remarcar que les reaccions catalítiques amb les mateixes condicions però utilitzant nanopartícules nues de Fe₃O₄ (sense presència de Rh) van donar una conversió inferior al 10 % després de 8 hores de reacció.

6.4.2 Epoxidació del trans-estilbè.

S'ha provat també l'epoxidació d'alquens catalitzada per les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Au**. Per aquest propòsit s'han seguit les condicions de reacció utilitzades pel grup de Caps i col·laboradors (esquema 6.10).⁶⁴



Esquema 6.10. Reacció d'epoxidació del *trans*-estilbè. Condicions de reacció: *trans*-estilbè (1 mmol), **Fe₃O₄dopPPh₂@Au** (10 µmol Au), metilciclohexà (20 mL), tert-butilhidroperòxid (4 mmol), 80 °C, 24 hores. Els resultats obtinguts en aquest treball, en termes de conversió i selectivitat, són anàlegs als descrits a l'article de referència per sistemes $Fe_3O_4@Au$. La taula 6.5 els recull.

Catalitzador	Conversió (%) ^a	Selectivitat (%) ^b
Fe₃O₄dopPPh₂@Au	86	65

^a Total dels productes d'oxidació vers a la quantitat inicial de *trans*-estilbè.

^b Vers a l'obtenció de l'epòxid del *trans*-estilbè.

Taula 6.5. Resultats obtinguts en l'epoxidació del trans-estilbè.

Com és pot observar a la taula 6.5, s'obté un 85 % de productes d'oxidació, dels quals, un 65 % correspon a l'epòxid del *trans*-estilbè. Al nostre coneixement, aquest és el primer exemple de l'epoxidació del *trans*-estilbè utilitzant com a catalitzador nanopartícules d'or dipositades sobre magnetita.

És interessant notar que el sistema TiO₂@Au ofereix conversions similars però amb selectivitats (vers a l'epòxid) més elevades.⁶⁵⁻⁶⁷

D'aquí es dedueix l'interès d'assolir sistemes catalítics formats per nanopartícules d'or dipositades sobre nanopartícules de magnetita recobertes d'una capa d'òxid de titani Fe₃O₄/TiO₂@Au. Així, d'una banda es pot mantenir la conversió i la selectivitat del procés catalític (per a sistemes TiO₂@Au), i d'altra banda, és possible recuperar el catalitzador d'una forma simple i eficaç. Treballs preliminars duts a terme en el nostre grup semblen reforçar aquesta idea.

6.4.3 Reaccions d'acoblament creuat C-C.

6.4.3.1 Suzuki-Miyaura.

És sabut que els acoblaments creuats Suzuki-Miyaura entre halurs d'aril i àcids arilborònics catalitzats per pal·ladi, tenen moltes aplicacions en química fina i en síntesi farmacèutica.⁶⁸⁻⁷²

El procés es representa en l'esquema 6.11:



Esquema 6.11. Reacció d'acoblament creuat C-C entre halurs d'aril i àcids fenilborònics.

Aquesta reacció d'acoblament dóna com a producte principal l'acoblament creuat entre el substrat (halur d'aril) l'àcid fenilborònic. No obstant, poden formar-se com a subproductes de reacció els homoacoblament tan del substrat com de l'àcid fenilborònic.

En aquest context, es va avaluar l'activitat de les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂@Pd com a catalitzador de les reaccions d'acoblament creuat Suzuki-Miyaura entre l'àcid fenilborònic i els halurs d'aril que es mostren a la taula 6.6.

Entrada ^a	Substrat	Producte	Rendiment	Bifenil ^b	Selectivitat ^c
Littladd	Cascilat	i i oudete	(%)	(%)	(%)
1	MeO-Br	MeO-	100	8	92
2	ОНС————Br	онс-	100	0	100
3	O ₂ N-Br	0 ₂ N-	100	0	100
4	————Br		58	0	100
5	HO	но	32	7	78
6	NBr		25	0	100
7	Br		11	0	100
8			7	7	0
9	онс————————————————————————————————————	онс-	5	0	100
10	-CI		4	2	50

^a Condicions de reacció: substrat (1,0 eq), PhB(OH)₂ (1,2 eq), KOH (2,0 eq), Pd (0,5 mol %), toluè, 100 °C, 6 h.

^b Basats en la quantitat inicial d'àcid fenilborònic.

^c Selectivitat cap a l'heteroacoblament.

Taula 6.6. Rendiments de la reacció d'acoblament creuat C-C Suzuki-Miyaura de diferents substrats amb l'àcid fenilborònic.

El procediment general consisteix en dispersar l'àcid fenilborònic (1,2 eq), l'hidròxid de potassi (2,0 eq) i les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** (0,5 mol % de Pd), en la solució de l'halur d'aril (1,0 eq) corresponent, en toluè i sota atmosfera inerta. Després de 6 hores a 100 °C, es deixa refredar la reacció a temperatura ambient i amb l'ajut d'un imant extern es separa el catalitzador del sí de la dissolució.

Els millors resultats en termes de conversió i selectivitat s'han obtingut amb els bromoarens para-substituïts amb grups electroatraients (entrades 1 a 3 de la taula 6.6). Com es conegut en aquests tipus de reaccions,⁴² les conversions dels bromoarens amb grups electrodonadors disminueixen significativament (entrades 4 a 7 de la taula 6.6). L'abast de la reacció es va ampliar a l'estudi de cloroarens (entrades 9 i 10, taula 6.6) els quals van resultar ser molt menys actius que els respectius bromoarens.⁷³

Un dels valors afegits d'aquest catalitzador és que és del tot innecessari afegir lligands fosfina lliures per portar a terme la reacció. En aquest sistema catalític, ja hi ha un excés de lligand gràcies a que les fosfines ancorades a la magnetita ja han estat alliberades. La reutilització del catalitzador **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**, és va investigar mitjançant la reacció de l'àcid fenilborònic amb el 4-bromoanisol. Després de la finalització de la reacció, les nanopartícules van ser fàcilment recuperades de la mescla de reacció amb l'ajut d'un imant extern, i després de ser netejades exhaustivament amb toluè, reutilitzades en un segon cicle catalític. Les nanopartícules mantenien intactes la selectivitat i la conversió durant deu reaccions successives. A més, l'anàlisi per ICPoes del catalitzador després dels 10 cicles va determinar que només s'havia perdut un 0,20 % del total del pal·ladi present a la mostra.

D'altra banda, per descartar tota activitat relacionada amb el suport catalític, es va portar a terme la reacció catalítica amb el 4-bromoanisol amb les mateixes condicions, però utilitzant les nanopartícules de magnetita sense pal·ladi, i amb presència (**Fe**₃**O**₄**dopPPh**₂) o absència (Fe₃**O**₄) del lligand estabilitzador **dopPPh**₂. Com era d'esperar, l'activitat de les nanopartícules sense pal·ladi era nul·la.

Finalment, es va portar a terme un experiment de separació magnètica en calent per tal de determinar el caràcter homo o heterogeni del procés catalític. Per a aquest propòsit, es va fer reaccionar l'àcid fenilborònic i el 4-bromoanisol sota les

mateixes condicions que en les proves prèvies. Passats 30 minuts de reacció, el catalitzador es separa magnèticament de la solució, i la resta de la mescla es continua agitant a 100 °C durant 6 hores. El control acurat de la reacció, després de més de cinc hores, mostra que la conversió sense catalitzador (**Fe**₃**O**₄**dopPPh**₂**@Pd**) només augmenta un 5% (figura 6.28). Aquest fet evidencia la poca contribució del pal·ladi lixiviat a l'activitat catalítica. És a dir, la catàlisi es duta a terme a través d'un procés essencialment heterogeni.



Figura 6.28. Test de lixiviació per a les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** en l'acoblament creuat Suzuki-Miyaura: (♦) amb catalitzador i (●) sense catalitzador.

6.4.3.2 Heck-Mizoroki.

La reacció de Heck-Mizoroki també constitueix un mètode estàndard per a la formació d'enllaços C-C àmpliament utilitzat en química fina. Bàsicament, consisteix en l'acoblament C-C catalitzat, entre una olefina i un halur d'aril o de vinil (esquema 6.12).^{74,75}



Esquema 6.12. Representació esquemàtica de la reacció d'acoblament creuat C-C Heck-Mizoroki.

Cicle ^a	Conversió (%) ^b	Selectivitat (%)		
		<i>cis</i> -estilbè	trans-estilbè	
1	93	13	87	
2	59	24	76	
3	28	39	61	

Breument, en les condicions utilitzades es va fer reaccionar el iodobenzè (1,0 eq), l'estiré (1,5 eq), la trietilamina (1,5 eq) i el catalitzador (**Fe₃O₄dopPPh₂@Pd²⁺**, 0,1 mol % de Pd), en DMF i a 100 °C. La taula 6.7 mostra el resultats obtinguts.

^a Condicions de reacció: iodobenzè (1,0 eq), estirè (1,5 eq), trietilamina (1,5 eq), $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd^{2+}$ (0,1 mol % Pd), DMF, 100 °C i 8 hores.

^b Conversió total respecte la quantitat inicial de iodobenzè.

Taula 6.7. Recull de resultats en la reacció de Heck-Mizoroki.

Com es pot veure a la taula 6.7 (cicle 1), del primer ús de les nanopartícules en resulta una excel·lent conversió (93 %), que està d'acord amb els resultats publicats prèviament a la bibliografia per a sistemes de Fe₃O₄ i Pd.^{43,44,76}

A més, amb aquests resultats, s'ha augmentat tant la conversió com la selectivitat cap a la formació del producte *trans*, en comparació a les proves prèvies portades a terme pel nostre grup d'investigació.⁷⁷ D'altra banda, és interessant subratllar que s'ha aconseguit una conversió molt més elevada que l'obtinguda a l'article de referència (38 %).⁷⁵

Tanmateix, el rendiment de la reacció baixa sobtadament en la primera reutilització (59 %), i disminueix encara més després el tercer cicle (28 %). El color vermell de la mescla catalítica després de cada cicle, suggereix la presència de Pd²⁺ dissolt. La descoordinació del pal·ladi explica doncs, la disminució de l'activitat catalítica de les nanopartícules.

6.4.4 Reducció del 4-nitrofenol.

La reducció de nitrocompostos a les amines corresponents és una reacció molt important en química, ja que les amines orgàniques són primera materia per a la producció de polímers, fàrmacs, agroquímics i gomes plàstiques.⁶⁰

La reducció del 4-nitrofenol (4NF) a 4-aminofenol (4AF) mitjançant borohidrur de sodi (esquema 6.13) s'ha utilitzat com a reacció model per avaluar l'activitat catalítica d'un bon nombre de catalitzadors.⁷⁸⁻⁸¹ Aquest fet es deu bàsicament a que, tant els reactius com els productes de reacció, són fàcilment detectables per espectroscòpia UV-Vis, i perquè no s'observa la formació de subproductes de reacció.



Esquema 6.13. Reducció del 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

En aquest treball, a més, ens interessava comparar el comportament catalític de les nanopartícules de magnetita monometàl·liques Fe₃O₄dopPPh₂@M (M = Au, Pd) amb les nanopartícules que contenen ambdós metalls, Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au, en aquesta reacció.

De manera general, dins d'un tub d'assaig agitat magnèticament, es fan reaccionar el 4NF (0,06 mmol), el NaBH₄ (6,00 mmol) i el nanocatalizador, en 5 mL d'aigua. La reducció del 4-nitrofenol a 4-aminofenol es monitoritza per espectroscòpia de UV-Vis. Per això, es dilueixen 40 µL de la mescla catalítica en una cubeta de quars que conté 3 mL d'aigua, i se'n enregistra l'espectre. Cada catalitzador necessita un temps diferent per a la conversió total de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. S'entén doncs que s'hagi variat l'interval de temps per la presa de les alíquotes en cada una de les reaccions.

A tall d'exemple, la figura 6.29 mostra l'avanç de la reacció quan s'utilitzen les Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au com a catalitzador.



Figura 6.29. Espectre d'absorció UV-Vis de la reducció catalítica, per part de les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au**, del 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Un cop s'addiciona el catalitzador (Fe₃O₄dopPPh₂@M, M = Au/Pd, Au, Pd) a la solució aquosa que conté 4NF i NaBH₄, s'observa un decreixement del màxim d'absorció a 400 nm, corresponent al 4-nitrofenolat de sodi, i l'aparició d'un màxim d'absorció a 317 nm, corresponent al 4AF. La intensitat dels màxims de cada una de les espècies varia amb el temps, i informa de l'avanç de la reacció. D'aquesta manera, en el transcurs de la reducció del grup nitro, el màxim a 400 nm (4NF) disminueix d'intensitat, i paral·lelament, augmenta la intensitat del màxim a 317 nm (4AF). És clar, que un cop finalitzada la reacció només s'observa el màxim corresponent al 4AF. La reacció utilitzant les nanopartícules heterometàl·liques Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au finalitza en 90 segons. En canvi, les reaccions catalitzades per les espècies homometàl·liques, ho fan en 4 i 13 minuts per les nanopartícules Fe₃O₄dopPPh₂@Pd i Fe₃O₄dopPPh₂@Au, respectivament.

Per eliminar els possibles efectes de la magnetita en la reducció del 4NF, es va provar la catàlisi però en absència de NaBH₄. En aquest cas, no s'observa cap decreixement del màxim corresponent al 4NF, fins i tot després d'una hora de reacció.

Està descrit que quan la concentració de NaBH₄ supera la de 4NF en una relació [NaBH₄]/[4NP] de 100 a 1, la reducció es pot considerar com una reacció de pseudoprimer ordre. Per tant, amb els espectres UV-Vis de les tres reduccions es van poder determinar les relacions lineals entre el $ln([C]_o/[C]_t)$ i el temps de reacció (t) per als tres sistemes catalítics (figura 6.30).



Figura 6.30. Relació lineal entre el $\ln([C]_o/[C]_t)$ i el temps de reacció, el la reducció del 4NF pels tres tipus de nanopartícules: (•) Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au, (•) Fe₃O₄dopPPh₂@Pd i (\circ) Fe₃O₄dopPPh₂@Au. [C]_o i [C]_t representen la concentració de 4NF a l'inici de la reacció i a un temps *t*, respectivament.

Com es pot comprovar a la figura 6.30, les dades obtingudes coincideixen amb els paràmetres d'una reacció de primer ordre. D'aquesta manera, les constants de velocitat poden ser calculades a partir de l'equació $\ln([C]_o/[C]_t) = k \cdot t$ (taula 6.8). El valor de les constants indica que el catalitzador amb més activitat correspon a les nanopartícules que conten ambdós metalls (**Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au**).

Catalitzador	<i>k</i> (s ⁻¹)	R ²
Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au	0,047	0,992
Fe₃O₄dopPPh₂@Pd	0,020	0,971
Fe₃O₄dopPPh₂@Au	0,005	0,976

Taula 6.8. Comparació entre la constant de velocitat (k) i la R² en la reducció del 4NF per als diferents catalitzadors.

És interessant recalcar que les constants de velocitat calculades són del mateix ordre o fins i tot superen a les publicades actualment a la bibliografia.⁸²⁻⁸⁵

Donat que les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au** resultaven ser les més actives, es va comprovar la seva capacitat de reutilització. El resultat va ser que la reacció mantenia la conversió al 100 % en menys de dos minuts durant 5 cicles successius. A partir del sisè cicle, la conversió i el temps de reacció decreixia lentament.

6.4.5 Reacció seqüencial: Suzuki-Miyaura i reducció del grup NO₂.

En vista de tots els precedents, i tenint en compte que les nanopartícules que contenen Pd i Au poden catalitzar tant els acoblaments creuats C-C com la reducció del 4-nitrofenol, es va dissenyar un reacció tàndem simple que contenia ambdós processos (esquema 6.14). Per a catalitzar la reacció es van triar les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au**.



Esquema 6.14. Reacció catalítica seqüencial: (a) reacció d'acoblament creuat C-C Suzuki-Miyaura i (b) reducció de l'1-nitrobifenil a 1-aminobifenil.

En la primera etapa, es dispersen l'1-bromo-4-nitrobenzè (1 eq), l'àcid fenilborònic (1,2 eq), l'hidròxid de potassi (2 eq) i les nanopartícules **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au** (1 mol % Pd) en 4 mL de toluè, i s'escalfa la mescla a 100 °C durant 6 hores. Després d'aquest temps, quan es dona per finalitzat l'acoblament C-C, s'afegeix 1 mL d'una solució aquosa de NaBH₄ (10 eq) a la mescla de reacció. Tan l'acoblament creuat C-C com la conversió del compost nitro a l'amina corresponent, es va quantificar per cromatografia de gasos. Després del primer cicle, es va assolir al voltant del 94 % del producte 1-aminobifenil. No obstant, la reutilització successiva del catalitzador va resultar ser poc eficient ja que després del tercer cicle la conversió global va caure al 54 % (figura 6.31). L'aglomeració parcial de les nanopartícules és probablement la responsable de la pèrdua de l'activitat catalítica.



Figura 6.31. Conversió en front dels cicles catalítics de (♦) l'acoblament creuat Suzuki-Miyaura i de la (●) reducció catalítica del grup nitro.

Aquest és el primer exemple d'una reacció tàndem catalitzada per nanopartícules bimetàl·liques dipositades sobre magnetita, en la que els dos metalls participen en el procés catalític. L'èxit de l'experiment obre la porta a la recerca de nous sistemes heterometàl·lics capaços de catalitzar altres reaccions seqüencials d'interès en els camps de la química fina i farmacèutica.

6.5 **BIBLIOGRAFIA**.

(1) Du, Q.; Zhang, W.; Ma, H.; Zheng, J.; Zhou, B.; Li, Y. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3577.

(2) Shylesh, S.; Wang, L.; Thiel, W. R. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 425.

(3) Li, P.; Wang, L.; Zhang, L.; Wang, G.-W. Advanced Synthesis & Catalysis **2012**, *354*, 1307.

(4) Majewski, P.; Thierry, B. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2007**, *32*, 203.

(5) Kittel, C. *Physical Review* **1946**, *70*, 965.

(6) Butler, R. F.; Banerjee, S. K. *Journal of Geophysical Research* **1975**, *80*, 4049.

(7) Rudolf, H.; Silvio, D.; Michael, R. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 385214.

(8) Fleet, M. Acta Crystallographica Section B 1981, 37, 917.

(9) Chin, A. B.; Yaacob, I. I. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *191*, 235.

(10) Albornoz, C.; Jacobo, S. E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, *305*, 12.

(11) Hee Kim, E.; Sook Lee, H.; Kook Kwak, B.; Kim, B.-K. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **2005**, *289*, 328.

(12) Wan, J.; Chen, X.; Wang, Z.; Yang, X.; Qian, Y. Journal of Crystal Growth **2005**, *276*, 571.

(13) Kimata, M.; Nakagawa, D.; Hasegawa, M. *Powder Technology* **2003**, *132*, 112.

(14) Salazar-Alvarez, G.; Muhammed, M.; Zagorodni, A. A. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 4625.

(15) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2064.

(16) Jolivet, J.-P.; Chaneac, C.; Tronc, E. *Chemical Communications* **2004**, 481.

(17) Massart, R. Magnetics, IEEE Transactions on 1981, 17, 1247.

(18) Polshettiwar, V.; Varma, R. S. Chemistry – A European Journal 2009, 15, 1582.

(19) Chikazumi, S.; Taketomi, S.; Ukita, M.; Mizukami, M.; Miyajima, H.; Setogawa, M.; Kurihara, Y. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1987**, *65*, 245.

(20) Gupta, A. K.; Gupta, M. Biomaterials 2005, 26, 3995.

Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Goglio, G.; Demourgues,A.; Portier, J.; Pollert, E.; Duguet, E. *Progress in Solid State Chemistry* 2006, *34*, 237.

(22) Li, Z.; Wei, L.; Gao, M. Y.; Lei, H. Advanced Materials **2005**, *17*, 1001.

(23) Hyeon, T. Chemical Communications 2003, 927.

(24) Elliott, D. W.; Zhang, W.-x. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 4922.

(25) Spagnoli, D.; Cooke, D. J.; Kerisit, S.; Parker, S. C. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1997.

(26) Phan, N. T. S.; Gill, C. S.; Nguyen, J. V.; Zhang, Z. J.; Jones, C. W. Angewandte Chemie International Edition **2006**, 45, 2209.

(27) Latham, A. H.; Williams, M. E. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 411.

(28) Nasir Baig, R. B.; Varma, R. S. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 398.

(29) Nasir Baig, R. B.; Varma, R. S. Green Chemistry 2012, 14, 625.

(30) Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. Organic Letters **2007**, *9*, 1419.

(31) Senapati, K. K.; Roy, S.; Borgohain, C.; Phukan, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *352*, 128.

(32) Lu, A.-H.; Schmidt, W.; Matoussevitch, N.; Bönnemann, H.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Bill, E.; Kiefer, W.; Schüth, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 4303.

(33) Tsang, S. C.; Caps, V.; Paraskevas, I.; Chadwick, D.; Thompsett, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 5645.

(34) Robinson, P. J.; Dunnill, P.; Lilly, M. D. *Biotechnology and Bioengineering* **1973**, *15*, 603.

(35) Stevens, P. D.; Li, G.; Fan, J.; Yen, M.; Gao, Y. *Chemical Communications* **2005**, 4435.

(36) Stevens, P. D.; Fan, J.; Gardimalla, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. Organic Letters **2005**, *7*, 2085.

(37) Jin, M.-J.; Lee, D.-H. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1119.

(38) Phan, N. T. S.; Le, H. V. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **2011**, 334, 130.

(39) Hu, A.; Liu, S.; Lin, W. *RSC Advances* **2012**, *2*, 2576.

(40) Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12486.

(41) Sun, Y.; Liu, G.; Gu, H.; Huang, T.; Zhang, Y.; Li, H. Chemical Communications **2011**, *47*, 2583.

(42) Costa, N. J. S.; Kiyohara, P. K.; Monteiro, A. L.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Rossi, L. M. *Journal of Catalysis* **2010**, *276*, 382.

(43) Zhang, F.; Jin, J.; Zhong, X.; Li, S.; Niu, J.; Li, R.; Ma, J. Green Chemistry **2011**, *13*, 1238.

(44) Polshettiwar, V.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. *Chemical Communications* **2008**, 6318.

(45) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Chemical Communications* **2009**, 1837.

(46) Khan, F.-A.; Süss-Fink, G. European Journal of Inorganic Chemistry **2012**, 2012, 727.

(47) Ranganath, K. V. S.; Kloesges, J.; Schäfer, A. H.; Glorius, F. Angewandte Chemie International Edition **2010**, *49*, 7786.

(48) Xu, Z.; Hou, Y.; Sun, S. Journal of the American Chemical Society **2007**, 129, 8698.

(49) Zhang, J.; Liu, X.; Guo, X.; Wu, S.; Wang, S. Chemistry – A European Journal **2010**, *16*, 8108.

(50) Wu, Z.; Sun, C.; Chai, Y.; Zhang, M. *RSC Advances* **2011**, *1*, 1179.

(51) Jiang, K.; Zhang, H.-X.; Yang, Y.-Y.; Mothes, R.; Lang, H.; Cai, W.-B. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 11924.

(52) Buck, M. R.; Bondi, J. F.; Schaak, R. E. *Nature chemistry* **2012**, *4*, 8.

(53) Tucker-Schwartz, A. K.; Garrell, R. L. Chemistry – A European Journal **2010**, *16*, 12718.

(54) Bini, R. A.; Marques, R. F. C.; Santos, F. J.; Chaker, J. A.; Jafelicci Jr, M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, *324*, 534.

(55) Wang, B. G.; Ma, B. C.; Wang, Q.; Wang, W. Advanced Synthesis & Catalysis **2010**, 352, 2923.

(56) Li, M.; Xu, L. Q.; Wang, L.; Wu, Y. P.; Li, J.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1312.

(57) Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *338*, 52.

(58) Nowicki, A.; Zhang, Y.; Leger, B.; Rolland, J.-P.; Bricout, H.; Monflier, E.; Roucoux, A. *Chemical Communications* **2006**, 296.

(59) Hubert, C.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Landy, D.; Leger, B.; Crowyn, G.; Monflier, E. *Chemical Communications* **2009**, 1228.

(60) Jang, Y.; Kim, S.; Jun, S. W.; Kim, B. H.; Hwang, S.; Song, I. K.; Kim, B. M.; Hyeon, T. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3601.

(61) Park, I. S.; Kwon, M. S.; Kim, N.; Lee, J. S.; Kang, K. Y.; Park, J. Chemical Communications 2005, 5667.

(62) Maegawa, T.; Akashi, A.; Yaguchi, K.; Iwasaki, Y.; Shigetsura, M.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 6953.

(63) Léger, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Roucoux, A. Inorganic Chemistry **2008**, *47*, 9090.

(64) Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Chemical Communications* **2007**, 186.

(65) Hayashi, T. T., Koji; Haruta, Masatake Journal of Catalysis **1998**, 178, 10.

(66) Haruta, M.; Uphade, B. S.; Tsubota, S.; Miyamoto, A. *Res. Chem. Intermed.* **1998**, *24*, 329.

(67) Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Tsukuda, T. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 550.

(68) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457.

(69) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 638.

(70) Wu, L.; Li, B.-L.; Huang, Y.-Y.; Zhou, H.-F.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. Organic Letters **2006**, *8*, 3605.

(71) Durand, J.; Teuma, E.; Gómez, M. European Journal of Inorganic Chemistry **2008**, 2008, 3577.

(72) Chandrasekhar, V.; Suriya Narayanan, R.; Thilagar, P. Organometallics **2009**, *28*, 5883.

(73) Lu, F.; Ruiz, J.; Astruc, D. Tetrahedron Letters 2004, 45, 9443.

(74) Trzeciak, A. M.; Ziółkowski, J. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 2308.

(75) Gopidas, K. R.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. Nano Letters 2003, 3, 1757.

(76) Yinghuai, Z.; Peng, S. C.; Emi, A.; Zhenshun, S.; Monalisa; Kemp, R. A. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, *349*, 1917.

(77) Friederici, M. *Tesis Doctoral* **2013**.

(78) Zhang, F.; Liu, N.; Zhao, P.; Sun, J.; Wang, P.; Ding, W.; Liu, J.; Jin, J.; Ma, J. *Applied Surface Science* **2012**, *263*, 471.

(79) Marcelo, G.; Muñoz-Bonilla, A.; Fernández-García, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 24717.

(80) Park, S.; Lee, I. S.; Park, J. Organic & Biomolecular Chemistry **2013**, *11*, 395.

(81) Woo, H.; Park, K. H. Catalysis Communications 2014, 46, 133.

(82) An, M.; Cui, J.; Wang, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 3062.

(83) Deka, P.; Deka, R. C.; Bharali, P. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 1789.

(84) Zhang, P.; Li, R.; Huang, Y.; Chen, Q. ACS Applied Materials & Interfaces **2014**, *6*, 2671.

(85) Zhang, J.; Chen, G.; Guay, D.; Chaker, M.; Ma, D. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2125.

7. GOLD NANOPARTICLES STABILIZED WITH PHOSPHINE FUNCTIONALIZED DTC LIGAND.

7 GOLD NANOPARTICLES STABILIZED WITH PHOSPHINE FUNCTIONALIZED DTC LIGAND.

7.1 BRIEF OVERVIEW.

In the last decades, dithiocarbamates (DTCs) have emerged as highly versatile and easily-synthesized ligands, and gold nanoparticles (AuNPs) have been established as an important system for a broad number of applications. Besides, phosphines are well-known groups capable of coordinating to a large number of metallic complexes. Thus, gold nanoparticles stabilized with dithiocarbamate ligands funtionalized with biphenylphosphine groups, would allow coordinating wide range metallic units. The formation of those new nanocomposites has been the main aim of the work of the group of Dr. James Wilton-Ely in the Imperial College of London.

7.2 INTRODUCTION.

7.2.1 Chemistry with dithiocarbamates.

Sulphur-based ligands, such as the 1,1-dithiolate family (figure 7.1), have proved promising when reacted with transition metals to give rise to a variety of metal clusters.¹

The 1,1-dithiolate family consists of a variety of sulphur-containing ligands such as dithiocarbamates, dithiocarboxylates, xanthates, dithioarsinates and phosphor-1,1dithiolates.



Figure 7.1. 1,1-dithiolate family.

For the purpose of this work, in the next pages, we will focus on dithiocarbamates (DTCs), a family of highly versatile monoanionic ligands, with interesting properties and applications in materials and separation science.² Dithiocarbamates can be described with the general formula R₂NCS₂⁻. The DTC was first identified at 1850, when Debus published his synthesis of dithiocarbamic acids,³ but the first example of their chelation was reported in 1907 by Deléphine.⁴

The synthesis of dithiocarbamates is generally a straight-forward and high yielding reaction which may be performed at room temperature in a range of solvents (eg. water, ethanol or methanol). Synthesis centres on the nucleophilic attack of a secondary amine with carbon disulphide in the presence of a base, typically sodium or potassium hydroxide, and proceeds in a clean and rapid reaction (scheme 7.1).⁵



Scheme 7.1. Schematic preparation of DTC ligands.
The dithiocarbamate anion has been shown to form strong chelate complexes with a wide range of transition metal and main group elements. Such complexes have numerous industrial uses; for example, they have acted as lubricants,⁶ antioxidants,^{7,8} fungicides ^{9,10} and accelerators for rubber vulcanisation.^{11,12}

One important feature of dithiocarbamate ligands is their ability to stabilise unusual oxidation states.¹³ This is as a result of the delocalisation that the ligand provides (scheme 7.2) and the consequential high electron density the sulphur donors present.¹⁴



Scheme 7.2. Resonance structures of dithiocarbamate.¹⁴

This research focuses on investigating the potential of a dithiocarbamate ligand functionalized with biphenylphosphines in the functionalisation of gold nanoparticles. The potential generation of these nanocomposites for application in catalysis and sensing, could present a simple synthetic route to obtain functionalised nanoparticles centred upon the inexpensive and commercially available starting materials.

7.2.2 Gold nanoparticles functionalized with DTC ligands.

In order to prevent the agglomeration of gold and to provide colloidal stability, gold nanoparticles are surrounded by a shell of stabilizing agents. The stabilization of AuNPs by various types of functional thiolate ligands formed very stable and relatively monodisperse materials.

Some thiolates ligands can be substituted by reaction with other ligands depending on the chain length, steric bulk of the leaving thiolate and incoming ligands, and on the charge of the nanoparticles. Thereby, some functional groups can be incorporated into the AuNPs using this efficient reaction displaying tuneable physical and chemical properties.¹⁵

While such chemistry has proven to be very useful for a multitude of applications, it also has limitations; thiols can be displaced from the metal surface^{16,17} or may be incompatible with other functional groups associated with the ligand. Based on those considerations, last investigations have instead started to explore the application of dithiocarbamate modified ligands as surface units for functionalized gold nanoparticles. As a result of the strong bonds made between sulphur and gold (soft-soft nature), and their robust nature when stabilised in this manner, dithiocarbamates have been shown as excellent candidates.¹⁸ Molecules with carbodithioate groups may have superior chemisorption properties to thiols, as their interatomic S-S distances are nearly ideal for epitaxial adsorption onto Au (scheme 7.3).¹⁹



Scheme 7.3. Preparation and chemisorption of DTC ligand in a gold monolayer.

The resultant chemisorbed dithiocarbamate ligands are resistant to displacement by competing alkanethiols, as well as displaying minimal interchain interactions, and are stable under various types of environmental stress (temperature, pH...). Furthermore, the chemical structure of simple DTCs allow for the formation of stable monolayers without significant interchain interactions.

The first dithiocarbamate functionalization of gold nanoparticles was accomplished by Wei *et al.* in 2005.¹⁸ The group synthesised eleven dithiocarbamate ligands, and their corresponding gold nanoparticles. Analysis by surface-enhanced raman spectroscopy (SERS), confirmed the particulate structure, and a resistance to displacement by competing alkanethiols was observable.

At around the same time as the Wei group published its work, Beer *et al.* released their work, reporting the synthesis of novel *mono-* and *tetrakis-*functionalised dithiocarbamate ligands and their corresponding gold nanoparticles. This work also includes the first example of the coordination of a transition metal to gold nanoparticles using the dithiocarbamate as a bridge (scheme 7.4).²⁰ Beer *et al.* also

published the recognition of ions via changes in the absorbance spectrum with DTC modified porphyrin functionalized gold nanoparticles. Those AuNPs exhibited significantly enhanced anion binding as compared with the free receptors in solution.²¹



Scheme 7.4. Formation of dithiocarbamate stabilized gold nanoparticles from Beer et al.²⁰

The ion sensing has also been used as an application with dithiocarbamate stabilized gold nanoparticles. Recently, Kailasa *et al.* described a potentially waterdispersible DTC decorated gold nanoparticles as sensors for the selective identification of Cu^{2+} by UV-Vis spectrometry.²² Previously, this same one pot methodology with the presence of CS_2 in ethanol was used to synthetize benzo-15-crown-5-modified gold nanoparticles. Menon group reported the efficient and selective ion sensing properties of a novel assembly for K⁺ with these nanoparticles (scheme 7.5).²³



Scheme 7.5. Scheme of the process to generate dithiocarbamate gold nanoparticles assemblies.²³

An electrochemical method for sensing cysteine have been tested by AlShamaileh *et al.* Cyclohexylamine dithiocarbamate (C_6DTC) was self-assembled onto gold electrode with adsorbed gold nanoparticles (AuNPs/Au), and the chemically

modified electrode was tested as a sensor for several aminoacids.²⁴ Cyclic voltammetry and linear oxidative desorption were used to characterize the modified electrode. They concluded that gold nanoparticle modification increased the bonding of C₆DTC to the gold surface and enhanced its stability.

However, the attention has started to turn to the complexation of metal units to the outermost surface. Thus, in addition to their research into the functionalisation of dithiocarbamates, the Wilton-Ely group has also applied their methodology to coordinating transition metals to gold and they showed that those dihtiocarbamate systems are also able to functionalize as surface units of gold nanoparticles (scheme 7.6).²⁵⁻²⁷



Scheme 7.6. Synthesis of ruthenium functionalized gold nanoparticles published by Wilton-Ely's group.²⁵

Indeed, the stability of nanoparticles both in solution and in the solid state combined with the reactivities offered by metallic species has led to those functionalised particles playing a key role in catalysis. Whilst a wide range of thiol protected gold nanoparticles for catalytic reactions have been published,²⁸ no examples of dithiocarbamate protected gold nanoparticles have been described.

So in the following sections, the synthetic pathway of the formation of the dithiocarbamate ligand and DTC protected gold nanoparticles, as well as their characterization, will be described and discussed.

7.3 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHINE FUNCTIONALIZED DTC LIGAND.

The scheme 7.7 shows the followed pathway, previously described by the Wilton-Ely group, for the obtaining of dithiocarbamate **2**.



Scheme 7.7. Reaction scheme for the preparation of **2**. (a): (i) HPPh₂, KO^tBu, THF, reflux, 16 h, (ii) HCl;²⁹ (b): CS₂, K₂CO₃, MeCN, r.t., 1 h.

The synthesis of the secondary amine salt has been reported in the literature and owing to the high yields described, the preparation route of Whitesides *et al.* was followed.²⁹ In that known strategy, one equivalent of bis(2-chloroethyl)amine hydrochloride was dissolved in dry tetrahydrofuran, reacted with 2 equivalents of diphenylphosphine and an excess of potassium tertbutoxide. The reaction mixture was heated to reflux for 12 hours. Recrystallisation from boiling acetonitrile gave the desired product **1** as a fine white solid in high purity. The product was obtained in a yield comparable to that reported in the literature (71%).

Dithiocarbamates are typically prepared via the nucleophilic attack of a secondary amine with carbon disulphide in the presence of a base, and reactions are generally carried out at room temperature. Thus, owing to the success of this route within the Wilton-Ely's group, the synthesis of **2** was attempted *via* reaction of the secondary amine salt **1** in acetonitrile with excess of potassium carbonate followed by the addition of carbon disulphide. The solution was stirred under nitrogen, and turned from clear white to pale green in 1 hour, due to the formation of the zwitterionic dithiocarbamate. The solvent was removed *in vacuo* to afford the final product as a white foamy solid (98 %).

The mechanism of dithiocarbamate formation with potassium carbonate has been postulated by Castro *et al.*³⁰ It proceeds via a reaction intermediate containing an

intramolecular hydrogen bond between the amine group and a sulphur atom. Upon deprotonation, this intermediate is converted to the corresponding dithiocarbamate (scheme 7.8).



Scheme 7.8. Reaction mechanism in the formation of 2, postulated by Castro et al.³⁰

This reaction was followed by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy. The figure 7.2 shows the comparison between both **1** and **2** ¹H NMR. The aminophosphine **1** ¹H NMR spectrum (a) shows a broad signal corresponding to the aromatic protons of the biphenylphosphine between 7.37 and 7.29 ppm, and two multiplets at 2.48 and 4.11 ppm attributed to the two different methylene environments.



Figure 7.2. Comparison between ¹H NMR (298 K) of (a) **1** in $CDCI_3$ and (b) **2** in CD_2CI_2 .

Probably the most important difference between both NMRs is that the resonance seen at 9.96, assigned to the NH_2^+ unit in **1**, is absent in ¹H NMR (b). The other significant change is the variation from 2.93 to 4.11 ppm corresponding to the methylene close to tertiary amine.

 $^{31}P{^{1}H}$ NMR spectrum showed a minor shift of the singlet corresponding to the free phosphines, from -20.7 to -21.1 ppm, **1** and **2** respectively.

It is worth noting that **2** decomposes in air with time. This manifested itself as an additional peak at 31 ppm in the ${}^{31}P{}^{1}H{}$ NMR spectrum and was attributed to the oxidation of the phosphine groups. As a result, newly synthesised **2** was usually generated *in situ*, for subsequent utilization.

7.4 OBTAINING OF GOLD NANOPARTICLES STABILIZED WITH LIGAND 2.

7.4.1 Synthesis of gold nanoparticles.

As commented above, the first stage of the project was to prepare gold nanoparticles *via* citrate method featuring with free phosphine units (scheme 7.9).



HAuCl₄ + trisodium citrate

Scheme 7.9. Schematic procedure in the obtaining of DTC stabilized gold nanoparticles (NP4).

Stabilization of gold nanoparticles,^{31,32} gold clusters^{33,34} and formation of gold clusters *via* degradation of gold nanoparticles by phosphines, ³⁵⁻³⁸ groups are reported in the literature. But utilization of CS₂, owing to the high affinity with gold, would have us believe that the stabilization should only occur *via* dithiocarbamate.

Previous work by Rossell *et al.* also concluded that free phosphine derivatives and alkanethiolate-protected gold nanoparticles are not compatible in solution, and result in degradation from the gold nanoparticles to molecular PPh₂AuSR,³⁹ but recent computacional studies in Wilton-Ely's group, have suggested that in contrast to the stapling effect seen by thiol stabilised nanoparticles in which a gold atom is lifted from the colloid surface, dithiocarbamates maintain the integrity of the gold surface. So, we believed that using **2** and considering the absence of alkanethiolates anchored to the gold, the problem of nanoparticles' degradation observed in Rossell's group, would be fixed.

In a typical citrate stabilized gold nanoparticles synthesis,^{40,41} an aqueous solution of tetrachloroauric acid was brought to reflux with vigorous stirring for 1 hour followed by the addition of an aqueous solution of trisodium citrate. The instant darkening of the solution upon the addition of the citrate was indicative of nucleation. The reflux was kept for 10 minutes, and the heating source was removed. The reaction mixture was further stirred for 15 minutes. The dropwise addition of a solution of **2** in a mixture of acetonitrile/methanol (1:2) generated *in situ* in a separate reaction vessel, led to a cloudy purple solution. The solution was stirred for a further hour before being stored at 4 °C overnight. After this time, the reaction mixture presented as a pale blue aqueous solution containing large amount of a purple solid in suspension.

The supernatant solvents were decanted off and owing to the solubilities of citrate and dithiocarbamate **2**, the obtained nanoparticles were washed several times *via* centrifugation with water and diethyl ether, with the purpose of removing the excess of ligands. Finally, the product was dried *in vacuo* and stored at 4 °C in order to prevent ligand degradation.

The purple solid were characterized by ³¹P{¹H} (figure 7.3) and ¹H NMR spectroscopy. The presence of free phosphine was revealed by the broad signal at – 19.2 ppm. However, it could be identified as a mixture of both attached and unreacted excess of dithiocarbamate **2**. New signals appeared between 33 and 30 ppm which were attributed to oxidized **2**. Nevertheless, the possibility of the phosphine's coordination to nanoparticles' surface was still present, because according to the literature dealing with thiolate for phosphine ligand-exchange processes, it had been proposed that after formation of the asymmetric gold complexes, a fraction of ligands were incorporated into the surface of the nanoparticle *via* phosphorous.⁴²



Figure 7.3. ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 298 K) of **NP4**.

In addition, ¹H NMR spectrum revealed a mixture of undefined products. The figure 7.4 shows the comparison between the ¹H NMR of compounds **1** and **2**, and the gold nanoparticles **NP4** spectrums. The integrations of the pairs of signals suggested that a mixture of ligands were placed in solution: in one hand dithiocarbamate **2** and on the other hand, something chemically analogue to **1**.



Figure 7.4. ¹H NMR spectrums (CD₂Cl₂, 298 K) of (a) 1, (b) 2 and (c) NP4. *: Et₂O.

Hence, after different attempts and having both NMR spectrums in mind, we could not find any evidence of the selective coordination of the dithiocarbamate ligand onto the surface of the gold nanoparticles.

Furthermore, we found that nanoparticles were not soluble in common organic solvents and after a few minutes in the NMR tube, a dark blue solid precipitated. The ¹H NMR spectrum of the remaining solution showed the same signals that the previous NMR (figure 7.5). Nanoparticles were then cleaned with dichloromethane *via* centrifugation, in order to eliminate the remaining ligand in solution, but it is noteworthy that the centrifuge cleaning process leads a black metallic solid precipitated (attributed to metallic gold) and a clear yellow solution containing ligand **2**.



Figure 7.5. Comparison between ¹H NMR spectrums (CD_2CI_2 , 298 K) of **NP4** (blue line) and remaining solution (black line). *: Et_2O .

Accordingly, our first belief was that **2** was successively detaching from the surface of the nanoparticles taking gold atoms off with it. Thus, our attempts to prepare phosphine functionalized-dithiocarbamate protected gold nanoparticles were not successful and modifications in the procedure strategy were needed. The problem would be due to the presence of the phosphine, so blocking its coordination sites with a metal complex could help to the coordination of **2** *via* dithiocarbamate. For that purpose we coordinated to ligand **2** the dichlorobipirydinepalladate (II) ([PdCl₂(py)₂]).

The scheme 7.10 shows, briefly, the pathway followed in the formation of phosphine protected gold nanoparticles (**NP5**).



HAuCl₄ + trisodium citrate

Scheme 7.10. Synthetic procedure in the obtaining of NP5.

The palladium complex was generated *in situ*, and added to the aqueous solution of nanoparticles dissolved in methanol. With that modification a clear dark blue solution was obtained. Nanoparticles seemed to appear as a fine black solid suspended in solution. However, as the foregoing results obtained till that point show, after subsequent washings, the nanoparticles shaded off becoming a black insoluble solid and the solution changed from colourless to yellow, indicating the presence of detached dithiocarbamate.

Moreover, the insolubility of the **NP5**, even in deuterated dimethylsulfoxide, made impossible to obtain an informative ¹H or ³¹P{¹H} NMR spectrum. In order to explore what was happening, the supernatant yellow solution was poured and the solvents were eliminated. The yellow solid was characterized by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy.

The ¹H NMR spectrum showed a mixture of undetermined products. Typical signals between 8.14 and 6.95 ppm corresponding to the phenyl groups were seen. Broad multiplets at 4.83 ppm and 3.44 ppm were assigned to the different environments of the methylene groups, NCH₂ and CH₂N respectively. But undetermined small signals all along the spectra appeared.

The ³¹P{¹H} NMR spectra (figure 7.6) showed two major peaks at 8.63 and 36.8 ppm. Previous studies determined that the phosphorous NMR shift when $[PdCl_2(py)_2]$ was coordinated to ligand **1** was about 36 ppm. This result supported the possible degradation of dithiocarbamate **2** to the aminophosphine **1**, seen in the **NP4** ¹H NMR spectrum. Even so, at this point we could not assign the peak at 8.63 ppm (further studies will reveal the product formed). Additionally, small peaks from 16 to 47 ppm were seen. The low intensity of those peaks in comparison to the bigger ones, made us exclusively focus in the major products. It is remarkable that no phosphorous signals were seen in between –19.0 and –22.0 ppm indicating the absence of free phosphine.



Figure 7.6. ³¹P{¹H} spectrum in CD_2Cl_2 of the washing fractions in the **NP5** formation.

Looking for an optimum protocol, the method was further tuned and changes such as temperature, reaction time, solvents (owing to higher solubility) or concentration of reagents were introduced.

In order to increase the solubility of the ligand a mixture 2:1 of acetonitrile/methanol was used in the dropwise addition step. Moreover, according with the possibility that the high temperature caused both degradation or thermal desorption of DTC ligand described by Lee *et al.*,^{43,44} we decided to remove the heating source after adding the citrate and place the nanoparticles in an ice bath.

Furthermore, a couple of new published methods were investigated. Typical procedure of ligand exchange,⁴⁵⁻⁴⁷ in a previous alkanethiol stabilized gold nanoparticles obtained by the Brust method,⁴⁸ were used. As well as a new pathway also proposed by Brust: a one-pot method, where stabilizing dithiocarbamate **2** and chloroauric acid were dissolved in methanol and reduced with a solution of sodium borohydride.⁴⁹

Unfortunately, poor stability of **NP4** and succeeding detachment of dithiocarbamate stabilizer **2** from the gold surface was still noted in all of the new conditioning of the synthesis.

In conclusion, the Turkevich method has been investigated in the formation of citrate stabilized gold nanoparticles with apparently no good results. The problem with the poor stability of AuNPs, which triggers the precipitation of metallic gold and detachment of dithiocarbamate **2** from the gold surface, could not be fixed.

7.4.2 Potential molecular analogues.

Finally, we synthesized a few examples of potential molecules involved in the reaction of gold nanoparticles formation. The assignment of some of the signals seen in the ³¹P{¹H} NMR spectrum could help to understand the reason of the nanoparticles' instability. The scheme 7.11 shows the synthetic routes for the obtaining of the six analogues compounds.



Scheme 7.11. Obtaining of complexes for potential molecular analogues.

The figure 7.7 shows the phosphorus NMRs signals of all the analogues complexes.



Figure 7.7. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃/CD₂Cl₂, 298 K) spectrums of synthesised analogues (**3-7**).

Singlets between 24 and 32 ppm corresponding to the gold complexes and oxidized phosphine were closely related with the signals obtained in the formation of **NP4**. Additionally, singlets at 8.17 and 36.4 ppm were seen also in the ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR of

NP5. This agrees with the possible detachment of dithiocarbamate noted in the previous synthesis.

All the species were obtained such a pure solids and were characterized by 1 H and ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR spectroscopy. In passing, crystal structure of undescribed palladium dimmer **7** was further obtained (figure 7.8).



Figure 7.8. Crystal structure of 7.

After several attempts of synthesis of gold nanoparticles, and with all the information collected in mind we could conclude that it is impossible to achieve gold nanoparticles stabilized with a ligand containing PPh₂, unless it is well protected and blocked. The main problem of the ligand used was the lack of selectivity: we are in position to affirm that dithiocarbamate **2** can coordinate onto the gold nanoparticle's surface *via* dithiocarbamate or *via* phosphine. In addition, detachment of the ligand was noted: phosphines were pulling out gold atoms from the gold surface and inducing the degradation of the nanoparticles.

7.5 METALLIC NANOPARTICLES STABILIZED WITH SULPHIDE LIGAND BEARING RUTHENIUM UNITS.

Whilst the foremost objective was aborted, the next purpose was finding another branch of analogue ligands that would be able to stabilize gold nanoparticles and versatile enough in order to coordinate different metal complexes.

As we described before, functionalization of gold nanoparticles by thioltethered transition metal complexes have recently become a point of research interest due to their possible application in catalysis, biolabelling and immobilization of biomolecules. Furthermore, it is well known that disulphide is used in lieu of alkanethiols as a reagent in AuNPs synthesis.⁵⁰⁻⁵⁵ As a matter of fact, the first reported self-assembled monolayer on Au was achieved with a disulphide ligand.⁵⁶

The main advantage using disulphide instead of thiol is that the thiol group could be incompatible with other functional groups, while disulphide can be used to generate a wide number of functionalized AuNPs.

On the other hand, it is well established that carboxylates display a greatest variety of bonding modes, having the ability to coordinate to metal centers in monodentate, bidentate, and bridging modes. Perhaps carboxylates and bipyridines are the most impressive linkages in the construction of coordination polymers and metal–organic frameworks (MOFs).⁵⁷⁻⁵⁹ Thus, the simple and cheap linker used in the obtaining of the nanoparticles was 4-mercaptobenzoic acid (figure 7.9).



Figure 7.9. 4-mercaptobenzoic acid.

So combining the properties of disulphides and dicarboxylates that have been mentioned briefly, is a straight forward approach in investigating new group of disulphide ligands able to functionalize nanoparticles with a wide range of transition metals.²⁷

7.5.1 Synthesis of disulphide ligand.

The scheme 7.12 shows the synthetic pathway in the formation of compound **9**. The first step consisted in an oxidation of the thiol to the corresponding disulphide. We used a slightly modified strategy previously described by Angurell *et al.*⁶⁰ A solution of iodine (1 M in methanol) was added dropwise to a solution of 4-mercaptobenzoic acid in methanol till the solution reached a yellow colour. The mixture was stirred for a further 40 minutes, and the suspension was filtered and washed several times with ethanol. Compound **8** was obtained as a pure white solid in a quantitative yield.



Scheme 7.12. Synthetic procedure in the obtaining of 9.

Once the disulphide was characterized (see Experimental part), the second step consisted in the incorporation of the ruthenium complex. Following Wilton-Ely *et al.* protocol,⁶¹ a mixture in methanol containing compound **8**, ammonium hexafluorophosphate and sodium methoxide, was added slowly to a solution of *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] in dichloromethane. The mixture was stirred for 1 hour. After this time, the solvents were eliminated. The solid was dissolved in dichloromethane and filtered through Celite in order to remove the excess of salts. A small amount of ethanol was added and the precipitated solid was filtered and dried *in vacuo* overnight (86%).

All the reactions were followed by ¹H NMR. In the first stage, the disappearance of the thiol proton was the main difference between the reactive and the product. The next step, the coordination of the ruthenium complex, was also followed by ${}^{31}P{}^{1}H{}$ NMR. The reactions were clean and formation of subproducts was not seen.

The figure 7.10 shows the NMR spectrums of the *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] (above) and the complex **9** (below). Both triplets corresponding to P_{ax} and P_{eq} , at -0.84 and -

214

27.0 ppm respectively, shift to 8.93 and –11.9 ppm. No impurities or starting materials were seen in the NMR spectrum.



Figure 7.10. Comparison between ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR (CD₂Cl₂, 298 K) spectrums of *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] (above) and **9** (below).

The ¹H NMR spectrum of **9** also confirms the purity of the complex. Multiplets at 4.60 and 3.90 ppm were assigned to the methylenes groups in dppm. Multiplet at 6.14 ppm and signals between 7.75 and 6.91 ppm were assigned to all the phenyl protons (figure 7.11).



Figure 7.11. ¹H NMR spectrum (CD₂Cl₂, 298 K) of **9**.

The complex was further characterized with IR spectroscopy (in solid state). The IR spectrum of the product shows a number of significant absorptions; such as a v(C=O) stretch characteristic of a carboxylate at 1590 cm⁻¹, and a vCsp²-H stretch at 3058 cm⁻¹.

The FAB mass spectrum of the compound **9** displays peaks that correspond to the fragment caused by the loss of the ammonium hexafluorophosphate units at m/z = 2044. Elemental analysis is in agreement with the calculated values.

Finally, the stabilization of both gold and palladium nanoparticles using disulphide **9** was tested.

7.5.2 Formation of gold nanoparticles.

With the willingness to test the formation of gold nanoparticles citrate method was used. $^{\rm 41}$

So, scheme 7.13 shows the formation of gold nanoparticles using compound 9:



Scheme 7.13. Synthesis of gold nanoparticles NP6 bearing ruthenium units.

In the citrate protocol, after adding disulphide **9** at room temperature, the presence of a dark solid suggested that displacement of the citrate-stabilising shell by the sulphide had been successfully achieved. The nanocomposites were synthesised an further characterized by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy, IR solid state spectroscopy, energy-dispersive spectroscopy (EDS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). All of them confirmed the successful synthesis of monodisperse and spherical gold nanoparticles.

The ¹H NMR spectrum of **NP6** in deuterated dimethylsulfoxide (figure 7.12), showed two peaks at 4.02 and 4.81 ppm, which were assigned as the methylene protons of the dppm. Between 7.61 and 5.94 ppm multiplets were observed, and assigned to all the phenyl protons. The resonance of all these protons had shifted upfield from that found in the spectrum of the free disulphide, which could be an established indication of the attachment of the ligand to gold nanoparticles.⁶²



Figure 7.12. ¹H NMR spectrum of NP6 in deuterated dmso at 298 K.

Gold nanoparticles obtained were further characterized by ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR spectroscopy. The figure 7.13 shows the comparison between the spectrums of free ligand **9** and the **NP6**.



Figure 7.13. ³¹P{¹H} NMR spectrums (dsmo, 298 K)of free ligand 9 (above) and the NP3 (below).

The loss of symmetry when the ligand is anchored to the surface of the nanoparticle explains the change in the multiplicity of the phosphorous signals: from a triplet to a *pseudo*quadruplet. The infra-red spectrum was agreed with the

nanoparticles (figure 7.14). A band at 3062 cm⁻¹ corresponding to the ν (Csp²-H) stretch was seen. The ν (C=O) stretch at 1586 cm⁻¹ was also assigned. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis was employed, and confirmed the presence of ruthenium, phosphorous, sulphur, gold and oxygen.



Figure 7.14. Solid state IR spectrum of 9 (red line) and NP6 (blue line).

Finally, Transmission Electron Microscopy (TEM) of **NP6** revealed the presence of spherical nanoparticles with an average diameter of 10 nm (figure 7.15).



Figure 7.15. TEM image of NP3.

7.5.3 Formation of palladium nanoparticles.

In order to expand the use of ligand **9** in the formation of sulphur stabilized nanoparticles, the synthesis and the stabilization of palladium nanoparticles were tested.

So as to achieve a shell of disulphide in palladium nanoparticles, the pathway proposed by Nishihara *et al.* was used.⁶³ Palladium nanoparticles stabilized by tetraoctylammonium bromide (TOAB) were obtained by the reduction with triethylborohydride (Super Hydride solution[®]) of a mixture in dry THF containing [PdCl₂(NCMe)₂] and TOAB (scheme 7.14). After 30 minutes of vigorous stirring the solution changed to a dark brown colour. Disulphide ligand **9** was added and the solution was further stirred overnight. The solvent was eliminated and the solid obtained was washed with methanol in order to eliminate the excess of ligand.



Scheme 7.14. Synthetic procedure used for the formation of NP7.

Unfortunately **NP7** were not soluble in common deuterated solvents. Thus, ¹H or ³¹P{¹H} NMR could not be obtained. Even so, other techniques were used to reveal the presence of the nanoparticles.

The solid state IR for **NP7** showed similar features to those obtained for the free disulphide ligand. Moreover, no bands corresponding to the TOAB were seen. This was evidence that no free TOAB remained in the sample and that all of them had been displaced by the disulphide (figure 7.16).



Figure 7.16. Solid state IR spectrums of *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] (blue), TOAB (red) and NP7 (green).

Furthermore, TEM confirmed the successful synthesis of the spherical palladium nanoparticles **NP7** with an average diameter of 1.7 nm (figure 7.17).



Figure 7.17. TEM images of NP7.

Finally, EDS analysis was also employed to confirm the presence of the ligand. Cu emissions are attributed to the copper grid of the sample holder (figure 7.18).



Figure 7.18. EDS spectrum of NP7.

7.6 **REFERENCES**

(1) Mensforth, E. J.; Hill, M. R.; Batten, S. R. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, 403, 9.

(2) Heard, P. J. *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.:2005, p 1.

(3) Debus, H. Justus Liebigs Annalen der Chemie **1850**, 73, 26.

(4) Delépine, M. Comptus Rendus 1907, 144, 3.

(5) Cookson, J.; Beer, P. D. Dalton Transactions **2007**, 1459.

(6) Liskiewicz, G. K., P.; Neville, A.; Pietrasik, R.; Morina, A.; Liskiewicz, T. *Wear* **2013**, *297*, 6.

(7) Grosicka-Maciag, E.; Szumilo, M.; Czeczot, H.; Kurpios-Piec, D.; Skrzycki,M.; Rahden-Staron, I. *Food and chemical toxicology* **2013**, *60*, 130.

(8) Qiu, M.; Chen, Y.; Cheng, L.; Chu, Y.; Song, H. Y.; Wu, Z. W. Journal of virology **2013**, *87*, 8675.

(9) Allerberger, F.; Reisinger, E.C.; Soldner, B.; Bierich, M. P. *Mycoses* **1989**, *32*, 527.

(10) Baena, J. R.; Gallego, M.; Valcarcel, M. Analyst **2000**, *125*, 1495.

(11) Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Tavares, E. do C.; Sabino, J. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *383*, 194.

(12) Steudel, R.; Steudel, Y.; Wong, M. W. Chemistry 2008, 14, 919.

(13) Chant, R.; Henrickson, A. R.; Martin, R. L.; Rohde, N. M. Australian Journal of Chemistry **1973**, *26*, 2533.

(14) Lewis, D. F.; Lippard, S. J.; Zubieta, J. A. *Inorganic chemistry* **1972**, *11*, 823.

223

(15) Daniel, M. C.; Astruc, D. Chemical reviews 2004, 104, 293.

(16) Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. Journal of the American Chemical Society **1995**, *117*, 12528.

(17) Flynn, N. T.; Tran, T. N. T.; Cima, M. J.; Langer, R. *Langmuir* **2003**, *19*, 10909.

(18) Zhao, Y.; Pérez-Segarra, W.; Shi, Q.; Wei, A. Journal of the American Chemical Society **2005**, 127, 7328.

(19) Colorado, R.; Villazana, R. J.; Lee, T. R. Langmuir **1998**, *14*, 6337.

(20) Vickers, M. S.; Cookson, J.; Beer, P. D.; Bishop, P. T.; Thiebaut, B. *Journal* of Materials Chemistry **2006**, *16*, 209.

(21) Cormode, D.; Davis, J.; Beer, P. J Inorg Organomet Polym **2008**, *18*, 32.

(22) Mehta, V. N.; Kumar, M. A.; Kailasa, S. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 4414.

(23) Patel, G.; Kumar, A.; Pal, U.; Menon, S. *Chemical Communications* **2009**, 1849.

(24) AlShamaileh, E.; Saadeh, H.; Favry, V. Journal of Chemistry 2013, 2013, 5.

(25) Knight, E. R.; Cowley, A. R.; Hogarth, G.; Wilton-Ely, J. D. E. T. Dalton Transactions **2009**, 607.

(26) Knight, E. R.; Leung, N. H.; Lin, Y. H.; Cowley, A. R.; Watkin, D. J.; Thompson, A. L.; Hogarth, G.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Dalton Transactions* **2009**, 3688.

(27) Knight, E. R.; Leung, N. H.; Thompson, A. L.; Hogarth, G.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 3866.

(28) Wilton-Ely, J. D. E. T. Dalton Transactions 2008, 25.

(29) Wilson, M. E.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Journal of the American Chemical Society **1978**, 100, 2269.

(30) Castro, E. A.; Cortés, Raul; Santos, J. G.; Vega, J. C. Journal of Organic Chemistry **1982**, 47, 3774.

(31) Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12890.

(32) Petroski, J.; Chou, M. H.; Creutz, C. Inorganic chemistry 2004, 43, 1597.

(33) Brown, L. O.; Hutchison, J. E. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 12384.

(34) Wan, X.-K.; Lin, Z.-W.; Wang, Q.-M. Journal of the American Chemical Society **2012**, 134, 14750.

(35) Reardon, J. E.; Frey, P. A. *Biochemistry* **1984**, *23*, 3849.

(36) Qian, H.; Eckenhoff, W. T.; Bier, M. E.; Pintauer, T.; Jin, R. Inorganic Chemistry **2011**, *50*, 10735.

(37) Woehrle, G. H.; Hutchison, J. E. Inorganic chemistry 2005, 44, 6149.

(38) Qian, H.; Zhu, M.; Lanni, E.; Zhu, Y.; Bier, M. E.; Jin, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17599.

(39) Friederici, M.; Angurell, I.; Seco, M.; Rossell, O.; Llorca, J. Dalton Transactions **2011**, 40, 7934.

(40) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 55.

(41) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15700.

(42) Wang, W.; Murray, R. W. Langmuir **2005**, *21*, 7015.

(43) Lee, H. J.; Jamison, A. C.; Yuan, Y.; Li, C.-H.; Rittikulsittichai, S.; Rusakova, I.; Lee, T. R. *Langmuir* **2013**, *29*, 10432.

(44) Srisombat, L.-O.; Zhang, S.; Lee, T. R. *Langmuir* **2009**, *26*, 41.

225

(45) Gonzàlez de Rivera, F.; Rodríguez, L.-I.; Rossell, O.; Seco, M.; Divins, N. J.; Casanova, I.; Llorca, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *696*, 2287.

(46) Gonzàlez de Rivera, F.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Llorca, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *715*, 13.

(47) Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Palumbo, J.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *Chemical Communications* **2001**, 2000.

(48) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.

(49) Cioran, A. M.; Musteti, A. D.; Teixidor, F.; Krpetić, Ž.; Prior, I. A.; He, Q.; Kiely, C. J.; Brust, M.; Viñas, C. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *134*, 212.

(50) Shim, J.-Y.; Gupta, V. K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316*, 977.

(51) Rudolf, B.; Salmain, M.; Grobelny, J.; Celichowski, G.; Tomaszewska, E. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *385*, 241.

(52) Zaluzhna, O.; Li, Y.; Allison, T. C.; Tong, Y. J. Journal of the American Chemical Society **2012**, 134, 17991.

(53) Love, C. S.; Ashworth, I.; Brennan, C.; Chechik, V.; Smith, D. K. *Langmuir* **2007**, *23*, 5787.

(54) Oh, E.; Susumu, K.; Goswami, R.; Mattoussi, H. Langmuir 2010, 26, 7604.

(55) Aina, V.; Marchis, T.; Laurenti, E.; Diana, E.; Lusvardi, G.; Malavasi, G.; Menabue, L.; Cerrato, G.; Morterra, C. *Langmuir* **2010**, *26*, 18600.

(56) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4481.

(57) Arora, H.; Mukherjee, R. New Journal of Chemistry **2010**, *34*, 2357.

(58) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.

(59) Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1213.

(60) Friederici, M.; Angurell, I.; Seco, M.; Rossell, O.; Llorca, J. Dalton Transactions **2011**, *40*, 7934.

(61) Naeem, S.; Ribes, A.; White, A. J.; Haque, M. N.; Holt, K. B.; Wilton-Ely, J.D. *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 4700.

(62) Leff, D. V.; Brandt, L.; Heath, J. R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4723.

(63) Quiros, I.; Yamada, M.; Kubo, K.; Mizutani, J.; Kurihara, M.; Nishihara, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 1413.

(64) Keller, A.; Jasionka, B.; Głowiak, T.; Ershov, A.; Matusiak, R. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *344*, 49.

8. CONCLUSIONS.

8

CONCLUSIONS.

1. La síntesi de dos dendrons de tipus carbosilà funcionalitzats en el punt focal amb un grup tiol és un procés llarg que requereix 10 i 13 etapes, pels dendrons de generació zero (**HSMe**₉) i primera generació (**HSMe**₂₇) respectivament, i s'aconsegueix amb un rendiment global del 42 % i del 21 %. D'altra banda, es necessiten 2 etapes per sintetitzar el compost model (**HSMe**₃), amb un rendiment global del 78 %.

2. Tan els dendrons carbosilans com el compost model són uns bons agents estabilitzadors en la formació de nanopartícules d'or d'un diàmetre entre 2 i 3 nm.

3. Les nanopartícules d'or estabilitzades amb el dendró de primera generació (**AuG1**) són uns excel·lents catalitzadors en l'oxidació selectiva del monòxid de carboni.

4. És possible la síntesi d'un lligand funcionalitzat amb un grup tiol a un extrem i una unitat piridina a l'altre (L). Per aquest propòsit es necessiten 6 etapes i es completa amb un rendiment global del 86 %.

La funcionalització de la perifèria de les AuNPs s'aconsegueix mitjançant una reacció de bescanvi entre AuNPs estabilitzades amb l'1-hexantiol i el lligand L (NP1). El diàmetre de les nanopartícules d'or és aproximadament de 2 nm i la relació de lligand L introduït respecte a l'1-hexantiol és de 1:20.

6. És possible la funcionalització de la perifèria de les AuNPs amb fragments organometàl·lics de ruteni (**NP2**) i rodi (**NP3**), fent reaccionar les **NP1** amb els dímers metàl·lics [RuCl₂(*p*-cimè)₂]₂ i [RhCl(cod)]₂, respectivament. En ambdós casos el diàmetre del nucli d'or de la nanopartícula es manté inalterat, la qual cosa indica que no es produeixen processos d'agregació durant la coordinació dels complexos metàl·lics.

7. La funcionalització de les nanopartícules de magnetita amb el lligand dopamina-fosfina ($Fe_3O_4dopPPh_2$) permet la càrrega de metalls nobles (Pd, Au o Rh). Mitjançant la reducció amb NaBH₄ de la sal metàl·lica s'aconsegueix dipositar a la superfície de la magnetita les nanopartícules metàl·liques corresponents de pal·ladi, or i rodi. Les PdNPs i les RhNPs tenen un diàmetre entre 2 i 4 nm, i les AuNPs dipositades entre 10 i 30 nm.

8. L'addició successiva de les sals metàl·liques, seguida d'un procés de reducció, permet obtenir sistemes híbrids de nanopartícules heterometàl·liques de magnetita amb dos (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au o Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Rh) i tres (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh) nanopartícules metàl·liques diferents.

9. L'addició de les sals metàl·liques a la superfície de les nanopartícules de magnetita (**Fe₃O₄dopPPh₂**) funciona per dues vies diferents: mitjançant (i) la *reacció directa* amb els grups hidroxil de la perifèria de la magnetita, i mitjançant (ii) la coordinació als grups fosfina del lligand estabilitzador (**dopPPh₂**). La participació de cadascuna de les rutes és aproximadament la mateixa.

10. Les propietats catalítiques de les nanopartícules magnètiques s'han posat de manifest en els processos catalítics d'hidrogenació de l'estirè (Rh), d'epoxidació del *trans*-estilbè (Au), de Suzuki-Miyaura i Heck-Mizori (Pd), i de reducció del 4-nitrofenol

232
(Au i Pd). La separació del nanocatalitzador de la mescla catalítica, mitjançant un camp magnètic extern, permet la seva reutilització en cicles catalítics successius.

11. En particular, les nanopartícules de magnetita que contenen AuNPs i PdNPs (**Fe**₃**O**₄**dopPPh**₂**@Pd/Au**) han mostrat ser eficaces per al procés seqüencial que implica en primer lloc una reacció d'acoblament creuat C-C (Suzuki-Miyaura) entre l'àcid fenilborònic i l'1-bromo-4-nitrobenzè, seguida per la reducció del 4-nitrobifenil.

12. The dithiocarbamate (bearing phosphine groups) stabilized gold nanoparticles (**NP4**) could not be achieved. The detachment of the stabilizing ligand **2**, oxidation of the phosphine and even coordination *via* phosphorous have been seen, and indicates the poor stability of **NP4** and inexistent selectivity of **2** in the coordination to the gold surface.

13. The new synthesized ligand **9** is a highly effective ligand in the stabilization of nanoparticles, and two different types of nanoparticles are obtained: gold (**NP6**) and palladium (**NP7**). We demonstrate the potential of this straight forward ligand for the generation of new nanocomposites bearing carboxylate groups, able to bond with catalytic metal units.

9. PART EXPERIMENTAL.

9 PART EXPERIMENTAL.

9.1 CONDICIONS GENERALS DE TREBALL.

Totes les manipulacions s'han realitzat sota atmosfera de nitrogen utilitzant la línia de buit i les tècniques Schlenk habituals. El cloroform, l'acetona i el metanol han estat destil·lats sobre els agents dessecants apropiats i sota atmosfera de nitrogen. El diclorometà, el toluè i l'hexà han estat subministrats per Scharlau (Multisolvent[®] grau HPLC) i purificats mitjançant columnes Puresolv[™] de Innovative Technology, INC. L'aigua desionitzada s'ha obtingut mitjançant el sistema de purificació Milipore Helix 3.

Tots els reactius necessaris comercials de la firma Sigma-Aldrich s'han utilitzat sense tractament previ. A més a més s'ha utilitzat el catalitzador de Karstedt de la marca ABCR GmbH & Co.¹

Els compostos $[PdCl_2(PPh_3)_2]$,² $[Pd(PPh_3)_4]$,² $[RuCl_2(p-cimè)_2]_2$,³ $[RhCl(cod)]_2$,⁴ K₂ $[PdCl_4]$,⁵ [AuCl(tht)],⁶ *cis*- $[RuCl_2(dppm)_2]^7$ i les AuDDT⁸ s'han preparat d'acord amb els mètodes descrits a la literatura.

El conjunt de dendrons amb un grup fenil al punt focal,⁹ la 4-etinilpiridina,¹⁰ i la 5-etinil-2,2'-bipiridina,^{11,12} s'han descrit amb anterioritat. Tot i així, els compostos s'han preparat seguint procediments lleugerament diferents als descrits, per la qual cosa, s'han inclòs les síntesis en aquest capítol. D'altra banda, donat que la caracterització recollida a la bibliografia d'alguns dels productes descrits és incompleta, ha semblat convenient incloure la caracterització que s'ha realitzat per a tots ells.

9.2 MÈTODES I TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ.

Anàlisi Elemental (AE).

Les anàlisis elementals de C, H, i N, s'han portat a terme en el Servei de Microanàlisi del Centre d'Investigació i Desenvolupament del Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) i a la London Metropolitan University, en un aparell Thermo Finigan-1108.

Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN).

Els espectres de RMN monodimensionals s'han enregistrat amb els següents equips: Varian Mercury 400 i Varian Unity 300. Els espectres bidimensionals HSQC ¹H-¹³C i NOESY ¹H-¹H s'han realitzat amb l'equip Varian Mercury 400.

Els desplaçaments químics venen donats en ppm i s'ha utilitzat com a referència externa estàndard: TMS (¹H i ¹³C{¹H}), CFCl₃ (¹⁹F{¹H}) i H₃PO₄ 85 % (³¹P{¹H}). Les constants d'acoblament estan expressades en Hertz (Hz), i la multiplicitat dels acoblaments s'especifica amb les següents abreviatures: (*s*) singulet, (*d*) doblet, (*dd*) doblet de doblets de doblets, (*t*) triplet, (*td*) triplet de doblets (*m*) multiplet, (*pq*) *pseudo*quadruplet, (*pqi*) *pseudo*quintuplet, (*sept*) septuplet i (*br*) senyal ampla.

Espectrometria de Masses (EM).

Els espectres de masses han estat realitzats en el Servei d'Espectrometria de Masses de la Universitat de Barcelona i del Imperial College of London. Els espectres ESI (Electrospray Ionization) (+) i (–) s'han enregistrat en un espectròmetre LC/MSD-TOF (Agilent Technologies). Els espectres FAB (Fast Atom Bombardement) van ser obtinguts utilitzant un espectròmetre Autospec Q.

Microscòpia Electrònica de Transmissió d'Alta Resolució (HRTEM).

Les imatges de HRTEM s'han enregistrat amb un microscopi JEOL 2010 F equipat amb un canó d'electrons d'emissió de camp, amb una resolució lateral de 0,19 nm; amb un microscopi JEOL 2100 F equipat amb una font d'electrons de LaB₆, amb una resolució lateral de 0,21 nm; i amb un microscopi JEOL 2200 FS.

Les mostres s'han preparat directament per evaporació d'una gota de la solució de la mostra sobre reixetes de coure recobertes amb una pel·lícula foradada de carboni.

Microscòpia de Forces Atòmiques (AFM).

Les imatges s'han obtingut amb un microscopi de forces atòmiques Multimode V, operat a l'aire en mode dinàmic (*tapping*) amb un cantilever de Si_3N_4 amb punta piramidal (radi de curvatura màxim de 10 nm), i amb una freqüència de ressonància i constants de força nominals de 300 kHz i 40 N/m, respectivament.

Les mostres s'han dipositat en una làmina de mica, i degut a que la seva naturalesa provoca una certa adherència de la punta en cada cicle de contacte, s'ha optimitzat l'alçada de l'amplitud manualment en cada cas. El post-processament de les imatges obtingudes s'ha dut a terme amb el paquet de software Image SXM desenvolupat per Steve Barret (University of Liverpool).

Espectroscòpia d'Infraroig (IR).

Els espectres d'infraroig s'han realitzat en el interval comprès entre 4000 cm⁻¹ i 400 cm⁻¹ en un espectrofotòmetre FT-IR Nicolet 6700, en un FT-IR Avatar Thermo Nicolet 330 i en un Perkin-Elmer Spectrum 100, utilitzant KBr com agent dispersant, per les mostres sòlides, i pastilles de NaCl per a mostres olioses.

Cal subratllar que no s'han assignat totes les bandes dels espectres, sinó que només aquelles que ens aporten informació sobre l'estructura del compost.

Espectroscòpia d'Ultraviolat–Visible (UV-Vis).

Els espectres UV-Vis s'han enregistrat amb un espectrofotòmetre HP 8453 en el interval comprès entre 200 nm i 800 nm.

Espectrometria d'Emissió Òptica amb Plasma Acoblat Inductivament (ICPoes).

Les mesures ICPoes s'han portat a terme al Servei d'Anàlisi de Metalls dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) en un espectròmetre Perkin Elmer Optima 3200RL.

De manera general, es dissol 1 mg de mostra en 5 mL d'una mescla aigua regia/aigua 1:4 i es dilueix 1/5 amb HNO_3 1%. Els patrons s'han preparat amb una mescla de HNO_3 1,0 % i HCl 0,5%, de manera que la matriu de les mostres i patrons és aproximadament la mateixa. Per acabar, es fa una recta d'un blanc i 4 patrons a les concentracions: 0 / 0,2 / 0,4 / 1 / 2 ppm.

Anàlisi Termogravimètric (TGA).

Els anàlisis termogravimètrics s'han realitzat en la Plataforma de Polimorfisme i Calorimetria dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), en un equip IGA 851 Mettler-Toledo. Les mostres es col·loquen en un cresol d'alúmina, i es sotmeten a un escombrat de temperatura entre 30-1000 °C, amb una rampa de 10 °C·min⁻¹ i utilitzant nitrogen a un flux de 50 mL·min⁻¹.

Mesures Magnètiques.

L'estudi magnètic s'ha portat a terme a la Unitat de Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) en un magnetòmetre Quantum Design SQUID MPMS-XL.

Difracció de Raigs-X en Pols (Powder XRD).

Les mesures XRD es van portar a terme en un difractòmetre PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ Bragg-Brentano de 240 mm de radi i amb una radiació de Cu_{Ka} (λ = 1.5418 Å).

Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS).

Les mesures d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X es van portar a terme en un sistema SPECS equipat amb una font de Al de raigs X i un analitzador Phoibos 150. Els espectres es van enregistrar a un pressió inferior a 10⁻⁷ Pa. Les energies d'enllaç es van referenciar respecte al senyal del C1s a 284,8 eV. El tractament de calcinació *in situ* (30 mL·min⁻¹ d'aire) es va realitzar a pressió atmosfèrica en una càmera catalítica equipada amb una làmpada de llum infraroja. La temperatura va ser monitoritzada directament al suport de la mostra.

Microscòpia Electrònica de Transmissió i Escombratge (STEM) i Espectroscòpia de Raigs-X (EDX).

Les dades espectroscòpiques de la STEM i de la EDX van ser adquirides en un JEOL 2200FS TEM/STEM, equipat amb un sistema Gatan Digiscan. Les mostres s'han preparat directament sobre reixetes de coure recobertes amb una pel·lícula foradada de carboni.

Cromatografia de Gasos (CG).

En l'oxidació catalítica del monòxid de carboni, els productes de reacció van ser analitzats en línia amb un cromatògraf (Agilent 3000A) equipat amb columnes MS 5 Å, PlotU i Stabilwax. Per a la determinació de les conversions de les altres proves catalítiques s'han utilitzat dos cromatògrafs de gasos diferents: un cromatògraf 6890N (Agilent Technologies) i un cromatògraf C7820A (Agilent Technologies) equipat amb un detector de masses (DMS) 5975 (Agilent Technologies). El tipus de columna cromatogràfica utilitzada per a determinar la conversió i la selectivitat va ser una columna aquiral Agilent Ultra HP5 (5 % fenilmetilsiloxà): 30 m x 0,32 m x 0,25 µm. El mètode utilitzat es detalla a continuació per als diferents casos:

Isomerització catalítica del geraniol.

Isoterma 120 °C.

Hidrogenació catalítica de l'1-octè.

Temperatura inicial de 40 °C (2 min) i rampa de 10 °C·min⁻¹ fins a 250 °C (10 min).

Hidrogenació catalítica de l'estirè.

Temperatura inicial de 40 °C (2 min) i rampa de 10 °C·min⁻¹ fins a 250 °C (20 min).

Epoxidació del trans-estilbè.

Temperatura inicial de 40 °C (2 min) i rampa de 10 °C·min⁻¹ fins a 250 °C (20 min).

Suzuki-Miyaura.

Temperatura inicial de 90 °C (2 min) i rampa de 10 °C·min⁻¹ fins a 250 °C (15 min).

Heck-Mizoroki.

Temperatura inicial de 40 °C (2 min) i rampa de 10 °C·min⁻¹ fins a 250 °C (20 min).

Reacció seqüencial: Suzuki-Miyaura + reducció grup NO₂.

Temperatura inicial de 90 °C (2 min) i rampa de 10 °C·min⁻¹ fins a 250 °C (15 min).

9.3 SÍNTESI DELS COMPOSTOS.

9.3.1 Síntesi dels dendrons carbosilans i de les AuNPs.

Síntesi de Phal₃

Sobre 150 mL d'una solució de bromur d'al·lil magnesi (1 M, 150,0 mmol) en Et_2O (120 mL) i a 0 °C, s'hi afegeix gota a gota i durant 30 minuts, una solució de



PhSiCl₃ (6,50 mL, 1,318 g·mL⁻¹, 97 %, 39,22 mmol). Passat aquest temps, es retira el bany de gel i es deixa agitar la reacció a temperatura ambient durant 14 hores. En aquest punt, s'elimina l'excés de magnesià amb una solució saturada de NH₄Cl. Es decanta la fase orgànica i s'extreu la fase aquosa amb Et₂O (2 x 100 mL). El conjunt de fases orgàniques s'assequen amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica mitjançant una columna de SiO₂ utilitzant una mescla hexà/acetat d'etil 5:2. Rendiment: 8,51 g (95 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 7,53-7,50 (*m*, *o*-C₆H₅, 2H), 7,39-7,33 (*m*, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅, 3H), 5,85-5,74 (*m*, ²CH, 3H), 4,95-4,87 (*m*, ³CH₂, 6H), 1,87 (*dt*, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ${}^{4}J_{HH}$ = 0,8 Hz, 1 CH₂, 6H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 135,5 (*s*, *i*-C₆H₅), 134,5 (*s*, ²CH), 134,1 (*s*, *o*-C₆H₅), 129,6 (*s*, *p*-C₆H₅), 128,0 (*s*, *m*-C₆H₅), 114,6 (*s*, ³CH₂), 19,8 (*s*, ¹CH₂).

Síntesi de PhCl₉

Sobre una solució de **Phal**₃ (2,899 g, 12,69 mmol) en THF destil·lat (30 mL), s'afegeixen 4 gotes de catalitzador de Karstedt i un excés de HSiCl₃ (7,20 mL, 1,342 g·mL⁻¹, 99



%, 70,62 mmol). La solució s'escalfa a 50 °C, i s'agita durant 5 hores. Passat aquest temps, es comprova l'absència dels senyals al·lílics per RMN de ¹H i s'eliminen els volàtils a pressió reduïda. El rendiment és pràcticament quantitatiu.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 7,47-7,43 (*m*, *o*-C₆H₅, 2H), 7,42-7,37 (*m*, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅, 3H), 1,69-1,62 (*m*, ²CH₂, 6H), 1,49 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,6 Hz, ¹CH₂, 6H), 1,00 (*t*, ³*J*_{HH} = 9,2 Hz, ³CH₂, 6H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 135,3 (*s*, *i*-C₆H₅), 134,1 (*s*, *o*-C₆H₅), 129,8 (*s*, *p*-C₆H₅), 128,4 (*s*, *m*-C₆H₅), 28,4 (*s*, ¹CH₂), 17,4 (*s*, ²CH₂), 15,4 (*s*, ³CH₂).

Síntesi de Phal₉

El procediment experimental és anàleg al utilitzat en la síntesi del dendró **Phal**₃. Es parteix de 8,340 g de **PhCl**₉ (13,14 mmol) i 140



mL d'una solució de bromur d'al·lil magnesi (1 M, 140,0 mmol). El cru de reacció es purifica mitjançant una columna SiO₂ utilitzant una mescla d'hexà/acetat d'etil 40:1. Rendiment: 6,30 g (70 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 7,46-7,43 (*m*, *o*-C₆H₅, 2H), 7,35-7,33 (*m*, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅, 3H), 5,82-5,67 (*m*, ⁵CH, 9H), 4,88-4,82 (*m*, ⁶CH₂, 18H), 1,55 (*d*, ³*J*_{HH} = 11 Hz, ⁴CH₂, 18H), 1,43-1,32 (*m*, ²CH₂, 6H), 0,84 (*t*, ³*J*_{HH} = 11 Hz, ¹CH₂, 6H), 0,66 (*t*, ³*J*_{HH} = 11 Hz, ³CH₂, 6H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 137,7 (*s*, *i*-C₆H₅), 134,6 (*s*, ⁵CH), 134,2 (*s*, *o*-C₆H₅), 129,0 (*s*, *p*-C₆H₅), 128,0 (*s*, *m*-C₆H₅), 113,7 (*s*, ⁶CH₂), 19,9 (*s*, ⁴CH₂), 18,4 (*s*, ¹CH₂), 17,6 (*s*, ²CH₂), 16,7 (*s*, ³CH₂).

Síntesi de PhCl₁₈Me₉

Sobre una solució de **Phal**₉ (1,950 g, 2,845 mmol) en THF destil·lat (25 mL), s'afegeixen 8 gotes de



catalitzador de Karstedt i un excés de HSiMeCl₂ (6,20 mL, 1,105 g·mL⁻¹, 99 %, 58,96 mmol). La solució s'escalfa a 50 °C i es manté en agitació constant durant 4 hores. Passat aquest temps, es comprova l'absència dels senyals al·lílics per RMN de ¹H i s'eliminen els volàtils a pressió reduïda. El rendiment és pràcticament quantitatiu.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 7,46-7,43 (*m*, *o*-C₆H₅, 2H), 7,36-7,33 (*m*, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅, 3H), 1,54-1,46 (*m*, ⁵CH₂, 18H), 1,38-1,29 (*m*, ²CH₂, 6H), 1,16 (*t*, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁶CH₂, 18H), 0,86 (*t*, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ¹CH₂, 6H), 0,76 (*s*, SiCl₂Me, 27H), 0,62 (*t*, ³J_{HH} = 9,2 Hz, ³CH₂ + ⁴CH₂, 24H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 137,7 (*s*, *i*-C₆H₅), 134,2 (*s*, *o*-C₆H₅), 129,1 (*s*, *p*-C₆H₅), 128,0 (*s*, *m*-C₆H₅), 26,1 (*s*, ⁶CH₂), 18,7 (*s*, ²CH₂), 17,7 (*s*, ¹CH₂), 17,6 (*s*, ⁵CH₂), 17,4 (*s*, ³CH₂), 16,2 (*s*, ⁴CH₂), 5,70 (*s*, SiCl₂Me).

Síntesi de PhMe9

Sobre 50 mL d'una solució 3 M de MeMgCl (150,0 mmol) en THF i a 0 °C, s'afegeix gota a gota i durant 30 minuts, una solució en THF (100 mL) de **PhCl**₉ (6,710 g,



10,571 mmol). Passat aquest temps, es retira el bany de gel i es deixa la mescla agitant a temperatura ambient durant 14 hores més. S'afegeixen 100 mL d'una dissolució aquosa saturada de NH₄Cl per hidrolitzar l'excés de magnesià i, seguidament, s'elimina el THF a pressió reduïda. La fase aquosa s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). Es combinen les fraccions orgàniques i es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl. La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent. El cru de reacció es purifica mitjançant una columna flash (SiO₂ i hexà). Rendiment: 3,67 g (77 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 7,48-7,46 (*m*, *o*-C₆H₅, 2H), 7,35-7,33 (*m*, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅, 3H), 1,41-1,33 (*m*, ²CH₂, 6H), 0,84 (*t*, ³*J*_{HH} = 8,4 Hz, ¹CH₂, 6H), 0,57 (*t*, ³*J*_{HH} = 8,4 Hz, ³CH₂, 6H), -0,05 (*s*, SiMe₃, 27H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 138,5 (*s*, *i*-C₆H₅), 134,3 (*s*, *o*-C₆H₅), 128,8 (*s*, *p*-C₆H₅), 127,8 (*s*, *m*-C₆H₅), 21,8 (*s*, ³CH₂), 18,7 (*s*, ²CH₂), 17,5 (*s*, ¹CH₂), -1,30 (*s*, SiMe₃).

Síntesi de PhMe27

El procediment experimental és anàleg a l'utilitzat en la síntesi del dendró **PhMe**₉. S'inicia amb 5,050 g de **PhCl₁₈Me**₉



(2,935 mmol) i 30 mL d'una solució 3 M en THF de MeMgCl (90,00 mmol). Rendiment: 2,78 g (70 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 7,46-7,44 (*m*, *o*-C₆H₅, 2H), 7,31-7,30 (*m*, *m*-C₆H₅ + *p*-C₆H₅, 3H), 1,34-1,25 (*m*, ²CH₂ + ⁵CH₂, 24H), 0,90-0,81 (*m*, ¹CH₂, 6H), 0,55-0,50 (*m*, ³CH₂ + ⁴CH₂ + ⁴CH₂, 42H), -0,04 (*s*, SiMe₃, 81H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 138,4 (*s*, *i*-C₆H₅), 134,2 (*s*, *o*-C₆H₅), 128,8 (*s*, *p*-C₆H₅), 127,8 (*s*, *m*-C₆H₅), 21,9 (*s*, ⁶CH₂), 18,8 (*s*, ²CH₂+ ⁵CH₂), 18,1 (*s*, ³CH₂), 17,9 (*s*, ¹CH₂), 17,6 (*s*, ⁴CH₂), -1,30 (*s*, SiMe₃).

Síntesi de alMe₉

S'afegeixen lentament 315 μ L d'àcid tríflic (1,696 g·mL⁻¹, 99 %, 3,326 mmol) sobre una dissolució a 0 °C de **PhMe**₉ (1,500 g, 3,326 mmol) en 20 mL de THF. Passats 20



minuts a 0 °C, es manté l'agitació 40 minuts més a temperatura ambient. Després de l'eliminació del dissolvent a pressió reduïda, l'oli incolor obtingut es dissol en 20 mL de Et₂O i s'afegeix sobre 18 mL d'una solució de bromur d'al·lil magnesi (1 M, 18,00 mmol) en 10 mL de Et₂O, durant 30 minuts i a 0 °C. Finalitzada l'addició, es permet que la solució resultant assoleixi la temperatura ambient i es deixa agitant durant 14 hores. A continuació s'hidrolitza la mescla amb una solució saturada de NH₄Cl per tal d'eliminar l'excés de magnesià. La fase aquosa s'extreu amb Et₂O (3 x 30 mL). El conjunt de fases orgàniques es renta amb 30 mL d'aigua i s'asseca amb MgSO₄ anhidre. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda. Rendiment: 1,19 g (86 %).

RMN ¹H (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 5,84-5,73 (m, ²CH, 1H), 4,86-4,79 (m, ¹CH₂, 2H), 1,53 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³CH₂, 2H), 1,38-1,30 (m, ⁵CH₂, 6H), 0,61-0,54 (m, ⁴CH₂ + ⁶CH₂, 12H), -0,03 (s, SiMe₃, 27H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 135,8 (*s*, ²CH), 112,6 (*s*, ¹CH₂), 21,8 (*s*, ⁵CH₂), 20,9 (*s*, ³CH₂), 18,6 (*s*, ⁴CH₂), 17,2 (*s*, ⁶CH₂), -1,39 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (+)), *m/z*: 414,3 (414,3 calc.) [M]⁺.

Síntesi de alMe₂₇

El procediment utilitzat és anàleg al utilitzat en la síntesi del dendró **alMe**₉. Es parteix de 2,075 g de **PhMe**₂₇ (1,534 mmol) i



136 μ L d'àcid tríflic (1,696 g·mL⁻¹, 99 %, 1,534 mmol) en 20 mL de THF. El producte triflat es dissol en 20 mL de Et₂O i s'afegeixen 30 mL d'una solució de bromur d'al·lil magnesi (1 M, 30,00 mmol). El cru es purifica mitjançant cromatografia amb SiO₂ com a fase estacionària i una mescla hexà/THF (10:1) com a eluent. Rendiment: 1,402 g (69 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 5,83-5,73 (*m*, ²CH₂, 1H), 4,85-4,79 (*m*, ¹CH₂, 2H), 1,53 (*d*, ³*J*_{HH} = 8,0, ³CH₂, 2H), 1,37-1,29 (*m*, ⁵CH₂ + ⁸CH₂, 24H), 0,58-0,54 (*m*, ⁴CH₂ + ⁶CH₂ + ⁷CH₂ + ⁹CH₂, 48H), -0,02 (SiMe₃, 81H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 135,8 (s, ²CH₂), 112,7 (s, ¹CH₂), 21,9 (s, ⁷CH₂), 20,9 (s, ³CH₂), 18,8 (s, ⁸CH₂), 18,7 (s, ⁵CH₂), 18,1 (s, ⁴CH₂), 17,6 (s, ⁶CH₂ + ⁹CH₂), – 1,31 (s, SiMe₃).

EM (ESI (+)), *m*/*z*: 1314,9 (1314,9 calc.) [M]⁺.

Síntesi de AcSMe₃

S'afegeixen 25 mg d'AIBN (98 %, 0,152 mmol) sobre una solució que conté 2,00 mL d'àcid tioacètic (1,065 g·mL⁻¹, 96 %, 25,58 mmol) i 1,00 mL



d'al·liltrimetilsilà (0,716 g·mL⁻¹, 98 %, 6,394 mmol) en 9 mL d'hexà. La solució resultant s'agita a 70 °C durant 4 hores. Passat aquest període, s'elimina l'hexà a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica mitjançant una columna flash amb SiO₂ com a fase estacionaria i una mescla d'hexà/CH₂Cl₂ (2:1) com a eluent. Rendiment: 0,92 g (85 %). **RMN** ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 2,84 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ³CH₂, 2H), 2,29 (s, ¹CH₃, 3H), 1,57-1,49 (m, ⁴CH₂, 2H), 0,56-0,52 (m, ⁵CH₂, 2H), -0,05 (s, SiMe₃, 9H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 196,0 (*s*, ²CO), 32,7 (*s*, ³CH₂), 30,7 (*s*, ¹CH₃), 24,6 (*s*, ⁴CH₂), 16,4 (*s*, ⁵CH₂), -1,67 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (+)), *m/z*: 189,1 (189,1 calc.) [M]⁻.

Síntesi de AcSMe9

S'afegeixen 50 mg d'AIBN (98 %, 0,304 mmol) sobre una solució que conté 1,15 mL d'àcid tioacètic (1,065 g·mL⁻¹, 96 %, 15,45 mmol), 1,295 g



de **alMe**₉ (3,094 mmol) i 30 mL de toluè. La mescla resultant s'agita a 95 °C durant 14 hores. Passat aquest període, s'elimina el toluè a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica mitjançant cromatografia amb gel de sílice com a fase estacionària i una mescla hexà/CH₂Cl₂ (2:1) com eluent. Rendiment: 1,16 g (76 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 2,87 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ³CH₂, 2H), 2,32 (s, ¹CH₃, 3H), 1,59-1,50 (m, ⁴CH₂, 2H), 1,37-1,27 (m, ⁷CH₂, 6H), 0,58-0,53 (m, ⁵CH₂ + ⁶CH₂ + ⁸CH₂, 14H), -0,03 (s, SiMe₃, 27H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 196,0 (*s*, ²CO), 33,0 (*s*, ³CH₂), 30,8 (*s*, ¹CH₃), 24,7 (*s*, ⁴CH₂), 21,8 (*s*, ⁶CH₂), 18,7 (*s*, ⁷CH₂), 17,4 (*s*, ⁸CH₂), 12,5 (*s*, ⁵CH₂), -1,37 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (+)), *m/z*: 491,3 (491,3 calc.) [M + H]⁺, 508,3 (509,1 calc.) [M + NH₄]⁺, 981,6 (983,2 calc.) [2M + H]⁺, 1003,6 (1005,2 calc.) [2M + Na]⁺.

Síntesi de AcSMe27

alMe₂₇ (1,071 mmol), 1,25 mL d'àcid tioacètic (1,065 g·mL⁻¹, 96 %, 16,84 mmol) i 75 mg d'AIBN (98 %, 0,457 mmol). Rendiment: 0,61 g (41 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 2,87 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ³CH₂, 2H), 2,31 (s, ¹CH₃, 3H), 1,56-1,52 (m, ⁴CH₂, 2H), 1,37-1,27 (m, ⁷CH₂ + ¹⁰CH₂, 24H), 0,58-0,54 (m, ⁵CH₂ + ⁶CH₂ + ⁸CH₂ + ⁹CH₂ + ¹¹CH₂, 50H), -0,02 (s, SiMe₃, 81H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 196,0 (*s*, ²CO), 33,0 (*s*, ³CH₂), 30,8 (*s*, ¹CH₃), 24,6 (*s*, ⁴CH₂), 21,8 (*s*, ⁹CH₂), 18,8 (*s*, ⁷CH₂ + ¹⁰CH₂), 18,0 (*s*, ⁶CH₂), 17,8 (*s*, ⁸CH₂), 17,6 (*s*, ⁵CH₂ + ¹¹CH₂), -1,31 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (+)), *m/z*: 1410,0 (1410,0 calc.) [M + NH₄]⁺.

Síntesi de HSMe₃

S'afegeixen 1,799 g de AcSMe₃ (9,449 mmol) dissolts en 25 mL de dietilèter sobre una suspensió de HS 2 3 MeLiAlH₄ (1 g, 95 %, 28,35 mmol) en 25 mL de dietilèter. La 1 3 Memescla es deixa en agitació durant 4 hores. Passat aquest període, s'hidrolitza la dissolució amb 75 mL d'una solució de NH₄Cl saturada. La mescla s'extreu amb CH₂Cl₂

(3 x 60 mL). El conjunt de fases orgàniques es renta amb H_2O (1 x 100 mL) i s'asseca amb sulfat de magnesi anhidre. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda. Rendiment: 0,98 g (70 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 2,52 (*pq*, ³*J*_{HH} ≈ 7,2 Hz, ¹CH₂, 2H), 1,64-1,56 (*m*, ²CH₂, 2H), 1,34 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,6 Hz, SH, 1H), 0,60-0,56 (*m*, ³CH₂, 2H), -0,01 (*s*, SiMe₃, 9H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 29,1 (*s*, ²CH₂), 28,4 (*s*, ¹CH₂), 16,1 (*s*, ³CH₂), -1,57 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (-)), m/z: 147,1 (147,1 calc.) [M - H]⁻.

IR (v(cm⁻¹)): 2961, 2924 i 2812 (vCsp³-H), 2674 (vS-H), 1413 (vS-Csp³).

Síntesi de HSMe9

El procediment utilitzat és anàleg al de la síntesi del compost model **HSMe₃**. Es parteix de 1,549 g de **AcSMe₉** (3,132 mmol) i 0,517 g de LiAlH₄ (95 %, 12,53 mmol). Rendiment: 0,95 g (68 %).



RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 2,52 (*pq*, ³*J*_{HH} ≈ 7,2 Hz, ¹CH₂, 2H), 1,62-1,55 (*m*, ²CH₂, 2H), 1,37-1,30 (*m*, ⁵CH₂ + SH, 7H), 0,59-0,54 (*m*, ³CH₂ + ⁴CH₂ + ⁶CH₂, 14H), – 0,03 (*s*, SiMe₃, 27H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 29,2 (*s*, ²CH₂), 28,6 (*s*, ¹CH₂), 21,8 (*s*, ⁴CH₂), 18,7 (*s*, ⁵CH₂), 17,4 (*s*, ⁶CH₂), 12,1 (*s*, ³CH₂), -1,40 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (-)) m/z: 447,3 (447,3 calc.) [M - H]⁻.

IR (v(cm⁻¹)): 2953, 2912 i 2875 (vCsp³-H), 2643 (vS-H), 1413 (vS-Csp³).

Síntesi de HSMe27

El procediment utilitzat és anàleg al de la síntesi del compost model HS 2 Si 4 5 Si 7 9 Me 3 3HSMe₃. Es parteix de 0,608 g de AcSMe₂₇ (0,436 mmol) i 0,500 g de LiAlH₄ (95 %, 12,52 mmol). Rendiment: 0,52 g (87 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 2,51 (*pq*, ³*J*_{HH} ≈ 7,2 Hz, ¹CH₂, 2H), 1,62-1,55 (*m*, ²CH₂, 2H), 1,37-1,25 (*m*, ⁵CH₂ + ⁸CH₂ + SH, 25H), 0,58-0,56 (*m*, ³CH₂ + ⁴CH₂ + ⁶CH₂ + ⁷CH₂ + ⁹CH₂, 50H), -0,03 (*s*, SiMe₃, 81H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 29,3 (*s*, ²CH₂), 28,6 (¹CH₂), 21,9 (*s*, ⁴CH₂), 18,8 (*s*, ⁵CH₂ + ⁷CH₂), 18,1 (*s*, ⁸CH₂), 17,6 (*s*, ⁶CH₂) 17,9 (*s*, ⁹CH₂), 12,1 (*s*, ³CH₂), - 1,30 (*s*, SiMe₃).

EM (ESI (-)) m/z: 1348,9 (1348,9 calc.) [M]⁻, 1347,9 (1347,9 calc.) [M - H]⁻.

IR (v(cm⁻¹)): 2967, 2911 i 2793 (vCsp³-H), 2651 (vS-H), 1413 (vS-Csp³).

Síntesi de AuMod

Sobre 10 mL d'una dissolució aquosa de HAuCl₄ 30 mM (0,274 mmol) s'afegeixen 0,524 g de TOAB (98 %, 0,959 mmol) dissolts en 10 mL de toluè. El canvi de



coloració de ambdues fases indica el canvi de fase de l'or: la fase aquosa, inicialment de color groc, perd la coloració, i l'orgànica, incolora inicialment, canvia a una tonalitat ataronjada. Després de 25 minuts, s'addicionen 46 mg de **HSMe₃** (0,274 mmol) dissolts en 10 mL de toluè i, seguidament, s'afegeixen 10 mL d'una dissolució aquosa de NaBH₄ (0,114 g, 3,040 mmol) recentment preparada. Un cop afegits els primers 5 mL gota a gota, i s'observa un enfosquiment de la solució, s'acaba d'afegir tota la dissolució. La solució s'agita durant 3 hores. Passat aquest període, s'extreu la fase orgànica, s'elimina el dissolvent a pressió reduïda fins a un volum de 2 mL i s'afegeixen 150 mL de MeOH destil·lat. La mescla es deixa a –15 °C durant 14 hores i, posteriorment, s'introdueix en un bany d'isopropanol (–40 °C) i es filtra la suspensió formada. El sòlid obtingut es dissol en 2 mL de toluè i s'afegeixen 150 mL de MeOH destil·lat. La mescla es torna a deixar a –15 °C durant 14 hores. El procés de filtració, dissolució i rentat es repeteix 4 cops més. Rendiment: 82,0 mg de **AuMod**.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K): 2,87 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂), 1,70-1,65 (br, ²CH₂), 0,58-0,53 (m, ³CH₂), -0,03 (s, SiMe₃).

IR (v(cm⁻¹)): 2963, 2907 i 2841 (vCsp³-H), 1413 (vS-Csp³).

UV-Vis (λ_{màx}): 507 nm.

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 2,66 ± 0,75 nm.

TGA: Au (70,4 %), -**SMe**₃ (29,6 %), N_{lligands} = 320.

Síntesi de AuGO

El procediment utilitzat és anàleg al de la síntesi de les nanopartícules **AuMod**. S'utiltizen 10 mL d'una dissolució aquosa de HAuCl₄ (0,274 mmol),



0,524 g de TOAB (98 %, 0,959 mmol), 123 mg de **HSMe**₉ (0,274 mmol) i 0,114 g de NaBH₄ (3,040 mmol). El sòlid obtingut es dissol en 3 mL de toluè i s'afegeixen 60 mL de MeOH destil·lat. La mescla es deixa a –15 °C durant 14 hores. El procés de filtració, dissolució i rentat es repeteix 4 cops més. Rendiment: 102 mg de **AuG1**.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K): 2,68 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂), 1,66-1,59 (br, ²CH₂), 1,38-1,30 (br, ⁵CH₂), 0,60-054 (br, ³CH₂ + ⁴CH₂ + ⁶CH₂), -0,03 (s, SiMe₃).

IR (v(cm⁻¹)): 2962, 2915 i 2851 (vCsp³-H), 1413 (vS-Csp³).

UV-Vis (λ_{màx}): 506 nm.

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 2,45 ± 0,68 nm.

TGA: Au (52,4 %), -**SMe**₉ (47,6 %), N_{lligands} = 106.

Síntesi de AuG1

El procediment utilitzat és anàleg al utilitzat en la síntesi de les nanopartícules **AuMod**. En aquest cas



s'utilitzen parteix de 10 mL d'una dissolució aquosa de HAuCl₄ (0,274 mmol), 0,524 g de TOAB (98 %, 0,959 mmol), 370 mg de **HSMe₂₇** (0,274 mmol) i 0,114 g NaBH₄ (3,040 mmol). El sòlid obtingut es dissol en 3 mL de toluè i s'afegeixen 60 mL d'acetona destil·lada. La mescla es deixa a –15 °C durant 14 hores. El procés de filtració, dissolució i rentat es repeteix 4 cops més. Rendiment: 216 mg de **AuG2**.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K): 2,66 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂), 1,37-1,29 (br, ²CH₂ + ⁵CH₂ + ⁸CH₂), 0,58-0,54 (br, ³CH₂ + ⁴CH₂ + ⁶CH₂ + ⁷CH₂ + ⁹CH₂), -0,02 (s, SiMe₃).

IR (v(cm⁻¹)): 2963, 2912 i 2848 (vCsp³-H), 1413 (vS-Csp³).

UV-Vis (λ_{màx}): 507 nm.

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 2,61 ± 0,56 nm.

TGA: Au (52,1 %), -**SMe**₂₇ (47,9 %), N_{lligands} = 90.

9.3.2 Síntesi del lligand amb un grup piridina i de les AuNPs.

Síntesi de **1a**

Es combinen, 10-bromo-1decè (1 g, 97 %, 4,426 mmol), àcid Br = 2tioacètic (1,65 mL, 1,065 g·mL⁻¹, 96 1 3

%, 22,13 mmol), AIBN (350 mg, 98 %, 2,089 mmol) i toluè (45 mL). La mescla resultant s'escalfa a reflux durant 4 hores. Passat aquest temps, es deixa refredar la solució abans d'eliminar el dissolvent a pressió reduïda. L'oli ataronjat obtingut es dissol en CH₂Cl₂ (100 mL) i es renta amb NaCl (50 mL) i NaHCO₃ (50 mL). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda donant lloc a un residu sòlid que es purifica per cromatografia en SiO₂ amb una mescla hexà/CH₂Cl₂ (2:1) com a eluent. Finalment s'elimina el dissolvent a pressió reduïda i s'obté el producte desitjat com un sòlid groc. Rendiment: 1,04 g (82 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 3,39 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂, 2H), 2,85 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ⁴CH₂, 2H), 2,31 (*s*, Me, 3H), 1,84 (*pqi*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ²CH₂, 2H), 1,55 (*pqi*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ³CH₂, 2H), 1,43-1,27 (*m*, 12H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 196,1 (*s*, CO), 34,2 (*s*, ¹CH₂), 33,0 (*s*, ²CH₂), 30,8 (*s*, Me), 29,6 (*s*, ³CH₂), 29,5 (*s*, CH₂), 29,3 (*s*, ⁴CH₂), 29,2 (*s*, CH₂), 28,9 (*s*, CH₂), 28,9 (*s*, CH₂), 28,4 (*s*, CH₂).

EM (ESI (+)), *m/z*: 295,1 (295,1 calc.) [M + H]⁺, 317,1 (317,1 calc.) [M + Na]⁺.

Síntesi de **1b**

Es combinen, **1a** (847 mg, 2,868 mmol), azidur de sodi (1,69 N₃ 2 g, 26,00 mmol) i DMF (45 mL).

S'escalfa la solució a 60 °C i es deixa agitant tota la nit. Passat aquest temps, s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El sòlid blanc resultant es dissol en 60 mL de CH_2Cl_2 i s'extreu amb H_2O (3 x 50 mL) i amb una solució saturada de NaCl (50 mL). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda donant lloc a un oli incolor. Rendiment: 591 mg (80 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 3,25 (t, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂, 2H), 2,85 (t, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ⁴CH₂, 2H), 2,31 (s, Me, 3H), 1,58 (m, ²CH₂ + ³CH₂, 4H), 1,36-1,28 (m, 12H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 196,0 (*s*, CO), 51,5 (*s*, ¹CH₂), 30,7 (*s*, Me), 29,6 (*s*, ⁴CH₂), 29,4 (*s*, CH₂), 29,4 (*s*, CH₂), 29,2 (*s*, CH₂), 29,2 (*s*, CH₂), 29,1 (*s*, CH₂), 28,9 (*s*, CH₂), 28,8 (*s*, CH₂), 26,8 (*s*, CH₂).

EM (ESI (+)), *m/z*: 230,2 (230,2 calc.) [M - N₂]⁻, 258,2 (258,2 calc.) [M + H]⁺, 280,1 (280,2 calc.) [M + Na]⁺.

Síntesi de **1c**

S'afegeixen 2,30 mL de HCl concentrat (37%, 27,88 mmol) sobre $\frac{2}{1}$ $\frac{4}{3}$ SH una dissolució de **1b** (552 mg, 2,147 mmol) en MeOH (40 mL). La mescla es porta a reflux durant 3 hores. Passat aquest temps s'afegeixen 60 mL d'aigua i s'extreu la fase aquosa amb Et₂O (3 x 60 mL). El conjunt de fases orgàniques s'assequen amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda donant lloc a un oli grogós. Rendiment: 398 mg (86 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 3,25 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂, 2H), 2,52 (pq, ³ $J_{HH} \approx$ 7,2 Hz, ⁴CH₂, 2H), 1,60-1,56 (m, ²CH₂ + ³CH₂, 4H), 1,38-1,28 (m, 12H), 1,32 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, SH, 1H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 51,6 (s, ¹CH₂), 34,2 (s, ²CH₂), 29,5 (s, CH₂), 29,3 (s, CH₂), 29,2 (s, CH₂), 29,0 (s, ³CH₂), 28,6 (s, CH₂), 26,8 (s, CH₂), 24,8 (s, ⁴CH₂).
EM (ESI (+)), *m/z*: 217,1 (217,4 calc.) [M + 2H]²⁺.

IR ($v(cm^{-1})$): 2900, 2700 ($vCsp^{3}$ -H), 2500 (vS-H), 2091 ($v_{asim}N_{3}$) i 1250 ($v_{sim}N_{3}$).

Síntesi de 1d

S'afegeix gota a gota sobre una suspensió de **1c** (797 mg, 3,700 mmol) en MeOH (22 mL), una solució de I_2 en



MeOH (1 M) fins que la mescla resultant pren una tonalitat grogosa. Llavors, s'afegeix Na_2SO_3 per eliminar l'excés de I_2 fins que la solució presenta una tonalitat blanquinosa. Es filtra la solució i s'extreu el sòlid amb CH_2CI_2 (3 x 20 mL). Finalment s'elimina el dissolvent a pressió reduïda i s'obté el producte com un oli grogós. Rendiment: 0,714 g (90 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 3,25 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ¹CH₂, 4H), 2,67 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ⁴CH₂, 4H), 1,66 (pqi, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ²CH₂, 4H), 1,59 (pqi, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ³CH₂, 4H), 1,37-1,28 (m, 24H).

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 51,6 (*s*, ¹CH₂), 39,3 (*s*, ⁴CH₂), 29,5 (*s*, CH₂), 29,3 (*s*, CH₂), 29,2 (*s*, ²CH₂), 29,0 (*s*, ³CH₂), 28,6 (*s*, CH₂), 26,8 (*s*, CH₂).

EM (ESI (+)), *m*/*z*: 446,3 (446,3 calc.) [M + NH₄]⁺, 451,3 (451,3 calc.) [M + Na]⁺.

Síntesi de la 4-etinilpiridina

La síntesi del compost s'ha realitzat seguint el protocol que es troba descrit a la bibliografia¹⁰ amb algunes modificacions.

Síntesi del 2-metil-4-(4-piridil)-3-butin-2-ol

Sobre una dissolució de 4-bromopiridina (2,50 g, 12,86 mmol) i 2-metil-3-butin-2-ol (1,40 mL, 0,868 $g \cdot mL^{-1}$, 98 %, 14,16 mmol), en NHEt₂ (20 mL) i a 0 °C,



s'afegeixen successivament 84 mg de [PdCl₂(PPh₃)₂] (0,120 mmol) i 12 mg de Cul (98 %, 0,061 mmol). La mescla resultant es protegeix de la llum i es deixa agitant 4 hores a 0 °C. Passat aquest temps, s'agita 12 hores més a temperatura ambient. S'eliminen els volàtils a sequedat i el sòlid resultant es tracta amb aigua (2 x 10 mL). S'extreu la fase aquosa amb CH₂Cl₂ (3 x 20 mL), s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica en una columna de SiO₂ utilitzant una mescla d'hexà/acetat d'etil 1:4 com a eluent. Rendiment: 1,64 g (79 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, acetona-d₆, 298 K), δ (ppm): 8,55 (*d*, ³*J*_{HH} = 6,0 Hz, ¹CH, 2H), 7,31 (*d*, ³*J*_{HH} = 6,0 Hz, ²CH, 2H), 1,55 (*s*, ³CH, 6H).

Síntesi de la 4-etinilpiridina

Es dissol el 2-metil-4-(4-piridil)-3-butin-2-ol (1,64 g, 10,16 mmol) en 60 mL de toluè i s'afegeixen 488 mg de NaOH (12,19 mmol) triturats. La mescla es porta a reflux durant 2 hores. Passat



aquest temps, es filtra el toluè i s'elimina a pressió reduïda. El sòlid es purifica per sublimació al buit a 40 °C. Rendiment: 566 mg (54 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, acetona-d₆, 298 K), δ (ppm): 8,60 (*dd*, ³*J*_{HH} = 4,4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1,6 Hz, ¹CH, 2H), 7,42 (*dd*, ³*J*_{HH} = 4,4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1,6 Hz, ²CH, 2H), 4,01 (s, ³CH, 1H).

Síntesi de **1e**

Una solució aquosa de CuSO₄ (1 M, 1,780 mmol) s'afegeix gota a gota sobre una dissolució de **1d** (191 mg, 0,446 mmol) i **4etinilpiridina** (138 mg, 1,338 mmol) en 6 mL



de THF, i a 0 °C. Seguidament, s'afegeix també gota a gota, una solució aquosa d'ascorbat de sodi (1 M, 3,560 mmol). Passats 30 minuts es treu el bany de gel i es deixa agitar a temperatura ambient sota N₂ durant tota la nit. S'elimina el THF a pressió reduïda i la solució aquosa resultant s'extreu amb CH_2Cl_2 (4 x 15 mL). El conjunt de fraccions orgàniques es renten amb aigua (2 x 15 mL) i amb una solució saturada de NH₄Cl (5 x 15 mL). S'asseca el CH_2Cl_2 amb $MgSO_4$ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El producte s'obté com un sòlid blanc. Rendiment: 229 mg (81 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,68 (d, ³ J_{HH} = 6,0 Hz, ¹CH₂, 4H), 7,89 (s, ⁵CH, 2H), 7,74 (d, ³ J_{HH} = 6,0 Hz, ²CH₂, 4H), 4,42 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ⁶CH₂, 4H), 2,66 (t, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ⁹CH₂, 4H), 1,96 (pqi, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ⁷CH₂, 4H), 1,65 (pqi, ³ J_{HH} = 7,2 Hz, ⁸CH₂, 4H), 1,40-1,25 (m, 24H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 150,5 (*s*, ¹CH₂), 138,3 (*s*, ³CH₂), 121,1 (*s*, ⁵CH₂), 120,2 (*s*, ²CH₂), 108,9 (*s*, ⁴CH₂), 50,8 (*s*, ⁶CH₂), 39,3 (*s*, ⁹CH₂), 30,5 (*s*, ⁷CH₂), 29,5 (*s*, ⁸CH₂), 29,4 (*s*, CH₂), 29,3 (*s*, CH₂), 29,1 (*s*, CH₂), 28,6 (*s*, CH₂), 26,6 (*s*, CH₂).

EM (ESI (+)), *m/z*: 635,4 (635,4 calc.) [M + H]⁺, 657,4 (657,4 calc.) [M + Na]⁺.

Síntesi de L

Es dissol **1e** (274 mg, 0,432 mmol) en 10 mL d'una mescla THF/H₂O (9:1) i s'afegeix la trietilfosfina (143 μ L, 0,802



g·mL⁻¹, 0,970 mmol). La mescla resultant s'agita a temperatura ambient durant 30 minuts. Passat aquest temps, s'elimina el THF a pressió reduïda. El sòlid resultant es dissol en 15 mL de CH_2Cl_2 i es renta amb aigua (4 x 15 mL) per tal d'eliminar d'excés d'òxid de fosfina. S'asseca el CH_2Cl_2 amb $MgSO_4$ anhidre i s'elimina el dissolvent a

pressió reduïda. El producte desitjat s'obté com un sòlid blanc. Rendiment: 259 mg (94 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,66 (*d*, ³*J*_{HH} = 6,0 Hz, ¹CH₂, 2H), 7,88 (*s*, ⁵CH, 1H), 7,72 (*d*, ³*J*_{HH} = 6,0 Hz, ²CH₂, 2H), 4,42 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ⁶CH₂, 2H), 2,51 (*pq*, ³*J*_{HH} \approx 7,2 Hz, ⁹CH₂, 2H), 1,96 (*pqi*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ⁷CH₂, 2H), 1,59 (*pqi*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ⁸CH₂, 2H), 1,34-1,27 (*m*, 12H), 1,32 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, SH, 1H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 150,6 (*s*, ¹CH₂), 138,3 (*s*, ³CH₂), 121,0 (*s*, ⁵CH₂), 120,1 (*s*, ²CH₂), 108,8 (*s*, ⁴CH₂), 50,8 (*s*, ⁶CH₂), 34,1 (*s*, ⁸CH₂), 30,5 (*s*, ⁷CH₂), 29,5 (*s*, CH₂), 29,4 (*s*, CH₂), 29,1 (*s*, CH₂), 29,1 (*s*, CH₂), 28,4 (*s*, CH₂), 26,6 (*s*, CH₂), 24,8 (*s*, ⁹CH₂).

EM (ESI (+)), *m/z*: 287,2 (287,2 calc.) [M – S]⁺, 319,2 (319,2 calc.) [M + H]⁺, 635,4 (635,4 calc.) [2M + H]⁺.

Síntesi de la 5-etinil-2,2'-bipiridina

La síntesi del compost s'ha realitzat seguint el protocol que es troba descrit a la bibliografia.^{11,12}

Síntesi de la 2-trimetilestanypiridina

Es dissolen 5,00 g de 2-bromopiridina (1,657 g·mL⁻¹, 99 %, 31,65 mmol) en 100 mL de Et₂O. La mescla de reacció es porta a – $2\sqrt{\frac{3}{1}}$ SnMe₃ 78 °C. En aquest moment, s'afegeix el *n*-BuLi (21,76 mL, 1,6 M en

hexà, 0,680 g·mL⁻¹, 34,81 mmol) i es deixa agitant 2 hores. Passat aquest temps, s'afegeix gota a gota el SnMe₃Cl (6,94 g, 34,81 mmol) dissolt en 30 mL de Et₂O. La reacció s'agita 3 hores a –78 °C, i passat aquest temps es deixa estabilitzar a temperatura ambient. Després de 14 hores més d'agitació, s'elimina el Et₂O a pressió reduïda i el cru de reacció s'extreu amb hexà. Finalment, s'elimina l'hexà a pressió reduïda i s'obté el producte desitjat com un oli marronós. Rendiment: 5,972 g (78 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,74 (*dt*, ³*J*_{HH} = 5,6 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz, ¹CH, 1H), 7,51 (*td*, ³*J*_{HH} = 7,4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2,0 Hz, ³CH, 1H), 7,44 (*dt*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz,

⁴CH, 1H), 7,14 (*ddd*, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ²CH, 1H), 0,34 (*s*, SnMe₃, 9H).

Síntesi de la 5-bromo-2,2'-bipiridina

Es dissolen en *m*-xilè (50 mL) la 2trimetilestanypiridina (5,972 g, 24,69 mmol) i la 2,5bromopiridina (5,849 g, 98 %, 24,69 mmol). La mescla es



bombolleja amb N₂ durant 1 hora i s'afegeixen 266 mg de $[Pd(PPh_3)_4]$ (0,247 mmol). La dissolució resultant s'escalfa a 120 °C i es deixa agitant tota la nit. Passat aquest temps, s'afegeixen 100 mL d'una solució de NaOH 2 M i la fase aquosa s'extreu amb toluè (3 x 25 mL). S'elimina el dissolvent i el sòlid resultant es purifica per sublimació al buit. Rendiment: 3,889 g (67 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,73 (s, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ⁷CH, 1H), 8,67 (d, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ¹CH, 1H), 8,37 (dt, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁴CH, 1H), 8,32 (d, ³J_{HH} = 8,8 Hz, ⁵CH, 1H), 7,94 (dd, ³J_{HH} = 8,8 Hz, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz, ⁶CH, 1H), 7,82 (td, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ³CH, 1H), 7,33 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ²CH, 1H).

Síntesi de la 5-((trimetilsilil)etinil)-2,2'-bipiridina

Sobre 50 mL de THF destil·lat s'afegeixen 1,770 g de 5-bromo-2,2'-bipiridina (7,529 mmol), 2,5 mL de trimetilsililacetilè (0,695 g·mL⁻¹, 98 %,



17,319 mmol), 527 mg del catalitzador $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (0,753 mmol), 234 mg del cocatalitzador Cul (98 %, 1,205 mmol) i 27 mL de diisopropilamina (0,714 g·mL⁻¹, 188,3 mmol). La reacció es deixa agitant a temperatura ambient. Passats dos dies, s'afegeixen 100 mg de carboni actiu i la mescla de reacció es filtra amb Celita. S'eliminen els volàtils a pressió reduïda i el cru de reacció és purifica mitjançant una columna de SiO₂ amb CH₂Cl₂/MeOH 98:2. Rendiment: 1,031 g (76 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,78 (s, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁷CH, 1H), 8,71 (d, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ¹CH, 1H), 8,43 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴CH, 1H), 8,40 (d, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ⁵CH, 1H), 7,90 (dd, ³J_{HH} = 10 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ⁶CH, 1H), 7,83 (td, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ³CH, 1H), 7,32 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ²CH, 1H), 0,33 (s, SiMe₃, 9H).

Síntesi de la 5-etinil-2,2'-bipiridina

Per a la desprotecció del grup acetilè es dissolen 1,031 g de 5-((trimetilsilil)etinil)-2,2'-bipiridina (5,722 mmol) en 60 mL de MeOH i seguidament, s'afegeixen



672 mg de KF (99 %, 11,44 mmol). La reacció s'agita 14 hores. Passat aquest temps, s'elimina el MeOH a pressió reduïda i es purifica el cru de reacció mitjançant una columna cromatogràfica amb SiO₂ i CH₂Cl₂/MeOH 98:2. Rendiment: 732 mg (71 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CD₂Cl₂, 298 K), δ (ppm): 8,78 (s, ⁷CH, 1H), 8,69 (d, ³J_{HH} = 4,4 Hz, ¹CH, 1H), 8,41 (d, ³J_{HH} = 6,0 Hz, ⁴CH, 1H), 8,39 (d, ³J_{HH} = 6,0 Hz, ⁵CH, 1H), 7,90 (dd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ⁶CH, 1H), 7,83 (td, ³J_{HH} = 6,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ³CH, 1H), 7,33 (ddd, ³J_{HH} = 6,0 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ³CH, 1H), 3,29 (s, ⁸CH, 1H).

Síntesi de [RuCl₂(3,5-lutidina)(p-cimè)]

Es dissol el dímer $[RuCl_2(p-cimè)]_2$ (96 mg, 0,149 mmol) en 10 mL de toluè destil·lat, i a continuació s'afegeixen 35 µL de 3,5-lutidina (0,942 g·mL⁻¹, 98 %, 0,301 mmol). Es porta la mescla a reflux i es deixa agitant durant 3 hores. Finalitzat el temps, es



refreda la solució a temperatura ambient i es filtra el toluè. S'elimina el toluè a pressió reduïda i el sòlid taronja restant es renta amb hexà (3 x 30 mL). Rendiment: 112 mg (96%).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,67 (*s*, ⁸CH, 2H), 7,34 (*s*, ¹¹CH, 1H), 5,43 (*d*, ³*J*_{HH} = 5,6 Hz, ³CH, 2H), 5,19 (*d*, ³*J*_{HH} = 6,0 Hz, ⁴CH, 2H), 2,96 (*sept*, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, ⁶CH, 1H), 2,30 (*s*, ¹⁰CH₃, 6H), 2,08 (*s*, ¹CH₃, 3H), 1,31 (*d*, ³*J*_{HH} = 6,8 Hz, ⁷CH₃, 6H),

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 152,4 (*s*, ⁸CH), 139,2 (*s*, ¹¹CH), 134,0 (*s*, ⁹CH), 83,1 (*s*, ³CH), 82,2 (*s*, ⁴CH), 30,8 (*s*, ⁶CH), 22,5 (*s*, ⁷CH₃), 18,4 (*s*, ¹⁰CH₃), 18,3 (*s*, ¹CH₃).

EM (ESI (+)), *m/z*: 378,16 (378,1 calc.) [M – Cl]⁺, 271,0 (271,0 calc.) [M – Cl – lutidina]⁺.

Síntesi de [RhCl(cod)(py)]

Es dissol el dímer $[RhCl(cod)]_2$ (105 mg, 0,190 mmol) en 10 mL de toluè destil·lat, a continuació s'afegeixen 33 µL de piridina (1,030 g·mL⁻¹, 0,391 mmol). Es porta la mescla a reflux



i es deixa agitant durant 3 hores. Finalitzat el temps, es refreda la solució al congelador fins l'aparició d'un precipitat groc. Es filtra el toluè i el sòlid restant es renta amb hexà (3 x 30 mL). Rendiment: 126 mg (93%).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ (ppm): 8,73 (*d*, ³*J*_{HH} = 4,8 Hz, ⁵CH, 2H), 7,69 (*tt*, ³*J*_{HH} = 7,6 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1,2 Hz, ⁷CH, 1H), 7,30 (*t*, ³*J*_{HH} = 7,6 Hz, ⁶CH, 2H), 4,15 (*m*, ¹CH + ⁴CH, 4H), 2,51-2,49 (*m*, ^{2/3}CH₂, 4H), 1,84-1,81 (*m*, ^{2/3}CH₂, 4H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 151,1 (*s*, ⁵CH), 137,2 (*s*, ⁷CH), 124,8 (*s*, ⁶CH), 31,1 (*s*, ²CH₂+ ³CH₂).

EM (ESI (+)), *m/z*: 246,5 (247,0 calc) [M – py]⁺.

Síntesi de AuDHT

La síntesi del compost s'ha realitzat seguint el protocol que es troba descrit a la bibliografia.⁸

Així doncs, sobre 20 mL d'una dissolució aquosa de HAuCl₄ (30 mM, 0,548 mmol) s'afegeixen 1,048 g de TOAB (98 %, 1,912 mmol) dissolts en 20



mL de toluè. El canvi de coloració de ambdues fases indica el canvi de fase de l'or: la fase aquosa, inicialment de color groc, perd la coloració, i l'orgànica, incolora inicialment, canvia a una tonalitat ataronjada. Després de 25 minuts, s'addicionen 81 μ L d'1-hexantiol (0,838 g·mL⁻¹, 95%, 0,548 mmol) dissolts en 20 mL de toluè i, seguidament, s'afegeixen 20 mL d'una solució aquosa recentment preparada de NaBH₄ (0,228 g, 6,025 mmol). Un cop afegits els primers 5 mL gota a gota, i s'observa un enfosquiment de la solució, s'acaba d'afegir tota la dissolució. Es deixa agitar la solució durant 3 hores. Passat aquest període, s'extreu la fase orgànica, s'elimina el dissolvent a pressió reduïda fins a un volum de 2 mL i s'afegeixen 200 mL EtOH destil·lat. La

mescla es deixa a –15 °C durant 14 hores i, posteriorment, es filtra la suspensió formada. El sòlid obtingut es dissol en 2 mL de toluè i s'afegeixen 200 mL d'EtOH destil·lat. La mescla es torna a deixar a –15 °C durant 14 hores. El procés de filtració, dissolució i rentat es repeteix 4 cops més. Rendiment: 127 mg de **AuDHT**.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 2,64-1,09 (*bs*, ^{b-e}CH₂), 0,90 (*bs*, ^fCH₃).

Síntesi de NP1

Es dissolen 25 mg de AuDHT en 10 mL de CH_2Cl_2 . A continuació s'afegeixen 1,40 mg del lligand L (4,396 μ mol) i es deixa



agitar la mescla de reacció durant 6 hores. Passat aquest temps s'evapora la fase orgànica i es netegen les nanopartícules amb MeOH (3 x 20 mL). La proporció final 1-hexanotiol/L és de 20:1.

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 8,64 (*bs*, ¹⁵CH), 8,00 (*bs*, ¹¹CH), 7,93 (*bs*, ¹⁴CH), 4,41 (*bs*, ¹⁰CH₂), 1,96 (*bs*, ⁹CH₂), 1,25 (*bs*, CH₂), 0,88 (*bs*, ^fCH₃).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 150,6 (*s*, ¹⁵CH₂), 120,1 (*s*, ¹⁴CH₂), 32,2 (*s*, CH₂), 30,2-29,7 (*bs*, CH₂), 14,3 (*s*, ^fCH₃).

IR (v(cm⁻¹)): 2958 (vCH₃), 1628 (vCsp²=Csp²), 1416 (vCH₂ + vCN).

UV-Vis (λ_{màx}): 510 nm.

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 1,97 ± 0,17 nm.

TGA: Au (64,7 %), fracció orgànica (35,3 %); N_{lligands} = 198 (1-hexanotiol/L 188:10).

Síntesi de NP2

Es dissolen 12,5 mg de **NP1** en 10 mL de CH_2Cl_2 i s'afegeixen 1,4 mg de $[RuCl_2(p$ cimè)]_2 (2,179 µmol). S'agita la solució durant 2 hores. Passat aquest temps es neteja la solució amb hexà (3 x 20 mL).



RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 8,91 (*bs*, ¹⁵CH), 7,71 (*bs*, ¹⁴CH), 5,51 (*bs*, ¹⁸CH), 5,26 (*bs*, ¹⁹CH), 4,42 (*bs*, ¹⁰CH₂), 2,97 (*bs*, ²¹CH), 2,07 (*bs*, ¹⁶CH₃), 1,26 (*bs*, CH₂), 0,88 (*bs*, ^fCH₃).

UV-Vis (λ_{màx}): 508 nm.

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 1,87 ± 0,08 nm.

TGA: Au (65,0 %), fracció orgànica (35,0 %).

Síntesi de NP3

El procediment sintètic és anàleg al utilitzat per les **NP2**. D'aquesta manera, es dissolen 12,5 mg de **NP1** en 10 mL de CH₂Cl₂ i



s'afegeixen 1,2 mg de $[RhCl(cod)]_2$ (2,179 µmol). S'agita la solució durant 2 hores. Passat aquest temps es neteja la solució amb hexà (3 x 20 mL).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 8,70 (*bs*, ¹⁵CH), 4,55-4,02 (*bs*, ¹⁶⁺¹⁹CH), 4,24 (*bs*, ¹⁰CH₂), 2,49 (*bs*, ^{17/18}CH₂), 1,81 (*bs*, ^{17/18}CH₂), 1,31 (*bs*, CH₂), 0,89 (*bs*, ^fCH₃).

UV-Vis (λ_{màx}): 508 nm.

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 1,90 ± 0,10 nm.

TGA: Au (65,0 %), fracció orgànica (35,0 %).

9.3.3 Síntesi del lligand dopPPh₂ i de les nanopartícules magnètiques.

Síntesi de **dopPPh**₂

Es dissolen 220 mg de EDC·HCl (98 %, 1,149 mmol), 169 mg de NHS (98 %, 1,149 mmol) i 352 mg d'àcid 4-(difenilfosfino)benzoic (97 %, 1,149) en 20 mL de DMF anhidre. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 2 hores.



Llavors, s'afegeixen 182 mg de dopamina·HCl (0,960 mmol) dissolts en 10 mL d'una solució aquosa de NaHCO₃ (0,1 M) i s'agita la mescla durant 14 hores. Passat aquest temps, s'afegeixen a la mescla de reacció 50 mL de CHCl₃, 50 mL d'aigua desionitzada i 50 mL d'una solució saturada de NaCl. S'extreu la fase orgànica i la fase aquosa es renta amb CHCl₃ (2 x 50 mL). El conjunt de fases orgàniques es renta amb 100 mL d'aigua desionitzada, s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica mitjançant una columna de SiO₂ utilitzant una mescla d'acetat d'etil/MeOH 20:1. Rendiment: 395 mg (77 %).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, CDCl₃, 298 K), δ(ppm): 7,61 (*dd*, ⁴*J*_{HH} ≈ 1.6 Hz, ³*J*_{HH} ≈ 11 Hz, ¹¹CH + ¹⁵CH, 2H), 7,37-7,28 (*m*, ¹²CH + ¹⁴CH, P*Ph*₂, 14H), 6,81 (*d*, ³*J*_{HH} = 11 Hz, ²CH, 1H), 6,75 (*d*, ⁴*J*_{HH} = 2,8 Hz, ⁵CH, 1H), 6,63 (*dd*, ⁴*J*_{HH} = 2,8 Hz, ³*J*_{HH} = 11 Hz, ⁶CH, 1H), 6,13 (*t*, ³*J*_{HH} = 9,2 Hz, NH, 1H), 3,66 (*pq*, ³*J*_{HH} ≈ 9,2 Hz, ⁸CH₂, 2H), 2,79 (*t*, ³*J*_{HH} = 9,2 Hz, ⁷CH₂, 2H).

RMN ¹**H** (400,1 MHz, MeOH-d₄, 298 K), δ (ppm): 7,72 (*dd*, ⁴*J*_{HH} ≈ 1,2 Hz, ³*J*_{HH} ≈ 8,6 Hz, ¹¹CH + ¹⁵CH, 2H), 7,39-7,26 (*m*, ¹²CH + ¹⁴CH, PP*h*₂, 14H), 6,69 (*d*, ³*J*_{HH} = 8,0 Hz, ²CH, 1H), 6,68 (*d*, ⁴*J*_{HH} = 2,0 Hz, ⁵CH, 1H), 6,55 (*dd*, ⁴*J*_{HH} = 2,0 Hz, ³*J*_{HH} = 8,0 Hz, ⁶CH, 1H), 3,52 (*t*, ³*J*_{HH} = 6,8 Hz, ⁸CH₂, 2H), 2,77 (*t*, ³*J*_{HH} = 6,8 Hz, ⁷CH₂, 2H).

RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, MeOH-d₄, 298 K, δ (ppm)): 171,5 (*s*, ⁹CO), 144,8 (*s*, ⁶C), 143,4 (*s*, ¹C), 142,0 (*d*, ¹*J*_{CP} = 14 Hz, ¹⁶C), 136,4 (*d*, ¹*J*_{CP} = 11 Hz, ¹¹⁺¹³CH), 134,5 (*s*, ⁴C), 133,5 (*d*, ²*J*_{CP} = 20 Hz, ¹⁷CH), 132,9 (*d*, ²*J*_{CP} = 19 Hz, ¹²⁺¹⁴CH), 130,7 (*s*, ¹⁰C), 128,8(*s*, ¹⁹ CH), 128,3

 $(d, {}^{3}J_{CP} = 7,2 \text{ Hz}, {}^{18}\text{CH}), 126,8 (d, {}^{3}J_{CP} = 6,5 \text{ Hz}, {}^{15}\text{CH}), 119,8 (s, {}^{3}\text{CH}), 115,5 (s, {}^{5}\text{CH}), 115,0 (s, {}^{2}\text{CH}), 41,6 (s, {}^{8}\text{CH}_{2}), 34,5 (s, {}^{7}\text{CH}_{2}).$

NMR ³¹P{¹H} (300,1 MHz, MeOH-d₄, 298 K): -5,47 ppm (s).

EM (ESI (-)), m/z: 881,3 (881,3 calc.) [2M - H]⁻.

IR (ν(cm⁻¹)): 3419 (νO-H + νN-H), 3068 (νCsp²-H), 2928 (νCsp³-H), 1637 (νN-C=O), 1597 (νCsp²=Csp²), 1285 (δC=O), 1261 (νP-Csp²)

Síntesi de Fe₃O₄

Les nanopartícules de magnetita (**Fe**₃**O**₄) s'han sintetitzat utilitzant el procediment descrit i publicat per Varma i Polshettiwar.¹³ Així, en un Schlenk de 500 mL es dissolen 6,95 g of FeSO₄·7H₂O (25,25 mmol) i 10,0 g of Fe₂(SO₄)₃ (97 %, 25,78 mmol) en 250 mL d'aigua desionitzada. Llavors, s'afegeixen lentament uns 50 mL d'una solució de NH₄OH (25 %) per ajustar el pH de la mescla de sulfats de ferro a un pH de 10. La mescla de reacció s'agita durant una hora a 50 °C. Les nanopartícules precipitades es separen magnèticament i es netegen amb aigua fins que s'assoleix un pH de 7. Les nanopartícules s'assequen a pressió reduïda i a 60 °C, durant 2 hores. Finalment, s'obtenen com un sòlid negre. Rendiment: 1,96 g de **Fe₃O**₄.

IR (ν(cm⁻¹)): 3419 (νΟ-Η), 1618 (δΟ-Η),950 (νΟ-Ο), 573 (νFe-Ο).

HRTEM (diàmetre nucli metàl·lic): 12,4 ± 0,88 nm.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂

400 mg de Fe_3O_4 en 15 mL de MeOH es dispersen amb els ultrasons durant 30 minuts. Passat aquest temps, s'afegeixen 400 mg de **dopPPh₂** (0,906 mmol) dissolts en 15 mL de MeOH i la mescla resultant s'agita en un bany d'ultrasons. Passades 2 hores, les nanopartícules es renten amb MeOH i acetona per eliminar l'excés de lligand **dopPPh₂**. Finalment, s'extreuen les nanopartícules amb un imant extern de Neodimi i s'assequen a pressió reduïda durant 1 hora.

IR (v(cm⁻¹)): 3442 (vO-H + vN-H), 2983 (vCsp²-H), 2858 (vCsp³-H), 1633 (vN-C=O), 1489 (vCsp²=Csp²), 580 (vFe-O).

AE: 2,85 C; 0,42 O; 0,27 P, 0,21 H; 0,12 N % (3,88% de dopPPh₂).

Síntesi de Fe₃O₄catecol

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que per les **Fe₃O₄dopPPh₂**, utilitzant 400 mg de catecol (3,633 mmol).

```
IR (v(cm<sup>-1</sup>)): 3442 (vO-H), 2993 (vCsp<sup>2</sup>-H), 1481 (vCsp<sup>2</sup>=Csp<sup>2</sup>), 578 (vFe-O).
```

AE: 0,75 C; 0,33 O; 0,06 H % (1,14 % of catecol).

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Pd

Durant 10 minuts es dispersen als ultrasons 100 mg de $Fe_3O_4dopPPh_2$ en 12 mL d'aigua. Llavors, s'afegeixen a la mescla de 5,0 mg de K₂[PdCl₄] (12,22 µmol) i s'agita a 900 rpm. Passades dues hores, es netegen les nanopartícules amb aigua (3 x 10 mL) i acetona (3 x 10 mL), i s'assequen a pressió reduïda durant 30 min.

En una segona etapa, les nanopartícules es dispersen en 11 mL d'aigua i s'afegeix 1 mL d'una solució de NaBH₄ (0,07 M, 0,070 mmol) per tal de reduir el pal·ladi. La suspensió resultant s'agita (1200 rpm) durant 2 hores. Passat aquest temps, les nanopartícules es netegen amb aigua i acetona, s'extreuen amb un imant extern i s'assequen a pressió reduïda durant 1 hora.

IR (v(cm⁻¹)): 3431 (vO-H + vN-H), 2982 (vCsp²-H), 2852 (vCsp³-H), 1632 (vN-C=O), 579 (vFe-O).

ICPoes (% de metall): 1,30 Pd.

Síntesi de Fe₃O₄@Pd

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que per les Fe₃O₄dopPPh₂@Pd, utilitzant 100 mg de Fe₃O₄ enlloc de Fe₃O₄dopPPh₂.

ICPoes (% de metall): 1,10 Pd.

Síntesi de Fe₃O₄catecol@Pd

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**, utilitzant 100 mg de **Fe₃O₄catecol** enlloc de Fe₃O₄dopPPh₂.

ICPoes (% de metall): 0,65 Pd.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@3xPd

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**. La càrrega i la reducció del pal·ladi es repeteix dos cops més.

ICPoes (% de metall): 3,80 Pd.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Rh

Es dispersen amb els ultrasons durant 10 minuts 100 mg de $Fe_3O_4dopPPh_2$ en 12 mL d'aigua. Seguidament, s'afegeixen a 2,5 mg de RhCl₃ (11,95 µmol) i s'agita a 900 rpm. Passades dues hores, es netegen les nanopartícules amb aigua (3 x 10 mL) i acetona (3 x 10 mL), i s'assequen a pressió reduïda durant 30 min.

En una segona etapa, les nanopartícules es dispersen en 11 mL d'aigua i s'afegeix 1 mL d'una solució de NaBH₄ (0,07 M, 0,070 mmol) per tal de reduir el pal·ladi. La suspensió resultant s'agita (1200 rpm) durant 2 hores. Passat aquest temps, les nanopartícules es netegen amb aigua i acetona, s'extreuen amb un imant extern i s'assequen a pressió reduïda durant 1 hora.

IR (v(cm⁻¹)): 3423 (vO-H + vN-H), 2981 (vCsp²-H), 2892 (vCsp³-H), 1630 (vN-C=O), 582 (vFe-O).

ICPoes (% de metall): 0,53 Rh.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Au

Es dispersen amb els ultrasons 100 mg de $Fe_3O_4dopPPh_2$ en 12,5 mL de diclorometà durant 10 minuts. Llavors, s'afegeixen 4,0 mg de [AuCl(tht)] (12,48 µmol) i s'agita a 900 rpm. Passades dues hores, es netegen les nanopartícules amb CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) i acetona (3 x 10 mL), i s'assequen a pressió reduïda durant 30 min.

En una segona etapa, les nanopartícules es dispersen en 11,5 mL d'aigua i s'afegeix 1 mL d'una solució de NaBH₄ (0,08 M, 0,075 mmol) per tal de reduir l'or. La suspensió resultant s'agita (1200 rpm) durant 2 hores. Passat aquest temps, les nanopartícules es netegen amb aigua i acetona, s'extreuen amb un imant extern i s'assequen a pressió reduïda durant 1 hora.

IR (v(cm⁻¹)): 3440 (vO-H + vN-H), 2970 (vCsp²-H), 2852 (vCsp³-H), 1630 (vN-C=O), 585 (vFe-O).

ICPoes (% de metall): 1,89 Au.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que en els cas de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** i per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Au**. D'aquesta manera, en primer lloc el K₂[PdCl₄] és coordinat i reduït, i en segon lloc el [AuCl(tht)] també és coordinat i reduït pas a pas.

ICPoes (% de metall): 1,25 Pd, 1,81 Au.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Rh

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que en els cas de les $Fe_3O_4dopPPh_2@Pd$ i les $Fe_3O_4dopPPh_2@Rh$. Així doncs, en primer lloc el $K_2[PdCl_4]$ és coordinat i reduït, i en segon lloc el RhCl₃ és coordinat i reduït pas a pas.

ICPoes (% de metall): 1,28 Pd, 0,54 Rh.
Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Rh/Pd

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que en els cas de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh** i per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**. A diferencia de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh/Pd**, en aquest cas s'inverteix l'ordre de coordinació. És a dir, en primer lloc el RhCl₃ és coordinat i reduït, i en segon lloc el K₂[PdCl₄] és coordinat i reduït pas a pas.

ICPoes (% de metall): 0,91 Pd, 0,59 Rh.

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au/Rh

Es dispersen amb els ultrasons 100 mg de **Fe₃O₄dopPPh₂**. En una primera etapa, 5,0 mg de K₂[PdCl₄] (12,22 μmol) es coordinen i es redueixen pas a pas utilitzant el mateix procediment que per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd**. La càrrega i la subseqüent reducció es repeteix dues vegades més. En una segona etapa, les nanopartícules s'agiten en un bany d'ultrasons en 12 mL de diclorometà i 4,0 mg de [AuCl(tht)] (12,48 µmol) es coordinen i es redueixen pas a pas utilitzant el mateix procediment que per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Au**. Finalment, les nanopartícules es dispersen altra vegada en 12 mL d'aigua i s'afegeixen 2,5 mg de RhCl₃ (11,95 µmol). El rodi es redueix utilitzant el mateix procediment que per les **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh**. La càrrega del rodi es repeteix dues vegades més.

ICPoes (% de metall): 3,46 Pd, 1,83 Au, 1,36 Rh.

9.3.4 Synthesis of DTC and disulphide ligands, and metallic nanoparticles.

Synthesis of 1

Diphenylphosphine (9.35 mL, 1.070 g·mL⁻¹, 98 %, 52.66 mmol) was added to a suspension of ^tBuOK (9.43 g, 84.04 mmol) $\overline{CI} H_2^+N$ in THF (200 mL). The resulting deep red solution was stirred for 5 min at room temperature and bis(2-chloroethyl)amine hydrochloride (4.79 g, 98 %, 26.30 mmol) was added. The mixture was heated at reflux for 16 h. The resulting solution was poured into hexane (300 mL) and washed with 100 mL portions (x 3) of 10% aqueous NaOH and NaCl solutions. The organic extracts were filtered, concentrated and stirred vigorously with 2 M hydrochloric acid (300 mL) to give a dense white precipitate. The resultant solid was filtered and washed with Et_2O . Recrystallisation from boiling acetonitrile (70 mL) gave a dense white precipitate. Yield: 8.92 g (71 %).

¹**H NMR** (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 9.96 (*s*, NH₂, 2H), 7.37-7.29 (*m*, PPh₂, 20H), 2.93 (*m*, ¹CH₂, 4H), 2.56 (*m*, ²CH₂, 4H).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): -20.7 (s).

Synthesis of 2

A mixture of bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]amine hydrochloride **1** (100 mg, 0.209 mmol) and K_2CO_3 (231 mg, $\frac{1}{1}$ 1.671 mmol) in acetonitrile (25 mL) was treated with carbon



disulfide (13 μ L, 1.266 g·mL⁻¹, 0.209 mmol) and the resultant mixture was stirred at room temperature for 1 h. The pale yellow solution was filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude solid was dissolved in 5 mL dichloromethane and filtered through Celite. The solvent was removed under reduced pressure to yield the product as a yellow foamy solid, which was dried *in vacuo* overnight. Yield: 114 mg (98 %).

¹**H NMR** (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.45-7.26 (*m*, PPh₂, 20H), 4.11 (*m*, ¹CH₂, 4H), 2.48 (*m*, ²CH₂, 4H).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): -21.1 (s).

Synthesis of 4

To a solution of **1** (11 mg, 0.023 mmol) in CH_2CI_2 (5 mL), 7.7 mg of bispyrdinedichloropalladate (II) (0.023 mmol) were added. The mixture was stirred for 2 hours



and the solvent was eliminated. In a separated vessel NaS₂CNEt₂ (4.3 mg, 0.025 mmol) and NH₄PF₆ (7.5 mg, 0.046 mmol) were dissolved in dry MeOH (5 mL). Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]amine palladium complex **3** was then added to the MeOH solution. The mixture was heated at 50 °C for 2 hours. The solvents were eliminated and the resulting oil was smashed with diethyl ether. The yellow solid obtained was filtered and dried *in vacuo* overnight. Yield: 12.0 mg (75 %).

¹**H NMR** (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.46-7.38 (*m*, PPh₂, 20H), 3.61 (*q*, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, ³CH₂, 4H), 3.13 (*m*, ¹CH₂, 4H), 2.56 (*m*, ²CH₂, 4H), 1.19 (*t*, ³*J*_{HH} = 8 Hz, ⁴CH₃, 6H).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): 14.4 (s).

Synthesis of 5

67 mg of [AuCl(tht)] (0.210 mmol) were added to a solution containing 50 mg of **1** (0.105 mmol) in 20 mL of CH₂Cl₂. The mixture was stirred for 30 minutes. CH₂Cl₂ was concentrated to 10 mL and Et₂O was added dropwise to give a white solid. The solid was filtered and dried *in vacuo*. Yield: 97.0 mg (98 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 9.70 (s, NH₂, 2H), 7.75-7.45 (m, PPh₂, 20H),
 3.61 (m, ¹⁺²CH₂, 4H).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): 24.0 (s).

Synthesis of 6

A solution of NaOMe (34 mg, 0.629 mmol) in MeOH (5 mL) was added to a solution of **5** (100 mg, 0.106 mmol) in 20 mL of CH_2Cl_2 . After 45 minutes



stirring, octanethiol (76 μ L, 0.843 g·mL⁻¹, 0.424 mmol) was added and the mixture was stirred for a further hour. After this time the solution was filtered through Celite and the solvent was evaporated. The resulting white solid was cleaned with cold Et₂O and MeOH, and dried *in vacuo* overnight. Yield: 111 mg (93 %).

¹**H NMR** (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.72-7.49 (*m*, PPh₂, 40H), 3.03 (*t*, ${}^{3}J_{HH} = 7.6$ Hz, ${}^{3}CH_{2}$, 8H), 2.91 (*pq*, ${}^{3}J_{HH} = 5.6$ Hz, ${}^{1}CH_{2}$, 8H), 2.65 (*pq*, ${}^{3}J_{HH} = 5.6$ Hz, ${}^{2}CH_{2}$, 8H), 1.74 (*q*, ${}^{3}J_{HH} = 7.2$ Hz, ${}^{4}CH_{2}$, 8H), 1.47 (*q*, ${}^{3}J_{HH} = 7.2$ Hz, ${}^{5}CH_{2}$, 8H), 1.25 (*m*, ${}^{6-9}CH_{2}$, 32H), 0.87 (*t*, ${}^{3}J_{HH} = 6.4$ Hz, ${}^{10}CH_{3}$, 12H).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): 30.4 (s).

IR (v(cm⁻¹)): 3052 (vCsp²-H), 2956 (vCsp³-H), 1481 (vPPh₂).

EA: calculated for C₈₈H₁₂₄Au₄N₂P₄S₄: C, 47.0; H, 1.25; N, 5.55 %. Found: C, 47.0; H, 1.16; N, 5.50 %.

Synthesis of 7

 $[PdCl_2(py)_2]$ (47 mg, 0.180 mmol) was added to a solution of **2** (100 mg, 0.180mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL). The yellow mixture was stirred at 50 °C for 2 hours. After this time, the resulting yellow solid was filtered, dissolved in MeOH and filtered again through Celite. The



solvent was eliminated *in vacuo*. The resulting yellow solid was washed with Et_2O and *n*-pentane, and dried *in vacuo* for 1 hour. Yield: 74,0 mg (62 %).

¹**H NMR** (MeOD-d₄, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.57-7.16 (*m*, PPh₂, 40H), 4.94 (*m*, ^{1/4}CH₂, 4H), 4.32 (*m*, ^{1/4}CH₂, 4H), 3.58 (*m*, ^{2/3}CH₂, 4H), 3.15 (*m*, ^{2/3}CH₂, 4H).

³¹P{¹H} NMR (MeOD-d₄, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): 8.17 (s).

IR (v(cm⁻¹)): 3049 (vCsp²-H), 2903 (vCsp³-H), 1483 (vPPh₂).

MS (FAB), *m/z*: 1246 (1247 calc.) [M – Cl]²⁺.

EA: calculated for C₅₈H₅₄Cl₂N₂NiP₄Pd₂S₄·3.5CH₂Cl₂: C, 43.8; H, 1.70; N, 3.70 %. Found: C, 43.83; H, 2.0; N, 3.5 %.

Synthesis of 8

A solution of I_2 (1 M, in MeOH) was added in a slowly dropwise to a colourless solution of 4mercaptobenzoic acid (450 mg, 90 %, 2.627



mmol) in 60 mL of MeOH until the mixture faded to orange. The cloudy mixture was stirred for a further 30 minutes. After this time, the mixture was filtered. The resulting white solid was washed several times with EtOH and dried under vacuum overnight. Yield: 400 mg (99 %).

¹**H NMR** (dmso-d₆, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.81 (*d*, ³*J*_{HH} = 8 Hz, ¹CH, 4H), 7.52 (*d*, ³*J*_{HH} = 8 Hz, ²CH, 4H).

Synthesis of 9

A solution of *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] (263 mg, 0.280 mmol) in CH_2Cl_2 , (50 mL) was treated with a solution of **8** (43 mg,



0.140 mmol), NaOMe (30 mg, 0.556 mmol), and NH_4PF_6 (91 mg, 0.558 mmol) in MeOH (25 mL). The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. All solvent was removed under vacuum. The crude product was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) and filtered through Celite to remove NaCl, NaOMe, and excess of disulphide **8**. Ethanol (20 mL) was then added, and the solvent volume was slowly reduced on a rotary evaporator, resulting in the precipitation of a yellow solid. The product was filtered, washed with petroleum ether (10 mL) and dried under vacuum. Yield: 281 mg (86 %).

¹**H NMR** (CD₂Cl₂-d₂, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.75-6.14 (*m*, PPh₂ + ¹⁺²CH, 88H), 4.60 (*m*, ^{3/4}CH₂, 4H), 3.90 (*m*, ^{3/4}CH₂, 4H).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂-d₂, 400.3 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.93 (t, ² J_{PP} = 96 MHz, ^{ax}PPh₂), – 11.9 (t, ² J_{PP} = 96 MHz, ^{eq}PPh₂).

IR (v(cm⁻¹)): 3058 (vCsp²-H), 1590 (vC=O), 1484 (vPPh₂).

MS (FAB) *m/z*: 2044 (2044 calc.) [M – 2PF₆]²⁺.

EA: calculated for C₁₁₄H₉₆F₁₂O₄P₁₀Ru₂S₂: C, 58.7; H, 4.20 %. Found: C, 58.6; H, 4.20 %.

Synthesis of NP6

50 mg of tetracholoroauric acid (0.148 mmol) were dissolved in 150 mL of water. The solution was heated to reflux for 20 minutes. Then, 15 mL of an aqueous



solution containing trisodium citrate (261 mg, 0.888 mmol) was added. The heating source was quickly removed and the solution was left to cool down to room temperature. After this time, disulphide **9** was added (172 mg, 0.074 mmol) dissolved in 50 mL of methanol. The mixture was stirred for further 14 hours at room temperature and stored at 4 °C in order to settle the nanoparticles formed. After this time, the solvents were poured and the nanoparticles were cleaned with water and MeOH. The resulting dark blue solid was dried under vacuum and stored under nitrogen.

¹**H NMR** (dmso-d₆, 400.3 MHz, 298 K), δ(ppm): 7.61-6.66 + 5.94 (*m*, PPh₂ + ¹⁺²CH, 88H), 4.81 (*m*, ^{3/4}CH₂, 4H), 4.02 (*m*, ^{3/4}CH₂, 4H).

³¹P{¹H} NMR (dmso-d₆, 400.3 MHz, 298 K) δ(ppm): 9.20 (pq, ²J_{PP} = 92 MHz, ^{ax}PPh₂), –
 12.9 (pq, ²J_{PP} = 92 MHz, ^{eq}PPh₂).

IR (v(cm⁻¹)): 3062 (vCsp²-H), 1585 (vC=O), 1485 (vPPh₂).

TEM (metallic core diameter): 10 nm.

Synthesis of NP7

1 mg of $[PdCl_2(NCMe)_2]$ (3.855 µmol) and 5 mg of TOAB (98 %, 8.961 µmol) were dissolved in 20 mL of dry THF. After 10 minutes of stirring, 10 µL of a commercial



solution of SuperHydride® (LiTEBH, 1 M, 10.00 mmol) in THF were added under vigorous stirring. The solution faded from red to black indicating the formation of the nanoparticles. After 30 minutes a solution of disulphide **9** (100 mg, 0.043 mmol) in THF (20 mL) was added. The mixture was stirred overnight at room temperature. After this time, THF was eliminated and the remaining solid was washed several times with MeOH and acetone. The remaining brown solid was dried under vacuum and stored under N₂.

IR (v(cm⁻¹)): 3063 (vCsp²-H), 1590 (vC=O), 1376 (vPPh₂).

TEM (metallic core diameter): 1.7 nm.

9.4 PROCEDIMENTS EMPRATS EN ELS PROCESSOS CATALÍTICS.

9.4.1 Oxidació del monòxid de carboni.

Per a les proves catalítiques, el micromonòlit *MFAu* de silici de 13 mm de diàmetre es segella, amb un adaptador d'acer inoxidable (19 mm de diàmetre extern, diàmetre intern 8 mm), a una carcassa d'acer dins d'un forn (Carbolite, precisió ± 0,1 K). Les barreges de reacció consisteixen en una mescla de CO/aire (1:2) i diferents concentracions de H₂. Es va provar l'alimentació a pressió atmosfèrica a través del *MFAu* a 5 STP·mL·min⁻¹ (temps de contacte de 0,09 s). De la mateixa manera, les reaccions amb els monòlits convencionals es van assajar sota les mateixes condicions, però a 10 STP·mL·min⁻¹ (temps de contacte de 30 s).¹⁴

9.4.2 Isomerització del geraniol.

La isomerització catalítica del geraniol es va realitzar en un matràs Schlenk. Es dissolen el geraniol (0,5 mmol), les **NP2** (2,5 μ moL Ru) i el ^tBuOK (0,6 mmol) en 5 mL de toluè. La reacció s'agita durant 72 hores a 85 °C. Passat el temps de reacció, es renta la solució resultant amb 5 mL d'aigua desionitzada (x 3), s'asseca amb MgSO₄ i es filtra la solució per Celita. La conversió final s'analitza per cromatografia de gasos.

9.4.3 Hidrogenació de l'1-octè.

La hidrogenació catalítica de l'1-octè es porta a terme en un reactor Berghof de 50 mL de vidre adaptat amb una camisa de tefló. La temperatura es va controlar mitjançant un termopar. S'afegeix l'1-octè (1 mmol), les **NP3** (5,0 µmoL Rh), 20 mL de CH₂Cl₂ i es segella a 14 bars de pressió d'hidrogen. S'ajusta la temperatura a 25 °C i s'agita a 700 rpm durant 4 hores. Passat el temps de reacció, es renta la solució resultant amb 5 mL d'aigua desionitzada (x 3), s'asseca amb MgSO₄ i es filtra la solució per Celita. La solució final s'analitza per cromatografia de gasos.

9.4.4 Hidrogenació de l'estirè.

La hidrogenació catalítica de l'estirè es porta a terme en un reactor Berghof de 50 mL de vidre adaptat amb una camisa de tefló. S'afegeixen a 5 mL de CH₂Cl₂, 17 μL d'estirè (0,15 mmol), les **Fe₃O₄dopPPh₂@Rh** (0,75 μmol Rh), i es segella a 20 bars de pressió d'hidrogen. La reacció s'agita (700 rpm) durant 5 hores a 50 °C. Passat el temps de reacció, es separa magnèticament el producte de reacció del catalitzador. La solució final s'analitza per cromatografia de gasos.

9.4.5 Epoxidació del trans-estilbè.

La reacció d'epoxidació del *trans*-estilbè es porta a terme en un matràs Schlenk, on s'hi addicionen el *trans*-estilbè (1 mmol), les **Fe₃O₄dopPPh₂@Au** (10 µmol Au), metilciclohexà (20 mL) i *tert*-butilhidroperòxid (4 mmol). La reacció s'agita magnèticament a 900 rpm, durant 24 hores i a 80 °C. Passat el temps de reacció, es separa magnèticament el producte de reacció del catalitzador. La formació de l'epòxid corresponent s'analitza per cromatografia de gasos.

9.4.6 Reaccions d'acoblament creuat C-C.

9.4.6.1 Suzuki-Miyaura.

Les reaccions Suzuki-Miyaura es porten a terme en un matràs Schlenk agitat magnèticament a 900 rpm, que conté 10 mL de toluè i el substrat (0,48 mmol), l'àcid fenilborònic (0,58 mmol), el KOH (0,96 mmol) i les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** (2,40 µmol Pd). La mescla de reacció s'escalfa a 100 °C durant 6 hores. El catalitzador es separa de la mescla amb l'ajut d'un imant extern i els productes de reacció s'analitzen per cromatografia de gasos.

9.4.6.2 Heck-Mizoroki.

L'acoblament creuat Heck-Mizoroki es porta a terme en un matràs Schlenk, que conté en 3 mL de DMF, el iodobenzè (1,0 mmol), l'estiré (1,5 mmol), la NEt₃ (1,5 mmol) i les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd²⁺** (1 µmol Pd). La mescla de reacció s'agita magnèticament a 900 rpm, durant 8 hores i a 100 °C. El catalitzador es separa de la mescla amb l'ajut d'un imant extern i els productes de reacció s'analitzen per cromatografia de gasos

9.4.7 Reducció del 4-nitrofenol.

Les reduccions catalítiques del 4-nitrofenol a 4-aminofenol es porten a terme a temperatura ambient, en un tub d'assaig agitat magnèticament a 1600 rpm, que conté 4-nitrofenol (0,06 mmol), NaBH₄ (6,00 mmol) i 5,0 mL d'aigua. Després de l'addició de les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au** (0,08 µmol Pd; 0,06 µmol Au), les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd** (0,08 µmol) o les **Fe₃O₄dopPPh₂@Au** (0,2 µmol Au), el color groc de la solució desapareix gradualment a mesura que avança la reacció. Durant el curs de les reaccions els productes van ser identificats i quantificats amb un espectrofotòmetre UV-Vis mitjançant l'addició de 40 µL de la mescla de reacció a 3 mL d'aigua dins d'una cubeta de quars.

9.4.8 Reacció seqüencial: Suzuki-Miyaura i reducció del grup NO₂.

Per la reacció seqüencial, en un matràs Schlenk i es dissolen en 4 mL de toluè el BrPhNO₂ (0,12 mmol), el PhB(OH)₂ (0,14 mmol), el KOH (0,23 mmol) i les **Fe₃O₄dopPPh₂@Pd/Au** (1,20 µmol Pd; 0,95 µmol Au). La solució s'agita a 1200 rpm durant 6 hores, a 100 °C. Passat aquest temps, s'afegeix 1 mL d'una solució aquosa de NaBH₄ (1,2 M, 1,2 mmol). Després de 2 minuts de reacció, s'aplica un camp magnètic amb un imant durant 15 segons per separar el catalitzador. Llavors, 40 µL de la solució catalítica s'analitzen per cromatografia de gasos. Aquest procediment es repeteix cada 2 minuts fins que la reducció es completa.

9.5 **BIBLIOGRAFIA**

(1) Karstedt, B. D. US Patent DE2307085 **1973**.

(2) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Maestro, M. A. Inorganic Chemistry 2003, 42, 5890.

(3) Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K.; Ittel, S.; Nickerson, W. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: 1982, p 74.

(4) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V.; Cushing, M. A. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: 1974, p 18.

(5) Kauffman, G. B.; Tsai, J. H.-S. *Inorganic Synthesis* **1966**, *8*, 234.

(6) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Coco, S.; Gómez-Sal,P.; Martín, A. *Journal of Organometallic Chemistry* 2005, *690*, 2200.

(7) Keller, A.; Jasionka, B.; Głowiak, T.; Ershov, A.; Matusiak, R. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *344*, 49.

(8) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.

(9) Andrés, R.; de Jesús, E.; de la Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gómez, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 3742.

(10) Ciana, L. D.; Haim, A. Journal of Heterocyclic Chemistry **1984**, *21*, 607.

(11) Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziessel, R. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 1491.

(12) Schwab, P. F. H.; Fleischer, F.; Michl, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 443.

(13) Polshettiwar, V.; Varma, R. S. *Chemistry – A European Journal* 2009, *15*, 1582.

(14) Divins, N. J.; López, E.; Roig, M.; Trifonov, T.; Rodríguez, A.; Rivera, F. G.
d.; Rodríguez, L. I.; Seco, M.; Rossell, O.; Llorca, J. *Chemical Engineering Journal* 2011, 167, 597.