



# UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

## TESIS DOCTORAL

Título
<b>Síntesis de nanoestructuras metálicas de oro y plata a partir de precursores organometálicos: Propiedades plasmónicas y catalíticas</b>
Autor/es
<b>Julián Crespo Gutiérrez</b>
Director/es
María Elena Olmos Pérez y Miguel Monge Oroz
Facultad
Facultad de Ciencias, Estudios Agroalimentarios e Informática
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico
2013-2014



**Síntesis de nanoestructuras metálicas de oro y plata a partir de precursores organometálicos: Propiedades plasmónicas y catalíticas**, tesis doctoral de Julián Crespo Gutiérrez, dirigida por María Elena Olmos Pérez y Miguel Monge Oroz (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor  
© Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2014  
publicaciones.unirioja.es  
E-mail: publicaciones@unirioja.es



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

**Síntesis de nanoestructuras metálicas de oro y plata a partir de  
precursores organometálicos: Propiedades plasmónicas y catalíticas.**

Memoria presentada en el Departamento de Química  
De la Universidad de La Rioja para optar al  
Grado de Doctor en Química por el licenciado

**Julián Crespo Gutiérrez**



M<sup>a</sup> ELENA OLMOS PÉREZ, Profesora Titular de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja, y

MIGUEL MONGE OROZ, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria, titulada “*Síntesis de nanoestructuras metálicas de oro y plata a partir de precursores organometálicos: Propiedades plasmónicas y catalíticas.*” ha sido realizada en el Área de Química Inorgánica del Departamento de Química de La Universidad de La Rioja bajo su dirección, por el Licenciado en Química JULIÁN CRESPO GUTIÉRREZ y autorizan su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Logroño, Mayo de 2014

Dra. M<sup>a</sup> Elena Olmos Pérez

Dr. Miguel Monge Oroz



## Resumen

---

El siguiente trabajo está dedicado a la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades plasmónicas y catalíticas de nanopartículas metálicas de oro, de plata y bimetalicas de oro-plata obtenidas a través de un método organometálico, es decir, sin necesidad de la presencia de un agente reductor externo y utilizando compuestos organometálicos, condiciones de reacción suaves y tiempos de reacción cortos.

Este estudio se ha llevado a cabo mediante el empleo de complejos precursores organometálicos de oro(I), de plata(I) y bimetalicos de oro(I) y plata(I) con ligandos pentafluorofenilo, y de complejos organometálicos de oro(I) que, además, contienen ligandos imidazolio o carbeno N-heterocíclico y su posterior descomposición en presencia de diferentes agentes estabilizantes. El empleo de esta aproximación organometálica ha permitido la síntesis de nuevas nanoestructuras metálicas ejerciendo un estricto control sobre el tamaño, la morfología y la composición de las nanopartículas obtenidas. Así, se han obtenido nanopartículas bimetalicas de aleaciones oro-plata esféricas, nanohilos ultrafinos bimetalicos de aleaciones oro-plata, nanoprismas bimetalicos de plata-oro con una distribución núcleo-capa de los metales y nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno. Finalmente, se han estudiado las propiedades plasmónicas de las diferentes nanoestructuras bimetalicas obtenidas, así como las propiedades catalíticas de nanopartículas mono- y bimetalicas de oro-plata en la reducción de 4-nitrofenol.

De este modo, este trabajo se divide en cinco capítulos:

El primer capítulo de este trabajo está centrado en la síntesis y caracterización de nanopartículas bimetalicas esféricas de oro y plata constituidas por una aleación de ambos metales y estabilizadas con hexadecilamina. El empleo de diferentes cantidades de agente estabilizante y de disolventes de diferente punto de ebullición como tetrahidrofurano, tolueno o mesitileno ha permitido ejercer un excelente control sobre el tamaño y la composición de las nanopartículas sintetizadas, permitiéndonos llevar a cabo un estudio detallado de las propiedades plasmónicas de las nanopartículas

obtenidas. Este trabajo se completa con un estudio en profundidad de la reacción de formación de las nanopartículas mediante la técnica de resonancia magnética nuclear que ha permitido conocer el mecanismo y las especies moleculares involucradas en la formación de las nanopartículas.

En el segundo capítulo de esta Memoria se muestra la síntesis y caracterización de nanoestructuras bimetálicas de oro-plata unidimensionales y ultrafinas estabilizadas con ácido oleico. En este capítulo se ha estudiado la influencia de las condiciones de reacción en la forma de las nanoestructuras obtenidas. Así, se ha ensayado la descomposición del precursor organometálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})]_n$  empleando diferentes cantidades de ácido oleico en presencia o no de disolvente orgánico (tetrahidrofurano). Se ha llevado a cabo un completo estudio de técnicas avanzadas de microscopía electrónica de transmisión y EDX para caracterizar las nanoestructuras obtenidas. Este trabajo se completa con el estudio de la reacción de formación de las nanoestructuras mediante espectroscopía de absorción UV-Vis y resonancia magnética nuclear, que han permitido conocer el mecanismo y las especies moleculares involucradas en la formación de las nanoestructuras bimetálicas.

El tercer capítulo de esta Memoria aborda la síntesis de nanoestructuras bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata-oro a través de la descomposición del complejo organometálico  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre nanopartículas semilla de plata obtenidas mediante la descomposición de  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$  en presencia de hexadecilamina. Esta estrategia de reacciones sucesivas ha permitido el crecimiento de nanoestructuras prismáticas sobre las nanopartículas esféricas de plata semilla. El uso de diferentes relaciones molares oro:plata ha permitido ejercer un control sobre el tamaño y la forma de las nanoestructuras sintetizadas. Se ha llevado a cabo la caracterización de la morfología núcleo-capa mediante la técnica de microscopía electrónica *HAADF-STEM* y la técnica EDX. Al igual que en los capítulos precedentes se ha estudiado la reacción de formación de las nuevas nanoestructuras mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, microscopía de transmisión electrónica y resonancia magnética nuclear, lo que ha

## Resumen

---

permitido conocer el mecanismo y las especies moleculares involucradas en la formación de las nanopartículas.

El cuarto capítulo de esta Memoria se ha centrado en la síntesis y caracterización de nuevos compuestos organometálicos del tipo  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$ ,  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)Cl]$  y  $[Au(C_6F_5)(NHC_x)]$  (MIM = 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metil-3-dodecilimidazolio, 1-metil-3-octadecilimidazolio para  $x = 8$  ó  $18$ , respectivamente; NHC = 1-metil-3-octilimidazolio-2-ilideno, 1-metil-3-dodecilimidazolio-2-ilideno, 1-metil-3-octadecilimidazolio-2-ilideno para  $x = 8, 12$  ó  $18$ , respectivamente) y su empleo como precursores de nanopartículas de oro ultrapequeñas (1-2 nm). Este tipo de complejos de oro presentan en la esfera de coordinación del centro metálico todas las características necesarias para la formación y estabilización de nanopartículas, ya que poseen bajos puntos de fusión debido a la presencia de ligandos imidazolio o carbeno con cadenas alquílicas largas, que permiten un rápido cambio a la fase líquida a temperaturas moderadas y ligandos pentafluorofenilo, los cuales empleando condiciones térmicas podrán dar lugar a la eliminación reductora necesaria para la obtención de átomos de oro en estado de oxidación 0 y el subproducto de reacción decafluorobifenilo. Este trabajo se completa con el estudio de la reacción de formación de las nanopartículas y del estado superficial de las mismas mediante resonancia magnética nuclear y cálculos teóricos DFT, que han revelado información interesante sobre el mecanismo de formación y de estabilización de las nanopartículas.

Por último, el quinto capítulo de esta Memoria trata sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas de plata, de oro y bimetálicas de oro-plata estabilizadas con el polímero polivinilpirrolidona (PVP) y su posterior deposición sobre sustratos inorgánicos como son sílice funcionalizada y nanopartículas de sílice funcionalizada con grupos 3-aminopropilo. Se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de estas nanopartículas en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, en presencia de exceso de  $NaBH_4$ . Esta misma reacción se ha estudiado empleando nanopartículas ultrapequeñas de oro, descritas en el capítulo anterior, depositadas sobre sílice funcionalizada. El estudio de la reacción de reducción

## Resumen

---

de 4-nitrofenol catalizada por las nanopartículas se ha monitorizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , empleando las nanopartículas estabilizadas únicamente con el polímero PVP, y mediante espectroscopía de absorción UV-Vis en el caso de las nanopartículas soportadas sobre sílice, estudiándose en este último caso la cinética de pseudo-primer orden de formación de 4-aminofenol.

## Summary

---

This work is devoted to the synthesis, characterization and study of the plasmonic and catalytic properties of gold or silver metal nanoparticles and gold-silver bimetallic nanoparticles, obtained through an organometallic approach, *i.e.* without the need of an external reducing agent and using organometallic compounds under mild reaction conditions and short reaction times.

This study has been carried out by the use of gold(I), silver(I) and bimetallic gold(I)-silver(I) organometallic precursor complexes bearing pentafluorophenyl ligands or similar organometallic gold(I) complexes bearing also imidazolium or N-heterocyclic carbene ligands and their decomposition in the presence of different stabilizing ligands. The use of this organometallic approach has allowed us to synthesize new metal nanostructures by exerting a strict control on the size, morphology and composition of the obtained nanoparticles. Thus, bimetallic gold-silver alloy nanoparticles, ultrathin bimetallic gold-silver alloy nanowires, bimetallic core-shell silver-gold nanoprisms and carbene-stabilized ultrasmall gold nanoparticles have been obtained. Finally, we have carried out the study of the plasmonic properties of the different bimetallic nanostructures obtained and the catalytic properties of mono- and bimetallic gold-silver nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol.

Hence, this work is divided into five chapters:

The first chapter is focused on the synthesis and characterization of spherical bimetallic gold-silver nanoparticles constituted by an alloy of both metals and stabilized with hexadecylamine. The use of different amounts of the stabilizing agent and solvents of different boiling points such as tetrahydrofuran, toluene or mesitylene has permitted to exert an excellent control on the size and metal composition of the nanoparticles, allowing us to carry out a deep study of the plasmonic properties of the obtained nanoparticles. This work is completed with a study of the nanoparticles formation by the use of the nuclear magnetic resonance technique, which has

## Summary

---

provided interesting information about the mechanism and the molecular species involved in the formation of the nanostructures.

In the second chapter of this work the synthesis and characterization of unidimensional ultrafine bimetallic gold-silver nanostructures stabilized with oleic acid is shown. We have studied the influence of the reaction conditions on the shape of the obtained nanostructures. Thus, we have carried out the decomposition of the organometallic precursor  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})]_n$  by employing different amounts of oleic acid in the presence or not of an organic solvent (tetrahydrofuran). We have also carried out a complete structural characterization of the nanostructures by using advanced transmission electron microscopy and EDX techniques. The work is completed with the study of the mechanism of formation of the nanostructures through UV-Vis absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance, which has allowed us to know mechanism and the molecular species involved in the formation of these bimetallic nanostructures.

In the third chapter the synthesis of bimetallic core-shell silver-gold nanostructures is described. We have carried out the decomposition of the organometallic complex  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  over silver seed nanoparticles, obtained by decomposition of  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$  in the presence of hexadecylamine. This strategy of successive reactions has permitted the growth of prismatic nanostructures over the spherical silver seed nanoparticles. The use of different gold:silver molar ratios has allowed us to exert a good control on the size and the shape of the synthesized nanostructures. We have carried out the characterization of the core-shell morphology through HAADF-STEM and EDX techniques. In the same way as in the former chapters we have studied the formation of the new nanostructures by the use of UV-Vis absorption spectroscopy, transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance, what has provided important information about the mechanism of formation and the molecular species involved in the nanostructure formation.

## Summary

---

The fourth chapter is focused on the synthesis and characterization of new organometallic complexes of the type  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$ ,  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)Cl]$  y  $[Au(C_6F_5)(NHC_x)]$  (MIM = 1-methyl-3-octylimidazolium, 1-methyl-3-dodecylimidazolium, 1-methyl-3-octadecylimidazolium where  $x = 8$  or  $18$ ; NHC = 1-methyl-3-octylimidazolium-2-ylidene, 1-methyl-3-dodecylimidazolium-2-ylidene, 1-methyl-3-octadecylimidazolium-2-ylidene where  $x = 8, 12$  or  $18$ ) and their use as precursors for the synthesis of ultrasmall (1-2 nm) gold nanoparticles. This type of gold complexes bear in the coordination sphere of the metal centre all the features needed for the formation and stabilization of the nanoparticles, since they display low melting points, due to the presence of long alkyl chains in the imidazolium or carbene ligands, what permits a fast change to the liquid phase at moderate temperatures and pentafluorophenyl ligands, which could give rise to a reductive elimination process under thermal conditions obtaining gold(0) atoms and decafluorobiphenyl as by-product. We complete this work with the study of the reaction of formation of the nanoparticles and of their surface state through nuclear magnetic resonance and theoretical DFT calculations, which rely interesting information about the mechanism of formation and stabilization of the nanoparticles.

Finally, the fifth chapter of this work deals with the synthesis and characterization of silver, gold and gold-silver nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer and their deposition over inorganic substrates such as 3-aminopropyl functionalized silica or silica nanoparticles. We have used these nanomaterials as catalysts in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, in the presence of an excess of  $NaBH_4$ . The same reaction has been catalysed using ultrasmall gold nanoparticles, described in the previous chapter, also supported on functionalized silica. The study of the reduction of 4-nitrophenol catalysed by the nanoparticles has been monitored through  $^1H$  nuclear magnetic resonance, using the PVP-stabilized nanoparticles, and through UV-Vis absorption spectroscopy in the case of silica-supported nanoparticles, studying in the latter the pseudo-first order kinetics of 4-aminophenol formation.



## Abreviaturas y acrónimos

---

### A.....

AuAg	Oro-plata
AuNPs	Nanopartículas de oro
AgNPs	Nanopartículas de plata
AuAgNPs	Nanopartículas de oro-plata
Au:Ag:HDA	Relación oro:plata:hexadecilamina
Au:Ag	Relación oro:plata
Å	Amstrong
AuNPs SiO <sub>2</sub>	Nanopartículas de oro depositadas sobre sílice
AgNPs SiO <sub>2</sub>	Nanopartículas de plata depositadas sobre sílice
AuAgNPs SiO <sub>2</sub>	Nanopartículas de oro-plata depositadas sobre sílice
AuSiO <sub>2</sub> NPs	Nanopartículas de oro depositadas sobre nanopartículas de sílice
AgSiO <sub>2</sub> NPs	Nanopartículas de plata depositadas sobre nanopartículas de sílice
AuAgSiO <sub>2</sub> NPs	Nanopartículas de oro-plata depositadas sobre nanopartículas de sílice

### C.....

°C	Grado centígrado
C <sub>x</sub>	Cadena alquílica
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Carbono 13 desacoplando protón
C <sub>8</sub> MIM	1-metil-3-octilimidazolio
C <sub>18</sub> MIM	1-metil-3-octadecilimidazolio
C <sub>8</sub> NHC	1-metil-3-octilimidazolio-2-ilideno
C <sub>12</sub> NHC	1-metil-3-dodecilimidazolio-2-ilideno
C <sub>18</sub> NHC	1-metil-3-octadecilimidazolio-2-ilideno

## Abreviaturas y acrónimos

---

*D*.....

$\delta$	Desplazamiento químico
DFT	Teoría del funcional de la densidad

*E*.....

EELS	<i>Electron energy loss spectroscopy</i>
EDS	Energía dispersiva de rayos-X
EG	Etilenglicol

*F*.....

$^{19}\text{F}$	Flúor 19
fcc	estructura cúbica centrada en las caras

*G*.....

g	Gramo
---	-------

*H*.....

h	hora(s)
hcp	Estructura hexagonal compacta
$^1\text{H}$	Protón
HDA	Hexadecilamina
HRMET	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
Hz	Hercios

## Abreviaturas y acrónimos

---

I.....

icp-OES      Emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente

J.....

J              Constante de acoplamiento

K.....

KJ/mol        Kilojulios por mol

k'              Constante de velocidad

L.....

L              Ligando neutro

$\lambda$             Longitud de onda

M.....

M              Metal

*m*              *meta*

*m/z*            Relación masa a carga

MALDI-TOF   *Matrix assisted laser desorption ionization-time of flight*

MNPs          Nanopartículas metálicas

MET            Microscopía electrónica de transmisión

$\mu\text{m}$             Micrómetro

$\mu\text{L}$             Microlitro

mg             Miligramo

## Abreviaturas y acrónimos

---

mmol	milimoles
MIM	Imidazolio
min	Minuto
Me-NHC	1,3-dimetilimidazolio-2-ilideno
Me,Bu-NHC	1-,etil-3-butiliimidazolio-2-ilideno

*N*.....

NHC	Carbeno N-heterocíclico
nm	nanómetro
NPs	nanopartículas

*O*.....

*o*            *Orto*

*P*.....

<i>p</i>	<i>Para</i>
PVP	Polivinilpirrolidona
ppm	Partes por millón

*R*.....

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RI-DFT-D3	<i>Resolution of the identity-density functional theory-dispersion 3</i>

## Abreviaturas y acrónimos

---

S.....

STEM-HAADF *High-angle annular dark-filed transmission electron microscope*

T.....

tht            Tetrahidrotiofeno

TPSS            Funcional de intercambio de Tao, Perdew, Stroverov y Scuseria

U.....

UV-Vis            Ultravioleta-visible

UV-Vis-NIR    Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano

Z.....

Z            Número atómico



# Índice

---

<b>I.1 Introducción.</b>	Pag 1
<b>I.2 Bibliografía.</b>	Pag 19
<b>1.1 Introducción.</b>	Pag 23
<b>1.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de oro y plata estabilizadas por hexadecilamina a partir del precursor <math>[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n</math>.</b>	Pag 32
a) Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y plata empleando tolueno como disolvente.	Pag 32
b) Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y plata empleando tetrahidrofurano como disolvente.	Pag 38
c) Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y plata empleando mesitileno como disolvente.	Pag 42
<b>1.3 Estudio mecanístico de la formación de las nanopartículas bimetálicas mediante las técnicas de absorción UV-Vis y resonancia magnética nuclear.</b>	Pag 52
a) Estudio de la reacción de síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata mediante espectroscopía de absorción UV-vis.	Pag 52
b) Estudio de la reacción de síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata a distintas temperaturas mediante resonancia magnética nuclear.	Pag 55
<b>1.4 Bibliografía.</b>	Pag 67
<b>2.1 Introducción.</b>	Pag 71
<b>2.2 Síntesis y caracterización de nanoestructuras bimetálicas de oro y plata estabilizadas por ácido oleico a partir de <math>[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n</math>.</b>	Pag 81
a) Empleo de diferentes proporciones de agente estabilizante.	Pag 81
b) Empleo de ácido oleico como agente estabilizante y como disolvente.	Pag 108
<b>2.3 Estudio mecanístico de la formación de las nanoestructuras bimetálicas.</b>	Pag 118
a) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras bimetálicas de oro y plata mediante espectroscopía de absorción UV-vis-NIR.	Pag 118

b) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras bimetálicas de oro y plata mediante resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}$ , espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.	Pag 120
<b>2.4 Bibliografía.</b>	Pag 129
<b>3.1 Introducción.</b>	Pag 133
<b>3.2 Síntesis y caracterización de nanoprismas núcleo-capa de plata y oro a partir de nanopartículas esféricas de plata estabilizadas por hexadecilamina.</b>	Pag 140
a) Síntesis de nanoestructuras núcleo-capa empleando diferentes relaciones molares oro:plata.	Pag 140
b) Síntesis de nanoestructuras núcleo-capa empleando una relación molar oro:plata 1:1 en diferentes condiciones de reacción.	Pag 160
<b>3.3 Estudio mecanístico de la formación de las nanoestructuras bimetálicas núcleo-capa mediante las técnicas de espectroscopía de absorción UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión y resonancia magnética nuclear.</b>	Pag 173
a) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro mediante espectroscopía de absorción UV-vis y microscopía electrónica de transmisión.	Pag 173
b) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro mediante resonancia magnética nuclear.	Pag 177
<b>3.4 Bibliografía.</b>	Pag 181
<b>4.1 Introducción.</b>	Pag 185
<b>4.2 Síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos <math>[(\text{C}_x\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]</math> (<math>x = 18</math> (27) y 8 (28)), <math>[(\text{C}_x\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]</math> (<math>x = 18</math> (29), 12 (30) y 8 (31)) Y <math>[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{-NHC})]</math> (<math>x = 18</math> (32), 12 (33) y 8 (34)).</b>	Pag 196
a) Síntesis y caracterización de los precursores organometálicos $[(\text{C}_{18}\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (27) y $[(\text{C}_8\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (28).	Pag 196
b) Síntesis y caracterización de los precursores organometálicos $[(\text{C}_{18}\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ (29), $[(\text{C}_{12}\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ (30), $[(\text{C}_8\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ (31), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{18}\text{-NHC})]$ (32), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{12}\text{-NHC})]$ (33) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_8\text{-NHC})]$ (34).	Pag 201

## Índice

---

<b>4.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro.</b>	Pag 211
<b>4.4 Estudio del mecanismo de formación de las nanopartículas de oro 35 – 47.</b>	Pag 229
<b>4.5 Estudio de la estabilización de las nanopartículas de oro ultrapequeñas.</b>	Pag 234
<b>4.6 Bibliografía.</b>	Pag 241
<b>5.1 Introducción.</b>	Pag 247
<b>5.2 Síntesis y caracterización de catalizadores de plata, oro y bimetalicos de oro y plata.</b>	Pag 255
a) Síntesis de nanopartículas de plata, oro y bimetalicas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona.	Pag 256
b) Deposición de nanopartículas de plata, oro y bimetalicas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona sobre sustratos inorgánicos.	Pag 265
c) Deposición de nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno sobre sustratos inorgánicos.	Pag 269
<b>5.3 Aplicación de los catalizadores en la reacción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.</b>	Pag 272
a) Empleo de los catalizadores <b>48 - 50.</b>	Pag 272
b) Empleo de los catalizadores <b>51 - 56.</b>	Pag 274
c) Empleo del catalizador <b>57.</b>	Pag 282
<b>5.4 Bibliografía.</b>	Pag 285
<b>Conclusiones</b>	Pag 289
<b>Parte Experimental</b>	Pag 295



---

# Introducción

---



## I.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años la Nanociencia y la Nanotecnología han pasado del ámbito de la investigación básica y aplicada, al desarrollo de nuevas aplicaciones de interés tecnológico en múltiples ámbitos. La **Nanociencia** es la disciplina encargada de la manipulación de estructuras químicas y biológicas cuyas dimensiones se encuentran dentro del rango nanométrico con el fin de obtener nuevas propiedades diferentes de las que se obtienen a nivel molecular o en estado masivo. El término **Nanotecnología** se refiere a una nueva manera de pensar sobre la construcción de materiales y dispositivos complejos mediante un control exquisito sobre la funcionalidad de la materia y su ensamblaje en esa escala de tamaño nanométrico. La escala de medida nanométrica se utiliza para referirse a la milmillonésima parte de algo, es decir, que un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro. Por tanto, dentro de este contexto, una nanopartícula metálica será un conjunto ordenado de átomos cuyo diámetro, o al menos una de sus dimensiones, permanezca entre 1 y 100 nm y contenga entre decenas y miles de átomos de metal. En el ámbito de la química este rango de tamaños ha sido asociado con coloides, micelas, polímeros, moléculas de gran tamaño o agregados de varias moléculas. Por otro lado, en términos físicos, la Nanociencia está asociada al comportamiento cuántico y al comportamiento de electrones y fotones en estructuras a nanoescala.

Dentro de este contexto general las nanopartículas metálicas presentan un interés fascinante debido a las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, catalíticas y biológicas que éstas exhiben. Debido a estas propiedades las posibles aplicaciones de las nanopartículas metálicas en ámbitos como catálisis, medicina, dispositivos optoelectrónicos, sensores, etc. presentan un potencial enorme. En la actualidad estos materiales pueden ser sintetizados con diferentes formas, tamaños, composiciones y modificados con diferentes grupos funcionales que permitan, a su vez, ampliar el citado rango de propiedades y potenciales aplicaciones. Así, existen dos aproximaciones que permiten la síntesis de nanopartículas (Figura 1). La primera de ellas es la conocida como

aproximación *top-down* (de arriba abajo), que consiste en dividir en pequeños fragmentos un material hasta llegar al tamaño nanométrico empleando energía química o física. La segunda, que se basa en la idea opuesta, es conocida como aproximación *bottom-up* (de abajo a arriba) y consiste en la formación de nanopartículas a través de la condensación de átomos en fase gas o en disolución mediante reacciones químicas. Es esta segunda aproximación la que presenta un mayor interés desde el punto de vista químico, ya que se basa en el empleo de pequeñas unidades a nivel molecular (átomos), obtenidos a partir de un precursor adecuado, para dar lugar de forma controlada a sistemas de tamaño nanométrico a través de un proceso de agregación de los mismos, de forma que los componentes moleculares sean partes cruciales de estos sistemas.

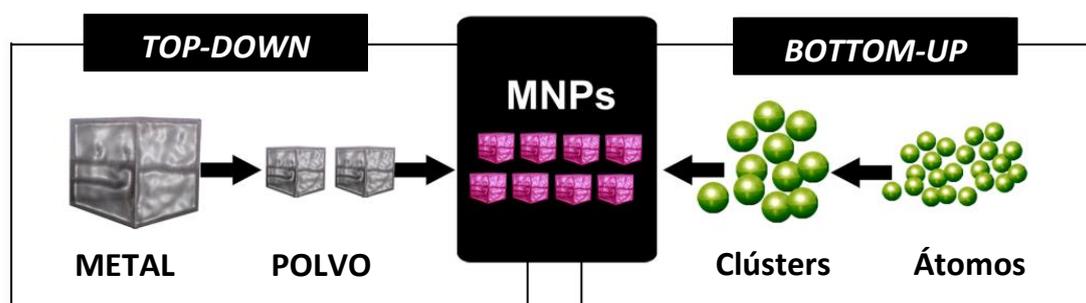


Figura 1: Aproximaciones *top-down* (izquierda) y *bottom-up* (derecha) para la síntesis de nanopartículas metálicas (MNPs).

Esta aproximación *bottom-up* ha dado lugar al desarrollo de un gran número de métodos sintéticos de nanopartículas. La mayor parte de ellos implica la obtención de átomos metálicos en estado de oxidación cero a partir de iones metálicos. Así, entre los métodos de reducción en disolución más empleados se pueden destacar: i) la reducción química <sup>[1,2]</sup> o ii) electroquímica de sales metálicas <sup>[3]</sup>, iii) la descomposición térmica, foto- o sonoquímica de precursores moleculares <sup>[4]</sup>, iv) el calentamiento por microondas <sup>[5,6]</sup> o iv) la reducción y desplazamiento de ligando de un compuesto organometálico <sup>[7]</sup>.

La reducción química de sales metálicas en disolución es el método más ampliamente extendido para la síntesis de nanopartículas metálicas. La obtención de

átomos metálicos en estado de oxidación cero mediante un proceso químico se realiza a través del empleo de diferentes agentes reductores, como es el caso de hidrógeno gas, citrato de sodio o hidruros <sup>[8]</sup>, entre otros. Así, la primera síntesis de nanopartículas de oro en disolución empleando este método fue descrita por Faraday en 1857 <sup>[3]</sup>. Este proceso sintético conlleva la reducción de tetracloroaurato(III) de sodio empleando fósforo como agente reductor. Faraday atribuyó el color rojo intenso de la disolución resultante a la presencia de partículas de oro de muy pequeño tamaño. Años más tarde fue Mie quien corroboró que el color del oro coloidal es dependiente del tamaño. Desde entonces, y especialmente en los últimos años, se han desarrollado un gran número de estudios sobre la síntesis de nanopartículas de oro prácticamente monodispersas y de tamaño y forma controlados mediante la reducción de sales de oro, empleando reductores débiles, como citrato de sodio o ácido ascórbico, como agente reductor, en presencia de agentes estabilizantes que prevengan la aglomeración de las nanopartículas sintetizadas <sup>[9-13]</sup>. Los pasos que se proponen para la formación de nanopartículas mediante este método son: i) la obtención de átomos metálicos en estado de oxidación cero, ii) la agrupación de los mismos para dar lugar a la formación de puntos de nucleación, iii) el crecimiento del clúster para formar nanopartículas y iv) la adsorción del agente estabilizante (Figura 2).

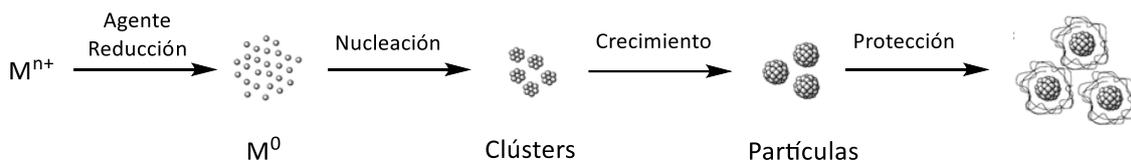


Figura 2: Esquema de formación de nanopartículas metálicas estabilizadas.

La principal ventaja del método de reducción química es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha en el tamaño de las partículas <sup>[1]</sup>, razón por la cual las nanopartículas metálicas son frecuentemente preparadas siguiendo esta metodología. Por el contrario, el empleo de agentes reductores externos puede producir nanopartículas con una superficie

contaminada, siendo el mayor inconveniente desde el punto de vista del diseño de aplicaciones que requieren superficies metálicas limpias.

Por otro lado, la síntesis de nanopartículas metálicas mediante el empleo de procesos de reducción electroquímica de átomos metálicos ha sido desarrollada ampliamente desde hace dos décadas a partir del trabajo pionero de Reetz y colaboradores [14]. Este proceso sintético implica el empleo de un ánodo metálico de sacrificio, que actúa como fuente de metal al oxidarse en presencia de una sal de amonio cuaternaria que, a su vez, actúa al mismo tiempo como agente reductor y como agente estabilizante. Estos cationes metálicos formados migran hacia el cátodo, donde se produce la reducción de los mismos para dar lugar a la formación de las nanopartículas metálicas (Figura 3).

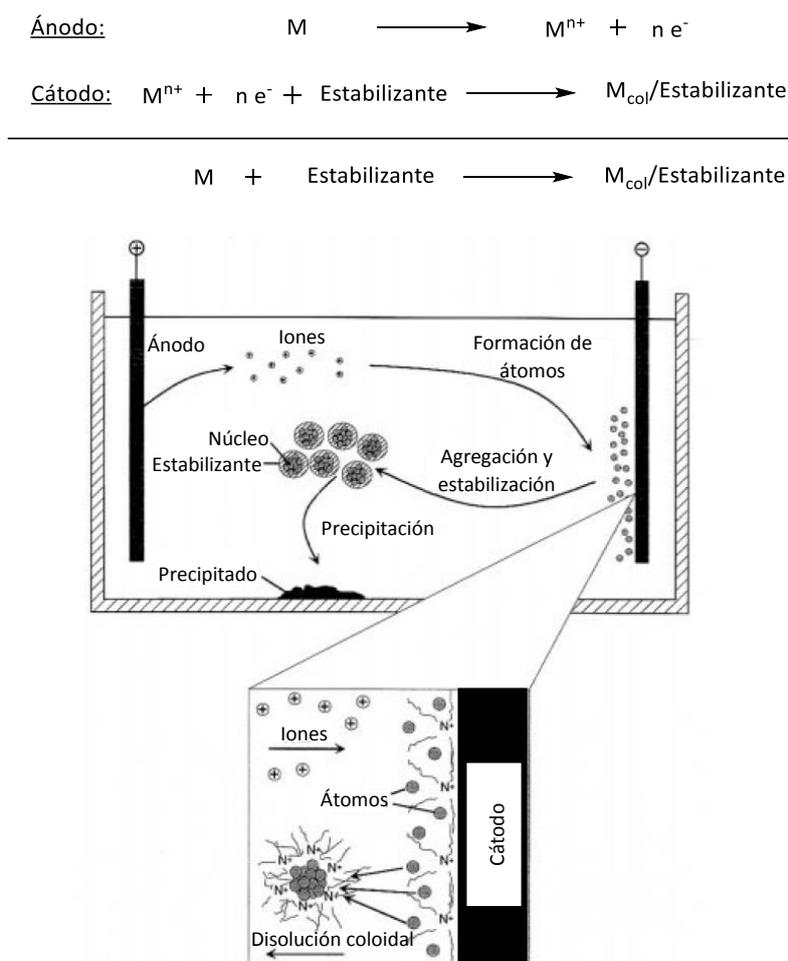
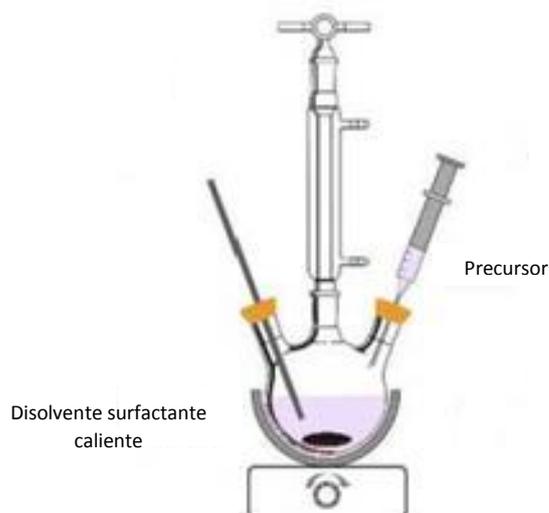


Figura 3: Formación de nanopartículas mediante un proceso de reducción electroquímica.

El empleo del método electroquímico de reducción de metales a estado de oxidación cero ha permitido la síntesis de disoluciones coloidales de nanopartículas de paladio, níquel, cobalto, hierro, titanio, plata u oro, entre otros metales, además de nanopartículas bimetálicas de paladio-níquel, hierro-cobalto o hierro-níquel, entre otras [15,16]. Este proceso sintético presenta grandes ventajas, ya que permite obtener nanopartículas cuya superficie no se encuentra impurificada por productos resultantes de la reducción empleando agentes reductores químicos y aislar fácilmente las nanopartículas sintetizadas mediante precipitación. Además, este método permite controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, realizando ajustes en diferentes parámetros como la distancia existente entre los electrodos, el tiempo de reacción, la temperatura o la polaridad del disolvente. Sin embargo, empleando este método es complicado llevar a cabo la síntesis de nanopartículas con una morfología compleja y, además, la fuerte estabilización electrostática ejercida por las sales de amonio cuaternarias limita la reactividad de las nanopartículas.

Por otro lado, la descomposición térmica a altas temperaturas de complejos de metales transición ha sido empleada para la síntesis de multitud de nanopartículas mono- y bimetálicas, particularmente de metales nobles [31,39,83]. Así, Murray y colaboradores [50] desarrollaron un método que denominaron método de inyección rápida en caliente (Esquema 1), el cual permite la síntesis de nanopartículas uniformes y de gran calidad, ya que se produce una separación entre la etapa de nucleación y la de crecimiento. Este método se empleó inicialmente para la obtención de nanopartículas semiconductoras de CdSe y consiste en la inyección de una disolución fría de un precursor sobre un disolvente orgánico coordinante en caliente, provocando la formación rápida de núcleos de crecimiento. Debido a que tras la adición del precursor la temperatura del disolvente disminuye, la formación de nuevos núcleos cesa y los iones cadmio y selenio presentes en el medio se emplean para realizar un proceso de crecimiento más lento. Este método se ha extendido a multitud de tipos de nanoestructuras basadas en metales.



Esquema 1: Dispositivo experimental para síntesis de nanopartículas mediante el método de inyección rápida en caliente.

Por su parte, la reducción sonoquímica de sales metálicas ha permitido la síntesis de nanopartículas mono- y bimetálicas de oro, plata, paladio o hierro, entre otras <sup>[52]</sup>. El empleo de este proceso sintético permite la obtención de nanopartículas de pequeño tamaño debido a la elevada velocidad a la que se produce la reacción. No obstante, estas nanopartículas sintetizadas presentan una distribución de tamaños muy grande. Por el contrario, el empleo de métodos fotoquímicos permite la síntesis de poblaciones de nanopartículas monodispersas, ya que se produce la reducción de un gran número de átomos durante la irradiación <sup>[17-19]</sup>. Estos métodos están menos extendidos que los comentados anteriormente.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud <sup>[4]</sup>. De este modo, se han preparado nanopartículas coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd estabilizadas por polímeros mediante calentamiento con microondas a partir de las sales de metal disueltas etilenglicol (EG) <sup>[5,6]</sup>. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas, permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el

medio de reacción, proporcionando así un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [5,6].

Dentro del contexto de la síntesis química de nanoestructuras basadas en metales merece especial atención el método organometálico desarrollado por Chaudret y colaboradores [20] (Figura 4). Este método consiste en el empleo de precursores organometálicos en los que el metal se encuentra en bajo estado de oxidación y que pueden descomponerse bajo condiciones de reacción suaves, es decir, de forma espontánea o mediante el empleo de un gas reductor, evitando así el empleo de agentes reductores químicos drásticos [21-24]. Esta metodología, basada en la descomposición controlada de complejos organometálicos mediante la ruptura de enlaces metal-ligando, da lugar a centros metálicos *desnudos* y ligandos libres por separado, evitando así, en gran medida, la contaminación de la superficie de las nanopartículas y permitiendo, además, dado que se lleva a cabo en condiciones de reacción suaves, un mayor control de la cinética de reacción. A modo de ejemplo, se han llevado a cabo la síntesis de nanopartículas metálicas empleando como precursores complejos organometálicos con ligandos olefínicos, poliolefínicos, alilos, etc., como por ejemplo  $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$  [25],  $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  [26] o  $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_8\text{H}_{13})]$  [27], susceptibles de ser hidrogenados bajo condiciones de reacción suaves, liberando átomos metálicos que a continuación condensan, dando lugar a las nanopartículas metálicas correspondientes de superficies limpias y libres de contaminantes, que permiten una química altamente reproducible [27-29] y la posibilidad de sintetizar nanoestructuras complejas.

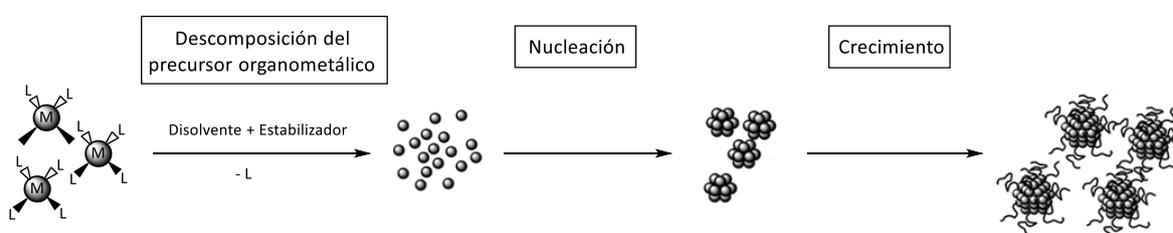
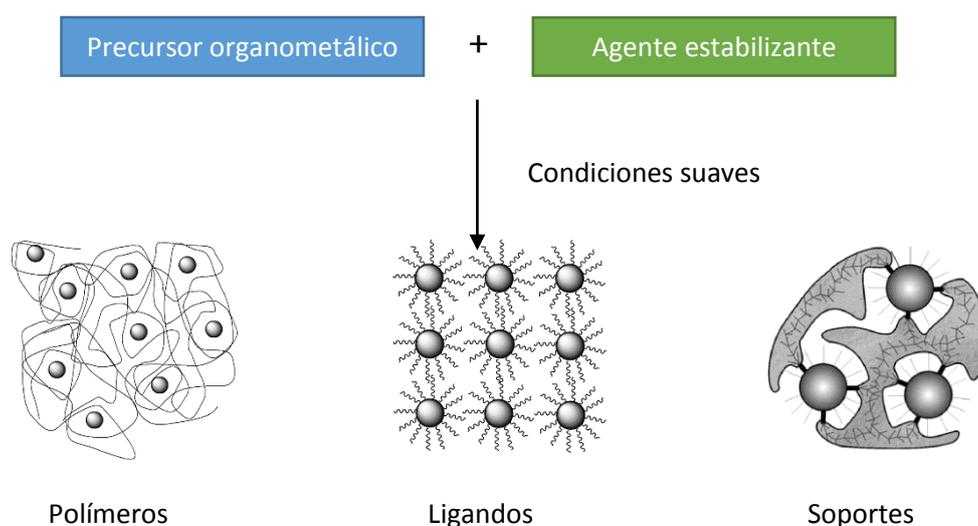


Figura 4: Aproximación organometálica para la síntesis de nanopartículas metálicas.

Esta estrategia se ha extendido a la síntesis de nanopartículas de metales como rodio, platino, paladio, oro, cobre o hierro [30] o de óxidos metálicos de zinc, indio, estaño o hierro [30,31].

Por otro lado, la elección de un buen agente estabilizante es crucial para evitar procesos de agregación descontrolada de nanopartículas y para producir un alto control sobre la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Estos procesos de agregación se producen debido a que los átomos presentes en la superficie de las nanopartículas son menos estables y, por tanto, más reactivos, lo que conlleva que cuando dos nanopartículas se sitúan a distancias cortas estos átomos se sientan atraídos, dando lugar a la agregación de las mismas en el caso de que no haya una capa protectora que pueda contrarrestar estas fuerzas atractivas. Para evitar estos fenómenos de agregación se pueden crear fuerzas de repulsión entre nanopartículas mediante la estabilización electrostática y/o estérica de las mismas empleando i) polímeros, ii) ligandos o iii) soportes (Esquema 2). Como hemos dicho, la elección de un buen agente estabilizante es de gran importancia, no solo para evitar procesos de agregación, sino también porque permite, además, determinar la forma, el tamaño y la composición de las nanopartículas sintetizadas. Estas morfologías están relacionadas con las propiedades que presentan las nanopartículas y, por tanto, con sus posibles aplicaciones.



Esquema 2: Estabilización de las partículas utilizando polímeros, ligandos alifáticos de cadena larga o materiales inorgánicos.

Como se ha comentado anteriormente, el interés actual en la síntesis de nanopartículas metálicas radica en la obtención de nuevas estructuras más o menos complejas que presenten propiedades únicas o mejoradas. Entre las propiedades más importantes se pueden destacar las propiedades ópticas, biológicas, eléctricas, catalíticas o biomédicas. Estas propiedades se relacionan, en general, con el tamaño y la forma de los nuevos materiales y pueden ser interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica. Así, las propiedades únicas que muestran las nanopartículas metálicas provienen de la alta relación superficie/volumen, del confinamiento cuántico del movimiento electrónico en nanopartículas semiconductoras, de la resonancia de plasmones superficiales en algunas partículas metálicas o del superparamagnetismo en nanomateriales magnéticos <sup>[32]</sup>.

Por tanto, ya que las propiedades de las nanopartículas dependen en gran medida del tamaño y la forma de las mismas, es de gran importancia que el método desarrollado para la síntesis de nanopartículas permita el control de estas características, para dar lugar a muestras monodispersas que presenten la propiedad deseada. Además, un gran porcentaje de los átomos presentes en las nanopartículas son átomos superficiales, porcentaje que aumenta cuanto menor es el tamaño de la nanopartícula, por lo que la naturaleza de la superficie de las nanopartículas influirá en gran medida en sus propiedades físicas y químicas y, por consiguiente, también es necesario ejercer un control sobre la naturaleza de su superficie. Si, además, las nanopartículas se encuentran formadas por dos o más metales, éstas pueden presentar propiedades nuevas o mejoradas procedentes de una contribución combinada de ambos metales. En estos casos, además de la forma y el tamaño de las nanopartículas, también la composición y la distribución metálica que presenten las nanopartículas serán las características responsables que controlen y definan las propiedades de estos nanomateriales. Así, dependiendo de la distribución metálica que presenten, las nanopartículas se pueden clasificar en dos grupos (Figura 5): nanopartículas núcleo-capa o nanopartículas formadas por una aleación entre los dos metales.

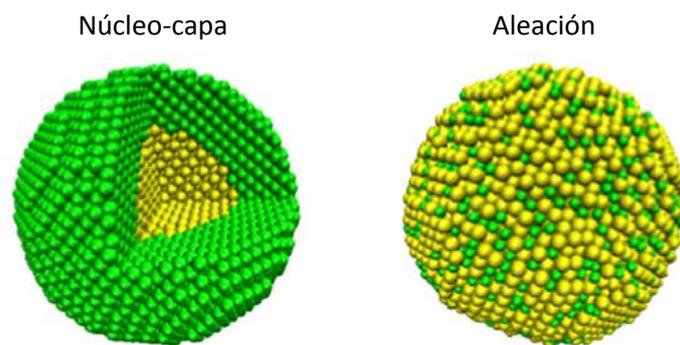


Figura 5: Disposición metálica de nanopartículas bimetalicas: núcleo-capa (izquierda) y aleación metal-metal (derecha).

Además de la existencia de morfologías pseudoesféricas o poliédricas, existe un gran interés en el desarrollo de nanoestructuras anisotrópicas unidimensionales <sup>[33]</sup> debido a las propiedades particulares que presentan. En el caso de que estas nanoestructuras sean bimetalicas, al igual que en el caso de nanopartículas esféricas, podemos encontrar diferentes disposiciones metálicas que permitan diferenciar nanoestructuras unidimensionales aleación, núcleo capa o de tipo bambú (Figura 6).

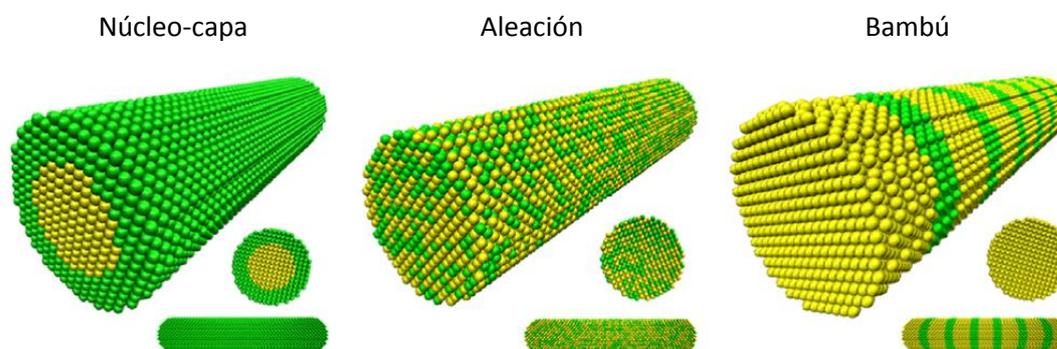


Figura 6: Disposición metálica de nanopartículas unidimensionales biemetalicas.

Por otra parte, un reto muy importante en el ámbito de la Nanociencia y la Nanotecnología consiste en adaptar las propiedades que presentan las nanopartículas controlando el tamaño, la forma y la composición de las mismas. Así, el aumento de la complejidad estructural de las nanopartículas compuestas por varios metales es uno de los temas de investigación en los que se está centrando la Nanociencia en la actualidad. En este sentido, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la síntesis,

modificación, caracterización y autoensamblaje de las nanopartículas mono- y bimetalicas en un gran número de disposiciones, consiguiéndose nanoestructuras de metales con distintos tamaños, composiciones y morfologías <sup>[34]</sup>. Un aspecto muy importante de estas nanopartículas mono- o bimetalicas cuando éstas se encuentran constituidas por metales del grupo 11 son sus propiedades ópticas. El origen de las

propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas se basa fundamentalmente en la oscilación colectiva de los electrones conductores (resonancia de plasmón superficial) al interactuar con un campo electromagnético incidente <sup>[35]</sup> (Figura 7).

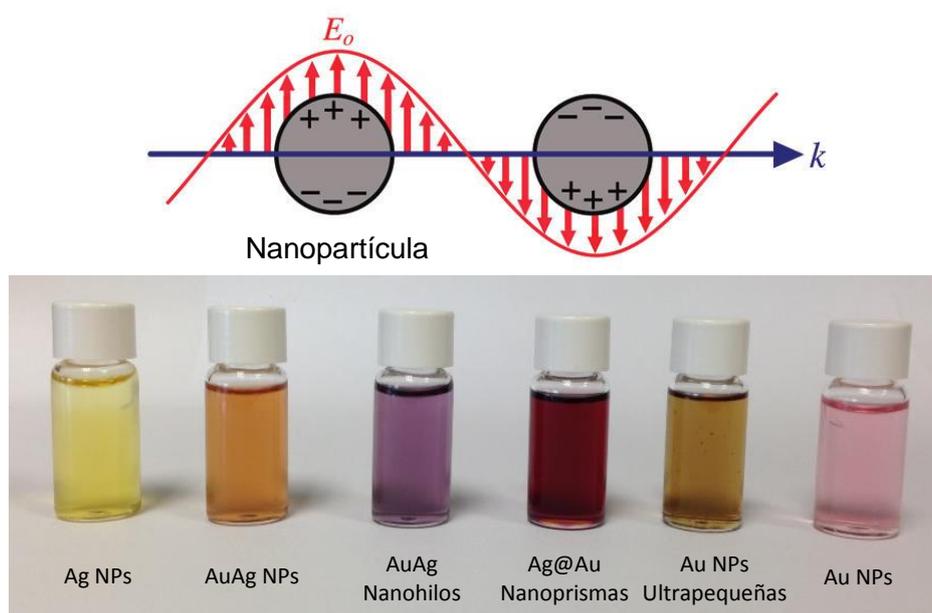


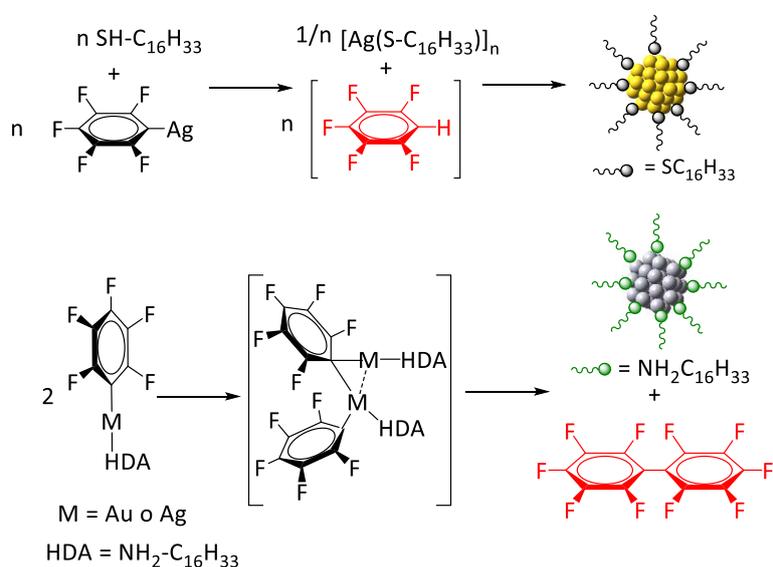
Figura 7: Plasmón de resonancia superficial localizado.

Así, para algunos metales como cobre, plata y oro, la frecuencia de la resonancia de plasmón aparece en el rango del visible y ésta es la razón por la que las disoluciones coloidales de estos metales muestran colores intensos y espectaculares. En este sentido, gran parte del interés actual de las aplicaciones de las nanopartículas de metales del grupo 11 está estrechamente relacionado con su elevada absorptividad molar y con su capacidad intrínseca a responder a una gran diversidad de entornos químicos y estímulos físicos a través de un cambio en sus propiedades plasmónicas. Esta capacidad se está empleando en la actualidad para el desarrollo de multitud de aplicaciones como sensores, agentes de contraste, en terapia fototérmica, etc <sup>[36-42]</sup>.

Por otro lado, las poblaciones altamente monodispersas de nanopartículas mono y bimetalicas se han empleado como catalizadores, tanto en catálisis homogénea (nanopartículas no soportadas) como en catálisis heterogénea (nanopartículas soportadas) [43,44]. Recientemente, incluso, se ha estudiado la aplicación de nanoestructuras metálicas en disolución coloidal como catalizadores en pilas de combustible [45-47]. Además, la síntesis de nanopartículas bimetalicas permite modificar, e incluso mejorar esta propiedad con respecto a las nanopartículas monometálicas. De acuerdo con Schmid y colaboradores [48], en el campo de la catálisis, la influencia mutua de los diferentes átomos vecinos en una nanopartícula puede dar lugar a un comportamiento catalítico diferente, el cual a menudo es mejor que en el caso de nanopartículas monometálicas, debido a efectos sinérgicos entre ambos metales. Por tanto, esta propiedad puede ser sintonizada realizando cambios en la composición de nanopartículas bimetalicas. Por otro lado, en los últimos años, también se ha dado un gran impulso al empleo de nanopartículas ultrapequeñas (1-2 nm) como catalizadores. Como se ha comentado anteriormente, el pequeño tamaño de estas nanopartículas hace que el mayor porcentaje de átomos metálicos se encuentre en la superficie, por lo que son menos estables y más reactivas, lo que las convierte en muy buenos catalizadores. En el caso de las nanopartículas metálicas de oro o de plata los procesos catalíticos más estudiados son las reacciones de oxidación aeróbica y selectiva de alquenos o alcoholes y las reacciones de reducción de nitroarenos para formar anilinas.

Teniendo en cuenta los antecedentes generales aquí expuestos y, la experiencia que nuestro grupo de investigación posee en síntesis de compuestos organometálicos de metales del grupo 11 con ligandos perhalofenilo ( $C_6X_5$ ,  $X = F$  ó  $Cl$ ), pensamos que este tipo de compuestos podrían emplearse como precursores adecuados para la síntesis de nanopartículas metálicas. Además de la experiencia en la preparación de este tipo de precursores, la elección de un método de descomposición que emplee condiciones suaves de reacción permitirá obtener nanoestructuras con un alto control de forma, tamaño y composición, además de superficies poco contaminadas. En este contexto, hemos analizado previamente la reactividad del ligando pentafluorofenilo presente en este tipo de compuestos observando que puede actuar de dos formas alternativas. En

primer lugar, puede actuar como una base capaz de desprotonar ligandos ácidos, como por ejemplo alquiltioles, y dar lugar a la formación de compuestos de tipo  $[M(SR)]_x$  como intermedios, que posteriormente puedan actuar como precursores para la formación de nanopartículas metálicas estabilizadas por tioles <sup>[49]</sup>. En segundo lugar, los ligandos pentafluorofenilo pueden oxidarse fácilmente y ceder un electrón a un centro metálico para que éste se reduzca a su estado de oxidación cero mediante un proceso de eliminación reductora bimolecular de un electrón, dando lugar a la formación de la especie decafluorobifenilo ( $C_6F_5-C_6F_5$ ) (esquema 3).



Esquema 3: Reactividad de los ligandos pentafluorofenilo presentes en compuestos organometálicos.

Teniendo en cuenta las posibilidades que ofrece el ligando pentafluorofenilo en cuanto a su reactividad y a los distintos tipos de ligandos estabilizantes que se pueden emplear, la variación de las condiciones de reacción permitirá la síntesis de nanopartículas mono- o bimetálicas que presenten diferentes morfologías y composiciones y, por tanto, con diferentes propiedades, especialmente plasmónicas o catalíticas, que permitan pensar en potenciales aplicaciones.

De este modo y, a la vista de los antecedentes expuestos, en esta Memoria nos planteamos varios objetivos generales en el ámbito de la síntesis de precursores

organometálicos, su descomposición para formar nanopartículas mono- o bimetálicas y el estudio de sus propiedades plasmónicas y catalíticas. Así, los objetivos generales de este trabajo se pueden clasificar en tres apartados diferenciados como son:

1) Síntesis y estudio de la reactividad de precursores organometálicos del grupo 11. Como se ha comentado anteriormente, la versatilidad reactiva de los ligandos perhalofenilo en compuestos organometálicos nos ha llevado a estudiar en profundidad esta característica frente a diferentes tipos de ligandos. Así, frente a ligandos de tipo amina primaria como hexadecilamina, o C-dadores, como los carbenos N-heterocíclicos se plantea el estudio de la capacidad de los ligandos perhalofenilo para producir la reducción de los iones metálicos mediante un mecanismo de eliminación reductora bimolecular. Por otro lado, en el caso de emplear ligandos con características ácidas, como ácidos carboxílicos o cationes imidazolío, se propone estudiar la capacidad de los ligandos perhalofenilo para actuar como base y generar intermedios reactivos que formen las nanoestructuras metálicas.

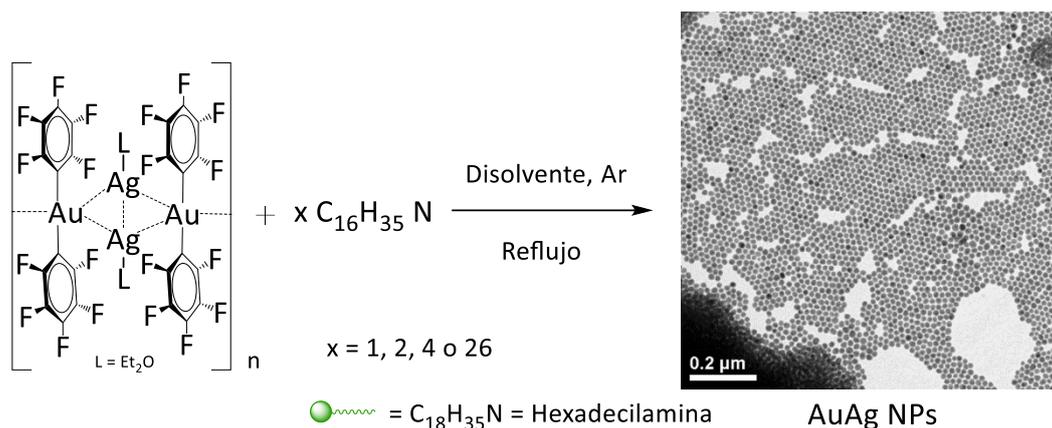
2) Control de tamaño, forma y composición de las nanoestructuras metálicas. A partir del conocimiento de los mecanismos de descomposición de los precursores organometálicos a nivel molecular se ha planteado como segundo objetivo general modificar las condiciones de reacción de manera sistemática para lograr ejercer un control en el tamaño, la forma y la distribución de los metales en las nanoestructuras.

3) Como tercer objetivo general, y ligado directamente al anterior, se plantea correlacionar el control de tamaño, forma y composición con propiedades de interés. Así, por ejemplo, se plantea el empleo de las nanopartículas de menor tamaño estabilizadas con ligandos o polímeros como catalizadores en transformaciones orgánicas. Por otro lado, uno de los objetivos prioritarios que se plantea en este trabajo es establecer una correlación directa entre la morfología, el tamaño y la composición de las nanoestructuras con las propiedades plasmónicas de sus disoluciones coloidales. Pensamos que un estudio sistemático y en profundidad de estos dos tipos de

propiedades permitirá avanzar hacia el diseño de aplicaciones prácticas de estas nuevas nanoestructuras metálicas.

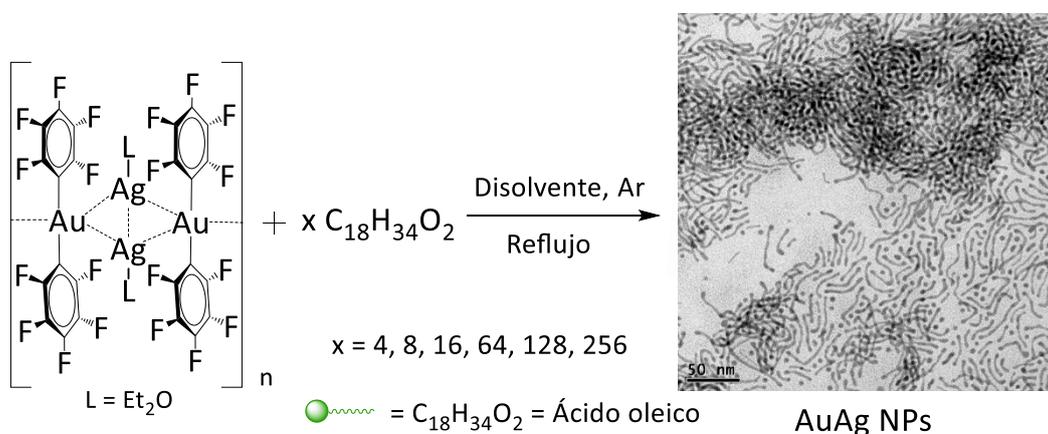
Así, esta Memoria se estructura en cinco capítulos que comienzan, cada uno de ellos, con una revisión en profundidad de los antecedentes. Los tres primeros capítulos recogen la síntesis y estudio de propiedades plasmónicas de nuevas nanoestructuras bimetalicas de oro y plata. El cuarto capítulo se centra en la síntesis de nanopartículas de oro ultrapequeñas. El último capítulo recoge ejemplos sobre las propiedades catalíticas de nanopartículas de oro y/o plata en reacciones de reducción de nitroarenos.

En el primer capítulo se muestra la síntesis de nanopartículas bimetalicas de oro y plata ejerciendo un estricto control sobre el tamaño, la forma y la composición de las mismas, así como su caracterización mediante diferentes técnicas, como microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción UV-Vis o resonancia magnética nuclear, entre otras. Así, en este capítulo 1, se describe la obtención de nanopartículas esféricas constituidas por una aleación de oro y plata estabilizadas con hexadecilamina (Esquema 4) mediante la descomposición de un único precursor organometálico que contenga los dos metales,  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ . En este capítulo se mostrará cómo la modificación de las condiciones de reacción permite obtener nanopartículas de tamaño y forma similares, pero de composición metálica diferente, lo que produce una sintonización de sus propiedades plasmónicas. Además, se mostrará un estudio en profundidad de la reacción de formación de las nanopartículas con el fin de obtener un mayor conocimiento del mecanismo de formación de las mismas mediante absorción UV-Vis y resonancia magnética nuclear.



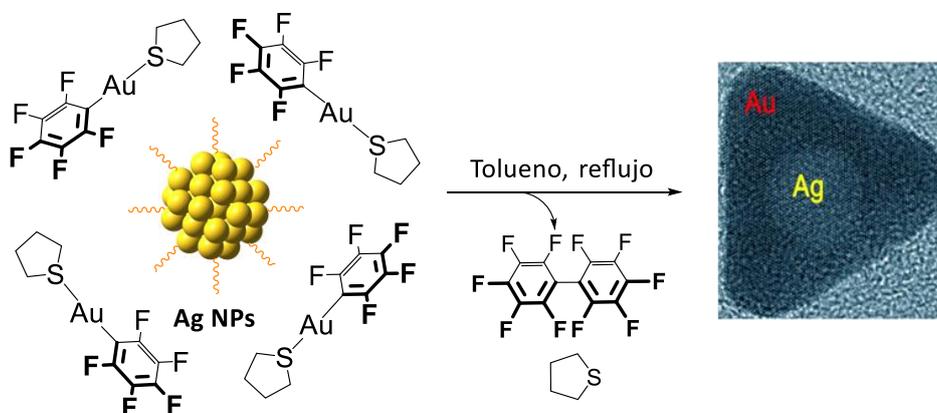
Esquema 4: Síntesis de nanopartículas esféricas bimetálicas estabilizadas con hexadecilamina a partir de un precursor organometálico de oro(I) y plata(I).

En el capítulo 2 se describe la síntesis y caracterización de nanoestructuras unidimensionales ultrafinas constituidas por una aleación de oro y plata a partir de la descomposición del precursor organometálico bimetalico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  empleando, en este caso, ácido oleico como estabilizante (Esquema 5). También se mostrarán los cambios producidos en las nanopartículas sintetizadas al variar parámetros de reacción como la temperatura, proporción de agente estabilizante o el tiempo de reacción. De nuevo, se mostrará un estudio en profundidad de la reacción de formación de las nanopartículas con el fin de obtener un mayor conocimiento del mecanismo de formación de las mismas mediante absorción UV-Vis y resonancia magnética nuclear.



Esquema 5: Síntesis de nanohilos ultrafinos bimetalicos estabilizados con ácido oleico a partir de un precursor organometálico de oro(I) y plata(I).

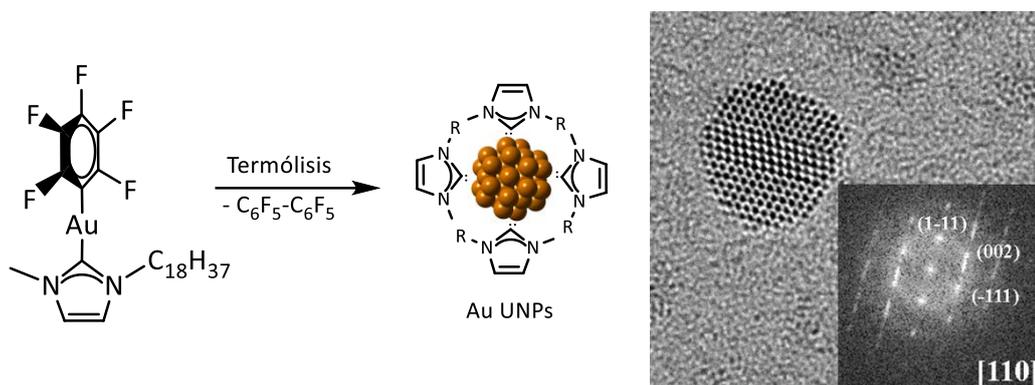
El siguiente objetivo marcado (Capítulo 3) consiste en la síntesis y caracterización de nanoestructuras de tipo núcleo-capa de plata y oro, respectivamente, mediante la descomposición del precursor organometálico  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  ( $\text{tht}$  = tetrahidrotiofeno), sobre nanopartículas metálicas de plata de forma esférica estabilizadas por hexadecilamina, que actuarán como plantilla para el crecimiento de una capa metálica en forma de prisma (Esquema 6). Esta morfología anisotrópica se obtendrá mediante la deposición controlada de átomos de oro obtenidos mediante la descomposición del compuesto organometálico anteriormente mencionado. En este capítulo también se mostrará un estudio de la reacción de descomposición con el tiempo mediante las técnicas de i) resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ , que nos permite conocer los intermedios involucrados en el proceso de formación de las nanopartículas metálicas; ii) espectroscopía de absorción UV-Vis, que nos permite conocer la evolución de la composición metálica de las nanoestructuras a lo largo de la reacción y iii) microscopía electrónica de transmisión, que nos permite observar los cambios morfológicos que se producen a medida que transcurre el tiempo de reacción en estas nanoestructuras.



Esquema 6: Síntesis de nanoprismas núcleo-capa bimetálicos de oro-plata.

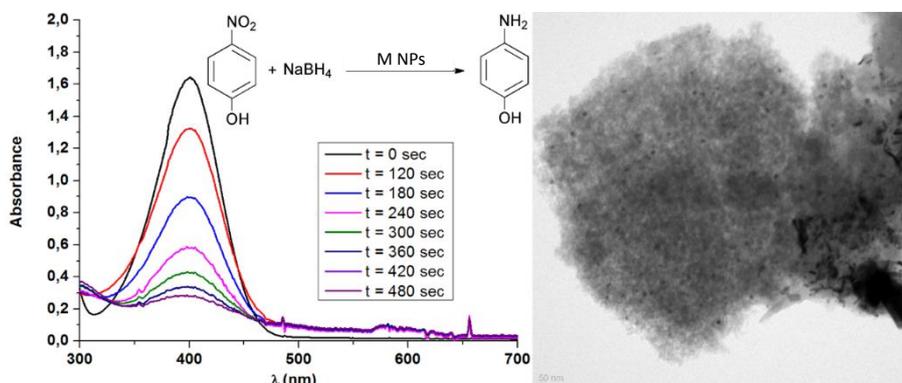
A continuación, en el capítulo 4, se abordará la descripción de la síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio de tipo  $[\text{C}_x\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (1-metil-3-octilimidazolio ( $x = 8$ ), 1-metil-3-octadecilimidazolio ( $x = 18$ )) o carbene N-heterocíclico de tipo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{-NHC})]$  (1-metil-3-octilimidazolio-2-ilideno ( $x = 8$ ), 1-metil-3-didecilimidazolio-2-ilideno ( $x = 12$ ), 1-metil-3-

octadecilimidazolio-2-ilideno ( $x = 18$ )) (Esquema 7). En este capítulo también se mostrará la descomposición de estos precursores a altas temperaturas con el fin de obtener nanopartículas ultrapequeñas de oro que posean un diámetro promedio inferior a 2 nm. Con el fin de caracterizar la superficie y la morfología de estas nanopartículas se describirá un estudio de las mismas empleando para ello técnicas como resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , espectroscopía de absorción UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión o espectrometría de masas MALDI-TOF.



Esquema 7: Síntesis de nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas por ligandos carbeno.

Finalmente, en el capítulo 5, se mostrará un estudio sobre las propiedades de nanopartículas monometálicas de oro y de plata y bimetálicas de oro y plata en disolución o depositadas sobre sílices funcionalizadas, como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol (Esquema 8).



Esquema 8: Estudio de las propiedades catalíticas de nanopartículas de oro, plata y oro-plata en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

## I.2 BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Bonet, F.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Tekaia-Elhsissen, K.; Tarascon, J. M. *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 665.
- (2) Sun, J.; Jing, Y.; Jia, Y.; Tillard, M.; Belin, C. *Materials Letters* **2005**, *59*, 3933.
- (3) Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145.
- (4) Jiang, L.-P.; Wang, A.-N.; Zhao, Y.; Zhang, J.-R.; Zhu, J.-J. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 506.
- (5) Patel, K.; Kapoor, S.; Dave, D. P.; Mukherjee, T. *Journal of Chemical Science* **2005**, *117*, 53.
- (6) Chen, W.-X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. *Materials Letters* **2004**, *58*, 3166.
- (7) Schmid, G. *Cluster and colloids, from theory to applications*, Wiley-VCH Verlag, **1994**.
- (8) Schmid, G. *Nanoparticles: from theory to application*, Wiley-VCH Verlag, **2003**.
- (9) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55.
- (10) Frens, G. *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20.
- (11) Schmid, G. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1709.
- (12) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.
- (13) Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 735.
- (14) Reetz, M. T.; Helbig, W. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7401.
- (15) Bönemann, H.; Richards, Ryan M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 2455.
- (16) Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quaiser, S. A. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2227.

- (17) Michaelis, M.; Henglein, A. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 4719.
- (18) Fujimoto, T.; Terauchi, S.-y.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, W. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1057.
- (19) Fujimoto, T.; Mizukoshi, Y.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; Oshima, R. *Scripta Materialia* **2001**, *44*, 2183.
- (20) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 3374.
- (21) Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2219.
- (22) Philippot, K.; Chaudret, B. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*, 1019.
- (23) Bardají, M.; Uznanski, P.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Laguna, A. *Chemical Communications* **2002**, 598.
- (24) Gomez, S.; Erades, L.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V.; Balmes, O.; Bovin, J.-O. *Chemical Communications* **2001**, 1474.
- (25) Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Verelst, M.; Respaud, M.; Broto, J.-M. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 526.
- (26) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7584.
- (27) Respaud, M.; Broto, J. M.; Rakoto, H.; Fert, A. R.; Thomas, L.; Barbara, B.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Osuna, J.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Physical Review B* **1998**, *57*, 2925.
- (28) Rodriguez, A.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Bradley, J. S. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1978.
- (29) Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M.-J.; Chaudret, B. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 703.
- (30) Chaudret, B. *Comptes Rendus Physique* **2005**, *6*, 117.

- (31) Kahn, M. L.; Glaria, A.; Pages, C.; Monge, M.; Saint Macary, L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 4044.
- (32) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3893.
- (33) Cademartiri, L.; Ozin, G. A. *Advanced materials* **2009**, *21*, 1013.
- (34) Watt, J.; Cheong, S.; Tilley, R. D. *Nano Today* **2013**, *8*, 198.
- (35) Rycenga, M.; Copley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3669.
- (36) Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Sun, Y.; Lu, X.; Au, L.; Copley, C. M.; Xia, Y. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1587.
- (37) Schwartzberg, A. M.; Zhang, J. Z. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10323.
- (38) Khlebtsov, N. G.; Dykman, L. A. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2010**, *111*, 1.
- (39) Sperling, R. A.; Rivera Gil, P.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W. J. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1896.
- (40) Pissuwan, D.; Cortie, C. H.; Valenzuela, S. M.; Cortie, M. B. *Trends in biotechnology* **2010**, *28*, 207.
- (41) Wilson, R. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 2028.
- (42) Stewart, M. E.; Anderton, C. R.; Thompson, L. B.; Maria, J.; Gray, S. K.; Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 494.
- (43) Cornils, B., Hermann W. A. *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, Wiley-VCH Verlag **1996**.
- (44) Bönemann, H.; Brijoux, W. In *Metal Clusters in Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH: **2008**, p 913.
- (45) Schmidt, T. J.; Noeske, M.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Britz, P.; Brijoux, W.; Bönemann, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 2591.
- (46) Götz, M.; Wendt, H. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3637.

- (47) Schmidt, T. J. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 925.
- (48) Schmid, G.; Lehnert, A.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O. *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1991**, *30*, 874.
- (49) García-Barrasa, J. *Tesis doctoral*, Universidad de La Rioja, Logroño, **2010**.





**1. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de aleación bimetálicas de oro y plata esféricas.**

2. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras unidimensionales bimetálicas de oro y plata ultrafinas.

3. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras anisotrópicas bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata y oro.

4. Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio y carbeno y su uso como precursores de nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.

5. Empleo de nanopartículas de oro y/o plata estabilizadas y soportadas sobre sílice como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.



## 1.1 INTRODUCCIÓN.

Tal y como se ha descrito en la introducción de este trabajo, el reciente interés en la síntesis de nuevas nanoestructuras metálicas radica en las propiedades únicas que presentan este tipo de materiales, especialmente ópticas, eléctricas, magnéticas, biomédicas y catalíticas <sup>[1]</sup>. Dentro de este contexto, cuando se combinan diferentes metales en una entidad única se obtienen nuevos tipos de nanoestructuras que pueden presentar propiedades novedosas, o bien una mejora de las ya establecidas. Estas propiedades que presentan los nuevos nanomateriales y la posibilidad de modificación de las mismas mediante simples cambios en su composición o morfología permitirán que las nanopartículas bimetálicas puedan presentar propiedades análogas a las de estructuras monometálicas y, por tanto, un amplio rango de aplicaciones en diversos campos como la catálisis, al utilizarlos como catalizadores en diferentes procesos químicos <sup>[2-5]</sup> y más concretamente la electrocatálisis<sup>[6,7]</sup>, al emplearlos en pilas de combustible o como convertidores catalíticos en automóviles; o la biomedicina <sup>[8-11]</sup>, a través de su uso, por ejemplo, en la bioconjugación, la marcación de moléculas en enfermedades o la terapia fototérmica.

Cuando los metales utilizados en la síntesis de nanopartículas bimetálicas son oro y plata, son dos, probablemente, las propiedades que presentan un mayor interés en este tipo de nanoestructuras. En primer lugar se encuentran las propiedades catalíticas, propiedades que en algún caso se hallan mejoradas con respecto a las que presentan las nanopartículas monometálicas de ambos metales debido a efectos sinérgicos entre los mismos. Así, por ejemplo, las nanopartículas bimetálicas de oro y plata <sup>[12-14]</sup> son capaces de presentar una elevada capacidad catalítica en la reacción de oxidación de monóxido de carbono. Además, un estudio sobre la influencia de la composición en la capacidad catalítica de estas nanopartículas en esta reacción revela que las nanopartículas con una composición similar de ambos metales son las que presentan una mejor actividad, tal y como se muestra en la figura 1<sup>[14]</sup>.

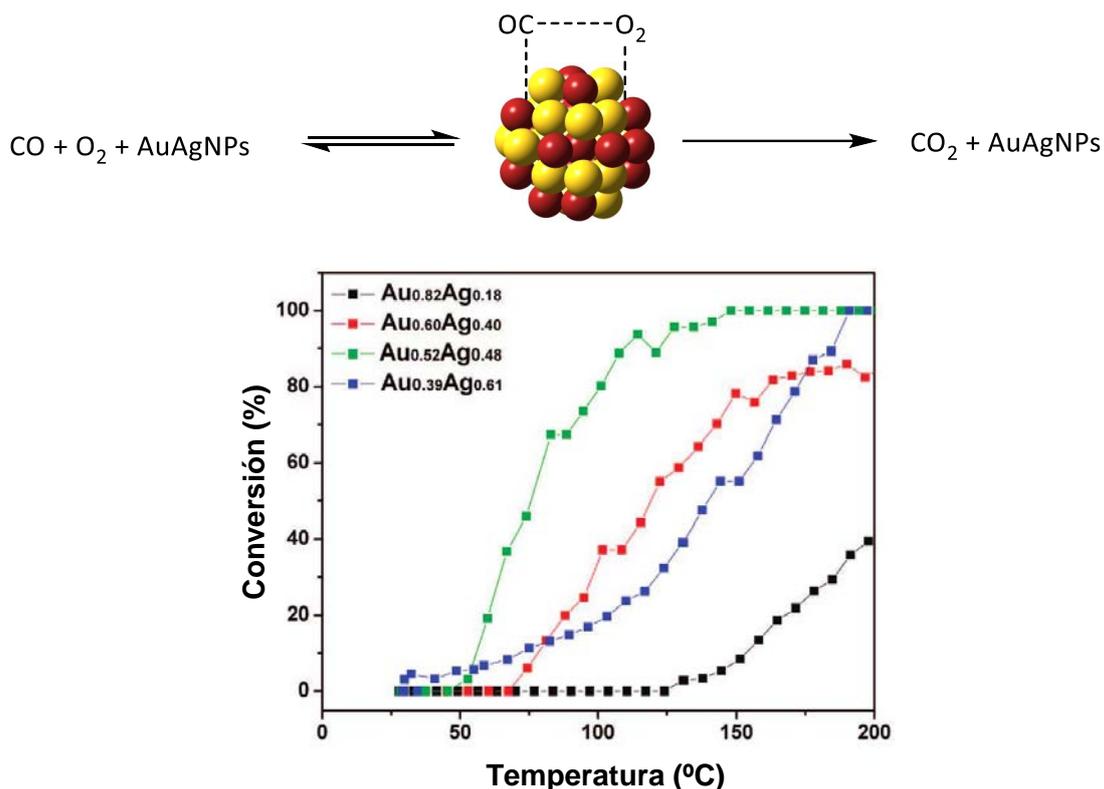


Figura 1: Reacción (arriba) y curvas de conversión (abajo) de la reacción de oxidación de CO catalizada por nanopartículas bimetálicas de oro y plata de diferente composición.

Por otro lado, el campo de estudio de las propiedades de nanopartículas bimetálicas más desarrollado en la actualidad es el de las propiedades ópticas y, más concretamente, el estudio de la resonancia de plasmón superficial. Gran parte de este interés proviene de que esta propiedad depende, en gran medida, tanto de la morfología que presentan las nanopartículas como de la composición que las constituye. Como ya se ha comentado en la introducción de esta Memoria, la resonancia de plasmón superficial se basa en el movimiento de los electrones presentes en la superficie del metal al interactuar con un campo electromagnético (Figura 2). Si el nanomaterial está compuesto por metales como oro y plata las disoluciones coloidales presentan una coloración muy intensa, lo que se traduce en la aparición de una banda en el espectro de absorción ultravioleta-visible, en el rango del visible. Pero, además, dependiendo de la morfología de las nanopartículas, la oscilación de los electrones puede producirse de forma diferente. Así, si las dimensiones que presenta la

nanoestructura son mucho menores que la longitud de onda de la luz con la que es irradiado, el plasmón de resonancia superficial se denomina localizado [15].

En la figura 2 se muestra el plasmón de resonancia localizado que se corresponde con nanopartículas cuya morfología es esférica y de pequeño tamaño.

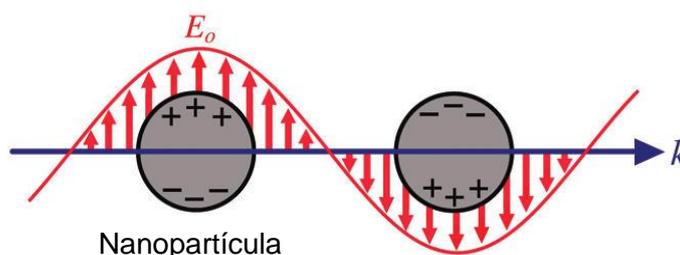


Figura 2: Plasmón de resonancia superficial localizado.

Además, el hecho de ejercer un control sobre la composición de las nanopartículas obtenidas se traduce en la posibilidad de sintonizar fácilmente la energía de absorción del plasmón resultante en el rango del visible mediante cambios en la composición [16], como se muestra a continuación en la figura 3.

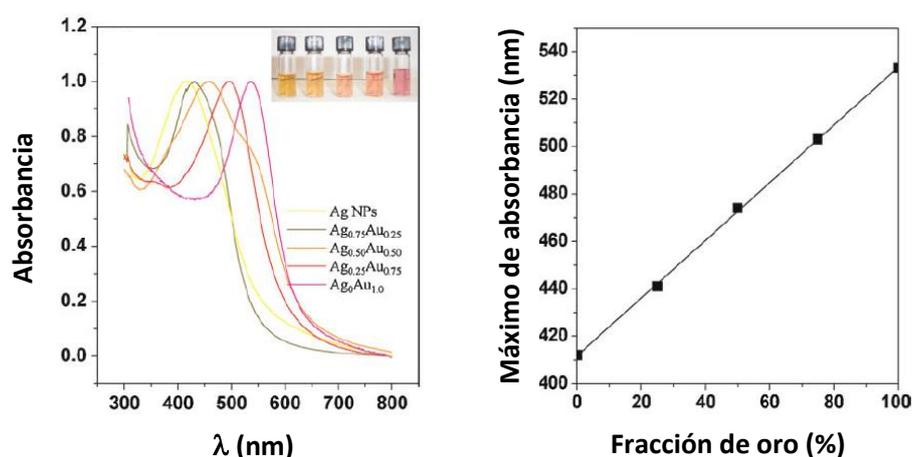


Figura 3: Espectros de absorción de nanopartículas de oro y plata (izquierda) y la relación lineal entre el pico de absorción y la fracción de oro presente en la nanoestructura (derecha).

En esta figura se muestra la evolución de la banda de absorción de plasmón hacia valores de menor energía conforme aumenta la proporción de oro en la nanopartícula en un intervalo de aproximadamente 120 nm y con una relación lineal entre el máximo de absorción y el porcentaje de oro en las nanopartículas, lo que descarta la formación de estructuras de tipo núcleo-capa y confirma la formación de aleaciones. Los valores de absorción obtenidos son intermedios entre los correspondientes a nanopartículas de plata (400 nm) y nanopartículas de oro (530 nm).

Como consecuencia de las propiedades resultantes de la combinación de oro y plata en forma de aleación en la síntesis de nanopartículas bimetálicas y de todas las aplicaciones anteriormente citadas, existe actualmente un creciente interés en el diseño de procesos sintéticos controlados de estos nanomateriales. Los primeros trabajos en relación con la síntesis de coloides de nanopartículas bimetálicas esféricas se llevaron a cabo a través de la reducción de dos iones metálicos, en presencia o no de un agente estabilizante, o mediante la reducción sucesiva de un ion metálico en presencia de nanopartículas formadas por el otro metal. Así, el procedimiento químico más extendido para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata en forma de aleación es la correducción con citrato de sodio de las sales metálicas de ambos metales: ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) y nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en disolución acuosa <sup>[17]</sup>, tal y como se muestra en la figura 4.

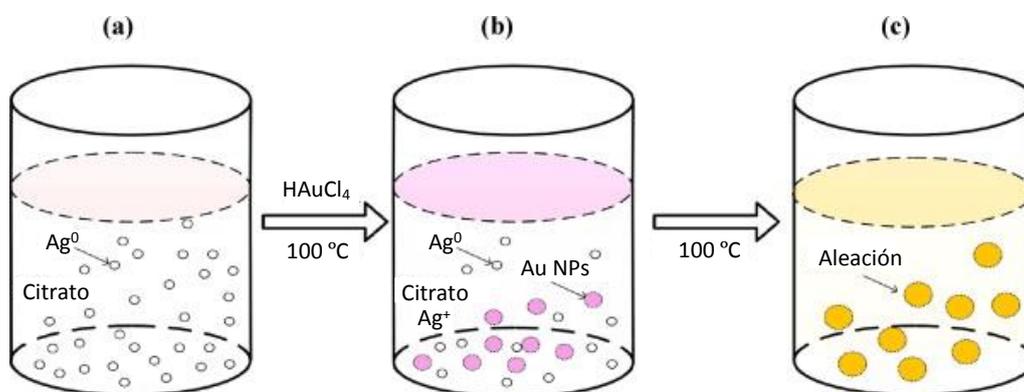


Figura 4: Mecanismo de formación de nanopartículas bimetálicas de oro y plata en agua mediante la reducción con citrato de sales metálicas.

Este tipo de proceso sintético permite la obtención de nanopartículas bimetálicas de oro y plata, pero en pequeña concentración, ya que a mayores concentraciones está condicionada por la precipitación de cloruro de plata <sup>[18]</sup> o la obtención de una población de nanopartículas cuya distribución tamaños no es homogénea <sup>[19]</sup>.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el desarrollo de las aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas implica que las muestras de éstas presenten una gran monodispersidad en el tamaño de nanopartícula <sup>[20]</sup> ciertos grupos de investigación han centrado su interés en la síntesis de nanopartículas bimetálicas que presentan distribuciones de tamaño estrechas. Así, Zhang y colaboradores han desarrollado un procedimiento de síntesis en varios pasos para la obtención de nanopartículas bimetálicas de oro y plata con una determinada forma, tamaño y composición (Figura 5) mediante el proceso conocido como “reemplazamiento galvánico” <sup>[21]</sup> y empleando aminas que presenten una cadena alquílica larga como agentes estabilizantes para ejercer un control sobre el tamaño de las nanopartículas semilla de plata <sup>[16]</sup>.



Figura 5: Síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata en varios pasos propuesta por Zhang.

En el paso I se produce la reducción de plata(I) para formar una población polidispersa de nanopartículas de plata que mediante un proceso de maduración digestiva (paso II) conduce a una población de nanopartículas de plata de tamaño homogéneo que constituyen el punto de partida para la realización del proceso de reemplazamiento galvánico. El mecanismo de reemplazamiento galvánico (Figura 6) se define como un proceso electroquímico que incluye la oxidación de un metal, que a menudo actúa como plantilla (electrodo de sacrificio), por iones de otro metal que posea

un potencial de reducción mayor <sup>[22]</sup>. Este mecanismo se basa en la diferencia de potencial eléctrico de reducción entre dos metales, utilizando uno de los dos como cátodo y el otro como ánodo. En el caso de utilizar oro y plata, es conocido que el potencial de reducción de  $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^0$  es 0.99 V y de  $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^0$  es 0.8 V, lo que implica que las nanopartículas de plata pueden ser oxidadas por ácido tetracloroaurico de acuerdo con el proceso redox mostrado en la figura 6. Cuando el reemplazamiento galvánico se produce de manera completa, es decir, se consumen completamente las nanopartículas de plata, se consigue la síntesis de nanoestructuras huecas. Si el proceso se detiene antes de completarse, se pueden obtener aleaciones o estructuras núcleo-capa, siendo éstas últimas las que se estudiarán en el capítulo tres de esta Memoria.

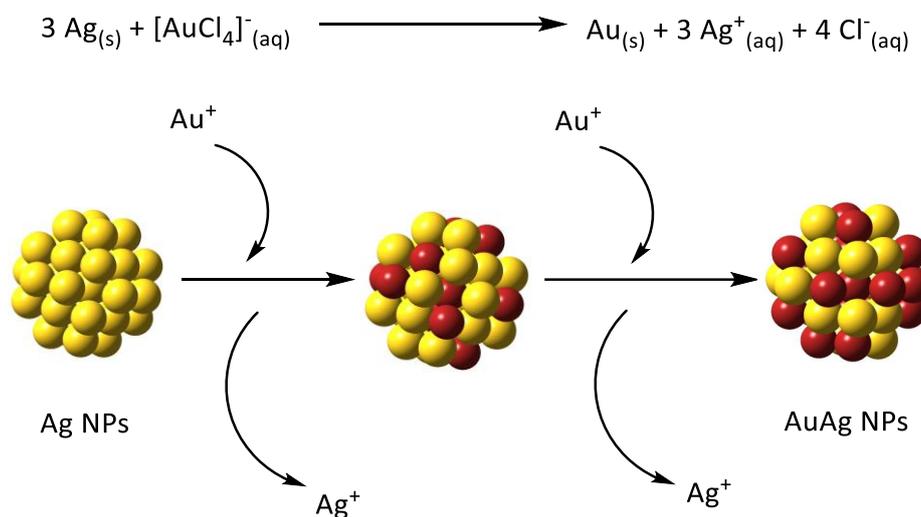


Figura 6: Proceso de reemplazamiento galvánico.

La mayor desventaja que presenta este proceso radica en que la cantidad de nitrato de plata añadida debe ser mayor que la de ácido tetracloroaurico, debido a la mayor velocidad de oxidación de la plata. Esta situación conduce a la obtención, a priori, de poblaciones de nanopartículas con concentraciones de ambos metales desconocidas.

Siguiendo con el interés en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata monodispersas en numerosos estudios el ligando oleilamina ha sido utilizado como

disolvente, agente reductor y agente estabilizante en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata monodispersas [14,23]. Así, Recientemente, Zeng y colaboradores han llevado a cabo la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata de tamaño homogéneo entre 3 y 6 nm y de composición variable a través de la descomposición de complejos alquiltiolato de oro(I) y de plata(I) utilizando oleilamina como disolvente y agente reductor al mismo tiempo [24]. En este caso se han empleado ligandos alquiltiolato como agentes estabilizantes para controlar el crecimiento de las nanopartículas debido a la fuerte interacción que presentan los grupos funcionales tiol con estos metales (Figura 7).

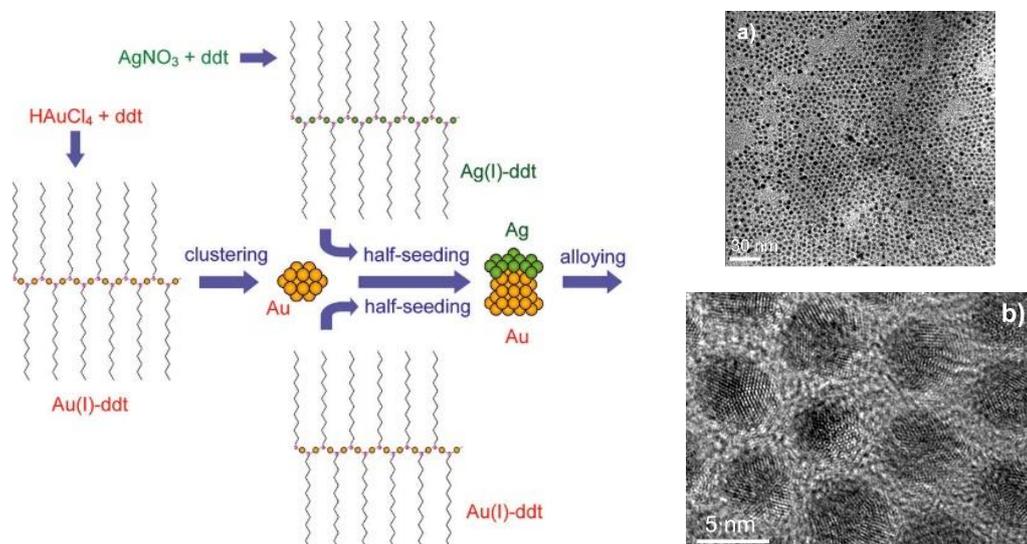


Figura 7: Proceso de formación de las nanopartículas bimetálicas obtenidas por Zeng y colaboradores mediante la reducción de alquiltiolato de Au(I) y Ag(I).

Como se puede observar en la figura 7, la formación de clusters de oro semilla es seguida de un proceso de crecimiento por adición de tiolatos metálicos y un proceso de aleación, dando lugar a partículas muy pequeñas de tamaño muy similares.

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, Chaudret y colaboradores [25-28] han demostrado que los complejos organometálicos pueden ser excelentes precursores en la síntesis de nanopartículas, ya que su estabilidad permite trabajar en condiciones de reacción suaves y evita la utilización de agentes reductores externos que

contaminen la superficie de la nanopartícula, lo que permite la síntesis de nanopartículas de gran calidad. Así, este tipo de síntesis, permite un excelente control de la cinética de reacción, pudiéndose realizar modificaciones controladas del tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas generadas a través de la modificación de parámetros que intervienen en la reacción como son las proporciones de precursores metálicos, tipo y proporción de agente estabilizante, disolventes o temperatura de reacción.

En nuestro grupo de investigación se ha enfocado el interés en la síntesis de nanopartículas utilizando complejos organometálicos de metales del grupo 11 como precursores de las mismas. Así, se han obtenido nanopartículas de plata con un tamaño promedio de  $9.8 \pm 1.2$  nm a partir del precursor organometálico pentafluorofenilplata(I) en condiciones suaves utilizando hexadecilamina (HDA) como agente estabilizante [29]. Por otro lado, también se ha llevado a cabo la síntesis y el estudio de las propiedades fotofísicas a nivel molecular del complejo bimetalico  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt)_2]_n$ , así como su aplicación como sensor de compuestos orgánicos volátiles [30,31]. Además, recientemente se ha comenzado el estudio de este complejo como precursor organometálico de nanopartículas bimetalicas de oro y plata debido a que ambos metales se encuentran en el mismo complejo y en la misma proporción, dando lugar a resultados preliminares muy satisfactorios [32].

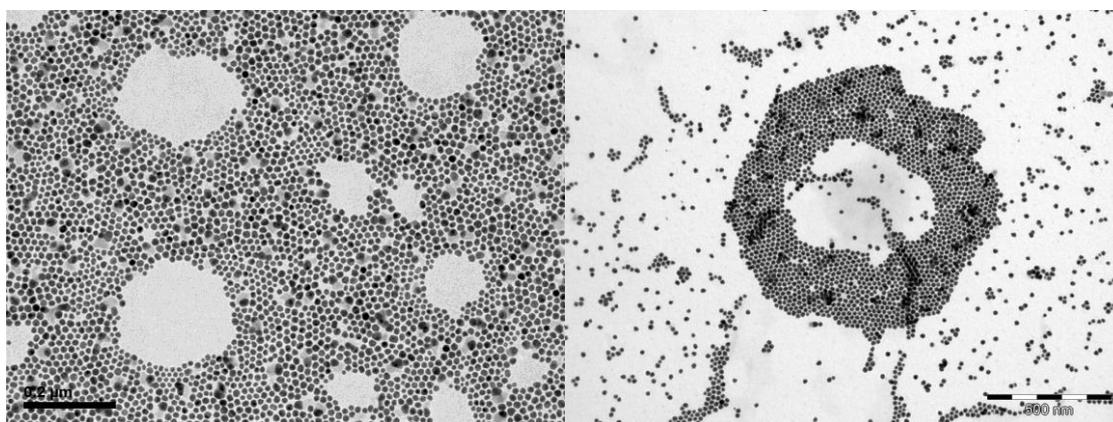


Figura 8: Imágenes obtenidas mediante MET de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata obtenidas a partir de  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt)_2]_n$  en presencia de diferentes cantidades de hexadecilamina.

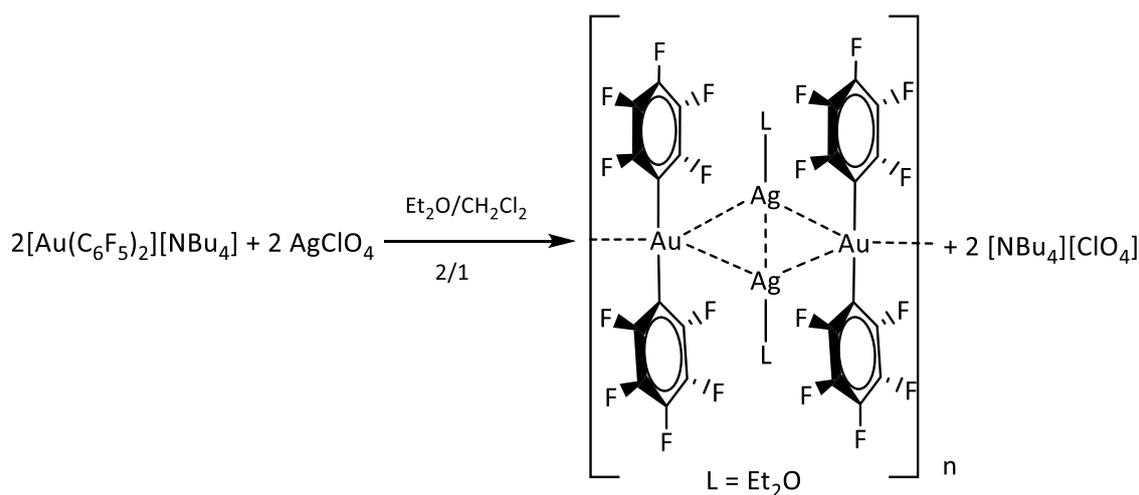
Teniendo en cuenta los antecedentes anteriormente descritos, y a la vista del interés en la síntesis controlada en tamaño, forma y composición de nanopartículas bimetálicas de oro y plata, en este capítulo se muestra un estudio completo sobre la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades plasmónicas de nanopartículas bimetálicas de oro y plata a partir de un único precursor bimetálico,  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ , en el que podremos evaluar el efecto que produce la variación de los diferentes parámetros de reacción, como pueden ser la cantidad de agente estabilizante, la temperatura o el disolvente empleado en la síntesis de las nanopartículas obtenidas. Para obtener un mayor conocimiento del mecanismo de formación de las nanopartículas obtenidas también se muestra, en primer lugar, el estudio llevado a cabo mediante las técnicas de espectroscopía de absorción ultravioleta-visible gracias a la resonancia de plasmón superficial y, en segundo lugar, el estudio de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  (RMN) de las especies que se forman en disolución durante el proceso de reducción del precursor bimetálico gracias a la formación de especies organometálicas intermedias con el ligando pentafluorofenilo.

### 1.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ORO Y PLATA ESTABILIZADAS POR HEXADECILAMINA A PARTIR DEL PRECURSOR $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ .

Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, en los siguientes apartados se mostrará la influencia de la variación de las diferentes condiciones de reacción en la forma, tamaño y composición de las nanopartículas bimetálicas obtenidas. Para ello, se modificará tanto la proporción agente estabilizante utilizada como la temperatura a la que se produce la reacción. La modificación de la temperatura se ha llevado a cabo mediante el uso de diferentes disolventes, como son tolueno, tetrahidrofurano y mesitileno, que presentan diferentes puntos de ebullición y propiedades físicas.

- a) Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y plata empleando tolueno como disolvente.

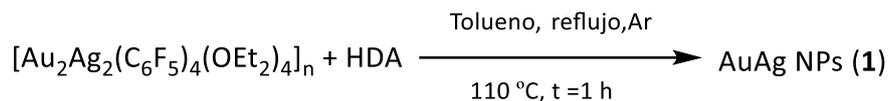
La síntesis del complejo bimetalico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  <sup>[33]</sup> que utilizaremos como precursor en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata en este capítulo se lleva a cabo a partir del compuesto  $[\text{NBu}_4][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  <sup>[34]</sup>. La reacción de éste disuelto en diclorometano con un equivalente de  $\text{AgClO}_4$  disuelto en éter dietílico en una proporción éter dietílico/diclorometano 2/1 conduce a la precipitación del precursor  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ , quedando la sal  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  en disolución.



Ecuación 1

Como se ha comentado anteriormente, la descomposición del precursor organometálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  en presencia de hexadecilamina se estudió anteriormente en nuestro grupo de investigación de manera preliminar, comprobándose que esta reacción posee un indudable interés para llevar a cabo un estudio completo que permita la síntesis controlada y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de oro y plata.

En el presente trabajo se aborda la descomposición del precursor organometálico de oro y plata en presencia de una amina con una cadena alquílica larga, como es hexadecilamina, como agente estabilizante de las nanopartículas y ligando de las especies moleculares (proporción Au:Ag:HDA 2:2:1). La presencia del grupo funcional amina en este agente estabilizante permite prever una cierta afinidad del mismo por la superficie metálica de las nanopartículas, lo que puede permitir ejercer un buen control sobre la síntesis de poblaciones de nanopartículas de tamaño homogéneo. De esta forma, se ha hecho reaccionar un equivalente del compuesto organometálico de partida  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  con un equivalente de amina, de manera que la proporción de agente estabilizante por átomo metálico sea 1:4. La descomposición del precursor organometálico se llevó a cabo en tolueno como disolvente a temperatura de reflujo (110 °C) durante una hora (Ecuación 2).



Ecuación 2

Transcurrido ese tiempo se obtiene una disolución coloidal de color naranja intenso de nanopartículas de oro-plata. La caracterización espectroscópica mediante absorción UV-Vis de la disolución coloidal de **1** muestra la presencia de una única banda de absorción que presenta un máximo a 460 nm (Figura 9).

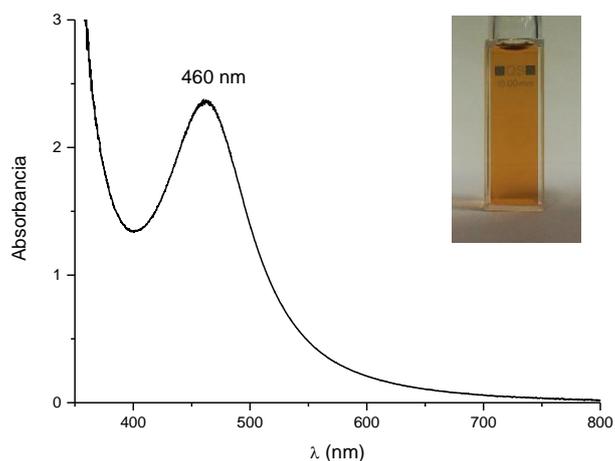


Figura 9: Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **1**.

La posición de este máximo podría ser el resultado de una composición Au:Ag similar en la nanoestructura, debido a que se sitúa en el punto medio entre las posiciones correspondientes a las absorciones producidas por nanopartículas monometálicas esféricas de pequeño tamaño de plata (410 nm) y de oro (520 nm). Este dato se verificó mediante el análisis elemental de la nanopartícula utilizando la técnica denominada espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS), como se muestra en la figura 10. Esta técnica se basa en la detección de los rayos-X emitidos por la muestra al ser bombardeada por un haz de electrones, los cuales dan un patrón

característico de la estructura atómica de cada elemento. De esta forma, obtenemos el patrón propio del oro y de la plata siendo, en este caso, la proporción de cada elemento en la aleación de un 49% en oro y un 51% en plata.

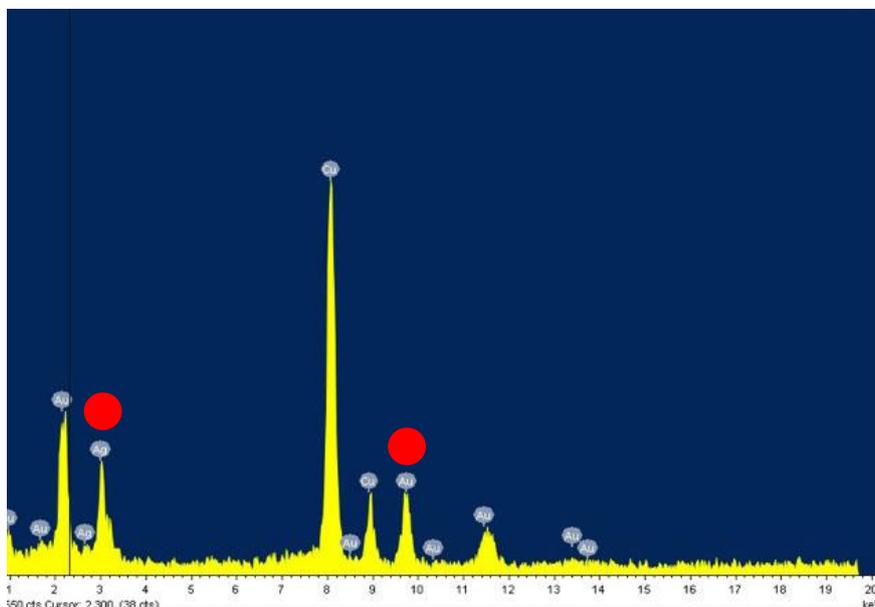


Figura 10: Espectro de EDS de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **1**.

Como se puede observar en las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) (Figura 11), este procedimiento sintético conduce a la formación de nanopartículas esféricas de pequeño tamaño. Las nanopartículas obtenidas presentan una elevada monodispersidad en su tamaño promedio. Esta característica hace que en estado sólido estas nanopartícula aparezcan organizadas en dos dimensiones.

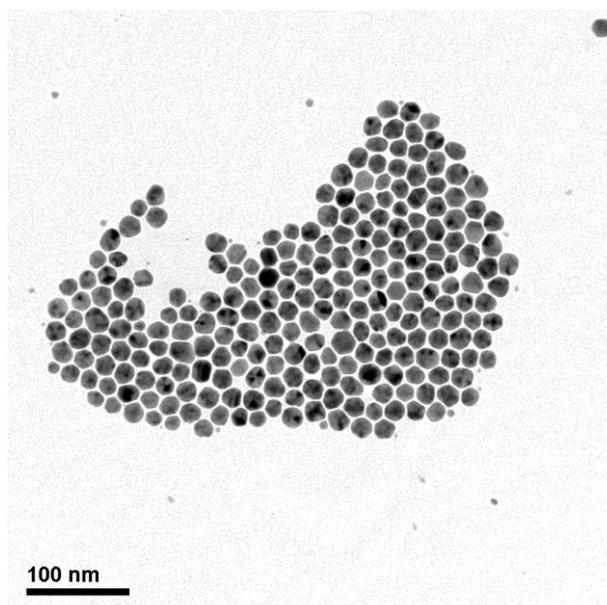
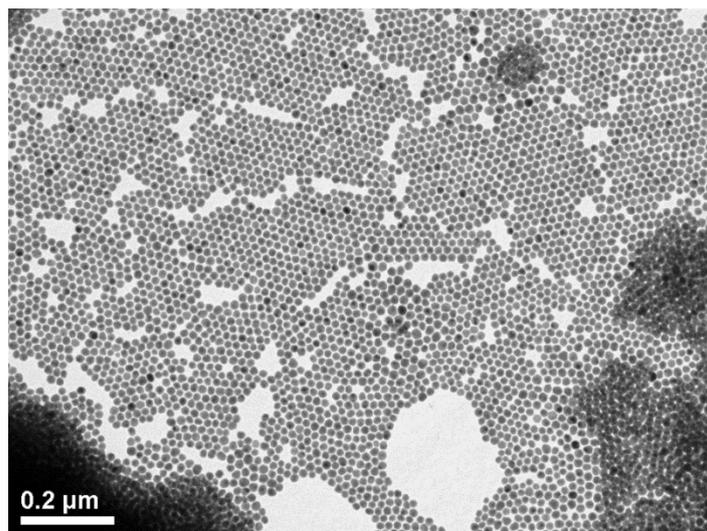


Figura 11: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 1.

A partir del análisis de las micrografías podemos representar un histograma de población de tamaños de nanopartícula, encontrando un diámetro promedio de  $14.9 \pm 2.1$  nm para las nanopartículas obtenidas (Figura 5).

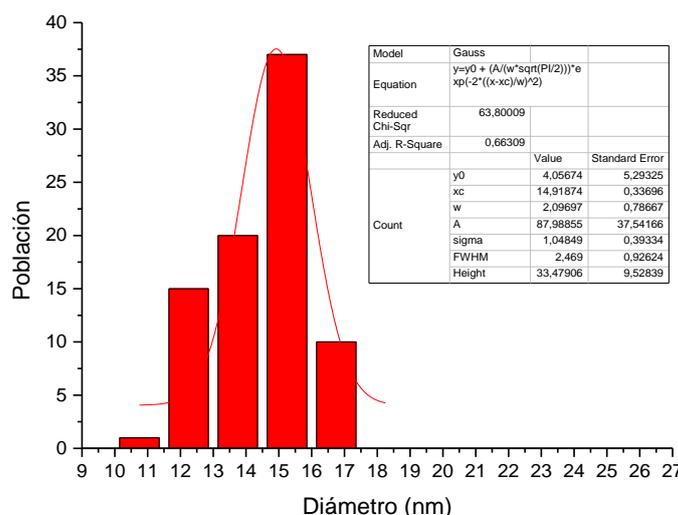


Figura 12: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 1.

Todos los datos sobre el tamaño y forma obtenidos para estas nanopartículas son similares a los obtenidos con anterioridad en nuestro grupo de investigación [32], datos que se pueden observar en la tabla 1. Como se puede comprobar, las nanopartículas bimetálicas de oro y plata obtenidas mediante esta ruta sintética, que utiliza hexadecilamina como agente estabilizante y tolueno como disolvente, presentan una composición de oro y plata aproximadamente igual, aunque predominante en plata, y un tamaño promedio similar.

Tabla 1: Tabla resumen de los datos obtenidos en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata empleando tolueno como disolvente.

NPs	Relación molar	UV-vis	Tamaño de NPs	Composición
	Au:Ag:HDA	(nm)	(nm)	Au:Ag (%)
1	2:2:1	460	14.9 ± 2.1	51:49
2	2:2:2	465 [32]	14.2 ± 1.0	59:41
3	2:2:4	460 [32]	14.0 ± 1.7	53:47

b) Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y plata empleando tetrahidrofurano como disolvente.

Otro parámetro estudiado, además del uso de diferentes relaciones molares entre precursor bimetalico y el agente estabilizante, es la temperatura de reacción. Por ello, se realizaron las mismas reacciones llevadas a cabo en tolueno, pero empleando diferentes disolventes que nos permitiesen variar la temperatura de reflujo a la que se produce la reacción. Los disolventes elegidos fueron tetrahidrofurano y mesitileno, cuyas temperaturas de reflujo son 66 y 165 °C, respectivamente.

Así, cuando se lleva a cabo la reacción a 66 °C, la adición de 1, 2 ó 4 equivalentes de hexadecilamina al precursor bimetalico de oro y plata no da lugar a la formación de nanopartículas, probablemente, debido a que la temperatura de reacción no es lo suficiente elevada como para producir la descomposición del complejo de partida. No obstante, cuando la reacción se lleva a cabo utilizando un exceso de amina (26 equivalentes) el color de la disolución cambia a naranja, lo que indica la formación de nanopartículas bimetalicas de oro y plata. En este caso, al llevarse a cabo la reacción a menor temperatura que cuando el disolvente empleado es tolueno, ésta evoluciona más lentamente, por lo que el tiempo de reacción se prolonga hasta un total de dos horas y media.



Ecuación 3

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 13) revela la formación de nanopartículas pseudoesféricas que presentan un tamaño promedio menor que en los casos anteriores,  $11.0 \pm 3.2$  nm (Figura 14). Esta disminución en el diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas es debida, probablemente, a

que la alta concentración de agente estabilizante provoca un mayor número de interacciones con la superficie de las nanopartículas, bloqueando así el crecimiento de las mismas a mayores tamaños.

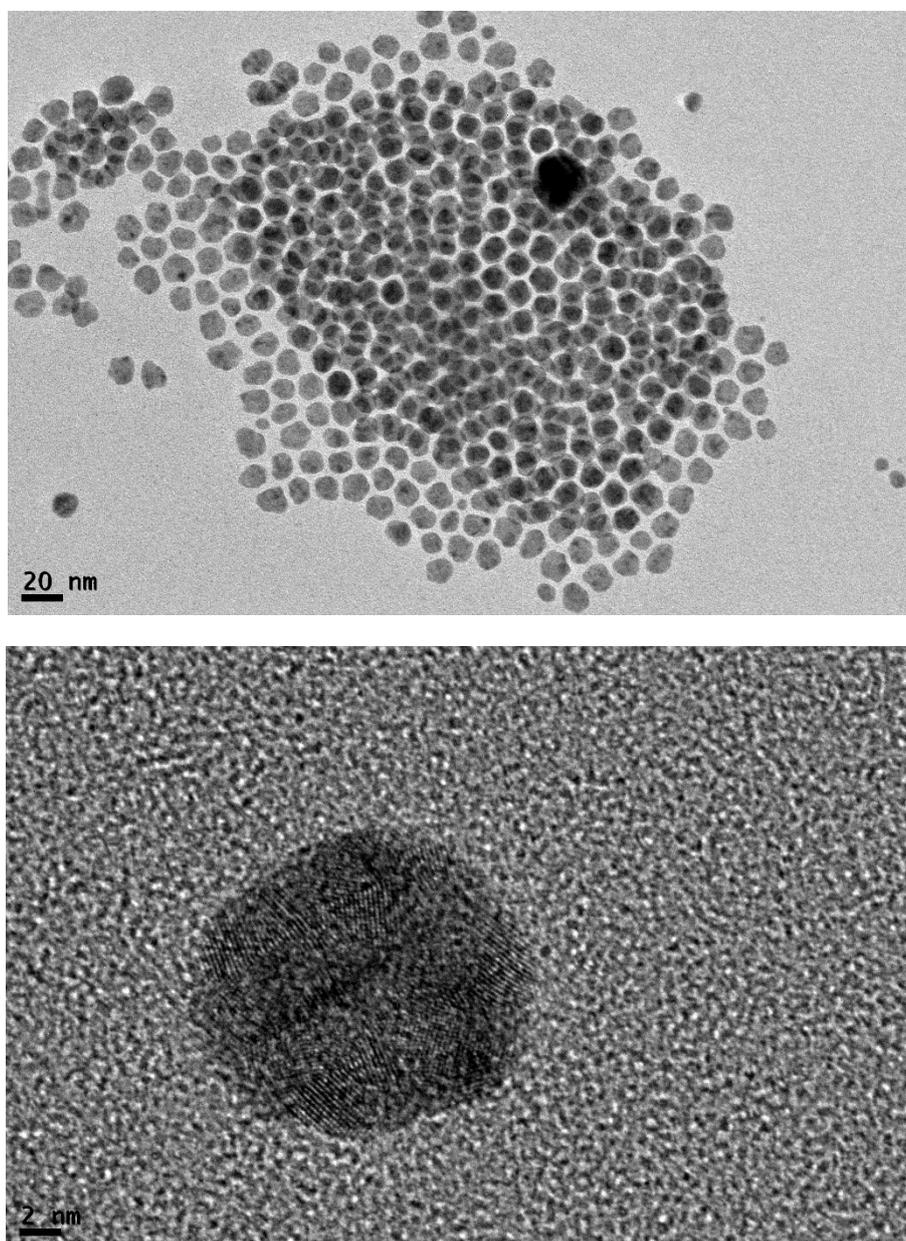


Figura 13: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **4**.

Los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución indican que la muestra está formada por nanopartículas policristalinas.

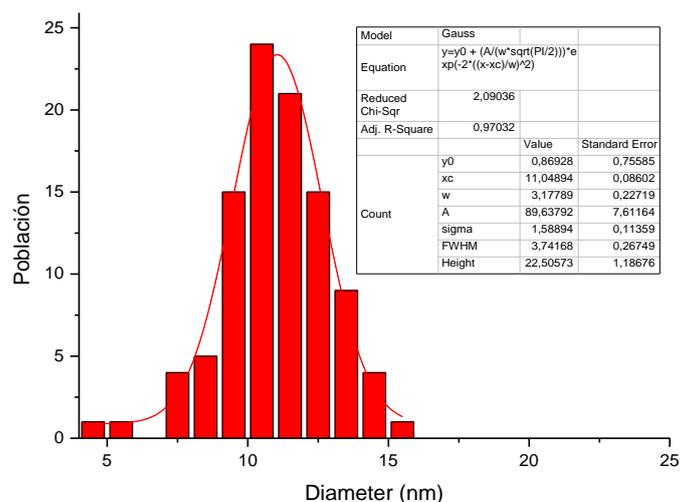


Figura 14: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **4**.

En este caso, la descomposición del precursor bimetalico puede ser debida a una combinación de una temperatura de reflujo moderada y a la capacidad reductora de la amina cuando ésta se encuentra en exceso. La caracterización de la disolución coloidal de las nanopartículas obtenidas mediante espectroscopía de absorción UV-Vis muestra el desplazamiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda que en el caso de las nanopartículas **1-3**, apareciendo a 483 nm (Figura 15), desplazamiento que se produce como consecuencia de un aumento de la proporción de oro en las nanopartículas. Además, el espectro de energía dispersiva de rayos-X (Figura 16) revela la siguiente composición de cada elemento en las nanopartículas: 45% de oro y 55% de plata para **4**.

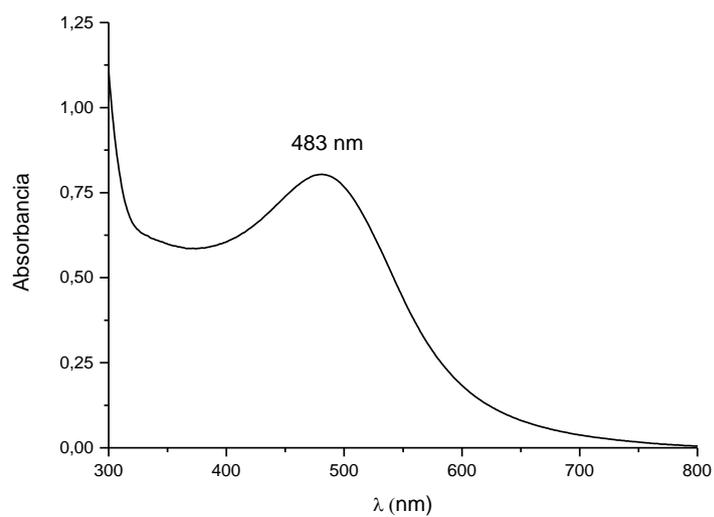


Figura 15: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **4**.

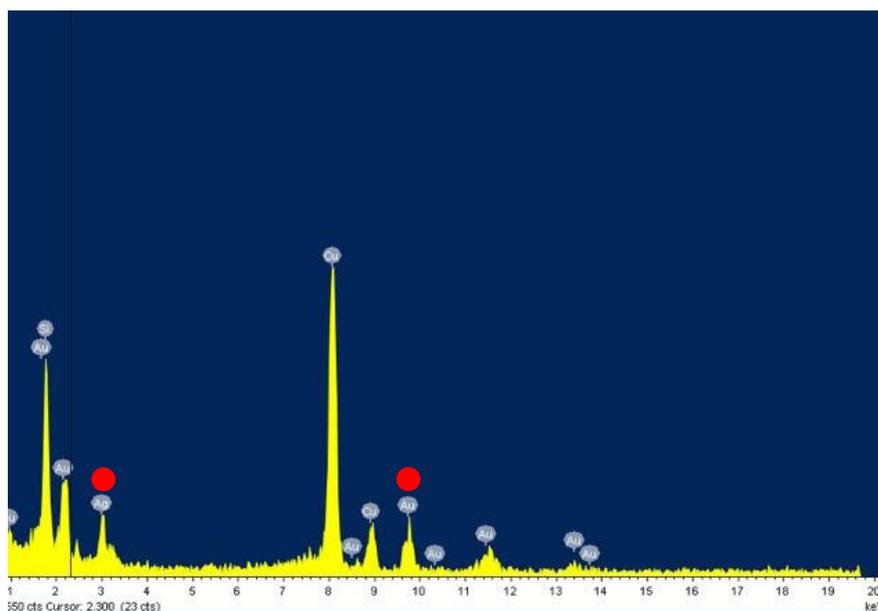
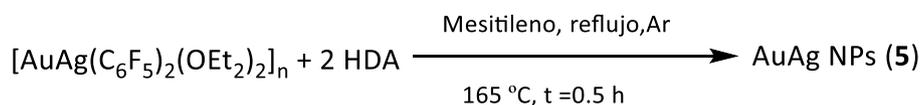


Figura 16: Espectro de EDS de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **4**.

- c) Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y plata empleando mesitileno como disolvente.

Cuando la temperatura de reacción se incrementa hasta 165 °C utilizando mesitileno como disolvente, se observan varias diferencias con respecto a las reacciones realizadas empleando tolueno o tetrahidrofurano como disolventes. Así, en primer lugar, cuando tan solo se añade un equivalente de hexadecilamina, la pequeña cantidad de agente estabilizante junto con la elevada temperatura de reacción no permite ejercer un control sobre el crecimiento de las nanopartículas y se observa la precipitación de metal en estado masivo. Sin embargo, cuando en la reacción de descomposición se utiliza una mayor cantidad de amina, empleando una relación molar 2:2:2, se observa la descomposición del precursor en forma de nanopartículas bimetálicas (Ecuación 4). El empleo de un disolvente de mayor punto de ebullición conlleva, además, que el tiempo de reacción en el que se completa la reacción pueda ser más corto. Por ello, en este caso, se disminuyó el tiempo de reacción de una a media hora.



Ecuación 4

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 17) de **5** revela la formación de nanopartículas pseudoesféricas, cuyo tamaño promedio de  $14.3 \pm 1.3$  nm es similar a las que presentan las nanopartículas obtenidas en tolueno cuando la relación molar utilizada es 2:2:2 (Figura 18).

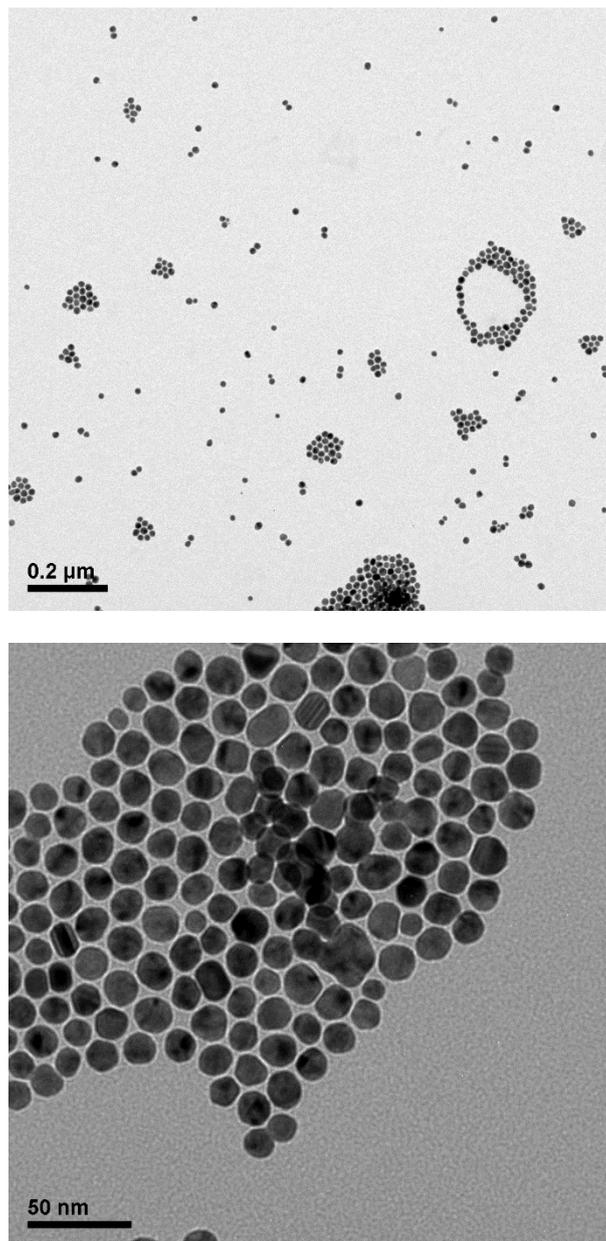


Figura 17: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 5.

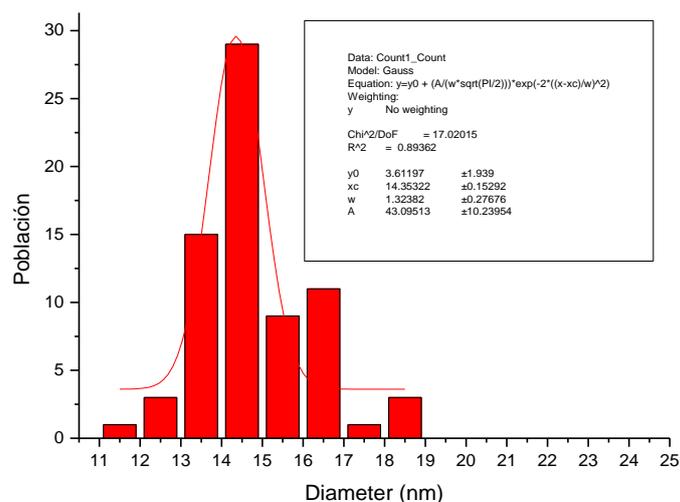


Figura 18: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 5.

La caracterización espectroscópica mediante absorción UV-Vis de la disolución coloidal **5** muestra una banda de absorción cuyo máximo aparece a 492 nm (Figura 19), es decir, desplazado hacia el rojo con respecto al caso en el que se utiliza tolueno como disolvente y las mismas proporciones Au:Ag:HDA, en el que aparece a 460 nm. Este desplazamiento de la banda de absorción se asocia con a una variación en la composición de las nanopartículas obtenidas, que está de acuerdo con un aumento de la cantidad de oro presente en las mismas.

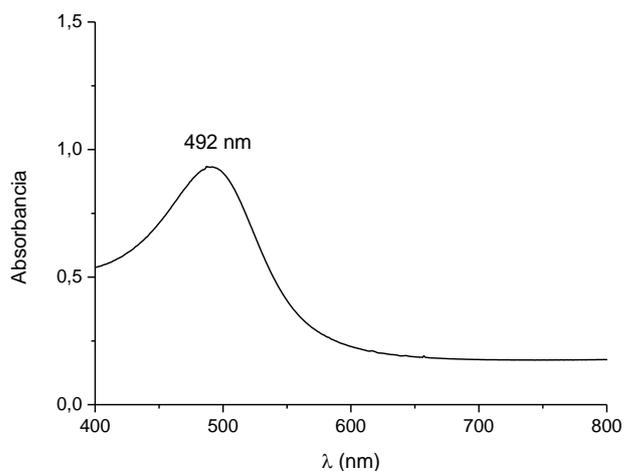


Figura 19: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 5.

Además, el espectro de energía dispersiva de rayos-X (Figura 20) revela la siguiente composición de cada elemento en las nanopartículas: 65% de oro y 35% de plata para **5**, corroborando el resultado observado en el espectro de absorción UV-Vis.

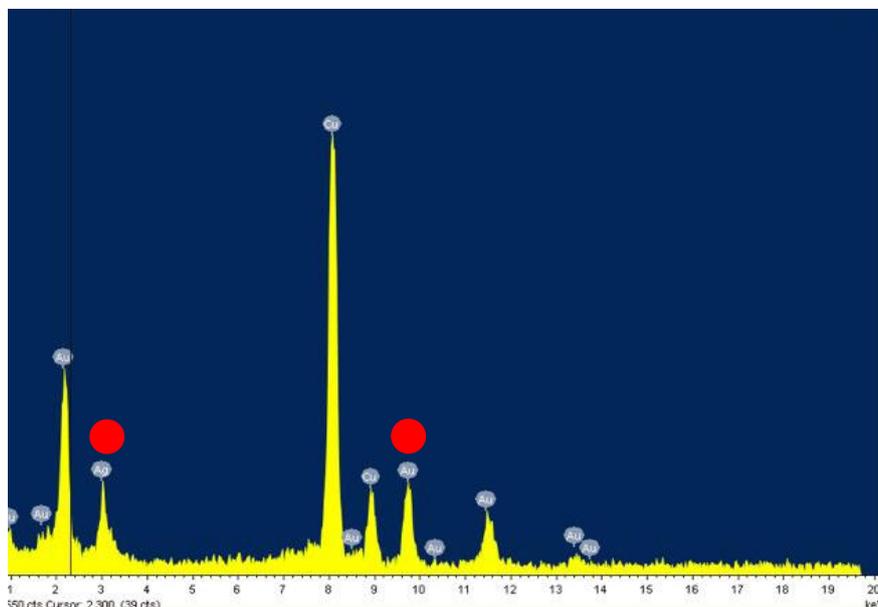
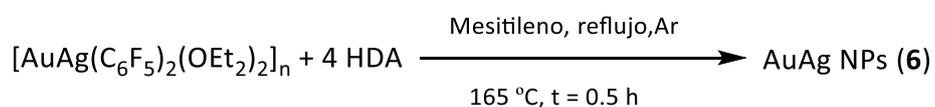


Figura 20: Espectro de EDS de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **5**.

Para concluir el estudio de la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata con mesitileno como disolvente, se ha llevado a cabo la reacción de descomposición del precursor bimetalico aumentando la cantidad de amina presente en la disolución hasta cuatro equivalentes (Ecuación 5).



Ecuación 5

La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión de **6** (Figura 21), muestra una población de nanopartículas que poseen un diámetro promedio de

$16.3 \pm 2.3$  nm (Figura 22). Este tamaño de partícula es algo superior al obtenido en el caso de utilizar tolueno como disolvente y las mismas proporciones Au:Ag:HDA.

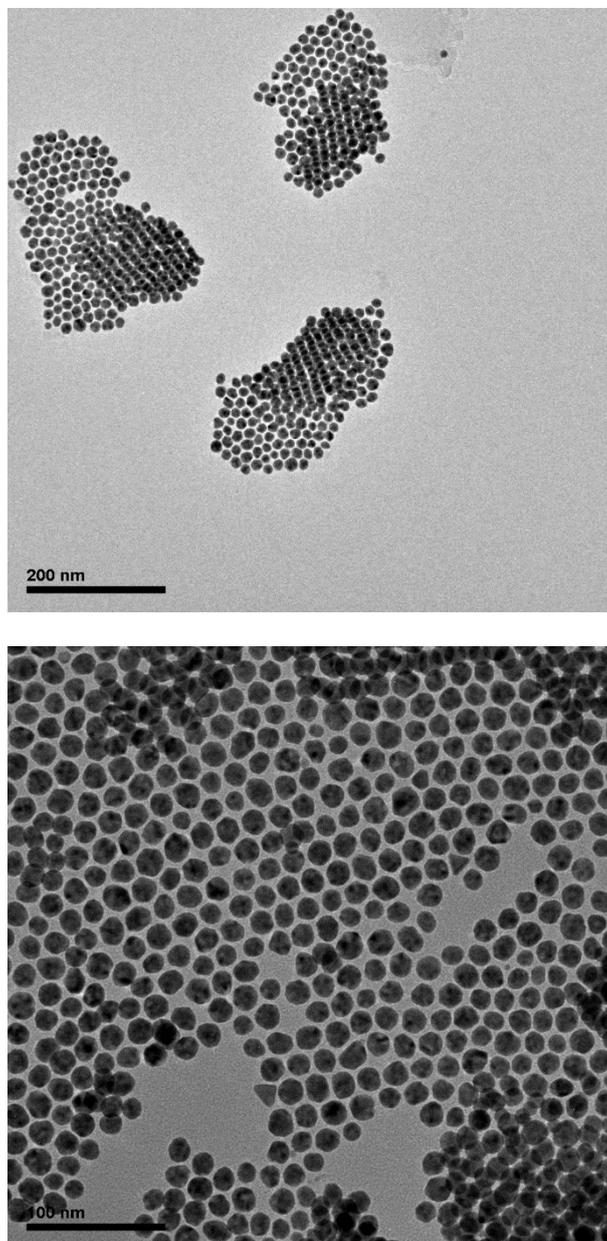


Figura 21: imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 6.

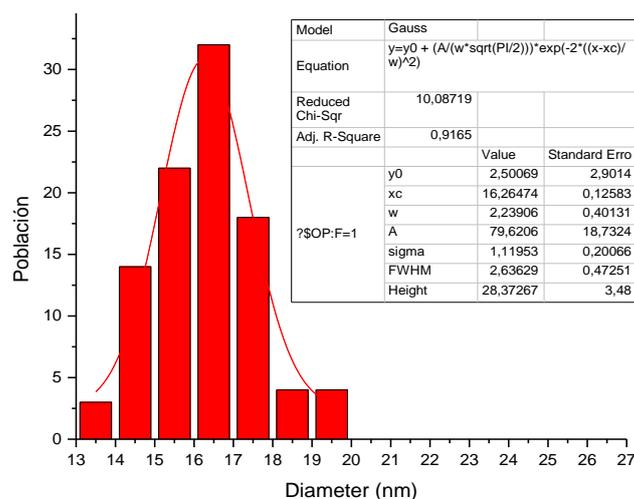


Figura 22: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 6.

De nuevo, en este caso, el espectro de absorción UV-Vis de la disolución coloidal de 6 (Figura 23) muestra una banda de absorción cuyo máximo, situado a 500 nm, que aparece desplazado hacia el rojo con respecto al caso en el que se utiliza tolueno como disolvente y las mismas proporciones Au:Ag:HDA respecto al precursor bimetalico, en el que aparece a 460 nm

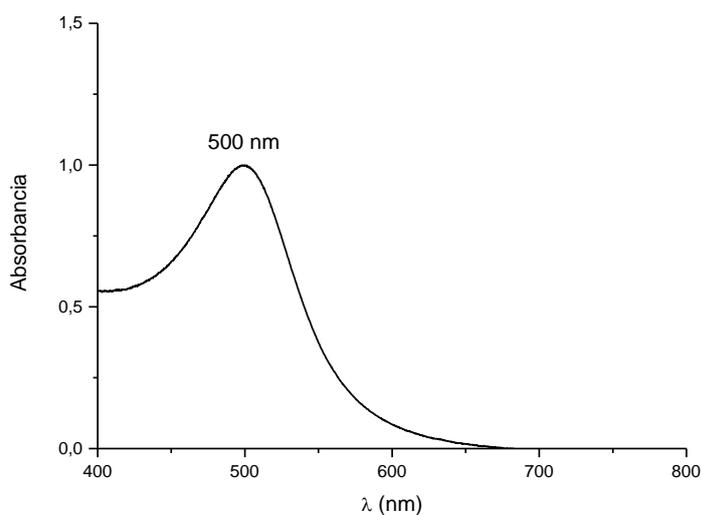


Figura 23: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 6.

Por último, el estudio de energía dispersiva de rayos-X de las nanopartículas de oro-plata **6** (Figura 24) permite dar, nuevamente, una explicación al desplazamiento del plasmón de resonancia superficial hacia el rojo, ya que de él se obtiene que dichas nanopartículas **6** contienen un 66% de oro y un 34% de plata.

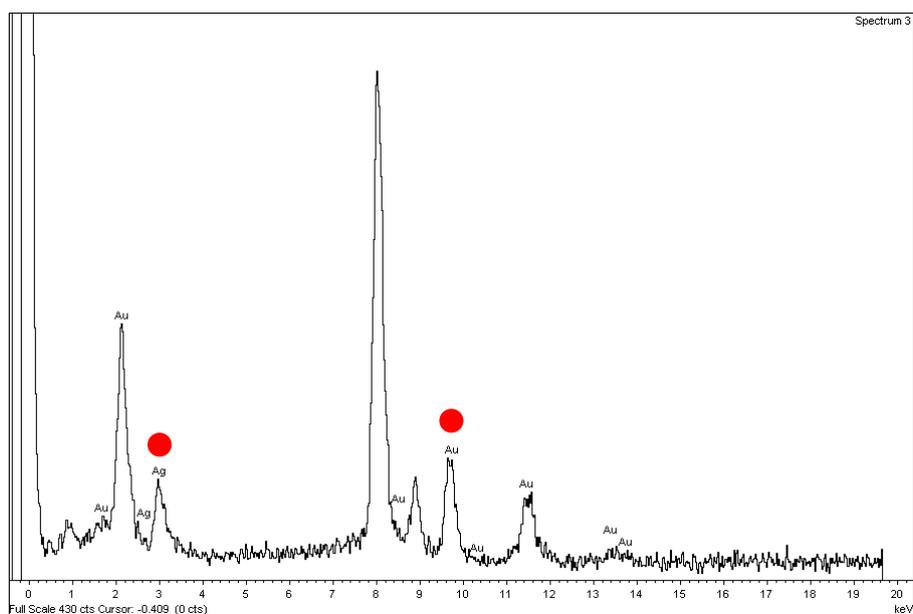


Figura 24: Espectro de EDS de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **6**.

Tanto en la tabla 2 como en la figura 25, que se muestran a continuación, se puede observar un resumen de los resultados más importantes que se desprenden de la síntesis de este tipo de aleaciones de nanopartículas.

Tabla 2: Tabla resumen de los datos obtenidos en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata.

<b>NPs</b>	<b>Relación Au:Ag:HDA</b>	<b>Disolvente</b>	<b>T<sub>a</sub> (°C)</b>	<b>UV-vis (nm)</b>	<b>Tamaño de NPs (nm)</b>	<b>Composición Ag:Au (%)</b>
<b>1</b>	2:2:1	Tolueno	110	460	14.9 ± 2.1	51:49
<b>2</b>	2:2:2	Tolueno	110	465 <sup>[32]</sup>	14.2 ± 1.0	59:41
<b>3</b>	2:2:4	Tolueno	110	460 <sup>[32]</sup>	14.0 ± 1.7	53:47
----	2:2:1	Tetrahidrofurano	66	-----	-----	-----
----	2:2:2	Tetrahidrofurano	66	-----	-----	-----
----	2:2:4	Tetrahidrofurano	66	-----	-----	-----
<b>4</b>	2:2:26	Tetrahidrofurano	66	483	11.0 ± 3.2	45:55
----	2:2:1	Mesitileno	165	-----	-----	-----
<b>5</b>	2:2:2	Mesitileno	165	492	14.3 ± 1.3	35:65
<b>6</b>	2:2:4	Mesitileno	165	500	16.3 ± 2.2	34:66

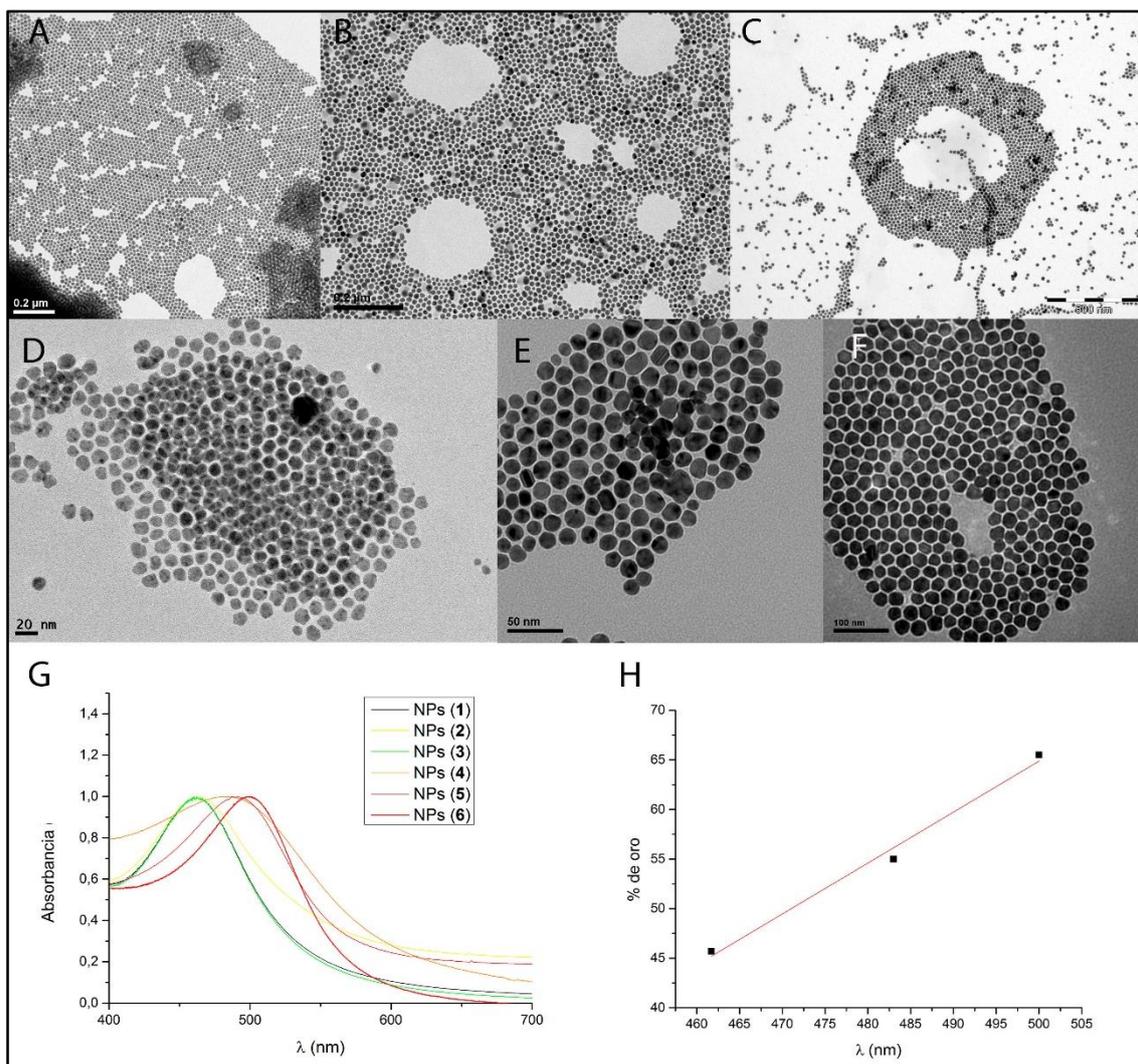


Figura 25: Imágenes obtenidas mediante MET de A) 1, B) 2, C) 3, E) 4, F) 5 y G) 6. D) Espectros normalizados de 1, 2, 3, 4, 5 y 6. H) Relación ente el desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción y el contenido en oro de las nanopartículas ( $r=0.99$ ).

A modo de conclusión de este apartado podemos decir que este método sintético permite: (i) obtener nanopartículas bimetálicas de oro y plata de un tamaño similar, entre 11.0–16.3 nm y forma pseudoesférica; (ii) a pesar de presentar un tamaño similar, un cambio en el disolvente y, por tanto, en la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, permite variar la composición de las nanopartículas, observándose un mayor contenido en oro al emplear tetrahidrofurano (55%) ó mesitileno (65%) en comparación a tolueno (45%); (iii) este cambio de composición permite una sintonización de la banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial. Además, la relación lineal obtenida al representar el máximo de absorción frente al

porcentaje de oro presente en las muestras está de acuerdo con la formación de aleaciones de nanopartículas en lugar de estructuras núcleo-capa <sup>[16]</sup>.

### 1.3 ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE ABSORCIÓN UV-Vis Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Con el fin de obtener una mayor información sobre el mecanismo de formación de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata, se ha llevado a cabo el estudio de la evolución de la reacción con el tiempo mediante espectroscopía de absorción UV-vis y resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ . El primero estima la evolución de la composición Au:Ag a lo largo del tiempo, lo que conducirá a una relación directa con la estabilidad de los intermedios organometálicos en disolución. El estudio de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  nos permite obtener información de las especies presentes en disolución a lo largo de la reacción de formación de nanopartículas y puede ser realizado gracias a la presencia del ligando pentafluorofenilo en el complejo bimetalico precursor de las nanopartículas.

- a) Estudio de la reacción de síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata mediante espectroscopía de absorción UV-vis.

Se ha llevado a cabo la monitorización, mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, de las reacciones correspondientes a la descomposición del precursor bimetalico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ , en primer lugar, en presencia de 2 equivalentes de hexadecilamina en tolueno como disolvente y, posteriormente, en presencia de 4 equivalentes de amina en mesitileno como disolvente para conocer la evolución de la banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial con el tiempo empleando dos tipos de condiciones de reacción.

En el primer caso (Figura 26), a los 10 minutos de reacción el máximo correspondiente a la banda de absorción aparece a 442 nm; tan solo cinco minutos

después se observa un desplazamiento del mismo hasta 454 nm, y hasta 462 nm transcurrida media hora de reacción. Por último, al final de la reacción, la banda de plasmón aparece a 465 nm. Este desplazamiento del plasmón de resonancia superficial hacia mayores longitudes de onda está de acuerdo con un cambio en la composición de la nanoestructura desde una relación correspondiente a una concentración mayoritaria en plata (442 nm) hasta una concentración similar de ambos metales (465 nm), como se ha observado mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X y de acuerdo con los estudios publicados anteriormente sobre el plasmón de aleaciones de nanopartículas oro-plata [16].

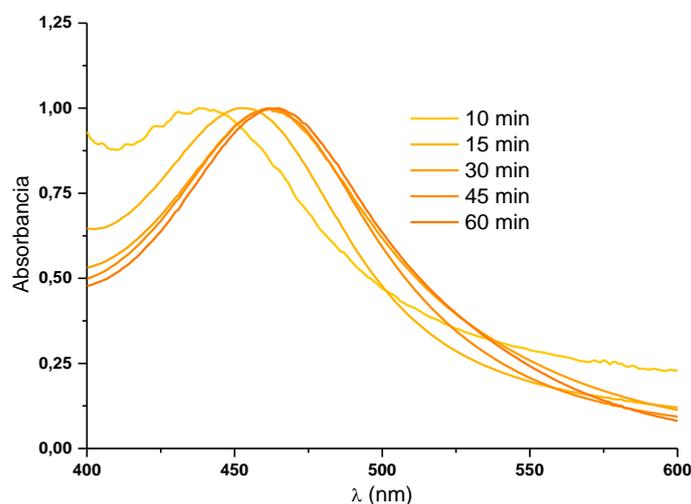


Figura 26: Monitorización de la reacción de síntesis de nanopartículas **2** mediante espectroscopía de absorción UV-vis.

El desplazamiento del plasmón hacia menores energías también se observa en el caso de que se utilicen cuatro equivalentes de hexadecilamina con respecto a la cantidad de precursor organometálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ , y mesitileno como disolvente, pues transcurridos 5 minutos de reacción, el máximo correspondiente a la banda absorción aparece a 441 nm (Figura 27). Este dato se asemeja al valor obtenido cuando han transcurrido 10 minutos en el caso anterior, pero en un periodo de tiempo menor, debido a que la reacción se ha producido a una temperatura mayor (110 °C en tolueno

vs 165 °C en mesitileno). De acuerdo con el aumento de temperatura, el movimiento del plasmón hacia el rojo también se produce de manera mucho más acusada y rápida, ya que cuando han pasado 15 minutos el máximo de absorción aparece a 492 nm y a 498 nm transcurridos 20 minutos. Por último, se desplaza hasta 500 nm cuando la reacción ha finalizado ( $t = 30$  min). Este dato indica que la concentración en las nanopartículas es mayoritaria en oro, más concretamente una proporción Au:Ag 65:35, como se ha mencionado anteriormente.

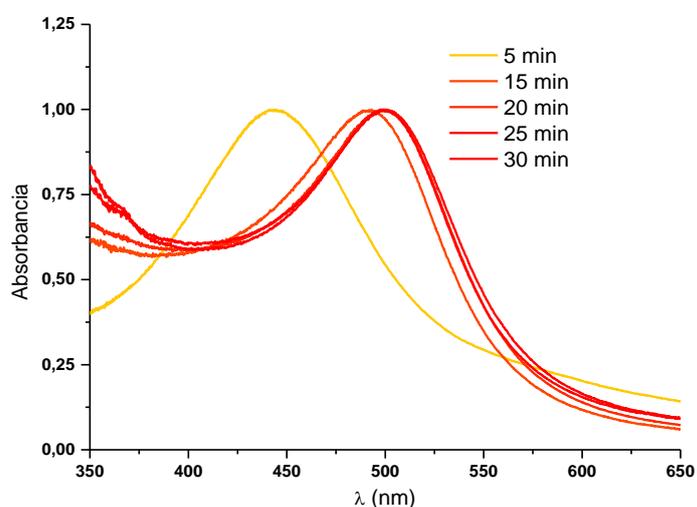


Figura 27: Monitorización de la reacción de síntesis de nanopartículas 6 mediante espectroscopía de absorción UV-vis.

A la vista de estos dos estudios espectroscópicos se puede concluir que la velocidad de reducción de los átomos de  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag(0)}$  es mayor que la de  $\text{Au(I)}$  a  $\text{Au(0)}$  y, por tanto, que las nanopartículas formadas al inicio de la reacción aparecen enriquecidas en plata. Se puede afirmar igualmente que el desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción es producido por un enriquecimiento en oro de las nanopartículas obtenidas por reducción de los iones  $\text{Au(I)}$  presentes en disolución y posterior aleación con las nanopartículas enriquecidas en plata. Además, si se eleva la temperatura, como ocurre cuando se utiliza mesitileno como disolvente, se provoca un ligero aumento del tamaño de las nanopartículas y un enriquecimiento en oro de las

mismas. Por último, una composición mayoritaria en oro presente en las nanopartículas sintetizadas cuando la descomposición total del precursor bimetalico se ha producido, implicaría que la elevada temperatura provoca el rápido crecimiento de las nanopartículas formadas al inicio de la reacción, enriquecidas en plata, dando lugar a su coalescencia y la precipitación de las mismas en forma de espejo metálico en las paredes del matraz, dejando en forma de disolución coloidal nanopartículas esféricas con una composición mayoritaria en oro.

b) Estudio de la reacción de síntesis de nanopartículas bimetalicas de oro y plata a distintas temperaturas mediante resonancia magnética nuclear.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la evolución de las especies presentes durante la reacción de descomposición del precursor organometálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  en presencia de dos equivalentes de hexadecilamina mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ , utilizando tanto tolueno como mesitileno como disolventes. En ambos casos, la desaparición progresiva de las señales correspondientes al precursor bimetalico, así como la aparición de nuevas especies fluoradas nos permite realizar un seguimiento de la reacción de descomposición y obtener información acerca del mecanismo de formación de las nanopartículas, proponiendo así una explicación a la razón por la cual aparecen nanopartículas con diferentes composiciones metálicas al utilizar distintas condiciones de reacción.

El estudio de las nanopartículas obtenidas en tolueno permite la detección de varias especies organometálicas debido al uso de condiciones más suaves de reacción en su síntesis que cuando se lleva a cabo la reacción en mesitileno. Así, a lo largo de la reacción se puede observar en los espectros varios grupos de tres señales, correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones *orto*, *para* y *meta* del ligando pentafluorofenilo, presente en diferentes entornos de coordinación debido a la mezcla del precursor bimetalico con el ligando hexadecilamina. En ningún caso estos grupos de

señales coinciden con las señales correspondientes a los núcleos de flúor del precursor bimetalico. En la figura 28, se observan los intermedios de reacción propuestos y los desplazamiento químicos correspondientes a los átomos de flúor de las especies presentes en la disolución que presentan ligando pentafluorofenilo.

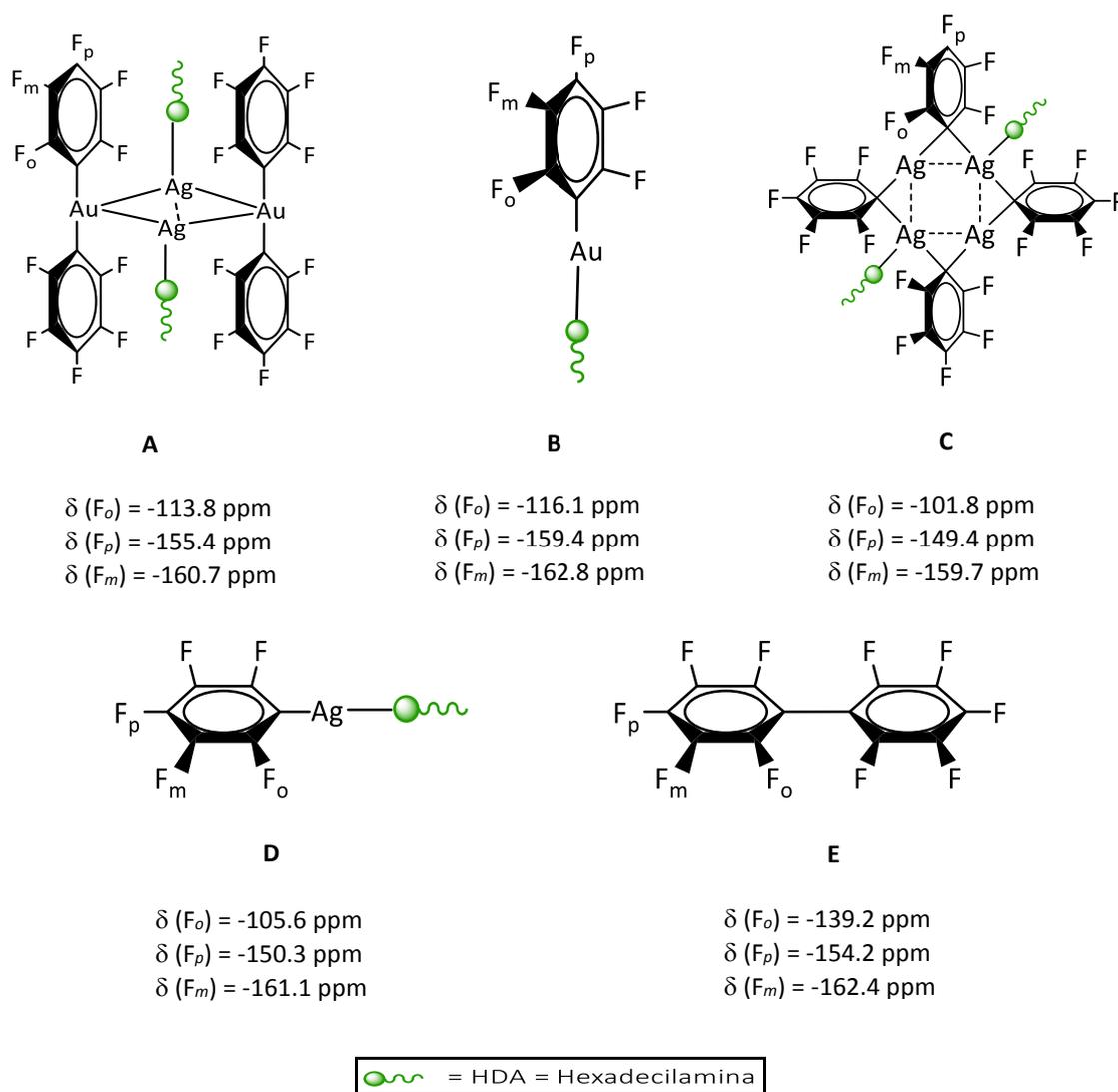


Figura 28: Especies fluoradas presentes en la reacción de formación de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata con los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) correspondientes a cada tipo de átomo de flúor.

Tal y como se muestra en la figura 29, donde se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de la reacción a tiempo cero (mezcla de reactivos), el grupo de señales más intenso, que aparece a -113.8, -155.4 y -160.7 ppm, se corresponden con los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta*, respectivamente,

de dos ligandos  $C_6F_5^-$  unidos a oro(I) de la especie  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(HDA)_2]$  (A). Se propone esta asignación ya que este grupo de señales coincide con el patrón de señales para la unidad  $[Au(C_6F_5)_2]^-$  <sup>[34]</sup> ligeramente desplazadas y, por tanto, se atribuye a la aparición del intermedio  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(HDA)_2]$  (A) en la disolución. Este tipo de estructuras tetranucleares han sido previamente propuestas en estudios anteriores apoyándose en medidas de luminiscencia <sup>[31]</sup>.

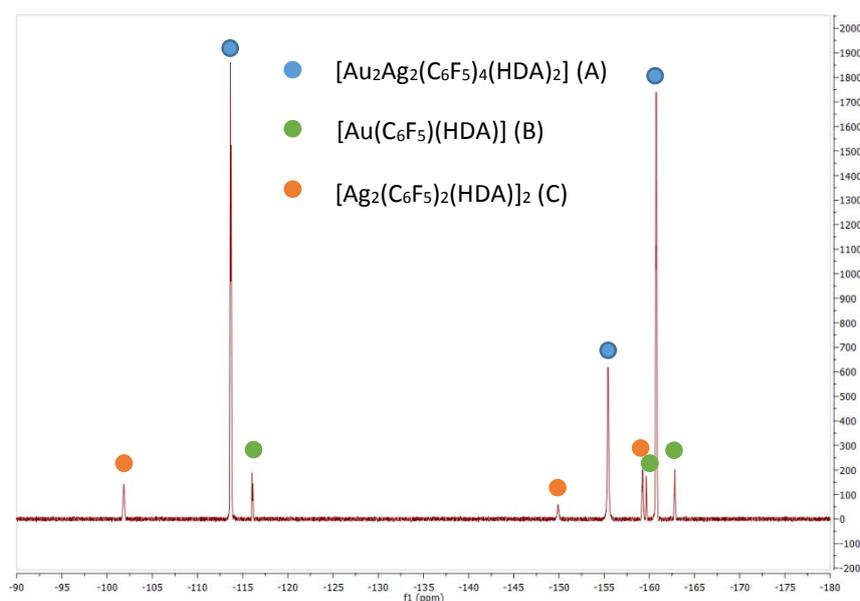


Figura 29: Espectro de RMN de  $^{19}F$  de la reacción a tiempo cero.

Existen también otros dos grupos de señales incipientes que aparecen a -101.8, -149.9 y -159.7 ppm y a -116.1, -159.4 y -162.8 ppm, y que se corresponden con los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* de los ligandos pentafluorofenilo presentes en dos especies diferentes. Estas nuevas señales aparecen debido a una redistribución de ligandos provocada por la presencia del ligando nitrógeno dador hexadecilamina y que da lugar a la aparición de una pequeña cantidad de especies neutras de oro(I) y plata(I) coordinadas a este ligando.

Esta hipótesis, en la que se propone una redistribución de ligandos, se confirma mediante la síntesis y caracterización a través de resonancia magnética nuclear de  $^{19}F$

de la especie  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (B), cuyo espectro, recogido en la figura 30, coincide con el último grupo de señales antes mencionado (a -116.1, -159.4 y -162.8 ppm). Sin embargo, en el caso de la redistribución de ligandos con el centro de plata(I) es más difícil de asignar las señales a una nueva especie de plata(I), debido a que los desplazamientos químicos de los átomos de flúor del ligando  $\text{C}_6\text{F}_5^-$  son muy sensibles al tipo de coordinación de este ligando. Por ejemplo, se ha demostrado en estudios anteriores, que el ligando  $\text{C}_6\text{F}_5^-$  puede actuar como ligando puente dando lugar a un enlace deficiente de tres centros y dos electrones en complejos del tipo  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$ , mostrando unos desplazamientos químicos de sus átomos de flúor en posiciones *orto* y *para* de aproximadamente -100 y -144 ppm, respectivamente <sup>[35]</sup>. No obstante, si varía el entorno de coordinación del centro de plata debido a la coordinación de un ligando neutro, se produce un claro desplazamiento en las señales correspondientes a estos átomos de flúor hacia valores de campo más alto, pudiéndose observar dos grupos de señales: uno a -102 ( $F_o$ ) y -150 ppm ( $F_m$ ) y otro más desplazado a -106 ( $F_o$ ) y -159 ppm ( $F_m$ ). De nuevo, basándonos en estudios anteriores, proponemos la aparición de dos complejos de plata(I) diferentes. El primero de ellos se correspondería con una especie tetranuclear del tipo  $[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{HDA})]_2$  (C), en la que el ligando pentafluorofenilo se encontraría formando un enlace puente entre dos metales, y que presentaría unos desplazamientos químicos similares a los obtenidos con complejos del tipo  $[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{L})]_2$  <sup>[36]</sup> (L = piridina, 3-fluoropiridina o 2,2'-bipiridina). Y en segundo lugar, el otro grupo de señales situadas a -106 y -159 ppm se correspondería con una coordinación terminal del ligando  $\text{C}_6\text{F}_5^-$  en complejos del tipo  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (D), que presentan desplazamientos químicos similares a los ya encontrados en otros complejos, como por ejemplo  $\text{NBu}_4[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  <sup>[37]</sup>, en el que el ligando pentafluorofenilo también se encuentra coordinado de modo terminal.

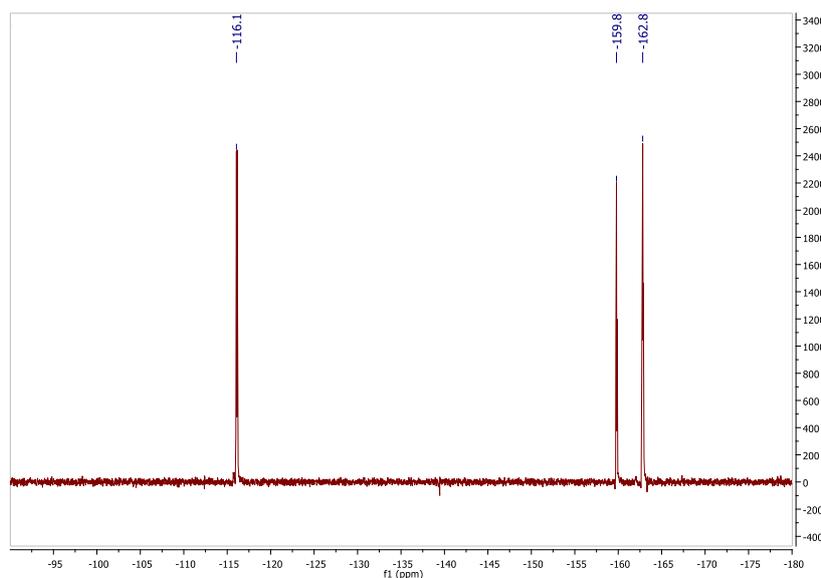


Figura 30: Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la especie  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (B).

Como se observa en la figura 31, en la que se muestran los espectros obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  en tolueno como disolvente a diferentes tiempos de reacción, transcurridos treinta minutos de reacción todavía están presentes las señales correspondientes a los compuestos  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{HDA})_2]$  (A) y  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (B). No obstante, las señales que corresponden al compuesto  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{HDA})_2]$  (A) presentan una menor intensidad respecto a las correspondientes al compuesto neutro de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (B). En este punto de la reacción se observa la desaparición completa del grupo de señales que se corresponden con el complejo  $[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{HDA})_2]$  (C) y la aparición de un nuevo grupo de señales muy poco intensas y corresponden al complejo  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (D) a -105.6, -150.3 y -161.1 ppm. Además, debido a la propia descomposición de las especies presentes en disolución, se produce también la aparición de las señales correspondientes al subproducto de reacción  $(\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_5)$  (E) que aparecen a -139.2, -154.2 y -163.4 ppm.

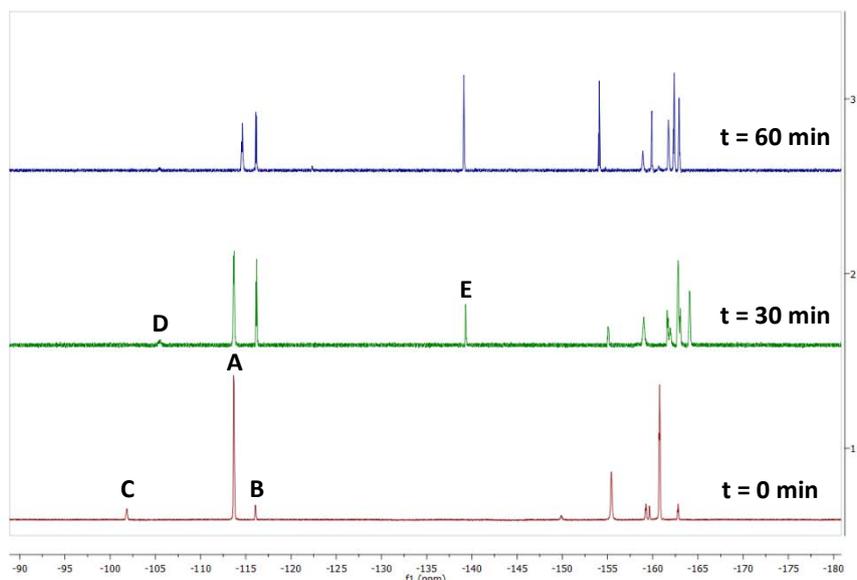


Figura 31: Monitorización de la reacción de síntesis de nanopartículas (2) mediante RMN de  $^{19}\text{F}$ .

Por último, trascurrida una hora, cuando la reacción se considera finalizada, las señales más intensas que aparecen en el espectro se corresponden a la molécula decafluorobifenilo (E). Además, también se aprecia la desaparición casi completa de las señales correspondientes a la especie (D) y la disminución drástica de las señales del intermedio (A), lo que permite concluir que la mayor parte del precursor inicial ha reaccionado. En cualquier caso, la presencia de las señales correspondientes a la especie neutra (B) indica la existencia todavía de este compuesto neutro de oro(I) en disolución, debido, probablemente, a que presenta una mayor estabilidad que su homólogo de plata, lo que estaría de acuerdo con la composición ligeramente mayor en plata de estas nanopartículas.

En el caso de emplear mesitileno como disolvente, el estudio de la reacción mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  (Figura 32) muestra que la reacción de descomposición se produce a una velocidad de reacción mayor, ya que se observa una evolución más rápida de las especies fluoradas presentes en disolución en un periodo de tiempo más corto. Este hecho es debido fundamentalmente al aumento de la temperatura de reacción desde 110 °C hasta 165 °C. También debido a este aumento de temperatura, las especies de plata(I) formadas se descomponen tan rápidamente que

son difícilmente detectadas mediante esta técnica, dando lugar a la formación de una cantidad importante de decafluorobifenilo (E).

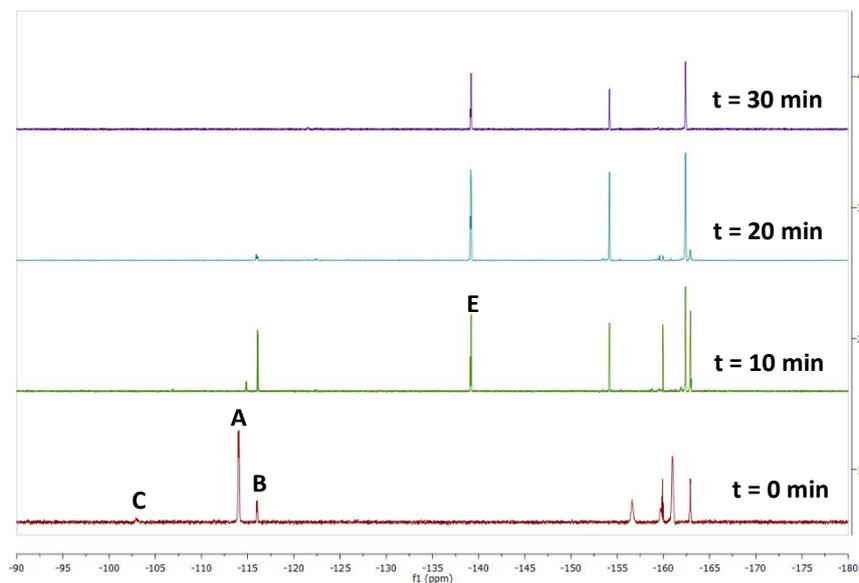
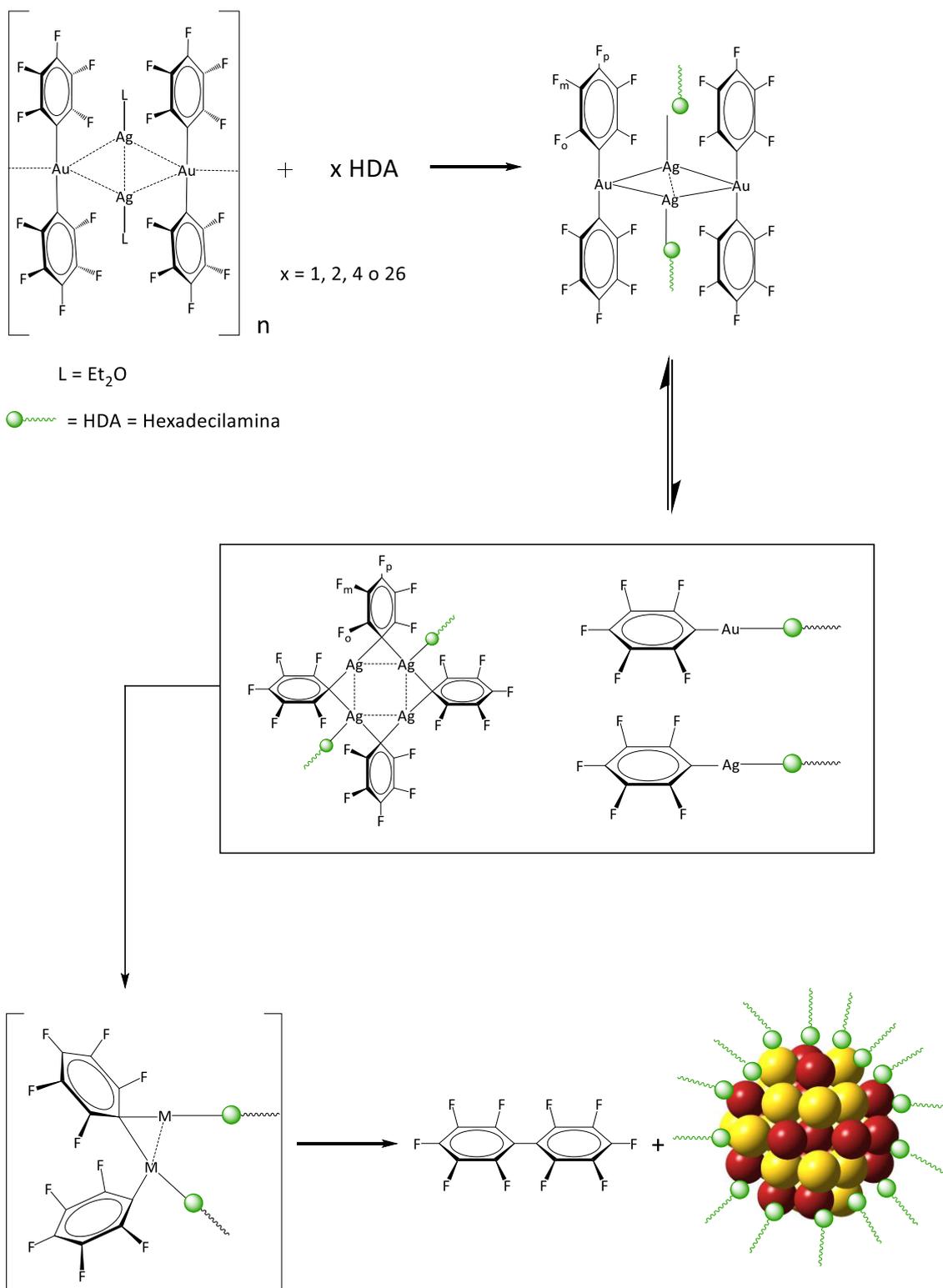


Figura 32: Monitorización de la reacción de síntesis de nanopartículas (6) mediante RMN de  $^{19}\text{F}$ .

Esta rápida descomposición de la especie de plata(I), provocada por la alta temperatura de reacción, permitiría dar explicación a la coalescencia y precipitación de una importante proporción las nanopartículas de plata formadas inicialmente, en forma de un espejo de plata en el matraz de reacción y a la composición final de las nanopartículas mayoritaria en oro, tal y como se observa a través de a espectroscopía de absorción UV-Vis y mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.

Así, a la vista de todos los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear, se puede proponer un mecanismo de descomposición del precursor bimetalico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  como el que se observa en el esquema 1, en el que la reacción del compuesto de partida con hexadecilamina conduce a la aparición del complejo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{HDA})_2]$  (A). Como la cantidad de este complejo disminuye con el tiempo respecto a  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$  (B), como se observa mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ , se propone que al calentar la mezcla de reacción se ve favorecida la

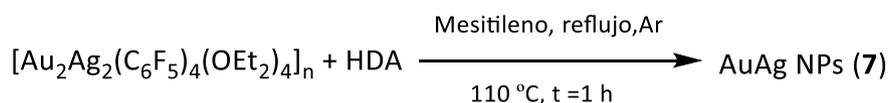
redistribución de ligandos que es responsable de la formación y descomposición de las especies neutras  $[M(C_6F_5)(HDA)]$  ( $M = Au$  (B) o  $Ag$  (D)) en equilibrio con el compuesto inicial (A). La disminución drástica de la intensidad de las señales correspondientes a las especies  $[Ag_2(C_6F_5)_2(HDA)]_2$  (C) y  $[Ag(C_6F_5)(HDA)]$  (D) podría ser debido a una menor estabilidad de éstas con respecto a la especie neutra de oro  $[Au(C_6F_5)(HDA)]$  (B). Esta situación, en disolución, conduce a una reducción inicial mayoritaria de los iones  $Ag(I)$  a  $Ag(0)$ , lo que se traduce en una composición enriquecida en plata en tiempos de reacción más cortos, como se puede observar en el seguimiento de reacción mediante espectroscopía de absorción UV-vis. La formación de moléculas de decafluorobifenilo viene respaldada por la reducción de los iones oro(I) y plata(I) presentes en los complejos neutros a través de un proceso de reducción de un solo electrón, probablemente mediante un mecanismo de eliminación reductora bimolecular. Este tipo de mecanismo de reducción ha sido propuesto recientemente por Chico y colaboradores <sup>[38]</sup> para complejos alquilisocianatos de oro(I) y también, anteriormente, <sup>[29]</sup> para alguno de los complejos pentafluorofenilplata(I) obtenidos en nuestro grupo de investigación. Además, es conocido que los centros metálicos de oro(I) y plata(I) en complejos polinucleares pueden unirse a través de un enlace deficiente de 3-centros y 2-electrones, pudiendo dar lugar a la formación de intermedios bimoleculares en disolución, permitiendo así el proceso de descomposición reductora de un solo electrón. <sup>[35,39]</sup>



También, con el fin de comprobar la posible interdependencia entre las variables disolvente y temperatura, se han llevado a cabo los ensayos de descomposición del

precursor organometálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  en presencia de un equivalente y de exceso de hexadecilamina, pero utilizando, en este caso, mesitileno como disolvente a temperatura de reflujo de tolueno ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) y de tetrahidrofurano ( $66\text{ }^\circ\text{C}$ ), tratando de reproducir las mismas condiciones que en tolueno y tetrahidrofurano, aunque sin cambios en el disolvente.

En el primero de los casos, en el que se produce la reacción entre del precursor organometálico y un equivalente de hexadecilamina en mesitileno a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora (Ecuación 6), la caracterización de la disolución coloidal resultante mediante espectroscopía de absorción UV-Vis muestra una banda de absorción que presenta un máximo a  $450\text{ nm}$ , como se muestra en la figura 33, valor ligeramente inferior a los  $460\text{ nm}$  observados cuando se utiliza tolueno como disolvente. Si bien es cierto que el desplazamiento de esta nueva banda de absorción no es muy importante con respecto al valor obtenido en tolueno, sí que se puede considerar que las nanopartículas obtenidas son ligeramente diferentes en cuanto a su composición y presentan un mayor porcentaje de plata.



Ecuación 6

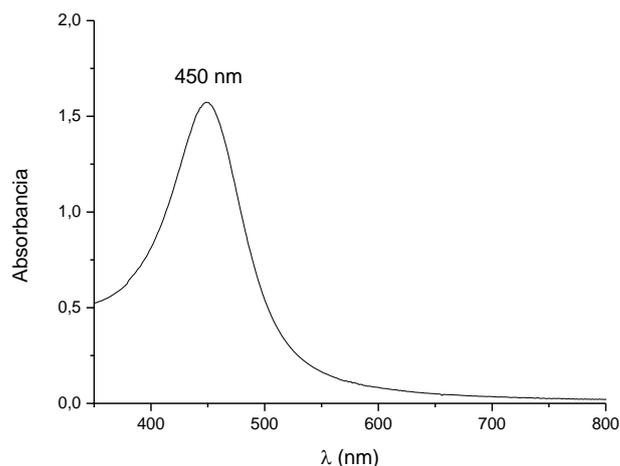


Figura 33: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **7**.

Además, en el segundo caso, en el que se lleva a cabo la reacción entre el precursor organometálico y un exceso hexadecilamina en mesitileno a la temperatura de reflujo de tetrahidrofurano (66 °C) durante dos horas y media, ésta no da lugar a la formación de nanopartículas, ya que el precursor no se llega a descomponer. Por lo tanto, a la vista de estos resultados, se puede afirmar que las variables temperatura y disolvente no son independientes.

A la vista de estos resultados, se ha demostrado la capacidad del compuesto bimetalico de Au(I) y Ag(I)  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$  como precursor en la síntesis de nanopartículas de oro y plata. En el proceso sintético diseñado se ha conseguido mantener la forma y el tamaño de las nanopartículas prácticamente inalterados, pudiendo modificarse la composición de los mismos. La combinación del precursor con diferentes proporciones del ligando hexadecilamina y con disolventes de diferentes puntos de ebullición ha permitido sintonizar la composición de las nanopartículas desde una composición Au:Ag similar (49:51) hasta aleaciones enriquecidas en oro (66:34). Además, el cambio producido en la composición metálica ha permitido sintonizar la banda de plasmón de resonancia superficial entre 460 y 500 nm. Por tanto, la investigación en este campo se extenderá hacia el diseño de experimentos que permitan sintetizar nanopartículas bimetalicas “a la carta” constituidas por una aleación de oro y

plata de composición variable en ambos metales, en función de las necesidades que precisen futuras aplicaciones.

## 1.4 BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Rao, C. N. R.; Müller, A.; Cheetham, A. K. *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*; Wiley, 2007.
- (2) Liu, X.; Wang, A.; Yang, X.; Zhang, T.; Mou, C.-Y.; Su, D.-S.; Li, J. *Chemistry of Materials* **2008**, *21*, 410.
- (3) Yen, C.-W.; Lin, M.-L.; Wang, A.; Chen, S.-A.; Chen, J.-M.; Mou, C.-Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17831.
- (4) Chimentão, R. J.; Medina, F.; Fierro, J. L. G.; Llorca, J.; Sueiras, J. E.; Cesteros, Y.; Salagre, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *274*, 159.
- (5) Liu, X.; Wang, A.; Wang, X.; Mou, C.-Y.; Zhang, T. *Chemical Communications* **2008**, 3187.
- (6) Wieckowski, A.; Savinova, E. R.; Vayenas, C. G. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*; Taylor & Francis, 2003.
- (7) Bönemann, H.; Brijoux, W. In *Metal Clusters in Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008, p 913.
- (8) Alivisatos, P. *Nature Biotechnology* **2004**, *22*, 47.
- (9) Chen, J.; Wiley, B.; Li, Z. Y.; Campbell, D.; Saeki, F.; Cang, H.; Au, L.; Lee, J.; Li, X.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2255.
- (10) Singh, H.; Laibinis, P. E.; Hatton, T. A. *Nano Letters* **2005**, *5*, 2149.
- (11) Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1547.
- (12) Wang, A.; Liu, J.; Lin, S.; Lin, T.; Mou, C. *Journal of Catalysis* **2005**, *233*, 186.
- (13) Wang, A.-Q.; Chang, C.-M.; Mou, C.-Y. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 18860.
- (14) Wang, C.; Yin, H.; Chan, R.; Peng, S.; Dai, S.; Sun, S. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 433.

- (15) Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3669.
- (16) Zhang, Q.; Xie, J.; Liang, J.; Lee, J. Y. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1387.
- (17) Zhang, W.; Huang, L.; Zhu, J.; Liu, Y.; Wang, J. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131*, 136.
- (18) Mallin, M. P.; Murphy, C. J. *Nano Letters* **2002**, *2*, 1235.
- (19) Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3529.
- (20) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 4630.
- (21) Lu, X.; Chen, J.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems* **2007**, *221*, 1.
- (22) Xia, X.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6313.
- (23) Liu, S.; Chen, G.; Prasad, P. N.; Swihart, M. T. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4098.
- (24) Chng, T. T.; Polavarapu, L.; Xu, Q.-H.; Ji, W.; Zeng, H. C. *Langmuir* **2011**, *27*, 5633.
- (25) Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2219.
- (26) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 3374.
- (27) Bardaji, M.; Uznanski, P.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Laguna, A. *Chemical Communications* **2002**, 598.
- (28) Gomez, S.; Erades, L.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Colliere, V.; Balmes, O.; Bovin, J.-O. *Chemical Communications* **2001**, 1474.

- (29) Fernández E. J., G.-B. J., Laguna A., López-de-Luzuriaga J. M., Monge M. and Torres C. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185602 (6pp).
- (30) Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7287.
- (31) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. J. P. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8069.
- (32) García-Barrasa, J. *Tesis doctoral*, Universidad de La Rioja, Logroño, **2010**..
- (33) Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Manzano, B. R.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M., *Dalton Transactions* **1984**, 285.
- (34) Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3639.
- (35) Kuprat, M.; Lehmann, M.; Schulz, A.; Villinger, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1421.
- (36) Fernández, E. J.; Laguna, A.; Mendia, A. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *223*, 161.
- (37) Usón, R.; Laguna, A.; Abad, J. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *246*, 341.
- (38) Chico, R.; Castillejos, E.; Serp, P.; Coco, S.; Espinet, P. *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 8654.
- (39) Usón, R.; Laguna, A.; Brun, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *197*, 369.



1. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de aleación bimetálicas de oro y plata esféricas.

**2. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras unidimensionales bimetálicas de oro y plata ultrafinas.**

3. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras anisotrópicas bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata y oro.

4. Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio y carbeno y su uso como precursores de nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.

5. Empleo de nanopartículas de oro y/o plata estabilizadas y soportadas sobre sílice como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.



## 2.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en el capítulo anterior, uno de los parámetros que permiten controlar las propiedades de las nanopartículas es su composición metálica. Otro de los parámetros, quizás uno de los más complejos de controlar desde un punto de vista químico, es su morfología. Así, existen nanoestructuras quasiesféricas, poliédricas (octaedros, cubos, decaedros, etc.), prismas, estructuras unidimensionales e, incluso, formas más complejas como estrellas, dendritas, nanoestructuras porosas o ramificadas [1,2]. De entre todas ellas, las nanoestructuras unidimensionales han sido ampliamente estudiadas en los últimos años debido a las propiedades exclusivas que presentan, lo que ha suscitado el desarrollo de múltiples estrategias sintéticas. Las nanoestructuras unidimensionales son aquellas que poseen, al menos, una de sus dimensiones muy superior a las demás. Dependiendo del tamaño y la forma finales de estas nanopartículas, podremos diferenciar entre nanotubos (*nanotubes*) [3], nanobarras (*nanorods*) [4,5], nanohilos o nanocables (*nanowires*) [6-8] (Figura 1).

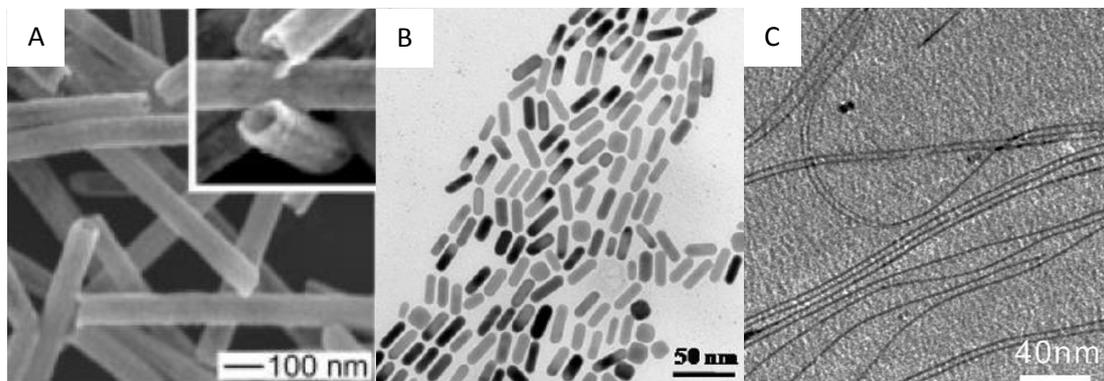


Figura 1: A) Imagen de SEM de nanotubos y B) y C) imágenes de TEM de nanobarras y nanohilos respectivamente.

Centrándonos en los nanohilos, si el grosor de éstos es lo suficientemente pequeño (<5 nm aproximadamente), podremos referirnos a éstos como nanohilos ultrafinos. De entre las propiedades más importantes que presentan este tipo de nanohilos ultrafinos, podemos destacar la baja conductividad térmica [9,10], el

ferromagnetismo <sup>[11]</sup> o las propiedades plasmónicas únicas <sup>[12]</sup>. Estas nuevas propiedades permitirán la aplicación de estos nanomateriales en diversos campos como (i) la biomedicina, a través de su uso como biosensores <sup>[13,14]</sup> o en terapia fototérmica contra el cáncer <sup>[15]</sup>; (ii) la nanoelectrónica <sup>[16-18]</sup>, ya que poseen una conductividad muy elevada, lo que permite su empleo en componentes piezoeléctricos <sup>[19]</sup> o, al igual que en el caso de nanopartículas esféricas, (iii) en el campo de la catálisis y la electrocatálisis, al emplearlos como catalizadores de reacciones químicas <sup>[20-22]</sup> y en pilas de combustible <sup>[23]</sup>, respectivamente.

El interés suscitado por las propiedades y potenciales aplicaciones de las nanoestructuras unidimensionales ultrafinas basadas en metales ha dado lugar a un elevado número de estudios sobre este tipo de nanomateriales con el objetivo de sintetizar nuevas nanoestructuras <sup>[12]</sup>. Los métodos sintéticos más utilizados en la síntesis de nanoestructuras unidimensionales ultrafinas monometálicas emplean diferentes estrategias que se agrupan en tres categorías: el uso de plantillas, el empleo de ligandos específicos que permitan ejercer un control sobre el crecimiento o el mecanismo de crecimiento orientado. No obstante, estas categorías a menudo no son independientes entre sí, como se comprobará en algunos de los ejemplos que citaremos a continuación. En la tabla 1 también se muestran las herramientas empleadas en estos métodos sintéticos, así como las ventajas y desventajas que presentan cada una de esas estrategias.

Tabla 1: Métodos de síntesis, herramientas y ventajas y desventajas en la obtención de nanohilos.

	Herramientas	Ventajas	Desventajas
Plantilla	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zeolitas</li> <li>• Materiales mesoporosos</li> <li>• Polímeros</li> <li>• Micelas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada Monodispersidad</li> <li>• Ampliamente desarrollado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pequeñas concentraciones</li> <li>• Impurezas</li> <li>• Inestabilidad en disolución</li> </ul>
Control de ligando	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezclas de ligando</li> <li>• Redes anisotrópicas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grandes concentraciones</li> <li>• Estabilidad en disolución</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limitado a ciertas estructuras atómicas</li> <li>• Impurezas</li> <li>• Dificultad para obtener diámetros ultrafinos</li> </ul>
Crecimiento orientado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de dipolo</li> <li>• Desprotección de la superficie</li> <li>• Compresión</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad en disolución</li> <li>• Selección de tamaño y espesor</li> <li>• Diámetro constante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pequeñas cantidades</li> <li>• Desconocimiento del mecanismo</li> <li>• Impurezas</li> </ul>

De este modo, y como ejemplo, el empleo de plantillas ha permitido la síntesis de nanohilos ultrafinos de plata mediante el tratamiento a alta temperatura de una muestra de una sílice mesoporosa (SBA-15) impregnada con nitrato de plata [24]. En estos métodos en los que se usan plantillas las nanoestructuras obtenidas presentan una gran desventaja, ya que la superficie se encuentra impurificada por la presencia de la plantilla utilizada.

Por otro lado, mediante el empleo de ligandos como son, por ejemplo, las aminas alquílicas de cadena larga, se puede favorecer el control del crecimiento de este tipo de nanoestructuras. Así por ejemplo, Xia y colaboradores [25] llevaron a cabo la síntesis de complejos precursores del tipo [AuCl(oleilamina)], cuya estructura cristalina determinada por Difracción de Rayos X muestra la formación de cadenas poliméricas unidimensionales gracias a la presencia de interacciones aurofílicas [26-28] (Figura 4). La lenta reducción de los átomos de oro(I) a oro(0) presentes en estos polímeros en presencia de nanopartículas de plata semilla conduce a la formación de nanohilos ultrafinos de oro con un alto rendimiento gracias, en buena medida, al efecto inducido por la propia estructura del compuesto precursor a nivel molecular. Es decir, se trata de

la síntesis de una nanoestructura unidimensional dirigida por un motivo estructural a nivel molecular, como es la aurofilia que produce cadenas poliméricas infinitas.

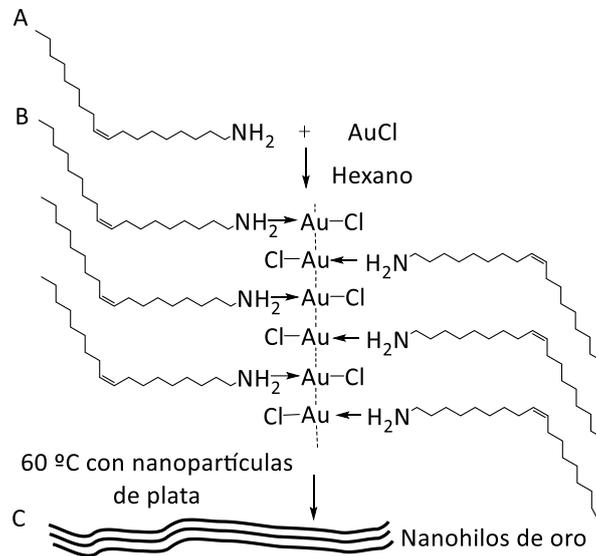


Figura 2: Formación de cadenas lineales de complejo y nanohilos de oro a partir de oleilamina y AuCl en hexano [25].

Por último, el mecanismo de crecimiento orientado (*“oriented attachment”*) [12,29] es, probablemente, la estrategia de crecimiento de nanohilos ultrafinos más llamativa. Este método se fundamenta en que el agente estabilizante y las diferentes caras de la nanopartícula no interactúan de la misma manera, sino que existen ciertas caras que poseen una interacción más débil con el surfactante. Debido a ello, la aproximación de dos nanopartículas a través de estas caras permitirá la eliminación del estabilizante y el crecimiento de la nanoestructura en esa dirección preferente, dando lugar a nanohilos monocristalinos. De este modo, Ravishankar y colaboradores [30] han llevado a cabo la síntesis de nanohilos ultrafinos de oro a partir de la adición de ácido ascórbico sobre una disolución que contiene nanopartículas de oro obtenidas mediante la reacción de ácido tetracloroaúrico y oleilamina en tolueno. Los autores proponen que el crecimiento de este tipo de nanoestructuras se produce mediante el método de crecimiento orientado debido a que los nanohilos obtenidos poseen un diámetro similar al que presentan las nanopartículas esféricas iniciales, característica de este tipo de nanoestructuras unidimensionales obtenidas mediante este mecanismo. Los autores

también proponen que el ligando oleilamina juega un papel importante en el inicio de la formación de los nanohilos a partir de las nanopartículas semilla de oro.

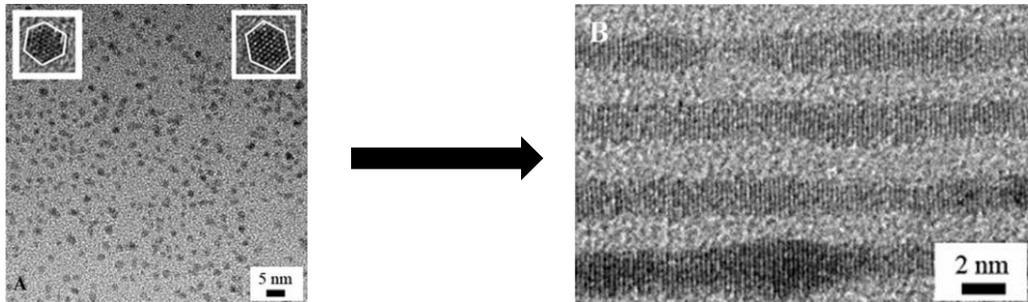


Figura 3: A) Imagen de MET de nanopartículas de oro estabilizadas por oleilamina y B) imagen MET de alta resolución (*HRTEM*) de nanohilos ultrafinos de oro.

Como se ha comentado en la introducción del capítulo anterior, la síntesis de nanoestructuras bimetálicas presenta un gran interés, ya que las nanopartículas resultantes no sólo muestran una combinación de las propiedades asociadas a ambos metales, sino que a menudo presentan propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas mejoradas <sup>[31,32]</sup>. En este sentido, la síntesis de nanoestructuras unidimensionales ultrafinas que, además, sean bimetálicas y que presenten una composición y forma controlables constituye un gran reto, debido a las diferentes velocidades de nucleación y crecimiento que poseen ambos metales y a la dificultad añadida de producir una morfología controlada. En cualquier caso este desafío sintético posee un indudable interés, ya que se pueden conferir a la vez las propiedades de dos metales y las características morfológicas de la nanoestructura, todo en un mismo material.

De nuevo, como en el caso de la síntesis de nanoestructuras unidimensionales ultrafinas monometálicas, uno de los métodos de síntesis de nanoestructuras bimetálicas consiste en el uso de plantillas. De este modo, Azulai y colaboradores <sup>[33]</sup> llevaron a cabo la síntesis *in situ* de nanocables bimetálicos de oro y plata que presentan una elevada conductividad y flexibilidad mediante la deposición de una disolución de los precursores sobre un sustrato orgánico o inorgánico, que se asemeja a la síntesis de nanohilos en materiales mesoporosos. Para ello realizaron la co-reducción con

ascorbato de sodio y una cantidad catalítica de borohidruro de sodio de las sales metálicas ácido tetracloroaúrico y nitrato de plata en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio sobre diferentes sustratos, como pueden ser silicona, cuarzo o tereftalato de polietileno.

Por otro lado, Li y colaboradores <sup>[6]</sup> llevaron a cabo la síntesis de nanohilos de oro y plata utilizando octadecilamina como surfactante a través del mecanismo de crecimiento orientado. Cabe destacar que en esta síntesis no solo la elección del surfactante es fundamental en la obtención de nanopartículas unidimensionales, sino que también la temperatura desempeña un papel muy importante. Como se muestra en la figura 4, mientras que a bajas temperaturas se ve favorecida una aproximación orientada de las nanopartículas que se forman al inicio de la reacción y, por tanto, el crecimiento de estructuras unidimensionales, a alta temperatura la unión aleatoria de las nanopartículas esféricas que se producen al inicio de la reacción da lugar a la obtención de nanopartículas esféricas de mayor tamaño.

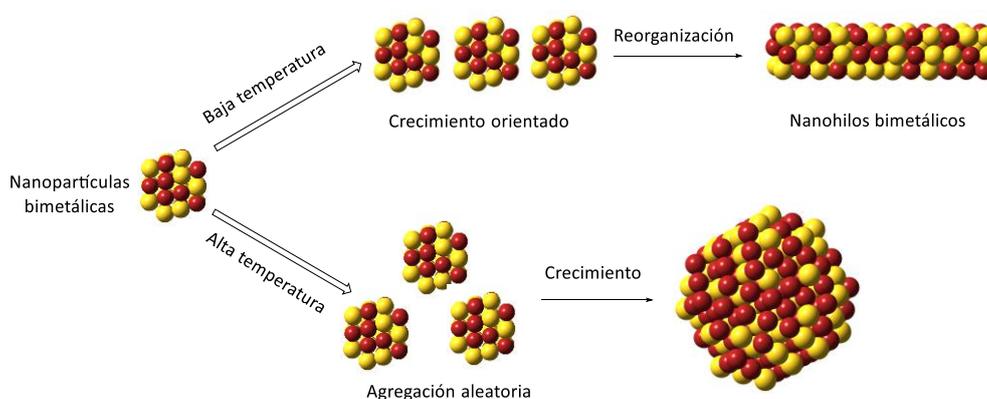


Figura 4: Proceso de formación de nanohilos bimetalicos a baja temperatura (arriba) o de nanopartículas de oro y plata esféricas a alta temperatura (abajo).

Como se ha comentado en la Introducción general de esta Memoria, las propiedades plasmónicas de las nanoestructuras unidimensionales presentan un comportamiento singular, ya que, además del plasmón de resonancia superficial localizado producido por la sección transversal de las estructuras <sup>[34]</sup>, se produce

también lo que se conoce como plasmón de resonancia superficial de propagación <sup>[35]</sup> debido a que la sección longitudinal posee mayor tamaño que el resto y que ésta se aproxima a la longitud de onda de la luz con que es irradiada, (Figura 5).

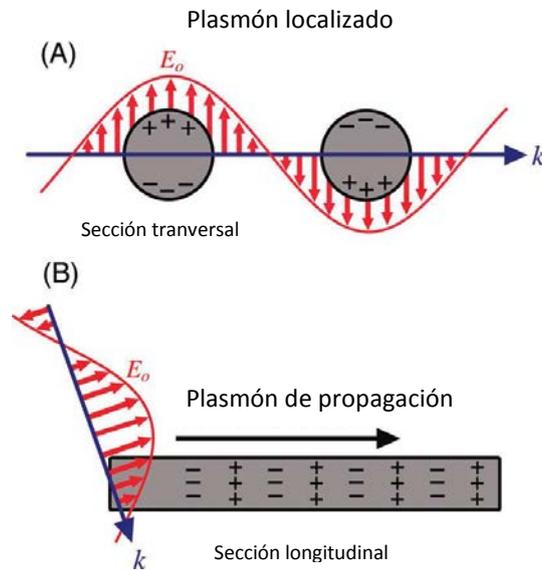


Figura 5: Plasmón de resonancia superficial A) localizado y B) de propagación.

Como consecuencia de lo anterior, los espectros de absorción UV-Vis-NIR de este tipo de nanopartículas muestran la presencia de una nueva banda a menor energía, que llega incluso hasta el rango del infrarrojo cercano. La aparición de esta banda a baja energía, como se ha comentado anteriormente, ha permitido el uso por parte El-Sayed y colaboradores <sup>[15]</sup> de nanobarras de oro como agente terapéutico contra el cáncer, gracias a la absorción de la energía proporcionada con láser de Ti:Zafiro de 800 nm por parte de las mismas, cuyo calentamiento permite la destrucción de células cancerígenas. Además, ambas bandas pueden ser modificadas mediante cambios en el tamaño de las nanoestructuras unidimensionales obtenidas. Como se puede observar en la figura 6A, la modificación de la relación de aspecto de las nanobarras de oro produce cambios muy importantes en el máximo de absorción del plasmón de propagación.

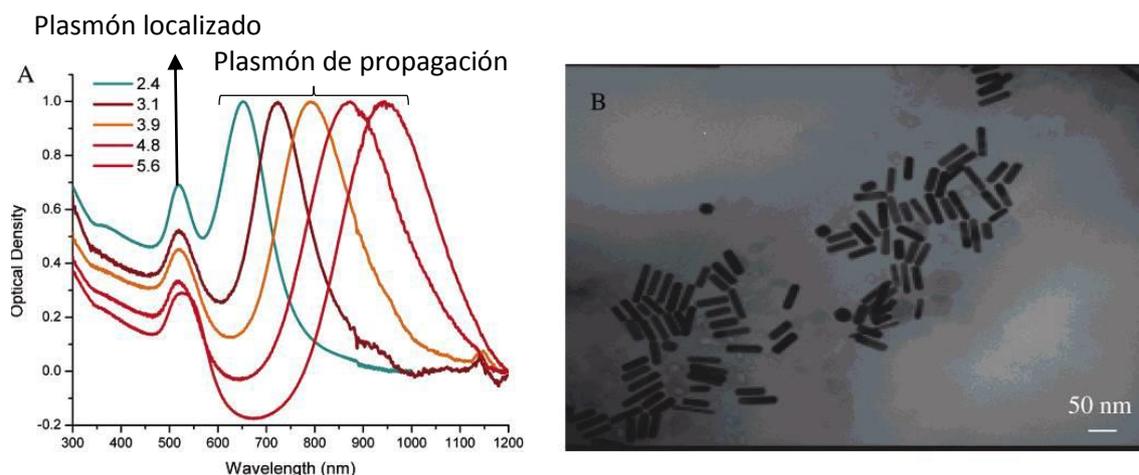


Figura 6: (A) Espectro de absorción UV-Vis-NIR de nanobarras de oro de diferente tamaño y (B) micrografías de MET obtenidas para nanobarras de 3.9 nm.

También se han llevado a cabo estudios sobre las propiedades ópticas de nanoestructuras unidimensionales ultrafinas monometálicas de oro o de plata. Por un lado, Ravishankar y colaboradores <sup>[30]</sup> llevaron a cabo el estudio de la evolución en el tiempo del plasmón de resonancia superficial durante la formación de los nanohilos de oro anteriormente mencionados mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, como se puede apreciar en la figura 7, que se muestra a continuación.

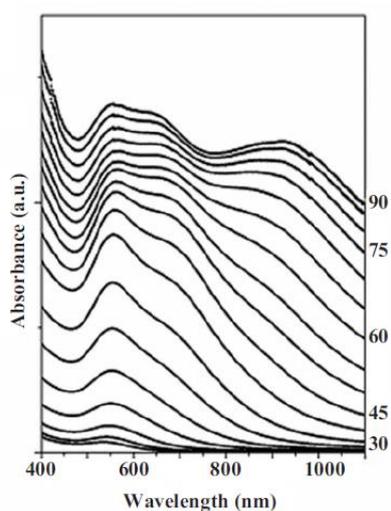


Figura 7: Espectros de absorción UV-Vis obtenidos durante la formación de nanohilos ultrafinos de oro.

Los autores asignan el plasmón de resonancia superficial situado a 560 nm a nanopartículas de oro que se forman en disolución y el situado a menor energía (700 nm aproximadamente) con nanopartículas de oro unidimensionales. Igualmente, los autores comentan que el continuo desplazamiento de este último plasmón de resonancia superficial hacia menor energía (1000 nm) es debido al aumento de la longitud de los nanohilos ultrafinos de oro.

Por otro lado, Malisauskas y colaboradores <sup>[36]</sup>, realizaron un estudio de nanohilos de plata que presentan un diámetro de 1 nm y superan los 2  $\mu\text{m}$  de longitud, preparadas mediante la reducción nitrato de plata con 2,2,2-trifluoroetanol sobre una bioplantilla. El 2,2,2-trifluoroetanol provoca la reducción de los iones de plata(I) a plata(0) y genera en la bioplantilla, los canales en los que se depositarán los átomos de plata(0). Transcurridas 72 horas de reacción se observa una banda de absorción con un máximo a 450 nm con un descenso monotónico de la absorbancia hasta el final del rango del visible (Figura 8).

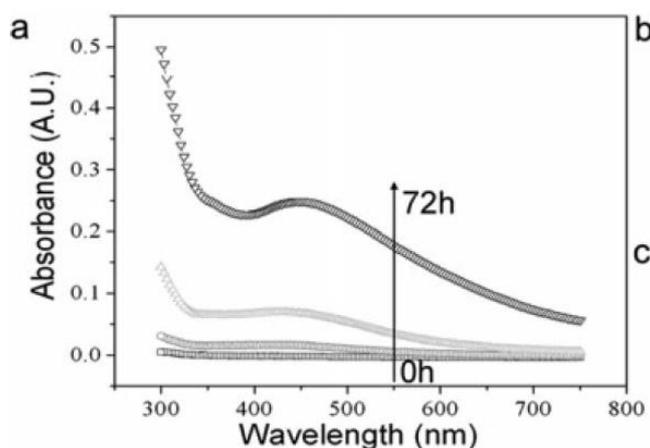


Figura 8: Espectros de absorción UV-Vis obtenidos durante la formación de nanohilos ultrafinos de plata.

Por otro lado, cuando se trata de nanoestructuras bimetalicas unidimensionales ultrafinas el estudio de absorción de plasmón de resonancia superficial en el rango UV-Vis-NIR ha sido abordado en pocas ocasiones <sup>[37]</sup> debido a que en la mayoría de los casos estas nanoestructuras son insolubles debido a su gran longitud. Por ejemplo, Tan y

colaboradores <sup>[38]</sup> llevaron a cabo un estudio sobre nanohilos bimetálicos de oro y plata obtenidos en disolución acuosa mediante la difusión de átomos de plata sobre nanobarras de oro utilizadas como plantilla. En este trabajo, los autores observaron el desplazamiento que se produce en la banda de absorción de estas nanoestructuras bimetálicas hacia mayor energía con respecto de las monometálicas (Figura 9).

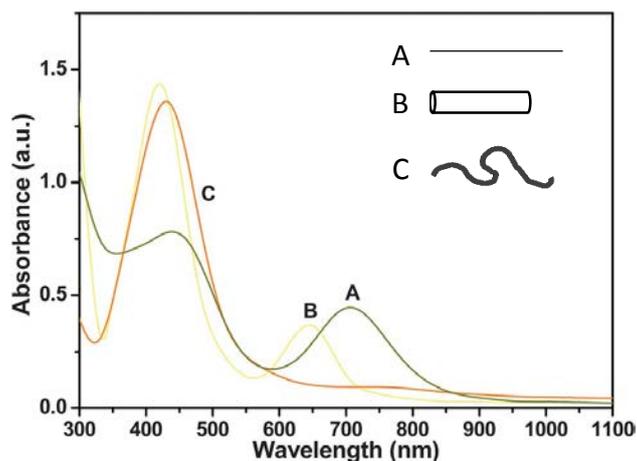


Figura 9: Plasmón de resonancia superficial de nanopartículas bimetálicas de oro y plata con forma de A) nanohilos B) nanobarras y C) nanohilos de tipo gusano.

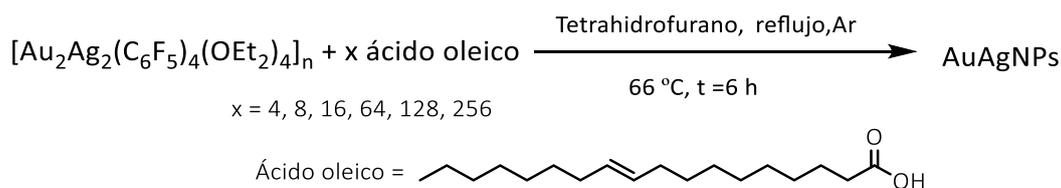
A la vista de los antecedentes comentados en esta introducción sobre el interés que suscitan la síntesis y propiedades de nanoestructuras unidimensionales y continuando con la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata a partir de precursores organometálicos, en este capítulo se mostrará el estudio de la descomposición del precursor bimetálico  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$  en presencia de ácido oleico. En este caso, se evalúa la influencia que provoca el cambio de hexadecilamina (Capítulo 1) por ácido oleico como agente estabilizante, así como el efecto de la temperatura y el disolvente, que permiten obtener nanohilos ultrafinos bimetálicos de oro y plata. De nuevo, para obtener un mayor conocimiento sobre el mecanismo de formación las nanopartículas se mostrará un estudio de resonancia magnética nuclear de  $^{19}F$  en disolución de las especies formadas en el proceso de formación de las nanoestructuras bimetálicas. Además, se describirá el estudio de las propiedades plasmónicas de los diferentes nanohilos ultrafinos de oro y plata obtenidos y la relación entre el plasmón de propagación y la longitud de los nanohilos.

## 2.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS DE ORO Y PLATA ESTABILIZADAS POR ÁCIDO OLEICO A PARTIR DE $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$ .

En este apartado se muestra el efecto que ejerce el ácido oleico en el control del tamaño y la forma de nanohilos ultrafinos de oro y plata. En un primer apartado se muestra la formación de nanohilos bimetálicos de oro y plata empleando cantidades crecientes de ácido oleico y tetrahidrofurano como disolvente. En un segundo apartado se analizará la evolución morfológica de las nanoestructuras cuando se lleva a cabo la descomposición del complejo  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$  en ácido oleico puro, debido al efecto plantilla ya comentado anteriormente al que puede dar lugar, empleando diferentes condiciones de reacción.

### a) Empleo de diferentes proporciones de agente estabilizante.

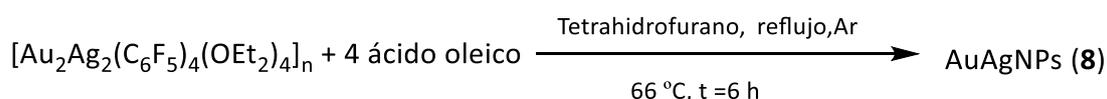
En el capítulo anterior se ha descrito la síntesis de nanopartículas esféricas bimetálicas de oro y plata con un tamaño aproximado entre 11 y 16 nm. En ese estudio se han modificado diversos parámetros que afectan a la síntesis de nanopartículas, pero siempre empleando hexadecilamina como agente estabilizante. En este capítulo se ensaya la descomposición del precursor bimetalico  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$  en presencia de diferentes proporciones de otro agente estabilizante, como es ácido oleico, para evaluar la influencia en el tamaño, composición y morfología de las nuevas nanoestructuras obtenidas.



Ecuación 1

Al igual que en el capítulo anterior, la reacción de descomposición del precursor bimetalico de oro y plata se ha ensayado empleando diferentes proporciones molares de precursor y agente estabilizante (Ecuación 1) para evaluar la influencia que produce la presencia de diferentes cantidades de ácido oleico sobre la forma de las nuevas nanoestructuras. Sobre todas las reacciones realizadas en este apartado, además del estudio de absorción UV-Vis-NIR, se ha realizado también un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión para evaluar la morfología de las nanoestructuras obtenidas. También se ha llevado a cabo en algunos casos el estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y microscopía electrónica de transmisión de barrido con detector de campo oscuro anular de alto ángulo (*HAADF-STEM*) para evaluar la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas y el estudio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X para evaluar la composición metálica de las mismas.

En primer lugar se ha llevado a cabo la reacción de descomposición del precursor bimetalico en presencia de una cantidad de ácido oleico que permite obtener una relación molar entre oro, plata y ácido oleico 2:2:4, es decir, un equivalente de surfactante por centro metálico. Se emplea tetrahidrofurano como disolvente a temperatura de reflujo (66 °C) durante 6 horas (Ecuación 2).



Ecuación 2

Transcurrido el tiempo de la reacción, el color de la disolución cambia de incoloro a morado oscuro. La caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis de la disolución coloidal de las nanopartículas **8** (Figura 10) presenta una banda de absorción muy ancha (150 nm aproximadamente) a alta energía, cuyo máximo aparece a 504 nm. Además, a partir del máximo de absorción el espectro decae en intensidad de manera que sigue presentando una ligera absorción en prácticamente todo el espectro visible.

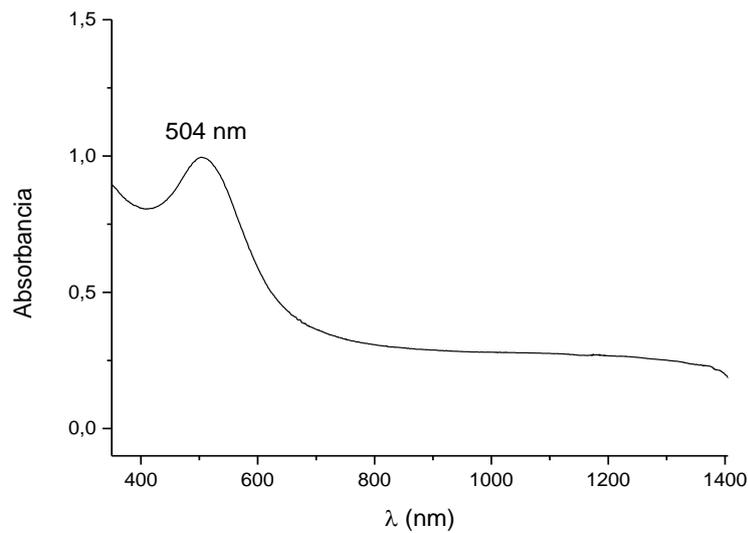


Figura 10: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **8**.

Este tipo de absorción puede ser debido a la suma de varias contribuciones a la resonancia de plasmón superficial que se corresponderían con la coexistencia de diferentes tipos de nanoestructuras en disolución que presenten cierta anisotropía, la cual sería responsable de la ligera absorción de baja energía asociada al plasmón de propagación. Este hecho se pone de manifiesto en las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figura 11), en las cuales se pueden apreciar dos tipos diferentes de morfología de nanopartículas, unas con forma esférica y otras con forma anisotrópica unidimensional pero con una relación de aspecto (longitud/anchura) relativamente pequeña.

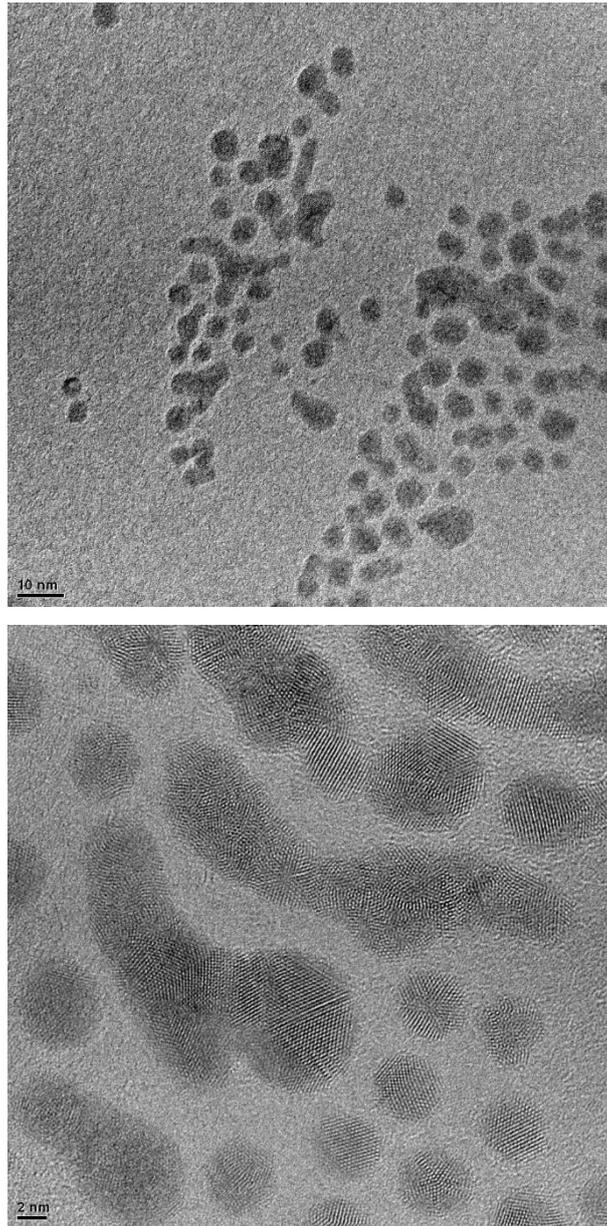


Figura 11: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **8**.

En las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se puede apreciar que las nanopartículas esféricas aparecen como población mayoritaria y, como se observa en el histograma de tamaños representado en la figura 12, poseen un diámetro promedio de  $4.5 \pm 0.8$  nm. Por otro lado, en las imágenes de microscopía también se observa una pequeña población de nanoestructuras unidimensionales, cuya estructura es completamente irregular, ya que presentan longitudes comprendidas entre 5 y 25 nm aproximadamente y una anchura variable entre 3 y 8 nm. La anchura de éstas es comparable al tamaño del diámetro promedio de las nanopartículas esféricas, lo que

podría indicar que el crecimiento unidimensional se produce a través de la agregación de las nanopartículas esféricas que se forman al inicio de la reacción en la etapa de nucleación.

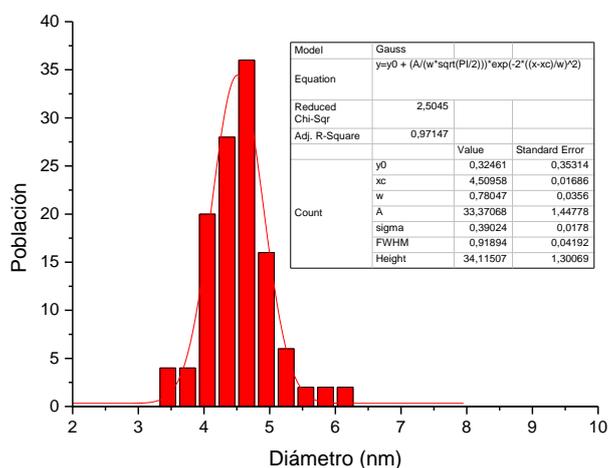


Figura 12: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas bimetalicas de oro y plata **8**.

La caracterización de la muestra de nanopartículas bimetalicas de oro y plata **8** mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figura 13) ha permitido determinar la estructura cristalina de las nanoestructuras, pudiéndose diferenciar dos fases cristalinas, una cúbica centrada en las caras (*fcc*), más habitual para átomos de oro y plata, y otra hexagonal compacta (*hcp*), empaquetamiento que tan sólo aparece para átomos de plata. Las nanoestructuras están constituidas por diferentes dominios cristalinos, observándose de manera clara las interfases entre los mismos.

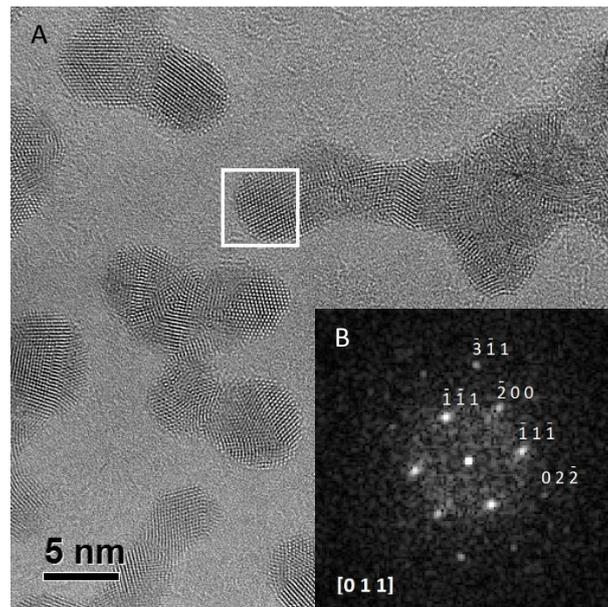


Figura 13: A) Imagen de HRTEM y B) Difractograma numérico de la zona seleccionada (cuadro blanco en la imagen A) correspondiente al eje de zona  $[0\ 1\ 1]$  de la red cristalina cúbica centrada en las caras de oro y plata.

Con objeto de conocer la composición metálica de las especies anisotrópicas obtenidas se ha llevado a cabo un estudio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido, que emplea una sonda electrónica de 1 nm, lo que permite conocer la composición de diferentes zonas de una misma nanoestructura. El estudio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X que se muestra en la figura 14, realizado sobre una zona amplia de la muestra en la que coexisten nanopartículas con forma esférica y con forma anisotrópica, muestra que la composición oro:plata de la mezcla es similar, aunque ligeramente mayoritaria en plata (45:55). Por otro lado, si se realiza este mismo estudio sobre la superficie de un nanohilo, se observa que la composición oro-plata en las nanoestructuras unidimensionales presentes en esta muestra es bastante parecida pero no es constante, sino que en diferentes partes de las mismas podemos encontrar distintas composiciones y, además, en la mayoría de los casos, ésta es ligeramente mayoritaria en oro. Por último, el análisis sobre nanopartículas esféricas individuales muestra composiciones oro:plata irregulares, observándose tanto nanopartículas con una composición similar a la obtenida en el análisis global de la muestra como nanopartículas de plata.

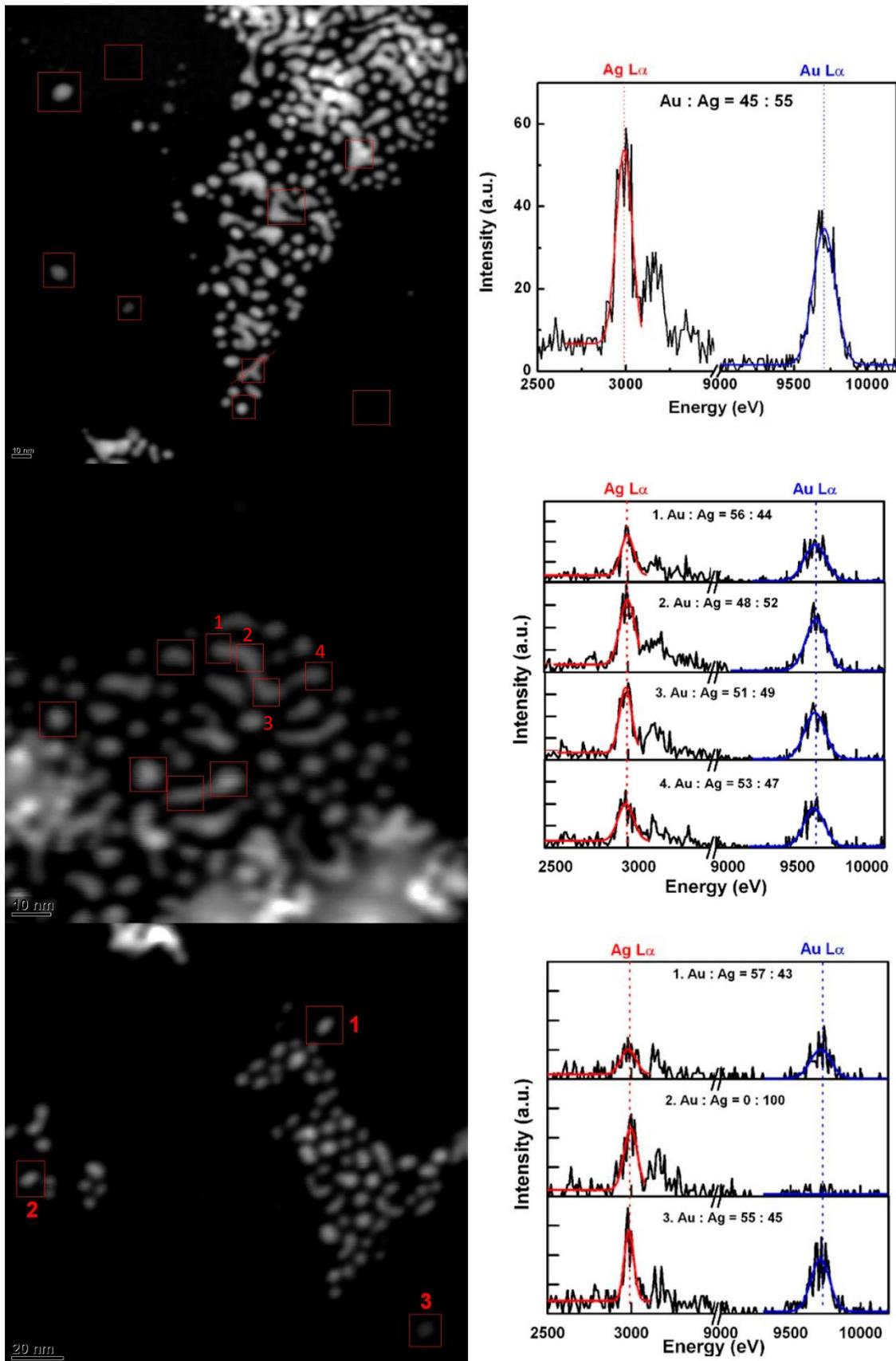
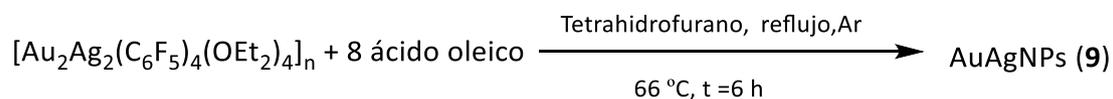


Figura 14: Imágenes obtenidas mediante STEM-HAADF (izquierda) y espectros de EDS (derecha) realizados sobre una muestra de 8.

A continuación, se incrementó la cantidad de ácido oleico utilizada en la reacción de descomposición del precursor bimetalico hasta obtener una relación molar 2:2:8 (Ecuación 3).



Ecuación 3

De nuevo, la caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR de la disolución coloidal de **9** (Figura 15) muestra la aparición de una banda ancha a alta energía que muestra un máximo de absorción a 500 nm y, ya en este caso, se puede apreciar también la presencia de una banda incipiente a menor energía, aunque sigue predominando un descenso monótonico de la absorbancia con la longitud de onda en todo el rango del visible y en parte del infrarrojo cercano.

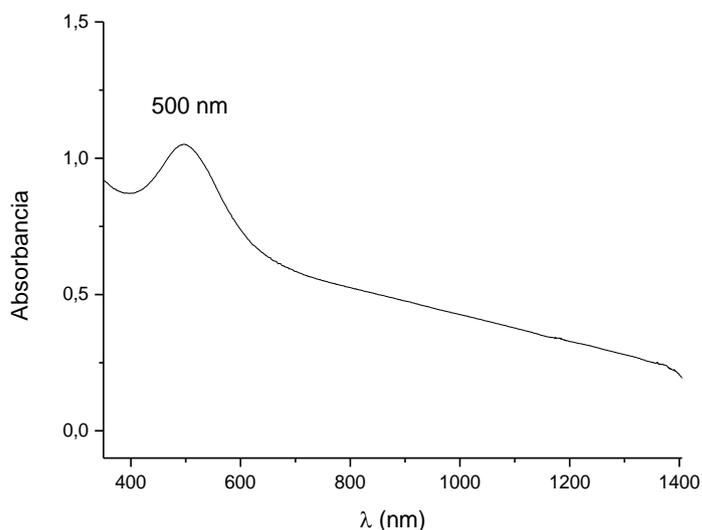


Figura 15: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **9**.

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 16) de **9** revela la presencia en la muestra de una mayor concentración de nanohilos

ultrafinos de longitud corta junto con nanopartículas esféricas de muy pequeño tamaño. A la vista de las imágenes se puede diferenciar, por un lado, nanopartículas esféricas, cuyo tamaño de diámetro promedio es inferior a 2 nm, es decir, de menor tamaño que en el caso anterior; y por otro lado, nanohilos, cuya anchura promedio es de  $3.8 \pm 0.5$  nm (Figura 17) y cuya longitud es de aproximadamente 25-30 nm.

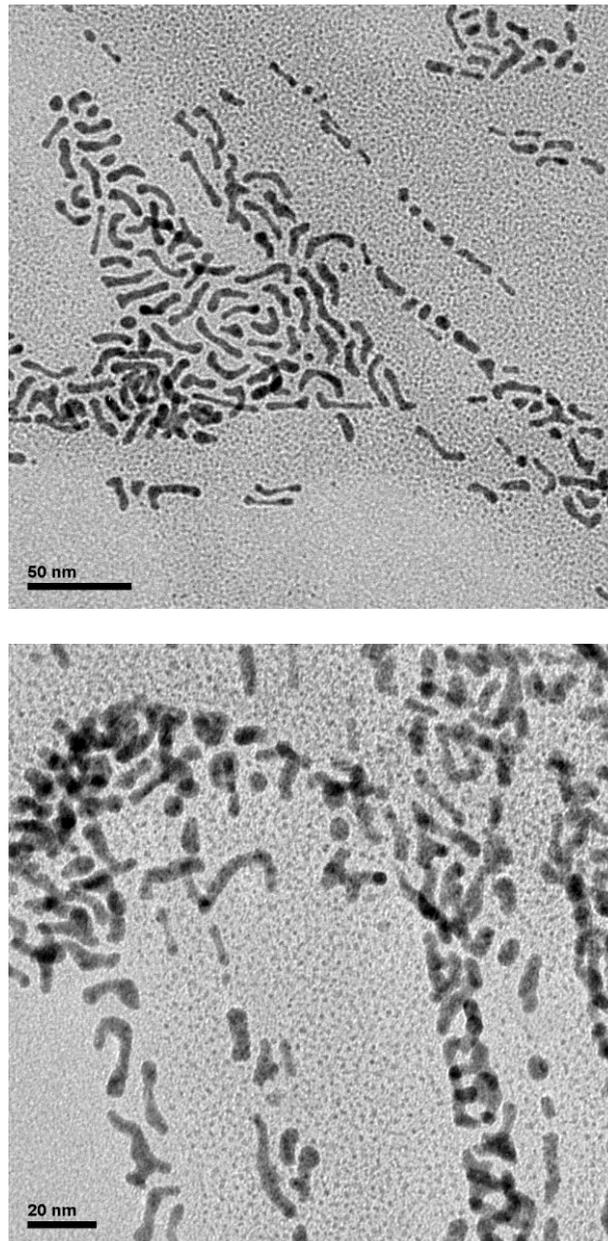


Figura 16: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata 9.

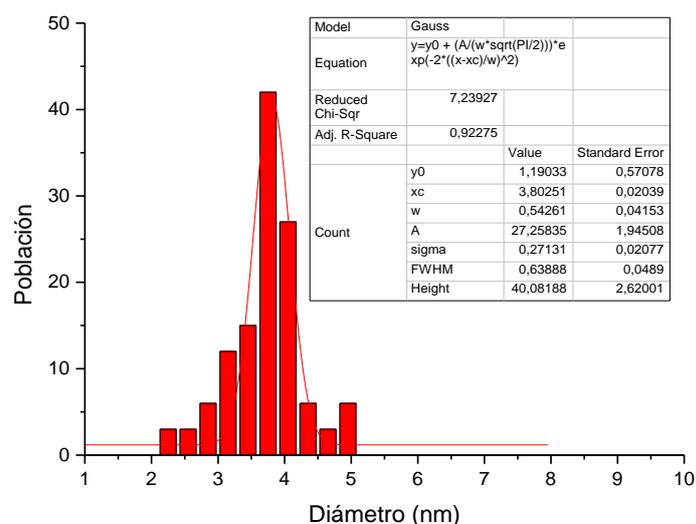
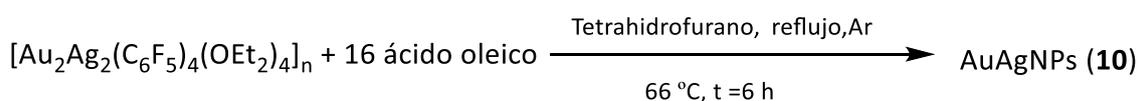


Figura 17: Histograma de distribución de anchura de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **9**.

Cabe destacar que este proceso sintético produce nanopartículas esféricas de muy pequeño tamaño y nanohilos que presentan una distribución de tamaño similar, tanto en longitud como en grosor.

Posteriormente se duplicó de nuevo la cantidad de surfactante utilizada en la reacción de descomposición, empleando así una relación molar 2:2:16 (Ecuación 4).



Ecuación 4

La caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR de la disolución coloidal **10** (Figura 18) muestra la misma apariencia que en el caso anterior, con una banda ancha de alta energía, cuyo máximo de absorción aparece a 505 nm, y un aumento de la banda que presenta a menor energía, la cual ya se puede apreciar entre 700 y 1100 nm aproximadamente. En este caso ya se podría considerar que se detectan las absorciones debidas a la resonancia de plasmón superficial localizado (505

nm) y de propagación (700 – 1000 nm) asociadas a la morfología unidimensional de las nanoestructuras de oro y plata obtenidas.

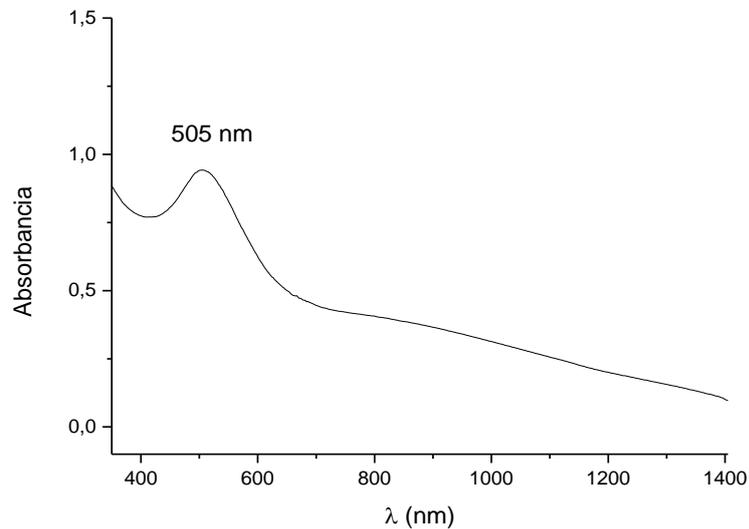


Figura 18: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras bimetalíticas de oro y plata **10**.

Los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de **10** (Figura 19), al igual que en el caso anterior, revelan que la muestra está constituida en su mayoría por nanohilos y por nanopartículas esféricas de diámetro promedio similar a la anchura de los nanohilos ultrafinos.

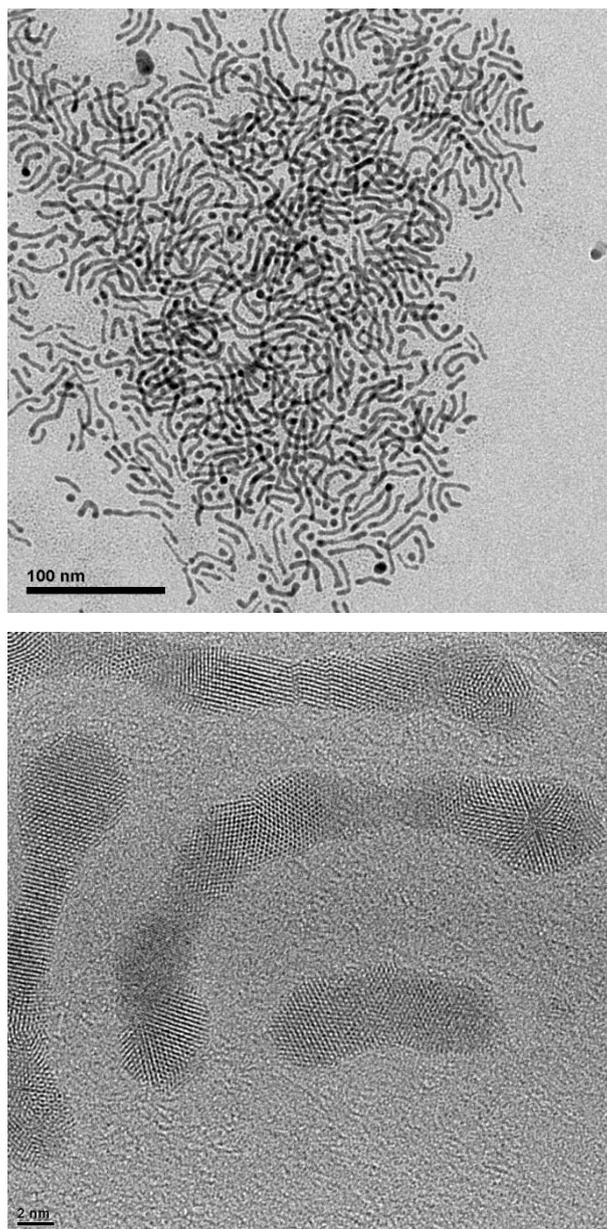


Figura 19: imágenes de MET de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata **10**.

La observación de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión reflejan un aumento en la concentración de nanohilos ultrafinos al aumentar la proporción de ácido oleico de 8 a 16 equivalentes, observándose nanoestructuras de un grosor promedio de  $3.1 \pm 0.9$  (Figura 20) y una longitud de hasta 40 nm.

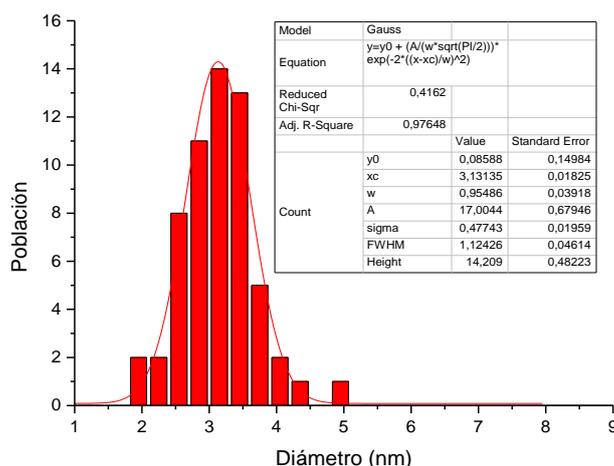
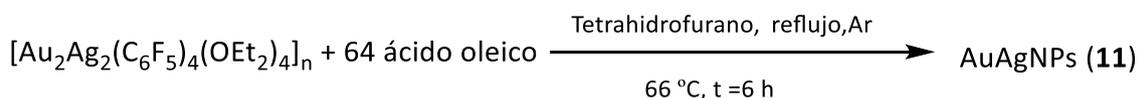


Figura 20: Histograma de distribución de anchura de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **10**.

A la vista de la mejora en el control de forma de la relación de aspecto, se continuó ensayando la síntesis de nanohilos con el aumento de ácido oleico añadido a la reacción. Así, se empleó una cantidad de surfactante equivalente a una relación molar 2:2:64 (Ecuación 5).



Ecuación 5

El estudio mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR de la disolución coloidal **11** (figura 21) muestra nuevamente la presencia de dos bandas: una a alta energía que presenta su máximo de absorción a 509 nm y otra banda a baja energía que se extiende desde los 800 hasta los 1400 nm y cuyo máximo de absorción se sitúa, aproximadamente, a 1130 nm. En esta muestra es en la primera en la que se puede asignar de manera inequívoca la existencia de una banda asociada al plasmón superficial localizado y otra banda asociada al plasmón de propagación.

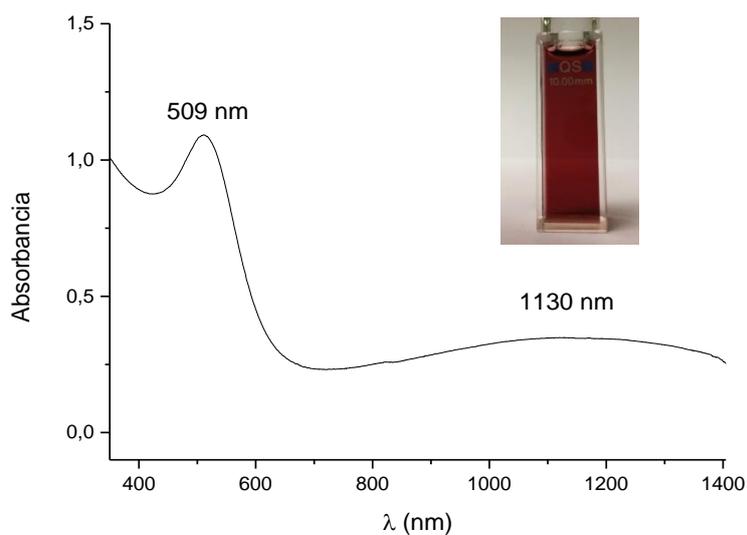


Figura 21: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata **11**.

En este caso, a través de los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de **11** (Figura 22), se puede observar la presencia de nanopartículas esféricas con tamaño de diámetro promedio de 5 nm y, por otro lado, nanohilos ultrafinos que, aunque poseen un grosor similar a las nanoestructuras **10** obtenidas anteriormente (3 nm aproximadamente), llegan a alcanzar hasta los 80 nm de longitud.

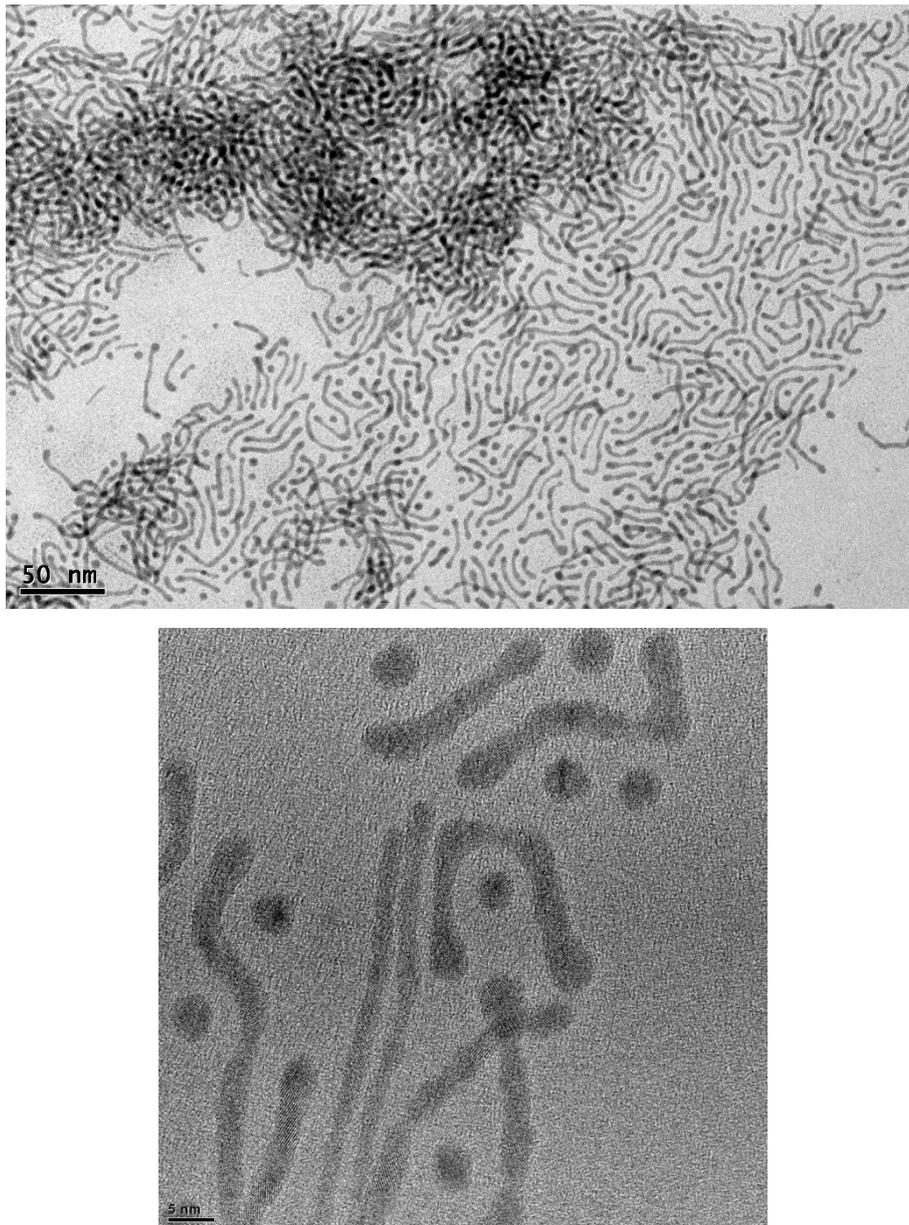


Figura 22: imágenes de MET de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata **11**.

En este caso, el estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de una muestra de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **11** (Figura 23), ha permitido encontrar una única estructura cristalina para átomos de oro y plata, de tipo cúbica centrada en las caras, no encontrándose la estructura hexagonal compacta que se ha observado en el caso de las nanopartículas **8** para la plata. De nuevo, en este caso, las nanoestructuras están constituidas por diferentes dominios cristalinos observándose de manera clara las interfases entre los mismos.

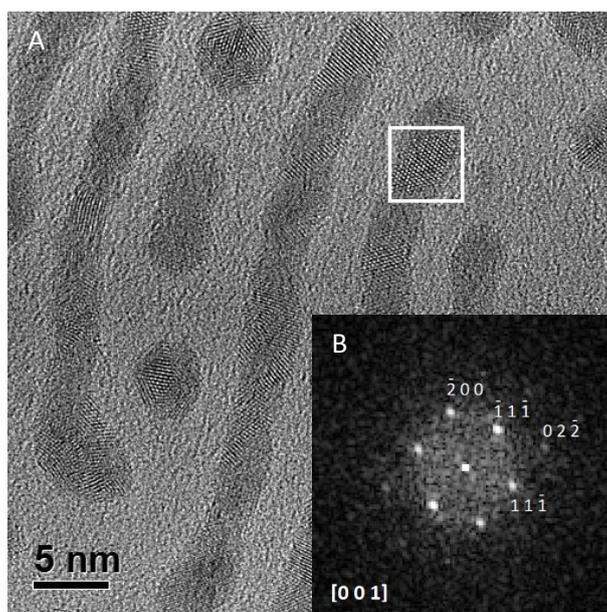


Figura 23: A) Imagen de HRTEM y B) Difractograma numérico de la zona seleccionada (cuadro blanco en la imagen A) correspondiente al eje de zona [0 1 1] de la red cristalina cúbica centrada en las caras de oro y plata.

También se ha llevado a cabo el estudio de la muestra sólida de **11** a través de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X y, como se observa en la figura 24, la composición oro:plata de la muestra vuelve a estar ligeramente enriquecida en plata (46:54), de manera análoga a lo encontrado en los análisis de zonas amplias realizados en la muestra de las nanopartículas **8**. De nuevo, el análisis de nanopartículas individuales muestra una composición muy irregular, encontrándose nanopartículas con composición mayoritaria en oro e, incluso, composición exclusiva en plata. En el caso del análisis de energía dispersiva de rayos-X de un nanohilo ultrafino se observa que la composición es bimetálica y mayoritaria en oro a lo largo de toda la nanoestructura, mostrando una composición promedio oro:plata 62:38.

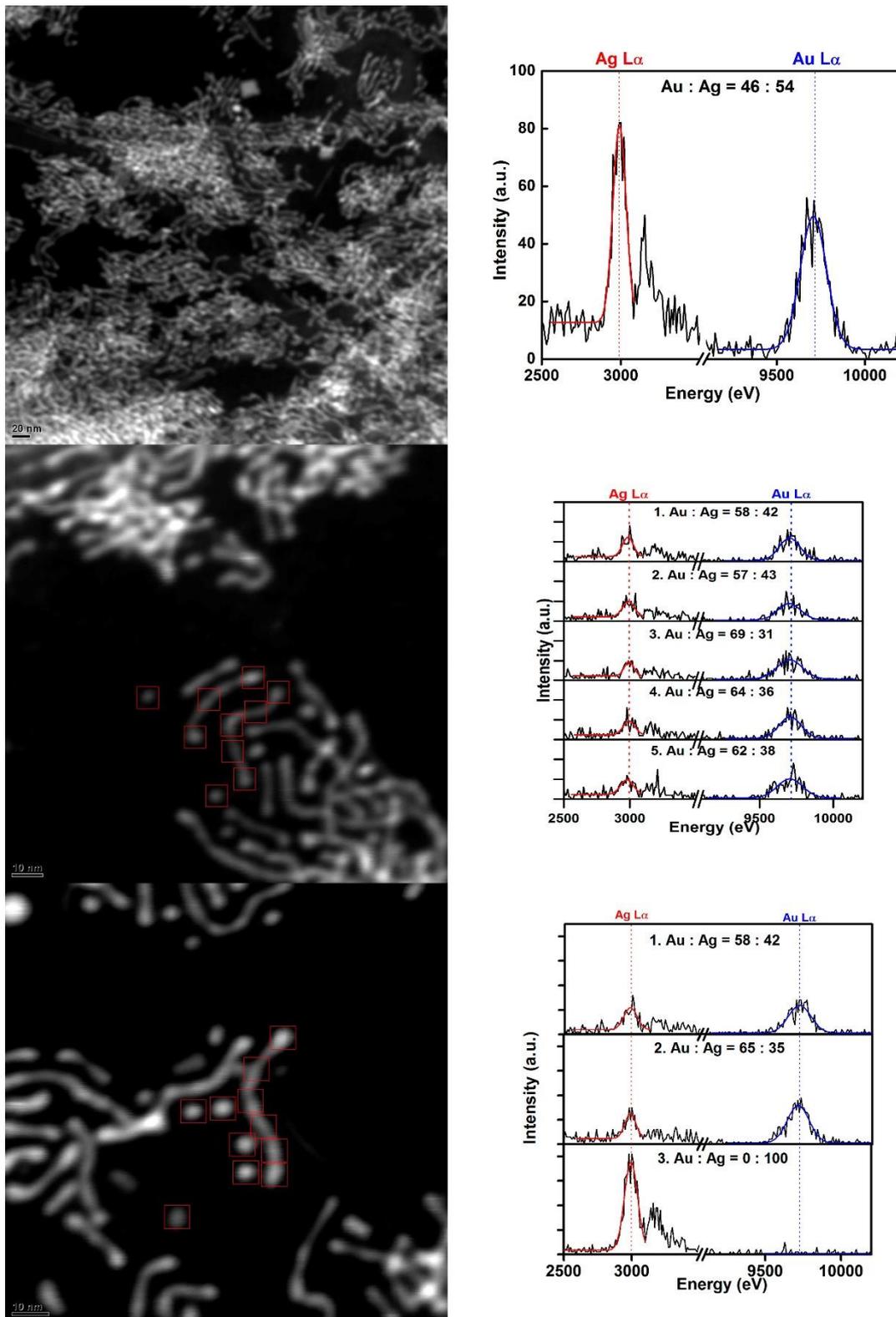
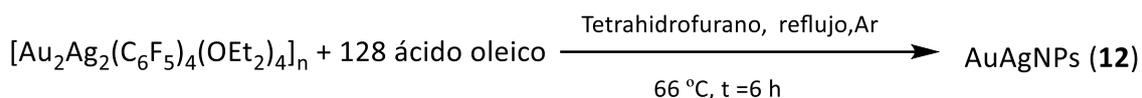


Figura 24: Imágenes obtenidas mediante STEM-HAADF (izquierda) y espectros de EDS (derecha) realizados sobre sobre una muestra de **11**.

Con el objetivo de comprobar el efecto inducido por el ácido oleico sobre el control de forma de estas nanoestructuras bimetalicas se continuó aumentando la cantidad de este agente estabilizante en la síntesis de las nanoestructuras. Así, se llevó a cabo la reacción de descomposición del precursor bimetalico aumentando la cantidad de ácido oleico utilizada hasta alcanzar una proporción molar de oro:plata:surfactante 2:2:128 (Ecuación 6).



Ecuación 6

La caracterización espectroscópica de absorción UV-Vis-NIR de la disolución coloidal de **12** (Figura 25) revela la presencia de una banda situada a alta energía, cuyo máximo de absorción se desplaza, en este caso, hasta 514 nm y la presencia de la banda ya asociada al plasmón de propagación en el rango de 800 – 1400 nm, a baja energía. No obstante, esta última banda presenta una intensidad mucho menor que en el caso anterior, lo que indica un cambio de tendencia con respecto a las reacciones anteriores (nanopartículas **9 – 11**).

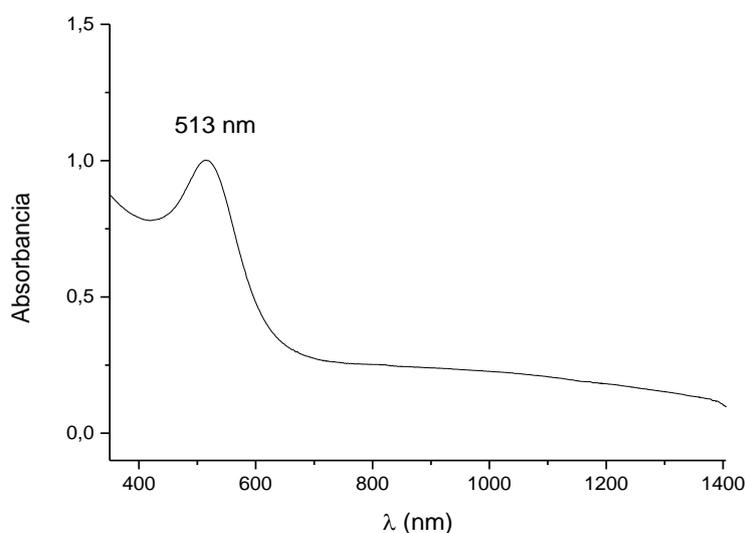


Figura 25: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **12**.

En las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **12** (Figura 26) se observa una población de nanohilos que poseen un grosor similar a los obtenidos anteriormente (3 nm aproximadamente) y una longitud muy variable (20-50 nm). Por otro lado, se pueden distinguir también dos tipos de nanopartículas esféricas: en primer lugar una población de nanopartículas esféricas que presentan de diámetro promedio de  $4.6 \pm 1.1$  nm (Figura 27) y, en segundo lugar, una población de nanopartículas pseudoesféricas de mayor tamaño. A primera vista se puede observar que el aumento de la cantidad de ácido oleico de 64 a 128 equivalentes ya no favorece un control sobre el crecimiento de nanohilos bimetálicos de mayor longitud, sino que este aumento en la proporción de ácido invierte la tendencia y da lugar a la obtención de nanohilos de menor tamaño y nanopartículas pseudoesféricas de tamaño variable, lo que se refleja a su vez en la disminución de la intensidad de la absorción del plasmón de propagación

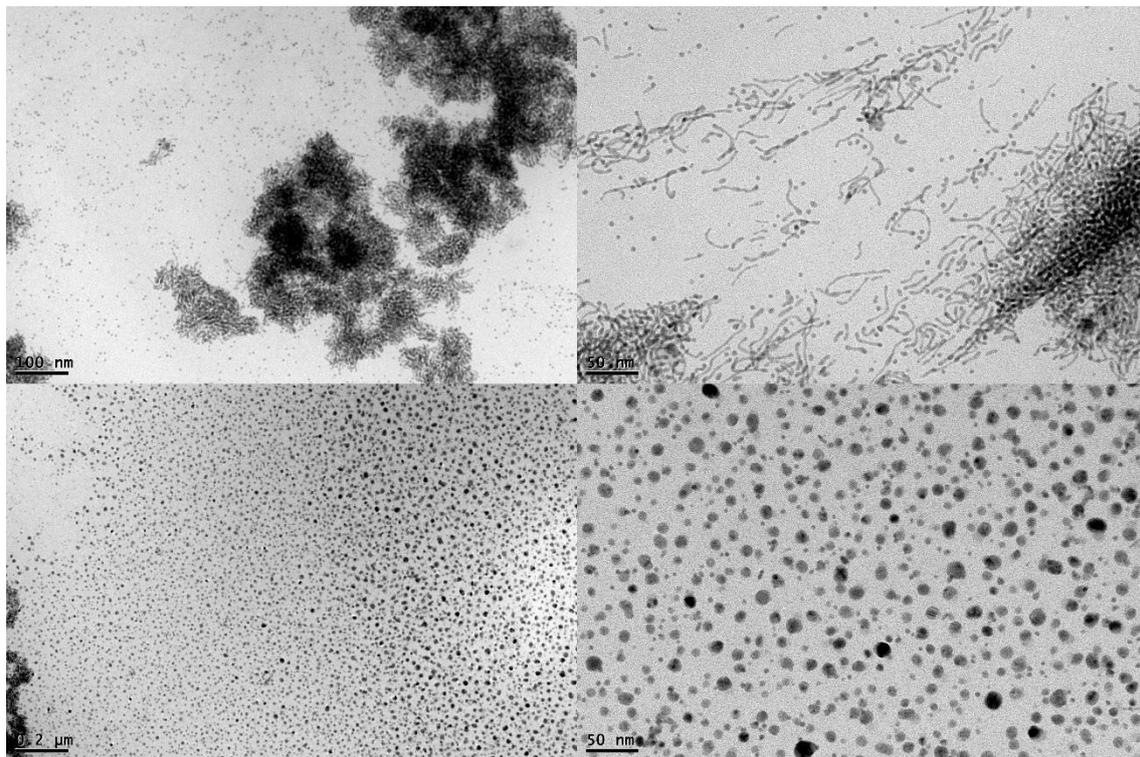


Figura 26: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata **12**.

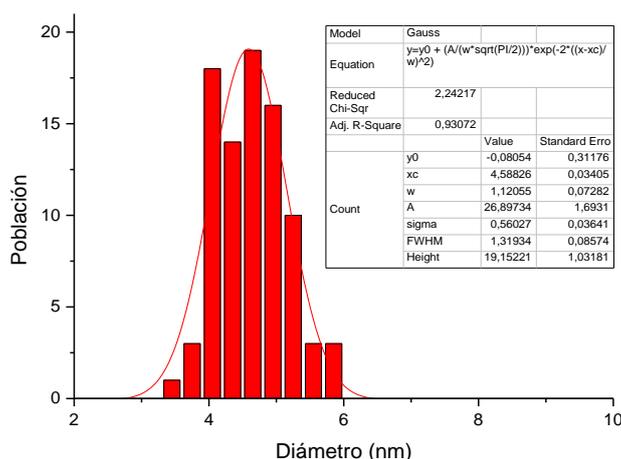
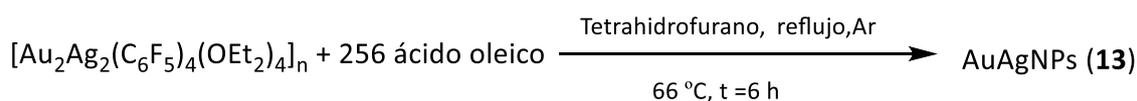


Figura 27: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas esféricas de pequeño tamaño

12.

Finalmente, para comprobar si la inversión de la tendencia en el crecimiento de los nanohilos se confirma al aumentar la cantidad de ácido oleico añadido, se ha llevado a cabo la reacción de descomposición del precursor bimetálico en presencia de la cantidad necesaria de ácido oleico para obtener una relación molar 2:2:256 (Ecuación 7).



Ecuación 7

La caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR de la disolución coloidal de **13** (figura 28), muestra la presencia de una banda situada a alta energía, cuyo máximo de absorción aparece a 514 nm. También en este espectro se puede apreciar la práctica desaparición de la banda situada entre 800 – 1400 nm que se observaba en casos anteriores (nanopartículas **9 – 12**). A la vista de los resultados obtenidos en este proceso de síntesis, en el que al introducir un gran exceso de agente estabilizante el porcentaje de nanohilos disminuye, se podría pensar que la disminución de la intensidad de la banda relacionada con el plasmón de propagación estaría

relacionada con la obtención de nanoestructuras no anisotrópicas o, en su caso, con una muy baja concentración de nanoestructuras de forma anisotrópica.

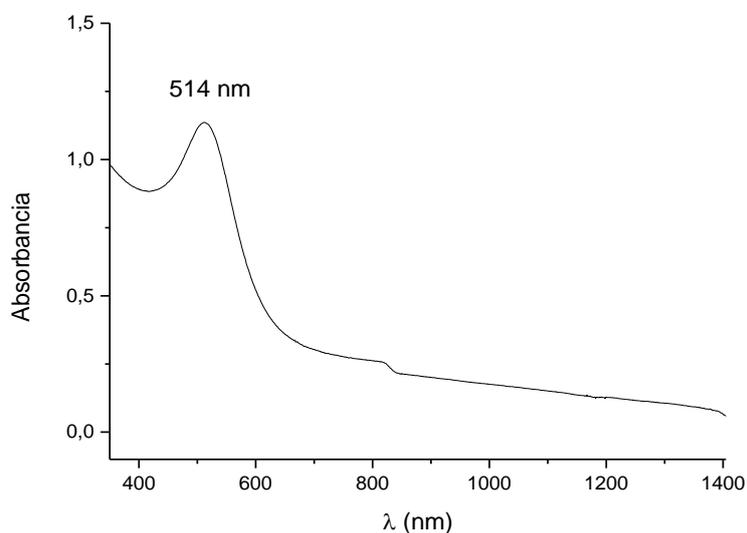


Figura 28: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetalíticas de oro y plata **13**.

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 29) confirman las observaciones del espectro de absorción UV-Vis-NIR, ya que la muestra está formada prácticamente en su totalidad por nanopartículas esféricas que presentan un diámetro promedio de  $4.3 \pm 0.8$  nm (Figura 30), similar al tamaño de las nanopartículas obtenidas en el caso de emplear la proporción oro:plata:ácido oleico 2:2:128 (nanopartículas **12**). Estas nanopartículas serían las responsables de producir una banda de absorción a 514 nm, debida a una resonancia de plasmón localizado. Por otro lado, la absorción descendente en intensidad entre 600 y 1400 nm podría estar relacionada con la presencia de una baja concentración de nanohilos de tamaño corto (aproximadamente 20 nm) observados en algunas zonas de la muestra microscópica.

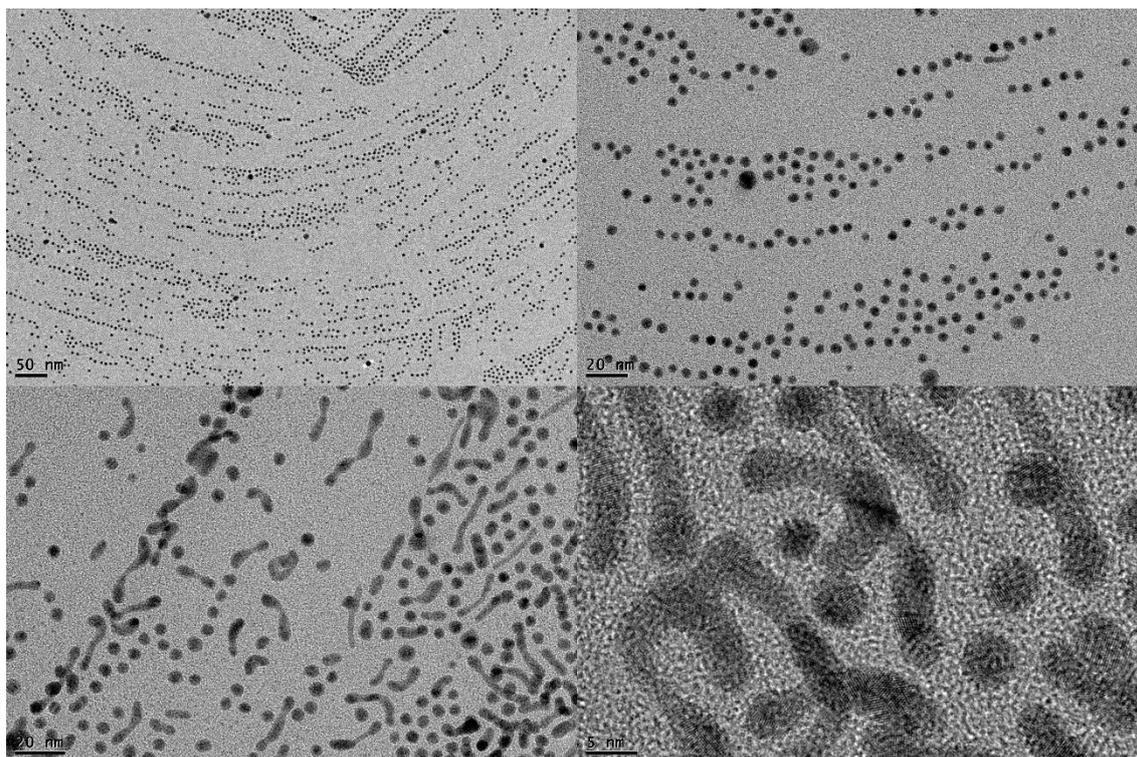


Figura 29: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **13**.

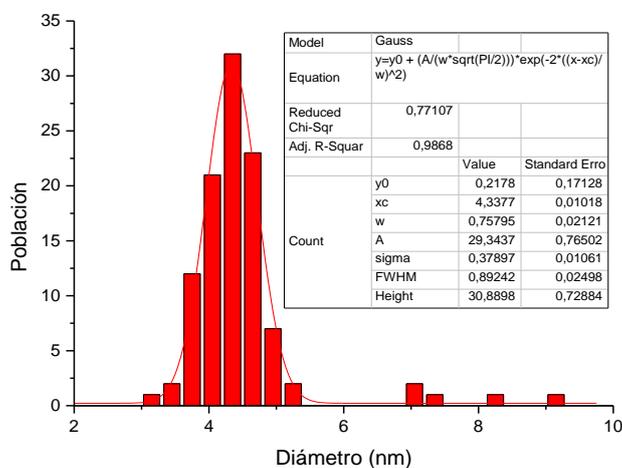


Figura 30: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **13**.

En la figura 31, que aparece a continuación, se muestra un esquema, a modo de resumen, de los estudios de microscopía electrónica de transmisión y de espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR realizados sobre las diferentes nanopartículas sintetizadas en este apartado.

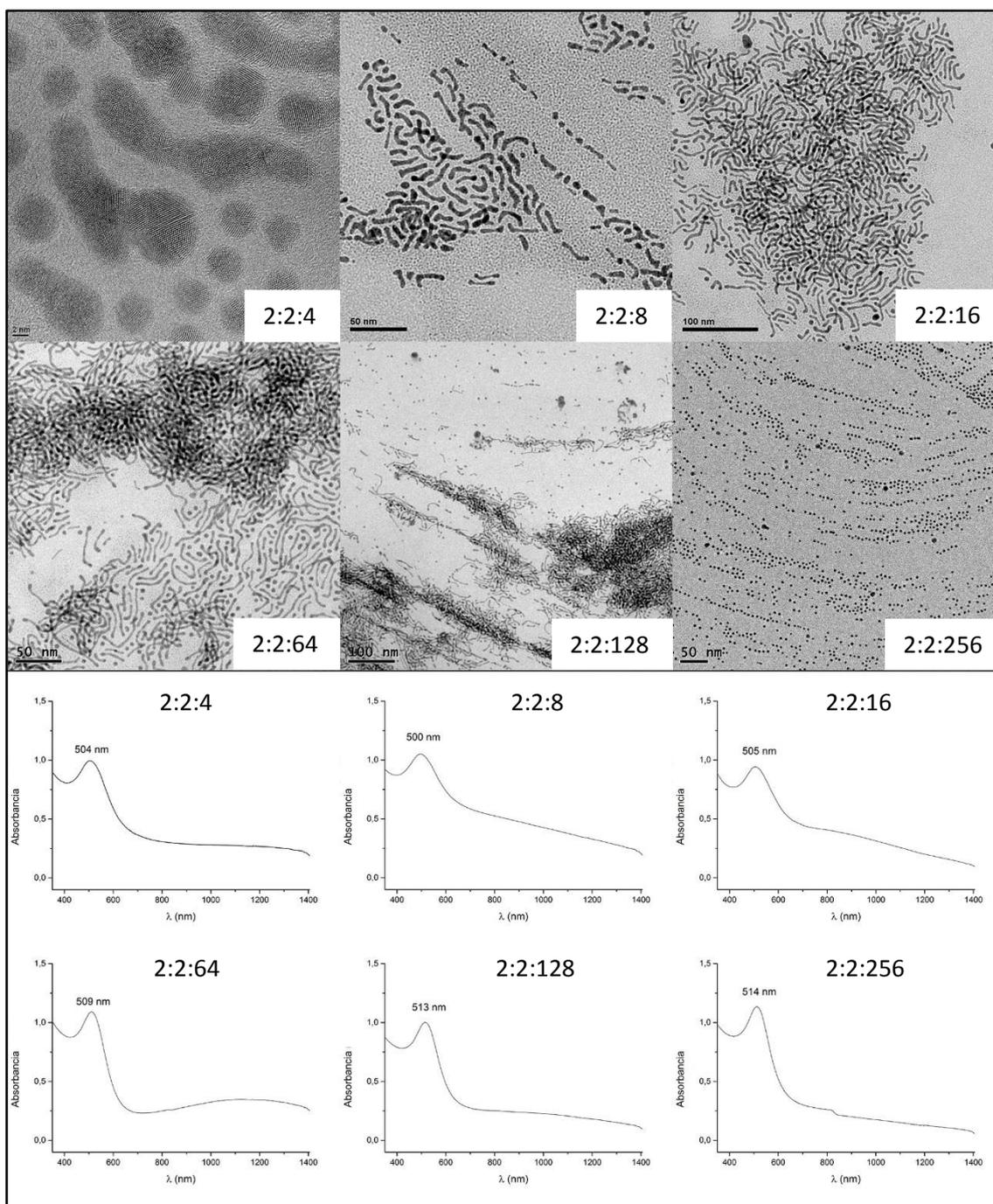


Figura 31: Resumen de las imágenes de MET realizadas sobre las nanoestructuras sintetizadas en este apartado y sus espectros de absorción UV-Vis.

A la vista de los resultados obtenidos en esta serie de reacciones se pueden obtener varias conclusiones interesantes. El aumento en la proporción de ácido oleico desde 4 equivalentes hasta 64 equivalentes permite un buen control en la síntesis de nanohilos, ya que se observa un aumento de la relación de aspecto con las cantidades crecientes de ácido oleico. A partir de una mayor cantidad de ácido oleico (128

equivalentes) ya no se favorece la formación de nanohilos de mayor longitud, probablemente debido a que las nanopartículas formadas en la fase de nucleación a temperatura de reflujo del tetrahidrofurano (66 °C) están rodeadas de una gran cantidad de ácido oleico en todas las direcciones del espacio, lo que no favorecería un crecimiento anisotrópico. En el caso de emplear 256 equivalentes de ácido oleico la mayoría de las nanopartículas son esféricas. En todos los casos, los nanohilos de oro y plata formados aparecen junto con nanopartículas esféricas de diferentes tamaños. En el caso del empleo de 64 equivalentes de ácido oleico la proporción de nanohilos es mayoritaria.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figuras 13 y 23) y de difracción de electrones muestran que los nanohilos no son monocristalinos, sino que están formados por dominios cristalinos entre los que se aprecian claramente las interfases. Esta observación, junto con el hecho de que se aprecian nanopartículas esféricas en todas las muestras, sugiere que en la etapa inicial de nucleación se formarían nanopartículas esféricas. Estas nanopartículas esféricas podrían actuar como semillas para el crecimiento de los nanohilos, siendo el ácido oleico la especie molecular que dirige el crecimiento, preferentemente anisotrópico. Como se ha descrito en la Introducción de este capítulo, el empleo de ligandos estabilizantes como la oleilamina o el ácido oleico <sup>[29]</sup> permiten el bloqueo del crecimiento de ciertas caras de las nanopartículas semilla y permiten el crecimiento a partir de otras que interaccionan débilmente con el ligando. La aproximación de dos caras de este tipo favorecería el crecimiento anisotrópico. En la mayoría de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y, especialmente, en las de alta resolución (Figuras 13 y 23) se observan heteroestructuras nanopartículas-nanohilo al final de muchos de los nanohilos. Además, las nanopartículas al final de los nanohilos muestran mayores diámetros que los de los nanohilos que emanan de ellas. Esta observación ha sido anteriormente indicada para nanohilos ultrafinos de oro y plata <sup>[6]</sup> y sugiere que los átomos difunden desde las nanopartículas hacia los nanohilos hasta que finalmente la forma de las nanopartículas queda suavizada y desaparece con el tiempo.

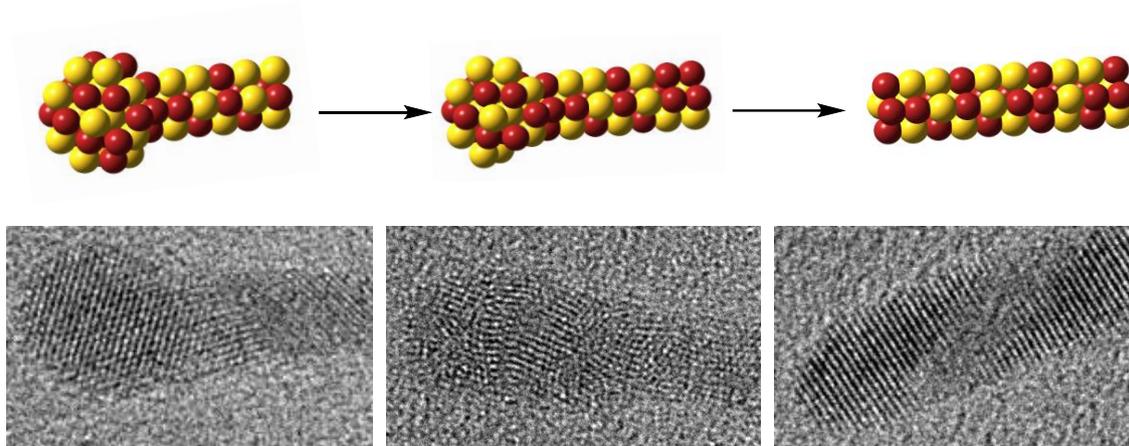


Figura 32: Imágenes de MET de alta resolución de heteroestructuras nanopartícula-nanohilo.

Otro resultado interesante obtenido en el análisis estructural de los nanohilos es que, si bien la estructura esperada para oro y plata de tipo cúbica centrada en las caras (*fcc*) se detecta en todas las muestras analizadas, también se observa para los nanohilos de oro y plata **8** obtenidos con una proporción oro:plata:ácido oleico 2:2:4 la presencia de la estructura cristalina hexagonal compacta (*hcp*) para la plata, mucho menos habitual. Esta fase no se ha localizado en las nanoestructuras **11**.

Por otra parte, el análisis composicional realizado mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido y de energía dispersiva de rayos-X en las nanoestructuras **8** y **11** también revela conclusiones interesantes. Como se puede apreciar en las figuras 14 y 24, el análisis de energía dispersiva de rayos-X se ha realizado en tres condiciones diferentes. En primer lugar, se ha realizado un análisis global de las nanopartículas **8** y **11** observándose una composición similar en ambos casos, esto es, una composición oro-plata enriquecida en plata: 45:55 (**8**) y 46:54 (**11**). Por otro lado, el análisis local de los nanohilos muestra una composición promedio ligeramente enriquecida en oro en los nanohilos de oro y plata **8** y **11**. Finalmente, se ha llevado a cabo un análisis local sobre nanopartículas esféricas encontradas en las dos muestras. El resultado obtenido en este análisis muestra composiciones oro-plata irregulares, observándose incluso nanopartículas de plata. En cualquier caso no se puede hacer un análisis estadístico de la composición de las nanopartículas esféricas, ya que solo se

analizan tres ejemplos en cada muestra. Como se ha comentado anteriormente, a la vista del análisis realizado mediante técnicas de microscopía electrónica se puede pensar en que la formación de los nanohilos podría tener lugar a partir de la coalescencia, dirigida por ácido oleico, de nanopartículas semilla formadas en la etapa de nucleación. Esta estrategia sintética sería similar a la descrita por Xia y colaboradores [39] que muestran como el compuesto de oro(I) [AuCl(oleilamina)] de naturaleza polimérica debido a las interacciones de oro(I)-oro(I) forma nanohilos ultrafinos de oro en presencia de nanopartículas de plata. Los autores indican que, aunque el papel de las nanopartículas de plata no estaba claro, probablemente actuaba acelerando la velocidad de reducción de oro(I) a oro(0). En el caso de los nanohilos ultrafinos descritos por Li y colaboradores [6], la correducción de sales de oro(III) y plata(I) por el ligando octadecilamina conduce inicialmente a nanopartículas esféricas de tamaño muy pequeño (1.5 – 3 nm) que, mediante un mecanismo de crecimiento orientado, dan lugar a la formación de nanohilos ultrafinos. Este mecanismo es, probablemente, el más parecido al que se propone en este capítulo. Así, en el apartado 2.3 se describe un estudio resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  y de infrarrojo que se centra en el proceso de formación de los nanohilos de oro y plata a nivel molecular. Las especies formadas en disolución en este proceso permiten extraer conclusiones que estarían de acuerdo con esta propuesta.

Uno de los resultados más intrigantes de la síntesis de estos nanohilos de oro y plata es el hecho de que la composición de los mismos aparezca más enriquecida en oro que el resto de la muestra. En este sentido, Shi y colaboradores [37] han publicado recientemente un estudio sobre la síntesis y caracterización de nanohilos de oro ultrafinos estabilizados mediante dendrímeros. De manera análoga a nuestro caso, en este estudio los autores sintetizan nanohilos ultrafinos de oro a partir de mezclas de sales de oro(III) y de plata(I), con una proporción inicial de oro:plata 15:5. El análisis composicional de la muestra final mediante espectrometría óptica de emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) muestra una relación oro:plata 3.56:1, pero un análisis más detallado muestra la existencia de nanopartículas pseudoesféricas de plata de tamaño grande y nanohilos ultrafinos de oro, en los que la

presencia de plata es indetectable por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los autores sugieren un mecanismo de formación de los nanohilos de oro asistido por iones de plata mediante cálculos DFT. Los iones plata(I) se reducen selectivamente sobre las caras [1 0 0] del empaquetamiento cúbico centrado en las caras del oro, ya que éstas muestran una carga negativa mayor y, por tanto, una mayor atracción por los iones plata(I). Este proceso de deposición/reducción de plata(I) en las caras [1 0 0] daría lugar a una migración anisotrópica de átomos de oro a dichas caras para introducir los átomos de plata hacia el interior de la nanoestructura, ya que es una situación energéticamente más favorecida, lo que conduce, tras la deposición sucesiva de átomos de plata sobre esa cara, a la formación de las estructuras anisotrópicas. En nuestro caso, el resultado de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X muestra una mayor proporción de oro en los nanohilos formados y una proporción de plata en la muestra ligeramente superior, quedando este metal localizado en las partículas esféricas (Figuras 14 y 24). Por lo tanto, un mecanismo similar al descrito por Shi y colaboradores junto con el efecto plantilla realizado por las moléculas de ácido oleico podría ser el responsable en nuestro caso del crecimiento de los nanohilos de oro y plata.

Por otro lado, como se ha comentado en el capítulo anterior, el estudio mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR permite relacionar la posición del máximo de la banda de absorción del plasmón de resonancia superficial con la composición metálica de las nanopartículas sintetizadas. Si se trata de nanopartículas bimetalicas de oro y plata esféricas de pequeño tamaño, la banda de absorción se situará entre los límites correspondientes a la absorción de nanopartículas esféricas de plata (400 nm) y de oro (530 nm), pero en el caso de nanoestructuras que presenten otro tipo de morfología el plasmón de resonancia puede encontrarse desplazado debido al aumento del área superficial y al número de esquinas agudas en la nanopartícula <sup>[40]</sup>. Se espera que estos plasmones de resonancia superficial aparezcan desplazados hacia el rojo (menor energía) aunque, en algunos casos, cuando están presentes en la muestra diferentes morfologías, pueden dar lugar a señales ensanchadas <sup>[41]</sup>. En el caso concreto de los nanohilos de oro y plata aquí descritos, de acuerdo con los estudios comentados, los espectros de absorción UV-Vis muestran la presencia de dos bandas muy anchas, una

situada aproximadamente a 500 nm y otra, a menor energía, entre 700 y 1400 nm. Por tanto, la banda situada a mayor energía (500 nm), se correspondería con una mezcla de absorciones debidas al plasmón de resonancia superficial localizado de nanopartículas esféricas y al plasmón de resonancia superficial transversal de los nanohilos ultrafinos. Además, apoyándonos en los estudios realizados mediante espectroscopía de energía de dispersión de rayos-X, se puede afirmar que la posición de esta banda, se corresponde con una composición oro:plata similar, aunque ligeramente predominante en plata, 45:55. Por su parte, la absorción de baja energía se podría relacionar con la resonancia de plasmón de propagación asociada con la morfología anisotrópica de los nanohilos de oro y plata <sup>[42,43]</sup>. Si se observa esta banda (Figura 31) conforme aumenta la proporción de ácido oleico desde 4 hasta 64 equivalentes, se observan dos características. La primera es que la intensidad relativa de esta banda con respecto a la del plasmón localizado aumenta, lo que estaría de acuerdo con una mayor concentración de nanohilos. Por otro lado, el desplazamiento de esta banda hacia el rojo, especialmente en la proporción oro:plata:ácido oleico 2:2:64, estaría de acuerdo con una mayor longitud de los nanohilos <sup>[30]</sup>.

### b) Empleo de ácido oleico como agente estabilizante y como disolvente.

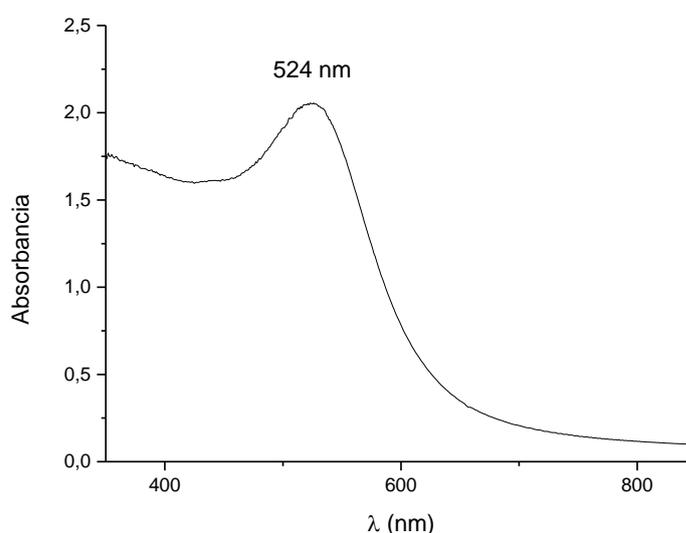
Como se ha comentado al inicio de la discusión de resultados de este capítulo, a continuación se mostrarán los resultados obtenidos en la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas de oro y plata empleando para ello ácido oleico puro en ausencia de disolvente orgánico.

En primer lugar, se ha llevado a cabo la descomposición del precursor bimetálico  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$  en ácido oleico reproduciendo las condiciones de temperatura y tiempo utilizadas en el apartado anterior cuando se utilizaba tetrahidrofurano como disolvente, es decir, a 66 °C durante 6 horas, pero sin agitación magnética (Ecuación 8).



Ecuación 8

Como resultado de esta reacción se obtiene una disolución de color morado y un sólido negro que se redisuelve en hexano, dando lugar a una disolución del mismo color que el sobrenadante. La caracterización de este sólido redissuelto mediante espectroscopía de absorción UV-Vis en hexano muestra la presencia de una banda de absorción a 524 nm.

Figura 33: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **14**.

En este caso, las imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de transmisión revelan la formación de redes de nanopartículas anisotrópicas de tamaño irregular como se muestra en la figura 34. En estas imágenes se puede observar cómo estas redes se forman mediante la unión de nanohilos durante su etapa de crecimiento. Además, también aparece una pequeña población de nanopartículas esféricas, cuyo tamaño de diámetro promedio es de  $4.1 \pm 0.7$  nm (Figura 35).

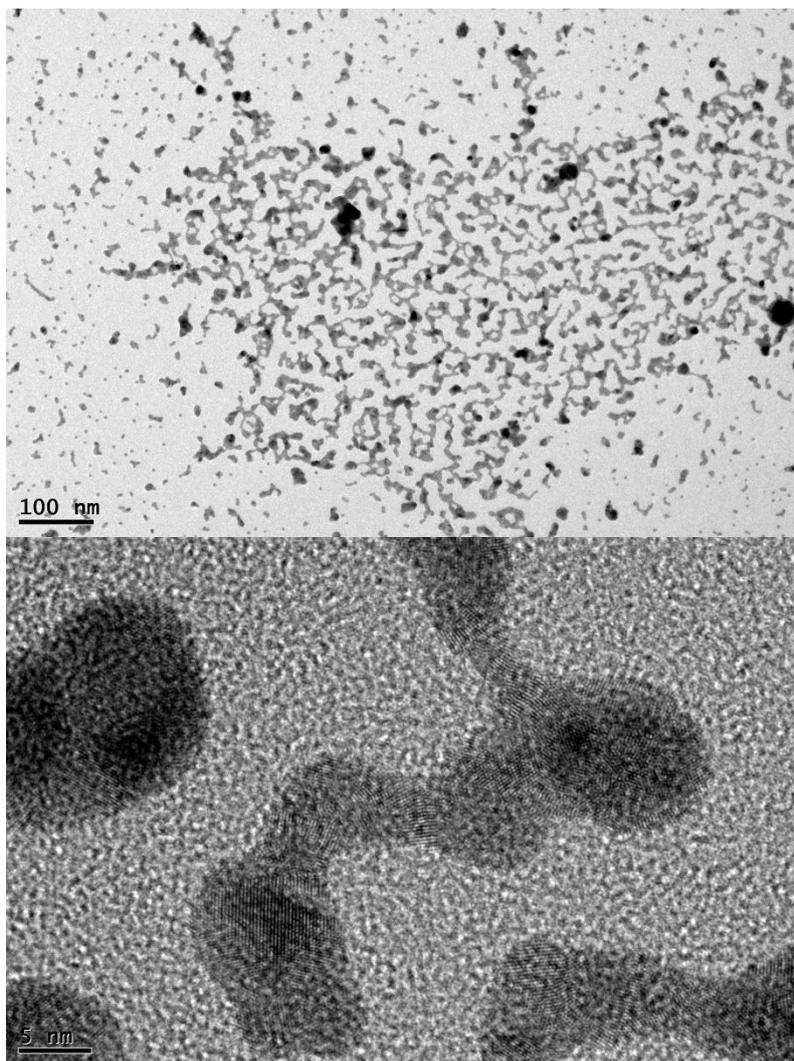


Figura 34: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata **14**.

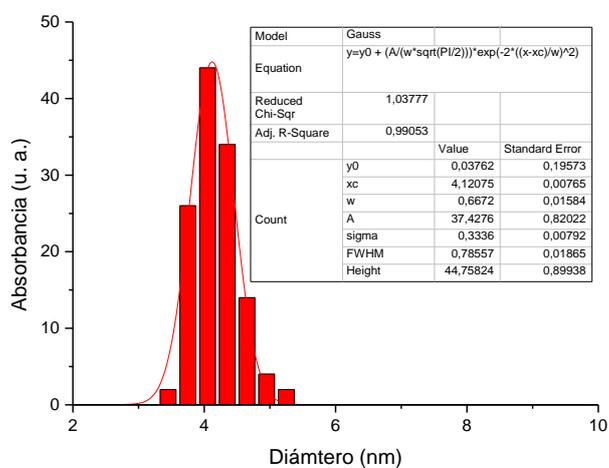


Figura 35: Histograma de distribución de anchura de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata **14**.

Este tipo de redes formadas a través de nanohilos metálicos han sido descritas con anterioridad [44,20-22,45]. Así, Ramanath y colaboradores [46] describieron la formación de este tipo de nanoestructuras monometálicas de oro o de plata en la interfase agua-tolueno. Los autores proponen una nueva ruta sintética para la formación de redes metálicas de nanohilos a baja temperatura a través de la coalescencia de unidades nanométricas. Como se puede observar en la figura 36, las nanopartículas esféricas formadas en disolución acuosa coalescen en la interfase tolueno-agua al agitar la mezcla, formando redes de nanohilos que se encuentran pasivados por moléculas de tolueno, permitiendo así su control de forma.

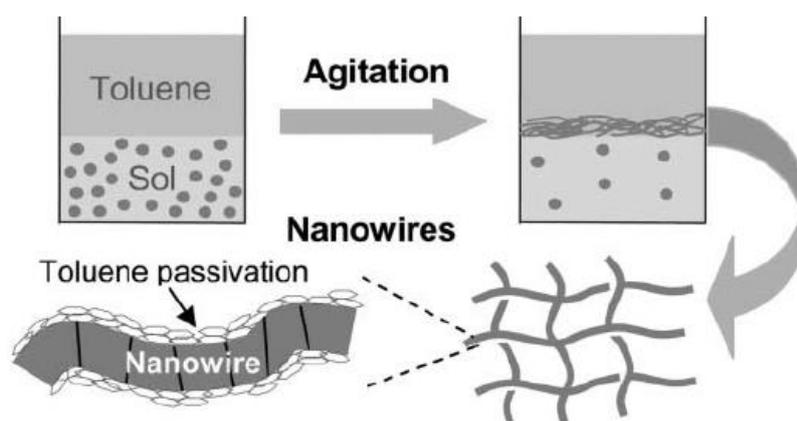


Figura 36: Síntesis de nanohilos metálicos libres de plantilla.

Por otro lado, se ha llevado a cabo esta reacción de descomposición del precursor bimetálico en ácido oleico a temperatura ambiente durante 72 horas (Ecuación 9).



Ecuación 9

Este proceso de síntesis conduce a la aparición de una disolución de color rojizo junto con un sólido de color negro. Una vez separados, se añade acetona a la disolución para conseguir la precipitación de las especies presentes, que se redisuelven posteriormente en tetrahidrofurano. La caracterización de la disolución mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 37) muestra la formación de redes similares a las obtenidas en el caso anterior, cuando la reacción se lleva a cabo a 66 °C.

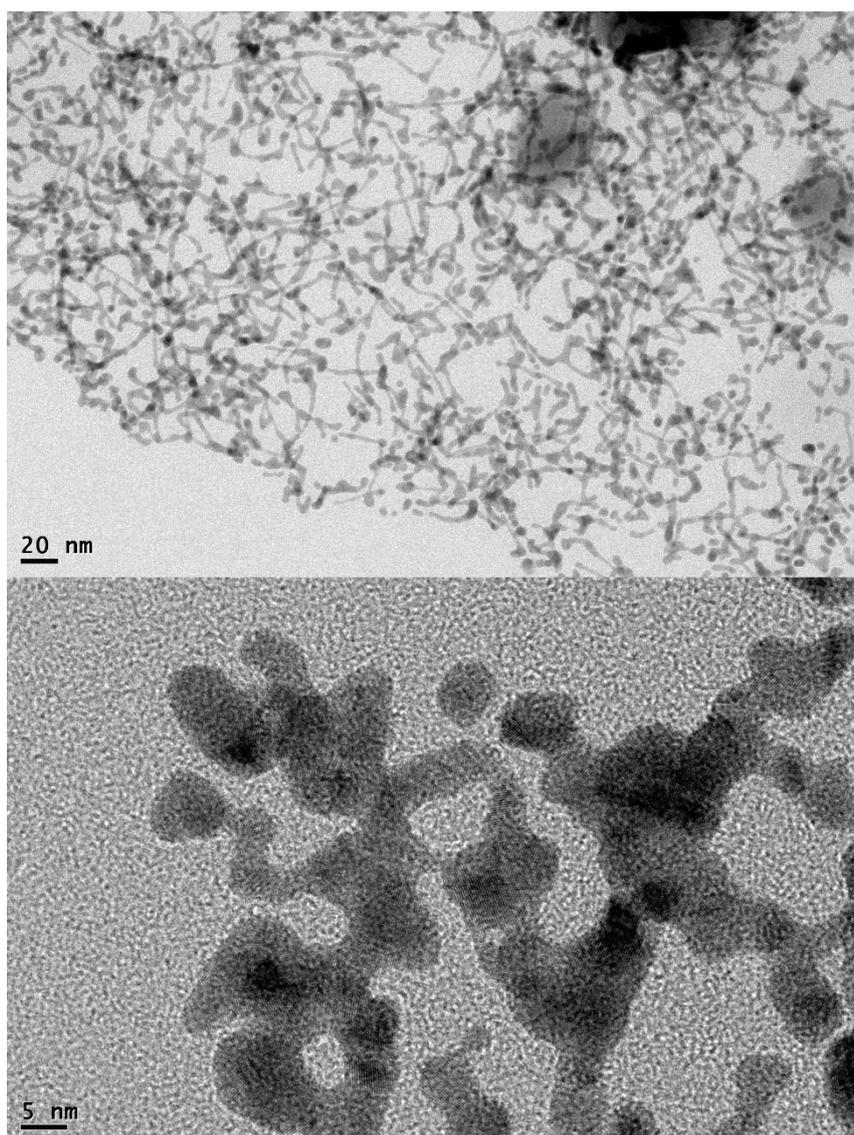


Figura 37: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata de la disolución **15**.

Por su parte, la caracterización del sólido redisperso en hexano mediante microscopía de transmisión electrónica muestra la obtención de nanohilos ultrafinos de

oro y plata de gran longitud, que llegan a alcanzar incluso los centenares de nanómetros, como se muestra en las imágenes de microscopía electrónica que aparecen en la figura 38, que se muestra a continuación. Además, estos nanohilos obtenidos presentan un grosor muy fino, de tan solo  $1.7 \pm 0.5$  nm, que se mantiene constante a lo largo de toda la nanoestructura (Figura 39).

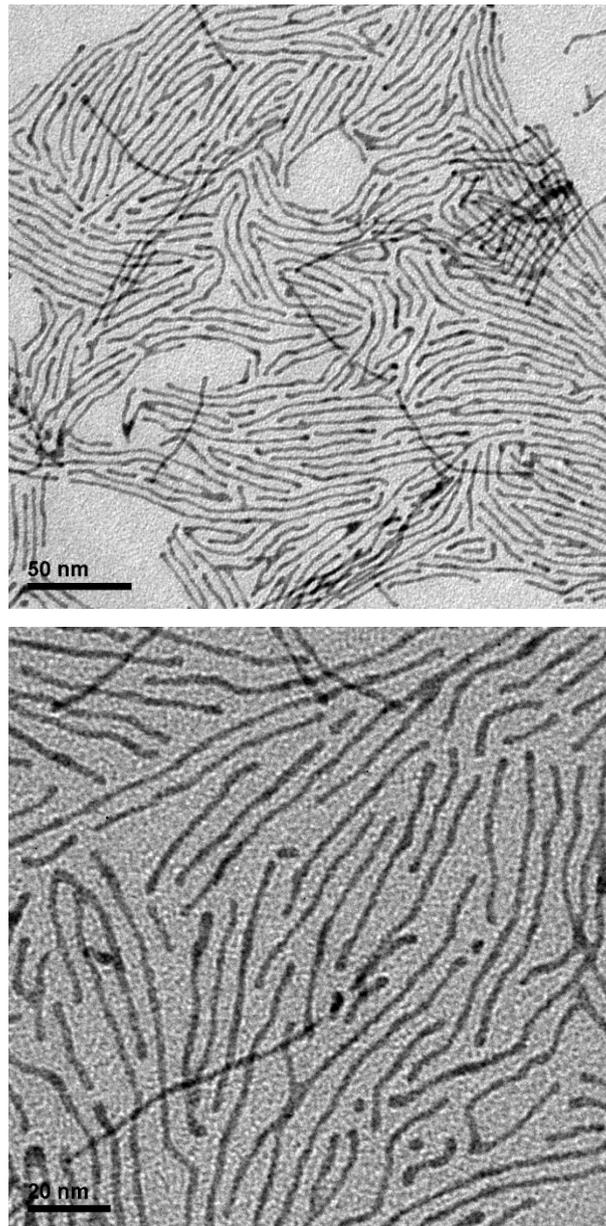


Figura 38: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetálicas de oro y plata de la disolución 15.

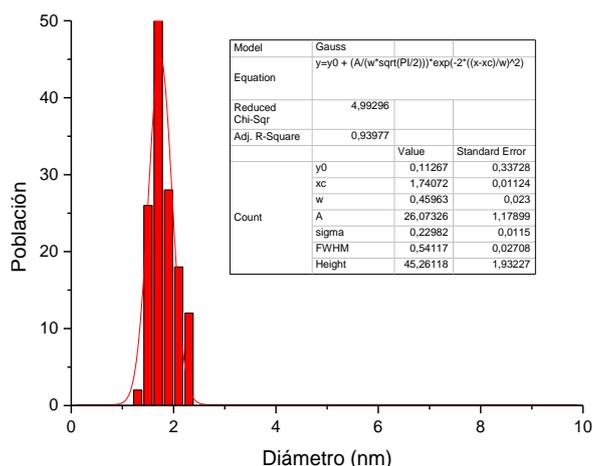


Figura 39: Histograma de distribución de anchura de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **15**.

Estos nanohilos ultrafinos no son solubles en disolvente orgánico, probablemente debido a su gran longitud, lo que imposibilita la realización de un estudio de sus propiedades plasmónicas en disolución.

A la vista de estos resultados se puede concluir que cuando la reacción se lleva a cabo a 66 °C, sin agitación magnética y empleando ácido oleico tanto como agente estabilizante como a modo de disolvente, a diferencia de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata sintetizadas en los casos anteriores en los que se utilizaba tetrahydrofurano como disolvente, estas condiciones de reacción permiten la formación de redes metálicas de nanohilos formadas por la coalescencia de los mismos en medio de reacción. Por otro lado, si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, el proceso de formación de las nanopartículas es más lento y transcurridas 72 horas de reacción, se puede observar la formación de nanohilos ultrafinos rectos que presentan una relación de aspecto muy alta.

De nuevo, en este caso, el estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de una muestra de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata **15** (Figura 40) ha permitido encontrar una única estructura cristalina para

átomos de oro y plata, de tipo cúbica centrada en las caras, no encontrándose la estructura hexagonal compacta que se ha observado en el caso de las nanopartículas **8** para la plata.

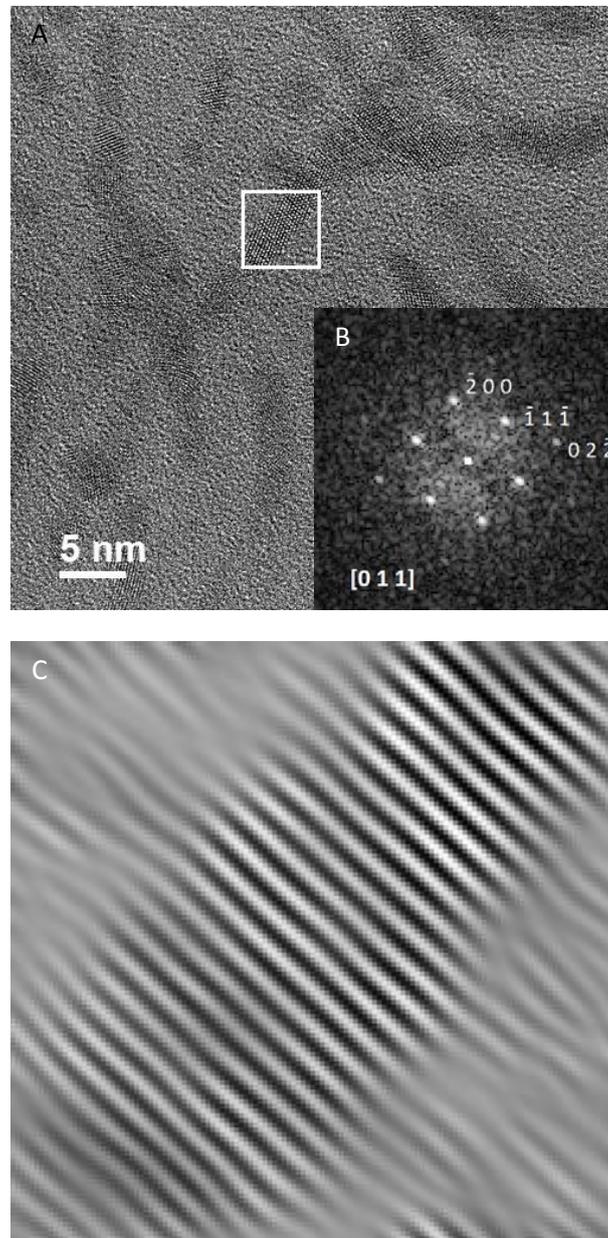


Figura 40: A) Imagen de HRTEM y B) Difractograma numérico de la zona seleccionada (cuadro blanco en la imagen A), C) Imagen filtrada de HRTEM correspondiente al eje de zona [0 1 1] de la red cristalina cúbica centrada en las caras de oro y plata **15**.

Mediante este estudio se trató de determinar, también, la dirección del crecimiento de los nanohilos ultrafinos, definida a lo largo del eje de los mismos. Sí bien es cierto que existen pequeñas desviaciones con respecto a la recta de crecimiento debido a la alta relación de aspecto de los nanohilos, estas desviaciones pueden ser producidas por defectos y/o cambios muy localizados en la orientación cristalina de la zona en la que se producen. Así, se puede afirmar que el crecimiento de los nanohilos se produce sistemáticamente a lo largo de la dirección (111) y, por tanto, que éstos son monocristalinos.

También se ha llevado a cabo el estudio de la muestra sólida de **15** a través de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X y, como se observa en la figura 41, la composición oro:plata es muy similar. De nuevo el análisis de nanopartículas individuales muestra una composición muy irregular, encontrándose nanopartículas con composición mayoritaria en oro e, incluso, composición exclusiva en plata. En el caso del análisis de energía dispersiva de rayos-X a lo largo de un nanohilo ultrafino, se observa que la composición es bimetálica de oro y plata y homogénea en toda la nanoestructura.

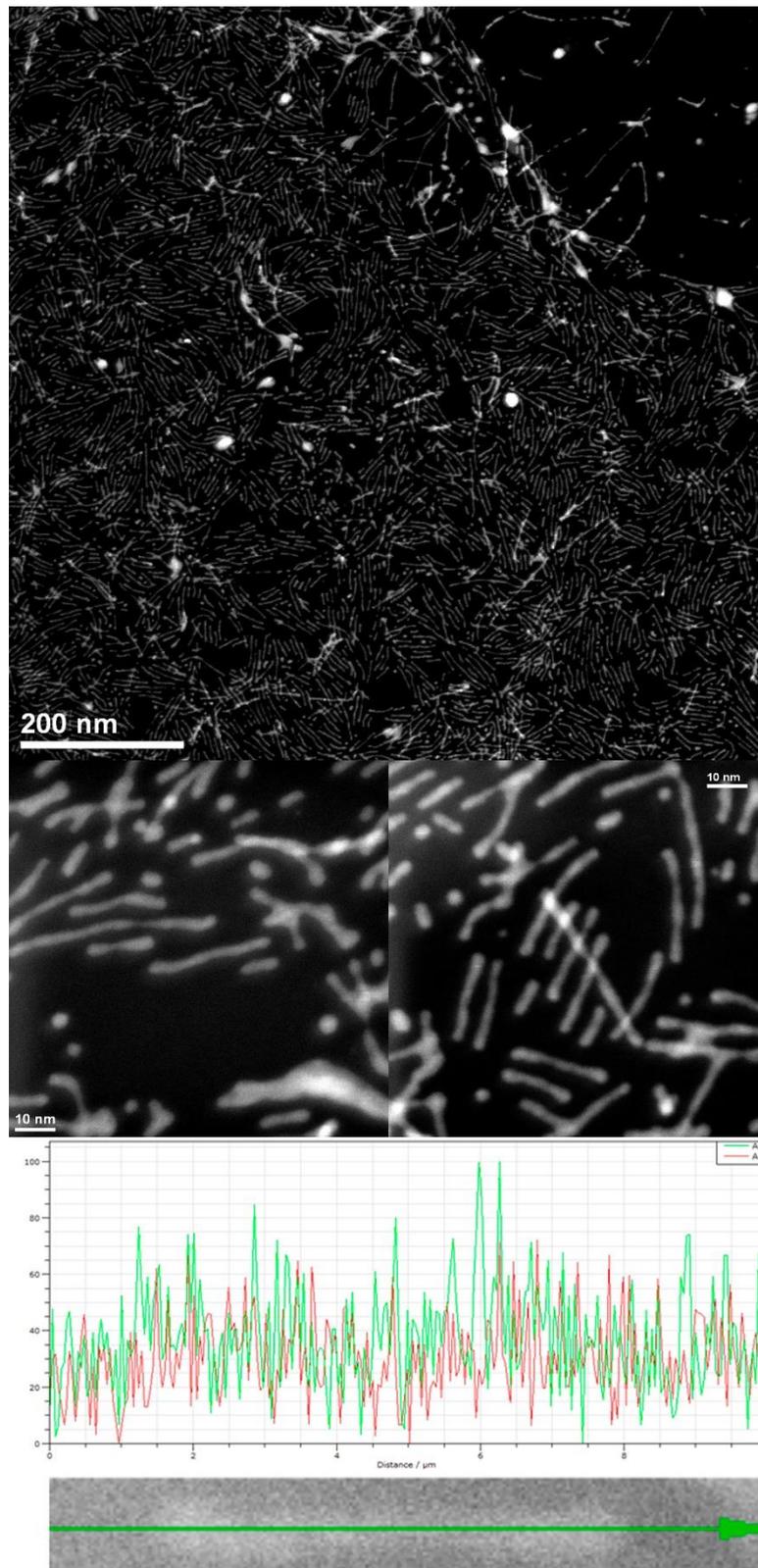


Figura 41: Imágenes obtenidas mediante STEM-HAADF (arriba) y perfil de EDS (abajo) realizados sobre sobre una muestra de **11**.

### 2.3 ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA FORMACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS.

De nuevo, al igual que en el capítulo anterior, se ha intentado obtener un mejor conocimiento del mecanismo de formación de las nanoestructuras bimetálicas a nivel molecular y, así, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de descomposición del compuesto organometálico de oro y plata en presencia de ácido oleico a través de diferentes técnicas, como pueden ser espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR, resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ , espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. Estas tres últimas nos permitirán conocer las especies que están presentes o los intermedios que se forman durante la reacción de descomposición del precursor bimetalico y que darán lugar a la formación de las nanopartículas, mientras que la espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR nos permitirá conocer la evolución morfológica de las especies anisotrópicas que se forman en disolución.

- a) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras bimetálicas de oro y plata mediante espectroscopía de absorción UV-vis-NIR.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de descomposición del complejo  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  en presencia de 64 equivalentes de ácido oleico empleando tetrahidrofurano como disolvente a diferentes tiempos mediante espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR, que nos ha permitido conocer la evolución del plasmón de resonancia superficial en el tiempo.

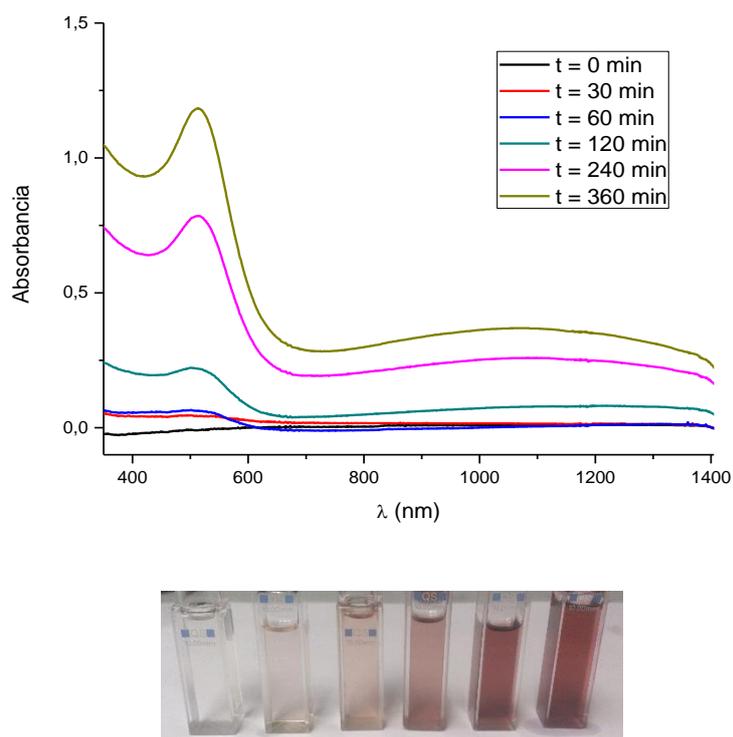


Figura 42: Monitorización de la reacción de síntesis de nanoestructuras **11**.

En la figura 42 se puede apreciar cómo cuando ha transcurrido media hora de reacción, aparece una banda de absorción incipiente a 509 nm, lo que indica que la formación de nanopartículas está comenzando. Tras dos horas de reacción se observa, en primer lugar, un aumento considerable de la intensidad de la banda que aparece a 509 nm y la aparición de otra nueva absorción a menor energía (700 – 1400 nm). A la vista de los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 22), la anchura de la banda situada a mayor energía se podría asociar a la absorción producida por el plasmón de resonancia superficial correspondiente a las nanopartículas esféricas y por el plasmón de resonancia superficial correspondiente a la sección transversal de los nanohilos que se forman en la reacción. Por su parte, la banda situada a baja energía se corresponde con el plasmón de resonancia superficial correspondiente a la sección longitudinal de los nanohilos. En los espectros sucesivos realizados a distintos tiempos de reacción hasta el final de la reacción, tan solo se observa un incremento constante de la intensidad de las bandas ya comentadas. El hecho de que las bandas de absorción correspondientes a los plasmones de resonancia

superficial transversal (509 nm) y longitudinal (700-1400 nm) de estas nanoestructuras unidimensionales no se desplacen en energía durante el tiempo en el que se produce la descomposición del precursor bimetálico utilizado indica que esta descomposición se produce dando lugar a la formación de nanopartículas cuya composición permanece constante a lo largo de la reacción. Además, a partir de las dos horas de reacción los nanohilos de oro y plata estarían claramente formados, aumentando su concentración hasta el final de la reacción.

b) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras bimetálicas de oro y plata mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ , espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo estudio de la evolución de las especies fluoradas presentes en el medio de reacción durante la reacción de descomposición del precursor organometálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  en presencia de 64 equivalentes de ácido oleico mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ . En este estudio, al igual que ha ocurrido en el capítulo anterior, se observa tanto la desaparición como la aparición de señales asociadas a diferentes especies moleculares, lo que nos ha permitido tener mayor conocimiento sobre los intermedios involucrados en el mecanismo de formación de este tipo de nanoestructuras unidimensionales.

A través de los espectros realizados a diferentes tiempos de reacción, se pueden apreciar varios grupos de señales correspondientes a los átomos de flúor situados en las posiciones *orto*, *para* y *meta* de los ligandos pentafluorofenilo presentes en las especies que intervienen en el proceso de formación de las nanopartículas. En primer lugar, en el espectro a tiempo cero de reacción, es decir, cuando se añade el ácido oleico sobre el precursor organometálico en tetrahidrofurano (Figura 43), el grupo de señales más intenso que aparece a -117.5, -162.2 y -167.2 ppm corresponde, al igual que se ha propuesto en el capítulo anterior <sup>[47]</sup>, a los átomos de flúor presentes en dos ligandos unidos a oro en el precursor bimetálico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{oleico})_2]_n$  utilizado. Estas señales

aparecen desplazadas con respecto a las correspondientes al compuesto de partida  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$ , de acuerdo con la sustitución de las moléculas de éter dietílico por ácido oleico.

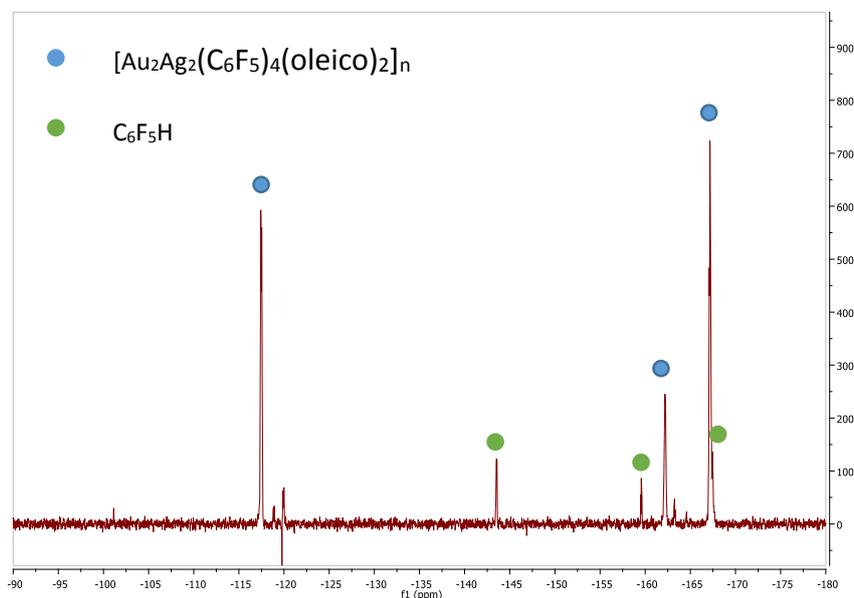


Figura 43: Espectro de RMN de la reacción a tiempo cero.

Aparece también otro grupo de resonancias de menor intensidad a -143.6, -159.8 y -167.6 ppm que corresponde a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta*, respectivamente, de la especie pentafluorobenceno ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ) que se genera como subproducto de reacción. Esta asignación se ha realizado tras comprobar que los desplazamientos químicos de las señales asociadas a la especie generada en la reacción coinciden con los de la especie pura, tal y como se observa en la figura 44 que aparece a continuación.

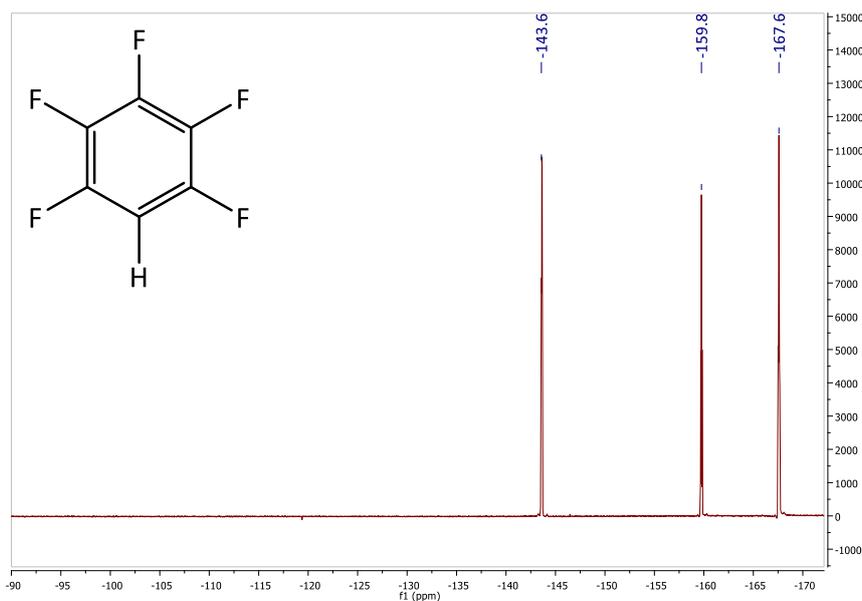
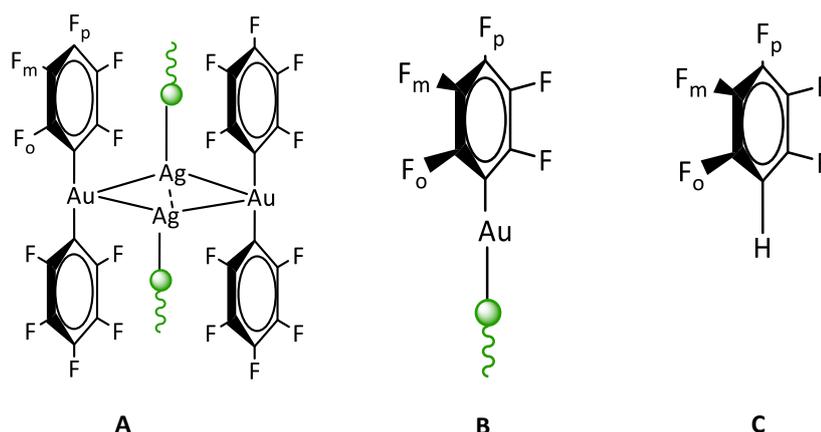


Figura 44: Espectro de RMN de pentafluorobenceno en tetrahidrofurano.

Se distingue también un tercer grupo de señales, aún de menor intensidad, que aparece a -118.9, -163.2 y -167.6 ppm, siendo la especie (B) a la que se corresponden estas señales la que permanece en disolución durante el resto de la reacción junto con cantidades crecientes de pentafluorobenceno ( $C_6F_5H$ ). A la vista de los desplazamientos químicos de estas señales y, por comparación con los resultados obtenidos en el capítulo 1 empleando el ligando hexadecilamina, se podrían asignar a la existencia de un equilibrio de redistribución de ligandos que daría lugar a las especies neutras  $[M(C_6F_5)(oleico)]$  ( $M = Au, Ag$ ). A diferencia del caso anterior, el hecho de que se forme la especie pentafluorobenceno indica que este ligando actúa como base desprotonando las moléculas de ácido oleico, dando lugar, presumiblemente, a las especies  $[M(oleato)]$  ( $M = Au, Ag$ ), que serían los precursores metálicos intermedios, generados en el proceso de reacción. En el caso de la especie de plata(I)  $[Ag(C_6F_5)(oleico)]$ , no se observa su formación en disolución debido, probablemente, a la rápida desprotonación y formación de la especie oleato de plata(I), que sí se identifica mediante espectroscopía infrarroja (ver más adelante). A continuación, en la figura 45 se recogen las estructuras y los desplazamientos químicos de las diferentes especies que se propone que aparecen en disolución.



 = Ácido oleico

$F_o = -117.5$  ppm

$F_p = -162.2$  ppm

$F_m = -167.2$  ppm

$F_o = -118.9$  ppm

$F_p = -163.2$  ppm

$F_m = -167.7$  ppm

$F_o = -143.6$  ppm

$F_p = -159.8$  ppm

$F_m = -167.6$  ppm

Figura 45: Especies fluoradas presentes en la reacción de formación de las nanoestructuras bimetalicas de oro y plata y desplazamientos de sus átomos de flúor.

En la figura 46, que aparece a continuación, se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  registrados a diferentes tiempos de reacción, en los que podemos observar la evolución de las señales que se han comentado anteriormente. En primer lugar, cuando ha transcurrido una hora de reacción, se puede observar que se produce un descenso drástico de las señales correspondientes a la especie (A), debido a que ésta va reaccionando para dar lugar a las especies [M(oleato)], que actuarán como fuente de metal para formar las nanopartículas. Por otro lado, también se puede apreciar el aumento de la intensidad de las señales correspondientes a las especies (B) y (C).

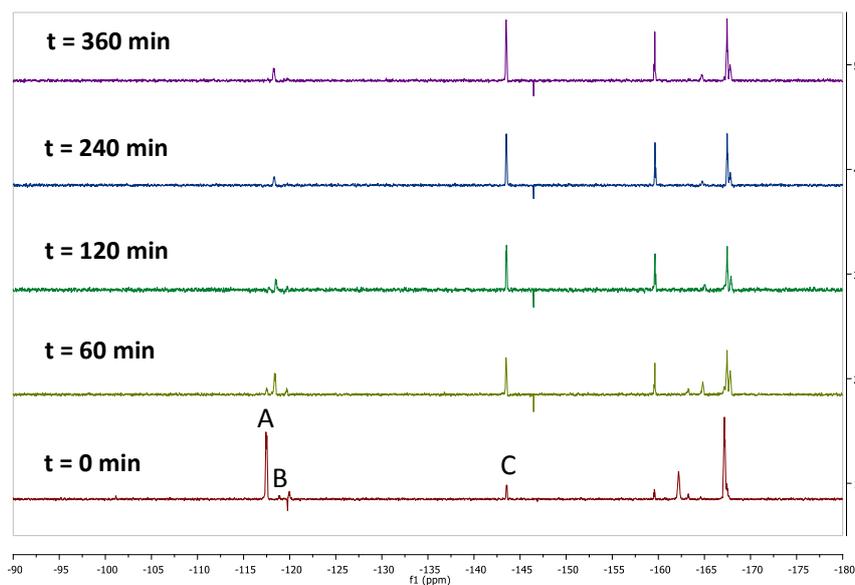


Figura 46: Monitorización de la reacción mediante RMN de  $^{19}\text{F}$ .

En los espectros obtenidos cuando han transcurrido 2, 4 y 6 horas de reacción, se observa la desaparición completa de las señales correspondientes a la especie (A), lo que nos permite concluir el precursor inicial ha reaccionado completamente. Además, se puede apreciar un descenso de en la intensidad de las señales correspondientes a la especie (B), quedando en disolución la especie pentafluorobenceno (C).

Por último, para intentar confirmar la presencia de las especies oleato de plata y oleato de oro propuestas, se ha realizado un estudio en el tiempo de la reacción de descomposición del precursor  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$  en presencia de cuatro equivalentes de ácido oleico (**8**) mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. En primer lugar, el estudio de la reacción mediante espectroscopía infrarroja se ha llevado a cabo en el rango de  $2000$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  por ser el más aclaratorio. Así, en el espectro realizado a tiempo cero mediante espectroscopía infrarroja se pueden observar las bandas de absorción correspondientes a la vibración de tensión asociada al grupo carboxílico ( $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ) aproximadamente a  $1720$ ,  $1450$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$ , así como las bandas de absorción correspondientes al grupo pentafluorofenilo unido a oro(I) a  $1500\text{ cm}^{-1}$ . A medida que avanza la reacción se puede observar una disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a la vibración

de tensión asociada al grupo  $-\text{CO}_2\text{H}$ , la desaparición progresiva de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo pentafluorofenilo unido a oro(I) (aproximadamente  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) y la aparición de nuevas bandas de absorción a  $1563$ ,  $1525$  y  $1416\text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser signadas a grupos carboxilato unidos a los centros metálicos de oro(I) plata(I) o incluso a la superficie de las nanopartículas. Este hecho estaría de acuerdo con la propuesta comentada anteriormente en la que se produce la desprotonación del ácido oleico por parte de ligandos pentafluorofenilo presentes en las especies neutras  $[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{oleico})]$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ) formadas tras la redistribución de ligandos para dar a las especies pentafluorobenceno y  $[\text{M}(\text{oleato})]$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ). La asignación de las bandas observadas en los espectros de infrarrojo se ha llevado a cabo comparándolas con un estudio previo realizado por Guoxin y colaboradores <sup>[48]</sup>, en el que se sintetizan nanopartículas de plata estabilizadas con ligandos oleato formadas a partir de la especie  $[\text{Ag}(\text{oleato})]$ .

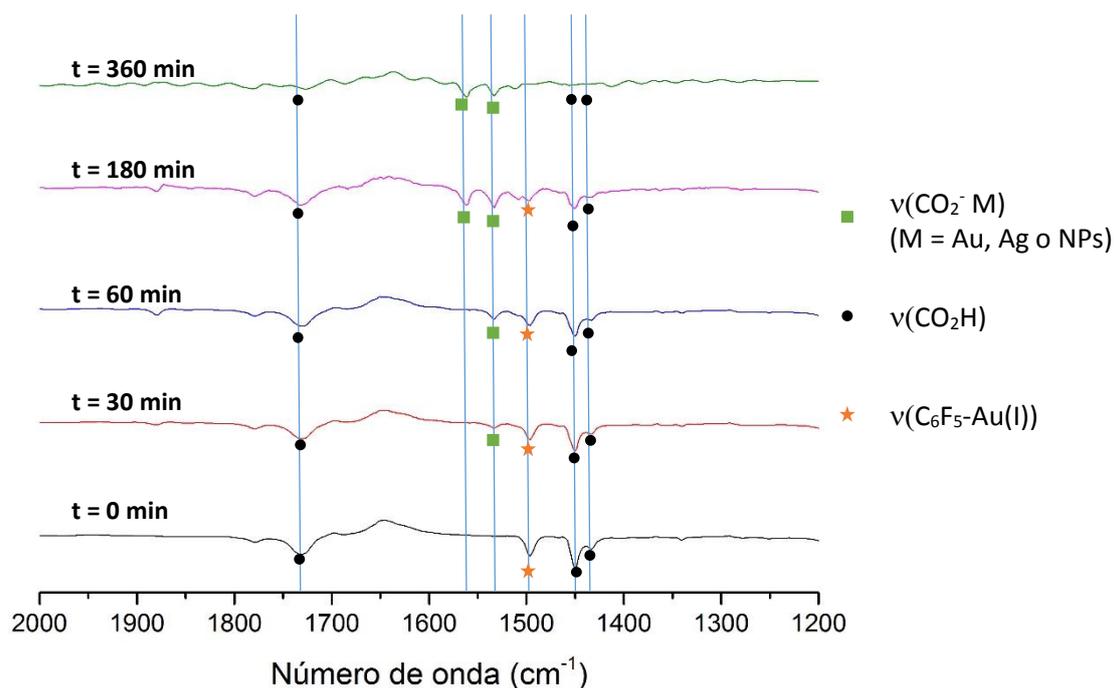


Figura 47: Monitorización de la reacción mediante espectroscopía infrarroja.

La pérdida de moléculas  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  estaría de acuerdo con los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  y espectroscopía infrarroja, lo que estaría

igualmente acuerdo con la formación de las especies  $[M(\text{oleato})]$  ( $M = \text{Au}, \text{Ag}$ ). El análisis termogravimétrico (Figura 48) realizado sobre la misma muestra correspondiente a la especie  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{oleico})_2]$  refleja resultados similares. Así, la primera derivada de la curva de análisis termogravimétrico muestra que la pérdida de masa se produce en varias etapas de desorción. Las dos primeras a 90 y 125 °C se corresponden con la desorción, en ambos casos, de dos grupos pentafluorobenceno. A continuación, la derivada de la curva de análisis termogravimétrico muestra a, aproximadamente, 180 °C una pérdida de masa pequeña en forma de un hombro al inicio de la pérdida mayoritaria a 250 °C. Estudios previos de análisis termogravimétrico de especies del tipo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{carboxilato})]$  <sup>[49]</sup> y  $[\text{Ag}(\text{carboxilato})]$  <sup>[50]</sup> muestran que a temperaturas inferiores a 200 °C se produce, en primer lugar, la pérdida de  $\text{CO}_2$ , lo que permite asignar la pequeña pérdida de masa observada a 185 °C en nuestro caso, a la desorción de cuatro moléculas de  $\text{CO}_2$  ( $\approx 7\%$ ). El resto de pérdida de masa desde 200 a 600 °C correspondería a la pérdida del resto orgánico del ácido oleico, quedando los metales al final del proceso.

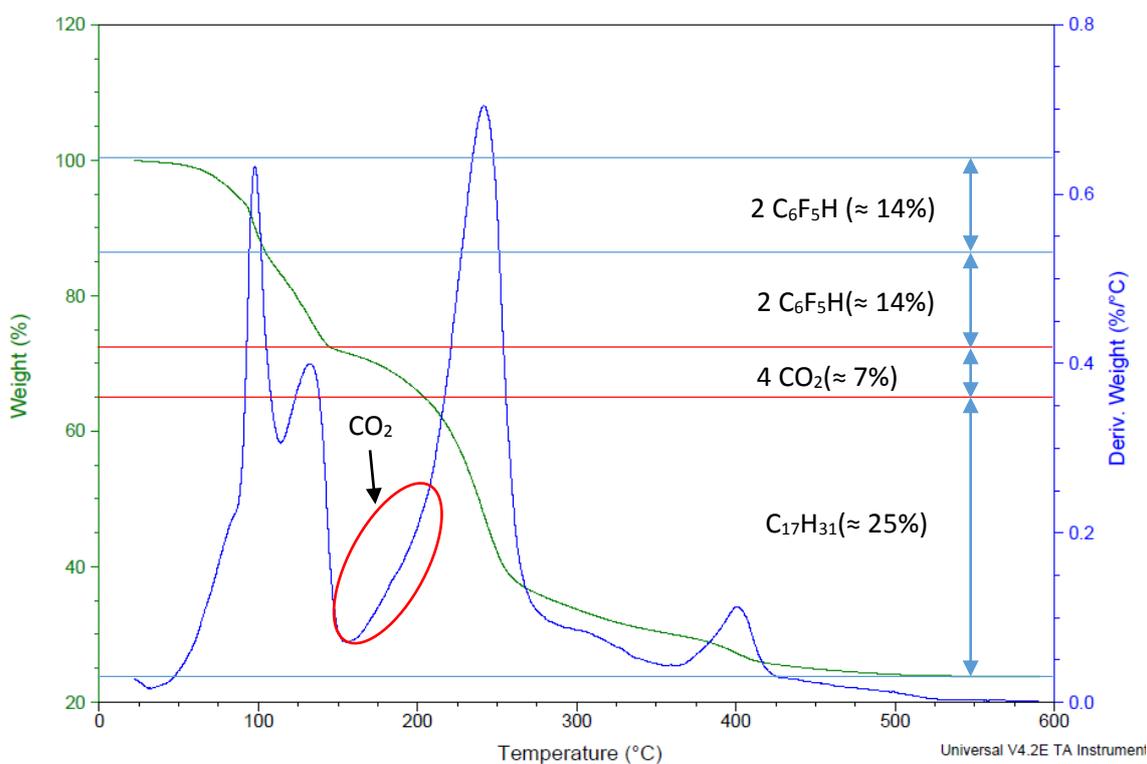
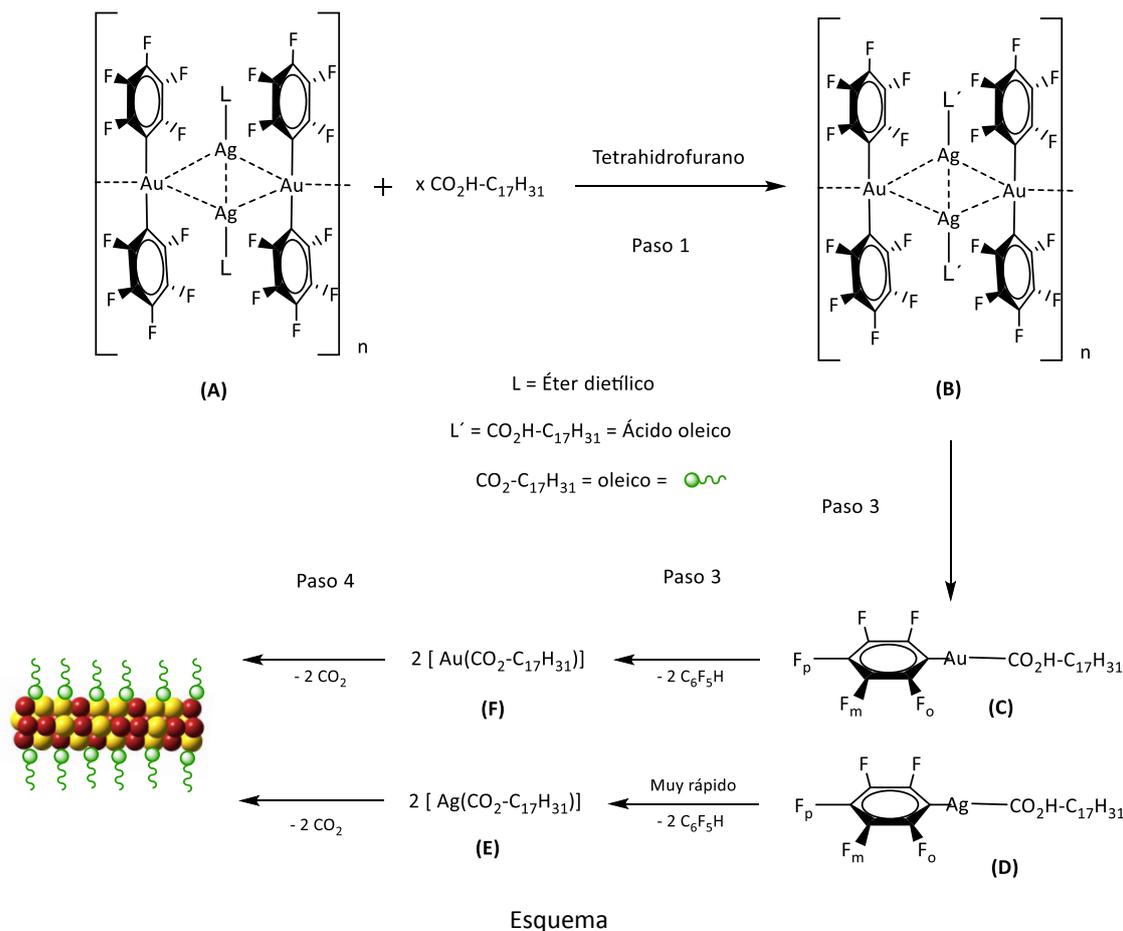


Figura 48: Análisis termogravimétrico (verde) y la primera derivada de la curva (azul) de la especie  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{oleico})_2]$ .

Como resultado de este estudio se propone que la descomposición del precursor bimetalico  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$  en presencia del ligando ácido oleico, al generarse como subproducto de reacción pentafluorobenceno, se produce a través de la ruta sintética que aparece en el esquema que se muestra a continuación. En éste se puede apreciar como al reaccionar el precursor inicial (A) con un exceso de ácido oleico, se produce la sustitución de los ligandos éter dietílico por ácido oleico para dar lugar a la formación de una nueva especie,  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{oleico})_2]$  (Paso 1). Cuando se inicia el proceso de calentamiento se produce una redistribución de ligandos que da lugar a la aparición de dos nuevas especies:  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{oleico})]$  (C) y  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{oleico})]$  (D) (paso 2). La baja estabilidad de la especie D impide su caracterización, ya que se transforma rápidamente en oleato de plata  $[\text{Ag}(\text{oleato})]$  (E) (Paso 3). Esta especie de plata es más estable y se produce como consecuencia de la desprotonación de ácido oleico por parte del ligando pentafluorofenilo presente en la especie D para dar lugar a la formación de pentafluorobenceno. Por otro lado, la especie C también produce la autodesprotonación del ácido oleico por parte del ligando pentafluorofenilo ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ), obteniendo como resultado la formación de la especie oleato de oro ( $[\text{Au}(\text{oleato})]$ ). No obstante, al tratarse C de una especie más estable, este proceso se produciría más lentamente. Finalmente, los oleatos metálicos de oro(I) y plata(I), que actúan como fuente de metal que constituya las nanopartículas, sufriría un proceso denominado descarboxilación oxidativa, que permitiría la obtención de los metales en estado de oxidación cero y la pérdida de  $\text{CO}_2$  (paso 4).



Esta propuesta del mecanismo de formación de nanohilos de oro-plata ultrafinos muestra la versatilidad de los ligandos pentafluorofenilo. Así, mientras que en el capítulo 1 la formación de las nanopartículas de oro-plata estabilizadas con hexadecilamina transcurre gracias a un mecanismo de eliminación reductora bimolecular en el que los ligandos pentafluorofenilo (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>) aportan los electrones necesarios para reducir los iones oro(I) y plata(I), en presencia de ácido oleico los ligandos pentafluorofenilo (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>) actúan como base para desprotonar moléculas de ácido oleico y generar como intermedios los oleatos metálicos de oro(I) y plata(I) inestables que generan los nanohilos de oro-plata.

## 2.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Watt, J.; Cheong, S.; Tilley, R. D. *Nano Today* **2013**, *8*, 198.
- (2) Majiong Jiang, C. M. C., Byungkwon Lim, Younan Xia *Materials Matters* **2009**, *4*, 8.
- (3) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 641.
- (4) Kim, F.; Song, J. H.; Yang, P. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14316.
- (5) Chen, Y.-H.; Hung, H.-H.; Huang, M. H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9114.
- (6) Hong, X.; Wang, D.; Yu, R.; Yan, H.; Sun, Y.; He, L.; Niu, Z.; Peng, Q.; Li, Y. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 5160.
- (7) Song, Y.; Garcia, R. M.; Dorin, R. M.; Wang, H.; Qiu, Y.; Coker, E. N.; Steen, W. A.; Miller, J. E.; Shelnut, J. A. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3650.
- (8) Huo, Z.; Tsung, C. K.; Huang, W.; Zhang, X.; Yang, P. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2041.
- (9) Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Fleurial, J. P.; Gogna, P. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1043.
- (10) Andrews, S. C.; Fardy, M. A.; Moore, M. C.; Aloni, S.; Zhang, M.; Radmilovic, V.; Yang, P. *Chemical Science* **2011**, *2*, 706.
- (11) Teng, X.; Han, W.-Q.; Ku, W.; Hücker, M. *Angewandte Chemie International, Edition* **2008**, *47*, 2055.
- (12) Cademartiri, L.; Ozin, G. A. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1013.
- (13) Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M. *Science* **2001**, *293*, 1289.
- (14) Huang, X.; Neretina, S.; El-Sayed, M. A. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4880.
- (15) Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2115.
- (16) Wang, C.; Hu, Y.; Lieber, C. M.; Sun, S. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8902.
- (17) Wang, C.; Hou, Y.; Kim, J.; Sun, S. *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 6333.

- (18) Belenkova, T. L.; Rimmerman, D.; Mentovich, E.; Gilon, H.; Hendler, N.; Richter, S.; Markovich, G. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 24042.
- (19) Wang, Z. L.; Song, J. *Science* **2006**, *312*, 242.
- (20) Yuan, Q.; Zhou, Z.; Zhuang, J.; Wang, X. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2395.
- (21) Koenigsmann, C.; Santulli, A. C.; Gong, K.; Vukmirovic, M. B.; Zhou, W. P.; Sutter, E.; Wong, S. S.; Adzic, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9783.
- (22) Yang, S.; Hong, F.; Wang, L.; Guo, S.; Song, X.; Ding, B.; Yang, Z. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 203.
- (23) Guo, S.; Dong, S.; Wang, E. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1869.
- (24) Huang, M. H.; Choudrey, A.; Yang, P. *Chemical Communications* **2000**, 1063.
- (25) Lu, X.; Yavuz, M. S.; Tuan, H. Y.; Korgel, B. A.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8900.
- (26) Bachman, R. E.; Fioritto, M. S.; Fetics, S. K.; Cocker, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 5376.
- (27) Hsu, S. J.; Hsu, K. M.; Leong, M. K.; Lin, I. J. B. *Dalton Transactions* **2008**, 1924.
- (28) Cao, L.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1361.
- (29) Peng, Z.; You, H.; Yang, H. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1501.
- (30) Halder, A.; Ravishankar, N. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1854.
- (31) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 845.
- (32) Wang, D.; Li, Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1044.
- (33) Azulai, D.; Belenkova, T.; Gilon, H.; Barkay, Z.; Markovich, G. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4246.
- (34) Shimizu, K.; Sawabe, K.; Satsuma, A. *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1*, 331.
- (35) Rycenga, M.; Copley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3669.
- (36) Malisauskas, M.; Meskys, R.; Morozova-Roche, L. A. *Biotechnology Progress* **2008**, *24*, 1166.
- (37) Liu, H.; Cao, X.; Yang, J.; Gong, X. Q.; Shi, X. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 3181.
- (38) Guo, T.; Tan, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 561.

- (39) Wang, C.; Hu, Y.; Lieber, C. M.; Sun, S. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8902.
- (40) Schatz, G. C. *Accounts of Chemical Research* **1984**, *17*, 370.
- (41) Senthil Kumar, P.; Pastoriza-Santos, I.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Javier Garcia de Abajo, F.; Liz-Marzan, L. M. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015606.
- (42) Sun, Y.; Wiley, B.; Li, Z. Y.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9399.
- (43) Sun, Y.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 264.
- (44) Fu, H.; Yang, X.; Jiang, X.; Yu, A. *Langmuir* **2013**, *29*, 7134.
- (45) Zhu, Z.; Zhai, Y.; Zhu, C.; Wang, Z.; Dong, S. *Electrochemistry Communications* **2013**, *36*, 22.
- (46) Maddanimath, T.; Kumar, A.; D'Arcy-Gall, J.; Ganesan, P. G.; Vijayamohanan, K.; Ramanath, G. *Chemical Communications* **2005**, 1435.
- (47) Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3639.
- (48) Xu, Z.; Hu, G. *RSC Advances* **2012**, *2*, 11404.
- (49) Tuchscherer, A.; Schaarschmidt, D.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Lang, H. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 2738.
- (50) Dong, T. Y.; Chen, W. T.; Wang, C. W.; Chen, C. P.; Chen, C. N.; Lin, M. C.; Song, J. M.; Chen, I. G.; Kao, T. H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 6269.



1. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de aleación bimetálicas de oro y plata esféricas.

2. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras unidimensionales bimetálicas de oro y plata ultrafinas.

**3. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras anisotrópicas bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata y oro.**

4. Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio y carbeno y su uso como precursores de nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.

5. Empleo de nanopartículas de oro y/o plata estabilizadas y soportadas sobre sílice como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.



### 3.1 INTRODUCCIÓN.

Como ya se ha comentado en la Introducción de esta Memoria y en los capítulos precedentes, el aumento de la complejidad estructural de las nanopartículas compuestas por varios metales, también denominadas nanopartículas metálicas híbridas (*“metallic hybrid nanoparticles”*), es uno de los temas de investigación en los que se está centrando la nanociencia en la actualidad. El interés en este tipo de nanoestructuras radica en el hecho de que éstas presentan propiedades ópticas, magnéticas, biológicas o catalíticas adicionales o mejoradas con respecto a las nanopartículas monometálicas <sup>[1-6]</sup>. Entre todas éstas, las propiedades ópticas relacionadas con la absorción del plasmón de resonancia superficial de nanopartículas híbridas de oro y plata han sido objeto de un creciente interés en los últimos años, ya que la complejidad heteroestructural alcanzada ha permitido conseguir una mejora o modulación de estas propiedades, lo que conduce a la aparición de una nueva familia de nanomateriales bimetálicos <sup>[7,8]</sup>. El control ejercido sobre el tamaño, la composición y la forma de las nanoestructuras puede ser utilizado para modificar ampliamente el plasmón de resonancia superficial dentro del rango UV-Vis-NIR.

Como se ha mostrado en los capítulos anteriores, existe un gran interés en el desarrollo de nanoestructuras bimetálicas desde el punto de vista sintético y de las propiedades que presentan. En el primer capítulo se muestra cómo se puede ejercer un control en la composición bimetálica de las aleaciones manteniendo la forma y, de esta manera, sintonizar el plasmón de resonancia superficial. En el segundo capítulo se muestra cómo se pueden obtener nanohilos bimetálicos ultrafinos empleando ácido oleico como estabilizante. A la vista de estos resultados, quedaría pendiente abordar la síntesis de especies bimetálicas en las que el control se ejerciera en la composición separada de ambos metales, es decir, estructuras de tipo núcleo-capa.

Así, al ejercer un control a nivel molecular sobre la formación de una capa metálica externa y el tamaño de la misma en nanoestructuras núcleo-capa, se abre una

nueva posibilidad para la síntesis de nuevas nanopartículas que presenten una resonancia de plasmón superficial única, como se observa en la figura 1. En este ejemplo se muestra cómo el control de la composición núcleo-capa en nanoprismas de plata recubiertos de oro permite una sintonización de la resonancia de plasmón superficial en un rango de 100 nm.

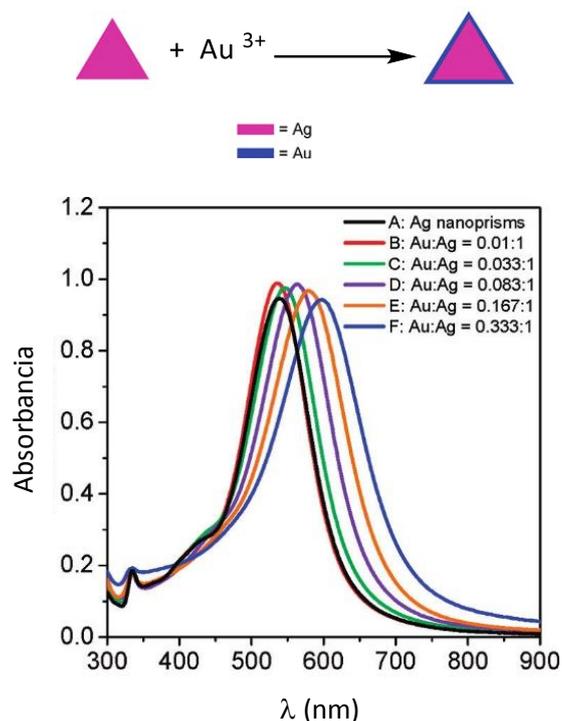


Figura 1: Espectros de absorción UV-Vis de nanoprismas de plata (negro) y de nanoprismas de plata recubiertas con una cantidad creciente de oro <sup>[9]</sup>.

Así, la banda de absorción correspondiente a este tipo de nanoestructuras puede ser modificada fácilmente desde el rango del visible hasta el infrarrojo cercano, introduciendo cambios en las proporciones de los precursores de oro y de plata empleados. Debido a esta propiedad, este tipo de nanoestructuras pueden servir como materiales interesantes en el ámbito de dispositivos sintonizables ópticamente, potenciales sustratos SERS o aplicaciones biomédicas <sup>[10-15]</sup>.

Las nanopartículas bimetálicas de oro y plata cuyos metales presentan una disposición núcleo-capa han sido sintetizadas mayoritariamente mediante dos procesos químicos en disolución acuosa. El primero de ellos se basa en la deposición de átomos de oro(0), obtenidos mediante la reducción de precursores moleculares en presencia de agentes reductores externos, sobre nanopartículas semilla de plata ya sintetizadas. De este modo, Liz Marzan y colaboradores <sup>[16]</sup> demostraron que la reducción sucesiva de sales de oro y plata permite la obtención de nanopartículas bimetálicas de oro y plata con múltiples capas.

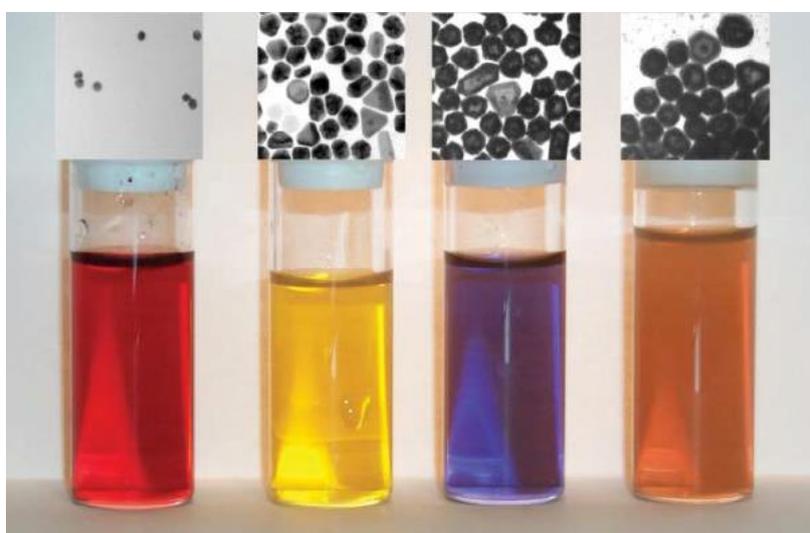


Figura 2: Cambio de coloración de las dispersiones coloidales de nanopartículas bimetálicas de oro y plata con el incremento del número de capas.

Los autores afirman que la geometría de las nanopartículas se modifica progresivamente a medida que se deposita una nueva capa metálica, pero mantiene una geometría aproximadamente concéntrica. Además, los resultados obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X indican que la reducción de las sucesivas capas metálicas de oro y plata conduce a la oxidación de la capa precedente y a la formación de una aleación.

Por otro lado, la síntesis de este tipo de nanoestructuras se ha llevado a cabo mediante la adición de precursores moleculares de oro(I) y oro(III) sobre nanopartículas

de plata, las cuales actúan como plantillas y metal de sacrificio mediante el método de reemplazamiento galvánico ya descrito en el capítulo 1. Si este proceso se detiene antes de su finalización, da lugar a nanopartículas núcleo-capa, mientras que si se completa, se obtienen nanoestructuras huecas <sup>[7]</sup> que presentan composiciones muy variadas, dando lugar a una modulación sorprendente de la banda de absorción correspondiente al plasmón de resonancia superficial <sup>[17-24]</sup>. Siguiendo esta estrategia sintética Puentes y colaboradores <sup>[24]</sup>, mediante modificaciones menores en el entorno químico, han logrado controlar la reacción y los procesos de difusión a temperatura ambiente, lo que permite abrir una nueva ruta sintética para la obtención de nanopartículas huecas polimetálicas con diferentes morfologías, obtenidas por la acción simultánea o secuencial del proceso de reemplazamiento galvánico y el efecto Kirkendall.

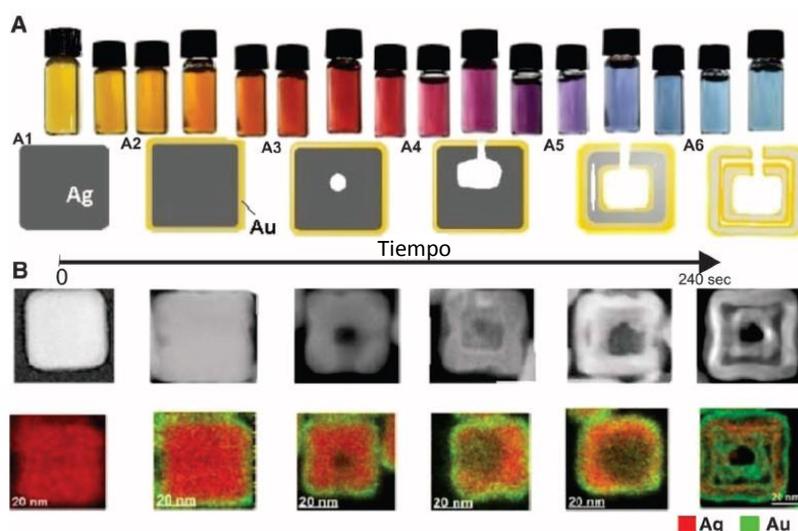


Figura 3: A) Evolución óptica y morfológica y B) Imágenes de HAADF-STEM y mapas de EDS de nanocajas de oro y plata de doble capa.

Un aspecto importante en la síntesis de nanoestructuras híbridas es que, habitualmente, cuando se utilizan nanopartículas de plata como plantilla, a menudo la forma final de la nanoestructura híbrida es similar a la que presenta la plantilla de partida. Por ejemplo, Aherne y colaboradores <sup>[9]</sup> llevaron a cabo el recubrimiento de nanoprismas de plata con oro mediante la adición de ácido tetracloroaúrico sobre nanoprismas de plata. Inicialmente, tras la adición de ácido se produce la deposición de

átomos de oro y, posteriormente, cuando se ha formado completamente la capa metálica externa, se produce el crecimiento de ésta a costa de la plata presente en los prismas iniciales utilizados como plantilla y, a la vez, como metal de sacrificio mediante un proceso de reemplazamiento galvánico.

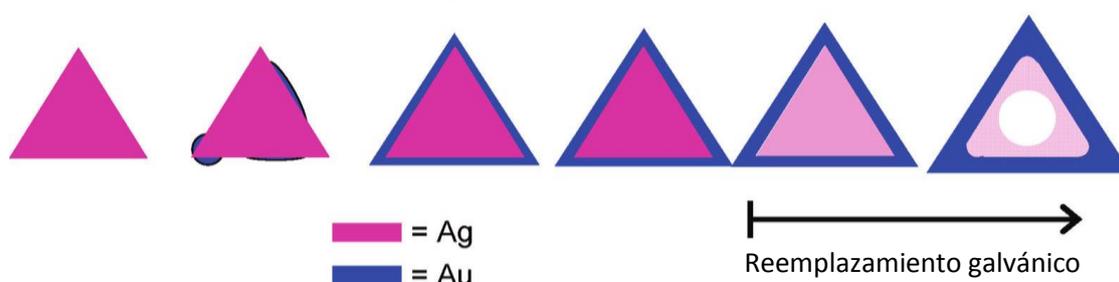


Figura 4: Deposición de átomos de oro y crecimiento mediante reemplazamiento galvánico de la capa de oro sobre nanoprismas de plata.

No obstante, también se conocen casos en los que la capa metálica externa presenta una forma diferente de la del núcleo. Por ejemplo, Yin y colaboradores <sup>[25]</sup> han llevado a cabo la formación de octaedros huecos de oro a partir de nanopartículas de plata esféricas. Los autores describieron que el crecimiento de nanoestructuras de oro con una forma diferente a las que presentan las nanopartículas de plata utilizadas como plantilla puede ser debida a efectos de superficie, como pueden ser diferentes energías de interacción entre el surfactante y la superficie de las diferentes caras de las nanopartículas (Figura 5).

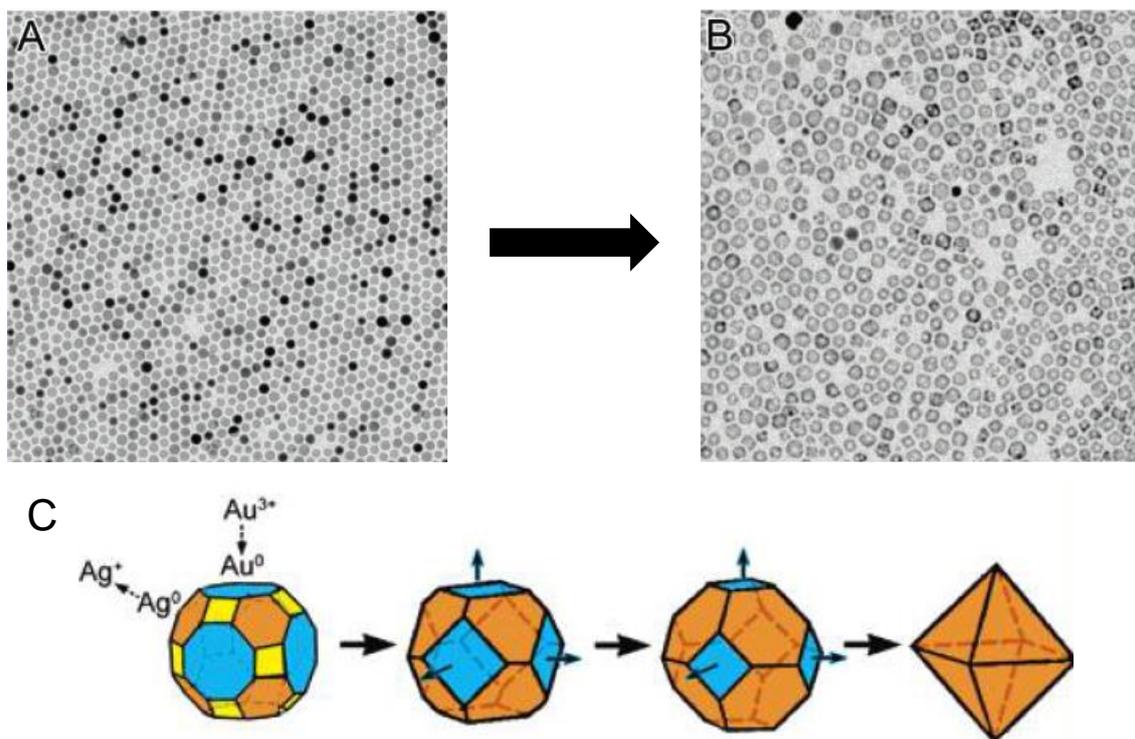
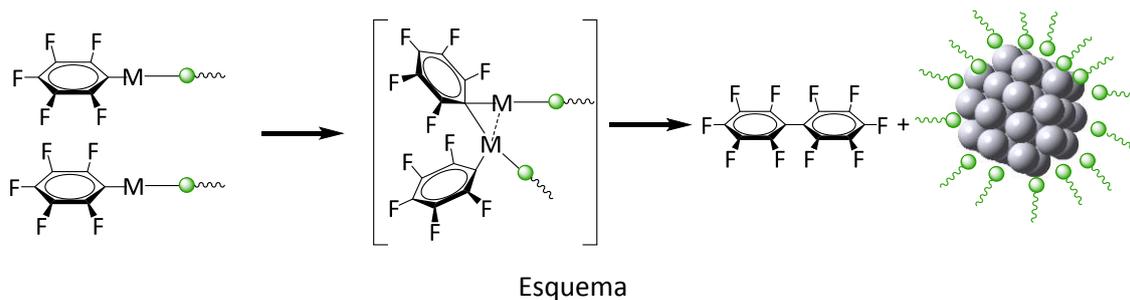


Figura 5: Imagen de MET de A) las nanopartículas esféricas de plata empleadas como plantilla, B) nanooctaedros huecos de oro obtenidos y C) mecanismo de formación de los octaedros truncados de oro.

Como se ha comentado anteriormente, la descomposición de compuestos organometálicos de metales de transición, descrita ampliamente por Chaudret y colaboradores [26], permite un excelente control del tamaño y la forma de las nanopartículas sintetizadas, debido a que emplea condiciones de reacción suaves. En nuestro caso, nos ha sido de gran utilidad la experiencia que posee nuestro grupo de investigación en la síntesis de complejos organometálicos que poseen ligandos pentafluorofenilo [27], ya que este tipo de complejos pueden formar fácilmente nanopartículas mediante un mecanismo de eliminación reductora bimolecular de iones de oro(I), conjuntamente con la oxidación de los ligandos pentafluorofenilo para dar lugar a la molécula decafluorobifenilo [28,29].



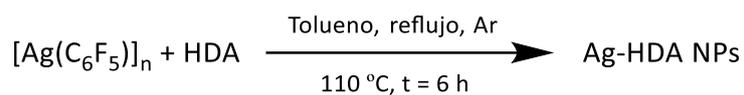
Este proceso redox ha permitido sintetizar nanopartículas esféricas de plata estabilizadas por hexadecilamina que presentan una distribución estrecha de tamaño de diámetro promedio de aproximadamente 10 nm <sup>[28]</sup>. En este punto nos preguntamos si este método nos permitiría realizar la descomposición sucesiva de un precursor de plata(I) y, una vez formadas las nanopartículas de plata, la descomposición de un compuesto organometálico de oro(I) como  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  (tht = tetrahidrotiofeno) empleando condiciones de reacción suaves, lo que permitiría ejercer un delicado control sobre el crecimiento de la nanoestructura de oro sobre la de plata. Así, en este capítulo, mostramos una nueva aproximación para la síntesis de nanoprismas bimetalicos de plata y oro que presentan una disposición núcleo-capa cuyo crecimiento se produce a partir de nanopartículas esféricas de plata y el estudio de sus propiedades plasmónicas.

### 3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPRISMAS NÚCLEO-CAPA DE PLATA Y ORO A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PLATA ESTABILIZADAS POR HEXADECILAMINA.

En este apartado se muestra el efecto producido sobre la morfología final en la síntesis de nanoestructuras núcleo-capa por la adición de diferentes cantidades del precursor organometálico de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 1.5 equivalentes) sobre nanopartículas esféricas de plata estabilizadas con hexadecilamina. En un segundo apartado se analizarán los cambios producidos por la modificación de parámetros de reacción como la temperatura, el tiempo de reacción o la cantidad de agente estabilizante en la morfología final de las nanopartículas obtenidas tras la adición de un equivalente de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre la disolución de nanopartículas semilla de plata.

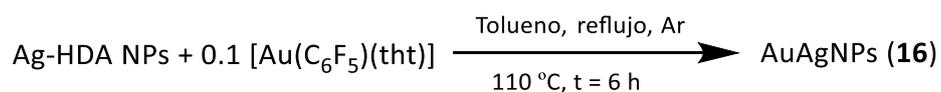
a) Síntesis de nanoestructuras núcleo-capa empleando diferentes relaciones molares oro:plata.

Como se ha mencionado en la introducción de este apartado, en este subapartado se describe la síntesis de nanoprismas de oro-plata con estructura núcleo capa añadiendo diferentes cantidades de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre nanopartículas de plata estabilizadas con hexadecilamina (10 nm aproximadamente). Las nanopartículas de plata estabilizadas con hexadecilamina utilizadas como plantilla han sido sintetizadas siguiendo el método descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación <sup>[28]</sup> (Ecuación 1). De manera resumida, las nanopartículas de plata semilla han sido sintetizadas mediante descomposición del complejo de plata  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$  en presencia de un equivalente de hexadecilamina empleando tolueno como disolvente a temperatura de reflujo durante 6 horas.



Ecuación 1

Este proceso sintético permite la obtención de una disolución que presenta una coloración amarilla intensa que contiene una población monodispersa de nanopartículas esféricas que poseen un diámetro promedio de  $9.8 \pm 1.2$  nm y una absorbancia máxima de plasmón de resonancia superficial a 410 nm. A continuación, se ha procedido a la adición sobre la disolución de 0.1 equivalentes de precursor organometálico de oro pentafluorofenil(tetrahidrotiofeno)oro(I) con respecto al precursor inicial de plata(I). Esta reacción se mantiene, igualmente, a temperatura de reflujo durante seis horas (Ecuación 2).



Ecuación 2

La caracterización mediante espectrometría de absorción UV-Vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **16** (Figura 6), muestra la presencia de una única banda de absorción del plasmón de resonancia superficial cuyo máximo aparece a 422 nm.

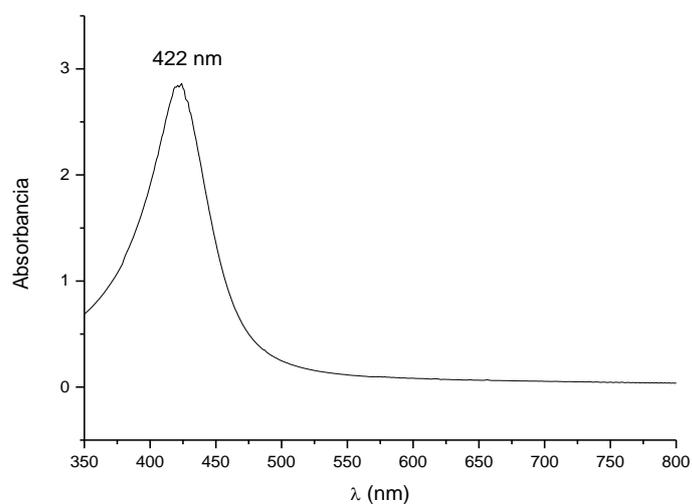


Figura 6: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **16**.

Las imágenes obtenidas de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **16** mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 7), revelan que la cantidad de oro añadida es insuficiente como para formar una capa de oro visible sobre las nanopartículas de plata, observándose la presencia de una población de nanopartículas pseudoesféricas, de las cuales un alto porcentaje muestra una morfología pseudoprismática.

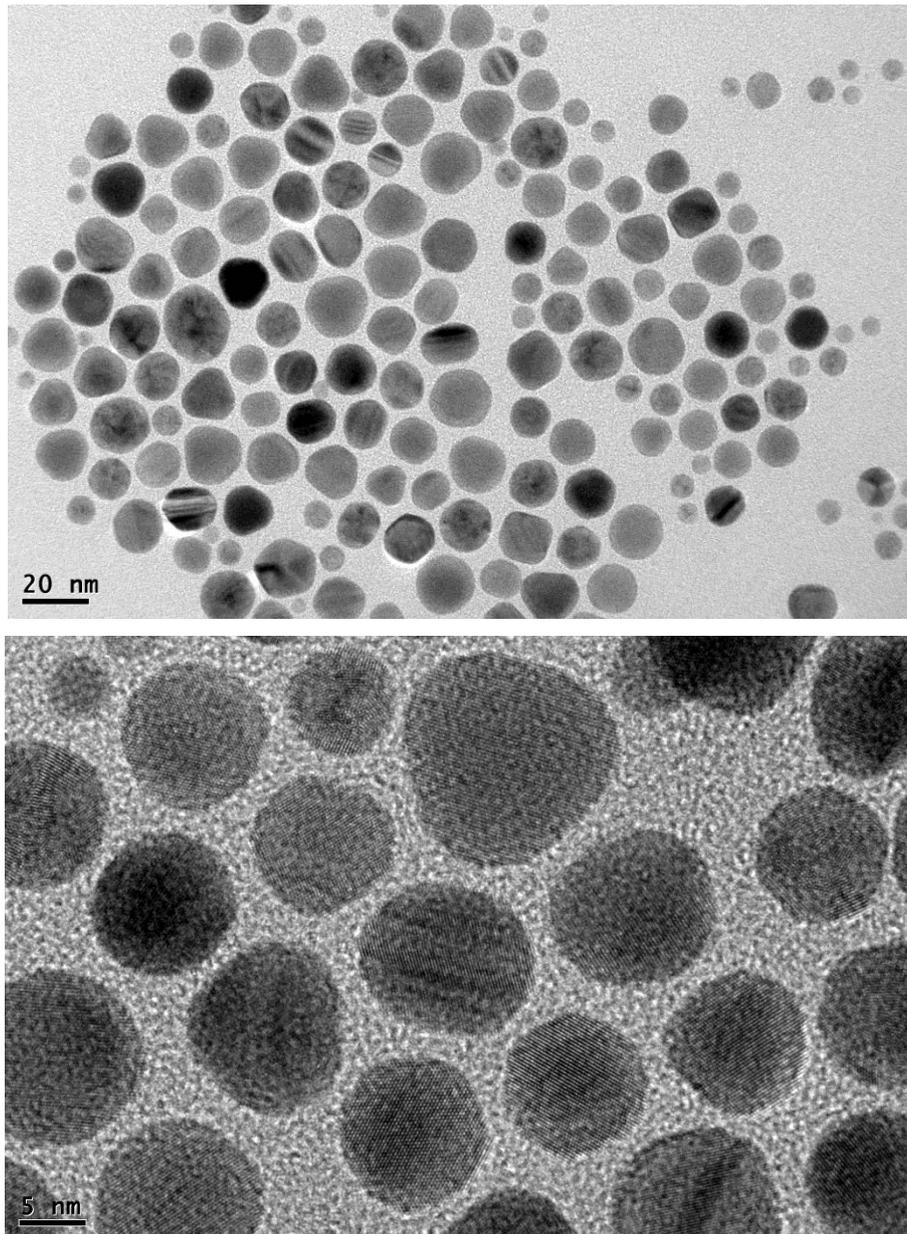
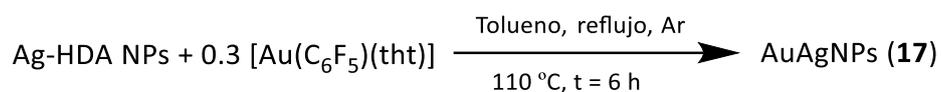


Figura 7: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata (16).

A la vista de los resultados observados y, tal y como Aherne y colaboradores han sugerido anteriormente <sup>[30]</sup>, el mecanismo de formación de las nanopartículas obtenidas mediante este proceso sintético podría consistir en un recubrimiento de las nanopartículas de plata por una capa muy fina de aleación oro-plata manteniendo las propiedades del núcleo inalteradas, ya que las suaves condiciones de reacción empleadas impiden probablemente la nucleación espontánea de nanopartículas de oro. Es importante señalar que el recubrimiento de las nanopartículas de plata se comienza

a producir de manera anisotrópica, observándose nanoestructuras con formas pseudoprismáticas.

A continuación se ensayó la misma reacción, pero aumentando la proporción del precursor de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  hasta alcanzar 0.3 equivalentes con respecto a las nanopartículas de plata (Ecuación 3).



Ecuación 3

La caracterización de la disolución de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **17** mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 8) muestra de nuevo una única banda pero, a diferencia de la obtenida en el caso anterior, el máximo se desplaza desde 422 hasta 432 nm.

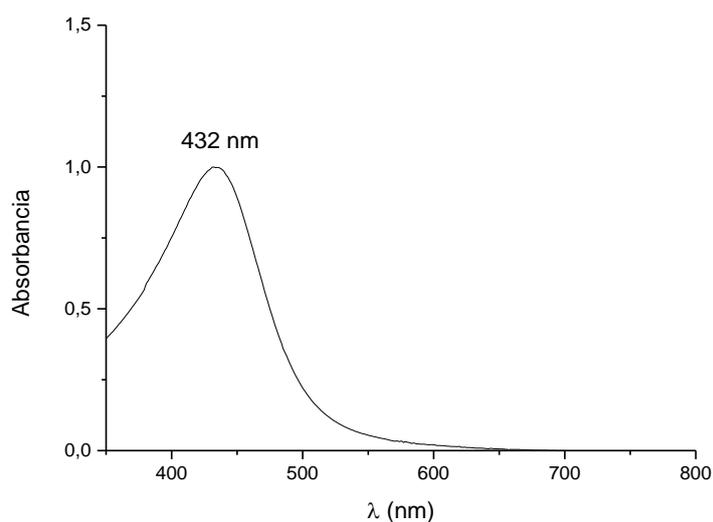


Figura 8: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **17**.

Este desplazamiento del plasmón de resonancia superficial hacia valores más bajos de energía se produce debido a que la adición de una cantidad mayor de precursor organometálico de oro(I) daría lugar a la formación de una capa externa de aleación oro-plata más enriquecida en oro que en el caso de las nanopartículas **16**.

La caracterización de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **17** mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 9) muestra la formación de nanoestructuras prismáticas bimetálicas de plata y oro de tipo núcleo-capa. A la vista del contraste de las imágenes, el tamaño aproximado de los prismas es de 13 nm y presentan un núcleo de plata de  $8.5 \pm 1.6$  nm y una capa metálica externa de oro de 1.5 nm aproximadamente.

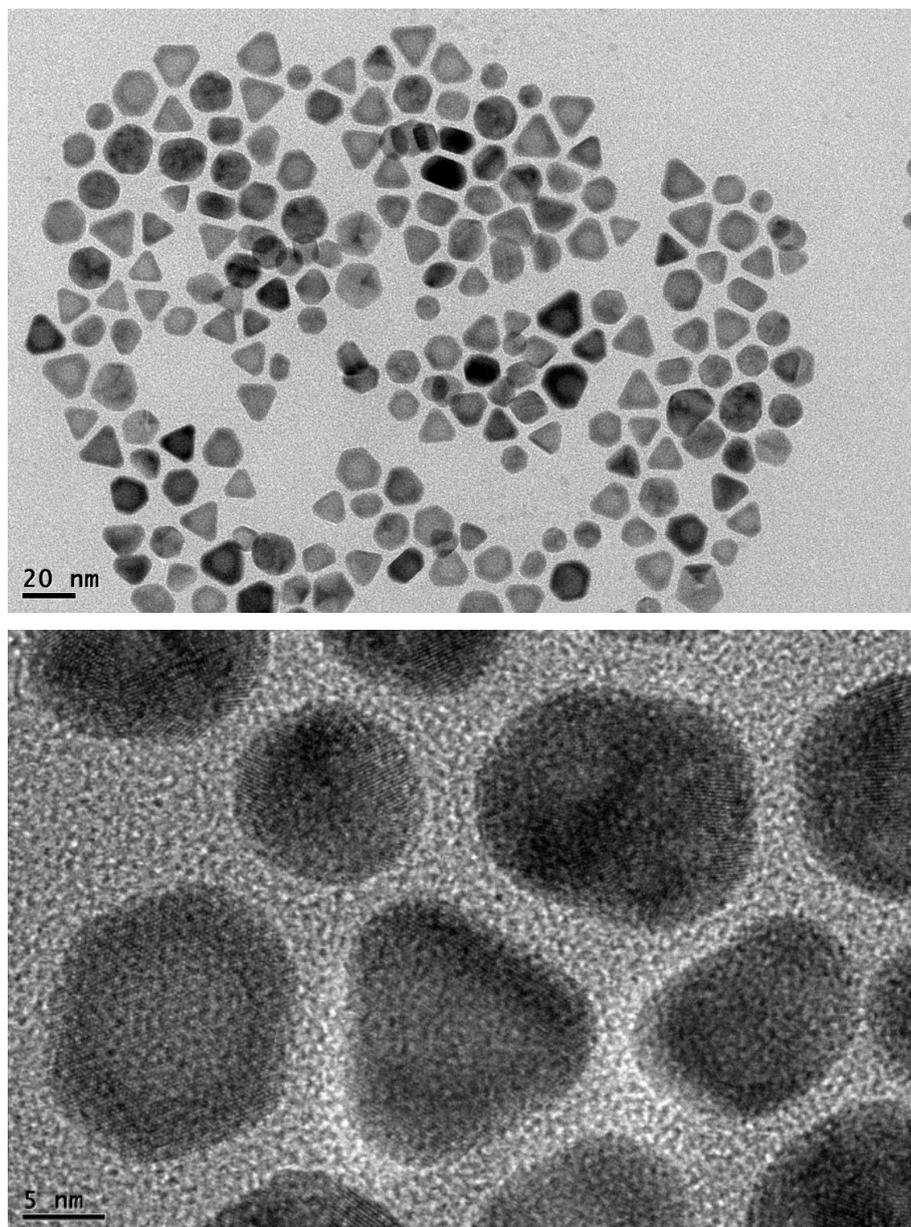
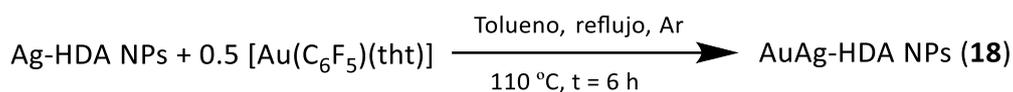


Figura 9: Imágenes de MET de las nanoestructuras bimetalicas núcleo-capa de plata y oro 17.

Con el objetivo de controlar el tamaño y la forma de este tipo de nanoestructuras, y así obtener más información sobre el mecanismo de formación de la capa metálica con forma de nanoprisma que se produce alrededor de las nanopartículas de plata, se ha llevado a cabo la misma reacción, pero aumentando la cantidad de precursor organometálico de oro(I) añadida, empleando en este caso 0.5 equivalentes de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$  (Ecuación 4).



Ecuación 4

En este caso, la caracterización de la disolución obtenida mediante este proceso sintético mediante absorción UV-Vis (Figura 10) muestra de nuevo un desplazamiento de la banda de absorción del plasmón de resonancia superficial, que en este caso presenta el máximo a 452 nm. De nuevo el desplazamiento hacia el rojo del máximo con respecto a las nanopartículas **16** y **17** estaría de acuerdo con una composición creciente en oro en la capa externa de las nanoestructuras preparadas.

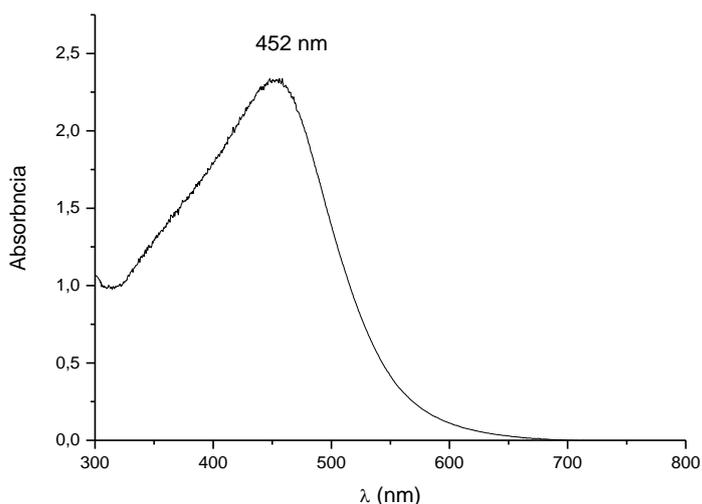


Figura 10: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **18**.

De la misma manera, la caracterización de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **18** mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 11) revela la presencia en la muestra de una población de nanoprismas bimetálicos de plata y oro con una disposición núcleo-capa. Esta población presenta un núcleo de plata con un diámetro de  $8.4 \pm 1.6$  nm y una capa metálica externa de oro cuyo espesor es de 2 nm aproximadamente, mientras que la altura total de la nanoestructura es de aproximadamente 15 nm.

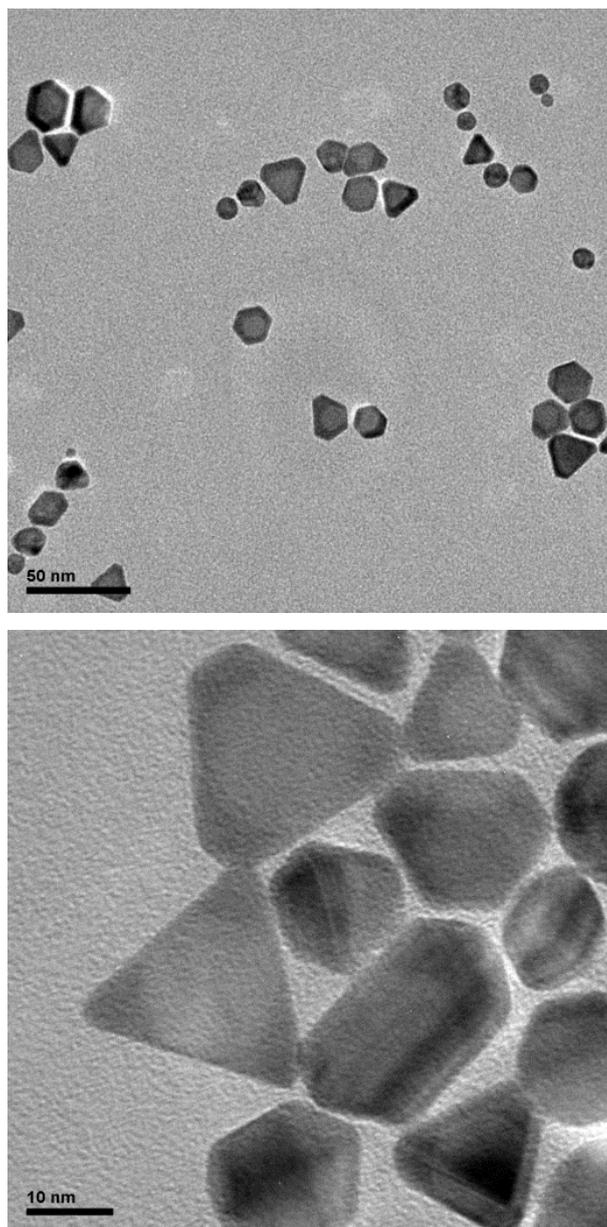
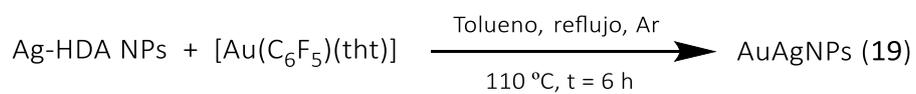


Figura 11: Imágenes de MET de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **18**.

A continuación se repitió la misma reacción, pero añadiendo la misma proporción de ambos metales, es decir, 1 equivalente del precursor organometálico de oro(I) por equivalente de nanopartículas de plata (Ecuación 5).



Ecuación 5

La caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis de la disolución coloidal de nanopartículas bimetálicas de oro y plata **19** (Figura 12) muestra una única banda correspondiente al plasmón de resonancia superficial, cuyo máximo aparece a 509 nm.

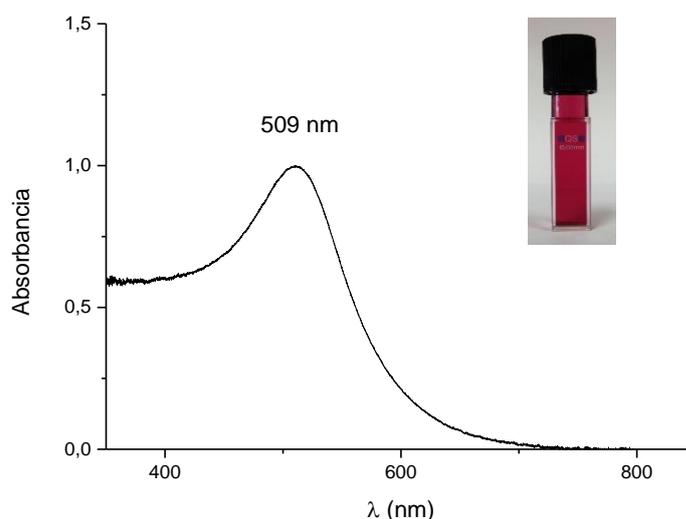


Figura 12: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **19**.

La posición de ésta banda de plasmón de resonancia superficial está claramente desplazada hacia menores energías comparada con la banda de absorción de las nanopartículas de plata empleadas como semilla, que aparece a 409 nm. En estudios anteriores sobre nanopartículas núcleo-plata se ha descrito que el análisis mediante espectroscopía de absorción UV-Vis realizados sobre estas estructuras muestran la presencia de dos bandas de resonancia de plasmón superficial, una procedente del núcleo y la otra de la capa externa, cuando esta última es lo suficientemente fina. Pero en este caso, la banda de plasmón de resonancia superficial correspondiente al núcleo de plata puede ser enmascarada o atenuada debido al espesor de la capa que le rodea, cuya resonancia predomina <sup>[7]</sup>. Además, el fuerte desplazamiento hacia el rojo observado en este caso indicaría una composición mayoritaria en oro para la capa más externa, considerando que el comportamiento de la resonancia de plasmón superficial

de estos nanoprismas es análogo al de las nanopartículas esféricas (Ver discusión en el apartado 1.3)

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 13) de una muestra sólida de nanopartículas bimetálicas de oro y plata **19** muestran una población mayoritaria de nanoprismas, cuya capa presenta una forma triangular o triangular truncada y cuyo espesor aproximado es de 2.4 nm y un núcleo esférico de 8.1 nm como población mayoritaria.

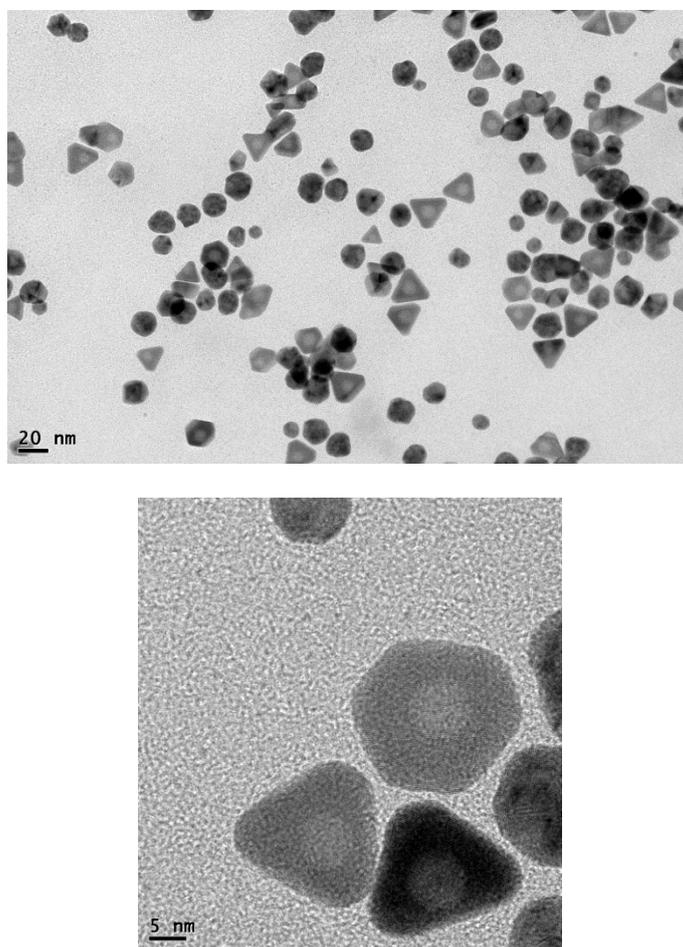


Figura 13: Imágenes de MET de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **19**.

En el caso de las nanopartículas **19** se ha llevado a cabo un estudio de microscopía electrónica avanzada completo, empleando las técnicas microscopía electrónica de transmisión de barrido con detector de campo oscuro anular de alto

ángulo (STEM-HAADF), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS). En la figura 14 se muestran las imágenes tomadas mediante STEM-HAADF de las nanopartículas **19** con diferentes aumentos. Las nanopartículas obtenidas (círculos, hexágonos, triángulos y triángulos truncados) presentan formas geométricas planas diferentes y un tamaño total de, aproximadamente, 18 nm. La forma plana de las nanoestructuras se ha confirmado a través de la toma de imágenes giradas mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

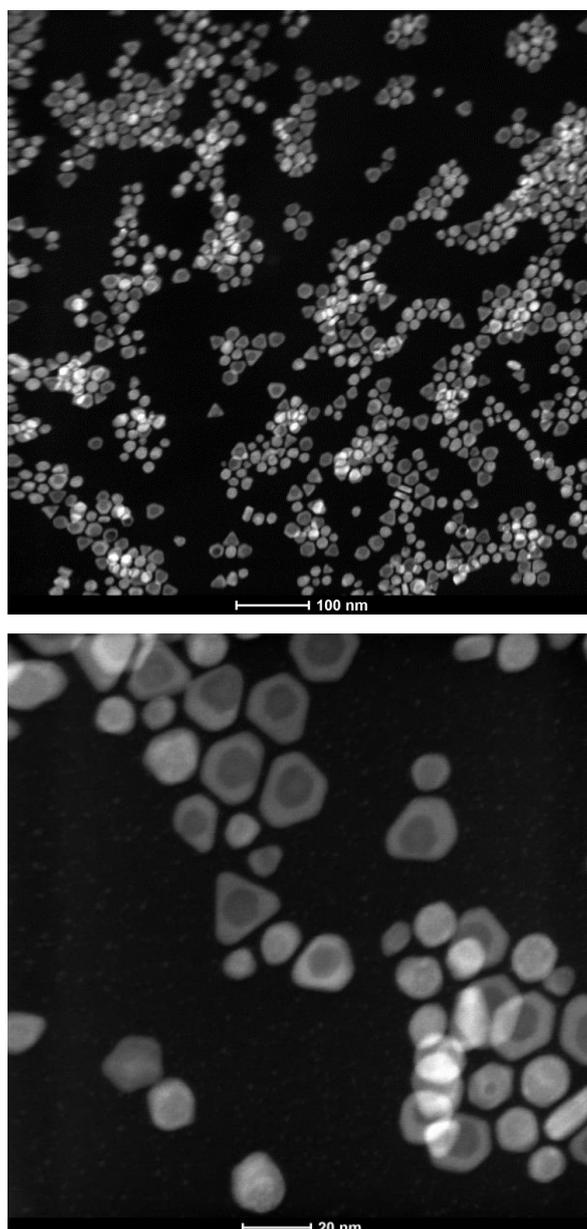


Figura 14: Imágenes obtenidas mediante STEM-HAADF en las que se muestra la distribución de forma y tamaño de **19**.

Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM- HAADF), permiten diferenciar dos contrastes diferentes en la imagen de las nanopartículas sintetizadas. De acuerdo con el hecho de que las nanopartículas presentan un espesor constante, como se ha observado en los mapas de espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS), esta diferencia de contrastes estaría producida por átomos con un diferente número atómico, lo que confirma la estructura núcleo-capa. Es conocido que, al emplear esta técnica, los átomos más pesados presentan un mayor contraste que los poseen un número atómico inferior. De esta manera, se propone que la plata, al poseer un número atómico ( $Z = 47$ ) menor que el del oro ( $Z = 79$ ), presentará un menor contraste en las imágenes, es decir, un color más oscuro. Por tanto, como se observa en las imágenes que aparecen en la figura 15, el oro, se encuentra formando la capa metálica en forma de prima triangular externa de mayor contraste, mientras que la plata se encuentra en el centro de estas nanoestructuras. Esta disposición metálica está de acuerdo tanto con el perfil de espectroscopía dispersiva de emisión de rayos-X realizado a lo largo de una única nanoestructura (Figura 15), en el que la plata (línea amarilla) presenta mayor concentración en las zonas correspondientes al núcleo y el oro (línea azul) en las zonas correspondientes a las paredes de la nanopartícula, como con los mapas espectroscopía dispersiva de emisión de rayos-X (Figura 16), en los que se representa la disposición de los átomos de oro y los de plata en la nanopartícula, lo que está de acuerdo con la heteroestructura núcleo-capa buscada mediante la descomposición en dos etapas de los precursores de plata(I), en primer lugar, y de oro(I), después.

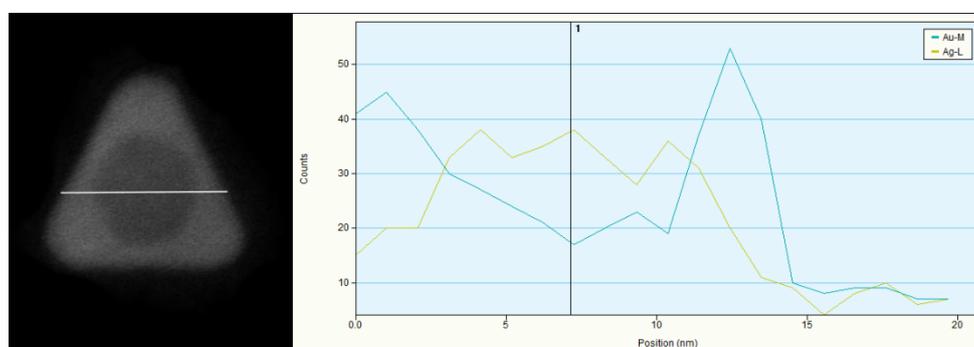


Figura 15: Perfil EDS a lo largo de una nanoestructura en el que se observa la variación de la composición oro-plata en la misma.

Así, en la figura 16 se muestra un mapa de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X de una nanoestructura en la que se representa la plata en color rojo y el oro en color verde. La imagen A muestra representados ambos elementos conjuntamente, mientras que las imágenes B y C muestran la posición que ocupan el oro y la plata, respectivamente. Así, la plata ocupa el centro de la partícula y el oro rodea la semilla de plata dando lugar a la forma de prisma triangular. A la vista de estos resultados obtenidos, la caracterización de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **19** mediante el uso conjunto de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM-HAADF) y de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, ha permitido confirmar que la disposición de los metales que presentan estas nanopartículas las convierten en nanoestructuras del tipo núcleo-capa, y además, que presentan la siguiente composición de cada elemento: un 53% de oro y un 47 % de plata.

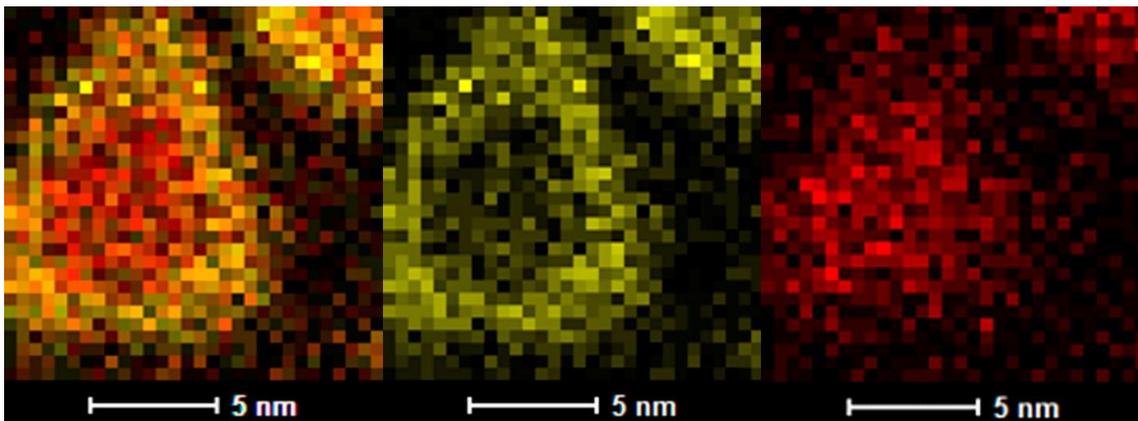


Figura 16: Mapa EDS de una nanoestructura núcleo-capa de plata y oro **19**.

La figura 17 muestra el análisis de la muestra de nanopartículas **19** mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En ella se muestra el crecimiento epitaxial de la capa prismática de oro con una estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de 4.079 Å, mientras que en torno al núcleo de plata el parámetro de red es de 4.085 Å.

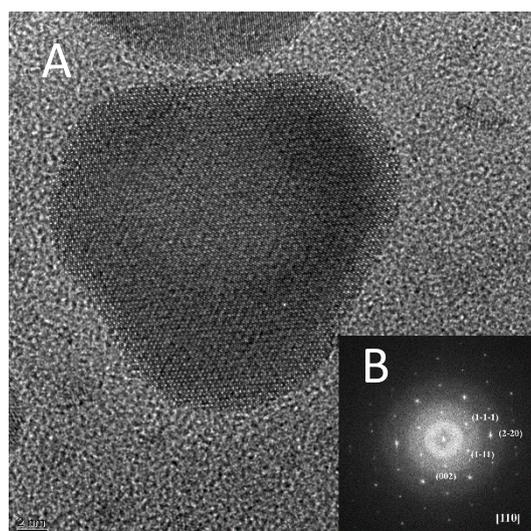
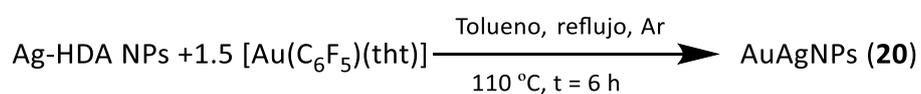


Figura 17: A) Imagen de HRTEM y B) Difractograma numérico correspondiente al eje de la zona [1 1 0] de las nanoestructuras **19**.

Por último, se procedió a aumentar la cantidad de oro añadida sobre las nanopartículas de plata estabilizadas con hexadecilamina que se utilizan como plantilla hasta alcanzar 1.5 equivalentes de precursor organometálico de oro(I) (Ecuación 6).



Ecuación 6

Transcurrido el tiempo de reacción se obtiene, al igual que en el caso anterior, una disolución coloidal de color rojo intenso, cuya caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis muestra una única banda de absorción que presenta un máximo a 504 nm (Figura 18), energía similar a la obtenida cuando se añade un equivalente de precursor organometálico de oro(I).

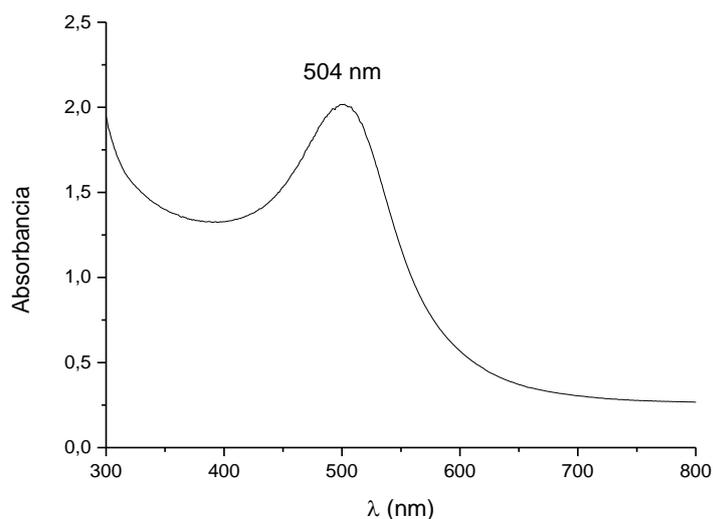


Figura 18: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **20**.

De nuevo, en este caso, las micrografías obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de una muestra de las nanopartículas **20** (Figura 19) revelan la presencia de nanoestructuras prismáticas núcleo-capa, pero, en este caso, el porcentaje de éstas es menor que el de nanopartículas pseudoesféricas. La presencia de una única banda de absorción es debida, probablemente, a que el pequeño tamaño de los nanoprismas y la baja relación que presentan entre su tamaño y su espesor, hace que su resonancia de plasmón superficial ocurra a energías similares a las de las nanopartículas pseudoesféricas, provocando que la resonancia de plasmón superficial sea parecida para ambas morfologías. Además, la posición de esta banda implicaría que ambos tipos de nanopartículas presenten una composición mayoritaria en oro. En esta muestra, la población de nanoprismas posee un núcleo de plata con un tamaño de  $6.0 \pm 1.6$  nm y una capa metálica externa de oro cuyo espesor a media altura es de 4.6 nm, mientras que la altura total de la nanoestructura es de 20 nm aproximadamente, es decir, que presentan un núcleo de menor tamaño y un espesor de la capa altura mayor que en el caso anterior.

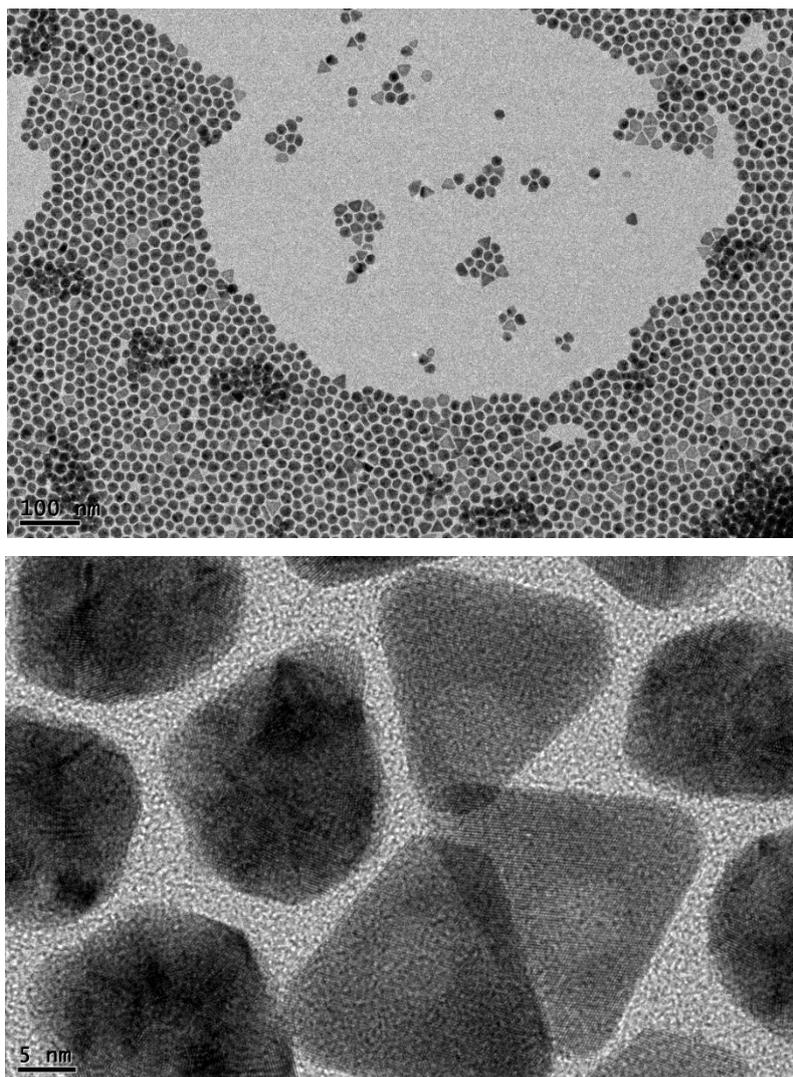


Figura 19: Imágenes de MET de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **20**.

En la figura 20 se muestran, a modo de resumen, las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión de las nanoestructuras **16** - **20** sintetizadas en este apartado. En la figura 20A se observan las nanopartículas obtenidas cuando se añaden 0.1 equivalentes de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre las nanopartículas de plata semilla. En este caso, no se observa la formación de nanoestructuras de tipo núcleo-capa, pero sí se puede apreciar una cierta reorganización atómica hacia una forma pseudoprismática. Esta misma reacción se ha llevado a cabo empleando 0.3, 0.5, 1.0 y 1.5 equivalentes de precursor organometálico de oro(I). En las figuras 20B-E, se puede observar un claro contraste entre la capa y el núcleo, siendo más oscuro el primero, lo que sugiere la formación de nanoestructuras núcleo-capa. Más concretamente, cuando se añaden 1.0

equivalentes de precursor organometálico (Figura 20D), las imágenes demuestran la formación de nanoprismas que presentan una capa triangular o triangular truncada y un núcleo formado por una partícula esférica como población mayoritaria. El tamaño promedio de estos nanoprismas es de 18 nm aproximadamente, mientras que el tamaño del diámetro promedio del núcleo es de  $8.1 \pm 1.0$  nm. Por último, la caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis del plasmón de resonancia superficial de estas nanopartículas sintetizadas permite observar claramente cómo la adición de cantidades crecientes de oro provoca un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción en el rango del visible, desde 410 nm, donde aparece la absorción característica de las nanopartículas esféricas de plata semilla, hasta 509 nm. Teniendo en cuenta que la adición de 1.5 equivalentes de oro(I) produce un efecto similar sobre la composición de los nanoprismas que cuando se añade un equivalente, si se desea observar el desplazamiento hacia el rojo en el espectro desde las nanopartículas de plata es suficiente con aumentar la cantidad de oro añadido hasta la adición de un equivalente de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tbt})]$ , con lo que se observa un desplazamiento progresivo. La representación del valor de absorción con respecto a la cantidad de precursor organometálico de oro añadida (desde 0 a 1 equivalente) da lugar a una línea recta, tal como se muestra en la figura 21. Este resultado ha sido anteriormente descrito en el estudio de nanopartículas de aleaciones oro-plata <sup>[31]</sup>. El comportamiento lineal se asociaría en este caso a la formación de una aleación oro-plata en la capa de los nanoprismas, que llegaría a un máximo de enriquecimiento en oro al añadir un equivalente de precursor organometálico. Al añadir más cantidad de precursor de oro(I) se obtendría una capa externa de composición similar (mayoritaria en oro) a la obtenida con un equivalente de precursor, pero de mayor grosor.

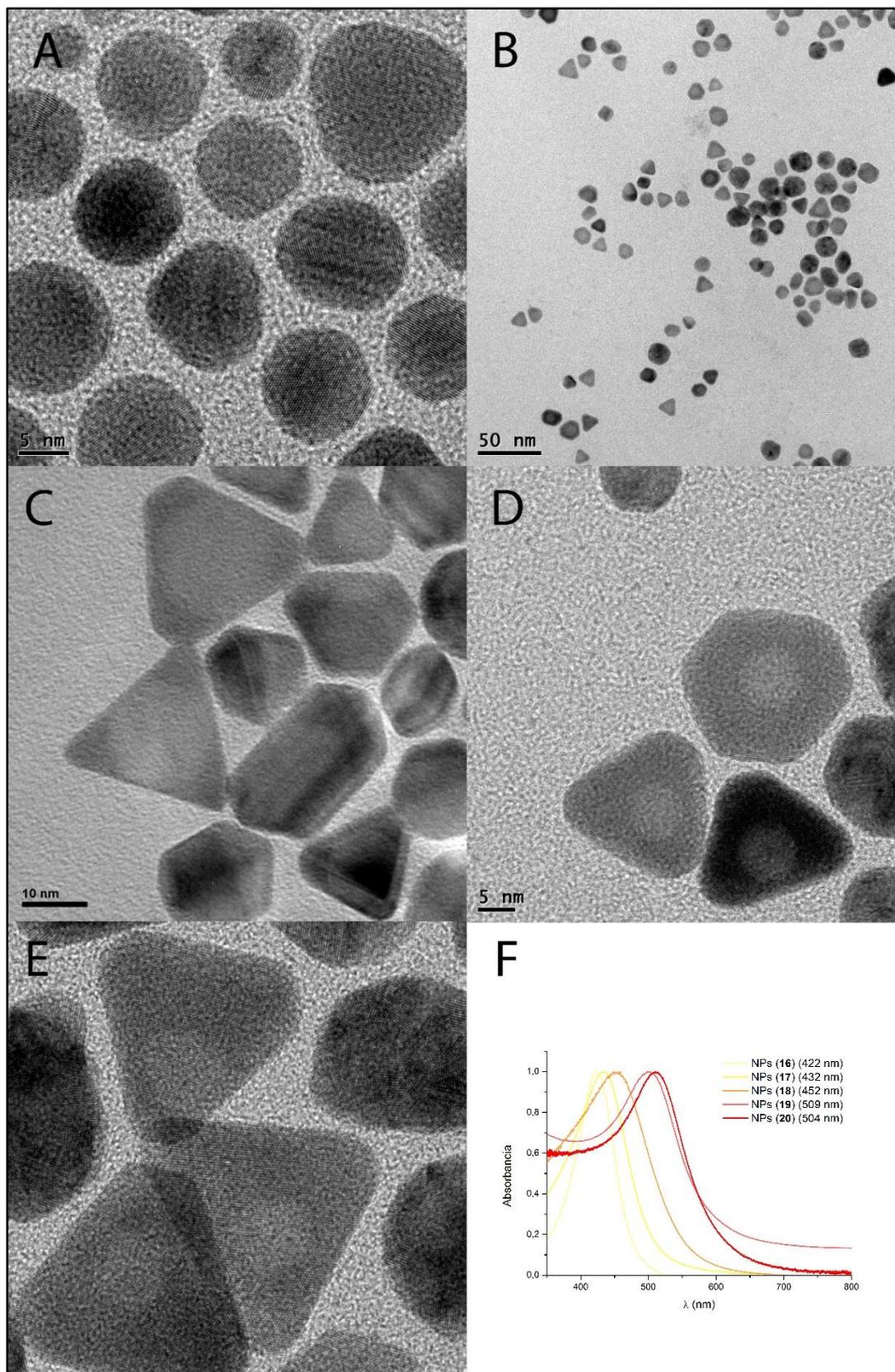


Figura 20: Resumen de las imágenes de MET (A – E) y espectros de absorción (F) de las nanopartículas sintetizadas en este apartado.

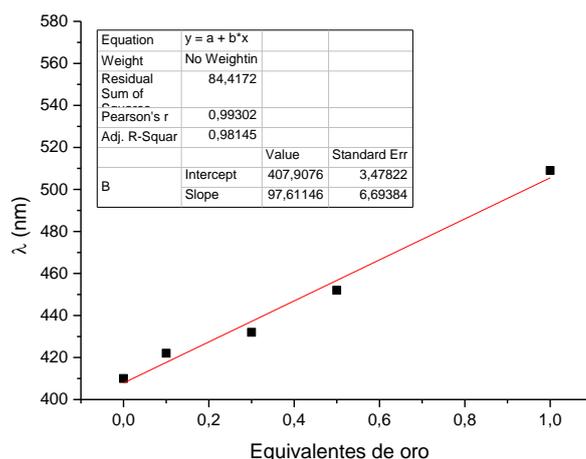
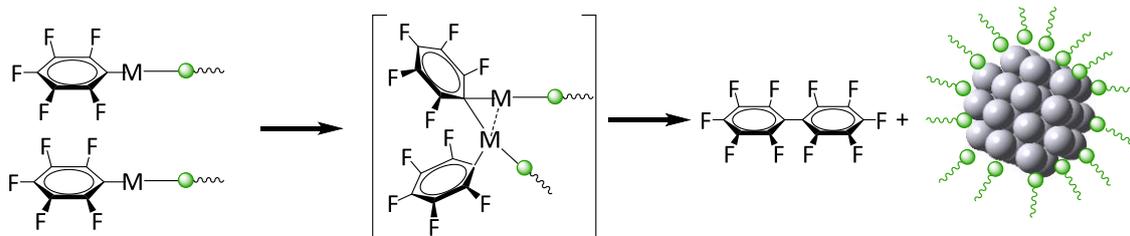


Figura 21: Relación ente el desplazamiento de la banda de absorción y la cantidad de oro añadida (R=0.98).

A la vista de los resultados obtenidos, una de las cuestiones más interesantes a discutir sería la razón por la que se produce el crecimiento de una capa de oro con forma prismática alrededor de nanopartículas esféricas de plata. Recientemente, Mirkin y colaboradores <sup>[32]</sup> han llevado a cabo la revisión de la síntesis, el mecanismo de formación y las propiedades fotofísicas de nanoprismas de oro y plata. La mayoría de las explicaciones sobre el mecanismo de formación de nanoprismas pueden ser divididas en dos grupos: el primero de ellos se fundamenta en argumentos cristalográficos y el segundo en argumentos de química redox. El primero sugiere que los defectos presentes en la estructura cristalina de las nanopartículas utilizadas como semilla pueden dar lugar a crecimientos de diferentes formas anisotrópicas, aunque sería, *a priori*, muy difícil conocer qué morfología deben tener las nanopartículas semilla para dar lugar a la formación de nanoprismas. En este contexto, el crecimiento de nanoprismas podría ser explicado también a través de mecanismos de bloqueo de determinadas caras cristalinas de las nanopartículas semilla o de diferentes energías superficiales de determinadas caras cristalinas en la estructura de las nanopartículas semilla. Los argumentos químicos, que se basan en reacciones redox, proponen que el crecimiento anisotrópico de nanoestructuras se produce a través de un control delicado entre: i) los procesos redox por el que el oro(I) se reduce a oro(0) y el ligando pentafluorofenilo se oxida a decafluorobifenilo (Esquema 2), ii) el agente estabilizante y iii) las condiciones de

reacción empleadas (concentración, temperatura, tiempo de reacción, etc). Por lo tanto, el agente estabilizante interacciona de forma más favorable con determinadas caras de la estructura cristalina, impidiendo la deposición de átomos metálicos y por tanto el crecimiento de la nanoestructura en esa dirección.

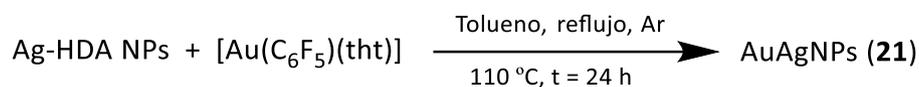


Esquema 2

b) Síntesis de nanoestructuras núcleo-capa empleando una relación molar oro:plata 1:1 en diferentes condiciones de reacción.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción de síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata **19** en la que se emplea una relación molar oro:plata 1:1, pero en este caso, variando diferentes condiciones de reacción, como pueden ser (i) el tiempo de reacción, (ii) la temperatura o (iii) la proporción de agente estabilizante (hexadecilamina) empleada. Con esta variación de los parámetros de reacción se pretende comprobar en primer lugar, si tanto un aumento del tiempo de reacción como de la cantidad de agente estabilizante empleado, permitirán, *a priori*, la difusión de los átomos de plata y de oro presentes en las nanoestructuras núcleo-capa para dar lugar a la formación de nanopartículas bimetálicas de oro y plata formadas por una aleación de ambos metales. Por otro lado, cuando se desciende la temperatura a la que se produce la reacción, se pretende ejercer un control sobre la velocidad de reducción de los átomos de oro(I) a oro(0) manteniendo fijadas el resto de condiciones de reacción.

En primer lugar, se aumentó el tiempo de reacción de descomposición de un equivalente de pentafluorofeni(tetrahidrotiofeno)oro(I) sobre nanopartículas de plata estabilizadas por hexadecilamina hasta 24 horas (Ecuación 8).



Ecuación 8

La caracterización de una disolución coloidal de nanopartículas bimetálicas de oro y plata **21** mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 22), muestra la aparición de una banda de plasmón de resonancia superficial cuyo máximo aparece a 509 nm. La posición de esta banda coincide con la obtenida en el caso de la síntesis de las nanopartículas **19**, lo que indicaría una composición y morfología similares en ambos casos.

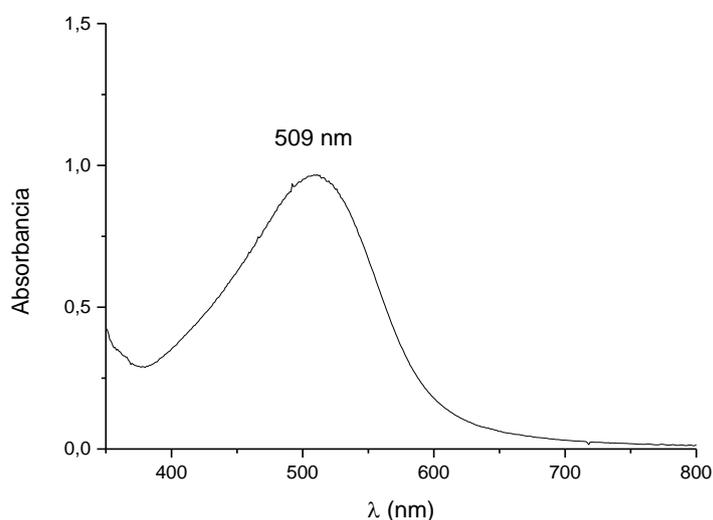


Figura 22: Espectro de absorción UV-vis de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **21**.

La presencia de nanoestructuras bimetálicas de oro y plata con estructura núcleo-capa se confirma a través de las imágenes obtenidas mediante microscopía

electrónica de transmisión de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **21** (Figura 23). A diferencia de las nanopartículas **19**, en estas imágenes se observan los nanoprismas de oro y plata y, adicionalmente, la presencia de una población polidispersa de nanopartículas de pequeño tamaño y de forma esférica. Así, el aumento del tiempo de reacción no afecta a la formación de los nanoprismas, pero da lugar a la aparición de una población de nanopartículas pequeñas que no aparecían a tiempos de reacción más cortos y que podrían estar relacionadas con pequeñas cantidades de precursor molecular que a las seis horas queda todavía sin descomponer, pero que a las 24 horas ha dado lugar a la formación de una pequeña población de nanopartículas esféricas.

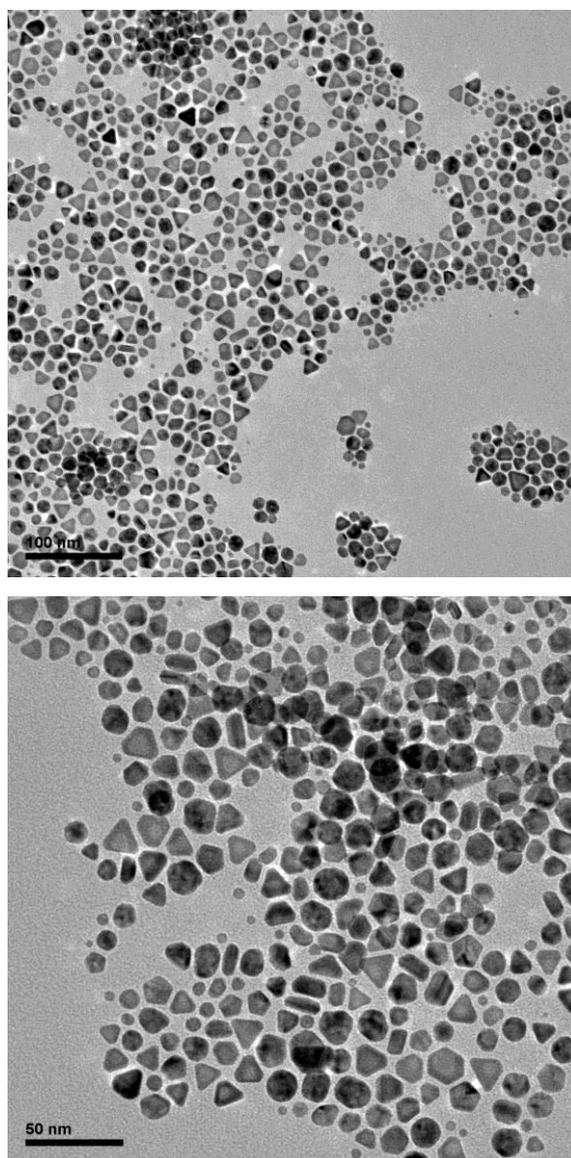
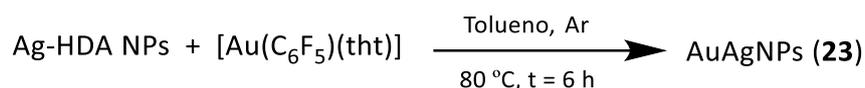


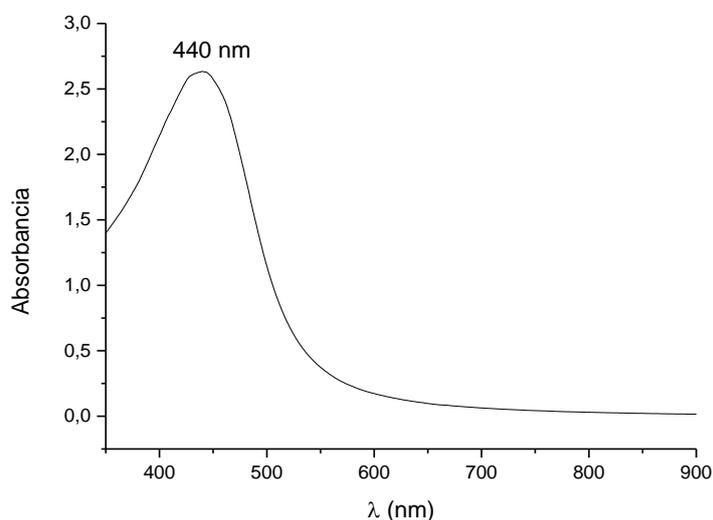
Figura 23: Imágenes de MET de las nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro **21**.

Como se ha comentado anteriormente, otro parámetro de reacción que se ha modificado para comprobar cómo afecta a la formación de estructuras núcleo-capa es la temperatura. Así, se ha llevado a cabo la reacción de descomposición de un equivalente de precursor organometálico de oro sobre nanopartículas de plata durante seis horas, pero descendiendo la temperatura de la reacción hasta 80 °C (Ecuación 9).



Ecuación 9

Transcurridas las seis horas de reacción se obtiene una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja, cuya caracterización mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 24) muestra una banda de plasmón de resonancia superficial con un máximo de absorción a 440 nm.

Figura 24: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **22**.

La posición de esta banda de absorción se encuentra claramente desplazada hacia mayor energía con respecto de la observada en el caso en el que la temperatura

de reacción es 110 °C (509 nm), lo que permite pensar que la morfología y la composición que presentan las nanopartículas obtenidas mediante este proceso sintético es diferente. Este hecho se confirma al observar las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 25), en las que se puede apreciar la presencia de una población polidispersa de nanopartículas con forma pseudoesférica y la ausencia de nanoprismas. Así, se puede pensar que la temperatura de 80 °C permite únicamente la descomposición de una parte del precursor de oro(I), que formaría una capa muy fina de aleación oro-plata sobre la superficie de las nanopartículas semilla de plata. Este resultado se asemeja al obtenido para las nanopartículas **17** en las que se emplean 0.3 equivalentes del precursor de oro(I) en tolueno a 110 °C. De hecho, en la imagen de alta resolución de la figura 23 se observan nanopartículas con una forma pseudoprismática, aunque a diferencia de las nanopartículas **17**, no se observan estructuras de tipo núcleo-capa.

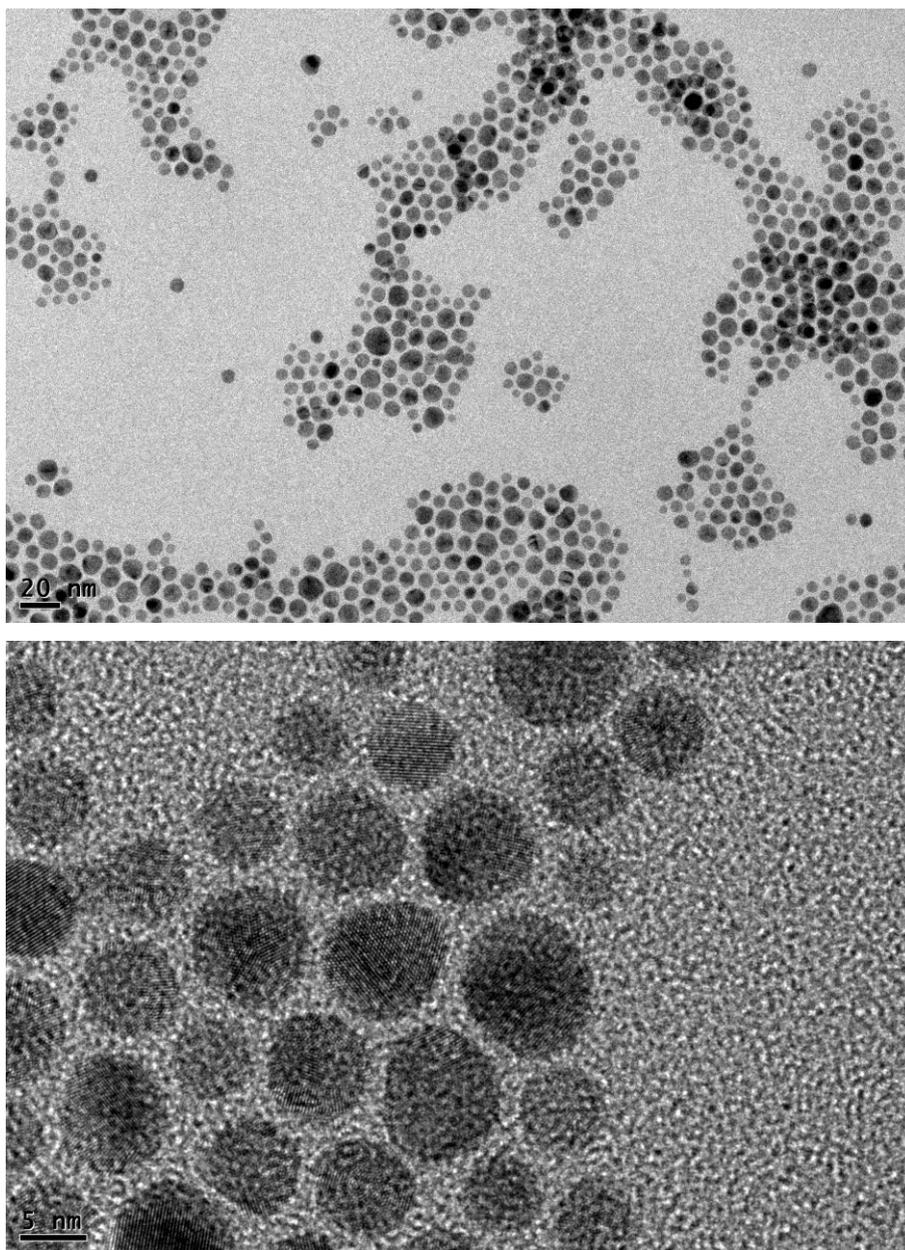


Figura 25: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **22**.

El histograma de distribución de tamaños muestra un diámetro promedio de  $6.37 \pm 4.33$  nm para las nanopartículas **22**, en las que cabe destacar una alta dispersión de tamaños.

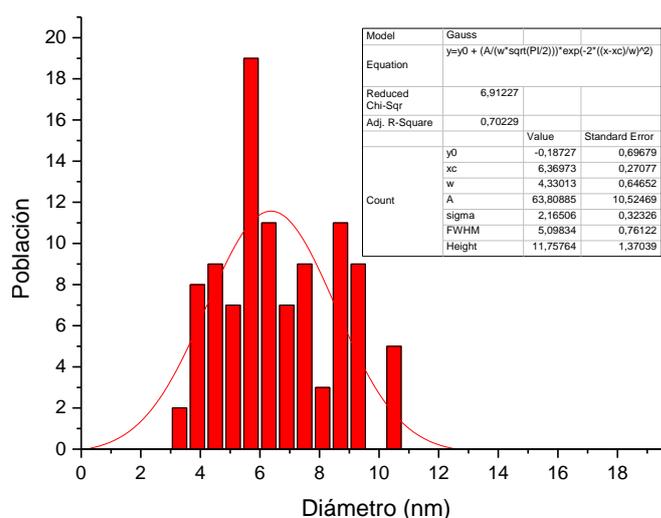
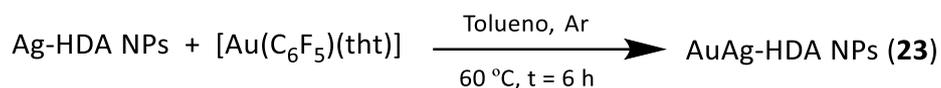


Figura 26: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **22**.

Por otro lado, se obtiene un resultado similar cuando la descomposición del precursor organometálico de oro(I) sobre las nanopartículas de plata se lleva a cabo a 60 °C (ecuación 10).



Ecuación 10

La caracterización de una disolución coloidal de **23** mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 27) revela la presencia de una única banda de absorción cuyo máximo aparece a 424 nm.

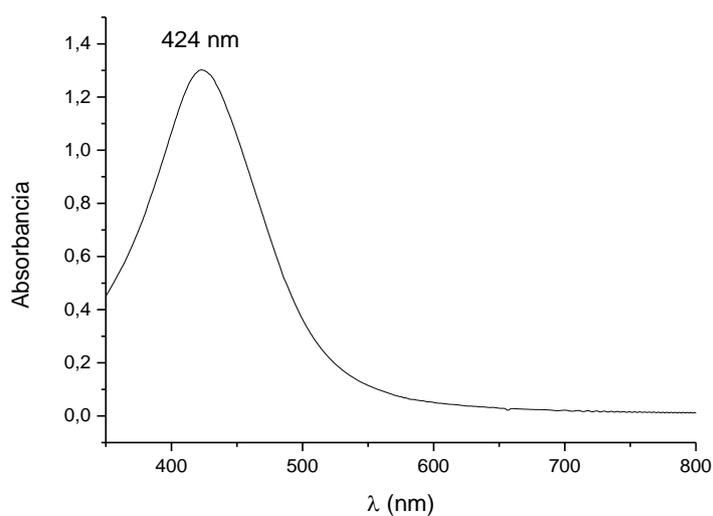


Figura 27: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **23**.

En este caso la banda de plasmón es muy similar a la obtenida para las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **16**, en las que se descomponen 0.1 equivalentes del complejo organometálico  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre la superficie de las nanopartículas de plata. En el caso de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **16**, en las micrografías obtenidas mediante microscopía, se observa un cambio de la morfología pseudoesférica de las nanopartículas hacia una morfología pseudoprismática. Sin embargo, en el caso de la reacción realizada a  $60^\circ\text{C}$  (**23**) el cambio de morfología es mucho menor y sólo se observa en alguna nanopartícula y, de manera similar a las nanopartículas **16**, no hay estructuras núcleo-capa.

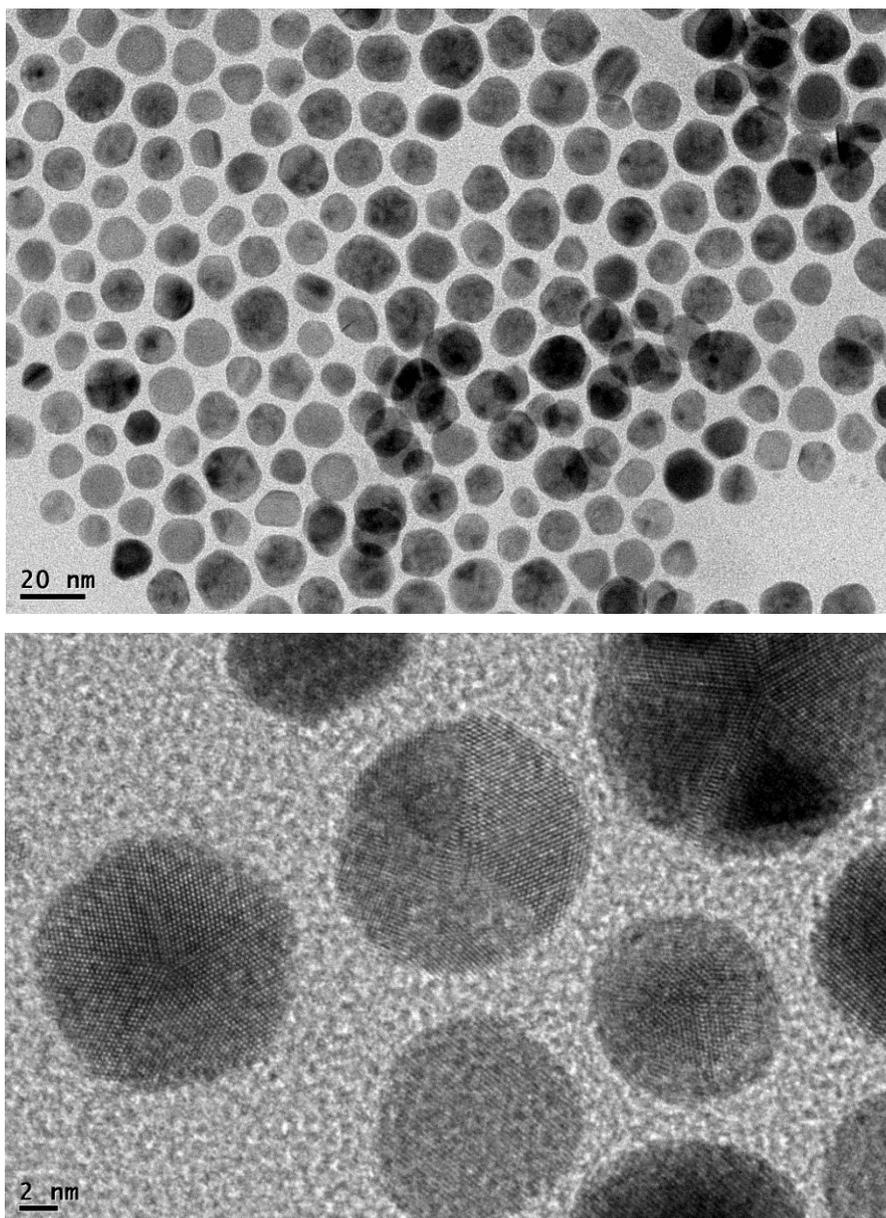


Figura 28: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **23**.

A partir del análisis de las micrografías podemos representar un histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas, encontrando que éstas poseen un diámetro promedio de  $11.8 \pm 6.1$  nm (Figura 29), ligeramente mayor que las de las nanopartículas de plata semilla, lo que estaría de acuerdo con la deposición de una pequeña proporción de átomos de oro en la superficie.

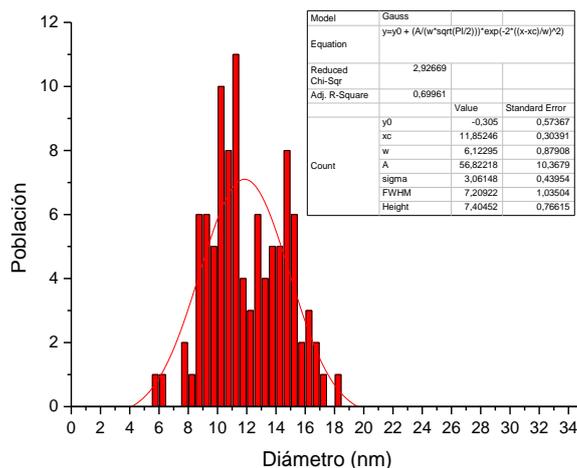


Figura 29: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetalógicas de oro y plata **23**.

A la vista de los resultados obtenidos en las nanopartículas bimetalógicas de oro y plata **22** y **23**, podemos decir que la temperatura de reacción aparece como un parámetro muy importante a la hora de conseguir estructuras de tipo núcleo-capa. El hecho de que la reacción de formación de las nanopartículas **17** dé lugar a estructuras núcleo-capa empleando 0.3 equivalentes de precursor a 110 °C y que el empleo de 1 equivalente a 80 ° ó 60 °C no dé lugar a esta composición, indicaría que la reducción de los átomos de oro(I) a oro(0) requiere, al menos, una temperatura de 110 °C para que la reducción tenga lugar de forma completa.

Una vez analizado el efecto de la temperatura en la formación de los nanoprismas se ha estudiado el efecto que produce la adición de diferentes cantidades de agente estabilizante, hexadecilamina, en el medio de reacción al mismo tiempo que el precursor de oro(I). Así, se ha llevado a cabo la reacción de formación de nanoprismas en tolueno a 110 °C añadiendo 0.5, 1.0 y 1.5 equivalentes de hexadecilamina (Ecuación 12).



$$x = 0.5 \text{ (24)}, 1 \text{ (25)} \text{ ó } 1.5 \text{ (26)}$$

Ecuación 12

En la figura 30 que se muestra a continuación, se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **24**, **25** y **26**. En ellas se puede apreciar cómo cuando se añaden 0.5 equivalentes de amina, se forman nanoestructuras prismáticas con una disposición metálica núcleo-capa. Si se sigue aumentando la cantidad de agente estabilizante empleado, se puede observar una reestructuración de las nanopartículas obtenidas desde la forma de nanoprismas hasta nanopartículas pseudoesféricas, pasando por nanoprismas sin estructura núcleo-capa.

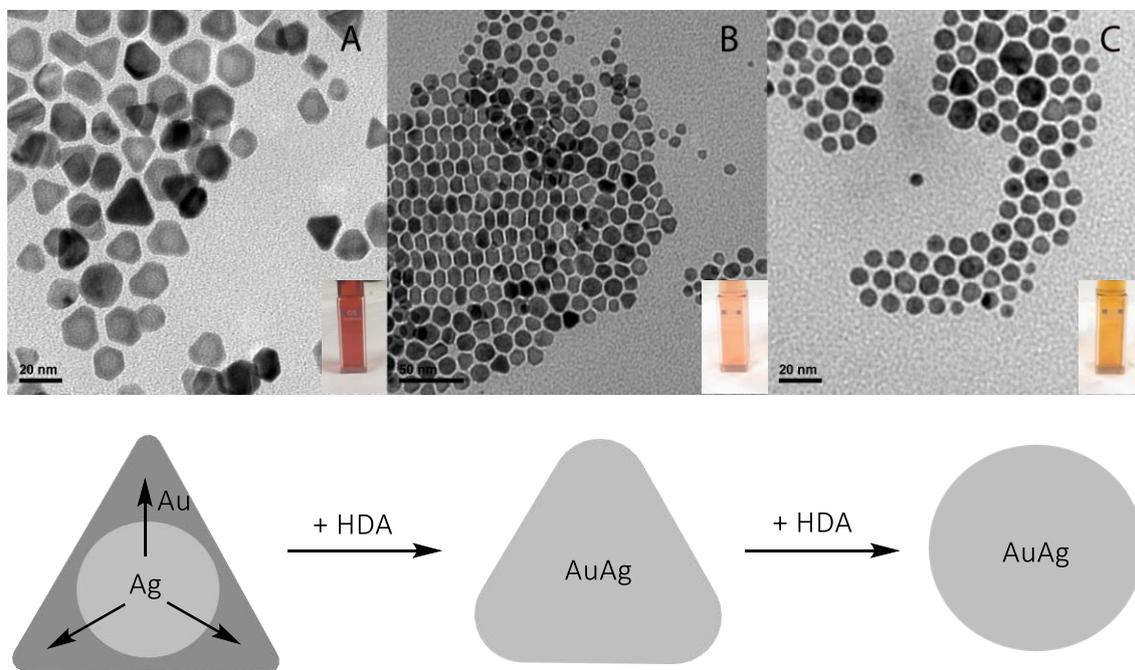


Figura 30: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata de la disolución **24**, **25** y **26**.

Por otro lado, una mayor cantidad de hexadecilamina añadida también produce que la banda de plasmón de resonancia superficial se desplace gradualmente hacia mayores energías, como se puede apreciar en la figura 31, en la que se muestran los diferentes espectros de absorción de **24**, **25** y **26**. Este resultado indicaría que la adición de cantidades crecientes de hexadecilamina favorecería la formación de nanopartículas de aleaciones de oro y plata similares a las descritas en el capítulo 1 de esta Memoria. El proceso que tendría lugar sería una migración de átomos de plata desde el interior de la nanoestructura hacia la superficie, lo que eliminaría la estructura núcleo-capa, manteniendo la forma de prisma al añadir un equivalente de hexadecilamina. Así, la adición de 1.5 equivalentes de hexadecilamina permitiría la transformación completa de las estructuras prismáticas núcleo-capa de plata y oro en nanopartículas esféricas de aleaciones oro-plata.

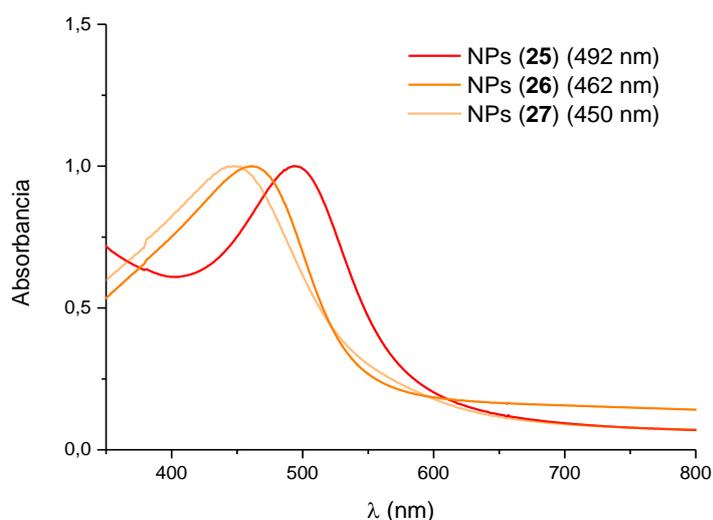


Figura 31: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **24**, **25** y **26**.

Esta migración hacia la superficie de los átomos de plata se ve corroborada con el desplazamiento hacia mayor energía de la banda de plasmón superficial conforme la morfología evoluciona hacia las nanopartículas esféricas de aleación oro-plata. Así, las nanopartículas **26** presentan una morfología y una absorción característica de nanopartículas esféricas de oro y plata con una alta composición de plata, lo que indica

que el proceso de migración de átomos de plata desde el interior de la nanoestructura hasta el exterior de las nanopartículas es muy efectivo.

Este efecto de migración de átomos de plata hacia la superficie de las nanopartículas conseguido por la adición de un exceso de ligando estabilizante ha sido previamente descrito por Sun y colaboradores <sup>[33,34]</sup>. Los autores proponen que la presencia de exceso de agente estabilizante favorece la difusión de los átomos de plata y de oro para dar lugar a la formación de nanopartículas bimetálicas de oro y plata constituidas por una aleación.

### 3.3 ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA FORMACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS NÚCLEO-CAPA MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE ESPECTROCOPIA DE ABSORCIÓN UV-vis, MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Se ha llevado a cabo un estudio completo de la evolución con el tiempo de la reacción de descomposición de un equivalente de precursor organometálico de oro sobre nanopartículas de plata estabilizadas con hexadecilamina a través de técnicas como espectroscopía de absorción UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión y resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ . La finalidad de este estudio sería la de obtener información sobre el mecanismo de formación a nivel molecular de este tipo de nanoestructuras bimetálicas de plata y oro que presentan una disposición metálica núcleo-capa. La primera técnica, al igual que en el capítulo 1, permite estimar la evolución de la composición oro:plata de las nanoestructuras que se obtienen a través de la evolución de la absorción de plasmón. La combinación de esta técnica con microscopía electrónica de transmisión permite asociar los cambios producidos en la banda de absorción del plasmón de resonancia superficial con los producidos en la morfología de las nanopartículas a medida que la deposición de átomos de oro sobre las nanopartículas de plata se incrementa. Por último, el estudio de la reacción mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  permite conocer las especies moleculares presentes en la mezcla de reacción gracias a la presencia de átomos de flúor presentes en el ligando pentafluorofenilo, lo que permite formular una propuesta para el mecanismo de descomposición del precursor de oro(I) sobre las nanopartículas de plata.

- a) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro mediante espectroscopía de absorción UV-vis y microscopía electrónica de transmisión.

El estudio mediante espectroscopía de absorción UV-Vis de la evolución con el tiempo de la reacción de formación de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **19** revela que, después de la adición de un equivalente de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre las

nanopartículas de plata, se produce un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción correspondiente al plasmón de resonancia superficial (Figura 32) desde 409 nm en el momento en que se inicia la reacción, hasta 434 nm cuando ha transcurrido media hora, a 442 nm tras una hora y hasta 451 nm cuando se alcanzan dos horas de reacción, indicando un leve incremento del contenido en oro en la superficie de la nanopartícula. Los átomos de oro depositados hasta este momento pueden dar lugar a una aleación con los de plata de la superficie de las nanopartículas empleadas como plantilla. Este tipo de aleaciones ha sido propuesto en estudios anteriores y puede estar favorecido por el pequeño tamaño de las nanopartículas, inferiores a 10 nm, por la presencia de defectos en la superficie de las nanopartículas semilla y por la temperatura de reacción <sup>[35]</sup>. Si la reacción se prolonga en el tiempo, este desplazamiento de la banda de absorción del plasmón de resonancia superficial se desplaza hacia el rojo de forma clara, observándose el máximo de absorción a 497 nm cuando han transcurrido 3 horas de reacción y a 509 nm cuando han pasado 6 horas. Este resultado estaría de acuerdo con el hecho de que a mayor tiempo de reacción se deposita una mayor cantidad de átomos de oro en la superficie de la nanopartícula, lo que hace posible la formación de una capa metálica enriquecida en oro que atenúa la posible absorción del plasmón de resonancia superficial correspondiente al núcleo de plata. Merece la pena señalar que las bandas de absorción situadas a más alta energía, entre 434 y 451 nm, observadas a tiempos cortos de reacción, son más anchas que las que aparecen a menor energía, quizás debido a la presencia del plasmón de resonancia superficial de la plata originado en el núcleo de las nanoestructuras.

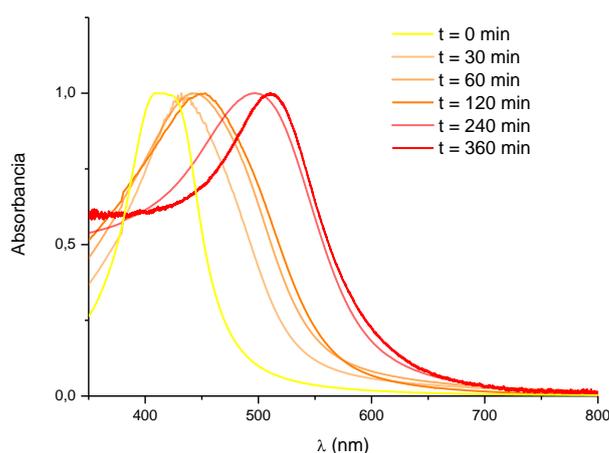


Figura 32: Monitorización de la reacción de síntesis de nanoestructuras **19** mediante espectroscopía de absorción UV-vis.

El máximo de absorción situado a 509, nm obtenido después de seis horas de reacción, se sitúa entre la posición correspondiente a la absorción de nanopartículas esféricas de plata (410 nm) y de oro (530 nm), lo que sugiere la formación de una capa formada por una aleación oro-plata muy enriquecida en oro. Como ya se ha mencionado anteriormente, esta consideración puede tenerse en cuenta debido a que el pequeño tamaño y la baja relación de aspecto de los nanoprismas hacen que se comporten, desde el punto de vista de sus propiedades plasmónicas, de forma similar a las nanopartículas esféricas. Mediante este estudio también se observa que la formación de estos prismas a partir de nanopartículas esféricas no produce la aparición en el espectro de absorción UV-Vis de bandas situadas a bajas energías entre, 600 y 1200 nm, lo que permite descartar la formación de nanoestructuras huecas [21,23-25,29,30,35-39].

Una vez conocida la evolución de la banda de plasmón en diferentes puntos de la reacción, se ha llevado a cabo el análisis de la morfología de las nanoestructuras en esos tiempos de reacción empleando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (Figura 33). Tras una hora de reacción las micrográficas muestran nanopartículas con diferentes morfologías, como pueden ser esféricas con un diámetro promedio de 10 nm aproximadamente (25 %), prismas triangulares (15 %) o prismas

triangulares truncados (60 %), en las cuales no se observa todavía una disposición núcleo-capa clara. Este resultado, junto con la banda de absorción de energía asociada a la resonancia de plasmón observada en el estudio anterior (442 nm), podría estar de acuerdo con una superficie formada por una aleación de átomos de oro y plata. Es importante señalar que, aunque la estructura núcleo-capa no es todavía visible, se observa una clara reestructuración de un gran número de nanopartículas de una forma pseudoesférica a una forma pseudoprismática con vértices todavía redondeados. Después de tres horas de reacción (497 nm), la presencia de los tres tipos de nanopartículas comentados anteriormente se encuentra en un porcentaje diferente, ya que disminuye la cantidad de nanopartículas esféricas y aumenta la de nanoprismas triangulares y prismas truncados. En este punto ya se observa una clara distribución de los metales para dar lugar a la disposición plata-oro de tipo núcleo-capa. Por último, como ya hemos mencionado anteriormente en este capítulo, la descomposición completa del precursor de oro(I) añadido después de 6 horas de reacción (509 nm) permite construir una capa externa más gruesa con una composición enriquecida en oro. A la vista de los resultados obtenidos mediante estas dos técnicas, se puede concluir que el proceso de formación de estas nanopartículas no se produce mediante un proceso de reemplazamiento galvánico, sino que las suaves condiciones de reacción utilizadas permiten la deposición controlada de átomos de oro sobre la superficie de las nanopartículas de plata semilla, favoreciendo así la formación de nanoestructuras núcleo-capa.

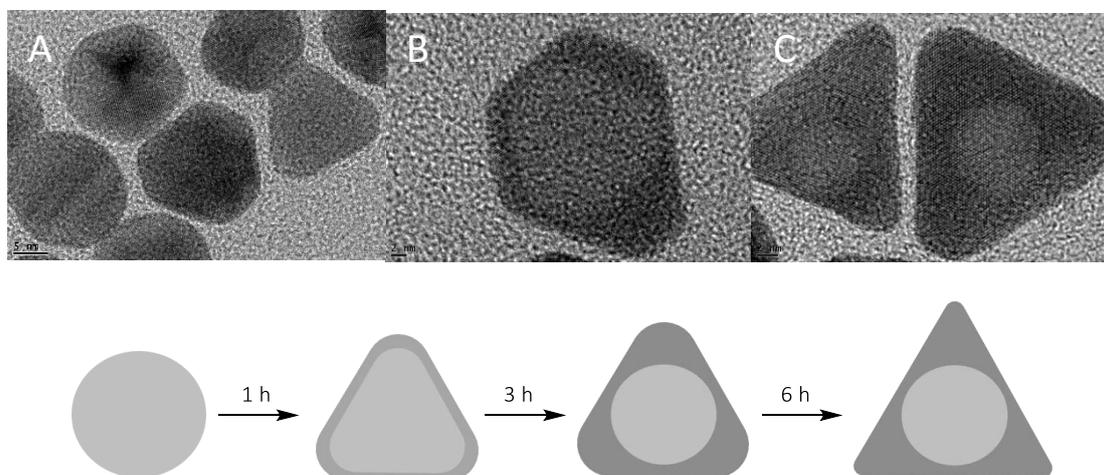


Figura 33: Imágenes obtenidas mediante MET tras A) 1 hora, b) 3 horas y C) 6 horas.

b) Estudio de la reacción de síntesis de nanoestructuras núcleo-capa de plata y oro mediante resonancia magnética nuclear.

Por otro lado, también se ha llevado a cabo el estudio de la evolución en el tiempo de las especies moleculares fluoradas que están presentes en disolución en la reacción de formación de **19** mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ . Así, al inicio de la reacción, cuando se añade el precursor de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  sobre las nanopartículas de plata, el espectro muestra la presencia de dos grupos de tres señales situadas a -113.7, -157.4 y -160 ppm y -136.6, -151.6 y -159.9 ppm, respectivamente (Figura 32).

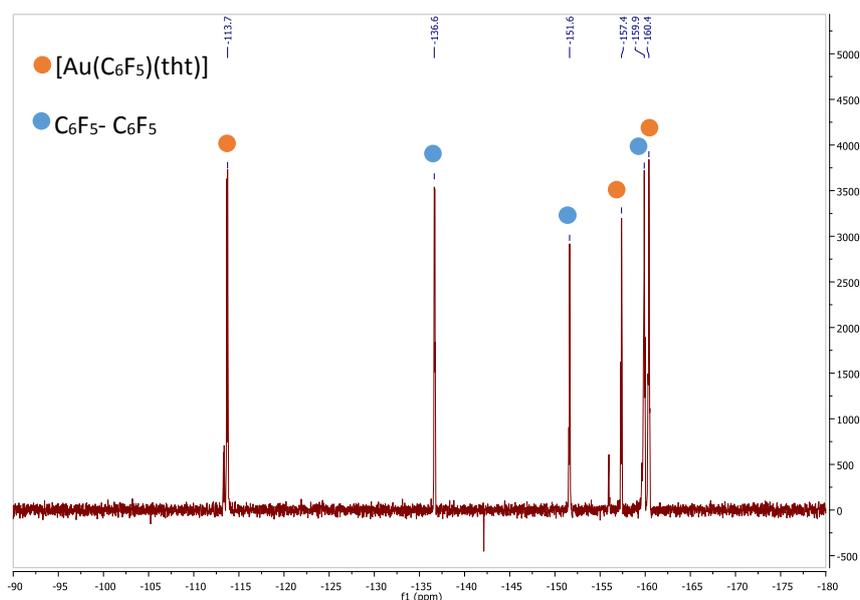


Figura 32: Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la reacción a tiempo cero.

El primer grupo de señales, situado a -113.7, -157.4 y -160 ppm, se corresponde con los átomos de flúor situados en las posiciones *orto*, *para* y *meta* respectivamente, en el ligando pentafluorofenilo presente en el precursor de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ , mientras que el segundo grupo, situado a -136.6, -151.6 y -159.9 ppm, con los átomos de flúor de la especie decafluorobifenilo que se ha producido anteriormente en el momento de la formación de las nanopartículas semilla de plata. Como se observa en la

figura 33 que aparece a continuación, en la que se muestran los espectros obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  en tolueno como disolvente a diferentes tiempos de reacción, mientras que el grupo de señales correspondiente al precursor de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  pierde intensidad con el tiempo, el grupo de señales correspondiente a la especie decafluorobifenilo aumentan, hasta que a las seis horas de reacción es prácticamente la única especie molecular en disolución.

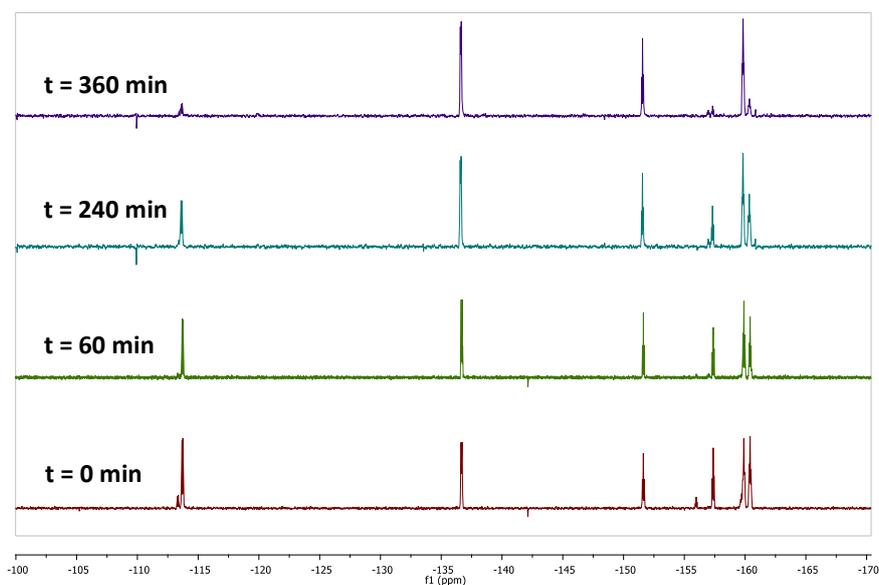
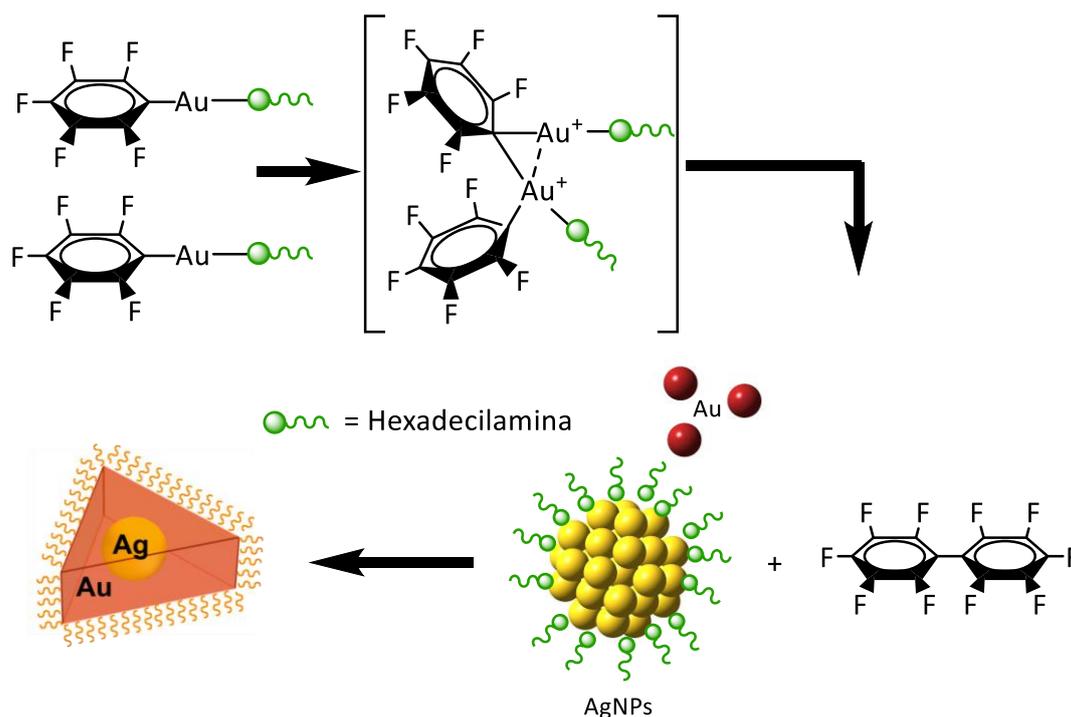


Figura 33: Monitorización de la reacción de síntesis de nanopartículas **19** mediante RMN de  $^{19}\text{F}$ .

Como ya se ha comentado en el capítulo 1 de esta Memoria, la especie decafluorobifenilo estaría provocada por la reducción de los átomos de oro(I) presentes en el complejo neutro inicial a través de un proceso de reducción de un solo electrón, probablemente mediante un mecanismo bimolecular, por la presencia de ligandos aniónicos pentafluorofenilo que se oxidan, como se puede apreciar en la figura 34. Así, el intermedio bimolecular se formaría mediante la formación de enlaces deficientes en electrones de tres centros y dos electrones. Aunque este intermedio no se detecta, la tendencia de los ligandos perhalofenilo para dar este tipo de enlace ha sido descrita previamente <sup>[40,41]</sup>.



Esquema 3: Reducción de iones de oro(I) a oro(0) mediante un mecanismo de eliminación reductora bimolecular y deposición de los mismos sobre la superficie de las nanopartículas de plata.

A la vista de los resultados obtenidos mediante los estudios de microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción UV-Vis y Resonancia Magnética Nuclear de  $^{19}\text{F}$ , se puede concluir que la deposición de átomos oro(0), reducidos a partir de la especie neutra pentafluorofenil(tetrahidrotiofeno)oro(I) a través de un mecanismo de eliminación reductora bimolecular, sobre la superficie de nanopartículas metálicas de plata estabilizadas por hexadecilamina sería responsable de la formación de este tipo de nanoestructuras núcleo-capa.

Como se ha observado en los experimentos de espectroscopía de absorción UV-Vis y en microscopía electrónica de transmisión a diferentes tiempos de reacción, esta deposición de átomos de oro(0) daría lugar, inicialmente, a la formación de capas muy finas de aleaciones de oro y plata no distinguibles mediante microscopía, pero identificables a través del desplazamiento hacia el rojo de la banda de plasmón. La deposición continua de átomos de oro(0) sí daría lugar, finalmente, a la formación de una capa de forma prismática enriquecida en oro, tal y como se observa en el espectro

de absorción UV-Vis y en la caracterización en estado sólido mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y microscopía electrónica de transmisión de barrido con detector de campo oscuro anular de alto ángulo (*HAADF-STEM*) y la espectroscopía de emisión de rayos-X, que ha permitido conocer la composición de estas nanoestructuras.

## 3.4 BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 1195.
- (2) Costi, R.; Saunders, A. E.; Banin, U. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 4878.
- (3) Katz, E.; Willner, I. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6042.
- (4) Sanvicens, N.; Marco, M. P. *Trends in Biotechnology* **2008**, *26*, 425.
- (5) Zeng, H.; Sun, S. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 391.
- (6) Wang, C.; Xu, C.; Zeng, H.; Sun, S. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3045.
- (7) Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3713.
- (8) Jones, M. R.; Osberg, K. D.; Macfarlane, R. J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3736.
- (9) Aherne, D.; Charles, D. E.; Brennan-Fournet, M. E.; Kelly, J. M.; Gun'ko, Y. K. *Langmuir* **2009**, *25*, 10165.
- (10) Liu, X.; Knauer, M.; Ivleva, N. P.; Niessner, R.; Haisch, C. *Analytical Chemistry* **2009**, *82*, 441.
- (11) Chen, J.; Wang, D.; Xi, J.; Au, L.; Siekkinen, A.; Warsen, A.; Li, Z.-Y.; Zhang, H.; Xia, Y.; Li, X. *Nano Letters* **2007**, *7*, 1318.
- (12) Cui, Y.; Ren, B.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A.; Tian, Z.-Q. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 4002.
- (13) Kumar, G. V. P.; Shruthi, S.; Vibha, B.; Reddy, B. A. A.; Kundu, T. K.; Narayana, C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 4388.
- (14) Prevo, B. G.; Esakoff, S. A.; Mikhailovsky, A.; Zasadzinski, J. A. *Small* **2008**, *4*, 1183.
- (15) Stern, J. M.; Stanfield, J.; Kabbani, W.; Hsieh, J.-T.; Cadeddu, J. A. *The Journal of Urology* **2008**, *179*, 748.
- (16) Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Liz Marzán, L. M. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1755.
- (17) Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176.

- (18) Chen, J.; Saeki, F.; Wiley, B. J.; Cang, H.; Cobb, M. J.; Li, Z.-Y.; Au, L.; Zhang, H.; Kimmey, M. B.; Li; Xia, Y. *Nano Letters* **2005**, *5*, 473.
- (19) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 641.
- (20) Sun, Y.; Xia, Y. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1569.
- (21) Sun, Y.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3892.
- (22) Sun, Y.; Wiley, B.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9399.
- (23) Sun, Y.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 264.
- (24) González, E.; Arbiol, J.; Puntès, V. F. *Science* **2011**, *334*, 1377.
- (25) Yin, Y.; Erdonmez, C.; Aloni, S.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12671.
- (26) Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2219.
- (27) Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 1630.
- (28) Fernández E. J., G.-B. J., Laguna A., López-de-Luzuriaga J. M., Monge M. and Torres C. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185602 (6pp).
- (29) García-Barrasa, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Soulantica, K.; Viau, G. *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, *13*, 791.
- (30) Aherne, D.; Charles, D. E.; Brennan-Fournet, M. E.; Kelly, J. M.; Gun'ko, Y. K. *Langmuir* **2009**, *25*, 10165.
- (31) Zhang, Q.; Xie, J.; Liang, J.; Lee, J. Y. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1387.
- (32) Millstone, J. E.; Hurst, S. J.; Metraux, G. S.; Cutler, J. I.; Mirkin, C. A. *Small* **2009**, *5*, 646.
- (33) Wang, C.; Peng, S.; Chan, R.; Sun, S. *Small* **2009**, *5*, 567.
- (34) Shore, M. S.; Wang, J.; Johnston-Peck, A. C.; Oldenburg, A. L.; Tracy, J. B. *Small* **2011**, *7*, 230.
- (35) Lu, X.; Tuan, H.-Y.; Chen, J.; Li, Z.-Y.; Korgel, B. A.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1733.

- 
- (36) Sun, Y.; Wiley, B.; Li, Z. Y.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9399.
- (37) Chaudret, B.; Philippot, K. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Mingos, D. M. P., Crabtree, R. H., Eds.; Elsevier: Oxford, 2007, p 71.
- (38) Fernandez, E.; Laguna, A.; Olmos, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 1630.
- (39) Fernandez, E. J.; Garcia-Barrasa, J.; Laguna, A.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Torres, C. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185602.
- (40) Kuprat, M.; Lehmann, M.; Schulz, A.; Villinger, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1421.
- (41) Usón, R.; Laguna, A.; Brun, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *197*, 369.



1. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de aleación bimetálicas de oro y plata esféricas.

2. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras unidimensionales bimetálicas de oro y plata ultrafinas.

3. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras anisotrópicas bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata y oro.

**4. Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio y carbeno y su uso como precursores de nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.**

5. Empleo de nanopartículas de oro y/o plata estabilizadas y soportadas sobre sílice como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

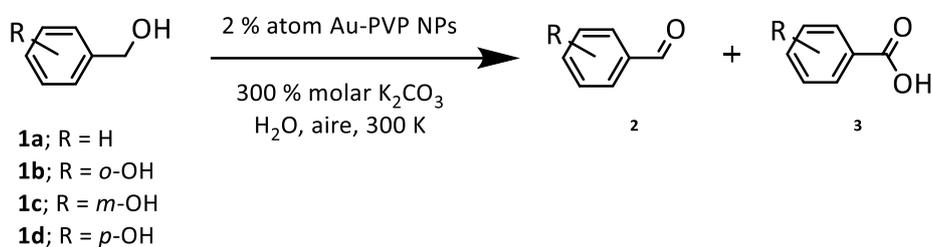


## 4.1 INTRODUCCIÓN

Como ya se ha comentado en la introducción de esta Memoria, las nanopartículas esféricas de oro que presentan un diámetro promedio de entre 5 y 100 nm han atraído un gran interés desde hace décadas. Este interés procede del hecho de que las propiedades que las caracterizan han permitido su aplicación en campos como la nanoelectrónica y óptica, la detección biológica, la catálisis y la biomedicina <sup>[1-4]</sup>. Las propiedades físicas y químicas que presentan las nanopartículas de metales nobles, y en particular las de oro, y que han dado lugar a estas aplicaciones son dependientes del tamaño de las mismas, lo que ha suscitado un amplio interés en el desarrollo de nuevos métodos sintéticos durante las últimas décadas. En los últimos años también ha suscitado un gran interés el estudio de nanopartículas ultrapequeñas (de tamaño inferior a 2 nm). Este tipo de nanopartículas constituyen una clase de nanomateriales única, ya que presentan propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas diferentes a las de las nanopartículas de tamaño superior (5 – 100 nm) y a las de las moléculas con contenido en este metal <sup>[5-9]</sup>. Son, por tanto, especies que muestran características singulares que las hacen muy prometedoras en el desarrollo de nuevas generaciones de sensores, catalizadores y dispositivos optoelectrónicos <sup>[10-13]</sup>. Así, a modo de ejemplo, ya hemos mencionado con anterioridad que las nanopartículas de oro de tamaño superior a 2 nm exhiben una resonancia de plasmón superficial característica que depende de su forma y tamaño y que produce la absorción de radiación en el rango del visible. Sin embargo, Álvarez y colaboradores <sup>[14]</sup> describieron que para nanopartículas que poseen un diámetro inferior a los 2 nm dicho plasmón de resonancia superficial es irreconocible debido a que exhiben transiciones ópticas similares a las que se producen en las moléculas y el espectro de absorción que producen no puede ser explicado por la teoría de Mie, que describe la existencia de la resonancia de plasmón superficial en nanopartículas de oro de tamaño superior a 2 nm.

En el ámbito de la catálisis hace décadas se pensaba que el oro era un metal inerte. Desde que Haruta y colaboradores comunicaron la posibilidad de catalizar la oxidación de CO a bajas temperaturas en presencia de nanopartículas de oro <sup>[15,16]</sup>, este

campo de investigación se ha desarrollado ampliamente. Así, el tamaño y las propiedades que presentan estas nanopartículas de oro ultrapequeñas han permitido que en los últimos años éstas hayan sido ampliamente empleadas como catalizadores activos en procesos de oxidación, reducción, hidrogenación, reacciones de acoplamiento, etcétera. En este contexto, la oxidación de alcoholes es un tipo de reacción modelo. Así, por ejemplo, Tsukuda y colaboradores <sup>[17]</sup> han llevado a cabo los primeros ensayos satisfactorios de la aplicación de nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas por polivinilpirrolidona en reacciones de oxidación de alcoholes benzílicos en agua a temperatura ambiente y en condiciones aerobias.



Ecuación 1

Los autores afirman que la adsorción de O<sub>2</sub> sobre las nanopartículas de oro, factor clave para la actividad catalítica de esta reacción, presenta un claro efecto de tamaño. Así, se obtienen altas conversiones y, en algún caso, alta selectividad en la formación de aldehídos o ácidos carboxílicos. Los resultados que presentan los autores contribuyen al desarrollo de catalizadores de oro eficientes y beneficiosos desde un punto de vista medioambiental, ya que utilizan aire como oxidante en la transformación de alcoholes en otros productos de interés.

En el campo de la biomedicina Zhang y colaboradores <sup>[18]</sup> han demostrado que este tipo de nanopartículas de oro ultrapequeñas poseen ventajas únicas en términos de localización y penetración en células cancerígenas y tumores en ratones. Para ello sintetizaron nanopartículas de oro estabilizadas por tiopronina de 2, 6 y 15 nm de tamaño promedio y observaron que la acumulación de nanopartículas de oro en un

modelo tumoral “*ex vivo*” depende del tamaño de las mismas, siendo las más pequeñas (2 nm) las que aparecen en mayor cantidad, ya que pueden penetrar más profundamente en las células tumorales que las de mayor tamaño. Por su parte, ensayos “*in vitro*” e “*in vivo*” sobre ratones mostraron la presencia de nanopartículas de 2 y 6 nm tanto en el citoplasma como en el núcleo de las células tumorales, mientras que las de 15 nm tan solo aparecen en el citoplasma formando agregados.

También en este ámbito biomédico, las propiedades ópticas que poseen estas nanopartículas ultrapequeñas han permitido a Wu y colaboradores <sup>[19]</sup> llevar a cabo el primer estudio de imagen de contraste de fluorescencia tumoral “*in vivo*” y en tiempo real con nanopartículas de oro ultrapequeñas, ya que poseen una emisión de fluorescencia en el rango del infrarrojo cercano, una alta estabilidad y no contienen elementos tóxicos. Además, este estudio mostró una fuerte absorción de nanopartículas ultrapequeñas de oro por parte del tumor, dando lugar a excelentes imágenes de contraste de los tejidos circundantes debido a efectos de aumento de la permeabilidad y retención (“*EPR*”) (Figura 1).

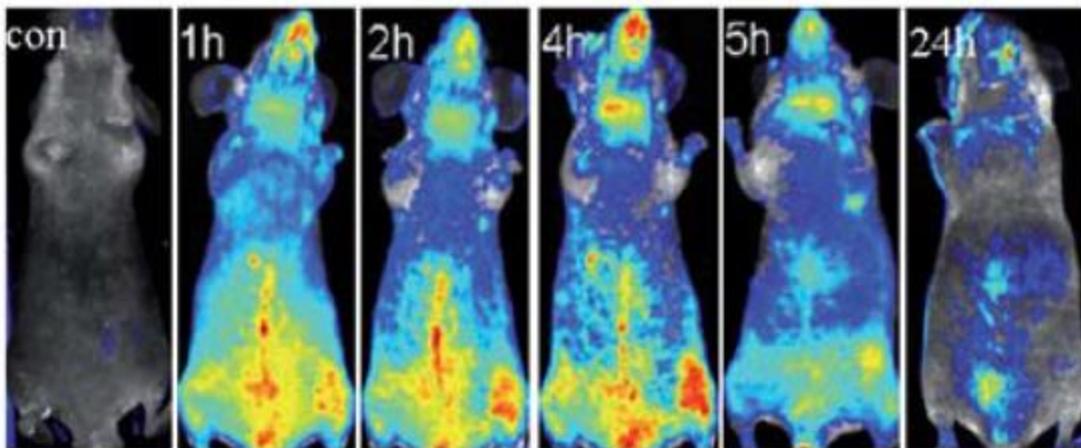


Figura 1: Imágenes de contraste del seguimiento en tiempo real “*in vivo*” del abdomen de un ratón inyectado con nanopartículas ultrapequeñas de oro.

A la vista de estos resultados los autores proponen que las nanopartículas ultrapequeñas de oro son firmes candidatas para su aplicación en biomedicina.

Desde un punto de vista sintético se han desarrollado multitud de procesos con el objetivo de obtener nanopartículas ultrapequeñas de oro. Para ello se han empleado principalmente agentes estabilizantes de tipo fosfina [20] o tiolato [21]. De entre estos últimos probablemente el más utilizado sea el método desarrollado por Brust y Schiffrin [22], en el cual se emplean dos fases (agua/tolueno) para sintetizar nanopartículas de oro a partir de la reducción de ácido tetracloroaurico mediante un agente reductor fuerte, como es borohidruro de sodio, en presencia de alquiltiolatos.

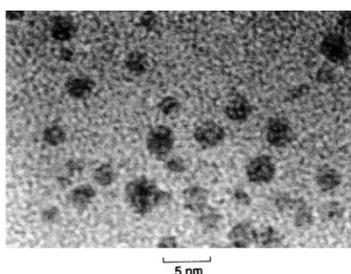
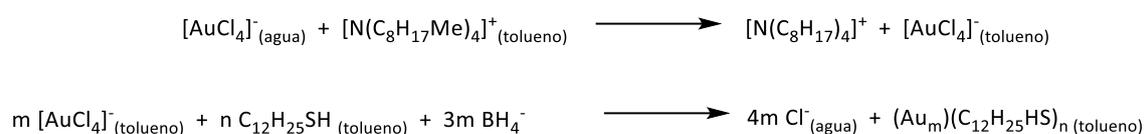


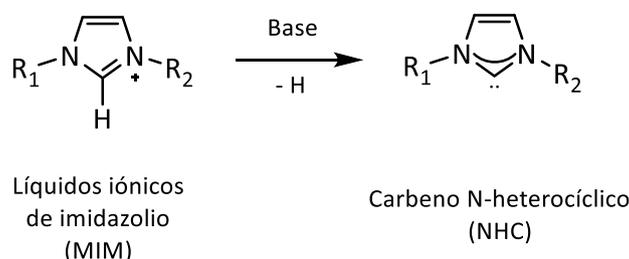
Figura 2: Método de Brust-Schiffrin para la síntesis de nanopartículas ultrapequeñas de oro.

Este método permite la obtención de una gran población de nanopartículas de entre 2 – 2.5 nm que poseen una dispersión de tamaños elevada. No obstante, a partir de estas poblaciones de tamaños polidispersos se pueden obtener nanopartículas relativamente monodispersas mediante tratamientos post-sintéticos como pueden ser: i) la precipitación selectiva [23], ii) la separación cromatográfica [24-27] o iii) tratamientos térmicos [28-30]. Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el empleo de nanopartículas en aplicaciones técnicas y científicas implica la síntesis de poblaciones monodispersas de nanopartículas [31,32]. En este sentido, muchos grupos de investigación han realizado estudios con el objetivo de obtener nanopartículas de tamaño ultrapequeño con una distribución de tamaño estrecha, llevando a cabo numerosos estudios sobre la síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas por tiolatos. Así, se han empleado, entre otros, alquiltiolatos de cadena larga [23,33], alquiltiolatos  $\omega$ -sustituidos

[34], arenotioles [35] y tioles solubles en agua [36], obteniéndose nanopartículas de muy pequeño tamaño (< 2nm) con una distribución de tamaños homogénea.

Igualmente, los ligandos fosfina han dado lugar a la síntesis de un elevado número de nanopartículas de oro ultrapequeñas, siendo el ejemplo más destacado el clúster sintetizado por Schmid y colaboradores  $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$  [37], de aproximadamente 1.4 nm. Finalmente, los dendrímeros PAMAM se han empleado como plantillas para encapsular nanopartículas de oro ultrapequeñas [38] de  $1.7 \pm 0.3$  nm en el proceso de reducción de ácido tetracloroaurico con borohidruro de sodio en presencia de estos polímeros de estructura arborescente.

Otro tipo interesante de ligandos estabilizantes que podrían dar lugar a este tipo de nanopartículas ultrapequeñas podrían ser los líquidos iónicos basados en sales de imidazolio [1,39-43] o los ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico, [44-49] derivados de estas sales de imidazolio mediante su desprotonación (Esquema 2).

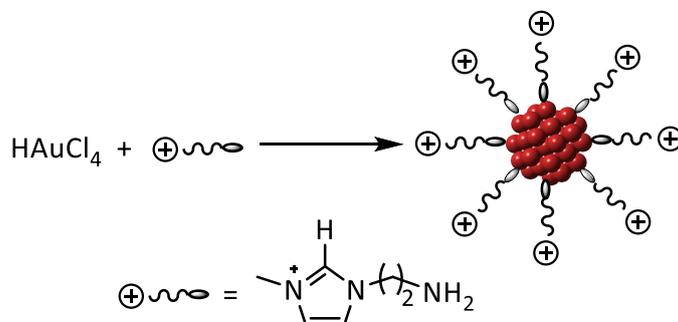


Esquema 2

Estos ligandos han sido utilizados extensamente en áreas de investigación como la catálisis, donde se emplean como ligandos en complejos metálicos que actúan como catalizadores en reacciones de metátesis de olefinas [50], o biomedicina, debido al empleo de derivados metálicos con ligandos carbeno N-heterocíclico como agentes anticancerígenos o bactericidas [51]. Los ligando imidazolio iónicos permiten la síntesis de nanopartículas que poseen propiedades únicas y sintonizables mediante diferentes

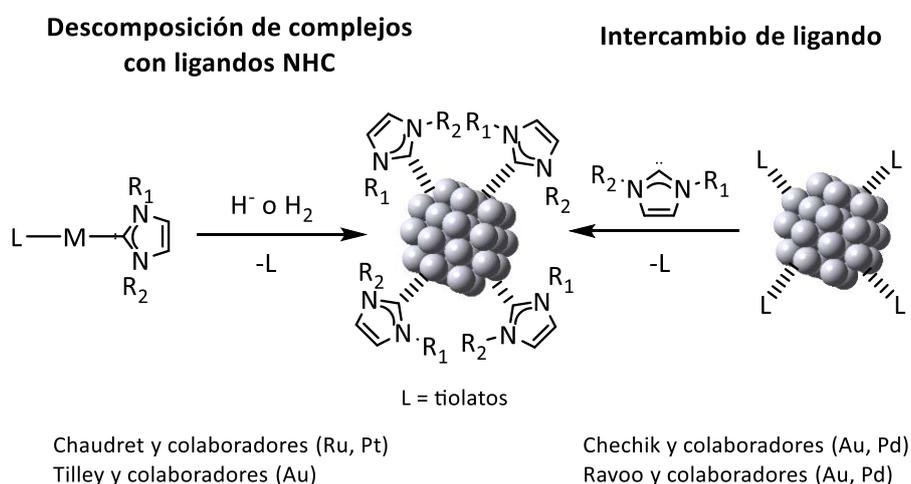
rutas químicas. Estas propiedades pueden ser controladas simplemente introduciendo diferentes grupos de coordinación [52-54], la fuerza de coordinación del anión [55,56] o cambiando la longitud de las cadenas alquílicas presentes en el catión [57-62]. De forma general, este proceso sintético implica la dilución o dispersión de complejos metálicos en un líquido iónico para su posterior reducción con hidrógeno molecular, hidruros ( $\text{NaBH}_4$  o  $\text{LiAlH}_4$ ), hidrazina [63-66], alcoholes [67] o tioles [68]. La preparación de nanopartículas metálicas empleando ligandos imidazolio iónicos mediante la simple descomposición de compuestos organometálicos para reducir los iones metálicos a estado formal de oxidación cero se han llevado a cabo en presencia de hidrógeno [58,69,70], en condiciones térmicas [55,62,71] o fotoquímicas [56].

Utilizando este tipo de líquidos iónicos de tipo imidazolio Niu y colaboradores [41] llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas de oro ultrapequeñas con un diámetro promedio de aproximadamente 1.7 nm mediante la reducción ácido tetracloroaurico por el líquido iónico funcionalizado bromuro de 1-(3-aminopropil)-3-metilimidazolio, el cual actúa también como agente estabilizante (Ecuación 3). Además, las nanopartículas de oro así obtenidas presentan una mejor actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno molecular que otras nanopartículas de oro análogas estabilizadas por tioles [22] o citrato [72]. Los autores proponen que la presencia de bromuro de 1-(3-aminopropil)-3-metilimidazolio desempeña una función única en esta mejora de la electrocatalisis por parte de las nanopartículas de oro.



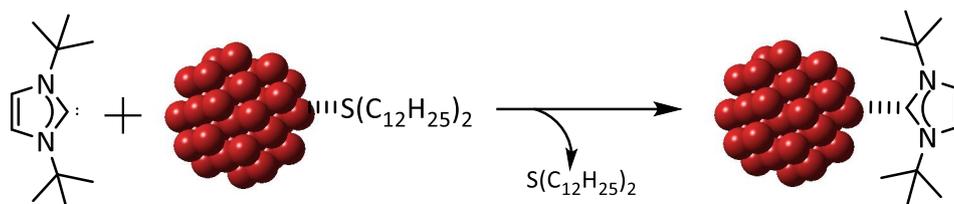
Ecuación 3

Por otro lado, los ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico se han establecido como ligandos líderes en su clase en química organometálica debido a sus propiedades electrónicas y estéricas [73-75], ya que se trata de ligandos neutros ricos en electrones y que a menudo dan lugar a enlaces muy fuertes con los metales. Estas propiedades podrían convertirlos en ligandos muy atractivos para la estabilización de nanopartículas y comprobar si las propiedades presentes en complejos moleculares que contienen estos ligandos pueden ser extrapoladas a las nanopartículas estabilizadas por los mismos. Hasta la fecha son solamente cinco los ejemplos descritos de síntesis de nanopartículas ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno y éstos siguen dos estrategias sintéticas (Esquema 1).



Esquema 1

En primer lugar, Chechik y colaboradores [45] han llevado a cabo la estabilización de nanopartículas de oro de pequeño tamaño (aproximadamente 2.6 nm) estabilizadas con ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico mediante el intercambio de ligando con nanopartículas estabilizadas con tioéteres, que se enlazan débilmente a la superficie metálica (Ecuación 4).

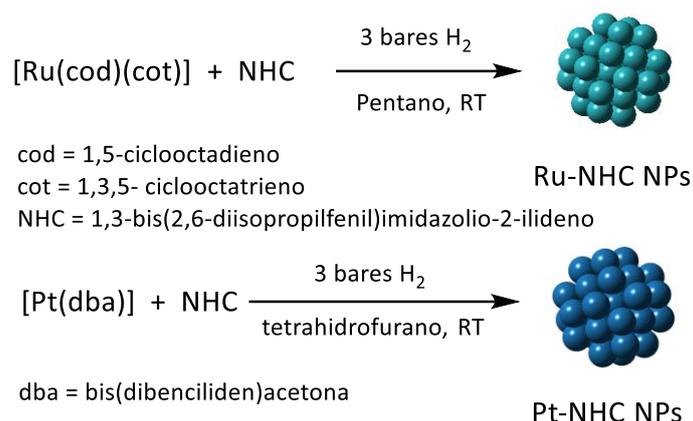


Ecuación 4: Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con carbeno.

Curiosamente, una vez que se ha producido el intercambio y es el ligando carbeno el que estabiliza las nanopartículas, la estabilidad en disolución de las mismas es limitada y una agrupación irreversible de éstas conduce a la formación de complejos del tipo M-NHC (M = Au, Pd).

Siguiendo esta misma metodología de síntesis, Ravoo y colaboradores <sup>[48]</sup> han realizado por primera vez la síntesis de nanopartículas de oro y de paladio estables mediante el intercambio de tioéteres por ligandos carbeno N-heterocíclico modificados con cadenas alquílicas largas en el heterociclo.

Por otro lado Chaudret y colaboradores han llevado a cabo la formación de nanopartículas metálicas de rutenio <sup>[46]</sup> y de platino <sup>[76]</sup>. Estas nanopartículas metálicas han sido sintetizadas en el caso de las nanopartículas de rutenio mediante la descomposición del complejo organometálico (1,5-ciclooctadieno)(1,3,5-ciclooctatrieno)rutenio(0) en pentano, y en el caso de las nanopartículas de platino a partir de bis(dibencilidenacetona)platino en tetrahidrofurano, trabajando en ambos casos bajo 3 atmósferas de H<sub>2</sub> y en presencia del ligando 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno. Este método permite la síntesis de nanopartículas estables de rutenio de  $1.5 \pm 0.2$  nm y de platino de  $1.6 \pm 0.2$  nm estabilizadas con ligandos carbeno (Esquema 2). Además, los autores proponen para las nanopartículas sintetizadas mediante este método una elevada actividad y selectividad como catalizadores en reacciones de hidrogenación de arenos.



Esquema 3

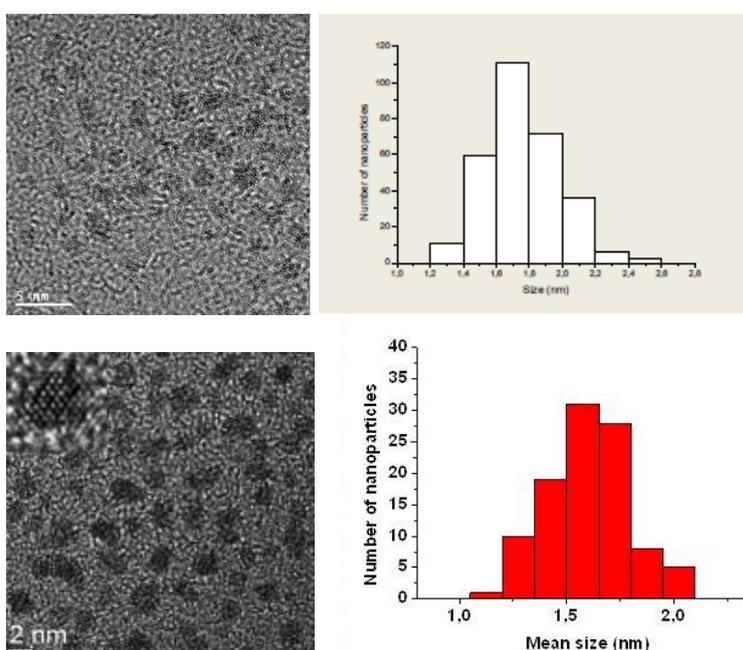
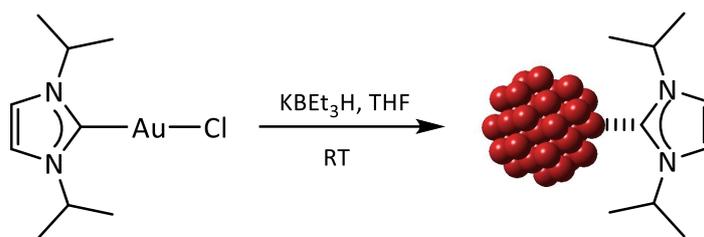


Figura 3: Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaños de nanopartículas de rutenio (arriba) y de platino (abajo) estabilizadas por carbeno.

Por su parte, Tilley y colaboradores <sup>[47]</sup> han llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de oro de aproximadamente 2.2 nm en un solo paso mediante la reducción del complejo de oro(I)  $[\text{AuCl}(\text{NHC})]$  con ligandos carbeno que contienen grupo isopropilo voluminosos y rígidos empleando trietilborohidruro de potasio en tetrahidrofurano a temperatura ambiente (Ecuación 5), aunque no se han podido separar las nanopartículas del precursor de oro(I). Además, proponen que empleando ligandos carbeno flexibles o con cadenas alquílicas largas las nanopartículas obtenidas son de mayor tamaño.

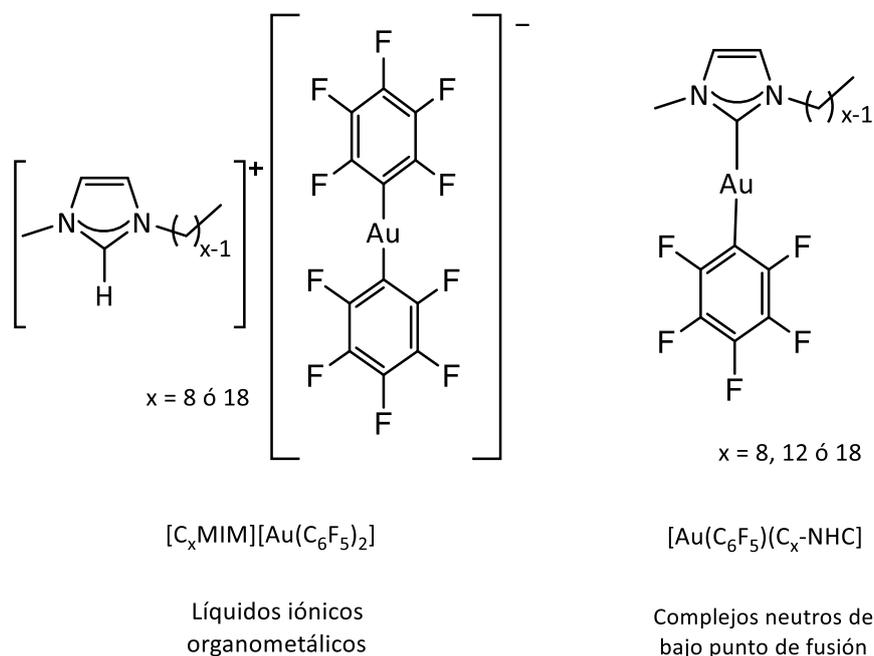


Ecuación 5

En general se observa que el empleo de ligandos imidazolio y carbeno conduce a la síntesis de nanopartículas metálicas de tamaño muy pequeño. En este punto nos preguntamos si la descomposición controlada de precursores organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio o carbeno podría conducir a la síntesis de nanopartículas de oro ultrapequeñas similares a las descritas anteriormente en la bibliografía empleando ligandos tiolato o fosfina.

Así, en este capítulo se mostrará la síntesis de precursores organometálicos de oro que presenten enlaces metal-ligando fuertes, empleando para ello ligandos como pentafluorofenilo y carbeno N-heterocíclico, que son especies  $\sigma$ -dador,  $\pi$ -aceptor fuertes. La alta estabilidad de los complejos sintetizados permitirá, presumiblemente, llevar a cabo procesos de termólisis a alta temperatura que den lugar a reacciones con una alta velocidad de nucleación y que permitan una descomposición total del precursor en una etapa de crecimiento corta, dando lugar a nanopartículas de tamaño ultrapequeño. Además, las cadenas alquílicas largas presentes en los ligandos hacen que estos complejos precursores posean bajos puntos de fusión y, por tanto, a temperaturas moderadas den lugar a fases líquidas isotrópicas que permitan la descomposición homogénea del precursor. Más concretamente, se llevará a cabo la síntesis de dos familias de compuestos (Esquema 3). La primera de ellas está formada por líquidos iónicos organometálicos que presentan una unidad aniónica con dos enlaces pentafluorofenilo-oro muy fuertes y el ion imidazolio como catión ( $[\text{C}_x\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ), análogos a los  $[\text{C}_x\text{-MIM}][\text{Au}(\text{CN})_2]$  ya estudiados con anterioridad en nuestro grupo de investigación <sup>[77]</sup>. La segunda familia de compuestos consiste en complejos neutros del

tipo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{-NHC})]$  ( $x = 8, 12$  ó  $18$ ) que presentan dos enlaces Au-C a ligandos diferentes.



Esquema 4

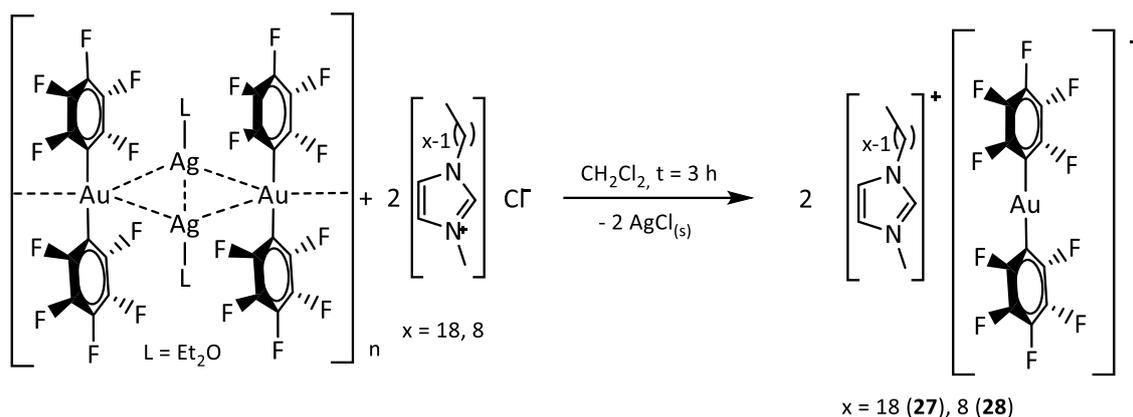
Además, en este capítulo se analizará el mecanismo de formación de las nanopartículas ultrapequeñas de oro obtenidas a partir de los precursores organometálicos y se llevará a cabo la caracterización de la superficie de estas nanopartículas empleando técnicas experimentales, como la resonancia magnética nuclear, la espectrometría de masas o los cálculos teóricos DFT sobre modelos teóricos que representen la interacción de los ligandos carbeno con la superficie de la nanopartícula.

## 4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$ ( $x = 18$ (**27**) y $8$ (**28**)), $[C_xMIM][Au(C_6F_5)Cl]$ ( $x = 18$ (**29**), $12$ (**30**) y $8$ (**31**)) Y $[Au(C_6F_5)(C_x-NHC)]$ ( $x = 18$ (**32**), $12$ (**33**) y $8$ (**34**)).

En un primer apartado se muestra la síntesis de los compuestos organometálicos  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  (**27**) y  $[C_8MIM][Au(C_6F_5)_2]$  (**28**), así como la caracterización de los mismos mediante el empleo de diferentes técnicas, como son resonancia magnética nuclear de  $^{19}F$ ,  $^1H$  y  $^{13}C$ , espectrometría de masas (MALDI), difracción de rayos-X o espectroscopía infrarroja. En un segundo apartado se muestra la síntesis de los compuestos iónicos  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)Cl]$  (**29**),  $[C_{12}MIM][Au(C_6F_5)Cl]$  (**30**),  $[C_8MIM][Au(C_6F_5)Cl]$  (**31**) y de los derivados neutros  $[Au(C_6F_5)(C_{18}-NHC)]$  (**32**),  $[Au(C_6F_5)(C_{12}-NHC)]$  (**33**) y  $[Au(C_6F_5)(C_8-NHC)]$  (**34**) y la caracterización de los mismos, de nuevo empleando técnicas como resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas o espectroscopía infrarroja.

### a) Síntesis y caracterización de los precursores organometálicos $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$ (**27**) y $[C_8MIM][Au(C_6F_5)_2]$ (**28**).

La síntesis de los compuestos  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$  ( $x = 18$  (**27**);  $8$  (**28**)) se ha llevado a cabo mediante la disolución del precursor de oro(I) y plata(I)  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  en diclorometano recién destilado, bajo atmósfera inerte y posterior adición de dos equivalentes de cloruro de 1-metil-3-octadecilimidazolio (**27**) o 1-metil-3-octilimidazolio (**28**), respectivamente (Ecuación 6). Tras 3 horas de reacción se llevó a cabo la filtración del cloruro de plata formado, quedando los compuestos organometálicos en disolución. Posteriormente se evaporó a pequeño volumen (5 ml aproximadamente) y se añadió *n*-hexano dando lugar a la aparición de un sólido blanco.



Ecuación 6

Estos compuestos son estables al aire y a la humedad y son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, acetona o tolueno e insolubles en *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos de **27** y **28** están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

La caracterización de los precursores organometálicos de oro(I) **27** y **28** se ha llevado a cabo, en primer lugar, mediante espectroscopía infrarroja. En sus espectros de infrarrojo se observan, entre otras, las bandas correspondientes al grupo pentafluorofenilo unido a oro(I) a 1500, 954 y 786  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, los derivados se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  empleando cloroformo deuterado como disolvente. En sus espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , que se muestran en la figura 4, se observan las señales asociadas a los protones correspondientes al catión imidazolio. Así, se puede asignar a los protones del grupo metilo de la cadena alquílica  $\text{C}_{18}$  ó  $\text{C}_8$  el triplete situado a 0.84 (**27**) ó 0.86 (**28**) ppm, respectivamente. Los protones del átomo de carbono en posición  $\alpha$  de la cadena alquílica unida a nitrógeno aparecen también como tripletes a 4.11 ppm en ambos compuestos, mientras que los protones del átomos de carbono en posición  $\beta$  respecto del heterociclo aparecen como multipletes a 1.78 (**27**) y 1.79 (**28**) y los átomos de hidrógeno de los grupos metileno restantes de dicha cadena alquílica resuenan como multipletes entre 1.15 y 1.35 ppm en ambos compuestos. Por su parte, los protones del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  aparecen como singletes a 7.15 ppm en ambos casos y el protón del

grupo CH situado entre los dos átomos de nitrógeno a 8.89 ppm también en **27** y **28**. Por último, los protones del grupo metilo unido a nitrógeno resuenan como singletes a 3.94 ppm tanto en **27** como **28** (Figura 4).

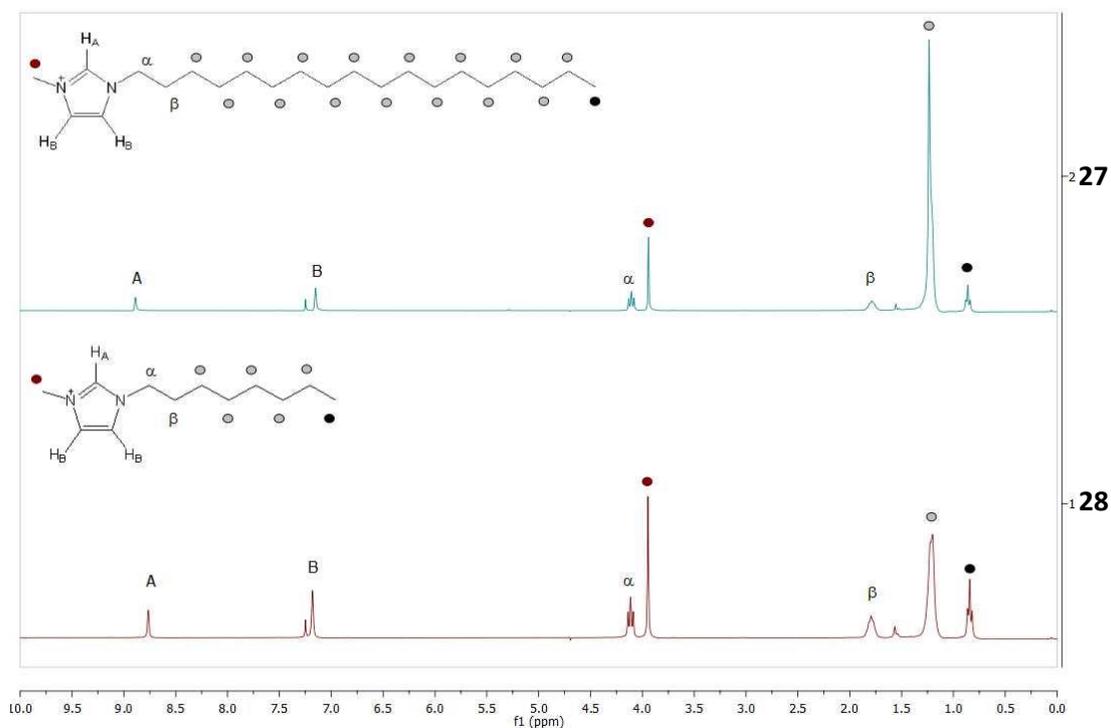


Figura 4: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados **27** y **28**.

Por otro lado, los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  de estos compuestos muestran las señales correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* presentes en los ligandos pentafluorofenilo, situadas a -116.3, -160.7 y -162.9 ppm, respectivamente. Estas señales son, como es de esperar, idénticas en ambos derivados y también iguales a las encontradas en el espectro del precursor de oro(I)  $[\text{NBu}_4][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (Tabla 1).

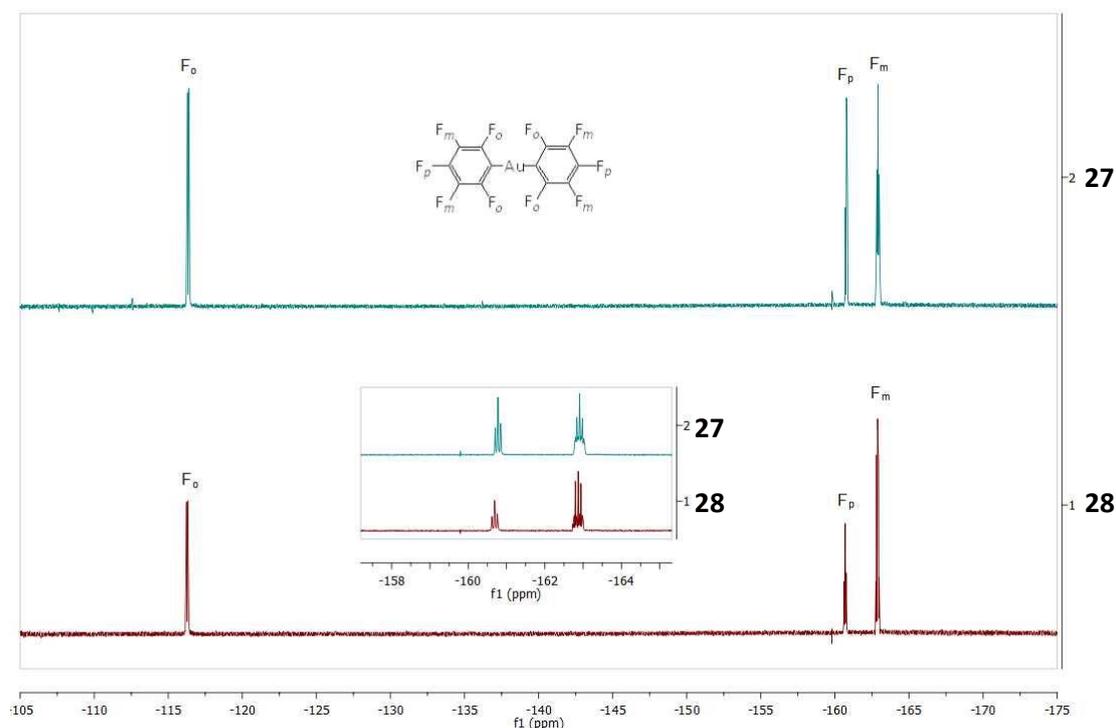

 Figura 5: Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de los derivados **27** y **28**.

 Tabla 1: Desplazamientos químicos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  de los compuestos **27** y **28**.

Compuesto	$^1\text{H}$ - RMN	$^{19}\text{F}$ - RMN	
	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	
<b>27</b>	0.84		
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	4.11	
	1.15 - 1.35	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[dd, 4F, $F_o$ ]
	[m, 30H, -CH <sub>2</sub> -]	7.15	-160.7
	1.78	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[t, 2F, $F_p$ , $^3J_{F-F} = 20$ Hz]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	8.89	-162.9
	3.94	[s, 1H, N-CH]	[m, 4F, $F_m$ ]
[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]			
<b>28</b>	0.86		
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	4.11	-116.3
	1.15 - 1.35	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[dd, 4F, $F_o$ ]
	[m, 10H, -CH <sub>2</sub> -]	7.15	-160.7
	1.79	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[t, 2F, $F_p$ , $^3J_{F-F} = 20$ Hz]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	8.89	-162.9
	3.94	[s, 1H, N-CH]	[m, 4F, $F_m$ ]
[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]			

Además, en los espectros de masas MALDI-TOF(-) de **27** y **28** se observa como pico padre el fragmento  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  a  $m/z = 531$ , mientras que en MALDI-TOF(+), se

observa el pico correspondiente al fragmento  $[C_xMIM]^+$  a  $m/z = 335$  (**27**) y  $m/z = 195$  (**28**), respectivamente, como pico padre.

Por último, se ha determinado la temperatura de fusión de estos compuestos empleando una rampa de calentamiento de 3 °C por minuto, obteniendo que el compuesto **27** cambia de fase a 85.2 °C, mientras que el compuesto **28** lo hace a 56.4 °C.

Finalmente, a partir de monocristales obtenidos mediante difusión lenta de *n*-hexano en disoluciones saturadas de los derivados **27** y **28** en diclorometano, se han podido determinar las estructuras cristalinas de estos complejos mediante la técnica de difracción de rayos-X (Figura 6).

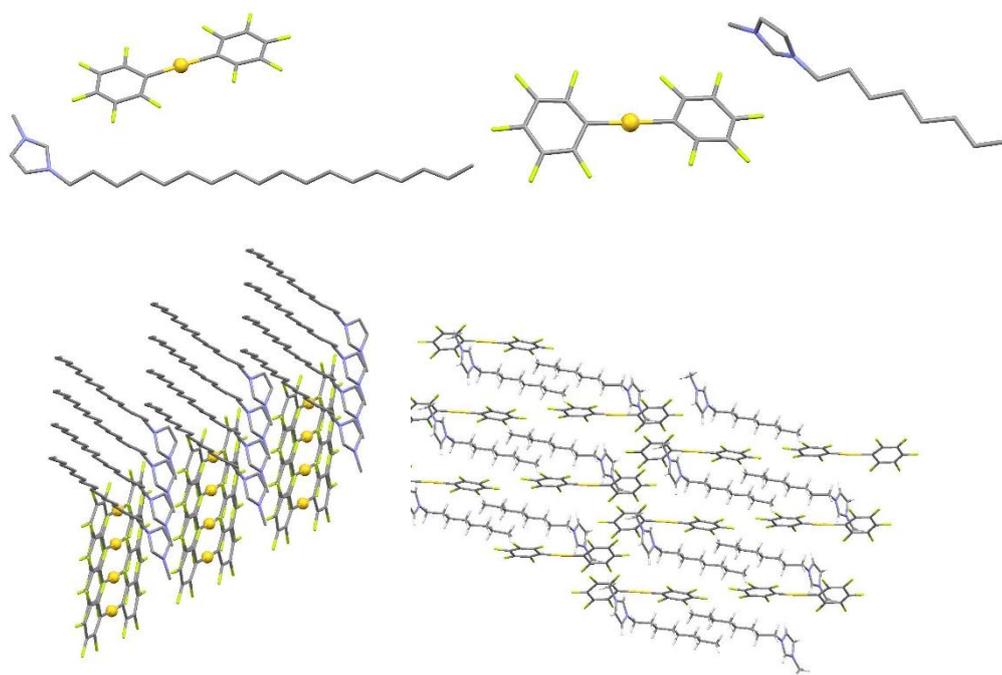


Figura 6: Estructura cristalina de los derivados **27** (izquierda) y **28** (derecha). Los átomos de oro aparecen representados en color amarillo, los átomos de nitrógeno en color azul, los átomos de flúor en color verde y los de átomos de carbono en color gris.

Las unidades asimétricas de ambos derivados presentan ciertas diferencias estructurales, ya que la del compuesto **27** está formada por una sola unidad

$[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  y la del derivado **28** por dos unidades  $[C_8MIM][Au(C_6F_5)_2]$ . En estos compuestos los átomos de oro se coordinan linealmente a dos grupos pentafluorofenilo ( $C-Au-C = 176.8(14)^\circ$  (**27**) y  $176.3(8)$  y  $178.1(9)^\circ$  (**28**)) con distancias  $Au-C_{ipso}$  de  $2.04(4)$  y  $2.10(2)$  (**27**) y entre  $2.01(19)$  y  $2.09(16)$  Å (**28**) del orden de las esperadas para una unidad bis(pentafluorofenil)aurato. La distancia  $Au-Au$  que existente entre unidades bis(pentafluorofenil)aurato es superior al doble del radio de van der Waals del átomo de oro ( $1.66$  Å), lo que implica que entre los átomos de oro no existe interacción aurofílica alguna. El empaquetamiento cristalino en ambas estructuras muestra que los cationes y aniones se disponen en la red de forma alternada, tal como se observa en la figura 6. (ver apartado 4 “datos cristalográficos” de la parte experimental).

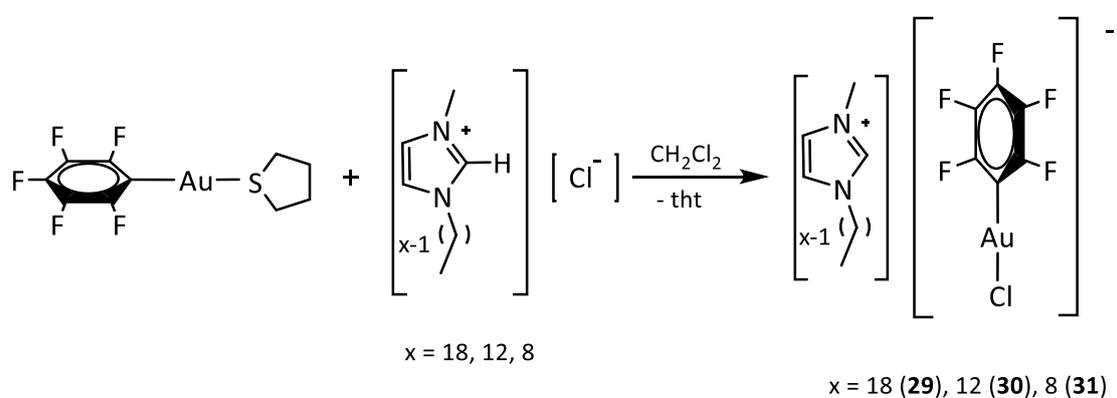
Tabla 2: Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) seleccionados en los derivados **27** y **28**.

	$d(C(1)-Au(1))$	2.04(4)
<b>27</b>	$d(Au(1)-C(7))$	2.10(2)
	$\angle(C-Au-C)$	176.8(14)
	$d(C(1)-Au(1))$	2.008(19)
	$d(Au(1)-C(11))$	2.066(18)
<b>28</b>	$\angle(C(1)-Au(1)-C(11))$	176.3(8)
	$d(C(31)-Au(2))$	2.04(2)
	$d(Au(2)-C(21))$	2.090(16)
	$\angle(C(31)-Au(2)-C(21))$	178.1(9)

b) Síntesis y caracterización de los precursores organometálicos  
 $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)Cl]$  (**29**),  $[C_{12}MIM][Au(C_6F_5)Cl]$  (**30**),  $[C_8MIM][Au(C_6F_5)Cl]$   
(**31**),  $[Au(C_6F_5)(C_{18}-NHC)]$  (**32**),  $[Au(C_6F_5)(C_{12}-NHC)]$  (**33**) y  $[Au(C_6F_5)(C_8-NHC)]$   
(**34**).

Por su parte, la síntesis de los compuestos organometálicos de oro(I) de tipo  $[Au(C_6F_5)(C_xNHC)]$  ( $C_{18}NHC = 1$ -metil-3-octadecilimidazolio-2-ilideno (**32**);  $C_{12}NHC = 1$ -

metil-3-dodecilimidazolio-2-ilideno (**33**);  $C_8NHC$  = 1-metil-3-octilimidazolio-2-ilideno (**34**)) se ha llevado a cabo en dos etapas. La primera de ellas consiste en la disolución del precursor de oro(I)  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  (tht = tetrahidrotiofeno) en diclorometano recién destilado, bajo atmósfera inerte y posterior adición de un equivalente de cloruro de 1-metil-3-octadecilimidazolio, 1-metil-3-dodecilimidazolio o 1-metil-3-octilimidazolio, respectivamente, para conseguir la formación de un intermedio de oro(I) de tipo  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)Cl]$  ( $x = 18$  (**29**), 12 (**30**), 8 (**31**)) (Ecuación 7). La posterior evaporación parcial del disolvente y adición de *n*-hexano da lugar a la aparición de los compuestos esperados como sólidos blancos.



Ecuación 7

Estos compuestos son estables al aire y a la humedad y son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, acetona o tolueno e insolubles en *n*-hexano. Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

La caracterización de los compuestos organometálicos de oro(I) **29** - **31** se ha llevado a cabo, en primer lugar, mediante espectroscopía infrarroja. En sus espectros de infrarrojo se observan, entre otras, las bandas correspondientes al grupo pentafluorofenilo unido a oro(I) a 1508, 952 y 805  $cm^{-1}$  para **29**, 1504, 952 y 802  $cm^{-1}$  para **30** y 1501, 952 y 802  $cm^{-1}$  para **31**, y las bandas correspondientes al átomo de cloro unido a oro(I) a 331, 325 y 323  $cm^{-1}$  para **29**, **30** y **31**, respectivamente. Por otro lado, los derivados se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y de

$^{19}\text{F}$  empleando cloroformo deuterado como disolvente. En sus espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , que se muestran en la figura 7, se observan las señales asociadas a los protones correspondientes al catión imidazolio. Así, se puede asignar a los protones del grupo metilo de la cadena alquílica  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{12}$  ó  $\text{C}_8$  la señal situada a 0.84 (29) ó 0.83 ppm (30, 31), respectivamente. Las señales de los protones de los grupos metileno, con excepción de las situadas en posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  al heterociclo se encuentran situadas en los tres compuestos entre 1.10-1.35 ppm, mientras que las de los protones unidos al átomo de carbono en posición *beta* de la cadena alquílica con respecto al heterociclo resuenan a 1.88 ppm en los tres derivados y los protones del átomo de carbono en posición *alfa* de la cadena alquílica unido a nitrógeno lo hacen a 4.24 ppm (29) - (31). Por su parte, los protones del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  aparecen como singletes a 7.26 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto 29 y a 7.36 ppm en los de los compuestos 30 y 31, mientras que el protón del grupo  $\text{CH}$  situado entre los dos átomos de nitrógeno aparece también como singletes a 9.30 ppm en los compuestos 29 y 31 y a 9.04 ppm en el compuesto 30. Por último, los protones del grupo metilo unido a nitrógeno resuenan como singletes a 4.05 ppm en los tres derivados. Estas señales aparecen recogidas en la tabla 3.

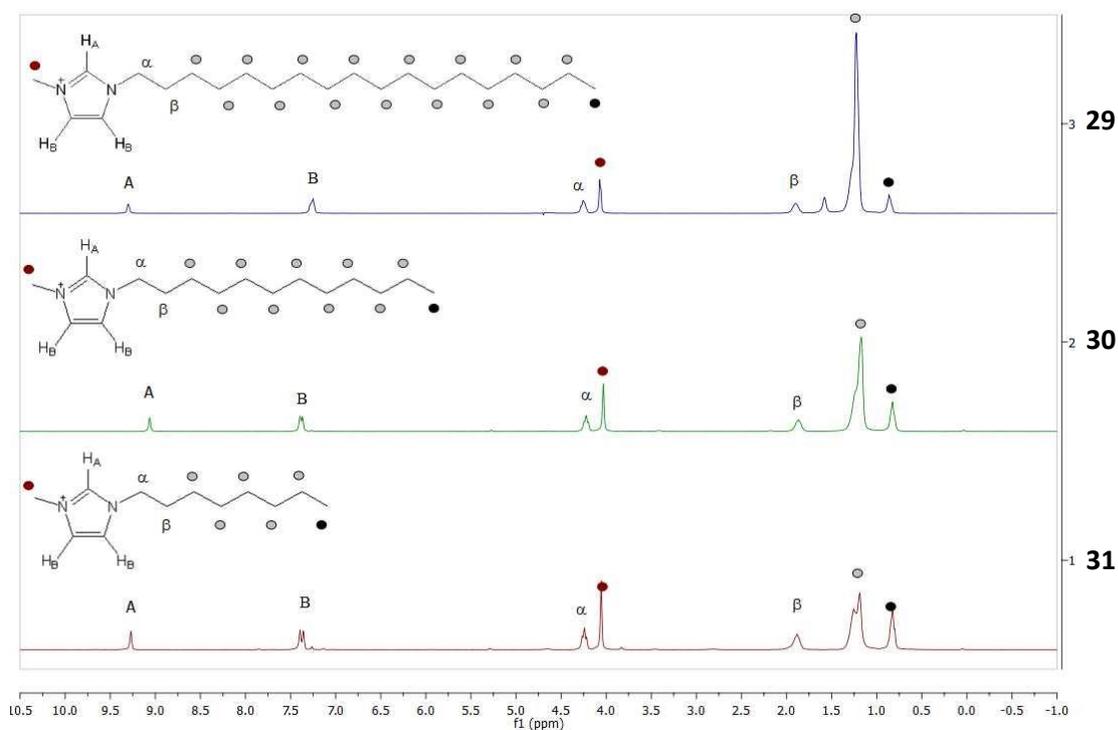


Figura 7: Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de los derivados 29 - 31.

Por otro lado, los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  de estos compuestos, que se recogen en la figura 8, muestran las señales correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* presentes en los ligandos pentafluorofenilo, situadas a -116.5, -161.2 y -163.3 ppm, respectivamente (Tabla 3).

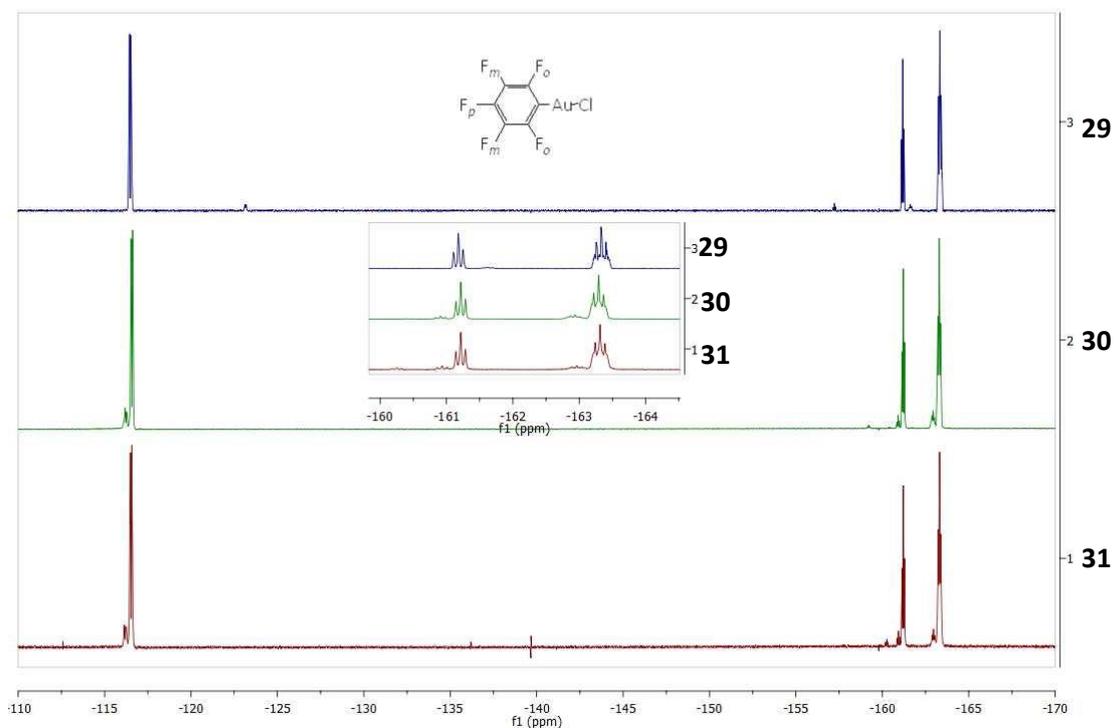


Figura 8: Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  de los derivados **29** - **31**.

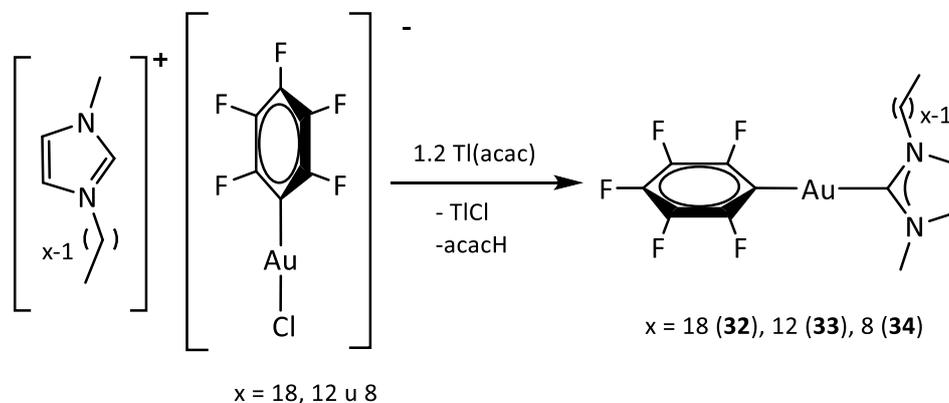
Tabla 3: Desplazamientos químicos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  de los compuestos (**29**) - (**31**).

Compuesto	$^1\text{H}$ - RMN		$^{19}\text{F}$ - RMN
	$\delta$ (ppm)		$\delta$ (ppm)
<b>29</b>	0.84		
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	4.24	-116.5
	1.10 - 1.35	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[m, 4F, F <sub>o</sub> ]
	[m, 30H, -CH <sub>2</sub> -]	7.26	-161.2
	1.88	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[t, 2F, F <sub>p</sub> , $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	9.30	-163.3
	4.05	[s, 1H, N-CH]	[m, 4F, F <sub>m</sub> ]
[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]			
<b>30</b>	0.83		
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	4.24	-116.5
	1.10 - 1.35	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[m, 4F, F <sub>o</sub> ]
	[m, 18H, -CH <sub>2</sub> -]	7.36	-161.2
	1.88	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[t, 2F, F <sub>p</sub> , $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	9.04	-163.3
	4.05	[s, 1H, N-CH]	[m, 4F, F <sub>m</sub> ]
[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]			
<b>31</b>	0.83		
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	4.24	-116.5
	1.10 - 1.35	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[m, 4F, F <sub>o</sub> ]
	[m, 10H, -CH <sub>2</sub> -]	7.36	-161.2
	1.88	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[t, 2F, F <sub>p</sub> , $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	9.30	-163.3
	4.05	[s, 1H, N-CH]	[m, 4F, F <sub>m</sub> ]
[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]			

Además, en los espectros de masas MALDI-TOF(-) de **29** - **30** se observa la presencia de los fragmentos  $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$  a  $m/z = 399$  (75%) y  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  a  $m/z = 531$  (25 %)(**29** y **30**) y como pico padre el fragmento  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  a  $m/z = 531$  para **31**, mientras que en MALDI-TOF(+), se observa el pico correspondiente al fragmento  $[\text{C}_x\text{MIM}]^+$  a  $m/z = 335$  (**32**),  $m/z = 251$  (**30**) y  $m/z = 195$  (**31**), respectivamente, como pico padre.

A continuación, la segunda etapa para la síntesis de los complejos neutros  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{-NHC})]$  ( $x = 18$  (**32**),  $12$  (**33**) y  $8$  (**34**)) consiste en la reacción de la sal acetilacetato de talio(I) con los compuestos **29**, **30** y **31**, respectivamente, empleando como disolvente diclorometano recién destilado y bajo atmósfera inerte, produciéndose la precipitación de cloruro de talio y la desprotonación del catión imidazolio por el ligando acetilacetato (Ecuación 8). Posteriormente, se filtra sobre diatomeas el sólido

formado y el filtrado se evapora a pequeño volumen. La adición de *n*-hexano da lugar a la aparición de **32** - **34** como sólidos blancos.



Ecuación 7

Estos compuestos son estables al aire y a la humedad y son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, acetona o tolueno e insolubles en *n*-hexano. Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

La caracterización de los precursores organometálicos de oro(I) con ligandos carbeno **32** - **34** mediante espectroscopía infrarroja muestra de nuevo la presencia, entre otras, de las bandas correspondientes al grupo pentafluorofenilo unido a oro(I) a 1500, 954 y 787  $\text{cm}^{-1}$ , en los tres casos. Por otro lado, los derivados se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , de  $^{19}\text{F}$  y en este caso particular, además, mediante resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  empleando cloroformo deuterado como disolvente (Figuras 9, 10 y 11). En sus espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  se observan las señales correspondientes los protones del grupo metilo de la cadena alquílica  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{12}$  ó  $\text{C}_8$  como tripletes a 0.87 ppm en los tres casos. Las señales de los protones de los grupos metileno, con excepción de las corespondientes a los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  de la cadena alquílica, aparecen en los tres compuestos entre 1.13-1.42 ppm, las de los protones unidos al átomo de carbono en posición *beta* de la cadena alquílica con respecto al heterociclo a 1.88 ppm y las de los protones del átomo

de carbono en posición *alfa* de la cadena alquílica unido a nitrógeno a 4.20 ppm. Es importante señalar la desaparición de la señal observada a 9.30 ppm en los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de los precursores (**29** - **31**) y que corresponde al átomo de hidrógeno unido al carbono del anillo N-heterocíclico, por lo que se confirma la formación del ligando carbeno en los tres casos. La pérdida de este átomo de hidrógeno influye también en el desplazamiento químico de los protones unidos a los carbonos del doble enlace C=C, que en los compuestos **32** - **34** resuenan como singletes a 6.93 ppm, mientras que los espectros de los precursores **29** - **31** lo hacen a campo ligeramente más bajo (7.25 ppm). Por último, los protones del grupo metilo unido a nitrógeno resuenan como singletes a 3.90 ppm en los tres casos.

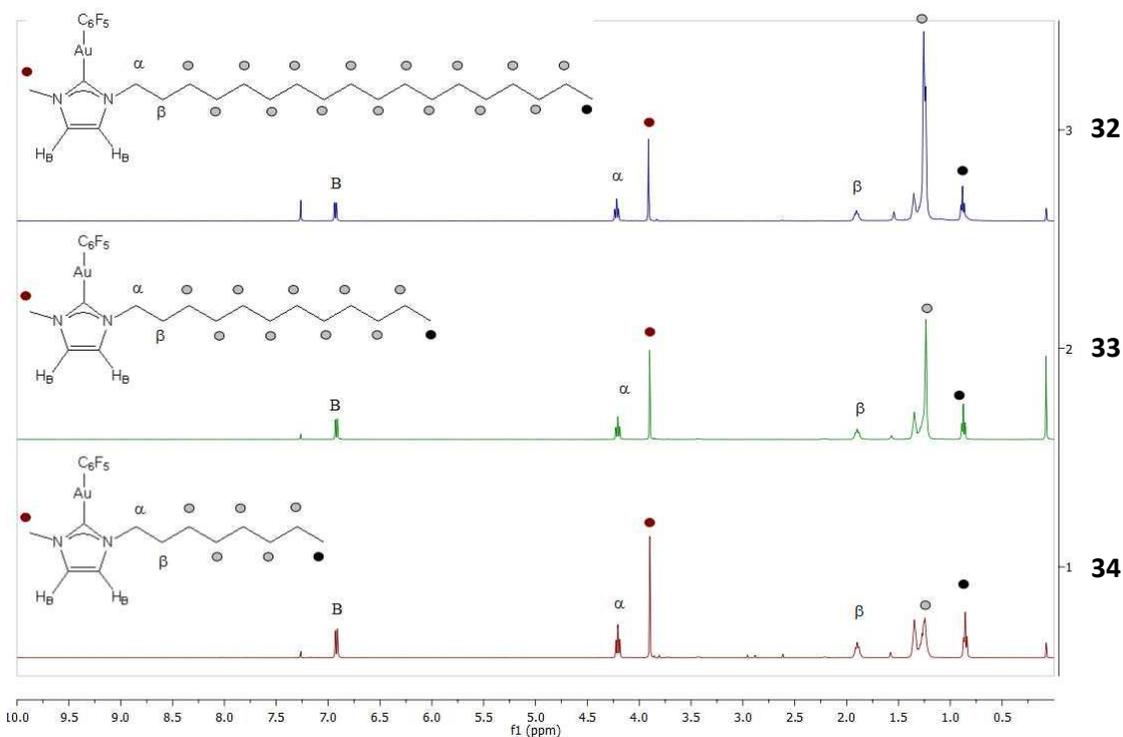


Figura 9: Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de los derivados **32** - **34**.

Por otro lado, la figura 10 muestra las señales obtenidas en los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  para estos complejos, que son muy similares, no solo entre sí, sino también a las encontradas en el espectro del precursor de oro  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ . Para los derivados **32** - **34** las señales correspondientes a los átomos de

flúor en posición *orto* con respecto al carbono coordinado al centro de oro aparecen a -116.3 (**32**) y -116.2 ppm (**33** - **34**) (m, 2F,  $F_o$ ), los localizados en posición *para* a -160.0 (**32**) y -160.1 ppm (**33** - **34**) (t, 1F,  $F_p$ ) y, por último, las señales de los átomos de flúor en posición *meta* se localizan a -163.0 (**32**) y -163.1 ppm (**33** - **34**) (m, 2F,  $F_m$ ). El ligero desplazamiento del triplete debido a los átomos de flúor en posición *para* con respecto a la posición a la que aparecen en los espectros de los precursores **29** - **31**, en los que resuenan a -161.2 ppm se debe a la sustitución del ligando cloro por el carbeno, que produce un apantallamiento ligeramente mayor.

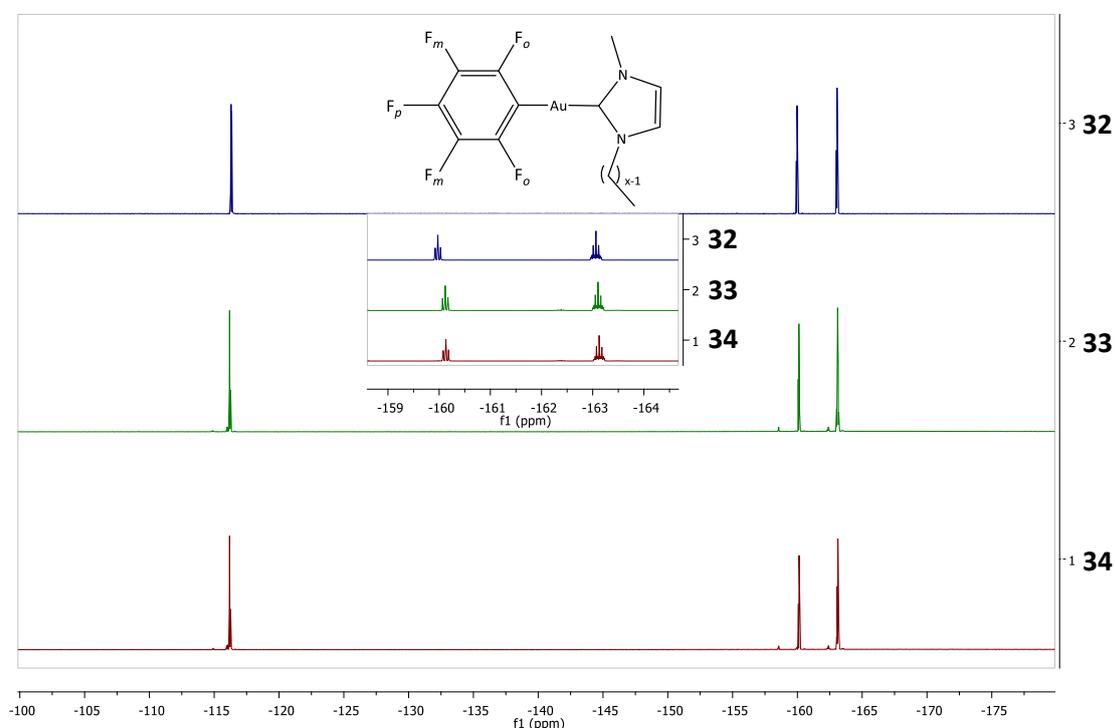


Figura 10: Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  de los derivados **32**, **33** y **34**.

Para finalizar la caracterización de estos compuestos se han registrado sus espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ver figura 11 para el complejo **32**). En dicho espectro se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$  que aparecen a 51.12, 31.30, 29.38 y 26.38 ppm, respectivamente, y que corresponden a los átomos de carbono en posiciones *alfa* ( $\alpha$ ), *beta* ( $\beta$ ), *gamma* ( $\gamma$ ) y *delta* ( $\delta$ ) de la cadena alquílica  $\text{C}_{18}$ , respectivamente. Por su parte, el grupo de señales

correspondientes a los carbonos C<sub>5</sub> – C<sub>14</sub> aparecen en el rango entre 29.43 – 29.69 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos C<sub>15</sub> – C<sub>18</sub> aparecen a 29.04, 31.94, 22.71 y 14.12 ppm, respectivamente. La señal correspondiente al grupo metilo unido a nitrógeno (C<sub>1'</sub>) se desplaza hasta 37.90 ppm, mientras que las señales correspondientes a los núcleos de carbono que forman el doble enlace (C<sub>A</sub> y C<sub>B</sub>) aparecen a 120.50 y 121.51 ppm, respectivamente. Las señales de los átomos de carbono unidos a flúor (C<sub>F</sub>), presentes en el ligando pentafluorofenilo aparecen en el rango comprendido entre 133 – 151 ppm. Por último, el átomo de carbono del ligando C<sub>18</sub>-NHC unido al centro de oro(I) (C<sub>C</sub>) se desplaza hasta 188.44 ppm. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} correspondientes a los compuestos **33** y **34** son similares al descrito para el complejo **32** y se recogen en la parte experimental. Sus desplazamientos químicos aparecen en la tabla 4, que se muestra a continuación.

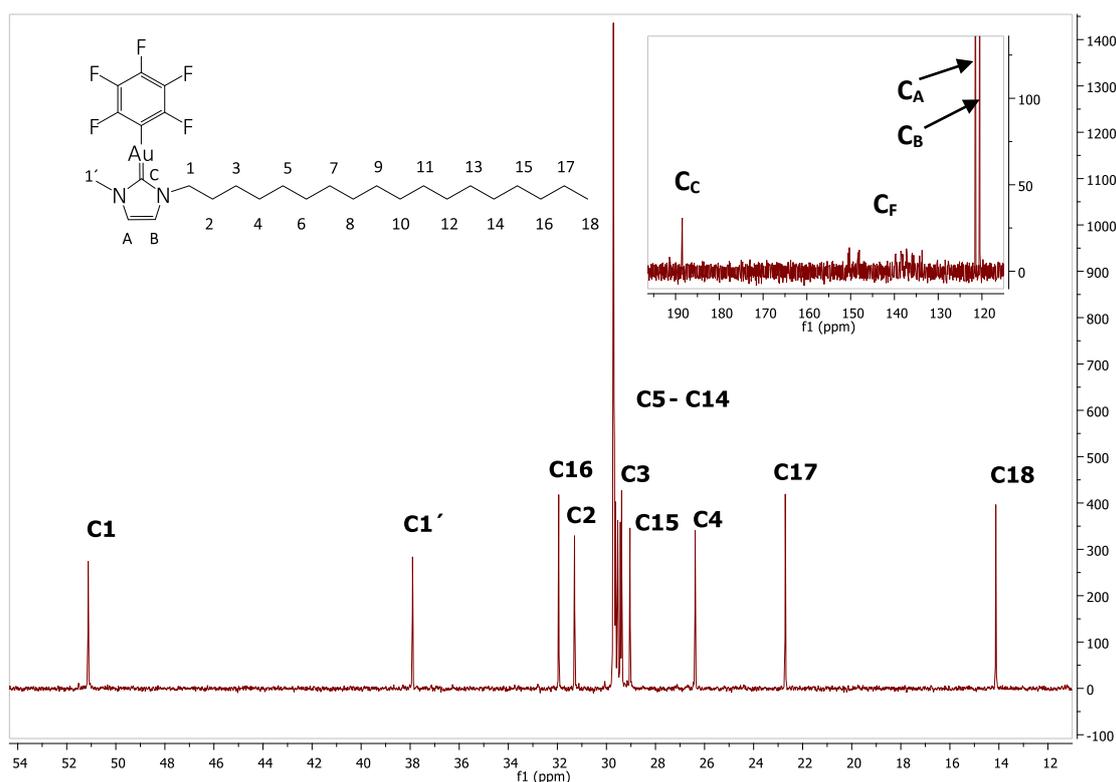


Figura 11: Espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del derivado **32**.

Tabla 4: Desplazamientos químicos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  de los compuestos **32** - **34**.

Compuesto	$^1\text{H}$ - RMN		$^{19}\text{F}$ - RMN	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	$\delta$ (ppm)		$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	
<b>32</b>				51.12	29.43-29.69
				[s, C <sub>1</sub> ]	[s, C <sub>5</sub> -C <sub>14</sub> ]
	0.87	3.90	-116.2	37.90	29.04
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]	[dd, 4F, F <sub>o</sub> ]	[s, C <sub>1'</sub> ]	[s, C <sub>15</sub> ]
	1.13 - 1.42	4.20	-160.1	31.30	31.94
	[m, 30H, -CH <sub>2</sub> -]	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[t, 2F, F <sub>p</sub> , $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz]	[s, C <sub>2</sub> ]	[s, C <sub>16</sub> ]
	1.88	6.93	-163.2	29.38	22.71
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[m, 4F, F <sub>m</sub> ]	[s, C <sub>3</sub> ]	[s, C <sub>17</sub> ]
			26.38	14.12	
			[s, C <sub>4</sub> ]	[s, C <sub>18</sub> ]	
<b>33</b>				51.10	29.46 –
				[s, C <sub>1</sub> ]	29.63
	0.87	3.90	-116.3	37.86	[s, C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> ]
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]	[dd, 4F, F <sub>o</sub> ]	[s, C <sub>1'</sub> ]	29.03
	1.13 - 1.42	4.20	-161.0	31.29	[s, C <sub>9</sub> ]
	[m, 18H, -CH <sub>2</sub> -]	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[t, 2F, F <sub>p</sub> , $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz]	[s, C <sub>2</sub> ]	31.92
	1.88	6.93	-163.0	29.34	[s, C <sub>10</sub> ]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[m, 4F, F <sub>m</sub> ]	[s, C <sub>3</sub> ]	22.70
			26.38	14.12	
			[s, C <sub>4</sub> ]	[s, C <sub>12</sub> ]	
<b>34</b>				51.10	[s, C <sub>4</sub> ]
				[s, C <sub>1</sub> ]	29.08
	0.87	3.90	-116.3	37.86	[s, C <sub>5</sub> ]
	[t, 3H, -CH <sub>3</sub> ]	[s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ]	[dd, 4F, F <sub>o</sub> ]	[s, C <sub>1'</sub> ]	31.72
	1.13 - 1.42	4.20	-161.0	31.30	[s, C <sub>6</sub> ]
	[m, 10H, -CH <sub>2</sub> -]	[t, 2H, N-CH <sub>2</sub> ]	[t, 2F, F <sub>p</sub> , $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz]	[s, C <sub>2</sub> ]	22.60
	1.88	6.93	-163.0	28.99	[s, C <sub>7</sub> ]
	[m, 2H, N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]	[s, 2H, N-CH=CH-N]	[m, 4F, F <sub>m</sub> ]	[s, C <sub>3</sub> ]	14.03
			26.38	[s, C <sub>8</sub> ]	

La caracterización de los compuestos organometálicos de oro(I) **32** - **34** mediante espectrometría de masas MALDI-TOF(-) muestra, en todos los casos, el pico correspondiente al fragmento  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  a  $m/z = 531$ . Por otro lado, en condiciones de espectrometría de masas MALDI-TOF(+), se observa el pico correspondiente al fragmento  $[\text{C}_x\text{MIM}]^+$  a  $m/z = 335$  (**32**),  $m/z = 251$  (**33**) y  $m/z = 195$  (**34**). Por último, se ha determinado la temperatura de fusión de estos compuestos empleando una rampa de calentamiento de 3 grados por minuto, obteniendo que el compuesto **32** cambia de fase a 81.6 °C, el compuesto **33** a 67.6 °C y el compuesto **34** a 53.8 °C, es decir, a medida que descende la longitud de la cadena carbonada descende la temperatura de fusión.

### 4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO.

Como se ha comentado anteriormente, en este apartado se pretende abordar la síntesis de nanopartículas de oro ultrapequeñas tratando de descomponer los derivados anteriormente sintetizados en procesos de termólisis a altas temperaturas, empleando únicamente los componentes (ligandos e iones metálicos) de los precursores organometálicos como fuente de metal, agente reductor y estabilizante al mismo tiempo. Además, en este apartado se mostrará la caracterización de las nanopartículas obtenidas mediante técnicas como microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción UV-Vis, resonancia magnética nuclear o espectrometría de masas.

En primer lugar se han llevado a cabo diferentes ensayos preliminares sobre la descomposición de los derivados obtenidos en el apartado anterior en diferentes disolventes orgánicos como son cloroformo, tetrahidrofurano, tolueno o mesitileno, a temperatura de reflujo, lo que ha permitido el empleo diferentes temperaturas de reacción. Desafortunadamente, en ningún caso se ha podido llevar a cabo la descomposición controlada de los compuestos para dar lugar a la formación de nanopartículas de oro.

Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, el bajo punto de fusión que poseen los compuestos organometálicos sintetizados en el apartado anterior ha permitido obtener una fase líquida isotrópica y homogénea de cualquiera de los anteriores a una temperatura moderada sin observar descomposición, lo que ha permitido llevar a cabo su descomposición a mayores temperaturas en ausencia de disolvente. Así, en primer lugar, se ha llevado a cabo la descomposición de los compuestos de tipo  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$  sintetizados ( $x = 18$  (**27**) y  $8$  (**28**)) mediante un proceso de termólisis a diferentes temperaturas y periodos de tiempo con el objeto de obtener nanopartículas de oro de pequeño tamaño. Estas condiciones de reacción se muestran en la tabla 5.

Tabla 5: Condiciones de reacción empleadas en la termólisis de los complejos **27** y **28**.

	Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	NPs
<b>A</b>	[C <sub>18</sub> MIM][Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>27</b> )	100	10	<b>35</b>
<b>B</b>	[C <sub>8</sub> MIM][Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>28</b> )	100	5	<b>36</b>
<b>C</b>	[C <sub>18</sub> MIM][Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>27</b> )	286	10	<b>37</b>
<b>D</b>	[C <sub>8</sub> MIM][Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>28</b> )	286	10	<b>38</b>

Las reacciones de descomposición de los derivados **27** y **28** transcurren con la formación, en primer lugar, de una fase incolora y transparente que comienza a oscurecerse, adquiriendo un color marrón oscuro-negro conforme transcurre el tiempo.

A continuación, en la figura 12, se muestra un resumen de la caracterización de las muestras sólidas de nanopartículas **35** - **38** mediante microscopía electrónica de transmisión.

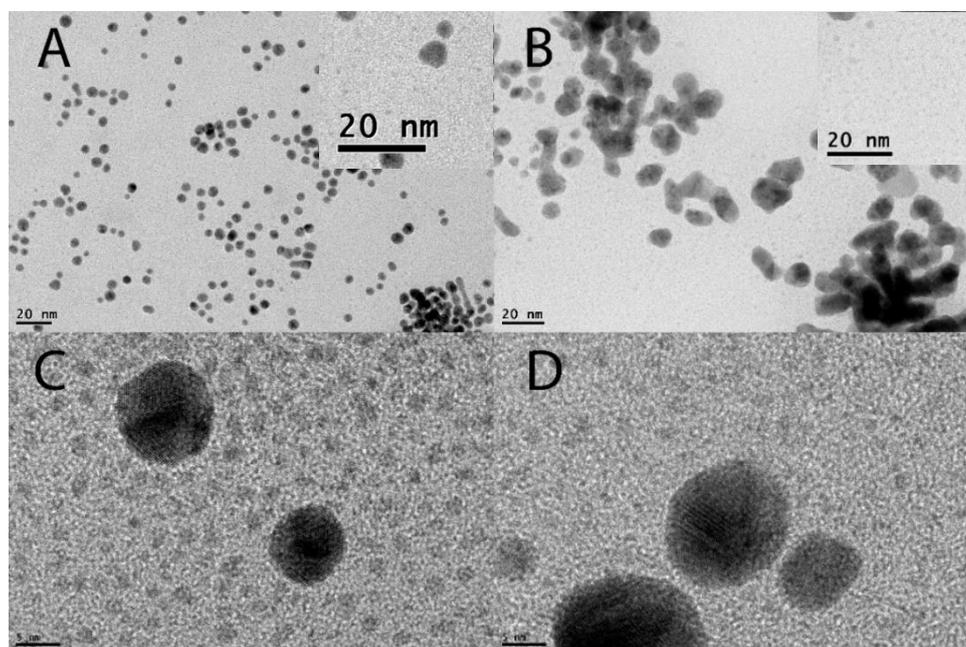


Figura 12: Imágenes de TEM realizadas sobre las nanopartículas de oro A) **35**, B) **36**, C) **37** y D) **38**.

A la vista de los resultados se puede comprobar que el empleo de una temperatura de 100 °C conduce, por un lado, como se observa en la figura 12A, en la que se muestra la micrografía realizada sobre nanopartículas **35**, a la formación de una población polidispersa de nanopartículas esféricas de oro que presentan un tamaño

aproximado de 3 - 6 nm. En esta imagen también se observa que estas nanopartículas coalescen en algún caso para dar lugar a la formación y crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de mayor tamaño. No obstante, también se puede observar una población minoritaria de nanopartículas ultrapequeñas. Por otro lado, la imagen de microscopía electrónica de transmisión tomada sobre las nanopartículas **36** (Figura 12B) obtenidas a partir de la descomposición de  $[C_8MIM][Au(C_6F_5)_2]$  a 100 °C muestra la presencia de una población de nanoestructuras de oro sin forma definida junto con una pequeña población de nanopartículas ultrapequeñas (< 2nm).

Las nanopartículas de oro **35** obtenidas a partir de la termólisis a 100 °C del derivado **27** se han estudiado mediante algunas técnicas, como son espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{19}F$ , absorción UV-Vis y espectrometría de masas MALDI-TOF. Así, en primer lugar, la caracterización de una disolución coloidal de nanopartículas **35** mediante espectroscopía de absorción UV-Vis muestra la presencia de una banda de absorción que presenta un máximo a 578 nm (Figura 13). Este desplazamiento del plasmón de resonancia superficial hacia menor energía con respecto a la que se observa en nanopartículas esféricas de oro (530 nm) <sup>[78]</sup> puede ser debido a la coexistencia de las dos poblaciones de nanoestructuras, esféricas y unidimensionales, en la misma muestra.

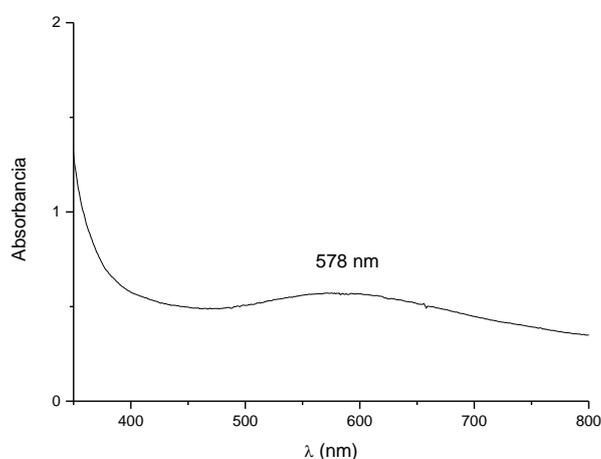


Figura 13: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas de oro **35**.

Por otro lado, el estudio mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  de una muestra sólida de las nanopartículas **35** permite comprobar la presencia de una cierta proporción del compuesto molecular **27** sin descomponer en la disolución (Figura 14). Este resultado pone de manifiesto que tanto la temperatura (100 °C) como el tiempo de reacción (10 minutos) son insuficientes para realizar la descomposición completa del precursor organometálico de oro.

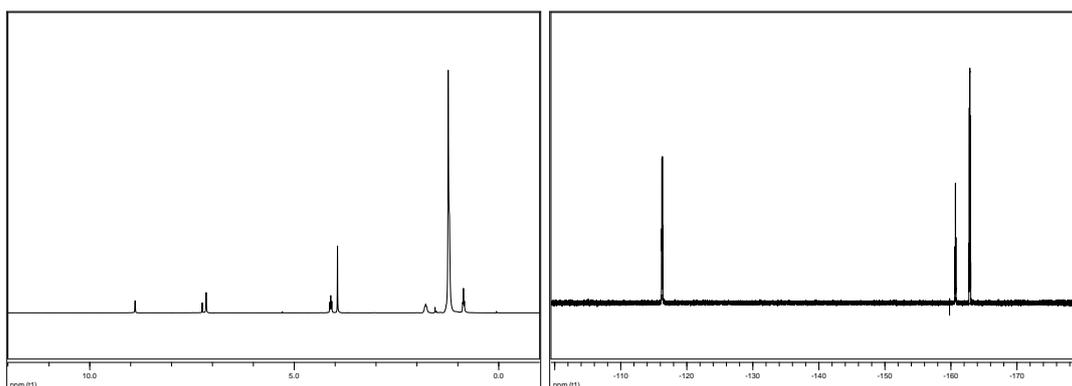


Figura 14: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (izquierda) y  $^{19}\text{F}$  (derecha) de las nanopartículas de oro **35**.

Por otro lado, el empleo de una mayor temperatura de reacción, como son 286 °C, para llevar a cabo la descomposición de los precursores de oro **27** y **28**, como se observa en las figuras 12C y 12D, sí permite en ambos casos la formación de las nanopartículas ultrapequeñas de oro buscadas como población mayoritaria en la muestra. Estas nanopartículas poseen un diámetro promedio de  $1.5 \pm 0.6$  nm (**37**) y  $1.3 \pm 0.3$  nm (**38**) (Figura 15). No obstante, también en ambos casos, se puede observar que las nanopartículas ultrapequeñas coexisten con otras nanopartículas de mayor tamaño que llegan a superar los 50 nm.

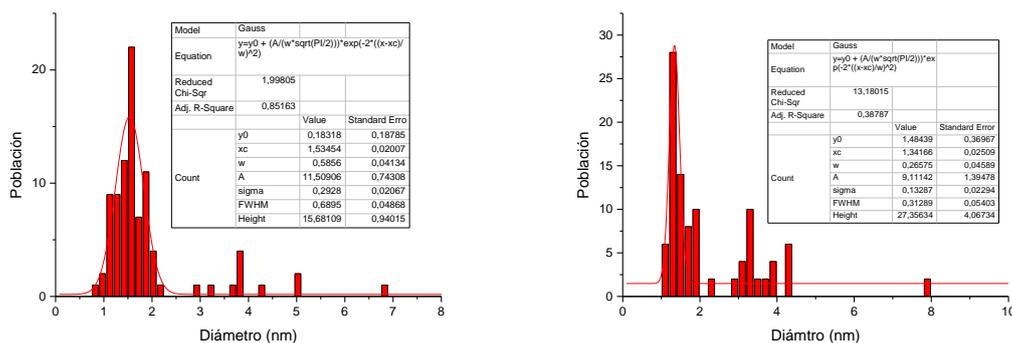


Figura 15: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas ultrapequeñas de oro **37** (izquierda) y **38** (derecha).

Las nanopartículas de oro **37** obtenidas mediante la termólisis a 286 °C del precursor organometálico de oro **27** se han estudiado, al igual que las anteriores, empleando las técnicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$ . La desaparición de las señales correspondientes a los átomos de flúor presentes en los ligandos pentafluorofenilo del precursor en el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  permite afirmar que, en este caso, la descomposición del compuesto  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (**27**) se ha producido completamente. Por su parte, las señales que se observan en el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  no coinciden con las del precursor organometálico de oro(I) **27**, sino que coinciden con las señales asociadas al ligando carbeno ( $\text{C}_{18}\text{NHC}$ ) presente en el compuesto **32**, tal y como se observa en la figura 16, en la que se comparan los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de dichos precursores con el espectro de las nanopartículas. En este caso, la mayor anchura de las señales observadas en el espectro de las nanopartículas **37** estaría relacionado con el hecho de que los ligandos carbeno se encuentran unidos a la superficie de las nanopartículas formadas.

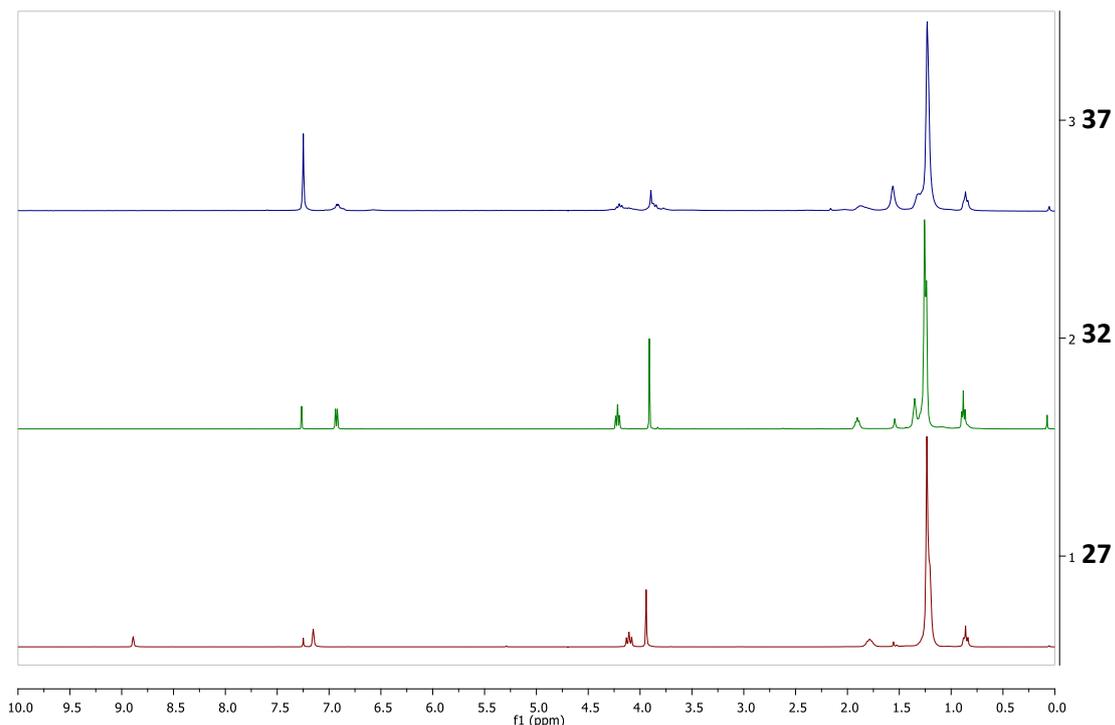


Figura 16: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (**27**) (abajo),  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{18}\text{NHC})]$  (**32**) (centro) y nanopartículas de oro **37** obtenidas a partir de  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (arriba).

Por último, la caracterización de las nanopartículas **37** mediante espectrometría de masas MALDI-TOF (Figura 17), permite observar la formación *in situ* de la especie molecular  $[\text{Au}(\text{C}_{18}\text{-NHC})_2]^+$  y de especies sucesivas que implican la adición de fragmentos  $[\text{Au}(\text{C}_{18}\text{-NHC})]$  sobre el catión  $[\text{Au}(\text{C}_{18}\text{-NHC})_2]^+$  para dar lugar a clústers de tipo  $[\text{Au}_x(\text{C}_{18}\text{-NHC})_{x+1}]^+$ .

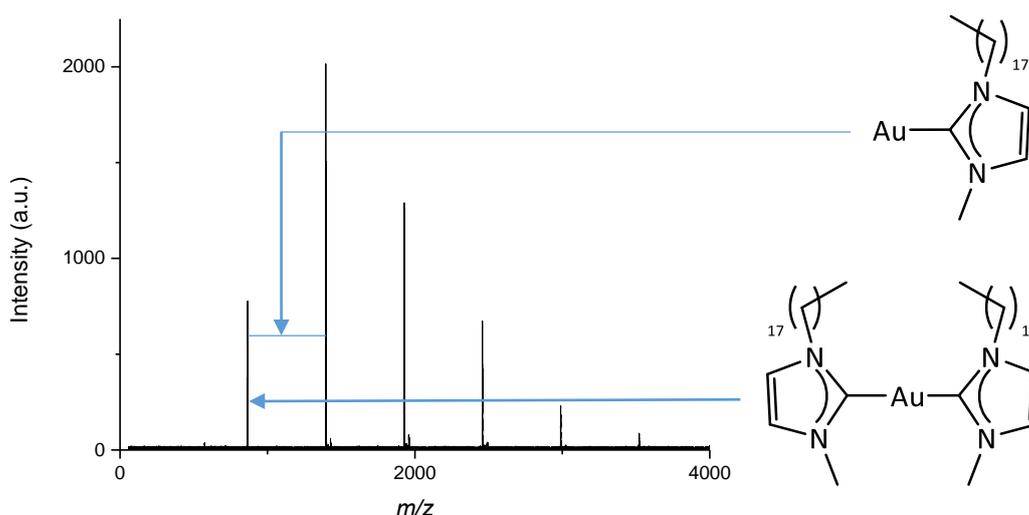


Figura 17: Espectro de masas MALDI-TOF de las nanopartículas de oro **37**.

Tilley y colaboradores <sup>[47]</sup> propusieron que el ensanchamiento de las señales correspondientes al ligando carbeno N,N-tetradecilimidazolio-2-ilideno que aparecen en el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de las nanopartículas de oro y que la presencia en el espectro de masas del pico correspondiente a la especie  $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{-NHC})_2]^+$  son dos indicios asociados a la presencia del ligando carbeno N-heterocíclico en la superficie de las nanopartículas de oro. Por tanto, a la vista de los antecedentes y de los resultados aquí obtenidos mediante resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas MALDI-TOF, se puede proponer que es el ligando carbeno el agente estabilizante que se encuentra en la superficie de las nanopartículas de oro **37** y **38**.

Por otro lado, se ha llevado a cabo la descomposición del derivado neutro  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{18}\text{NHC})]$  (**32**), en estado sólido a altas temperaturas. En la tabla 6, que aparece a continuación, se pueden observar las condiciones de reacción empleadas en los diferentes ensayos de descomposición.

Tabla 6: Condiciones de reacción empleadas en la termólisis del complejo **32**.

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	NPs
[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>18</sub> -NHC)] ( <b>32</b> )	120	4	<b>39</b>
[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>18</sub> -NHC)] ( <b>32</b> )	250	30	<b>40</b>
[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>18</sub> -NHC)] ( <b>32</b> )	250	60	<b>41</b>
[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>18</sub> -NHC)] ( <b>32</b> )	250	180	<b>42</b>
[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>18</sub> -NHC)] ( <b>32</b> )	286	3	<b>43</b>

A continuación, en la figura 18, se muestra la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión de las muestras sólidas de las nanopartículas de oro **39** sintetizadas. En esta imagen se observa que la termólisis del compuesto **32** a 120 °C durante 4 minutos da lugar a la formación de una población muy polidispersa de nanopartículas pseudoesféricas, cuyos diámetros promedio varían entre 5 y 25 nm

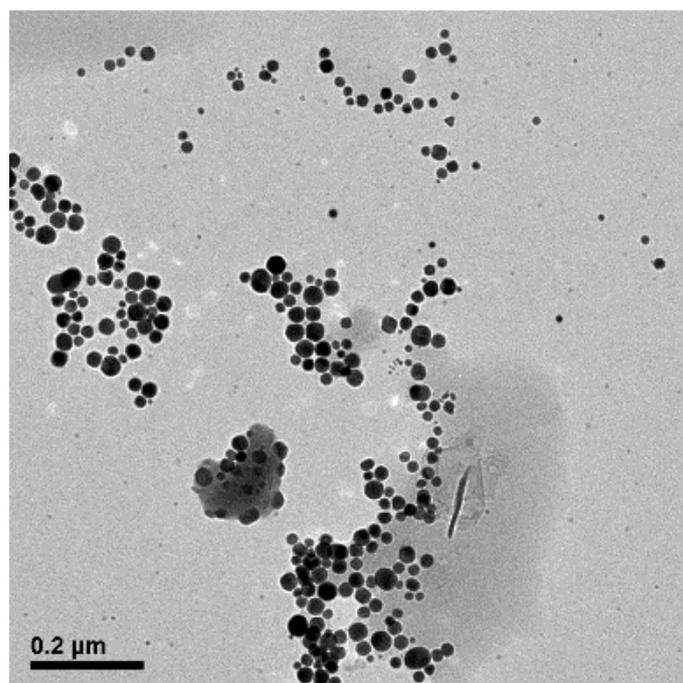


Figura 18: Imágenes de TEM realizadas sobre las nanopartículas de oro **39**.

Por otro lado, como se puede apreciar en la figura 19, las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión muestran que la termólisis a 250 °C durante media hora conduce a la formación de una población monodispersa de

nanopartículas ultrapequeñas de oro (**40**) con un diámetro promedio de  $1.3 \pm 0.4$  nm (Figura 20).

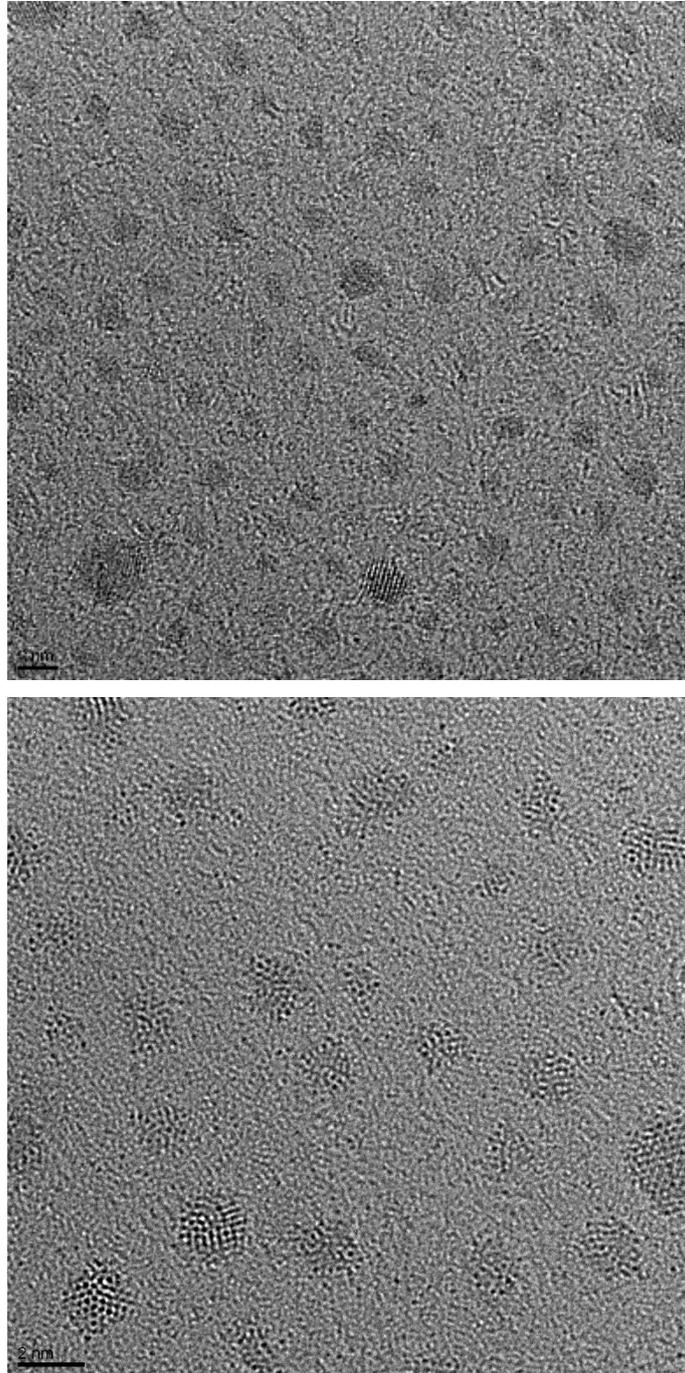


Figura 19: Imágenes de TEM realizadas sobre las nanopartículas de oro **40**.

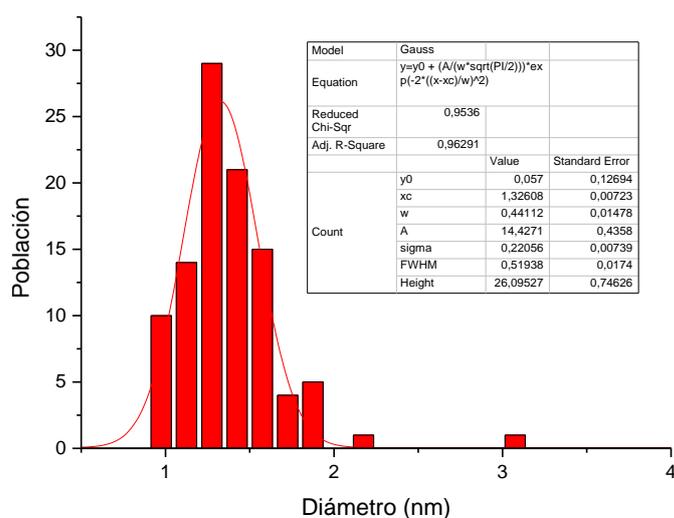


Figura 20: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas ultrapequeñas de oro **40**.

A continuación, el análisis realizado sobre la muestra mediante microscopía electrónica de alta resolución (Figura 21) ha permitido determinar la estructura cristalina que presenta el oro en las nanoestructuras, que en este caso se trata de un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (*fcc*).

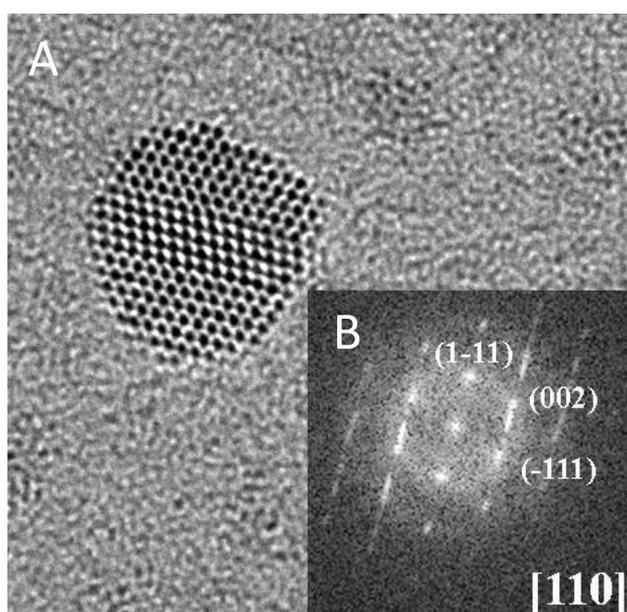


Figura 21: A) Imagen de HRTEM y B) Difractograma numérico correspondiente al eje de la zona [1 1 0] de las nanopartículas **40**.

Si se mantiene la temperatura a la que se lleva a cabo la termólisis del derivado **32** a 250 °C y se aumenta el tiempo de reacción hasta alcanzar 1 ó 3 horas (Figura 22), el tamaño de las nanopartículas ultrapequeñas sintetizadas permanece invariable con respecto al obtenido para las nanopartículas de oro **40**. No obstante, en ambos casos se produce la incipiente aparición de una nueva población de nanopartículas esféricas de mayor tamaño, aproximadamente 15 nm.

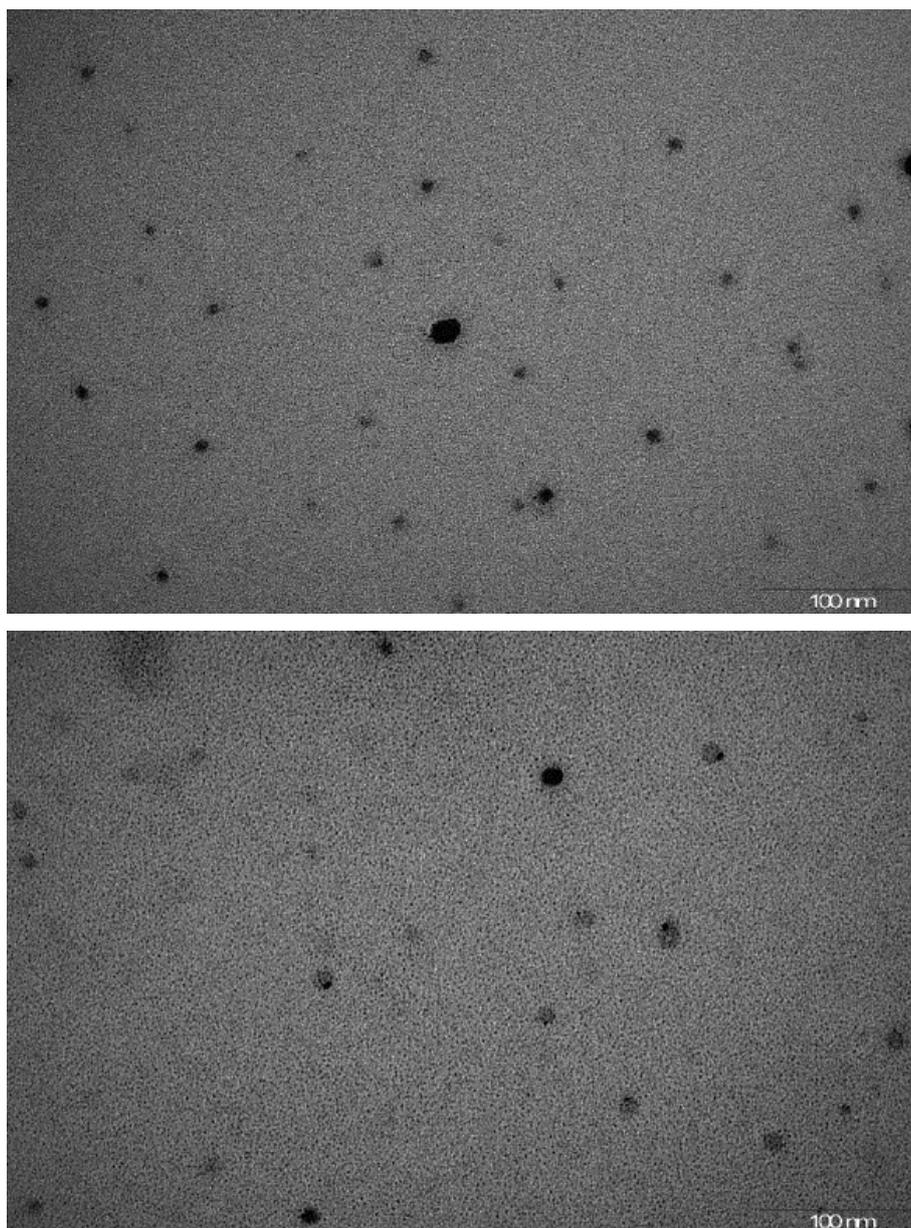


Figura 22: Imágenes de TEM realizadas sobre las nanopartículas de oro **41** (arriba) y **42** (abajo).

Por último, la termólisis del compuesto **32** a 286 °C durante 3 minutos, conduce a la formación de una única población de nanopartículas ultrapequeñas de oro (Figura 23) que presentan un diámetro promedio de  $1.0 \pm 0.3$  nm (Figura 24).

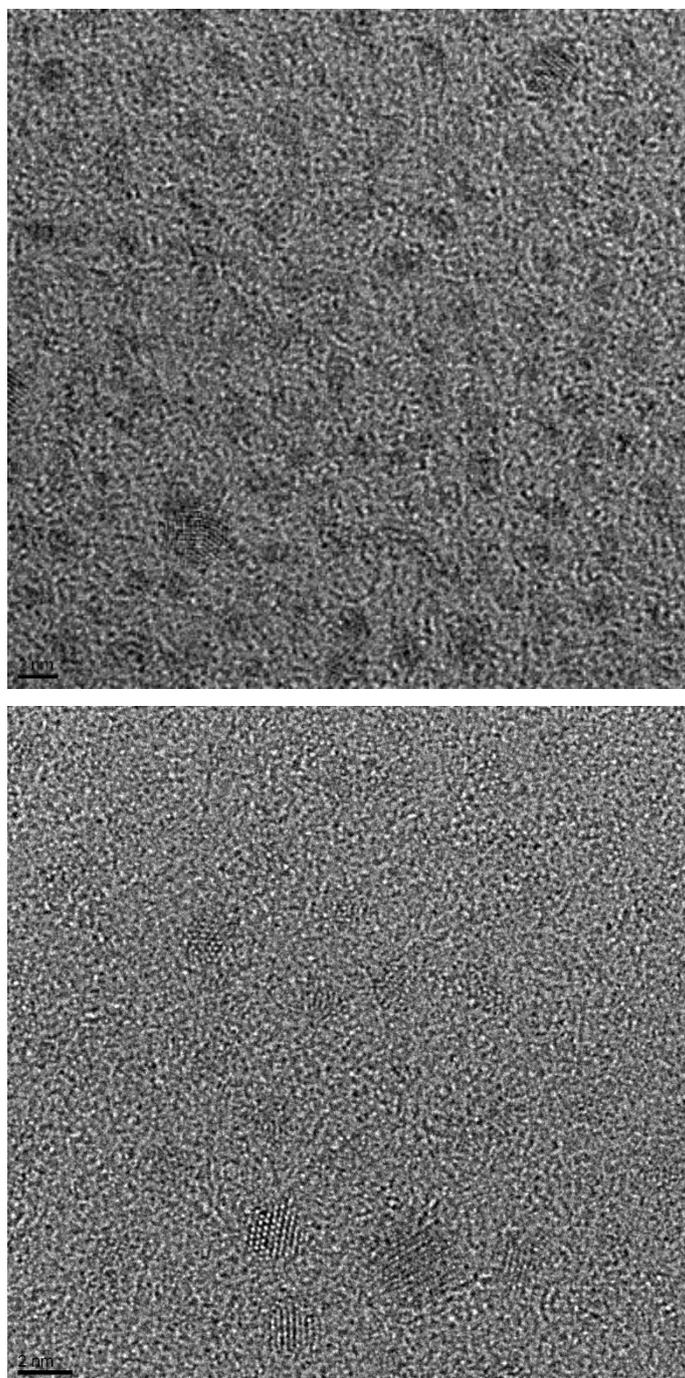


Figura 23: Imagen de MET de las nanopartículas ultrapequeñas de oro **43**.

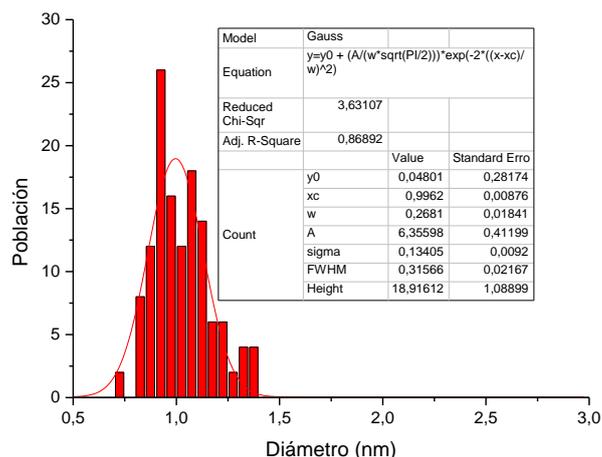


Figura 24: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas ultrapequeñas de oro **43**.

Estas nanopartículas de oro **43** se han estudiado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , espectroscopía de absorción UV-Vis y espectrometría de masas MALDI-TOF. En primer lugar, la caracterización de una disolución coloidal en diclorometano de nanopartículas de oro **43** mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 25) muestra el descenso monótonico a lo largo de todo el espectro en el rango del visible, característico de las nanopartículas que presentan un diámetro de tamaño inferior a 2 nm, en las que no existe una banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial.

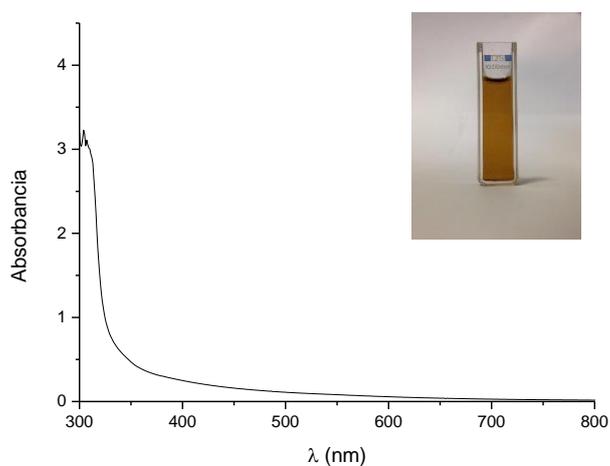


Figura 25: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas de oro **43**.

A continuación, el análisis realizado sobre la muestra mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figura 26) ha permitido determinar la estructura cristalina que presenta el oro en las nanoestructuras, de acuerdo en este caso nuevamente con un empaquetamiento cúbico compacte centrado en las caras (*fcc*).

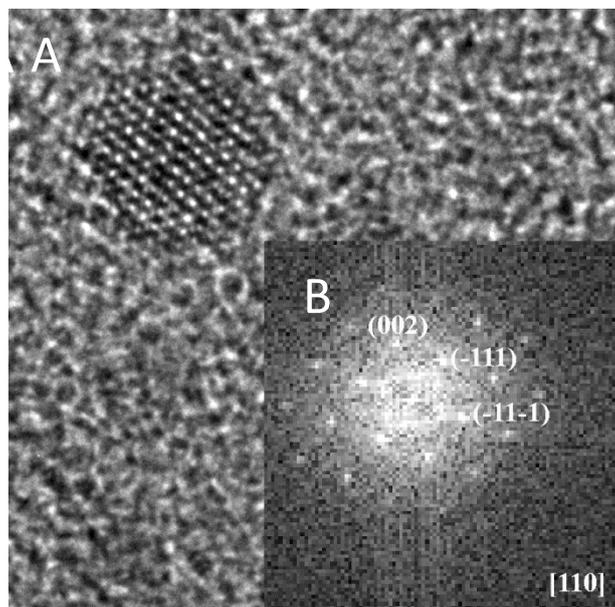


Figura 26: A) Imagen de HRTEM y B) Difractograma numérico correspondiente al eje de la zona [1 1 0] de las nanopartículas **43**.

Por otro lado, la caracterización de las nanopartículas de oro **43** mediante la técnica de espectroscopía de masas MALDI-TOF (Figura 27) genera, al igual que en el caso de las nanopartículas de oro **37** obtenidas a partir de la termólisis del derivado  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  a 286 °C, un patrón de señales que indica la formación *in situ* de la especie de oro(I)  $[Au(C_{18}-NHC)_2]^+$  y de las especies sucesivas que implican la adición de un fragmento  $[Au(C_{18}-NHC)]$ . A la vista de este resultado se puede concluir que el ligando  $C_{18}-NHC$  estabilizaría las nanopartículas de oro ultrapequeñas obtenidas a partir de la descomposición del compuesto neutro  $[Au(C_6F_5)(C_{18}-NHC)]$  que contiene este ligando coordinado al centro de oro(I).

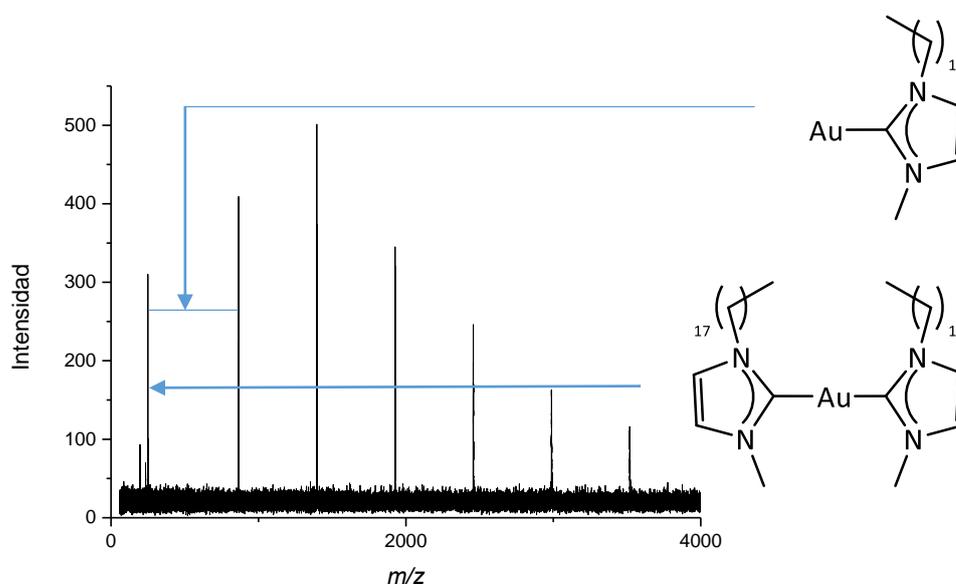


Figura 27: Espectro de masas MALDI-TOF de las nanopartículas de oro **43**.

A la vista de los resultados obtenidos para la síntesis de nanopartículas de oro a partir del derivado **32**, se ha procedido a la descomposición de los compuestos organometálicos **33** y **34**, que contienen los ligandos carbeno con cadenas alquílicas más cortas, empleando para ello las condiciones de reacción que han permitido la síntesis de nanopartículas ultrapequeñas en el caso anterior, es decir a 250 °C y 30 minutos y 286 °C y 3 minutos (Tabla 7).

Tabla 7: Condiciones de reacción empleadas en la termólisis de los complejos **33** y **34**.

	Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	NPs
<b>A</b>	[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>12</sub> -NHC)] ( <b>33</b> )	250	30	<b>44</b>
<b>B</b>	[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>12</sub> -NHC)] ( <b>33</b> )	286	3	<b>45</b>
<b>C</b>	[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>8</sub> -NHC)] ( <b>34</b> )	250	30	<b>46</b>
<b>D</b>	[Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>8</sub> -NHC)] ( <b>34</b> )	286	3	<b>47</b>

En la figura 28 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de oro **44** y **45**, sintetizadas a partir del derivado **33** empleando un proceso de termólisis a 250 °C durante media hora y a 286 °C durante 3 minutos, respectivamente.

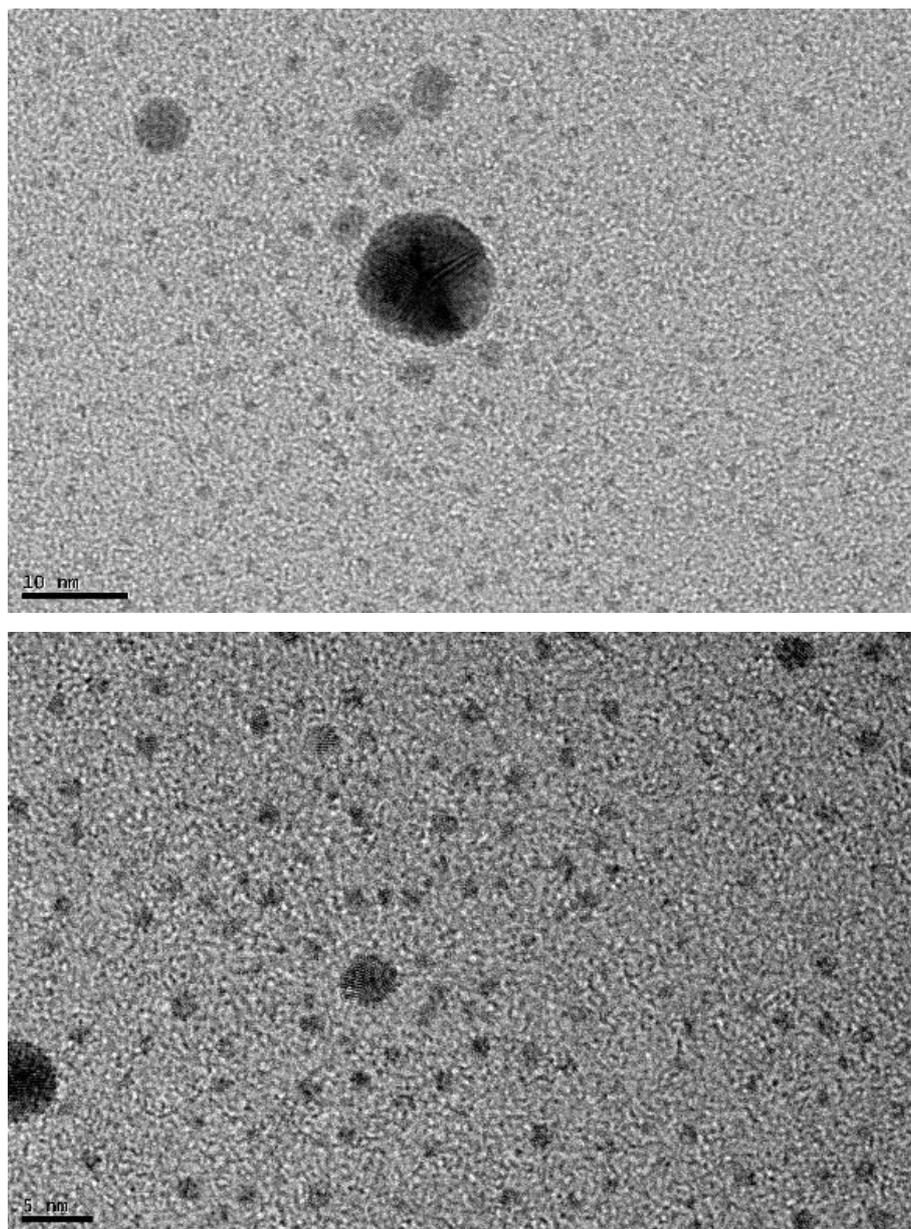


Figura 28: Imágenes de TEM realizadas sobre las nanopartículas de oro **44** (arriba) y **45** (abajo).

Las imágenes muestran la formación de nanopartículas ultrapequeñas de oro. No obstante, también muestran la presencia en la muestra de algunas nanopartículas de mayor tamaño (6-10 nm aproximadamente). Este mismo resultado se puede observar en las imágenes realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión sobre las nanopartículas de oro **46** y **47** (Figura 29) obtenidas a partir de la descomposición térmica del derivado **34** a 250 °C durante media hora y a 286 °C durante 3 minutos, respectivamente, si bien en estas dos últimas imágenes se pueden observar

nanopartículas de oro de mayor tamaño (hasta 20 nm aproximadamente) que en los anteriores casos.

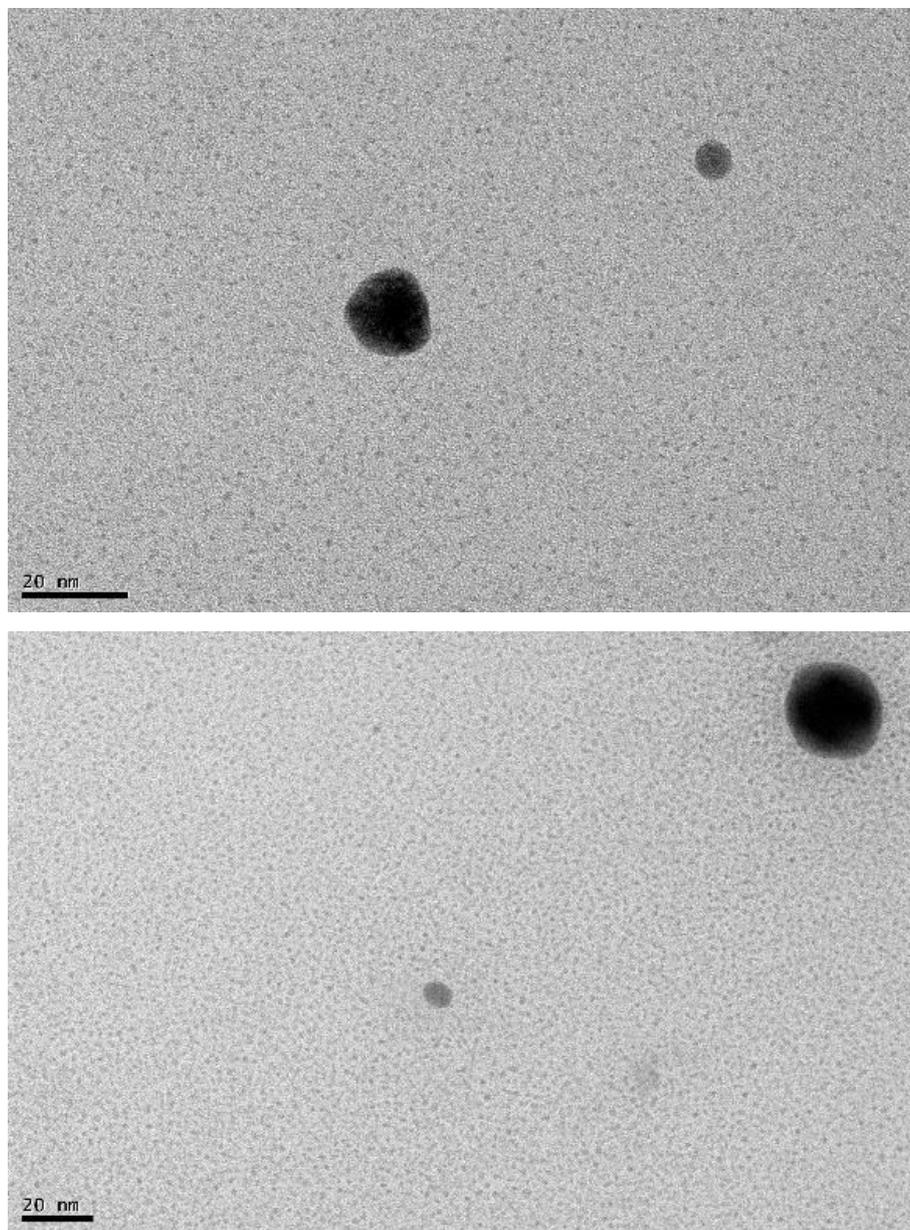


Figura 29: Imágenes de TEM realizadas sobre las nanopartículas de oro **46** (arriba) y **47** (abajo).

La aparición de estas nanopartículas de mayor tamaño puede ser debida a que la longitud de la cadena que presentan los ligandos carbeno de los precursores organometálicos **33** y **34** empleados con respecto a la que presenta el derivado **32**, bloquea de forma menos efectiva los puntos de nucleación que se forman al inicio de la

reacción y no pueden impedir el crecimiento en la misma medida que el ligando carbeno con el sustituyente alquílico octadecilo.

A la vista de los resultados obtenidos en este apartado se puede concluir que la descomposición en condiciones térmicas de los precursores organometálicos de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{-NHC})]$  ( $x = 18$  (**32**),  $12$  (**33**),  $8$  (**34**)) permite la formación de una mayor concentración de nanopartículas ultrapequeñas de oro que cuando se produce la descomposición de los derivados  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (**27**) y  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (**28**). Por otro lado, se observa que el empleo de temperaturas próximas a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$  es insuficiente para producir la descomposición completa del precursor  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (**27**) de forma rápida, provocando así la aparición de nanopartículas de mayor tamaño junto a las nanopartículas ultrapequeñas. En cambio, cuando se utiliza una temperatura de  $286\text{ }^\circ\text{C}$  la descomposición de los precursores es muy rápida y se obtiene una mayor concentración de nanopartículas ultrapequeñas. También se puede observar que, una vez formadas estas nanopartículas de oro que presentan un tamaño inferior a los  $2\text{ nm}$ , un aumento del tiempo de reacción provoca la coalescencia de nanopartículas en determinadas ocasiones para dar lugar a la formación de nanopartículas de mayor tamaño.

Merece la pena señalar que, aunque se esperaría una alta reactividad para las nanopartículas ultrapequeñas de oro, éstas son estables en estado sólido (semanas) y en disolución (días). Estos resultados constituirán la puerta de entrada a la síntesis de nuevas nanopartículas metálicas ultrapequeñas a partir de procesos de termólisis rápida de compuestos organometálicos que contengan ligandos carbeno.

#### 4.4 ESTUDIO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO **35 – 47**.

Con el objeto de obtener mayor información sobre el mecanismo de formación de las nanopartículas de oro a partir de los precursores organometálicos de tipo  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$  (**35 – 39**), se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de descomposición del derivado  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  (**27**) mediante resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y de  $^{19}F$ . En primer lugar, como ya se ha comentado anteriormente, los datos que se desprenden del espectro de resonancia magnética de  $^1H$  de las nanopartículas de oro **37** obtenidas a 286 °C durante 10 minutos, permiten afirmar la presencia del ligando carbeno en la mezcla de reacción (Figura 30), ya que las señales obtenidas muestran un desplazamiento químico similar a las observadas en el derivado  $[Au(C_6F_5)(C_{18}NHC)]$  (**32**). Es especialmente significativa la ausencia de la señal situada a aproximadamente 9 ppm en el espectro de **27**, resonancia que corresponde al átomo de hidrógeno del grupo CH situado entre los dos átomos de nitrógeno del ciclo.

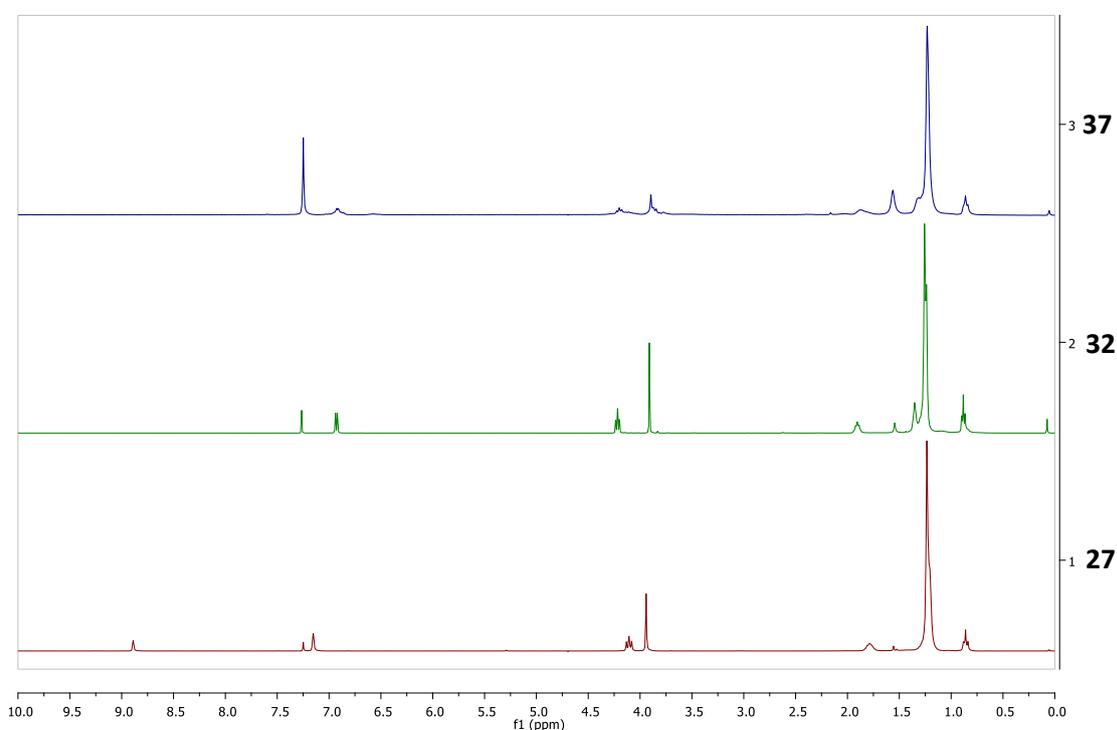


Figura 30: Espectros de RMN de  $^1H$  de los derivados  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  (**27**) (abajo),  $[Au(C_6F_5)(C_{18}NHC)]$  (**32**) (centro) y nanopartículas de oro **37** obtenidas a partir de  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  (arriba).

En segundo lugar, el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  (Figura 31) registrado antes de que se produzca la descomposición completa del precursor de oro(I) en las condiciones mencionadas, muestra la presencia de tres grupos de tres señales. El primero de ellos corresponde a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* presentes en los ligandos pentafluorofenilo unidos a oro(I) en el producto de partida  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{18}\text{NHC})]$  (**32**), el segundo, a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* presentes a la especie decafluorobifenilo ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$ ) que se genera como subproducto de la reacción de descomposición térmica y, el tercero, a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* presentes en el precursor **27**.

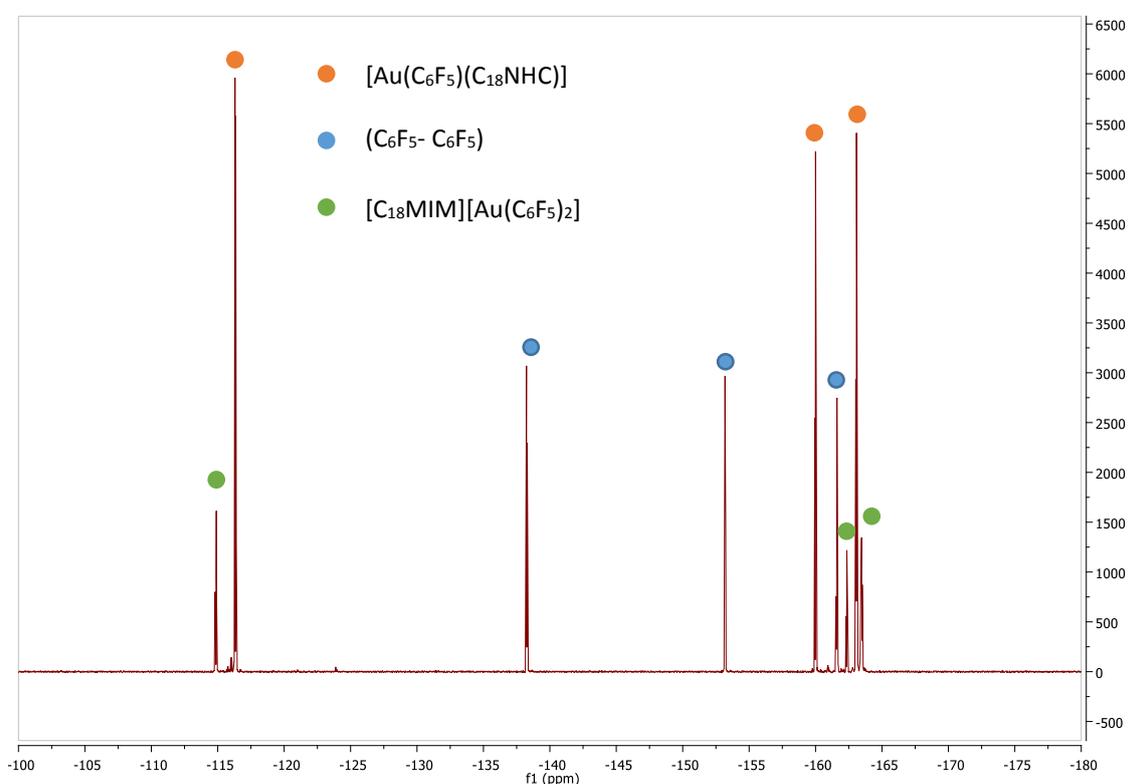


Figura 31: Espectro a tiempo intermedio de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la formación de las nanopartículas de oro **37**.

A la vista de estos resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear, se puede proponer un mecanismo de descomposición de los precursores de tipo  $[\text{C}_x\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  como el que se observa en el esquema 4, en el que el calentamiento del compuesto de partida daría lugar a una autodesprotonación del ligando imidazolio por parte de un ligando pentafluorofenilo, dando lugar a la formación de las especies

[Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>x</sub>-NHC)] y pentafluorobenceno (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H) (paso 1). Con el fin de confirmar este proceso se ha llevado a cabo el estudio mediante resonancia magnética nuclear de <sup>19</sup>F de la evolución a 110 °C de la especie [C<sub>18</sub>MIM][Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**27**) disuelta en tolueno, observándose la transformación completa del precursor **27** en la especie [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>x</sub>-NHC)] (**32**) y pentafluorobenceno (Figura 32).

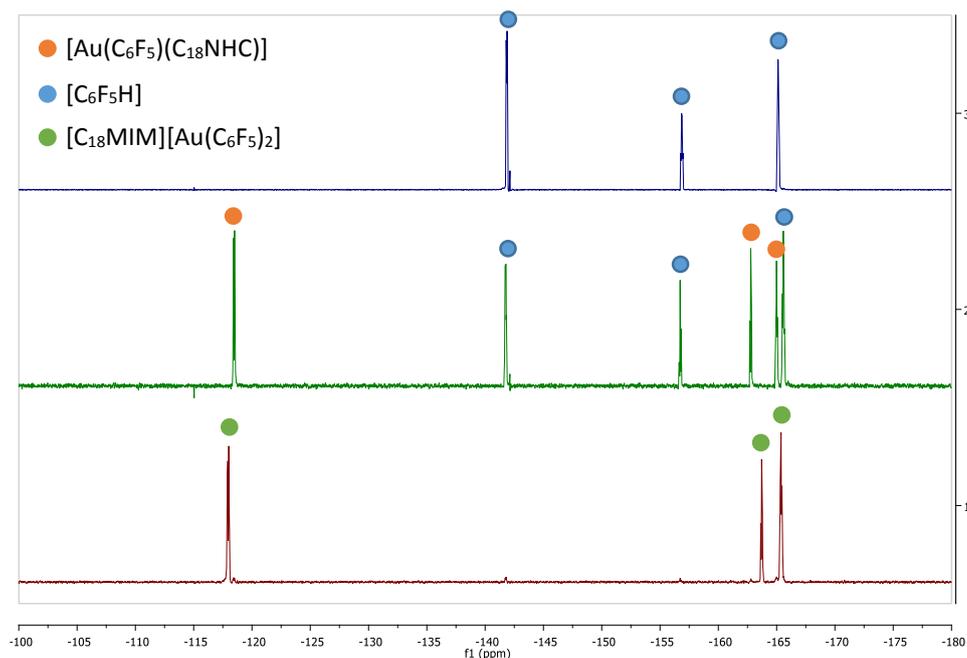
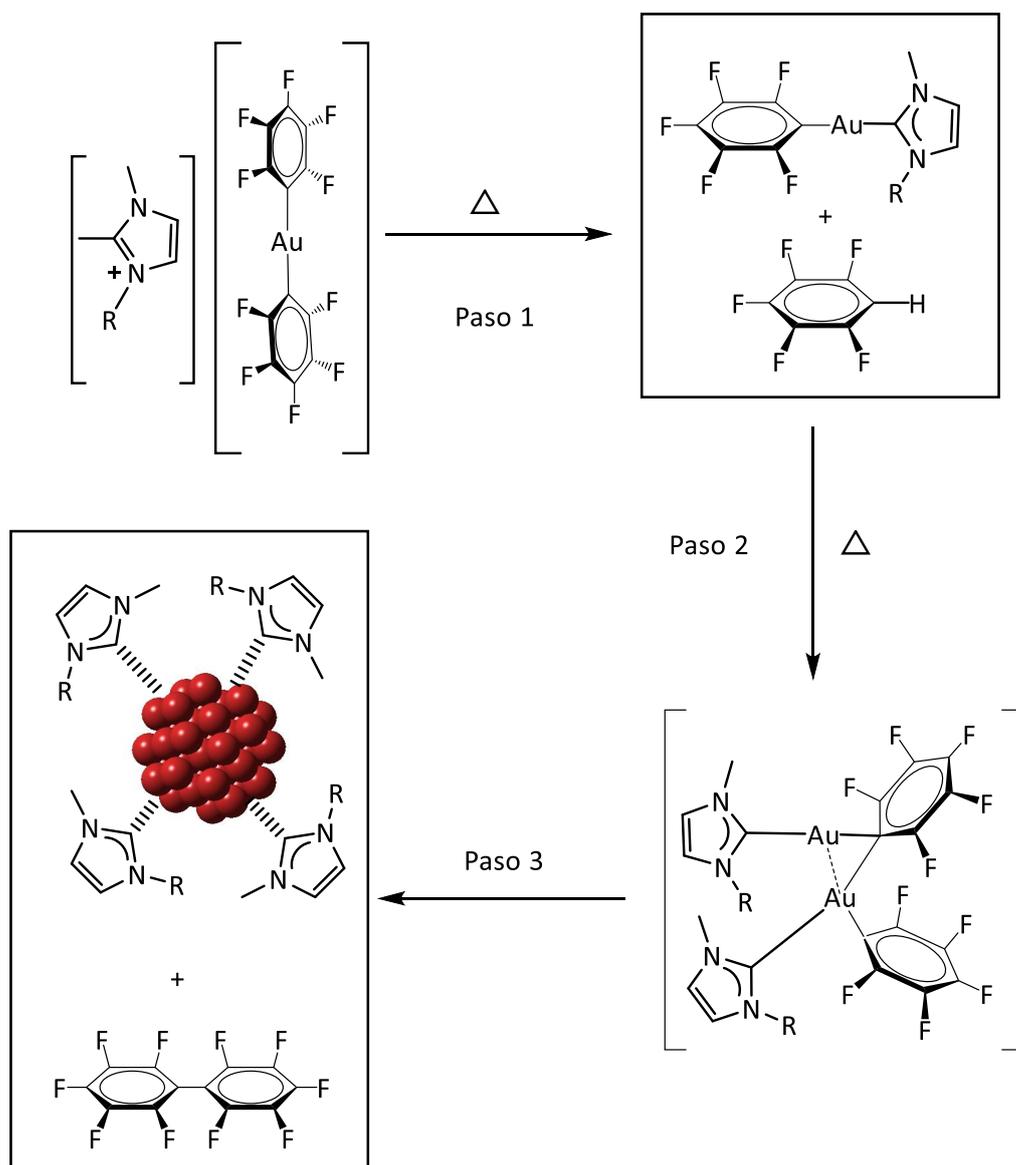


Figura 32: Espectros de RMN de <sup>19</sup>F del precursor **27** a 110 °C a tiempo cero (abajo), a dos horas (centro) y del compuesto pentafluorobenceno (arriba).

Por su parte, la especie [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>x</sub>-NHC)] actuaría como fuente de metal que constituyen las nanopartículas a través de un proceso de reducción de átomos de oro(I) a oro(0), que se produciría, al igual que en los casos descritos en los capítulos 1 y 3 de esta Memoria, mediante un mecanismo de eliminación reductora bimolecular (paso 2), conjuntamente con la oxidación de los ligandos pentafluorofenilo para dar lugar a la especie decafluorobifenilo, quedando libre el ligando carbeno para estabilizar la superficie de las nanopartículas (paso 3).



Esquema 4

Como consecuencia del proceso de autodesprotonación que se produce en la termólisis de este tipo de compuestos  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$  para dar lugar a la formación del intermedio  $[Au(C_6F_5)(C_x-NHC)]$ , es muy difícil controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas para obtener una población monodispersa, como se ha podido comprobar con anterioridad en las imágenes de MET, ya que el precursor directo de las nanopartículas de oro es el compuesto neutro  $[Au(C_6F_5)(C_x-NHC)]$  y no el precursor iónico  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$ . Así, mientras que la nucleación rápida del compuesto **32** daría lugar a una población monodispersa de nanopartículas ultrapequeñas, la descomposición del compuesto **27**, pasando por una etapa intermedia en la que se forma el compuesto **32**, no permitiría realizar la nucleación de éste último en una etapa

rápida, por lo que los núcleos de nanopartículas que se van formando pueden ir creciendo a costa del precursor **32**, que se forma *in situ*, dando lugar a la formación de las nanopartículas de mayor tamaño.

Este mecanismo de descomposición también puede ser aplicado en el caso de la formación de las nanopartículas ultrapequeñas de oro **44** - **47** obtenidas mediante un proceso de termólisis a 250 °C y a 286 °C, respectivamente, a partir de los precursores organometálicos neutros de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{NHC})]$  ( $x = 12$  (**33**) y 8 (**34**)). En todos estos casos el mecanismo que tendría lugar sería la eliminación reductora bimolecular para formar átomos de oro(0) y el empleo de ligandos carbeno para estabilizar las nanopartículas ultrapequeñas de oro.

En este capítulo se ha podido comprobar la versatilidad reactiva de los ligandos pentafluorofenilo ( $\text{C}_6\text{F}_5^-$ ) de manera completa. Así, mientras que los capítulos 1 y 3 se ha estudiado la capacidad de estos ligandos como agentes reductores y en el capítulo 2 su reactividad como base, en este capítulo se ha comprobado cómo en una misma molécula del compuesto iónico  $[\text{C}_x\text{-MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ , uno de los ligandos pentafluorofenilo puede actuar como base para generar un compuesto neutro intermedio de tipo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{-NHC})]$ , mientras que el segundo ligando pentafluorofenilo actúa como agente reductor.

#### 4.5 ESTUDIO DE LA ESTABILIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO ULTRAPEQUEÑAS.

En este último apartado se mostrará un estudio mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y cálculos teóricos DFT sobre la estabilización de las nanopartículas de oro por parte de los ligandos carbeno. Como se ha mostrado en el apartado 4.4, los estudios de caracterización de las nanopartículas mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y espectrometría de masas MALDI-TOF, sugieren que los ligandos carbeno estabilizan las nanopartículas. En este apartado se estudia en profundidad la estabilización de las nanopartículas de oro ultrapequeñas **43**.

Así, en primer lugar, el estudio de las nanopartículas **43** mediante resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  nos permite afirmar que se ha producido la descomposición completa del precursor organometálico de oro, ya que no se observa ninguna señal en dicho espectro. Por otro lado, el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (Figura 33) muestra la pérdida de intensidad y el ensanchamiento de las señales correspondientes a los protones presentes en el ligando carbeno del precursor de oro(I), llegando alguna de las señales incluso a desaparecer, como son los casos de la señal de los protones unidos a los átomos de carbono  $\text{C}_A$  y  $\text{C}_B$  que forman el doble enlace y que aparecen a 6.93 ppm en el espectro del precursor **32**, las de los protones unidos a los carbonos en posición *alfa*, *beta* y *gamma* de la cadena alquílica situados a 4.20, 1.88 y 1.35 ppm, respectivamente, y la del protón unido al átomo de carbono del grupo metilo unido al átomo de nitrógeno, que aparece a 3.90 ppm en el espectro de **32**.

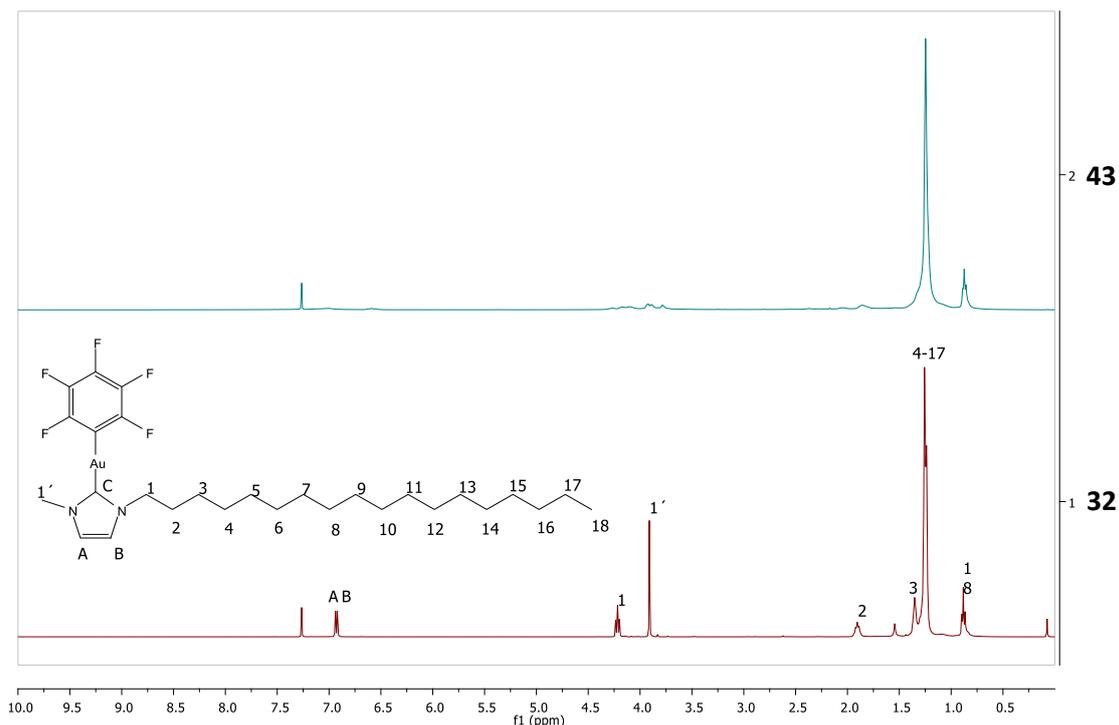


Figura 33: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado de oro(I) **32** (abajo) y de las nanopartículas de oro **43** (arriba).

En los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  registrados antes y después de la descomposición termolítica del derivado **32** (Figura 34) se observa la desaparición las señales correspondientes a los átomos de carbono  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$  de la cadena alquílica que presenta el ligando carbeno N-heterocíclico, así como de los átomos de carbono  $\text{C}_A$  y  $\text{C}_B$  que forman el doble enlace del heterocíclico, del carbono carbénico  $\text{C}_C$  y del carbono  $\text{C}_{1'}$ , correspondiente al grupo metilo unido a uno de los átomos de nitrógeno del heterociclo.

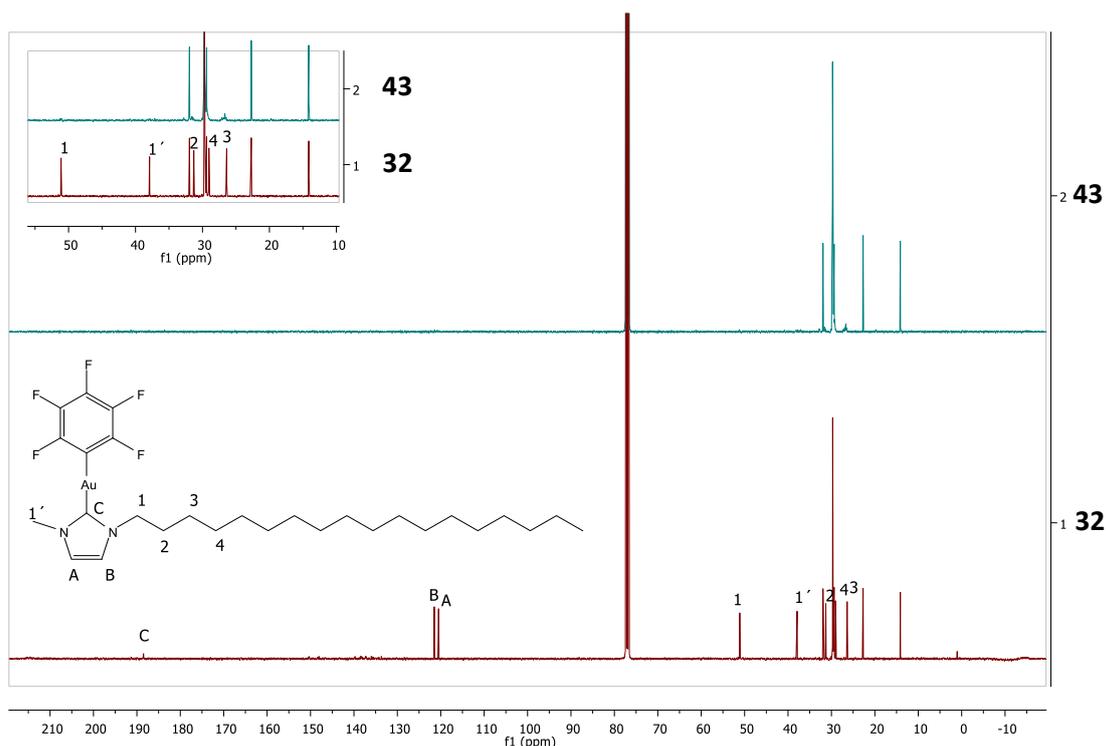


Figura 34: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado de oro(I) **32** (abajo) y de las nanopartículas de oro **43** (arriba).

Esta relajación de las señales de los ligandos observada en la caracterización de las nanopartículas mediante resonancia magnética nuclear ha sido estudiada con anterioridad por Chaudret y colaboradores, que realizaron varios estudios sobre la estabilización con el ligando hexadecilamina de nanopartículas de óxido de zinc o de rutenio mediante el empleo de la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  [79,80]. Los autores observaron que se producía un ensanchamiento en las señales correspondientes a los carbonos en posiciones *alfa*, *beta* y *gamma* de la cadena alquílica del agente estabilizante hexadecilamina que interacciona fuertemente con la superficie de las nanopartículas, fenómeno previamente descrito para nanopartículas de rutenio estabilizadas con ligandos amina [80].

Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio teórico DFT sobre la estabilización de nanopartículas de oro ultrapequeñas mediante ligandos carbeno N-heterocíclicos con ligandos alquílicos. El objetivo de estos cálculos es tratar de reproducir el resultado observado experimentalmente mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,

por el que se propone que los ligandos carbeno se coordinan a la superficie de las nanopartículas a través del carbono carbénico, pero que, además, parte de la cadena alquílica  $C_{18}$ , más concretamente los cuatro grupos metileno más próximos al heterociclo, producen una estabilización adicional (Figura 35).

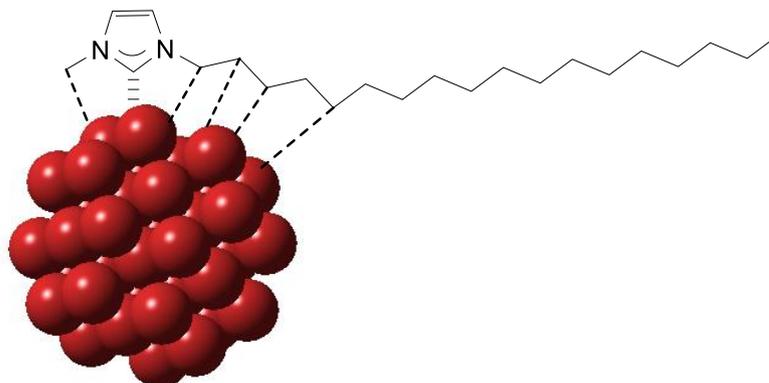
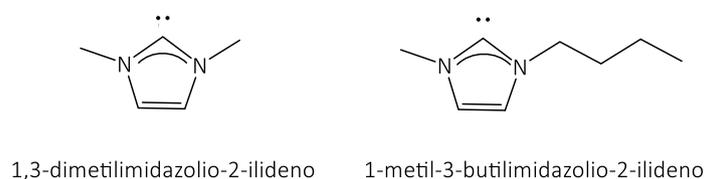


Figura 35: Representación esquemática de la interacción entre la superficie metálica y el ligando carbeno.

Se han escogido como modelos teóricos el clúster de  $Au_{42}$ , que presenta una estructura cúbica centrada en las caras <sup>[81]</sup>. Estos clústers han sido empleados anteriormente para reproducir computacionalmente la interacción de los ligandos tiolato con superficies de oro. Como modelos que representan los ligandos carbeno se han elegido las moléculas 1,3-dimetilimidazolio-2-ilideno y 1-metil-3-butylimidazolio-2-ilideno (Esquema 5).



Esquema 5

El nivel de cálculo escogido es RI-DFT-D3 (con efectos dispersivos) empleando conjuntos de base de calidad def-TZVP para los ligandos carbeno y para la primera capa de átomos de oro del clúster de 42 átomos, quedando la segunda y la tercera capa representadas por conjuntos de base def-SVP. La energía de interacción entre los ligandos carbeno y el clúster de Au<sub>42</sub> se ha llevado a cabo empleando la corrección de counterpoise al error de superposición de conjuntos de base (ver detalles computacionales).

En primer lugar, se ha llevado a cabo la optimización del ligando carbeno 1,3-dimetilimidazolio-2-ilideno (Me-NHC) sobre la superficie de oro permitiendo relajarse las posiciones del ligando y de los átomos de oro, con los que éste puede interaccionar durante el proceso de optimización. El resultado se muestra en la figura 36.

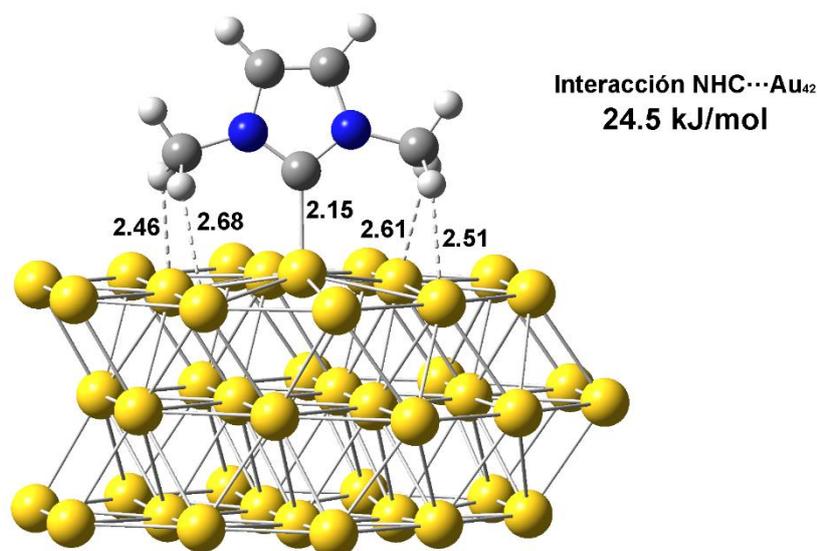


Figura 36: Modelo empleado en la interacción Au-C en Au<sub>42</sub> - 1,3-dimetilimidazolio-2-ilideno.

En la figura se observa que el ligando se une a un átomo de oro mediante el átomo de carbono carbénico ( $d(\text{Au}-\text{C}_c) = 2.15 \text{ \AA}$ ). Dos de los átomos de hidrógeno de cada uno de los grupos metilo aparecen a distancias de entre 2.46 y 2.68  $\text{\AA}$  de la superficie de oro, lo que estaría de acuerdo con la existencia de contactos débiles, ya

que las distancias observadas son inferiores a la suma de los radios de Van der Waals de oro e hidrógeno ( $r_w(\text{Au}) = 1.66 \text{ \AA}$ ;  $r_w(\text{H}) = 1.20 \text{ \AA}$ ). El cálculo teórico de la corrección de counterpoise muestra una interacción entre el ligando carbene y la superficie de oro de 24.5 kJ/mol.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo la optimización del ligando 1-metil-3-butylimidazolio-2-ilideno (Me,Bu-NHC) sobre la superficie de oro. En este caso, se han constituido dos modelos teóricos. En el primero el ligando carbene se sitúa coplanar a la superficie metálica, lo que permitiría la interacción de todo el heterociclo con la superficie, y en el segundo modelo, análogo al del carbene anterior, en el que el carbene se sitúa perpendicular a la superficie de oro. La optimización estructural minimizando la energía conduce a una situación exactamente igual en la que el ligando se sitúa perpendicular a la superficie metálica, lo que descarta una interacción en posición paralela del heterociclo.

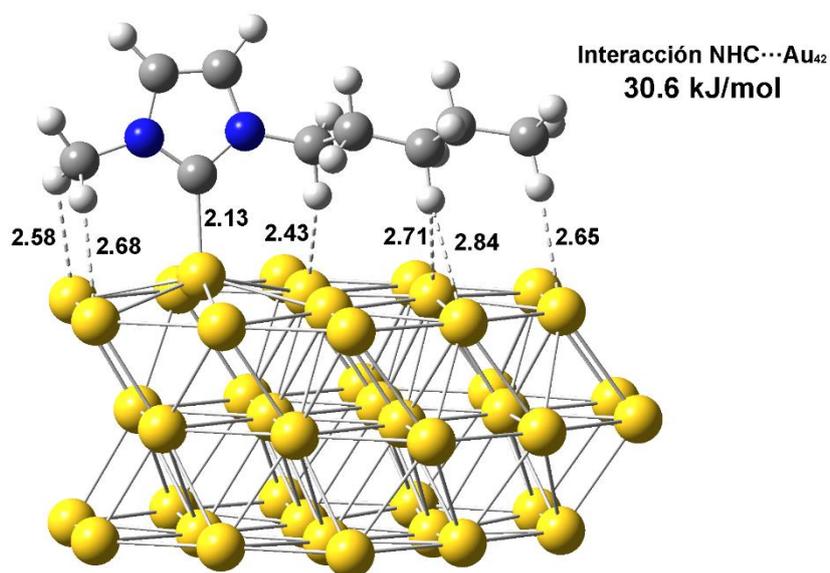


Figura 37: Modelo empleado en la interacción Au-C en Au<sub>42</sub> - 1-metil-3-butylimidazolio-2-ilideno.

Al igual que en el modelo anterior, el ligando carbeno se une a un átomo de oro de la superficie a través del átomo de carbono carbénico ( $d(\text{Au-C}_c) = 2.13 \text{ \AA}$ ). Es importante señalar que la cadena alquílica de cuatro átomos de carbono permanece en la estructura optimizada prácticamente paralela a la superficie de oro, presentando distancias de interacción  $\text{H}\cdots\text{Au}$  de entre 2.43 y 2.84  $\text{Å}$ . En este caso, la corrección de counterpoise muestra que la interacción del segundo modelo de carbeno N-heterocíclico con la superficie de oro es de 30.6 KJ/mol. La mayor estabilización obtenida en este caso procedería de la estabilización adicional ofrecida por la interacción del sustituyente butilo con la superficie de oro.

Este resultado estaría de también acuerdo con la desaparición de las señales correspondientes a átomos de carbono y de protón en los espectros correspondientes por su cercanía a la superficie del metal.

## 4.6 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Prechtl, M. H.; Campbell, P. S.; Scholten, J. D.; Fraser, G. B.; Machado, G.; Santini, C. C.; Dupont, J.; Chauvin, Y. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2601.
- (2) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1025.
- (3) Murphy, C. J.; Gole, A. M.; Hunyadi, S. E.; Orendorff, C. J. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7544.
- (4) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 353.
- (5) Zhang, Q.; Xie, J.; Yu, Y.; Lee, J. Y. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1962.
- (6) Qian, H.; Jin, R. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4083.
- (7) Zhu, M.; Qian, H.; Jin, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7220.
- (8) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hendrich, M. P.; Gupta, R.; Qian, H.; Schatz, G. C.; Jin, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2490.
- (9) Bao, Y.; Yeh, H.-C.; Zhong, C.; Ivanov, S. A.; Sharma, J. K.; Neidig, M. L.; Vu, D. M.; Shreve, A. P.; Dyer, R. B.; Werner, J. H.; Martinez, J. S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15879.
- (10) Herves, P.; Perez-Lorenzo, M.; Liz-Marzan, L. M.; Dzubielia, J.; Lu, Y.; Ballauff, M. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5577.
- (11) Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Kotov, N. A.; O'Brien, S.; Murray, C. B. *Nature* **2006**, *439*, 55.
- (12) Andres, R. P.; Bielefeld, J. D.; Henderson, J. I.; Janes, D. B.; Kolagunta, V. R.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W. J.; Osifchin, R. G. *Science* **1996**, *273*, 1690.
- (13) Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2739.
- (14) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3706.
- (15) Haruta, M. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 153.
- (16) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 301.

- (17) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9374.
- (18) Huang, K.; Ma, H.; Liu, J.; Huo, S.; Kumar, A.; Wei, T.; Zhang, X.; Jin, S.; Gan, Y.; Wang, P. C.; He, S.; Zhang, X.; Liang, X. J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4483.
- (19) Wu, X.; He, X.; Wang, K.; Xie, C.; Zhou, B.; Qing, Z. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2244.
- (20) Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G. H. M.; van der Velden, J. W. A. *Chemische Berichte* **1981**, *114*, 3634.
- (21) Rao, C. N. R.; Müller, A.; Cheetham, A. K. *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*; Wiley, 2007.
- (22) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.
- (23) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *Chemical Physics Letters* **1997**, *266*, 91.
- (24) Wilcoxon, J. P.; Provencio, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12949.
- (25) Wilcoxon, J. P.; Martin, J. E.; Provencio, P. *Langmuir* **2000**, *16*, 9912.
- (26) Song, Y.; Jimenez, V.; McKinney, C.; Donkers, R.; Murray, R. W. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 5088.
- (27) Jimenez, V. L.; Leopold, M. C.; Mazzitelli, C.; Jorgenson, J. W.; Murray, R. W. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 199.
- (28) Zhong, C. J.; Zhang, W. X.; Leibowitz, F. L.; Eichelberger, H. H. *Chemical Communications* **1999**, 1211.
- (29) Lin, X. M.; Wang, G. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 5488.
- (30) Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Dragieva, I. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2305.
- (31) Chen, S.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **1998**, *280*, 2098.
- (32) Leff, D. V.; Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 7036.

- (33) Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4212.
- (34) 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.
- (35) Chen, S.; Murray, R. W. *Langmuir* **1999**, *15*, 682.
- (36) Ackerson, C. J.; Jadzinsky, P. D.; Kornberg, R. D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6550.
- (37) Schmid, G. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1909.
- (38) Oh, S.-K.; Kim, Y.-G.; Ye, H.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2003**, *19*, 10420.
- (39) Ballarin, B.; Cassani, M. C.; Tonelli, D.; Boanini, E.; Albonetti, S.; Blosi, M.; Gazzano, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 9693.
- (40) Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3026.
- (41) Wang, Z.; Zhang, Q.; Kuehner, D.; Ivaska, A.; Niu, L. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 907.
- (42) Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. *J Colloid Interface Science* **2007**, *316*, 189.
- (43) Dash, P.; Scott, R. W. J. *Materials Letters* **2011**, *65*, 7.
- (44) Rodriguez-Castillo, M.; Laurencin, D.; Tielens, F.; van der Lee, A.; Clement, S.; Guari, Y.; Richeter, S. *Dalton Transactions* **2014**.
- (45) Hurst, E. C.; Wilson, K.; Fairlamb, I. J. S.; Chechik, V. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1837.
- (46) Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 12080.
- (47) Vignolle, J.; Tilley, T. D. *Chemical Communications* **2009**, 7230.
- (48) Richter, C.; Schaepe, K.; Glorius, F.; Ravoo, B. J. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 3204.
- (49) Serpell, C. J.; Cookson, J.; Thompson, A. L.; Brown, C. M.; Beer, P. D. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 1385.

- (50) Clavier, H.; Grela, K.; Kirschning, A.; Mauduit, M.; Nolan, S. P. *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 6786.
- (51) Gautier, A.; Cisnetti, F. *Metallomics : Integrated Biometal Science* **2012**, *4*, 23.
- (52) Cui, Y.; Biondi, I.; Chaubey, M.; Yang, X.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Hartinger, C. G.; Li, Y.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 1834.
- (53) Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1588.
- (54) Prechtel, M. H. G.; Scholten, J. D.; Dupont, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *313*, 74.
- (55) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 14.
- (56) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Chemical Communications* **2008**, 1789.
- (57) Campbell, P. S.; Santini, C. C.; Bayard, F.; Chauvin, Y.; Collière, V.; Podgoršek, A.; Costa Gomes, M. F.; Sá, J. *Journal of Catalysis* **2010**, *275*, 99.
- (58) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3624.
- (59) Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S. R.; Alves, M. C.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Physical chemistry chemical physics* **2007**, *9*, 4814.
- (60) Migowski, P.; Zanchet, D.; Machado, G.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Physical chemistry chemical physics* **2010**, *12*, 6826.
- (61) Prechtel, M. H.; Scariot, M.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8995.
- (62) Scariot, M.; Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Novak, M. A.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*, 9075.
- (63) Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1780.
- (64) Migowski, P.; Dupont, J. *Chemistry a European Journal* **2007**, *13*, 32.
- (65) Bönemann, H.; Nagabhushana, K. S. In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*; Corain, B., Schmid, G., Toshima, N., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008, p 21.
- (66) Bönemann, H.; Nagabhushana, K. S.; Richards, R. M. *Colloidal Nanoparticles Stabilized by Surfactants or Organo-Aluminum Derivatives: Preparation and Use as Catalyst Precursors*, Wiley-VHC **2007**, 49.

- (67) Ryu, H. J.; Sanchez, L.; Keul, H. A.; Raj, A.; Bockstaller, M. R. *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*, 7639.
- (68) Zhao, L.; Zhang, C.; Zhuo, L.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12586.
- (69) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F.; Dupont, J. *Chemistry a European Journal* **2004**, *10*, 3734.
- (70) Gutel, T.; Garcia-Antón, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Chaudret, B.; Basset, J.-M. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3290.
- (71) Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dos, S. A.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 291.
- (72) Gao, J.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Langmuir* **2003**, *19*, 9065.
- (73) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 862.
- (74) Kantchev, E. A.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 2768.
- (75) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39.
- (76) Lara, P.; Suárez, A.; Collière, V.; Philippot, K.; Chaudret, B. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87.
- (77) Tokarev, A.; Larionova, J.; Guari, Y.; Guerin, C.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Dieudonne, P.; Blanc, C. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 10574.
- (78) Liz-Marzán, L. M. *Materials Today* **2004**, *7*, 26.
- (79) Monge, M.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 5321.
- (80) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7584.
- (81) Miranda-Rojas, S.; Muñoz-Castro, A.; Arratia-Perez, R.; Mendizabal, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 20363.



1. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de aleación bimetálicas de oro y plata esféricas.

2. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras unidimensionales bimetálicas de oro y plata ultrafinas.

3. Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras anisotrópicas bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata y oro.

4. Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio y carbeno y su uso como precursores de nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.

**5. Empleo de nanopartículas de oro y/o plata estabilizadas y soportadas sobre sílice como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.**



## 5.1 INTRODUCCIÓN

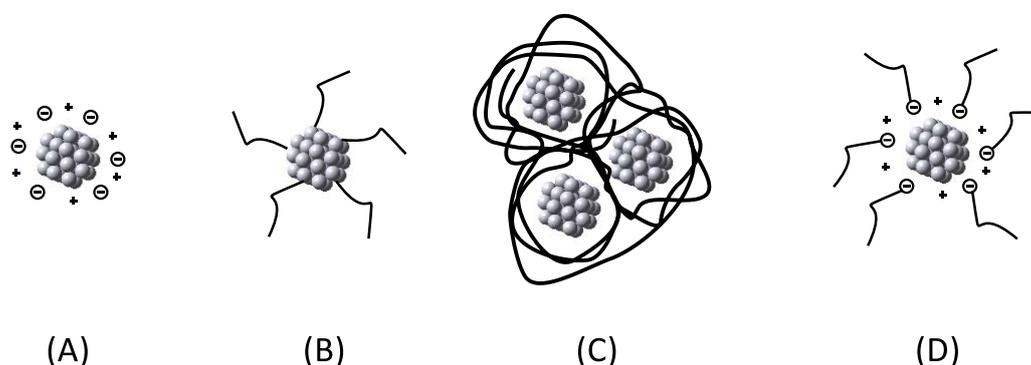
Como ya se ha comentado anteriormente, la aproximación *bottom-up* (de abajo a arriba), que permite la síntesis de nanoestructuras metálicas a partir de precursores moleculares, se ha extendido en los últimos años como estrategia para la obtención de nuevos nanomateriales con aplicaciones en diferentes campos. De entre los campos de aplicación más interesantes y prometedores destaca el de la catálisis. Como es conocido, en un proceso catalítico se aumenta la velocidad de una reacción química por medio de una sustancia que se denomina catalizador, la cual no se consume durante el proceso. Cuando los catalizadores empleados son de tamaño nanométrico se emplea el término nanocatálisis y éste último es uno de los campos clave de investigación en nanociencia y nanotecnología para el desarrollo de nuevos productos de partida, productos de química fina o medicamentos <sup>[1]</sup>.

Durante el siglo XX los químicos consiguieron un número muy importante de logros en el campo de la catálisis heterogénea <sup>[2-5]</sup> y en el de catálisis homogénea <sup>[6-9]</sup>. La catálisis heterogénea presenta interesantes ventajas, como son la facilidad para eliminar el catalizador o la posibilidad de emplear altas temperaturas de reacción, pero presenta desventajas, como son la baja selectividad y la dificultad para comprender los aspectos mecanísticos clave en las transformaciones químicas catalizadas. Por su parte, la catálisis homogénea es muy eficiente y selectiva y se emplea en varios procesos industriales, pero presenta la desventaja de la imposibilidad de eliminar el catalizador del medio de reacción y de la baja estabilidad térmica. Teniendo en cuenta las ventajas y las desventajas de los dos tipos principales de catálisis, en los últimos años se han llevado a cabo importantes esfuerzos en el desarrollo de nuevos catalizadores en la frontera entre las catálisis heterogénea y homogénea que permitan tener en cuenta las ventajas de ambos tipos de catálisis y que minimicen los inconvenientes. En este contexto, el empleo de nanopartículas de metales de transición como catalizadores es crucial, ya que sobre ellas se puede llevar a cabo la activación de moléculas sobre la superficie metálica y producir el proceso catalítico a escala nanométrica, lo que acerca la eficiencia y la selectividad a la catálisis heterogénea. Las nanopartículas metálicas pueden contener

entre decenas y millares de átomos (diámetros entre uno y centenas de nanómetros pero, preferiblemente, de unos pocos nanómetros) lo que genera una mayor relación superficie/volumen que la de los metales en estado masivo, y están estabilizadas por capas compactas de especies químicas de diferentes tipos como son ligandos, surfactantes o polímeros que evitan la agregación de las nanopartículas y, en determinados casos, aumentan la selectividad de los procesos catalíticos <sup>[10]</sup>. Debido a que estas nanopartículas estabilizadas presentan buena solubilidad en distintos disolventes, el empleo de nanopartículas como catalizadores también se aproxima a la catálisis homogénea <sup>[11-15]</sup>. En los últimos años se han desarrollado multitud de aplicaciones en el ámbito de la nanocatálisis que incluyen, entre otras, reacciones de acoplamiento cruzado, de transferencia electrónica, de hidrogenación, de oxidación o de reducción <sup>[16]</sup>. También en este periodo, los objetivos principales en el desarrollo de nuevos nanocatalizadores han sido la mejora en la actividad y la selectividad de los catalizadores y la comprensión de los mecanismos de la catálisis <sup>[17,18]</sup>. Con estos objetivos se han desarrollado multitud de métodos químicos y físicos que permitan la obtención de las nanopartículas de tamaño, forma y composición deseada y estabilizadas y/o soportadas en diferentes tipos de sustratos. Así, gracias a la protección ejercida por los agentes estabilizantes se evita la agregación de las nanopartículas y, por tanto, se evita la pérdida de propiedades asociadas con su tamaño y forma. Es importante señalar que durante un proceso catalítico la aglomeración de nanopartículas da lugar a una pérdida de actividad muy significativa.

La estabilización de las nanopartículas no soportadas se discute habitualmente en términos de interacciones que evitan la agregación <sup>[19]</sup>. Así, se pueden distinguir tres tipos de estabilización (Esquema 1): (i) electrostática, que se refiere a aniones adsorbidos en la superficie de las nanopartículas que dan lugar a repulsión entre partículas que evita la agregación; (ii) estérica, que se refiere a recubrimiento de las nanopartículas con grupos voluminosos como polímeros, dendrímeros o algunos ligandos como aminas, tioles, fosfinas, silanos o aminosilanos, entre otros, que producen una barrera estérica que evita la agregación de las nanopartículas y (iii) electroestérica, que combina las dos anteriores y se consigue habitualmente con sales

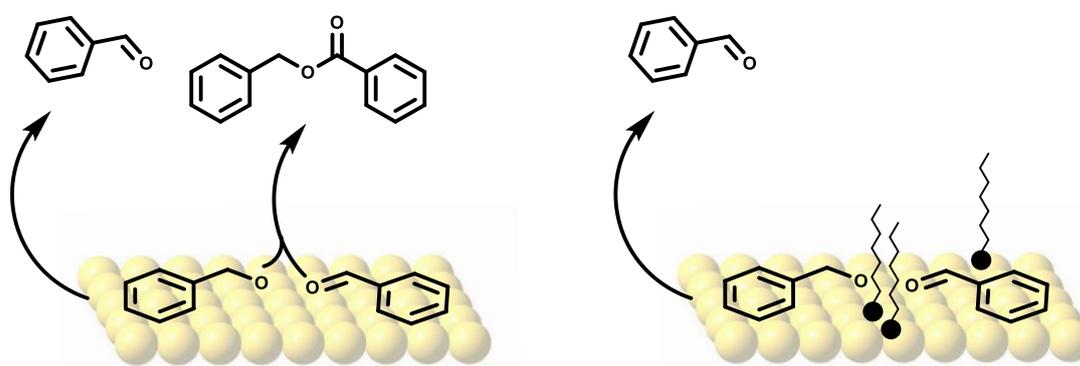
de alquilamonio, polioxoaniones, carboxilatos de cadena larga, etc.



Esquema 1: Representación esquemática de la estabilización electrostática (A), estérica con ligandos (B) o con polímeros (C) y electrostérica (D).

En este sentido, el diseño de nuevos nanocatalizadores debe tener en cuenta las ventajas e inconvenientes que conlleva el empleo de agentes estabilizantes que están quimisorbidos en las superficies de las nanopartículas. Así, como inconveniente principal, el empleo de agentes estabilizantes produce una disminución de la actividad catalítica debido a que éstos bloquean sitios activos de la superficie metálica. Existen estrategias para eliminar las especies estabilizantes quimisorbidas, como son los ciclos de lavado repetidos o la calcinación a altas temperaturas <sup>[20-25]</sup>. Por otro lado, existen ventajas que hacen pensar que estos nanomateriales pueden ser muy buenos catalizadores. Así, estudios recientes han mostrado que las especies estabilizantes (ligandos o polímeros) pueden ser beneficiosas para la actividad catalítica de las nanopartículas. Por ejemplo, se ha observado que la capacidad del polímero polivinilpirrolidona como dador de electrones a las nanopartículas de oro que estabiliza aumenta la capacidad de estas últimas para activar moléculas de oxígeno (O<sub>2</sub>) y mejorar la actividad catalítica frente a la oxidación aeróbica <sup>[26]</sup>. Otro aspecto interesante es que durante el proceso de síntesis de las nanopartículas el empleo de determinados agentes estabilizantes puede favorecer la formación de nanopartículas con defectos estructurales, que presentan una mayor reactividad frente a la catálisis y compensan el efecto negativo producido por el empleo de agentes estabilizantes que bloquean sitios activos <sup>[27]</sup>. Por último, una de las mayores ventajas constatadas en el empleo de agentes

estabilizantes es que éstos pueden aumentar de manera muy importante la selectividad de determinados procesos. En un estudio reciente se ha observado que la adición de agentes estabilizantes sobre nanopartículas de oro de 5.5 nm soportadas sobre SiO<sub>2</sub> produce un gran aumento de la selectividad en la oxidación aeróbica del alcohol bencílico <sup>[28]</sup>, ya que la presencia de los mismos en la superficie del metal permite separar el bencilalcohol y el bencilaldehído adsorbidos en la superficie, evitando así la formación de bencilbenzoato (Esquema 2).



Esquema 2: Mecanismo de oxidación aeróbica de bencilalcohol sobre una superficie sin (izquierda) y con (derecha) agentes estabilizantes.

Por otro lado, el empleo de las nanoestructuras metálicas como catalizadores permite en soportarlas en diferentes tipos de sustratos. En este contexto, aunque existen multitud de soportes, los más empleados son, sin duda, los óxidos <sup>[29]</sup>. Así, por ejemplo, en el caso de las nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos existen dos estrategias (Esquema 3). La primera y más ampliamente desarrollada consiste en la preparación de catalizadores del tipo Au-TiO<sub>2</sub> (otros óxidos empleados son CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgO), en los que la estabilización de las nanopartículas se produce únicamente mediante la interacción con el soporte. En este caso la actividad catalítica depende tanto del tamaño de las nanopartículas de oro como de la estructura y propiedades del soporte óxido y de la interacción oro-óxido, aunque aún hoy en día existe una gran controversia sobre el mecanismo de la catálisis. Este tipo de nanopartículas soportadas se ha empleado como catalizadores especialmente en procesos de oxidación, como la oxidación monóxido de carbono o de otras especies como alcoholes, aldehídos, aminas,

hidrocarburos, etc., aunque su uso se ha extendido a otro tipo de procesos catalizados, como los acoplamientos cruzados, la transferencia de hidrógeno o la activación de varios tipos de grupos funcionales <sup>[30]</sup>. La segunda estrategia consiste en el empleo de óxidos de alta inercia química y que no interaccionen electrónicamente con las nanopartículas, como SiO<sub>2</sub>, pero que sirvan para *heterogeneizar* las nanopartículas que quedan en disolución y permitan separar fácilmente el catalizador del producto de la reacción. A modo de ejemplo, en un estudio publicado por Lambert y colaboradores <sup>[31]</sup> se observó la capacidad de nanopartículas ultrapequeñas de oro (aproximadamente 1.4 nm) soportadas sobre SiO<sub>2</sub> como catalizador selectivo en la oxidación de estireno.

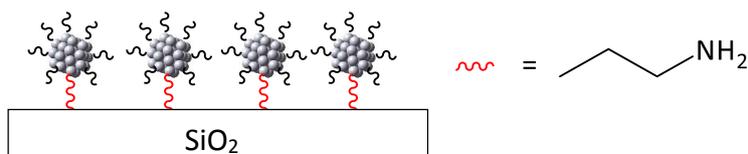


Esquema 3: Modos de estabilización de nanopartículas hidrofóbicas soportadas sobre óxidos.

Cuando se trata de combinar la síntesis de nanopartículas metálicas de tamaño y forma controlada mediante el empleo de ligandos como agentes estabilizantes y su posterior deposición en un sustrato existe una dificultad que proviene de las diferentes propiedades físicas de todos ellos. Así, en general, los ligandos que actúan como estabilizantes suelen estar constituidos por cadenas alquílicas largas que evitan la aglomeración de las nanopartículas pero que, además, les confieren un carácter hidrofóbico. Por su parte, los óxidos que se emplean como soportes poseen carácter hidrofílico, por lo que conseguir una interacción nanopartícula-soporte puede constituir un problema. Para solucionarlo Zheng y Stucky <sup>[32]</sup> desarrollaron un método sencillo que consiste en favorecer interacciones débiles de tipo dipolo-dipolo inducido o dipolo-carga entre las nanopartículas y el soporte óxido mediante el empleo de un disolvente aprótico. Con esta metodología han conseguido la adsorción de nanopartículas de oro estabilizadas con dodecanotiol sobre TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los autores describen la posibilidad de eliminar el componente orgánico (dodecanotiol) por calcinación sin afectar a la agregación de las nanopartículas. Las nanopartículas de Au-SiO<sub>2</sub> mostraron una alta actividad en la oxidación selectiva de etanol. Por otro lado, en un estudio

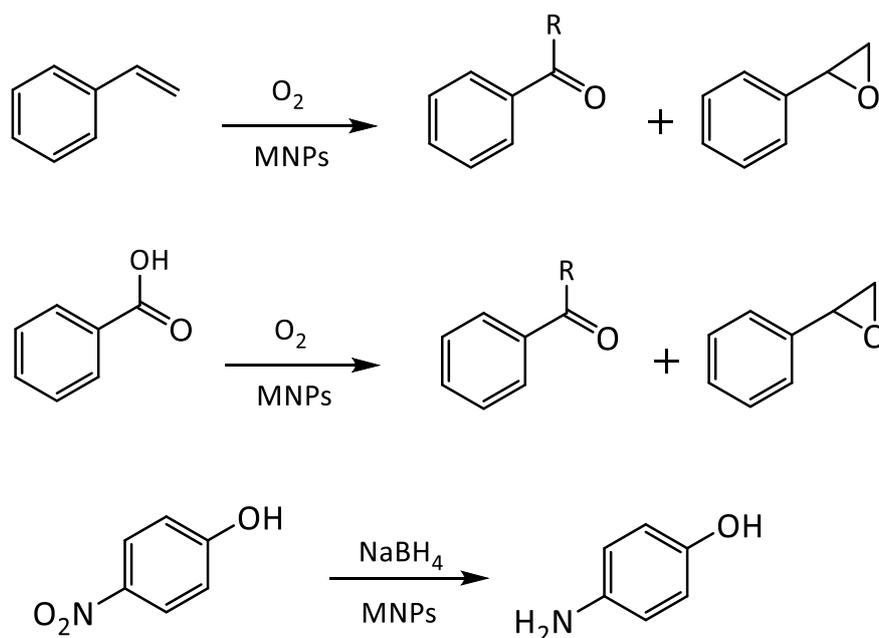
llevado a cabo por van Blaaderen y colaboradores se observó que el polímero anfifílico y neutro polivinilpirrolidona (PVP) se puede emplear para estabilizar nanopartículas de oro que posteriormente se pueden hacer reaccionar en medio acuoso o alcohólico con los precursores adecuados para sintetizar a su alrededor una capa de  $\text{SiO}_2$  [33]

A la vista de estos antecedentes se puede pensar en que la síntesis de nanopartículas mono- o bimetálicas de Au y Ag a partir de compuestos organometálicos que ha sido descrita en los capítulos anteriores se podría orientar hacia la formación de nanomateriales con propiedades catalíticas. Para ello hemos puesto nuestra atención en los precursores  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$ ,  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$  y  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ , empleados en los capítulos 1-3 de esta Memoria para la síntesis de nanoestructuras de forma, tamaño y composición controlada. En este capítulo estos precursores se emplearán para formar las correspondientes nanopartículas metálicas estabilizadas con el polímero PVP, lo que permitirá emplearlas como catalizadores en disolución acuosa y servirán como intermedios para sintetizar nanomateriales híbridos M-PVP- $\text{NH}_2$ propil- $\text{SiO}_2$  en los que las nanopartículas preparadas en el primer paso se depositarán sobre sílice funcionalizada con grupos aminopropilo. Estos nanomateriales híbridos se emplearán igualmente como catalizadores. Por otro lado se empleará el precursor  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-NHC})]$ , que permite la síntesis de nanoestructuras de oro ultrapequeñas, como se ha descrito en el capítulo 4 de esta Memoria. A priori estas nanopartículas resultan interesantes desde el punto de vista de la catálisis debido a su pequeño tamaño. Por esa razón se empleará el método descrito por Zheng y Stucky [32] para depositar las nanopartículas hidrofóbicas sobre sílice funcionalizada con grupos aminopropilo (Esquema 4).



Esquema 4: Nanopartículas hidrofóbicas soportadas sobre sílice funcionalizada con grupos aminopropilo.

En la actualidad existen dos tipos de reacciones modelo que se emplean para analizar la actividad catalítica de nanopartículas metálicas estabilizadas con polímeros o ligandos (Esquema 5). El primer tipo son las reacciones de oxidación aerobia que en general, se emplean para formar aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos o epóxidos a partir de alquenos o alcoholes <sup>[26,31,34]</sup>. El segundo tipo son las reacciones de reducción de compuestos nitroaromáticos con borohidruro de sodio en medio acuoso. Este último tipo de reacción ha sido empleada en multitud de ejemplos para analizar la capacidad catalítica de nanopartículas de Au <sup>[35]</sup>, Ag <sup>[10]</sup> y AuAg <sup>[36]</sup>. Así, esta reacción de reducción de nitroarenos a aminas aromáticas posee un gran interés ya que las anilinas resultantes se emplean en la producción industrial de polímeros, tintes, productos agroquímicos y farmacéuticos <sup>[37]</sup>.



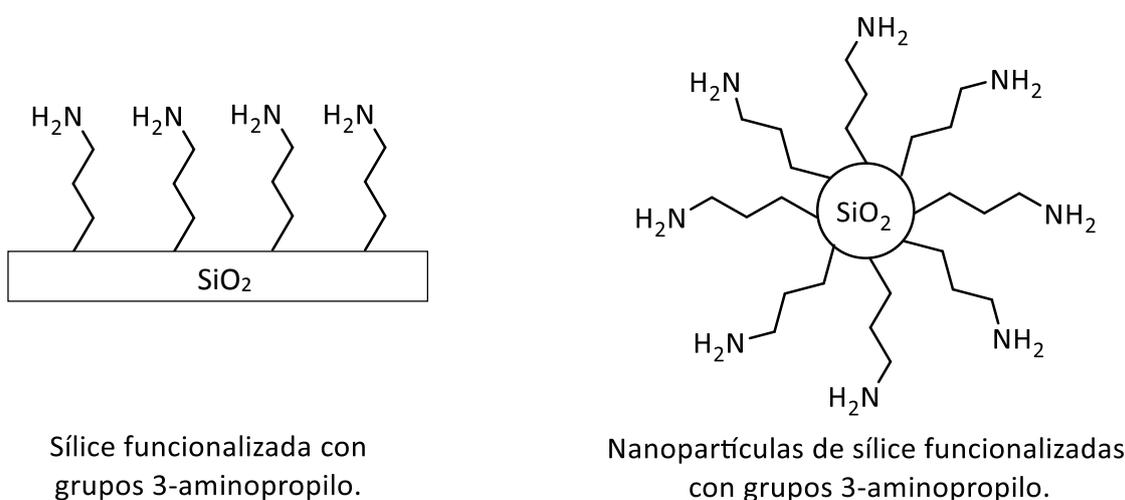
Esquema 5: Reacciones de oxidación de alquenos (arriba) o alcoholes (centro) y de reducción de compuestos nitroaromáticos (abajo) (MNPs = nanopartículas metálicas).

Por tanto, en este capítulo, además de la síntesis de las nanopartículas y nanomateriales mono y bimetálicos de Au, Ag y Au-Ag anteriormente mencionados, se ha llevado a cabo un estudio sobre su actividad catalítica en la reacción de reducción de nitrofenol. En primer lugar se ha observado la conversión de nitrofenol a aminofenol en

presencia de exceso de  $\text{NaBH}_4$  mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  empleando como catalizadores en disolución las nanopartículas de Ag, Au o Au-Ag estabilizadas con el polímero PVP. En segundo lugar se ha empleado la técnica de espectroscopía de absorción UV-Vis para analizar la misma reacción, pero empleando como catalizadores las nanopartículas anteriores estabilizadas con PVP y soportadas sobre  $\text{SiO}_2$  funcionalizadas con grupos aminopropilo. Posteriormente se han empleado las nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno y soportadas sobre sílice funcionalizada con grupos aminopropilo como catalizadores en la reacción de reducción de nitrofenol a aminofenol en presencia de exceso de borohidruro de sodio. En todos los procesos catalíticos caracterizados mediante UV/Vis se ha llevado a cabo un estudio sobre la cinética de la reacción de pseudo-primer orden que tiene lugar en estas reducciones catalizadas.

## 5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE PLATA, ORO Y BIMETÁLICOS DE ORO Y PLATA.

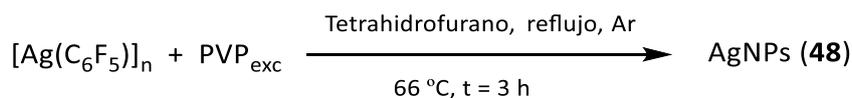
En este apartado se mostrará la síntesis y la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de absorción UV-Vis, en los casos que sea posible, de nanopartículas de plata, de oro y bimetálicas de oro y plata estabilizadas con el polímero polivinilpirrolidona (PVP). En un segundo apartado, con el objetivo de heterogeneizar los catalizadores basados en las nanopartículas obtenidas en el apartado anterior, se mostrará la deposición de las mismas sobre soportes de sílice y nanopartículas de sílice, ambos funcionalizados con grupos 3-aminopropilo (Esquema 6), así como su caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión. Finalmente, en un tercer apartado, se describirá la deposición de las nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno **43** sobre sílice funcionalizada con grupos 3-aminopropilo.



Esquema 6: Sílice (izquierda) y nanopartículas de sílice (derecha) funcionalizadas con grupos 3-aminopropilo empleadas como soporte para la deposición de nanopartículas metálicas.

a) Síntesis de nanopartículas de plata, oro y bimetalicas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona.

En primer lugar, la síntesis de nanopartículas de plata estabilizadas con polivinilpirrolidona se ha llevado a cabo siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo en la bibliografía con ligeras modificaciones [38]. Así, se llevó a cabo la preparación del compuesto  $[Ag(C_6F_5)]_n$  *in situ* mediante la reacción de  $NBu_4[Ag(C_6F_5)_2]$  y perclorato de plata en relación molar 1:1, empleando éter dietílico recién destilado como disolvente, y el posterior filtrado de la sal  $NBu_4ClO_4$ . Este compuesto se descompone fácilmente en presencia de un exceso de polivinilpirrolidona (15.5:1) con respecto a plata empleando tetrahidrofurano recién destilado a temperatura de reflujo (66 °C) durante 3 horas (Ecuación 1).



Ecuación 1

Transcurrido ese tiempo se obtiene un sólido negro. La evaporación del disolvente a sequedad da lugar a las nanopartículas de plata estabilizadas por polivinilpirrolidona. La redisolución de este sólido en agua da lugar a una disolución coloidal de nanopartículas de plata de color amarillo. La caracterización de esta disolución mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 1) muestra una banda de absorción a 406 nm.

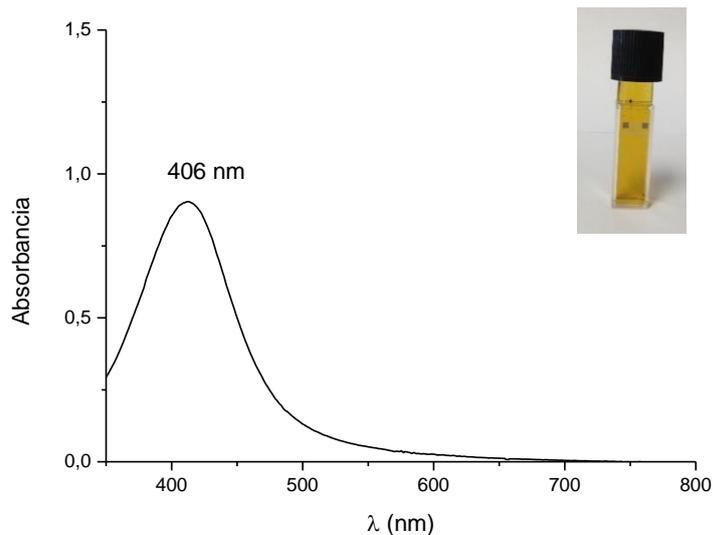


Figura 1: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas de plata **48**.

La posición de esta banda de plasmón de resonancia superficial es característica de nanopartículas de plata esféricas de pequeño tamaño. Como se puede observar en las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Figura 2), este proceso sintético conduce a la formación de una población de nanopartículas esféricas de plata cristalinas que presentan un diámetro promedio de  $4.2 \pm 3.0$  nm (Figura 3) que coexiste con otras de mayor tamaño, entre 7 y 25 nm.

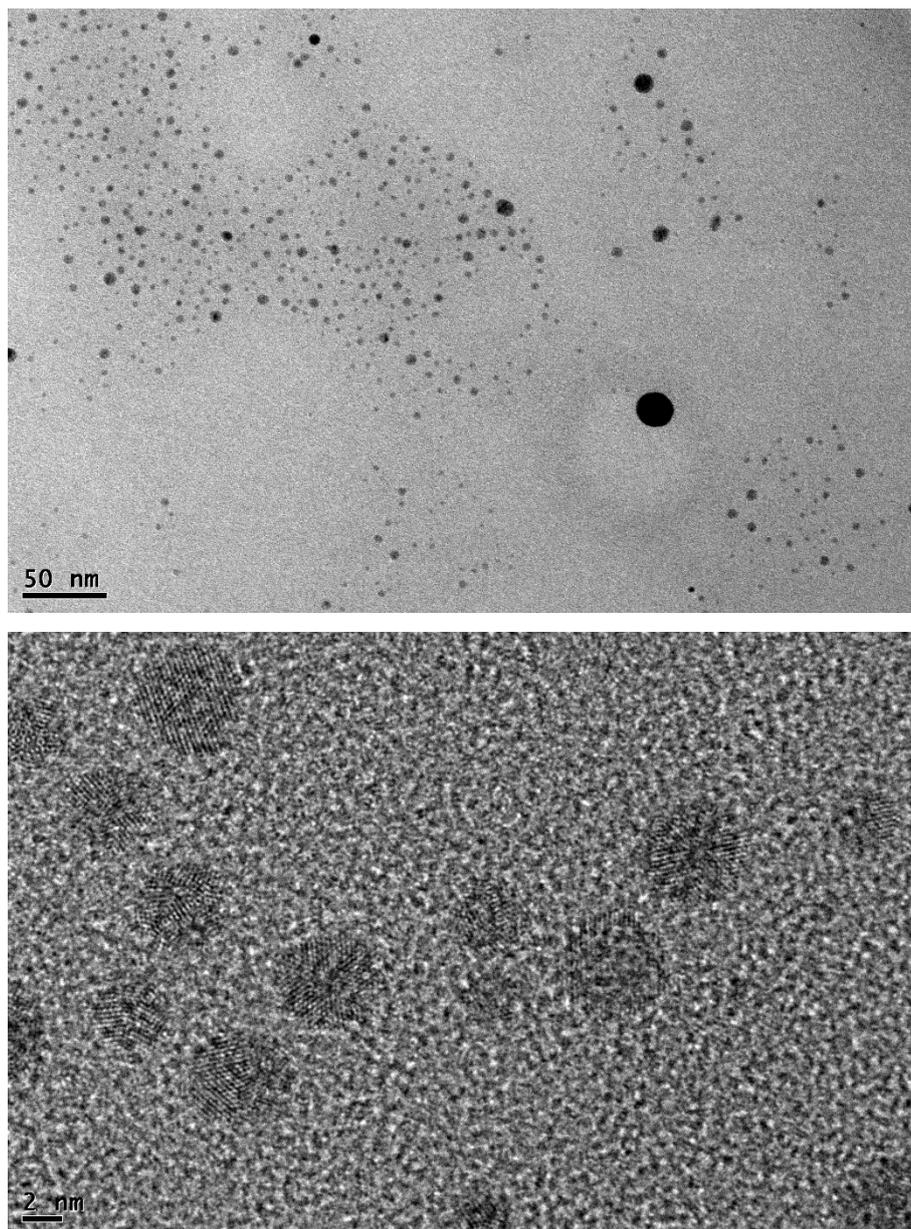


Figura 2: Imágenes de HRMET de las nanopartículas de plata **48**.

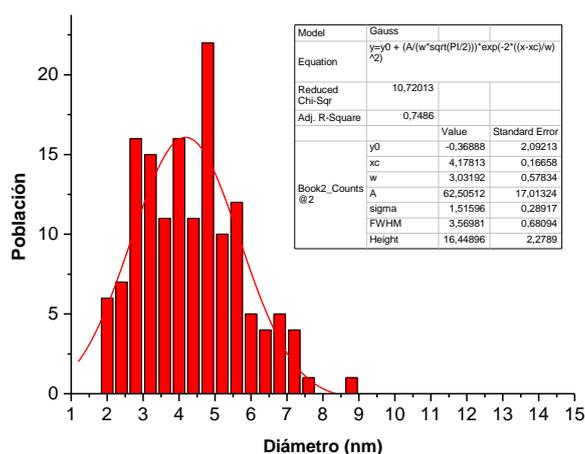
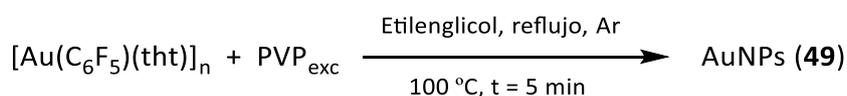


Figura 3: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas de plata **48**.

En segundo lugar, la síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas por polivinilpirrolidona se ha llevado a cabo mediante la descomposición del precursor organometálico de oro(I) pentafluorofenil(tetrahidrotiofeno)oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  (tht = tetrahidrotiofeno) en presencia de un exceso de PVP (11.8:1) con respecto a oro, empleando etilenglicol a 100 °C durante 5 minutos (Ecuación 2). El etilenglicol se emplea habitualmente como disolvente en la síntesis de nanopartículas metálicas ya que permite trabajar a temperatura elevada (punto de ebullición 196 °C) y presenta propiedades reductoras. Cuando se empleó tetrahydrofurano como disolvente no se obtuvo ningún producto de descomposición, probablemente debido a la mayor estabilidad del precursor de oro(I) a la temperatura de reflujo, de 66 °C.



Ecuación 2

En este caso, la caracterización de una disolución coloidal de **49** mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 4) muestra una banda de absorción situada

a 530 nm, posición característica para el plasmón de resonancia superficial de nanopartículas de oro esféricas.

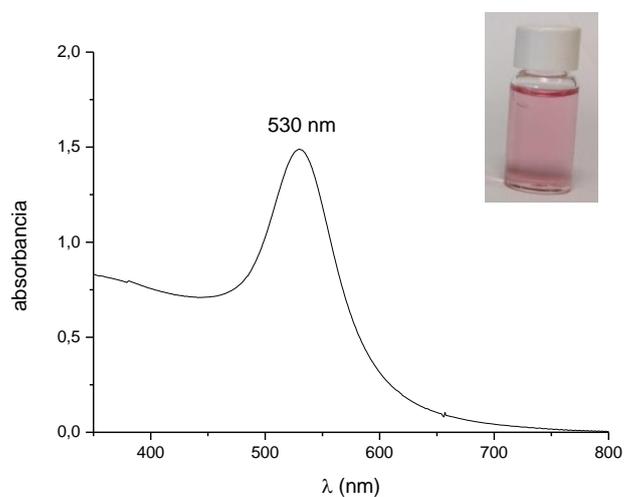


Figura 4: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro **49**.

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 5) muestra una población de nanopartículas esféricas de oro que presentan un diámetro promedio de  $1.9 \pm 0.4$  nm (Figura 6) junto con otra población de nanopartículas de mayor tamaño que llegan a superar los 50 nm en algún caso.

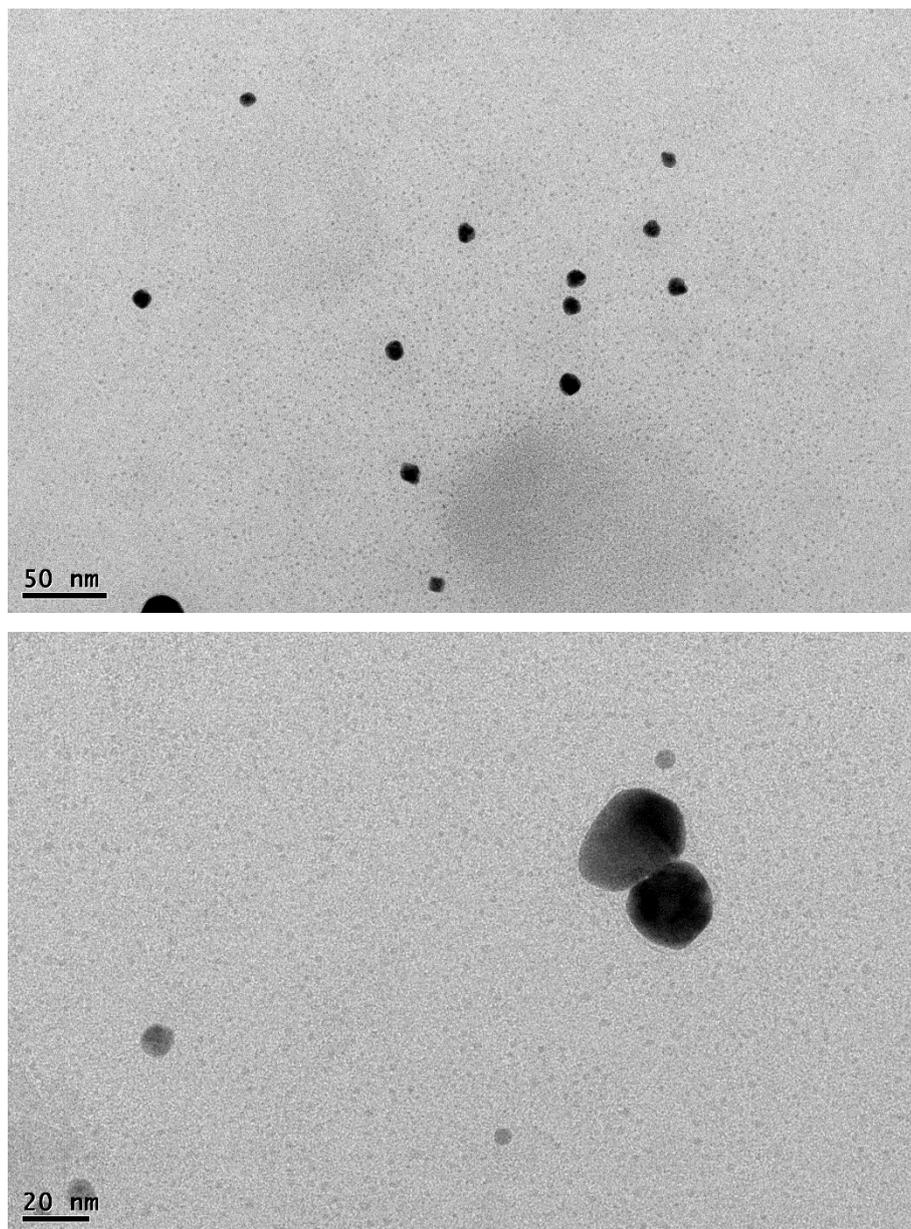


Figura 5: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro **49**.

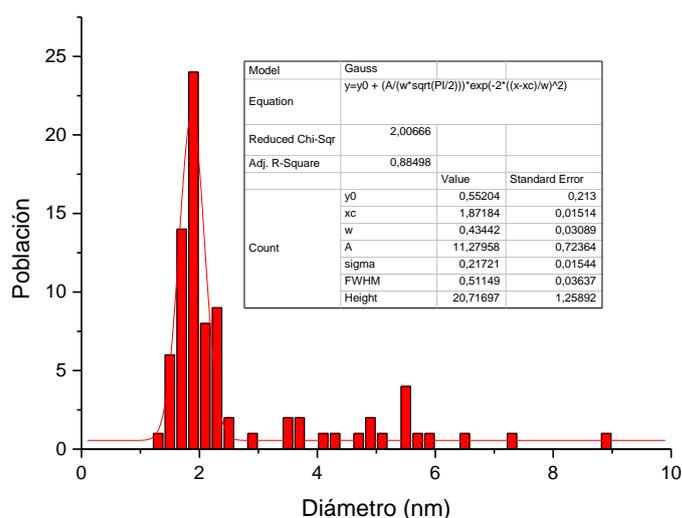
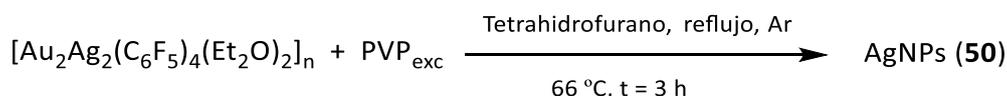


Figura 6: Histograma de distribución de tamaños de la población de nanopartículas pequeñas de oro en **49**.

Finalmente, la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona se ha llevado a cabo mediante la descomposición del precursor bimetálico de oro(I) y plata(I)  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt_2)_2]_n$ , empleado en los capítulos 1 y 2 de esta Memoria, en presencia de un exceso de polivinilpirrolidona (15.5:1) con respecto al contenido metálico, utilizando tetrahidrofurano recién destilado como disolvente a temperatura de reflujo (66 °C) durante 3 horas (Ecuación 3).



Ecuación 3

Transcurrido ese tiempo se obtiene un sólido negro. La evaporación del disolvente a sequedad da lugar a las nanopartículas bimetálicas de oro y plata estabilizadas por polivinilpirrolidona **50**. La redisolución se este sólido en agua da lugar a una disolución coloidal de nanopartículas de oro-plata de color naranja. La caracterización de esta disolución mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (figura

7) muestra una banda de absorción a 480 nm. La posición de esta banda de absorción de plasmón, intermedia entre el plasmón asociado a las nanopartículas de plata ( $\approx 400$  nm) y a las de oro ( $\approx 530$  nm), correspondería a una composición oro-plata ligeramente enriquecida en oro en una aleación de metales.

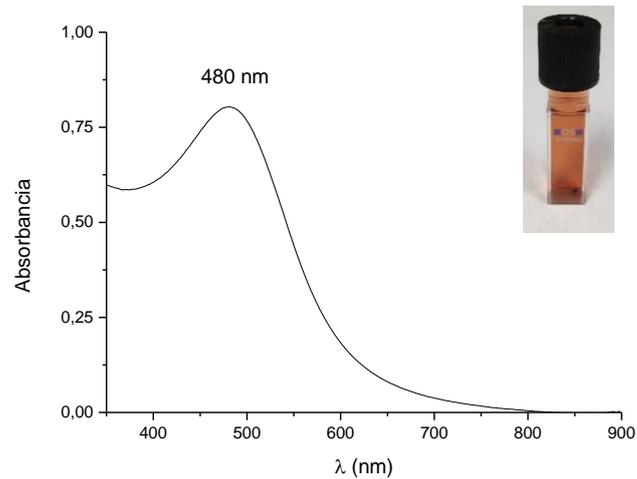


Figura 7: Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **50**.

En este caso, el estudio de una muestra sólida de **50** mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 8) revela la presencia de varias poblaciones de nanopartículas. En la figura 9 se observa que el diámetro promedio correspondiente a las nanopartículas de menor tamaño es de  $4.5 \pm 1.8$  nm. Aparecen también nanopartículas cuyo tamaño oscila entre 7 y 12 nm.

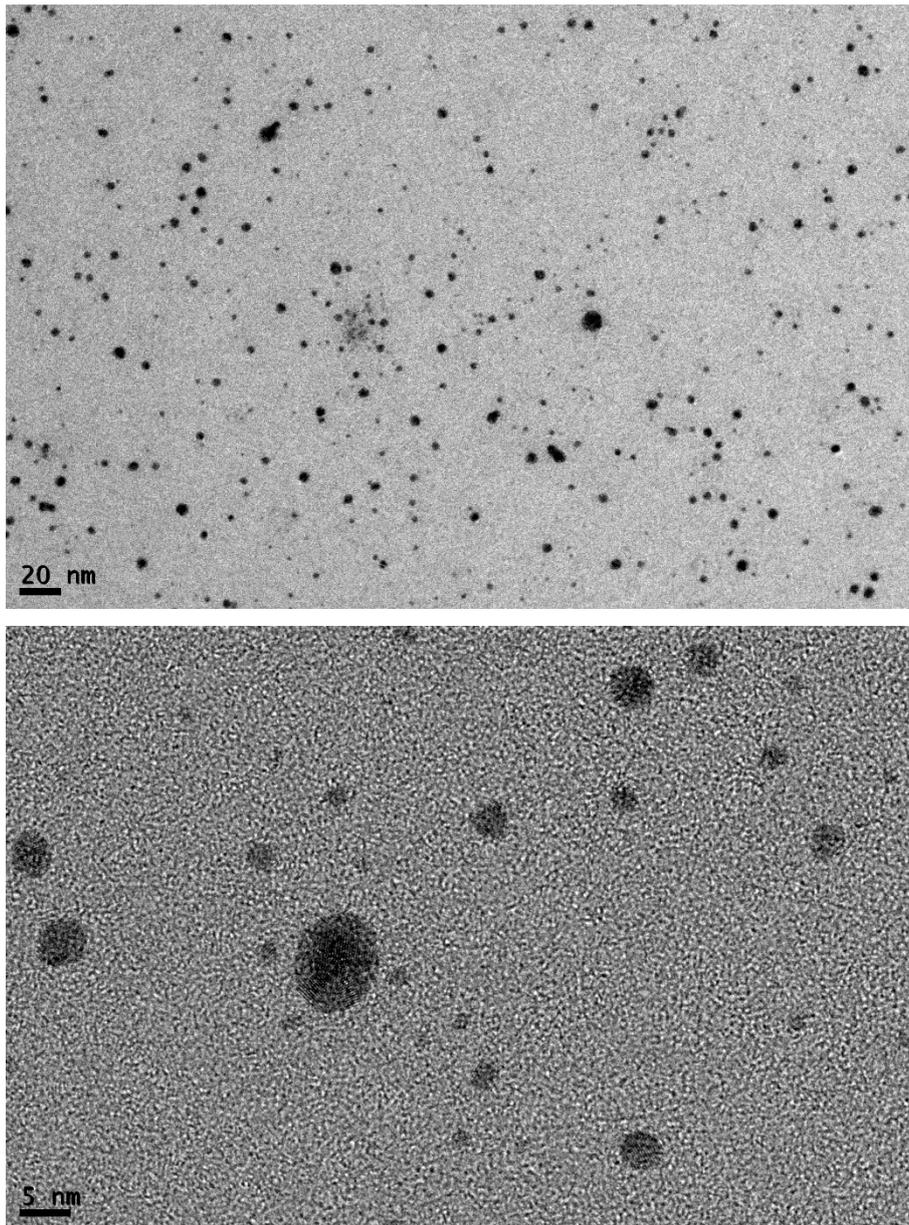


Figura 8: Imágenes de MET de las nanopartículas bimetálicas de oro y plata 50.

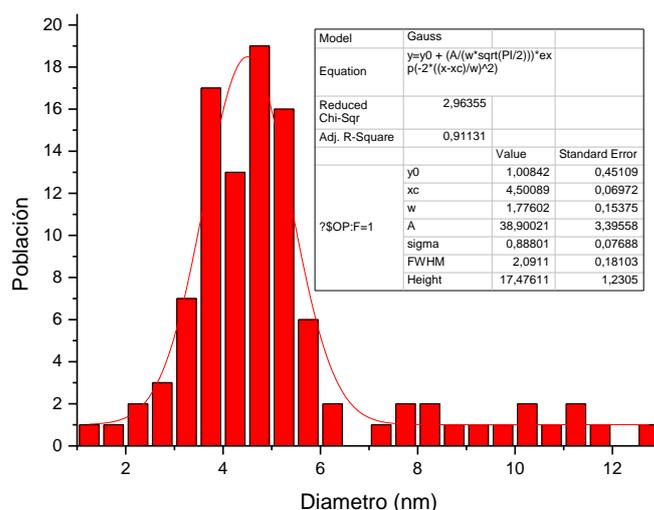
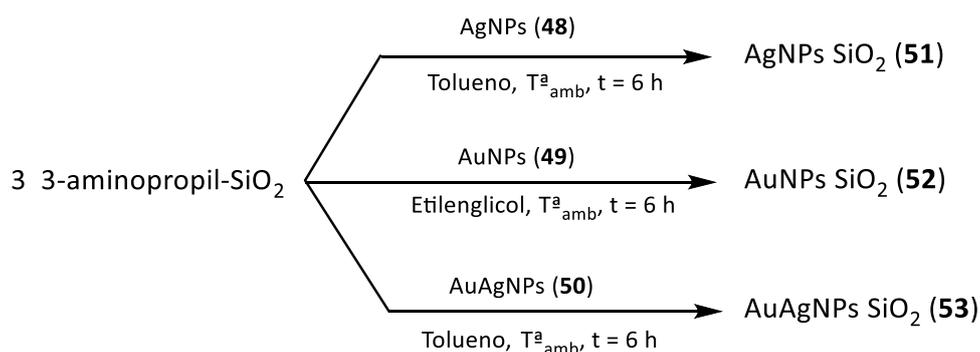


Figura 9: Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas bimetalicas de oro y plata **50**.

b) Deposición de nanopartículas de plata, oro y bimetalicas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona sobre soportes inorgánicos.

Como se ha comentado al inicio de la discusión de resultados de este capítulo, en este apartado se describirá la deposición de las nanopartículas metálicas **48 – 50** obtenidas en el apartado anterior sobre soportes inorgánicos, así como su caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión. En primer lugar, se ha procedido a realizar la deposición de las nanopartículas **48 - 50** anteriormente mencionadas sobre sílice funcionalizada con grupos 3-aminopropilo mediante la adición de la sílice sobre una disolución coloidal de nanopartículas empleando una relación molar 3:1 de grupos funcionales aminopropilo en la sílice con respecto al metal, empleando tolueno como disolvente para las nanopartículas **51 y 53** y etilenglicol para las nanopartículas **52** (Esquema 7).



Esquema 7: Reacciones de deposición de nanopartículas de plata, oro y oro-plata sobre sílice funcionalizada con grupos 3-aminopropilo.

Tras seis horas de reacción la mezcla se centrifuga eliminando el sobrenadante y el precipitado obtenido se lava varias veces con acetona, obteniendo un sólido marrón claro (**51**), rosa (**52**) y marrón oscuro (**53**). La caracterización de estos sólidos mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 10) revela la presencia de una población de nanopartículas altamente polidispersa, entre 5 y 25 nm, para **51**, mientras que en el caso de **52** y **53** aparece una población mayoritaria de nanopartículas pequeñas que poseen un diámetro promedio aproximado de 2.3 y 2.9 nm, respectivamente, y una población minoritaria de nanopartículas metálicas que alcanzan los 20 nm.

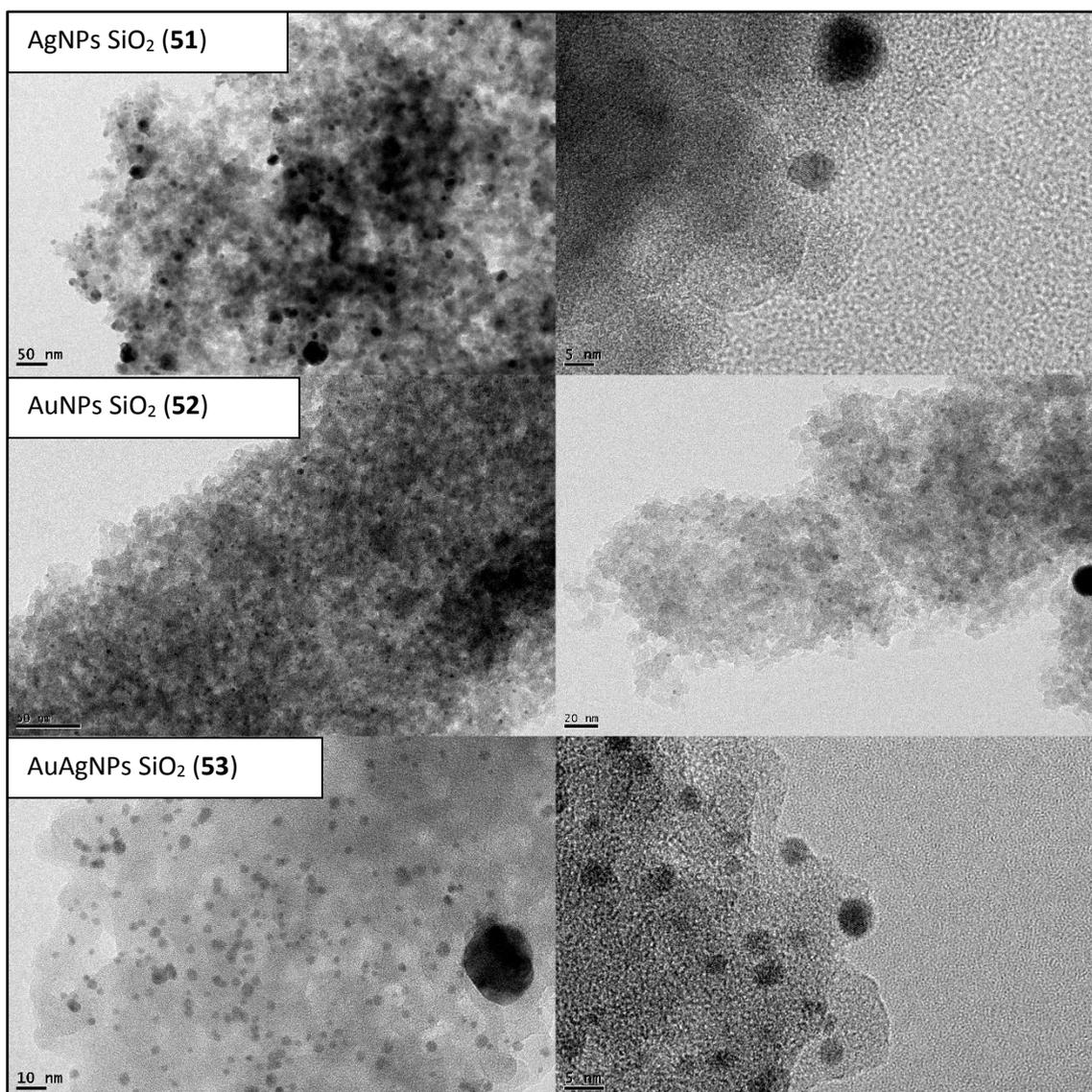
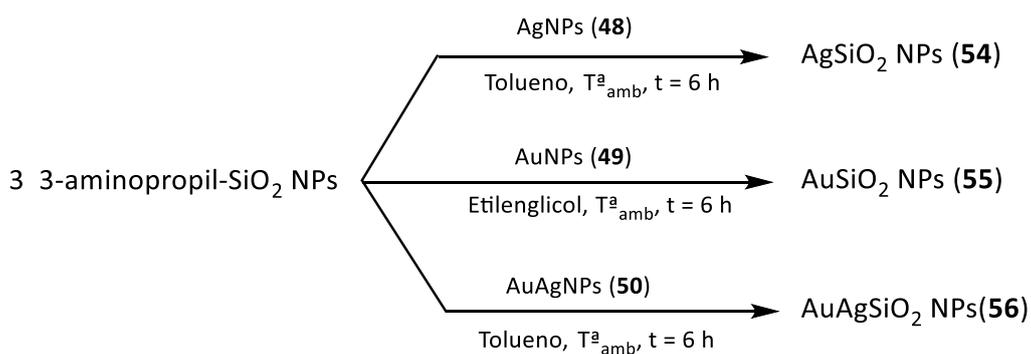


Figura 10: Imágenes de MET de las nanopartículas metálicas plata **51**, oro **52** y bimetálicas de oro y plata **53** soportadas sobre sílice funcionalizada.

Posteriormente, siguiendo el mismo proceso de experimental, se ha llevado a cabo la deposición de las nanopartículas **48** – **50** sobre nanopartículas de sílice de aproximadamente 100 nm funcionalizadas con grupos 3-aminopropilo empleando una relación 3:1 de grupos amiopropilo con respecto al metal y tolueno como disolvente para **54** y **56** y etilenglicol para **55** (Esquema 8).



Esquema 8: Reacciones de deposición de nanopartículas de plata, oro y oro-plata sobre nanopartículas de sílice funcionalizada con grupos 3-aminopropilo.

De nuevo, una vez finalizada la reacción, la mezcla se centrifuga, eliminando el sobrenadante, y el precipitado obtenido se lava varias veces con acetona, obteniendo los sólidos negros **54**, **55** y **56**. La caracterización de estos sólidos negros mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 11) revela la presencia en las muestras de una población polidispersa de nanopartículas metálicas que presentan un diámetro promedio entre 7 y 25 nm (**54**) y entre 10 y 15 nm (**55**), mientras que en caso de **56** aparece una población monodispersa mayoritaria de nanopartículas que presentan un diámetro promedio aproximado entre 2 y 3 nm.

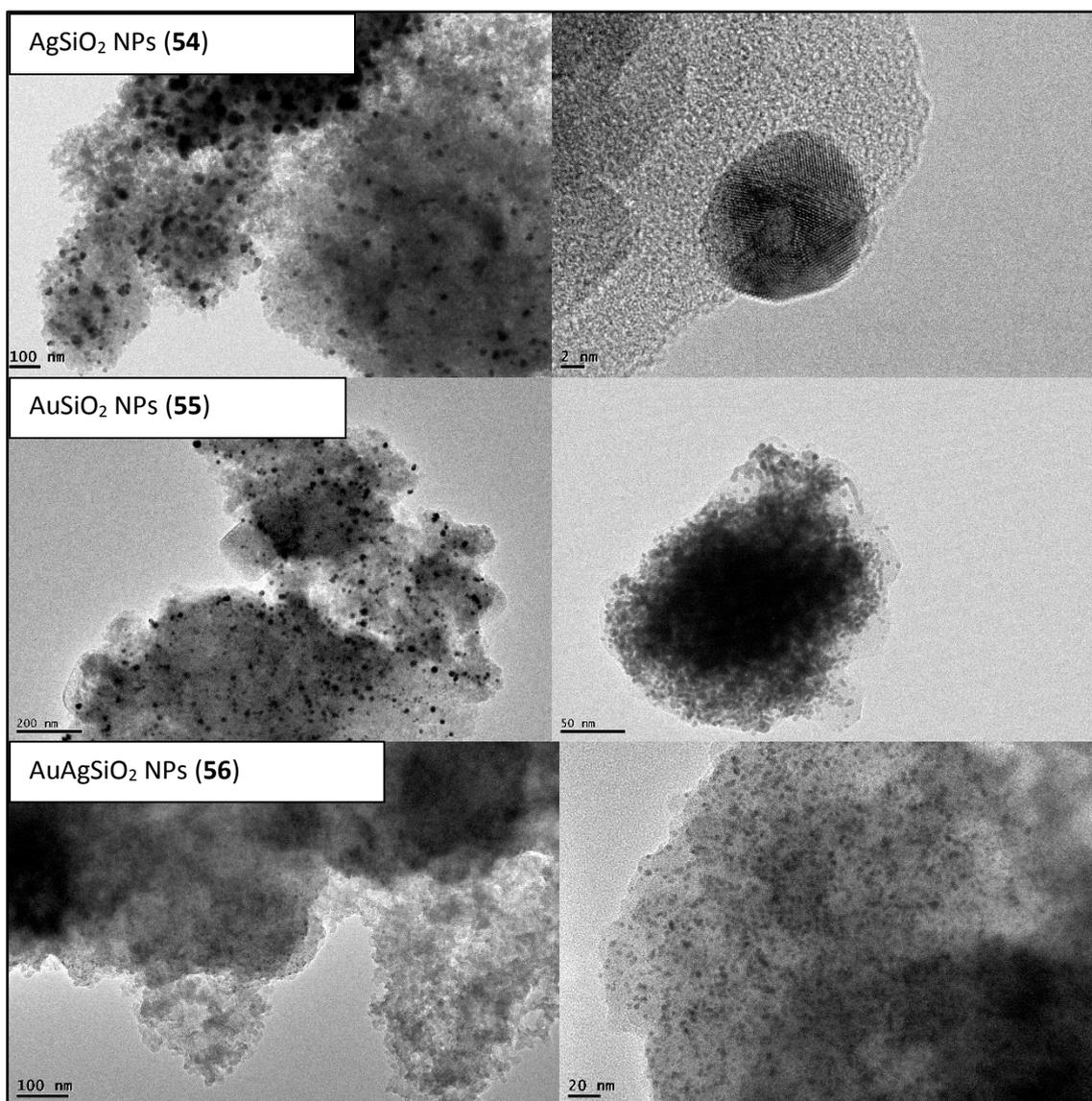
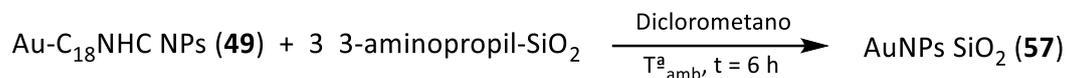


Figura 11: Imágenes de MET de las nanopartículas metálicas plata **54**, oro **55** y bimetálicas de oro y plata **56** soportadas sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas.

c) Deposición de nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno sobre soportes inorgánicos.

En este apartado se muestra la deposición de las nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno **43** obtenidas en el capítulo 4. Para ello, siguiendo de nuevo el mismo proceso experimental que en el apartado anterior, se ha llevado a cabo la adición de sílice funcionalizada sobre una disolución coloidal en

diclorometano como disolvente aprótico de las nanopartículas de oro **43** empleando una relación molar 3:1 de los grupos aminopropilo con respecto a oro (Ecuación 4).



Ecuación 4

Tras seis horas de reacción la mezcla se centrifuga eliminando el sobrenadante, y el precipitado obtenido se lava varias veces con acetona, obteniendo un sólido marrón claro (**57**). La caracterización de este sólido marrón mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 12) revela la presencia en la muestra de una población polidispersa de nanopartículas que poseen un diámetro promedio entre 5-12 nm, lo que indica cierto grado de coalescencia con respecto a las nanopartículas estabilizadas con ligandos carbeno cuyo tamaño es inferior a 2 nm.

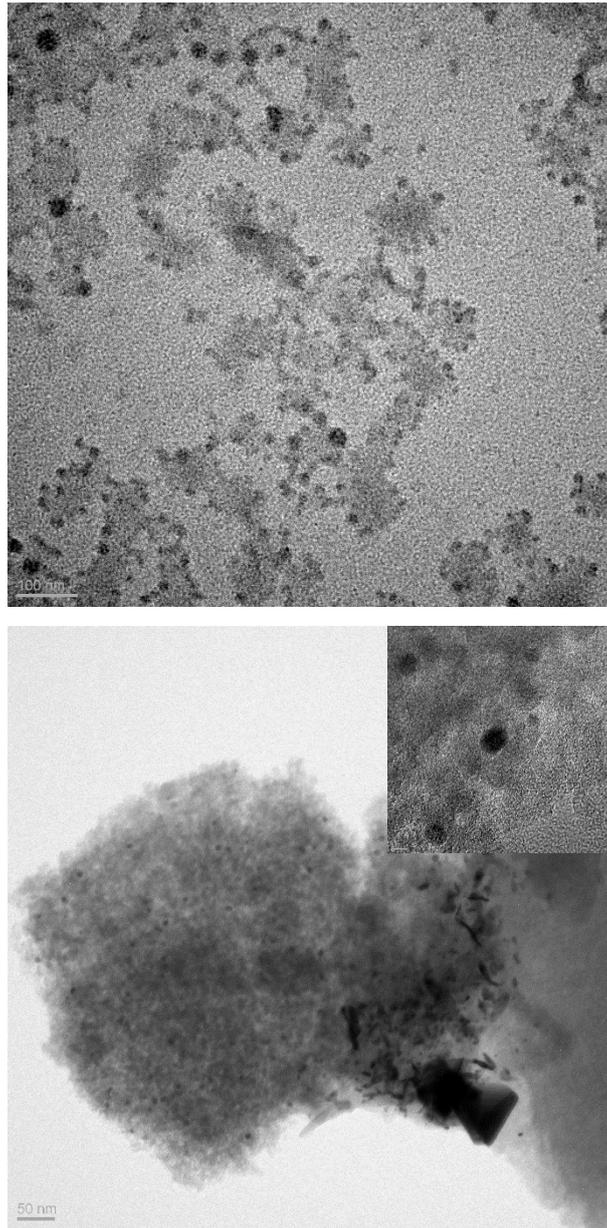


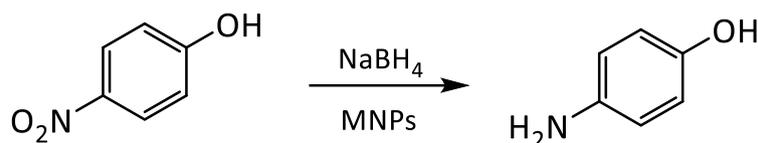
Figura 12: Imágenes de MET de las nanopartículas ultrapequeñas de oro **57**.

### 5.3 APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL.

En este apartado se estudiarán las propiedades catalíticas de las nanopartículas sintetizadas en el apartado anterior en reacciones de reducción. Así, en primer lugar, se mostrará el estudio mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol empleando como catalizadores las nanopartículas estabilizadas con el polímero polivinilpirrolidona **48 – 50** disueltas en agua. En segundo lugar se describirá el estudio de esta misma reacción de reducción, pero empleando en este caso, para el seguimiento de la misma, espectroscopía de absorción UV-Vis y como catalizadores, las nanopartículas de plata, oro y oro-plata soportadas sobre sílice o nanopartículas de sílice **51 – 56** en estado sólido. Finalmente, se mostrará un estudio mediante espectroscopía de absorción UV-Vis de empleando como catalizador las nanopartículas de oro estabilizadas con ligandos carbeno soportadas sobre  $\text{SiO}_2$  **57** en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

#### a) Empleo de los catalizadores **48 - 50**.

Como es conocido, la reacción de reducción de 4-aminofenol a 4-nitrofenol en disolución acuosa y en presencia de exceso de borohidruro de sodio es termodinámicamente favorable, ya que la diferencia de potencial entre el potencial de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol (-0.76 V) y el potencial de reducción de ácido bórico a borohidruro (-1.33 V) es mayor que cero ( $\Delta V = 0.57$  V), aunque la presencia de una alta barrera cinética existente entre las moléculas dadora ( $[\text{BH}_4]^-$ ) y aceptora (4-nitrofenol) disminuye la viabilidad de esta reacción. No obstante, también es conocido que las nanopartículas metálicas de oro o plata catalizan esta reacción facilitando el paso de un electrón desde la molécula dadora hasta la molécula aceptora para superar la barrera cinética (Ecuación 5).



Ecuación 5

El progreso de la reacción puede ser monitorizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , observando la desaparición progresiva de las señales correspondientes al ion 4-nitrofenolato, que aparecen a 6.42 y 7.96 ppm, y la aparición de las señales correspondientes a la especie 4-aminofenol, que aparecen juntas a aproximadamente 6.63 ppm empleando agua deuterada como disolvente. De este modo, el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de plata **48**, de oro **49** y bimetalicas de oro-plata **50** estabilizadas con polivinilpirrolidona se ha llevado a cabo mediante la monitorización *in situ* de las reacciones en una muestra para resonancia magnética nuclear. En la tabla 1 aparecen las proporciones empleadas de 4-nitrofenol y nanopartículas metálicas, así como el tiempo de reacción y el rendimiento obtenidos.

Tabla 1: Condiciones de reacción y rendimientos de las reacciones de reducción de 4-nitrofenol.

Catalizador	Carga de catalizador (mg)	Carga metálica (% mol)	4-nitrofenol $1.43 \times 10^{-3} \text{ M}$ ( $\mu\text{L}$ )	$\text{D}_2\text{O}$ ( $\mu\text{L}$ )	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
AgNPs ( <b>48</b> )	0.1	0.73	100	400	45	100
AuNPs ( <b>49</b> )	0.1	0.43	100	400	95	100
AuAgNPs ( <b>50</b> )	0.1	0.78	100	400	60	100

En los tres casos se ha observado la desaparición completa de las señales correspondientes a la especie 4-nitrofenol, lo que indica que la transformación de 4-nitrofenol a 4-aminofenol ha sido completa en todos los ensayos. En la figura 13 se muestra el estudio realizado a diferentes tiempos de reacción mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de la reacción de reducción empleando las nanopartículas **50** como catalizador. Los espectros correspondientes a los estudios de la actividad catalítica de las nanopartículas **48** y **49** se pueden observar en el apartado 5 de la parte experimental de esta Memoria.

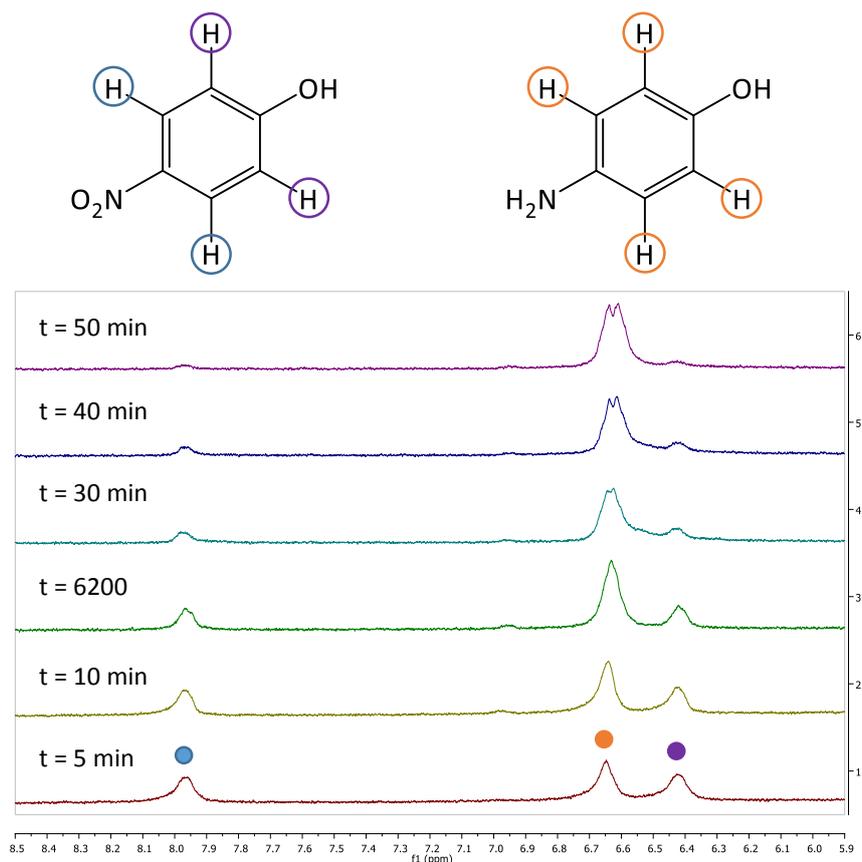


Figura 13: Monitorización mediante RMN de  $^1\text{H}$  de la reacción de reducción de nitrofenol empleando **50** como catalizador.

En los tres casos, aunque la proporción molar de catalizador utilizada es muy pequeña, la desaparición de las señales se produce en tiempos relativamente cortos ( $\approx$  1 - 2 h), lo que indica que los catalizadores empleados de oro, plata y oro-plata podrían presentar una muy buena actividad catalítica.

b) Empleo de los catalizadores **51 – 56**.

Por otra parte, debido a que la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol transcurre a través de la formación del ion intermedio 4-nitrofenolato, ésta puede ser monitorizada mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, ya que la especie 4-aminofenol presenta una banda de absorción a 317 nm que está desplazada hacia el rojo con respecto a la correspondiente a 4-nitrofenolato, formado por la desprotonación de

4-nitrofenol en presencia de borohidruro de sodio, que aparece a 400 nm. De este modo, el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de plata, de oro y bimetalicas de oro-plata soportadas sobre sílice o nanopartículas de sílice funcionalizadas (**51 – 56**), a excepción de las nanopartículas de plata **54** soportadas sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos 3-aminopropilo, se ha monitorizado por espectroscopía de absorción UV-Vis. Estas últimas nanopartículas (**54**) no se han podido estudiar debido a que su parcial disolución en agua genera una banda de absorción correspondiente al plasmón de resonancia superficial de las nanopartículas de plata, que impide observar la evolución de la banda de absorción correspondiente a la especie 4-nitrofenolato, ya que coinciden en energía.

Las medidas de monitorización de la banda de 400 nm a 4-nitrofenolato se han llevado a cabo mediante la adición en una cubeta de cuarzo estándar del catalizador, 2 mL de una disolución  $5 \times 10^{-4}$  M y un exceso de borohidruro de sodio ( $\approx 2$  mg). A continuación, en la figura 14, se muestran los espectros de absorción UV-Vis obtenidos en cada una de las reacciones de reducción catalizadas.

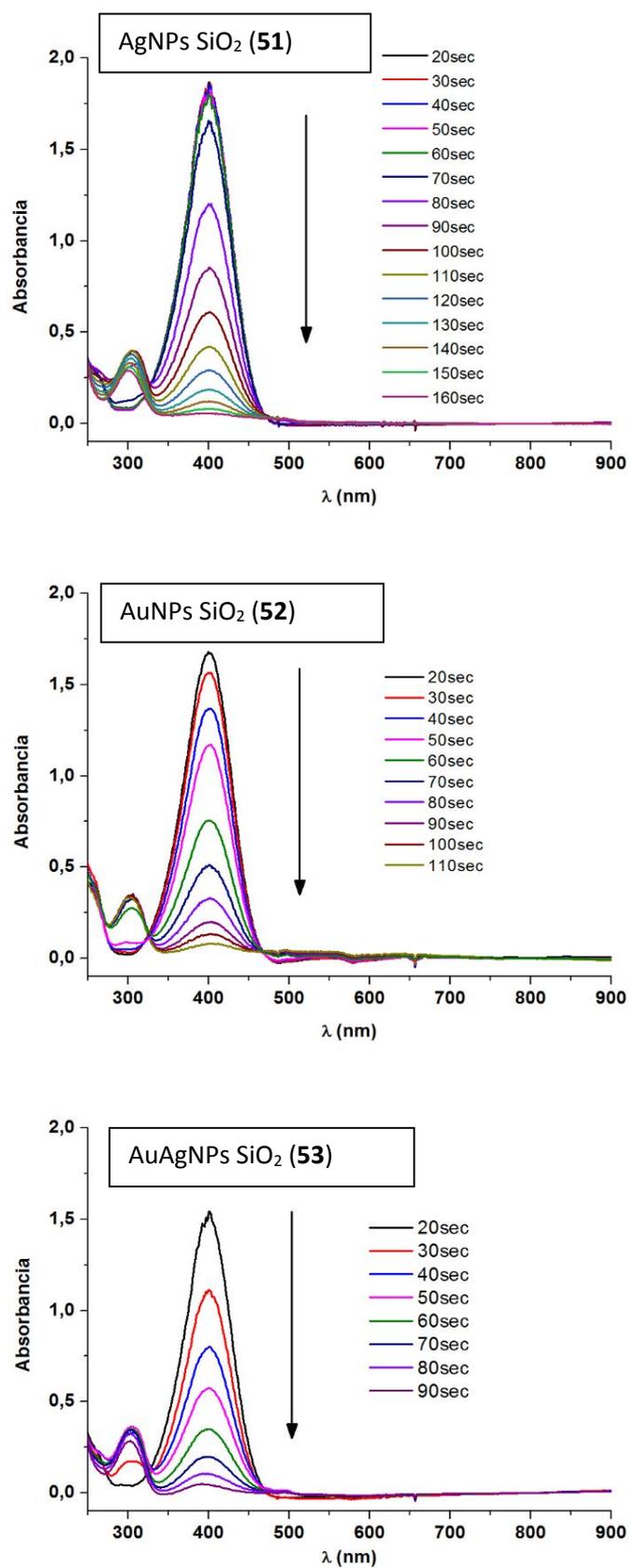


Figura 14: Monitorización mediante espectroscopia de absorción UV-Vis de la reacción de reducción de nitrofenol empleando como catalizador las nanopartículas de plata **51**, oro **52** y oro-plata **53**.

En la figura 15 que aparece a continuación, se muestran la representaciones gráficas de la absorbancia a tiempo  $t$  con respecto al tiempo, así como las correspondiente representaciones gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs  $t$  ( $A_t$  = Absorbancia a tiempo de reacción  $t$ ;  $A_0$  = Absorbancia a tiempo cero) y sus correspondientes ajustes lineales para cada uno de los ensayos realizados.

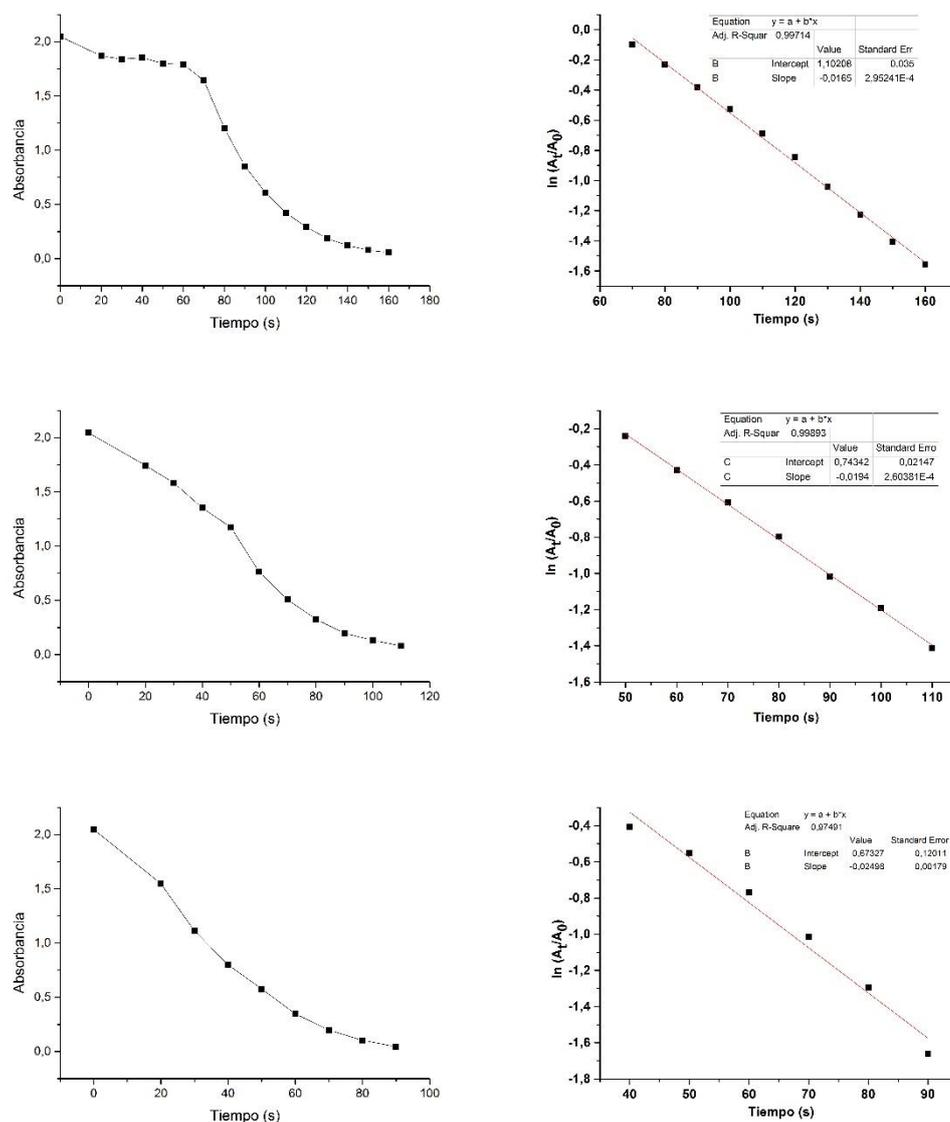


Figura 15: Representaciones gráficas de absorbancia frente al tiempo (izquierda) y de  $\ln(A_t/A_0)$  frente al tiempo (derecha) de las reacciones de reducción.

A la vista de los resultados, cabe destacar, al igual que estudios previos, que existe un tiempo de inducción que se corresponde con la activación o reestructuración de la superficie metálica por el nitrofenol [39-41] antes de que se inicie la reducción y, a

partir del cual, la reacción continuará mediante un proceso de pseudoprimer orden [42-44]. Así, una vez monitorizadas las reacciones catalizadas por espectroscopía UV-Vis, obtenidos los espectros de absorción para cada reacción y realizadas sus correspondientes representaciones gráficas del  $\ln(A_t/A_0)$  frente al tiempo de reacción  $t$ , se obtuvieron los valores de la constante de velocidad de pseudo-primer orden  $k'$  para cada reacción. Estos valores de la constante  $k'$  se muestran en la siguiente tabla 2, así como la carga de catalizador, de 4-nitrofenol y de borohidruro de sodio.

Tabla 2: condiciones de reacción y constantes de velocidad obtenidas para la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Catalizador	Carga de catalizador (mg)	4-nitrofenol ( $5 \times 10^{-4}$ M) (mL)	Borohidruro (mg)	$k'$ ( $s^{-1}$ )
AgNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>51</b> )	6.0	2.0	2.0	$1.65 \times 10^{-2}$
AuNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>52</b> )	6.0	2.0	2.0	$1.94 \times 10^{-2}$
AuAgNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>53</b> )	6.0	2.0	2.0	$2.50 \times 10^{-2}$

A la vista de esta tabla se puede concluir que los tres catalizadores presentan una actividad catalítica muy similar, siendo las nanopartículas bimetálicas de oro y plata soportadas sobre sílice (**53**) las que presentan un mayor valor de constante de velocidad  $k'$ ,  $2.50 \times 10^{-2}$ . A continuación se muestra una tabla con valores de la constante de velocidad de pseudoprimer orden  $k'$  para esta reacción de reducción en la que se emplean como catalizadores varios tipos de nanopartículas de oro soportadas sobre diferentes sustratos, con el fin de comparar nuestros resultados con los obtenidos previamente en la bibliografía.

Tabla 3: Estudios recientes sobre la reducción de 4-aminofenol empleando nanopartículas de oro soportadas sobre sustratos poliméricos.

Entrada	Soporte	$k'$	Referencia
A	Au/C	$1.0 \times 10^{-2}$	45
B	Au@SiO <sub>2</sub>	$3.9 \times 10^{-3}$	46
C	Au@ZrO <sub>2</sub>	$5.2 \times 10^{-3}$	47
D	Au@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-2}$	48
E	Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> -Au@mSiO <sub>2</sub>	$5.8 \times 10^{-3}$	49

Los valores obtenidos en nuestro caso para la constante de velocidad  $k'$  son del mismo orden de magnitud que en el caso de la entrada A y D de la tabla 3. Además, con respecto a las entradas B, C y E, los valores obtenidos en nuestro caso son un orden de magnitud mayores, los que indica una mejor actividad catalítica.

Por otro lado, siguiendo el mismo proceso, también se ha llevado a cabo un estudio sobre la actividad catalítica de las nanopartículas de oro (**55**) y de oro-plata (**56**) soportadas sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos 3-aminopropilo. A continuación, en la figura 16, se muestran los espectros de absorción UV-Vis obtenidos en cada una de las reacciones de reducción catalizadas.

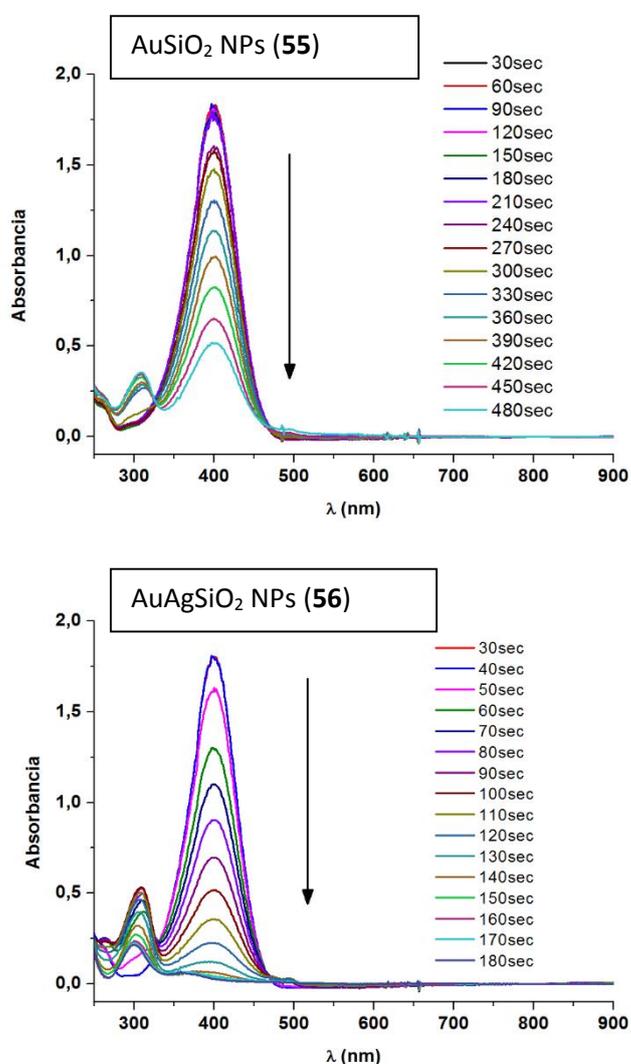


Figura 16: Monitorización mediante espectroscopia de absorción UV-Vis de la reacción de reducción de nitrofenol empleando como catalizador **55** y **56**.

En la figura 17 que aparece a continuación se muestran las representaciones gráficas de la absorbancias a tiempo  $t$  con respecto al tiempo, así como las correspondientes representaciones gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs  $t$  ( $A_t$  = Absorbancia a tiempo de reacción  $t$ ;  $A_0$  = Absorbancia a tiempo cero) y sus correspondientes ajustes lineales.

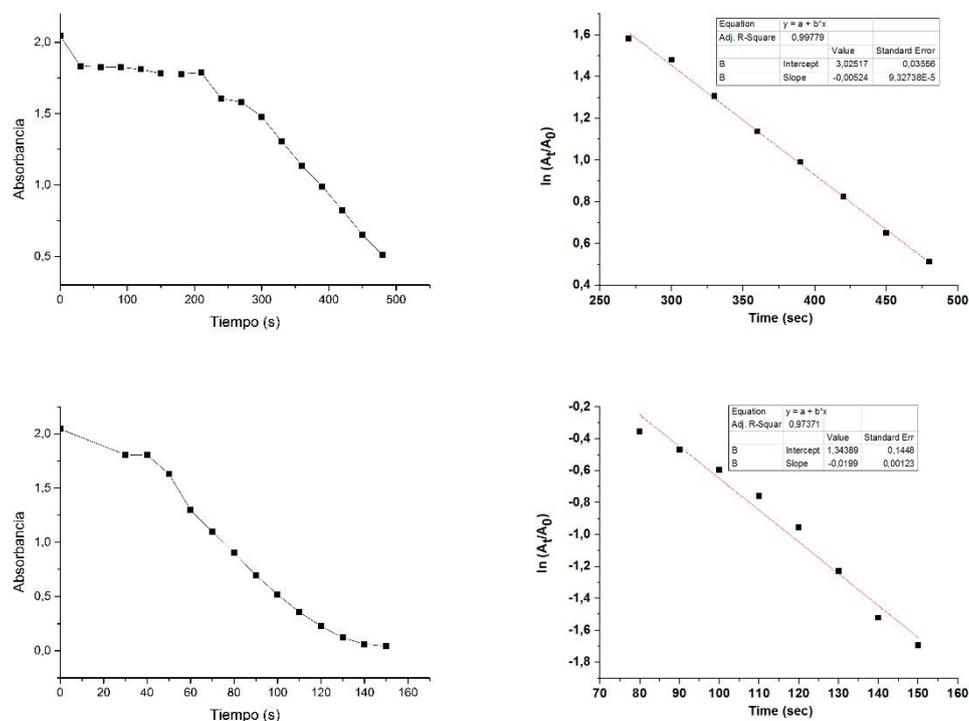


Figura 17: Representaciones gráficas de absorbancia frente al tiempo en las que se observa el tiempo de inducción de la reacción (izquierda) y de  $\ln(A_t/A_0)$  frente al tiempo (derecha) de las reacciones de reducción.

Así, una vez monitorizadas las reacciones catalizadas por espectroscopía UV-Vis, obtenidos los espectros de absorción para cada reacción y realizadas sus correspondientes representaciones gráficas del  $\ln(A_t/A_0)$  frente al tiempo de reacción  $t$ , se obtuvieron los valores de la constante de velocidad de pseudo-primer orden  $k'$  para cada reacción. Estos valores de la constante  $k'$  se muestran en la tabla 4, así como la carga de catalizador, de 4-nitrofenol, de borohidruro de sodio y el rendimiento.

Tabla 4: condiciones de reacción y constantes de velocidad obtenidas para la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Catalizador	Carga de catalizador (mg)	4-nitrofenol ( $5 \times 10^{-4}$ M) (mL)	Borohidruro (mg)	$k'$ ( $s^{-1}$ )
AuSiO <sub>2</sub> NPs ( <b>55</b> )	6.1	2.0	2.0	$5.24 \times 10^{-3}$
AuAgSiO <sub>2</sub> NPs ( <b>56</b> )	7.1	2.0	2.0	$1.99 \times 10^{-2}$

En este caso la constante de velocidad obtenida para las nanopartículas bimetálicas de oro y plata **56** ( $1.99 \times 10^{-2}$ ) es un orden de magnitud mayor que la obtenida para el caso de las nanopartículas **55** ( $5.24 \times 10^{-3}$ ), por lo que se puede afirmar que estas nanopartículas bimetálicas presentarán una actividad catalítica mayor. Si se comparan estos valores obtenidos con los que se han mostrado anteriormente en la tabla 3, se puede apreciar que para las nanopartículas de oro **55** los valores de constante de velocidad  $k'$  son comparable con las entradas B, C y E o de un orden de magnitud menor. Sin embargo, para las nanopartículas bimetálicas soportadas sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos amino (**56**) se obtiene un valor de  $k'$  similar a los mejores resultados de dicha tabla, recientemente publicados <sup>[45]</sup> (Entradas A y D) y un orden de magnitud superior a las entradas B, C, E.

Si comparamos ahora los valores de las constantes de velocidad obtenidas para las nanopartículas metálicas soportadas sobre sílice funcionalizada con los obtenidos en caso de emplear como soporte nanopartículas de sílice funcionalizadas, como se observa en la tabla 5, que aparece a continuación, los valores de las constantes de velocidad obtenidas para las nanopartículas soportadas sobre sílice **52** y **53** son mayores que los correspondientes a sus homólogos soportados sobre nanopartículas de sílice **55** y **56**. El origen de estas diferencias no es fácil de explicar, pero podría estar relacionado con el procedimiento sintético de las nanopartículas **55** y **56**, en las se obtienen nanomateriales de color negro, lo que estaría de acuerdo con la agregación de las nanopartículas en estado sólido, y por tanto, con su actividad. Por el contrario, los colores de resonancia de plasmón observados para los sólidos **52** - **54** estarían de acuerdo con la existencia de nanopartículas de pequeño tamaño.

Tabla 5: Constantes de velocidad obtenidas para la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Catalizador	$k'$ ( $s^{-1}$ )	Catalizador	$k'$ ( $s^{-1}$ )
AgNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>51</b> )	$1.65 \times 10^{-2}$	AgSiO <sub>2</sub> NPs ( <b>54</b> )	-----
AuNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>52</b> )	$1.94 \times 10^{-2}$	AuSiO <sub>2</sub> NPs ( <b>55</b> )	$5.24 \times 10^{-3}$
AuAgNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>53</b> )	$2.50 \times 10^{-2}$	AuAgSiO <sub>2</sub> NPs ( <b>56</b> )	$1.99 \times 10^{-2}$

c) Empleo del catalizador 57.

Del mismo modo que en el apartado anterior, en éste se describe el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de oro estabilizadas con ligando carbeno (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-NHC) y soportadas sobre sílice funcionalizada (**57**) en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Así, una vez monitorizada la reacción catalítica mediante espectroscopía UV-Vis, obtenidos los espectros de absorción para la reacción y realizada su correspondiente representación gráfica del  $\ln(A_t/A_0)$  frente al tiempo de reacción  $t$  (Figura 18), se obtuvo el valor de la constante de velocidad de pseudo-primer orden  $k'$  para la reacción catalítica. Este valor de la constante  $k'$  se muestra en la siguiente tabla, así como la carga de catalizador, de 4-nitrofenol y de borohidruro de sodio.

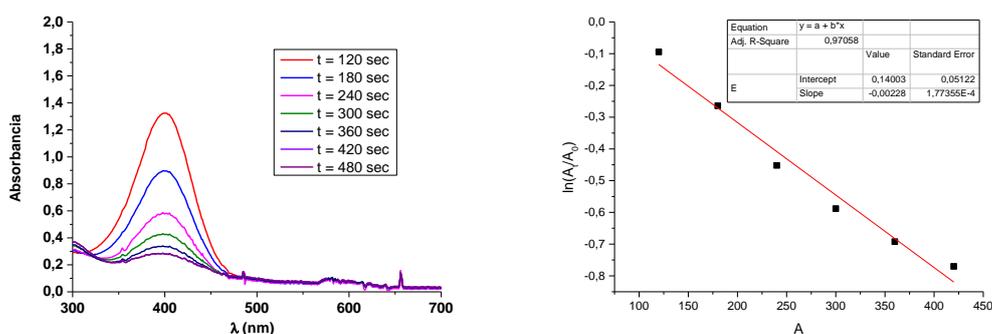


Figura 18: Monitorización mediante espectroscopia de absorción UV-Vis de la reacción de reducción de nitrofenol empleando como catalizador **57** (izquierda) y la representación gráfica de  $\ln(A_t/A_0)$  frente al tiempo (derecha).

Tabla 6: Condiciones de reacción y constantes de velocidad obtenidas para la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Catalizador	Carga de catalizador (mg)	4-nitrofenol ( $5 \times 10^{-4}$ M) (mL)	Borohidruro (mg)	$k'$ ( $s^{-1}$ )
AuNPs SiO <sub>2</sub> ( <b>57</b> )	3.0	2.0	2.0	$2.28 \times 10^{-3}$

Si comparamos la constante de velocidad obtenida para la reacción de reducción de 4-nitrofenol empleando como catalizador las nanopartículas de oro **57** con los datos de la bibliografía que se han mostrado anteriormente en la tabla 3, podemos observar que ésta presenta un valor del mismo orden de magnitud que los presentados en las entradas B, C y E y un orden de magnitud menor que los mostrados en la entradas A y D, lo que indica que estas nanopartículas poseen una buena actividad catalítica.

A la vista de todos los resultados mostrados en este capítulo se puede concluir, en primer lugar, que nanopartículas de plata, de oro y bimetalicas de oro-plata obtenidas mediante el método organometálico y estabilizadas con el ligando polivinilpirrolidona catalizan reacciones de reducción de nitroarenos. En segundo lugar, se puede afirmar que estas nanopartículas metálicas se depositan fácilmente sobre sílices funcionalizadas con grupos amino, presentando una muy buena actividad en la reducción de 4-nitrofenol.

Finalmente, se puede concluir que nanopartículas de oro estabilizadas con ligandos carbeno 1-metil-3-octadimidazolío-2-ilideno también se pueden depositar sobre sílice funcionalizada, aunque se produzca un ligero aumento del tamaño de partícula. Igualmente, estas nanopartículas muestran una buena actividad catalítica en reacciones de reducción de nitroarenos.

A la vista de los antecedentes descritos en la introducción de este capítulo, los resultados mostrados en el mismo constituyen la puerta de entrada hacia la exploración de la actividad catalítica de las nanopartículas de oro y/o plata preparadas a partir de precursores organometálicos. Tanto la síntesis de nanoestructuras más complejas como

la mejora de la actividad y la selectividad de los procesos catalíticos constituirán una línea de investigación a desarrollar en nuestro grupo.

## 5.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Astruc, D. *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art*, Wiley, **2007**.
- (2) Ponec, V.; Bond, G. C. *Catalysis by Metals and Alloys*; Elsevier Science, **1995**.
- (3) Bond, G. C. *Heterogeneous catalysis: principles and applications*; Clarendon Press, **1974**.
- (4) Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley, **2008**.
- (5) Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Wiley, **1997**.
- (6) Smith, J. D. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, *12*, 77.
- (7) Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1997**, *36*, 1048.
- (8) Davies, A. G. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, *12*, 878.
- (9) de Meijere, A.; Diederich, F., *Metal-Catalyzed cross-coupling reactions*, Wiley, **2004**.
- (10) Shenashen, M. A.; El-Safty, S. A.; Elshehy, E. A. *Particle & Particle Systems Characterization* **2014**, *31*, 293.
- (11) Ornelas, C.; Mery, D.; Blais, J. C.; Cloutet, E.; Ruiz Aranzaes, J.; Astruc, D. *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44*, 7399.
- (12) de Vries, J. G. *Dalton Transactions* **2006**, 421.
- (13) Astruc, D. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1884.
- (14) Bönemann, H.; Richards, Ryan M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 2455.
- (15) Schmid, G. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1709.
- (16) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1025.
- (17) Lewis, L. N. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 2693.
- (18) Bradley, J. S. *The Chemistry of Transition Metal Colloids*, Wiley, **1994**, 459.
- (19) Zahmakiran, M.; Ozkar, S. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3462.
- (20) Moreels, I.; Martins, J. C.; Hens, Z. *Chemphyschem* **2006**, *7*, 1028.

- (21) Mertens, P. G. N.; Corthals, S. L. F.; Ye, X.; Poelman, H.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F.; Vankelecom, I. F. J.; De Vos, D. E. *Journal of Molecular Catalysis A* **2009**, *313*, 14.
- (22) Lopez-Sanchez, J. A.; Dimitratos, N.; Hammond, C.; Brett, G. L.; Kesavan, L.; White, S.; Miedziak, P.; Tiruvalam, R.; Jenkins, R. L.; Carley, A. F.; Knight, D.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 551.
- (23) Lee, I.; Delbecq, F.; Morales, R.; Albiter, M. A.; Zaera, F. *Nature Materials* **2009**, *8*, 132.
- (24) Lee, I.; Morales, R.; Albiter, M. A.; Zaera, F. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 15241.
- (25) Yin, H.; Ma, Z.; Overbury, S. H.; Dai, S. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8349.
- (26) Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7086.
- (27) Quintanilla, A.; Butselaar-Orthlieb, V. C. L.; Kwakernaak, C.; Sloof, W. G.; Kreutzer, M. T.; Kapteijn, F. *Journal of Catalysis* **2010**, *271*, 104.
- (28) Chen, K.; Wu, H.; Hua, Q.; Chang, S.; Huang, W. *Physical chemistry chemical physics* **2013**, *15*, 2273.
- (29) Haruta, M. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 153.
- (30) Stratakis, M.; Garcia, H. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 4469.
- (31) Turner, M.; Golovko, V. B.; Vaughan, O. P.; Abdulkin, P.; Berenguer-Murcia, A.; Tikhov, M. S.; Johnson, B. F.; Lambert, R. M. *Nature* **2008**, *454*, 981.
- (32) Zheng, N.; Stucky, G. D. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14278.
- (33) Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 6693.
- (34) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 9374.
- (35) Mikami, Y.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; García, H. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 58.
- (36) Menezes, W. G.; Neumann, B.; Zielasek, V.; Thiel, K.; Baumer, M. *Chemphyschem* **2013**, *14*, 1577.
- (37) Lara, P.; Suárez, A.; Collière, V.; Philippot, K.; Chaudret, B. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87.
- (38) Crespo, J.; García-Barrasa, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Sáenz, Y.; Torres, C. *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, *14*.

- (39) Gatard, S.; Salmon, L.; Deraedt, C.; Ruiz, J.; Astruc, D.; Bouquillon, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, DOI: 10.1002/ejic.201402067.
- (40) Zhou, X.; Xu, W.; Liu, G.; Panda, D.; Chen, P. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 138.
- (41) Wunder, S.; Lu, Y.; Albrecht, M.; Ballauff, M. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 908.
- (42) Hayakawa, K.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *Langmuir* **2003**, *19*, 5517.
- (43) Esumi, K.; Miyamoto, K.; Yoshimura, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *254*, 402.
- (44) Nemanashi, M.; Meijboom, R. *J Colloid Interface Science* **2013**, *389*, 260.
- (45) Guo, J.; Suslick, K. S. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11094.
- (46) Lee, J.; Park, J. C.; Song, H. *Advanced materials* **2008**, *20*, 1523.
- (47) Huang, X.; Guo, C.; Zuo, J.; Zheng, N.; Stucky, G. D. *Small* **2009**, *5*, 361.
- (48) Lin, F.-h.; Doong, R.-a. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6591.
- (49) Deng, Y.; Cai, Y.; Sun, Z.; Liu, J.; Liu, C.; Wei, J.; Li, W.; Liu, C.; Wang, Y.; Zhao, D. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8466.



---

# Conclusiones

---



## Conclusiones

---

Capítulo 1: Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanopartículas de aleación bimetálicas de oro y plata esféricas.

- 1) Se ha observado que el empleo como precursor de un único compuesto organometálico de oro(I) y plata(I), como es  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(EtO_2)]_n$ , da lugar a la formación de nanopartículas bimetálicas esféricas de oro-plata de composición controlada.
- 2) Asimismo, también se ha observado que la combinación de diferentes cantidades de agente estabilizante, hexadecilamina, con disolventes de diferentes puntos de ebullición son los parámetros que han permitido controlar la composición de la aleación desde una composición similar de oro y plata hasta aleaciones enriquecidas en oro, manteniendo el tamaño y la forma prácticamente inalteradas.
- 3) Además, el cambio producido en la composición metálica de las nanopartículas ha permitido sintonizar la banda correspondiente al plasmón de resonancia superficial entre 460 y 500 nm.
- 4) La monitorización en el tiempo de la formación de las nanopartículas bimetálicas mediante espectroscopía de absorción UV-Vis ha demostrado que las nanopartículas formadas al inicio de la reacción contienen una composición metálica enriquecida en plata, mientras que la incorporación de oro en la nanopartículas se produce a medida que avanza la reacción. Por tanto, la formación de las aleaciones supondrá la difusión de los átomos de plata hacia el exterior de las nanoestructuras (Efecto Kirkendall).
- 5) De acuerdo con este estudio, la monitorización de las especies moleculares formadas en el medio de reacción mediante resonancia magnética nuclear ha demostrado que el precursor bimetálico, en presencia de hexadecilamina, se transforma en un depósito de átomos de oro y plata y en especies

## Conclusiones

---

monometálicas neutras de oro y de plata. Así, mientras que la especie de plata es la que se reduce más rápidamente dando lugar a nanopartículas enriquecidas en plata, la especie de oro, al ser más estable, se reduce más lentamente dando lugar al enriquecimiento en oro de las nanopartículas resultantes. Este estudio ha demostrado que el proceso de reducción de los iones metálicos de plata(I) y oro (I) a plata(0) y oro(0), respectivamente, se produce mediante un proceso de eliminación reductora bimolecular de un electrón produciendo, a la vez, la oxidación de los ligandos pentafluorofenilo a decafluorobifenilo. Por tanto, esta metodología evita el mecanismo de reemplazamiento galvánico.

Capítulo 2: Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras unidimensionales bimetalicas de oro y plata ultrafinas.

- 1) Se ha observado que el empleo como precursor de un único compuesto organometálico de oro(I) y plata(I), como es  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{EtO}_2)]_n$ , ha dado lugar a la formación de nanoestructuras unidimensionales ultrafinas y monocristalinas constituidas por una aleación de oro y plata con una composición similar entre sí.
- 2) Se ha demostrado que la descomposición del precursor bimetalico en presencia de diferentes cantidades de ácido oleico permite ejercer un control sobre la forma de las nanopartículas sintetizadas, pudiendo obtenerse desde nanopartículas esféricas hasta nanoestructuras unidimensionales, permitiendo controlar en estas últimas su relación de aspecto.
- 3) El estudio de la reacción mediante microscopía electrónica de transmisión ha permitido proponer que el crecimiento de los nanohilos se produce a partir de nanopartículas esféricas generadas en la etapa inicial de la reacción, que podrían actuar como semilla, siendo el ácido oleico la especie molecular que dirige el crecimiento como plantilla.

## Conclusiones

---

- 4) Asimismo, el estudio y la monitorización de la reacción de formación de nanohilos ultrafinos de oro-plata mediante espectroscopía de absorción UV-Vis ha revelado la presencia de las bandas de plasmón de resonancia superficial transversal (localizado) y longitudinal (de propagación) de los mismos.
- 5) Finalmente, la monitorización de esta reacción mediante resonancia magnética nuclear, espectroscopía de infrarrojo y análisis termogravimétrico ha permitido mostrar que la descomposición del precursor bimetálico de oro(I) y plata(I) en presencia de ácido oleico se produce mediante la formación, en primer lugar, de las especies  $[M(C_6F_5)(oleico)]$  ( $M = Au, Ag$ ) a través de una reestructuración de ligandos y, en segundo lugar, de los carboxilatos metálicos  $[M(oleato)]$  ( $M = Au, Ag$ ) mediante de la desprotonación del ligando ácido oleico por parte de los ligandos pentafluorofenilo y la formación de pentafluorobenceno. Estos carboxilatos metálicos actuarán como fuente de metal que constituya las nanoestructuras mediante la reducción de los iones oro(I) y plata(I) a oro(0) y plata(0) en un proceso de descarboxilación.

Capítulo 3: Síntesis, mecanismo de formación y estudio de propiedades plasmónicas de nanoestructuras anisotrópicas bimetálicas de tipo núcleo-capa de plata y oro.

- 1) Se ha observado que la descomposición sucesiva de precursores organometálicos de plata(I), primero, y de oro(I), a continuación, ha permitido ejercer un excelente control sobre el tamaño, la forma y la distribución metálica para dar lugar a la formación de nanoprismas de tipo núcleo-capa de plata y oro, respectivamente, cuyo núcleo de plata mantiene su forma pseudoesférica inicial.
- 2) Además, también se ha demostrado que la modificación de las condiciones de reacción ha dado lugar a la formación de nanoestructuras de pequeño tamaño con un buen control de forma y composición. Así, la variación de la relación

## Conclusiones

---

molar empleada entre los precursores de oro(I) y plata(I) permite controlar el tamaño de la capa que presentan estas nanoestructuras, mientras que el descenso de la temperatura de reacción hasta 80 o 60 °C da lugar a la formación de nanopartículas bimetálicas esféricas constituidas por una aleación de oro y plata. Así mismo, la descomposición del precursor de oro(I) en presencia de cantidades crecientes de hexadecilamina ha permitido la transformación de nanoprismas núcleo(Ag)-capa(Au) en nanoprismas de aleación oro-plata y, finalmente, en nanopartículas esféricas de aleación oro-plata.

- 3) La monitorización de la reacción de formación de las nanoestructuras prismáticas mediante espectroscopía de absorción UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión ha permitido demostrar que el crecimiento de estas nanopartículas se produce mediante la deposición progresiva de átomos de oro que da lugar a una primera etapa en la que se forma una aleación de oro y plata en la superficie de la nanopartícula, y al posterior crecimiento de la capa metálica externa a través de la deposición controlada de átomos de oro. Además, el seguimiento de la reacción mediante resonancia magnética nuclear ha permitido determinar que el mecanismo de descomposición del precursor de oro(I) se produce a través de la reducción de los iones de oro(I) a oro(0) a medida que se produce la oxidación de los ligandos pentafluorofenilo a decafluorobifenilo, probablemente debido a un proceso de eliminación reductora bimolecular.
- 4) Finalmente, esta aproximación organometálica permite reducir la posibilidad de reemplazamiento galvánico entre los átomos de plata de las nanopartículas semilla y los iones de oro(I) del precursor  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ , que daría lugar a la formación de nanoestructuras huecas. Así, gracias al mecanismo de eliminación reductora de los iones de oro(I) a oro(0) se ha podido obtener la morfología núcleo-capa y, por tanto, se ha ejercido un delicado control de las propiedades plasmónicas, pudiendo sintonizar la banda de plasmón de resonancia superficial en el rango de 400 a 510 nm.

Capítulo 4: Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de oro(I) con ligandos imidazolio y carbeno y su uso como precursores de nanopartículas ultrapequeñas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.

- 1) Se ha obtenido una serie de compuestos organometálicos iónicos de oro(I) con ligandos imidazolio que presentan un comportamiento de líquido iónico a temperaturas moderadas. Igualmente, se han sintetizado compuestos organometálicos neutros de oro(I) con ligandos carbeno N-heterocíclico de cadena larga que presentan bajos puntos de fusión. Esta última propiedad hace a este tipo de complejos buenos candidatos como precursores de nanopartículas de oro.
- 2) Se ha desarrollado un nuevo método sintético que consiste en la descomposición térmica de muestras puras de estos precursores organometálicos. Este nuevo método permite la síntesis de nanopartículas ultrapequeñas de oro (< 2 nm) estabilizadas con ligandos de tipo carbeno. Las nanopartículas obtenidas presentan una alta estabilidad tanto en estado sólido como en disolución.
- 3) El estudio de la reacción de descomposición de los precursores organometálicos de tipo  $[C_xMIM][Au(C_6F_5)_2]$  mediante resonancia magnética nuclear ha permitido confirmar que en el proceso de formación de las nanopartículas uno de los ligandos pentafluorofenilo puede actuar como base que provoca la desprotonación del cation imidazolio, dando lugar a la formación de pentafluorobenceno y de la especie  $[Au(C_6F_5)(C_xNHC)]$ , mientras que el otro ligando pentafluorofenilo actúa como agente reductor en un proceso de eliminación reductora bimolecular que permitirá obtener nanopartículas ultrapequeñas de oro.

## Conclusiones

---

- 4) El estudio mediante resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en disolución y mediante cálculos teóricos DFT ha permitido describir el estado superficial de las nanopartículas de oro ultrapequeñas observándose una fuerte interacción entre los ligandos carbeno N-heterocíclico y la superficie de oro.

Capítulo 5: Empleo de nanopartículas de oro y/o plata estabilizadas y soportadas sobre sílice como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

- 1) El empleo del método organometálico descrito en los capítulos anteriores ha permitido la síntesis de nanopartículas de pequeño tamaño de plata, oro y bimetalicas de oro-plata estabilizadas con el polímero polivinilirrolidona.
- 2) Se ha llevado a cabo la deposición de las nanopartículas de oro, plata y bimetalicas de oro-plata estabilizadas con polivinilpirrolidona sobre sustratos inorgánicos como sílice y nanopartículas de sílice funcionalizados con grupos 3-aminopropilo.
- 3) Asimismo, también se ha llevado a cabo la deposición de nanopartículas de oro ultrapequeñas estabilizadas con ligandos carbeno sobre sílice funcionalizada con grupos 3-amoniopropilo.
- 4) Finalmente, se han obtenido resultados muy prometedores empleando los catalizadores sintetizados en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

## Conclusions

---

Chapter 1: Synthesis, mechanism of formation and study of plasmonic properties of spherical bimetallic gold-silver alloy nanoparticles.

- 1) It has been observed that the use as precursor of a single source gold(I) and silver(I) organometallic precursor, such as  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{EtO}_2)]_n$ , gives rise to the synthesis of bimetallic gold-silver alloy spherical nanoparticles with a controlled composition.
- 2) It has also been observed that the combination of different amounts of stabilizing ligand, hexadecylamine, with solvents of different boiling points has allowed us to tune the alloy composition from a similar gold-silver composition to gold-enriched alloys, keeping their shape and size almost unaltered.
- 3) Furthermore, the change in the metal composition of the nanoparticles has permitted the tuning of their surface plasmon resonance band between 460 and 500 nm.
- 4) The monitoring of bimetallic nanoparticles formation by absorption spectroscopy showed that the initially formed alloyed nanoparticles are silver-enriched, meanwhile gold is incorporated slowly as the reaction progresses. So, the formation of alloy nanoparticles involves the diffusion of silver atoms outwards the nanostructures (Kirkendall effect).
- 5) In agreement with this study, the monitoring of molecular species formed in the reaction mixture by nuclear magnetic resonance has shown that the bimetallic precursor, in the presence of hexadecylamine, is transformed into a gold-silver bimetallic reservoir and into gold(I) and silver(I) neutral monometallic species. Thus, while the silver species is reduced faster, giving rise first to silver-enriched nanoparticles, the gold species, being more stable, is reduced at a slower rate, what leads to a gradual enrichment in gold of the resulting alloyed nanoparticles. This study demonstrates that the reduction

## Conclusions

---

process in which silver(I) and gold(I) metal ions are reduced to silver(0) and gold(0) atoms, respectively, is produced through a one-electron bimolecular reductive elimination mechanism leading, at the same time, to the oxidation of pentafluorophenyl ligands to decafluorobiphenyl. Therefore, this methodology avoids the galvanic replacement mechanism.

Chapter 2: Synthesis, mechanism of formation and study of plasmonic properties of ultrafine unidimensional bimetallic gold-silver alloy nanostructures.

- 1) It has been observed that the use of a single source gold(I) and silver(I) organometallic precursor, such as  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{EtO}_2)]_n$ , has given rise to the synthesis of unidimensional ultrathin nanostructures formed by an alloy of gold and silver with a similar composition.
- 2) It has been shown that the decomposition of the bimetallic precursor in the presence of different amounts of oleic acid allows us to exert a good control on the shape of the synthesized nanoparticles, from spherical nanoparticles to unidimensional nanostructures. We have also achieved a good control over the unidimensional nanostructures aspect ratio.
- 3) The transmission electron microscopy study allowed us to propose that the growth of the nanowires is produced from spherical nanoparticles generated in the initial stage of the reaction, which could act as seed, being oleic acid the molecular species that directs the growth as a template.
- 4) Also, the absorption UV-Vis spectroscopy monitoring of the formation of ultrathin gold-silver nanowires has revealed the presence of bands corresponding to transversal (localized) and longitudinal (propagation) surface plasmon resonance absorptions.

## Conclusions

---

- 5) Finally, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis have shown that the decomposition of the bimetallic gold(I) and silver(I) precursor in the presence of oleic acid is produced through the initial formation of  $[M(C_6F_5)(oleic\ acid)]$  ( $M = Au, Ag$ ) species through a redistribution of ligands and, in a second step, of metal carboxylates  $[M(oleate)]$  ( $M = Au, Ag$ ) by deprotonation of the oleic acid ligand by pentafluorophenyl ligands and formation of pentafluorobenzene. The metal carboxylates act as the metal source, giving rise to the nanostructures by reducing the gold(I) and silver(I) ions to gold(0) and silver(0), respectively, through a decarboxylation process.

Chapter 3: Synthesis, mechanism of formation and study of plasmonic properties of anisotropic bimetallic gold-silver core-shell nanostructures.

- 1) It has been observed that the successive decomposition of silver(I) organometallic precursors, first, and of gold(I), later, has permitted to exert an excellent control over the size, shape and metallic distribution, leading to the formation of gold-silver core-shell nanoprisms, keeping the silver core its pseudospherical initial shape.
- 2) In addition, it has also been shown that, upon changes in the reaction conditions, a good control over the shape and composition of small nanostructures has been achieved. Thus, changes in the gold(I):silver(I) precursor molar ratio has allowed us to control the nanostructure shell thickness, while the decrease of the reaction temperature to 80 or 60 °C gives rise to the formation of bimetallic gold-silver alloy spherical nanoparticles. Also, the decomposition of the gold(I) precursor in the presence of increasing amounts of hexadecylamine has permitted the transformation of the bimetallic gold-silver core-shell nanoprisms in gold-silver alloyed nanoprisms and, finally, in spherical gold-silver alloyed nanoparticles.

## Conclusions

---

- 3) The monitoring of the nanoprisms formation through UV-Vis absorption spectroscopy and transmission electron microscopy has allowed us to demonstrate that the growth of these nanostructures is produced by the progressive deposition of gold atoms leading, in a first step, to the formation of a gold-silver alloy shell at the nanoparticle surface, and to a further metal shell growth through the controlled deposition of gold atoms. Also, the monitoring of the reaction through nuclear magnetic resonance has allowed us to determine that the mechanism of decomposition of the organometallic gold(I) precursor is produced through the reduction of gold(I) ions to gold(0) with the concomitant oxidation of pentafluorophenyl ligands to decafluorobiphenyl, probably due to a bimolecular reductive elimination process.
- 4) Finally, this organometallic approach avoids the possibility of a galvanic replacement mechanism between silver atoms from the seed nanoparticles and gold(I) ions from the  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  precursor, what would give rise to hollow nanostructures. Thus, thanks to the reductive elimination mechanism of gold(I) ions to gold(0) atoms a core-shell morphology has been achieved and, therefore, we have exerted a delicate control on the plasmonic properties by tuning the surface plasmon resonance absorption in the 400 to 510 nm range.

Chapter 4: Synthesis and characterization of organometallic gold(I) complexes bearing imidazolium or carbene ligands and their use as precursors for the synthesis of carbene-stabilized ultrasmall gold nanoparticles.

- 1) A series of ionic organometallic gold(I) complexes bearing imidazolium ligands and showing an ionic liquid behaviour at moderate temperatures has been obtained. Similarly, a series of neutral organometallic gold(I) complexes with long-alkyl chain N-heterocyclic carbene ligands and displaying low melting points has been synthesized. This last property makes this type of complexes good candidates for the synthesis of gold nanoparticles.

## Conclusions

---

- 2) A new synthetic approach that consists in the thermal decomposition of pure samples of these organometallic precursors has been developed. This new method has allowed us the synthesis of carbene-stabilized ultrasmall gold nanoparticles (< 2 nm). These nanoparticles are highly stable both in solid state and in solution.
- 3) The study of the decomposition of the organometallic complexes of the type  $[\text{C}_x\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  through nuclear magnetic resonance confirms that in the mechanism of formation of the nanoparticles one of the pentafluorophenyl ligands acts as a base, leading to a deprotonation of the imidazolium cation and to the formation of pentafluorobenzene and the  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_x\text{NHC})]$  species, while the second pentafluorophenyl ligand acts as a reducing agent in a bimolecular reductive elimination process leading to ultrasmall nanoparticle formation.
- 4) The surface state of the ultrasmall gold nanoparticles has been studied through solution  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  nuclear magnetic resonance and DFT calculations. We have characterized a strong interaction between N-heterocyclic carbene ligands and the gold surface.

Chapter 5: Use of stabilized or silica-supported gold and/or silver nanoparticles as catalysts in the reduction of 4-nitrophenol.

- 1) The organometallic approach used in the previous chapters has allowed us the synthesis of small size silver, gold or gold-silver nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer.
- 2) We have carried out the deposition of the PVP-protected gold, silver and bimetallic gold-silver nanoparticles over inorganic substrates such as 3-aminopropyl functionalized silica or silica nanoparticles.

## Conclusions

---

- 3) We have also carried out the deposition of carbene-stabilized ultras-small gold nanoparticles on 3-aminopropyl functionalized silica.
- 4) Finally, we have obtained promising results in the use of the catalysts synthesized in the reduction of 4-nitrophenol.





---

# Parte experimental

---



## 1. INSTRUMENTACIÓN.

### ANÁLISIS CUANTITATIVO.

Se han realizado análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los productos descritos, para lo que se ha empleado un microanalizador *Perkin-Elmer 240B*.

### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se han realizado en un aparato DTA SDT 2960 empleando muestras de 2 a 4 mg.

### ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).

Los espectros de infrarrojo se han realizado con un espectrofotómetro *Nicolet Nexus FT-IR*, que cubre el rango  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ . La técnica empleada para la realización de los espectros de IR ha sido la suspensión de muestras sólidas en nujol (aceite mineral cuyo espectro de absorción en el infrarrojo muestra señales a  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $1302\text{ cm}^{-1}$ ), así como la realización de medidas en disolución.

### ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV).

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución han sido realizados con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 Diode Array y también se ha empleado un espectrofotómetro *Shimadzu UV 2401 PC*. Esta técnica se ha empleado tanto para caracterización de disoluciones coloidales como para la monitorización de las reacciones de catálisis.

### RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  han sido realizados en espectrómetros *Bruker ARX 300* y *Avance 400*, empleando cloroformo, tolueno, tetrahidrofurano o agua deuterados como disolvente a temperatura ambiente. Los ajustes químicos se han

hecho en relación a los estándares externos SiMe<sub>4</sub> para <sup>1</sup>H y para <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y CCl<sub>3</sub>F para <sup>19</sup>F. Esta técnica se ha empleado tanto para caracterización de nuevos compuestos como para monitorización del seguimiento de reacciones de descomposición y de catálisis.

#### ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Los espectros de masas han sido realizados en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo *MALDI-TOF MICROFLEX* de Bruker, siendo el láser empleado para esta ionización un láser de nitrógeno con una energía de 337 nm, empleando dithranol (DIT) como matriz. También ha sido empleado en algunos casos un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo *MicroTOF-Q* de Bruker con ionización ESI.

#### DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La toma de datos de monocristales de los compuestos presentados se ha llevado a cabo en un equipo de difracción *Nonius Kappa CCD* con un controlador de baja temperatura *Oxford Instruments*. La resolución de las estructuras se ha realizado con el programa *SHELX97* <sup>[1]</sup> integrado en el paquete *WinGX* <sup>[1]</sup>, mientras que para su presentación se han empleado los programas *Ortep-3 para Windows* <sup>[2]</sup> y *Mercury*. Para todos los compuestos se ha empleado una radiación monocromática de molibdeno (Mo K $\alpha$ ) con una longitud de onda de 0,71073 Å. En el apartado 4 “*Datos cristalográficos*” de esta parte experimental aparecen las principales distancias, unidades asimétricas con los átomos numerados, ángulos y datos importantes de la determinación estructural de los compuestos cuya estructura cristalina ha sido determinada.

#### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

Las micrografías llevadas a cabo mediante TEM han sido realizadas en microscopios *JEOL JEM1011*, *JEOL 2000-FXII*, *JEOL JEM 1400*, *JEOL JEM 2100* y *JEOL 2000FXII* y TITAN<sup>3</sup>. Las muestras han sido preparadas mediante la impregnación de portamuestras de cobre con recubrimiento de carbono con disoluciones coloidales de

nanopartículas de oro en tolueno, etilenglicol, tetrahidrofurano, diclorometano, mesitileno o con suspensiones en *n*-hexano y posterior evaporación del disolvente.

Para las pruebas de EDX se ha utilizado un analizador INCA 200 X-Sight de Oxford Instruments. En el caso de emplear el microscopio en el modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) y con geometría de campo brillante, se consigue una sonda de 1 nm para llevar a cabo espectros EDX con una alta resolución. Estos espectros se recogieron con un detector Bruker X-Flash Silicon Drift, con un área activa de 30 mm<sup>2</sup>. Para el análisis de los espectros EDX (capítulos 1 y 2) se empleó el método de cuantificación de Cliff-Lorimer, modelizando linealmente la pequeña contribución del fondo a sustraer y empleando una función gaussiana para modelizar tanto las señales Ag-L $\alpha$  (y Ag-L $\beta$ ) y Au-L $\alpha$ .

## 2. REACTIVOS.

Los productos de partida empleados en este trabajo han sido adquiridos en *Sigma-Aldrich*, *Fluka* o *Alfa-Aesar*, y han sido empleados tal y como se recibieron. En el caso de los complejos [AuCl(tht)]<sup>[3]</sup>, [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(tht)]<sup>[4]</sup>, [AuAg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>[5]</sup>, [Bu<sub>4</sub>N][Ag(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[6]</sup>, [Ag(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sup>[7]</sup> y Ag(PVP)NPs<sup>[8]</sup> su preparación ha sido llevada a cabo según los métodos descritos en la bibliografía. Los disolventes empleados (diclorometano, tetrahidrofurano, tolueno y éter dietílico) han sido destilados previamente por procedimientos estándar.

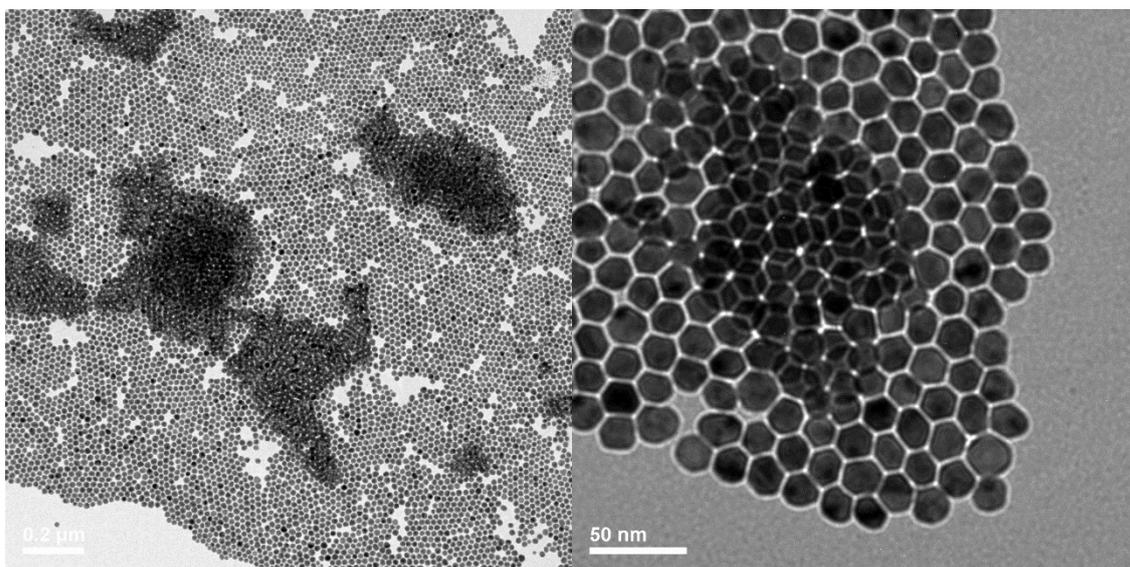
## 3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Y NUEVOS COMPUESTOS.

A continuación, se describe la síntesis de las nanopartículas mostradas anteriormente en esta Memoria. Además, en este apartado se muestran, en los casos en que ha sido posible, imágenes de microscopía electrónica de transmisión que complementan la información mostrada en la discusión de resultados.

### 3.1. Síntesis de nanopartículas aleaciones de oro-plata

#### 3.1.1 Síntesis de nanopartículas **1** a partir de $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$ empleando Hexadecilamina (2:2:1) como estabilizante en tolueno.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,070 g (0,050 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tolueno recién destilado junto con 0,013 g (0,050 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja, un sólido negro y un espejo metálico en las paredes del matraz, estos últimos en pequeñas cantidades. La disolución coloidal se separa mediante centrifugación y filtración, quedando las nanopartículas en el sobrenadante.



Imágenes de MET de las nanopartículas **1** que complementan a las imágenes de la figura 11 del capítulo 1 en la discusión de resultados.

3.1.2 Síntesis de nanopartículas 2 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando Hexadecilamina (2:2:2) como estabilizante en tolueno.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,070 g (0,050 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tolueno recién destilado junto con 0,026 g (0,100 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja y un espejo metálico en las paredes del matraz, estos últimos en pequeñas cantidades. La disolución coloidal se separa mediante centrifugación y filtración, quedando las nanopartículas en el sobrenadante.

3.1.3 Síntesis de nanopartículas 3 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando Hexadecilamina (2:2:4) como estabilizante en tolueno.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,70 g (0,050 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tolueno recién destilado junto con 0,053 g (0,200 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja y un espejo metálico en las paredes del matraz, estos últimos en pequeñas cantidades. La disolución coloidal se separa mediante centrifugación y filtración, quedando las nanopartículas en el sobrenadante.

3.1.4 Síntesis de nanopartículas 4 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando Hexadecilamina en exceso como estabilizante en tetrahidrofurano.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,053 g (0,040 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se

disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,257 g (1.060 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 2.5 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja.

3.1.5 Síntesis de nanopartículas 5 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando Hexadecilamina (2:2:2) como estabilizante en mesitileno.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,70 g (0,050 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en mesitileno junto con 0,013 g (0,050 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 165 °C durante 0.5 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja, un sólido y un espejo metálico en las paredes del matraz, estos últimos en pequeñas cantidades. La disolución coloidal se separa mediante centrifugación y filtración, quedando las nanopartículas en el sobrenadante.

3.1.6 Síntesis de nanopartículas 6 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando Hexadecilamina (2:2:2) como estabilizante en mesitileno.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,070 g (0,050 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en mesitileno junto con 0,026 g (0,100 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 165 °C durante 0.5 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja, un sólido y un espejo metálico en las paredes del matraz. La disolución coloidal se separa mediante centrifugación y filtración, quedando las nanopartículas en el sobrenadante.

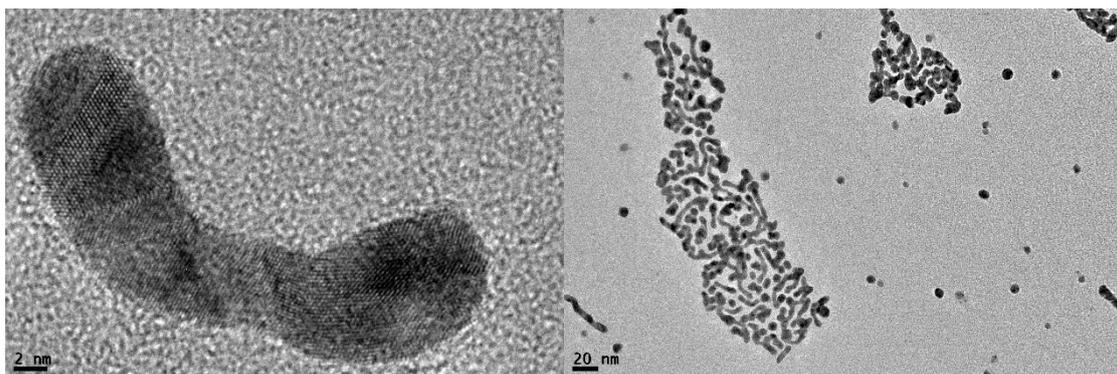
3.1.7 Síntesis de nanopartículas 7 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando Hexadecilamina (2:2:1) como estabilizante en mesitileno.

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,070 g (0,050 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en mesitileno junto con 0,053 g (0,200 mmol) de hexadecilamina, añadiendo tolueno seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 100 °C durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja, un sólido y un espejo metálico en las paredes del matraz, estos últimos en pequeñas cantidades. La disolución coloidal se separa mediante centrifugación y filtración, quedando las nanopartículas en el sobrenadante.

3.2 Síntesis de nanohilos ultrafinos de oro y plata.

3.2.1 Síntesis de nanoestructuras 8 a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico (2:2:4) como estabilizante en tetrahidrofurano.

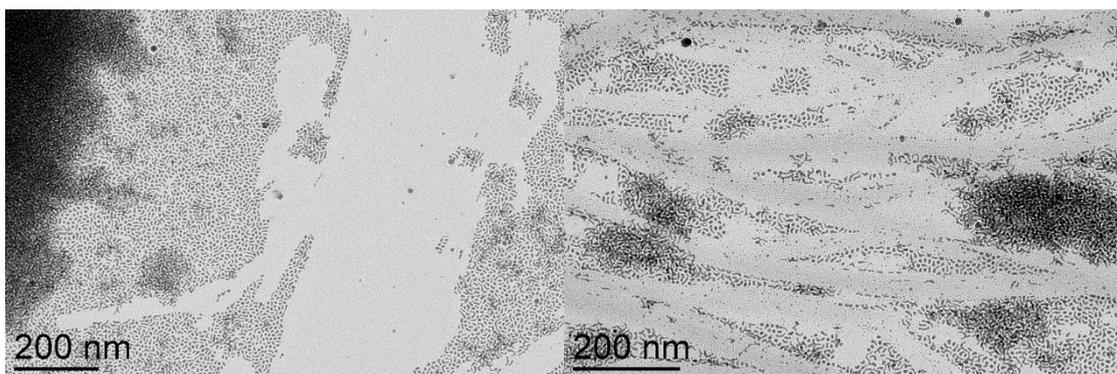
En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,018 g (0,063 mmol) de ácido oleico, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **8** que complementan a las imágenes de la figura 11 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.2 Síntesis de nanoestructuras **9** a partir de  $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$  empleando ácido oleico (2:2:8) como estabilizante en tetrahidrofurano.

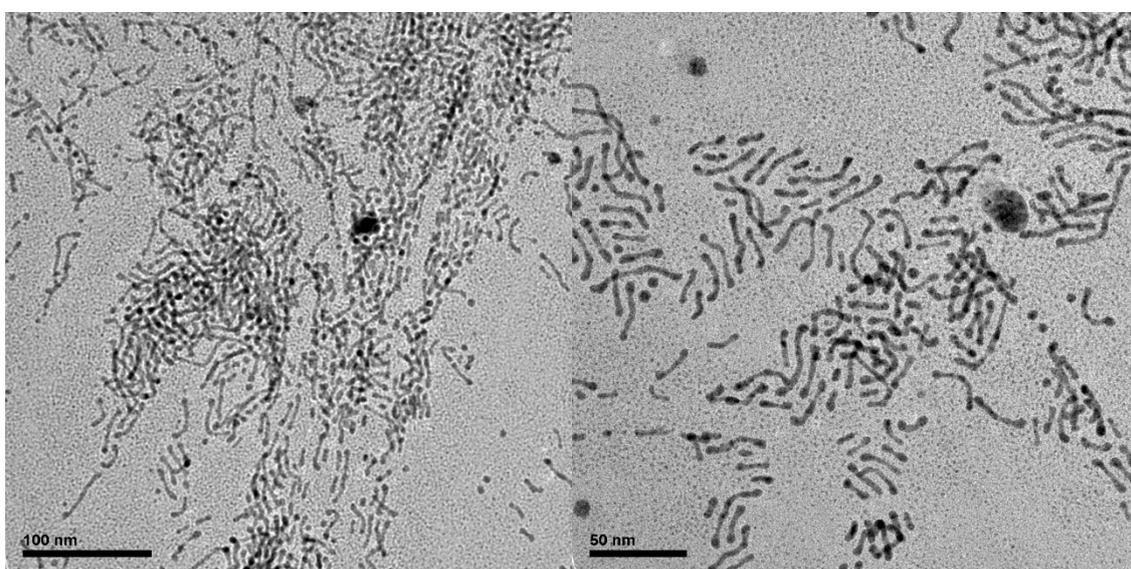
En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,035 g (0,125 mmol) de ácido oleico, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **9** que complementan a las imágenes de la figura 16 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.3 Síntesis de nanoestructuras **10** a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico (2:2:16) como estabilizante en tetrahidrofurano.

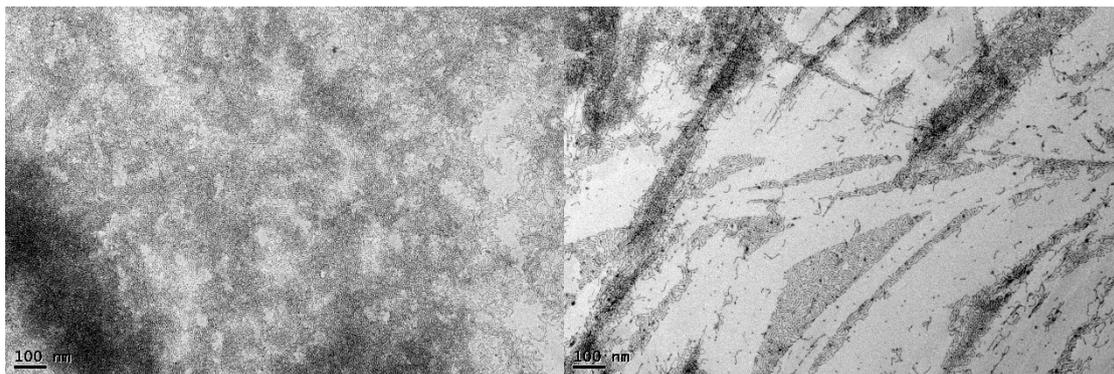
En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,070 g (0,250 mmol) de ácido oleico, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **10** que complementan a las imágenes de la figura 19 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.4 Síntesis de nanoestructuras **11** a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico (2:2:64) como estabilizante en tetrahidrofurano.

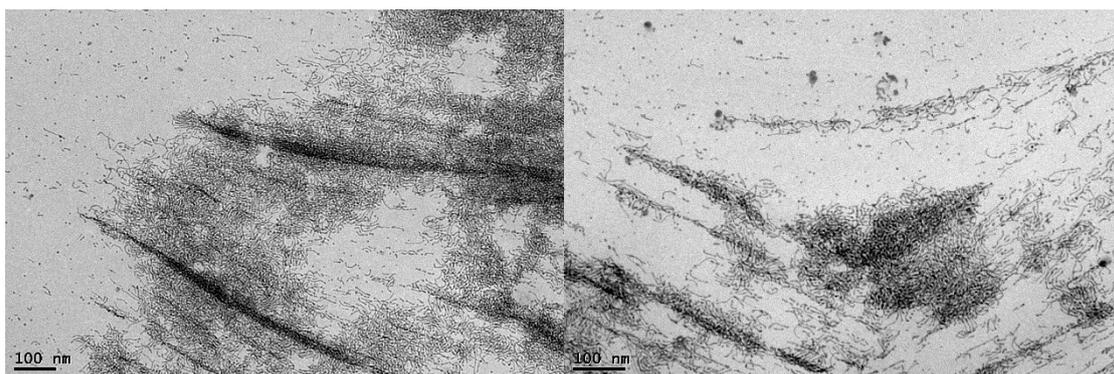
En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,283 g (1,000 mmol) de ácido oleico, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **11** que complementan a las imágenes de la figura 22 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.5 Síntesis de nanoestructuras **12** a partir de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico (2:2:128) como estabilizante en tetrahidrofurano.

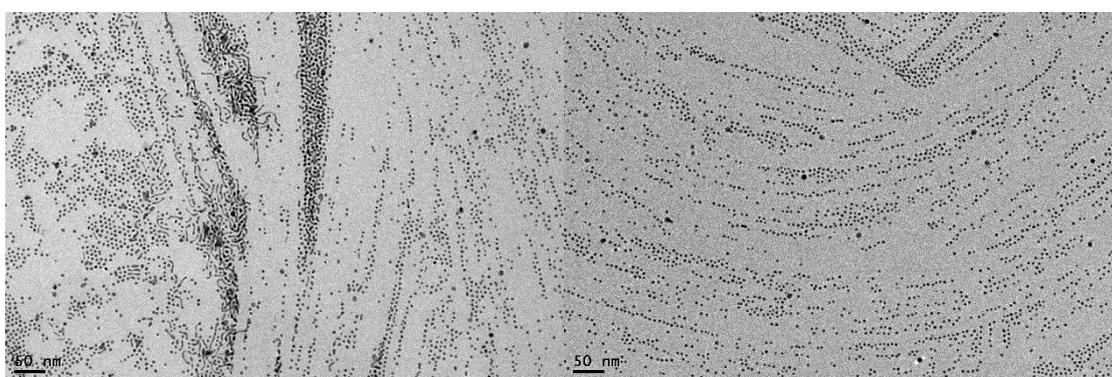
En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,565 g (2,001 mmol) de ácido oleico, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **12** que complementan a las imágenes de la figura 26 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.6 Síntesis de nanopartículas **13** a partir de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico (2:2:256) como estabilizante en tetrahidrofurano.

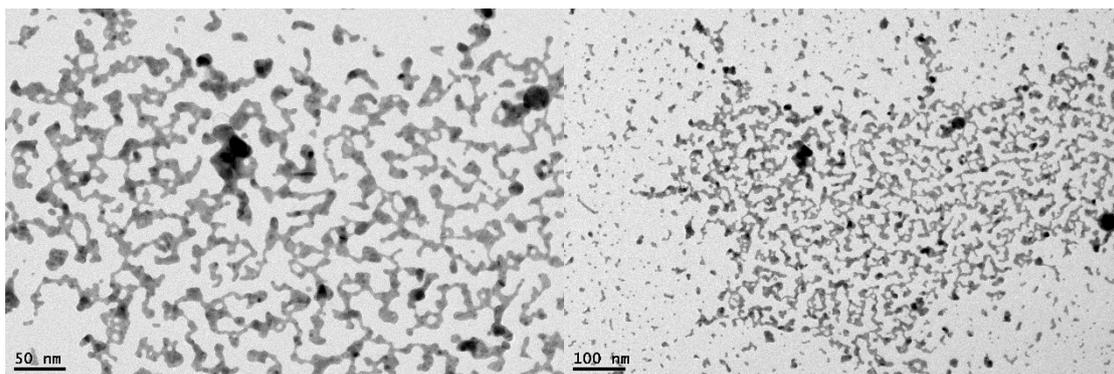
En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 1,131 g (4,004 mmol) de ácido oleico, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta un volumen de 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **13** que complementan a las imágenes de la figura 29 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.7 Síntesis de nanoestructuras **14** a partir de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico como estabilizante y como disolvente.

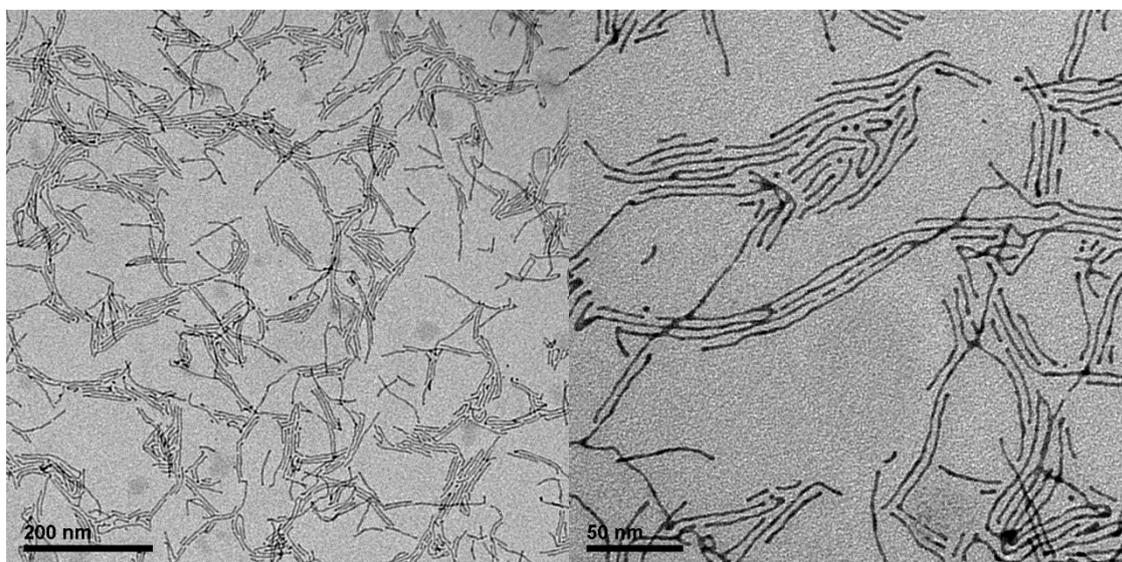
En un Schlenck de topacio, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y 5 mL de Ácido oleico. La mezcla se somete a ultradonidos durante 10 minutos y posteriormente la reacción se produce durante 6 horas en un baño termostatzado a 66 °C sin agitación, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color morado y un sólido de color negro. Ambos se separan mediante centrifugación y filtración.



Imágenes de MET de las nanopartículas **14** que complementan a las imágenes de la figura 34 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

3.2.8 Síntesis de nanoestructuras **15** a partir de  $[AuAg(C_6F_5)(Et_2O)_2]_2$  empleando ácido oleico como estabilizante y como disolvente.

En un schlenck de topacio, se añaden 0,020 g (0,016 mmol) de  $[AuAg(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]_n$  y 5 mL de Ácido oleico. La mezcla se somete a ultrasonidos durante 10 minutos y posteriormente la reacción se produce durante 72 horas a temperatura ambiente sin agitación, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color rojizo y un sólido de color negro. Ambos se separan mediante centrifugación y filtración.

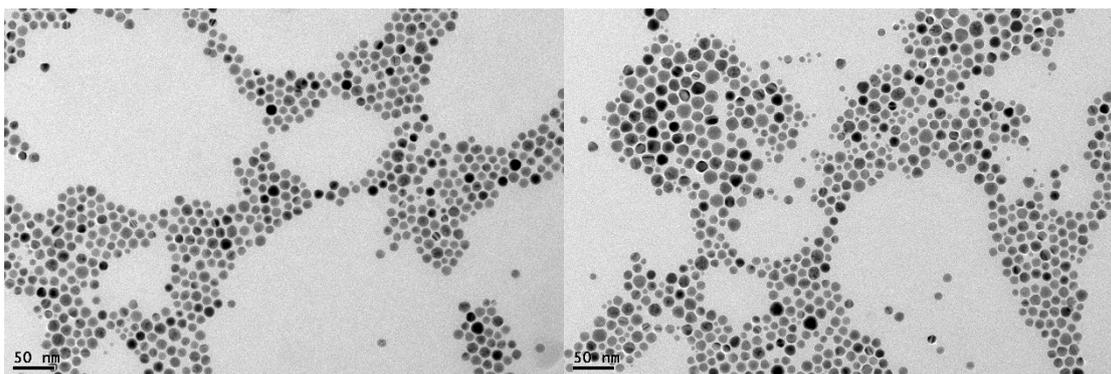


Imágenes de MET de las nanopartículas **15** que complementan a las imágenes de la figura 38 en el capítulo 2 en discusión de resultados.

### 3.3 Síntesis de nanoestructuras núcleo-capa de plata-oro

#### 3.3.1 Síntesis de nanopartículas **16** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y $[Au(C_6F_5)(tht)]$ (1:0.1) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,013 g (0,029 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisoluelta en tolueno.

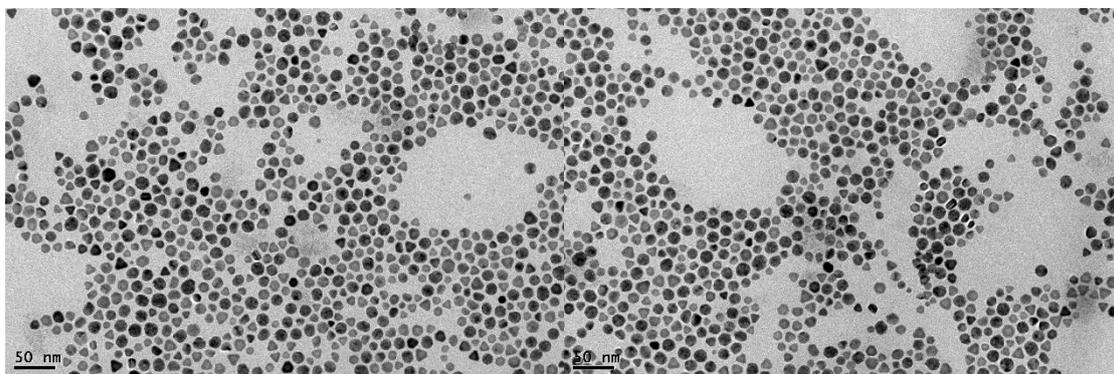


Imágenes de MET de las nanopartículas **16** que complementan a las imágenes de la figura 7 en el capítulo 3 en discusión de resultados.

#### 3.3.2 Síntesis de nanoestructuras **17** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y $[Au(C_6F_5)(tht)]$ (1:0.3) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,039 g (0,087 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas

de color naranja. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.



Imágenes de MET de las nanopartículas **17** que complementan a las imágenes de la figura 9 en el capítulo 3 en discusión de resultados.

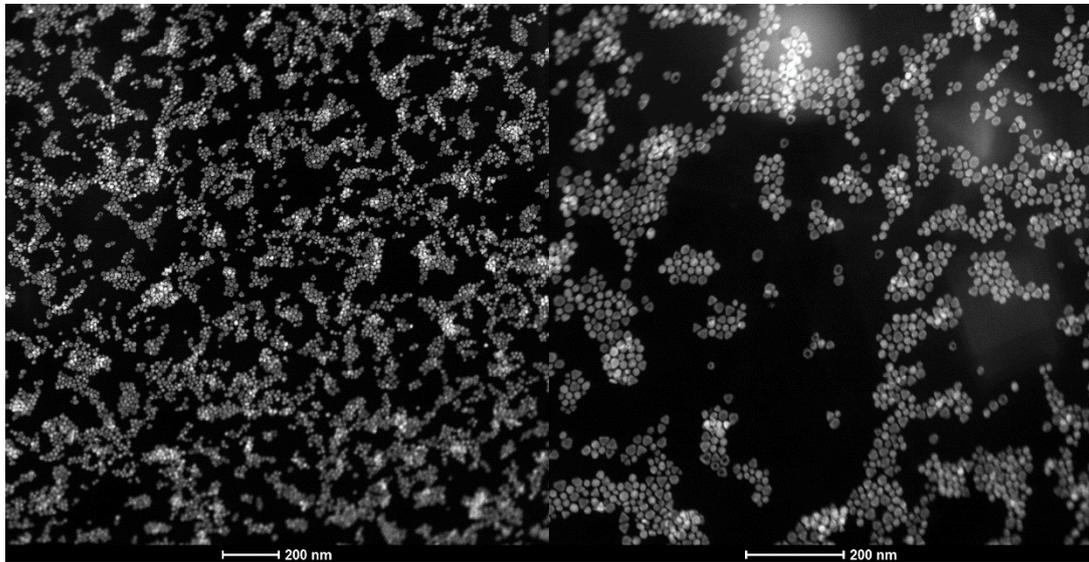
### 3.3.3 Síntesis de nanoestructuras **18** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y $[Au(C_6F_5)(tht)]$ (1:0.5) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,065 g (0,145 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color rojizo. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.

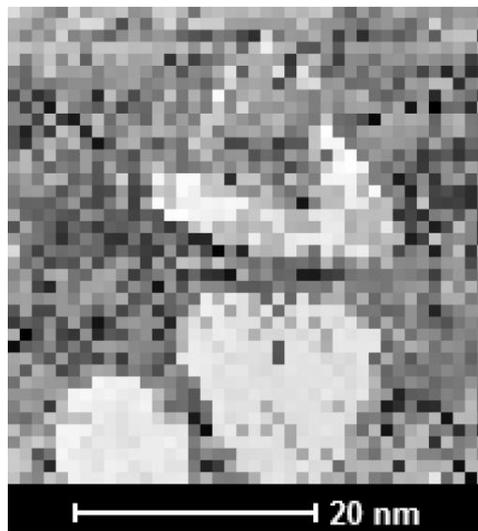
### 3.3.4 Síntesis de nanoestructuras **19** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y $[Au(C_6F_5)(tht)]$ (1:1) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja

enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color rojo. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisolta en tolueno.



Imágenes de *HAADF-STEM* de las nanopartículas **19** que complementan a las imágenes de la figura 14 en el capítulo 3 en discusión de resultados.



Mapa de espectroscopía de pérdida de energía electrónica (*EELS*) de las nanoestructuras **19**.

3.3.5 Síntesis de nanoestructuras **20** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  (1:1.5) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,196 g (0,435 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color rojo. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.

3.3.6 Síntesis de nanoestructuras **21** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  (1:1) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.

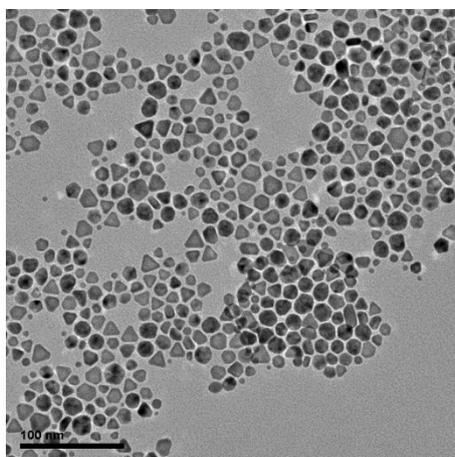
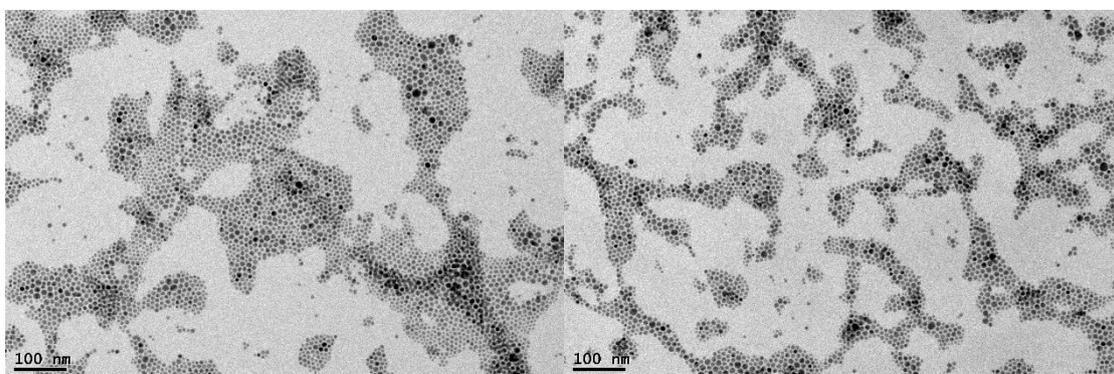


Imagen de MET de las nanopartículas **21** que complementa a las imágenes de la figura 23 en el capítulo 3 en discusión de resultados.

3.3.7 Síntesis de nanopartículas **22** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y  $[Au(C_6F_5)(tbt)]$  (1:1) en tolueno.

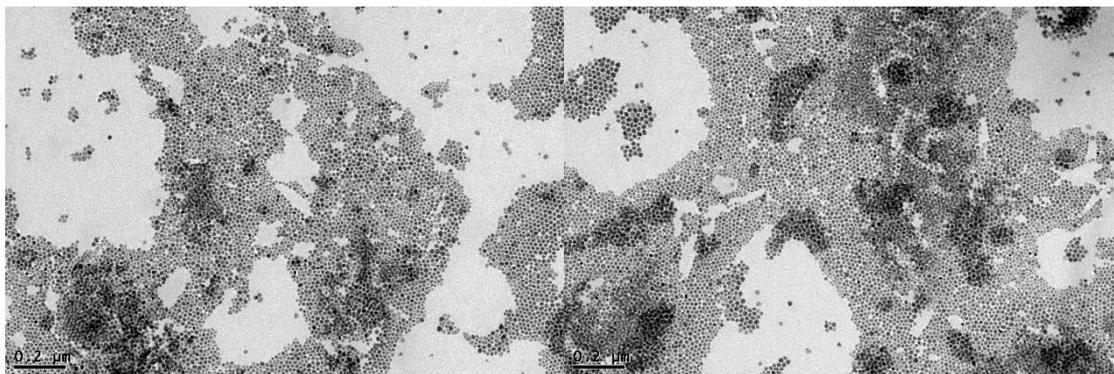
Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tbt)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 80 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.



Imágenes de MET de las nanopartículas **22** que complementan a las imágenes de la figura 25 en el capítulo 3 en discusión de resultados.

3.3.8 Síntesis de nanopartículas **23** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina y  $[Au(C_6F_5)(tbt)]$  (1:1) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tbt)]$  a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 60 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.



Imágenes de MET de las nanopartículas **23** que complementan a las imágenes de la figura 28 en el capítulo 3 en discusión de resultados.

3.3.9 Síntesis de nanoestructuras **24** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina,  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  y hexadecilamina (1:1:0.5) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  y 0.035 g (0.145 mmol) de hexadecilamina a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color rojo. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisoluelta en tolueno.

3.3.10 Síntesis de nanopartículas **25** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina,  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  y hexadecilamina (1:1:1) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  y 0.070 g (0.290 mmol) de hexadecilamina a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una

disolución coloidal de nanopartículas de color rojizo. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.

3.3.11 Síntesis de nanopartículas **26** a partir de nanopartículas semilla de plata estabilizadas con hexadecilamina,  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  y hexadecilamina (1:1:1.5) en tolueno.

Sobre un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón, un agitador magnético y una disolución de tolueno que contenga las nanopartículas semilla de plata (0,290 mmol), se añaden 0,131 g (0,29 mmol) de  $[Au(C_6F_5)(tht)]$  y 0.105 g (0.435 mmol) de hexadecilamina a temperatura ambiente. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 110 °C durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de color naranja. La disolución coloidal puede ser precipitada en etanol, centrifugada y secada y posteriormente redisuelta en tolueno.

3.4. Síntesis de nuevos compuestos organometálicos y nanopartículas de oro estabilizadas con ligandos carbeno.

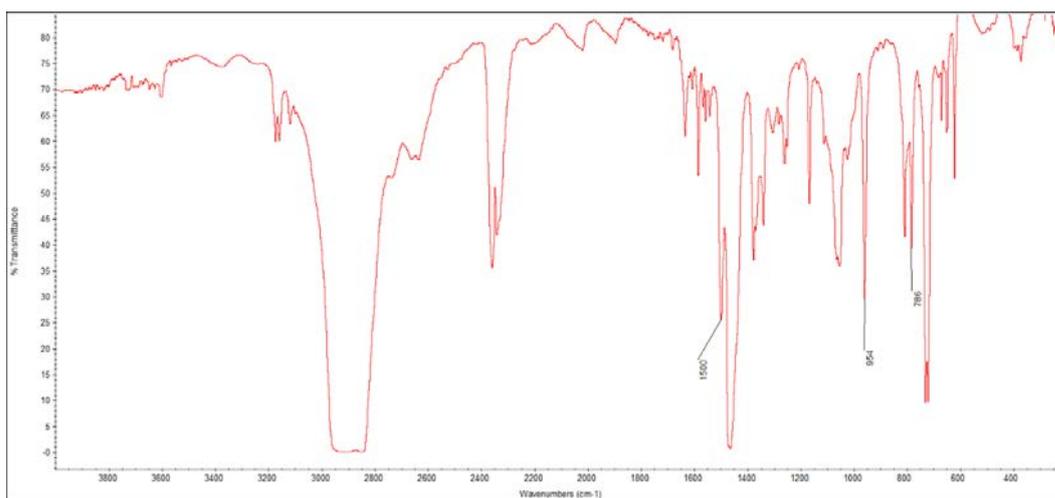
3.4.1 Síntesis del derivado  $[C_{18}MIM][Au(C_6F_5)_2]$  (**27**).

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,350 g (0,274 mmol) de  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$  y se disuelven diclorometano recién destilado junto con 0,203 g (0,547 mmol) de  $C_{18}MIMCl$ , se añade diclorometano seco hasta 30 mL y se deja agitando la reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. El precipitado de AgCl formado se filtra sobre un embudo cilíndrico con placa porosa número 3 y diatomeas y el filtrado se evapora a pequeño volumen y se precipita con hexano, obteniendo un sólido blanco, por filtración.

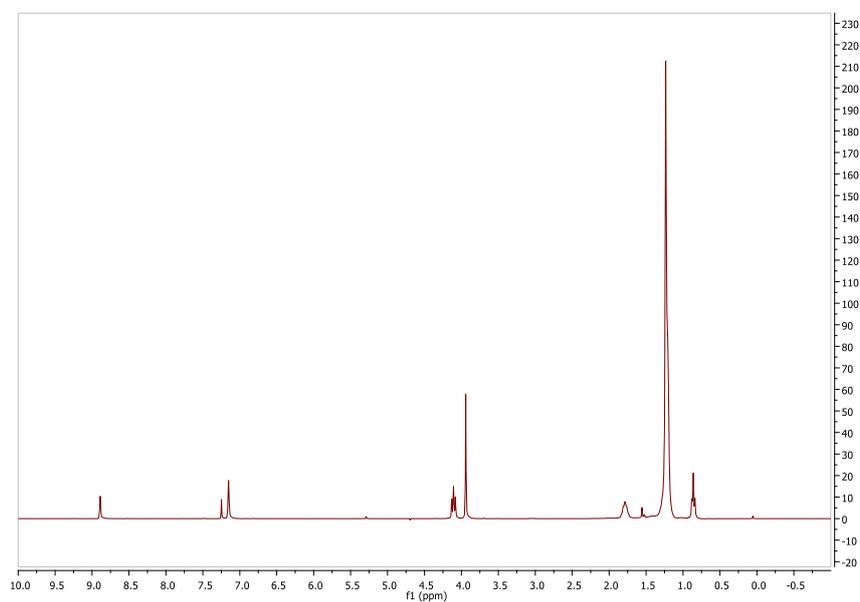
Rendimiento: 95%

Análisis elemental: Calculados para **27**,  $(C_{34}H_{43}AuF_{10}N_2)$  C 47.12%, H 5.00%, N 3.23%. Obtenidos C 46.98%, H 4.95%, N 3,13%

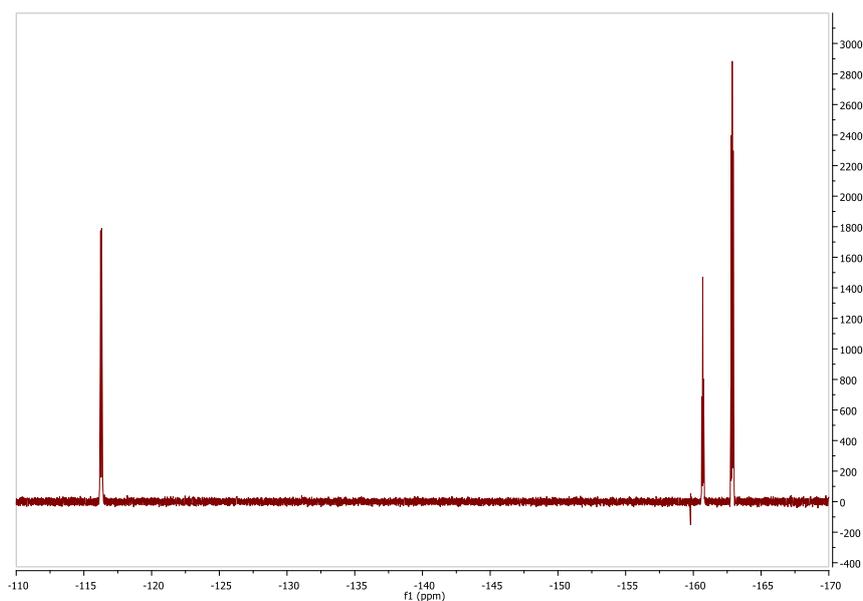
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 335 [C_{18}MIM]^+$ , (MALDI -)  $m/z = 530 [Au(C_6F_5)_2]^-$



Espectro de infrarrojo de **27**.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **27** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **27** en  $(\text{CDCl}_3)$ .

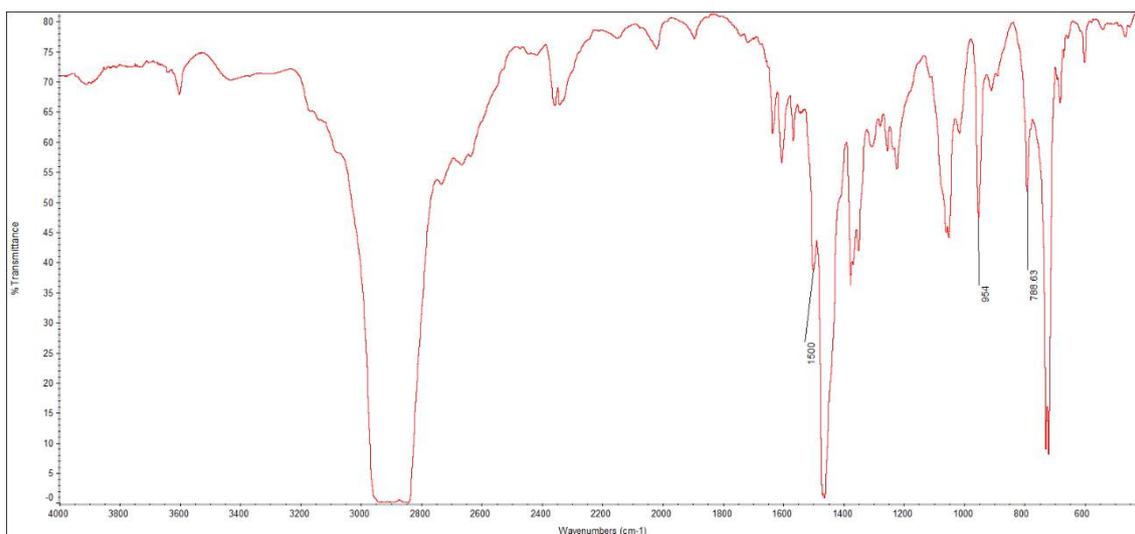
#### 3.4.2 Síntesis de nanopartículas $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{C}_8\text{MIM}]$ (**28**)

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,350 g (0,274 mmol)  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$  y se disuelven diclorometano recién destilado junto con 0,126 g (0,547 mmol) de  $\text{C}_8\text{MIMCl}$ , se añade diclorometano seco hasta 30 mL y se deja agitando la reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. El precipitado de  $\text{AgCl}$  formado se filtra sobre un embudo cilíndrico con placa porosa número 3 y diatomeas y el filtrado se evapora a pequeño volumen y se precipita con hexano, obteniendo un sólido blanco, por filtración.

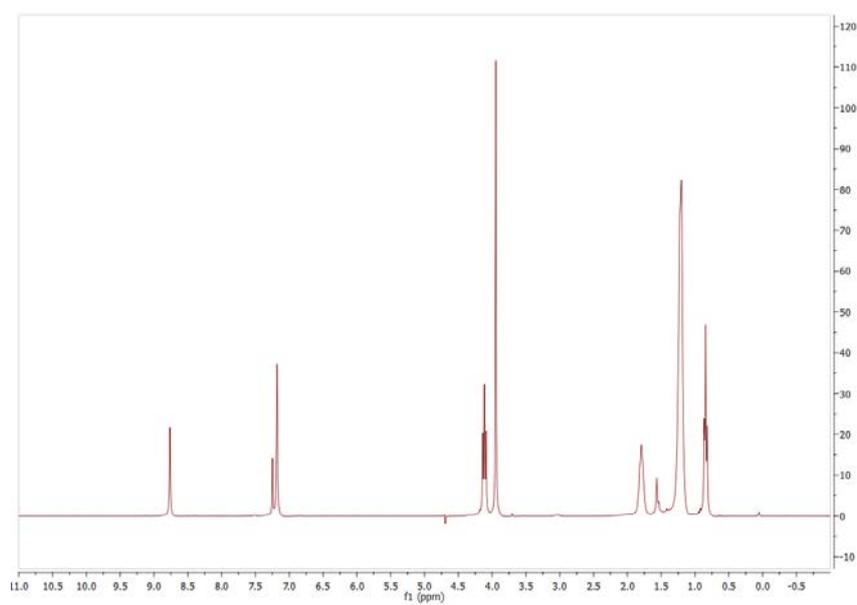
Rendimiento: 87 %

Análisis elemental: Calculados para **28**,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{AuF}_{10}\text{N}_2)$  C 39.68%, H 3.19%, N 3.86%. Obtenidos C 39.58%, H 3.15%, N 3.78%.

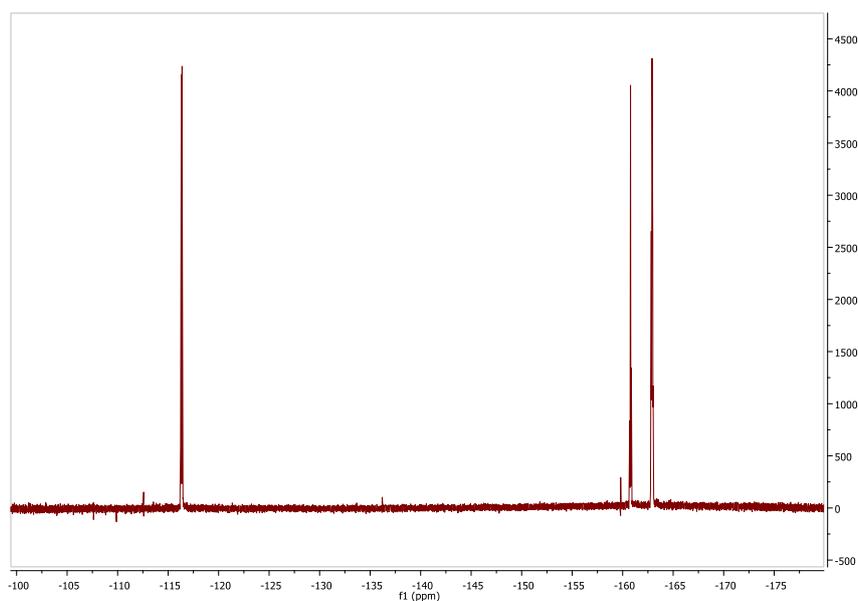
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 195$   $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ , (MALDI -)  $m/z = 531$   $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$



Espectro de infrarrojo de **28**.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **28** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **28** en  $(\text{CDCl}_3)$ .

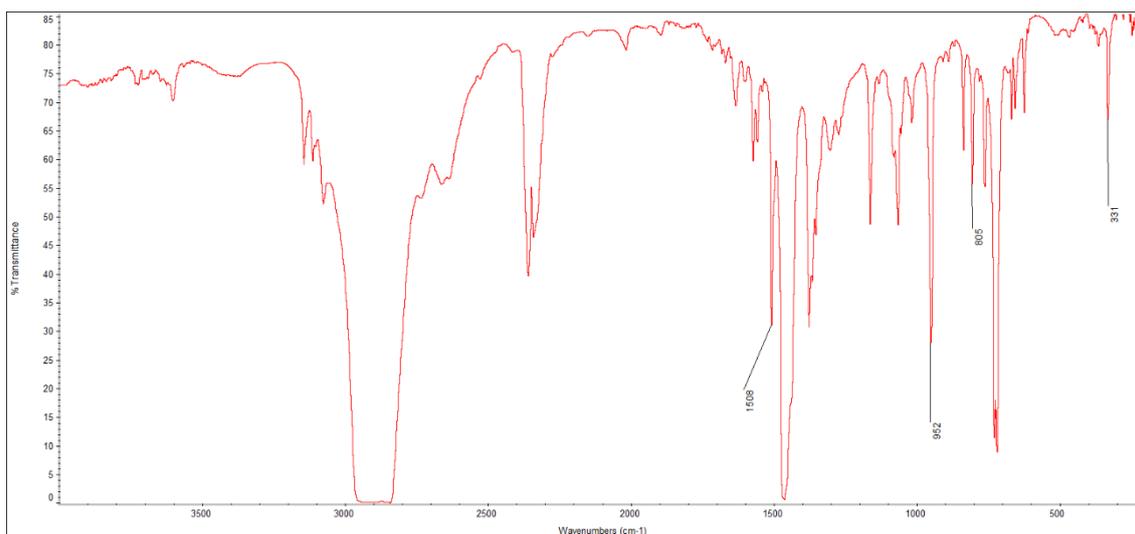
### 3.4.3 Síntesis del derivado $[(\text{C}_{18}\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ (**29**)

En un matraz de una boca, provisto con un agitador magnético, se añaden 0,200 g (0,442 mmol) de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  y se disuelven en diclorometano junto con 0,164 g (0,442 mmol) de  $\text{C}_{18}\text{MIMCl}$ . Se añade diclorometano seco hasta 40 mL y manteniendo la agitación durante 4 horas. La disolución se evapora a pequeño volumen y se añade hexano como precipitante, obteniendo un sólido blanco por filtración.

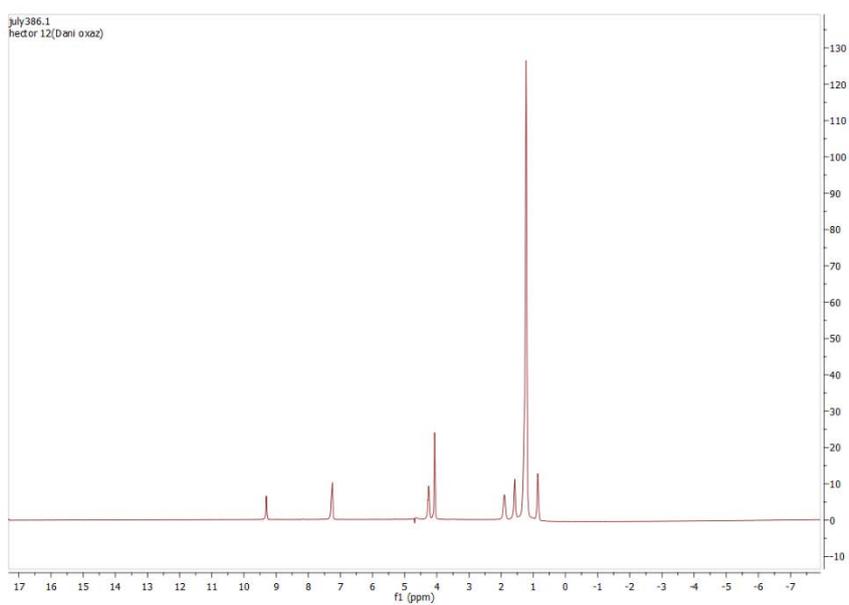
Rendimiento: 96 %

Análisis elemental: Calculados para **29**,  $(\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{AuClF}_5\text{N}_2)$  C 45.75%, H 5.87%, N 4.13. Obtenidos C 45.70%, H 5.87%, N 4.13%.

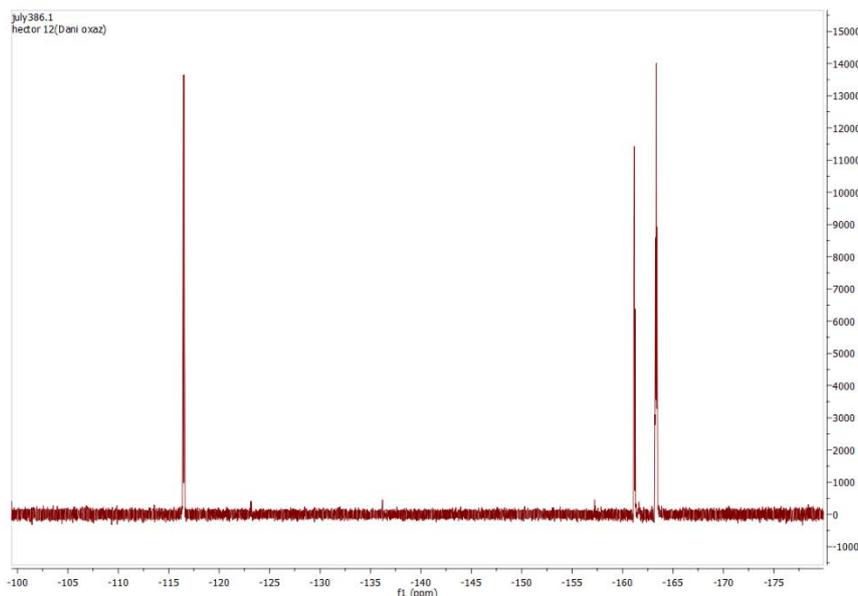
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 335$   $[\text{C}_{18}\text{MIM}]^+$ , (MALDI -)  $m/z = 399$   $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$  (75%); 531  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  (25%)



Espectro de infrarrojo de **29**.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **29** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **29** en ( $\text{CDCl}_3$ ).

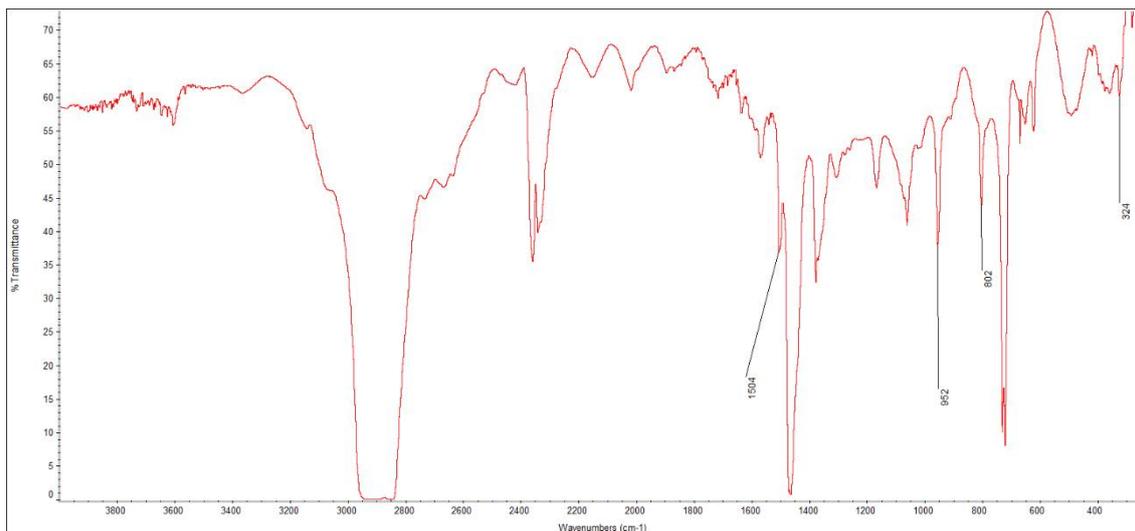
#### 3.4.6 Síntesis del derivado $[(\text{C}_{12}\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ (**30**)

En un matraz de una boca, provisto con un agitador magnético, se añaden 0,200 g (0,442 mmol) de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  y se disuelven en diclorometano junto con 0,126 g (0,442 mmol) de  $\text{C}_{12}\text{MIMCl}$ , añadiendo diclorometano hasta 40 mL y manteniendo la agitación durante 4 horas. La disolución se evapora a pequeño volumen y se añade hexano como precipitante, obteniendo un sólido blanco por filtración.

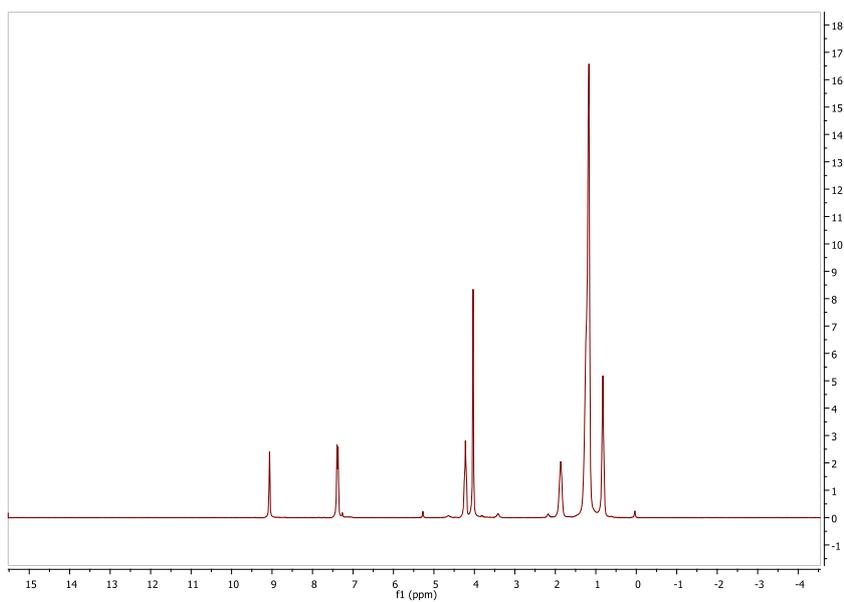
Rendimiento: 95%

Análisis elemental: Calculados para **30**,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{AuClF}_5\text{N}_2)$  C 40.60%, H 4.80%, N 4.30. Obtenidos C 40.34%, H 4.86%, N 4.62%.

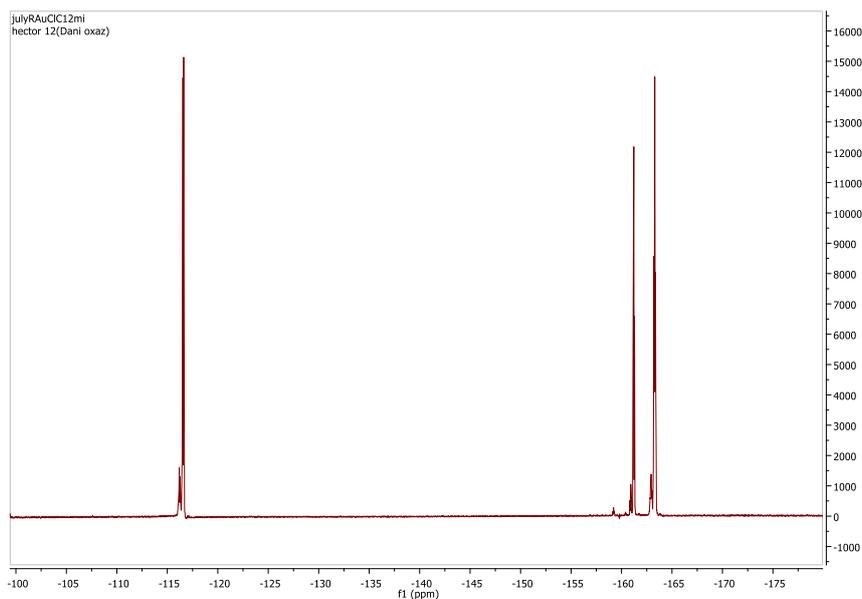
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 251,25$   $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ , (MALDI -)  $m/z = 398.91$   $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$  (75%);  $530.95$   $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  (25%)



Espectro de infrarrojo de **30**.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **30** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **30** en  $(\text{CDCl}_3)$ .

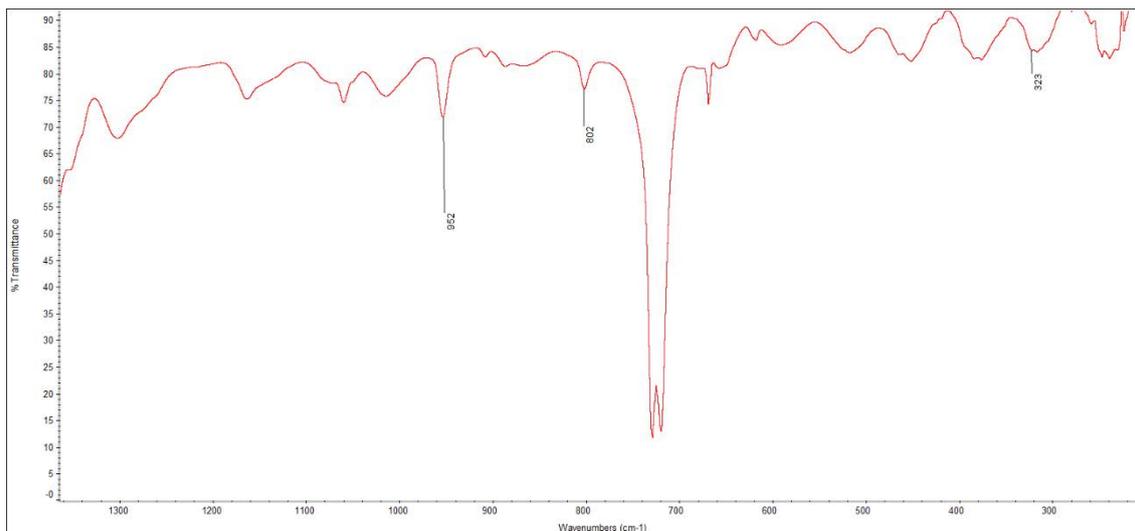
#### 3.4.7 Síntesis del derivado $[(\text{C}_8\text{MIM})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ (**31**).

En un matraz de una boca, provisto con un agitador magnético, se añaden 0,200 g (0,442 mmol) de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  y se disuelven en diclorometano junto con 0,102 g (0,442 mmol) de  $\text{C}_{18}\text{MIMCl}$ , añadiendo diclorometano hasta 40 mL y manteniendo la agitación durante 4 horas. La disolución se evapora a pequeño volumen y se añade hexano como precipitante, obteniendo un sólido blanco por filtración.

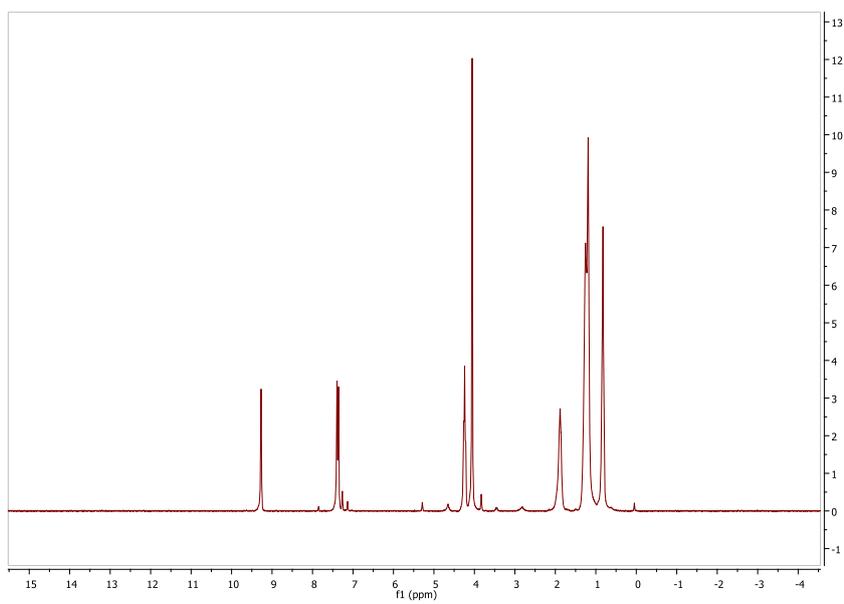
Rendimiento: 90%

Análisis elemental: Calculados para **31**,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{AuClF}_5\text{N}_2)$  C 36.35%, H 3.90%, N 4.71. El análisis elemental del derivado **31** no ha podido ser realizado debido a que el compuesto es un aceite.

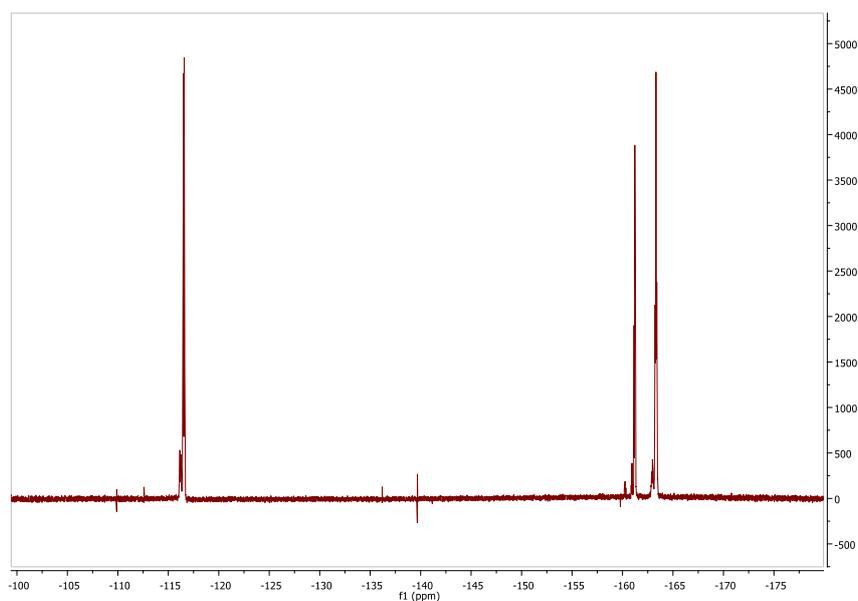
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 195.18$   $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ , (MALDI -)  $m/z = 530.95$   $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$



Espectro de infrarrojo de **31**.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **31** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **31** en ( $\text{CDCl}_3$ ).

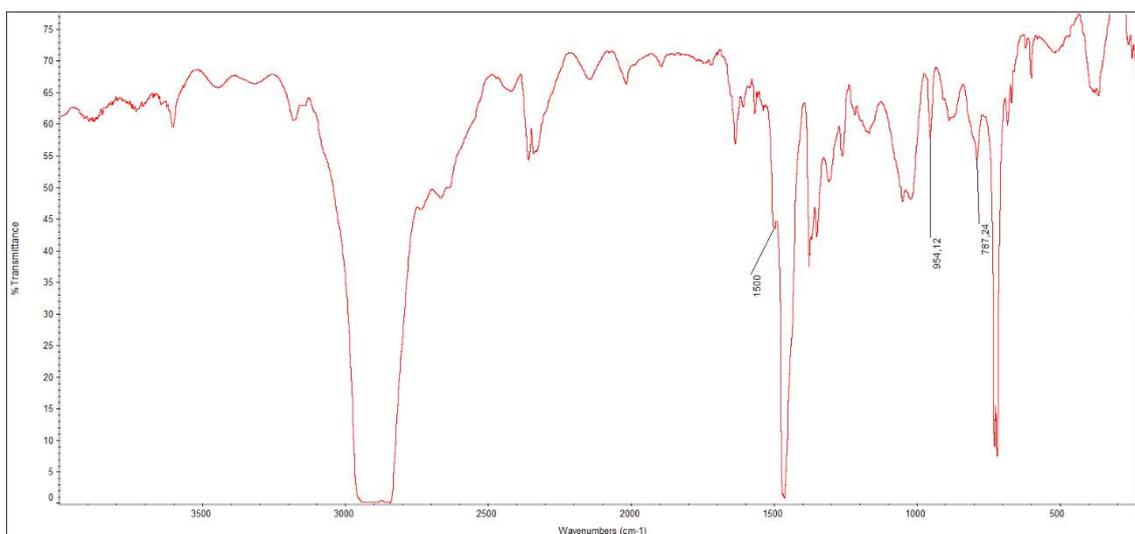
#### 3.4.8 Síntesis del derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$ (**32**).

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,200 g (0,272 mmol) de  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$  y se disuelven en diclorometano recién destilado junto con 0,099 g (0,327 mmol) de acetilacetonato de talio (I). Se añade diclorometano seco hasta 30 mL y se deja agitando la reacción durante 5 horas. El precipitado de cloruro de talio formado, se filtra sobre un embudo cilíndrico con placa porosa número 3 y diatomeas y el filtrado se evapora a pequeño volumen y se precipita con hexano, obteniendo un sólido blanco por filtración.

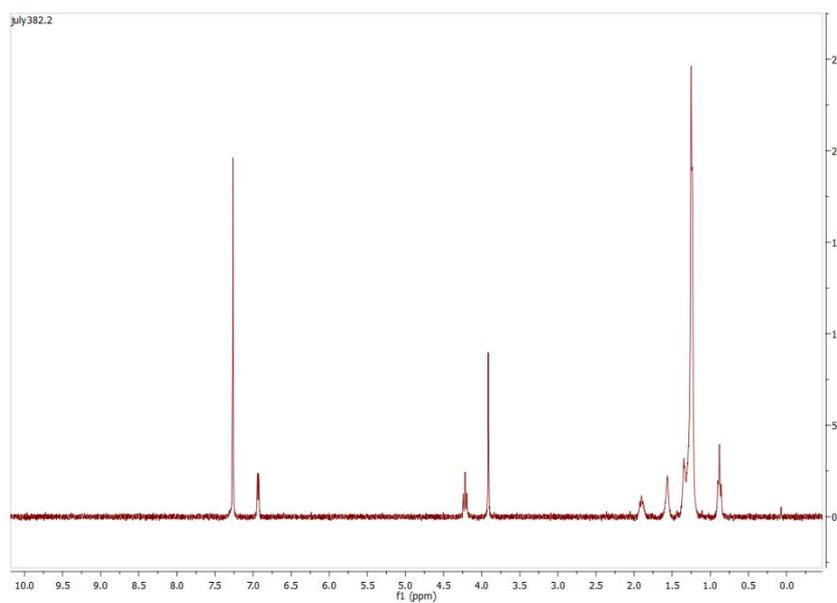
Rendimiento: 93

Análisis elemental: Calculados para **32**, ( $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{AuF}_5\text{N}_2$ ) C 48.18%, H 6.06%, N 4.01. Obtenidos C 47.88%, H 6.06%, N 3.99%.

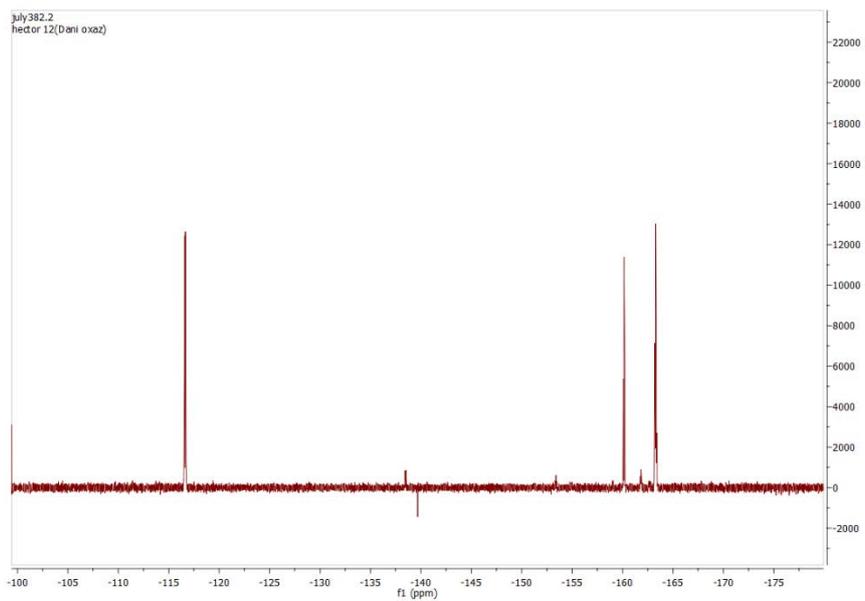
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 335$   $[\text{C}_{18}\text{MIM}]^+$  (MALDI -)  $m/z = 530.95$   $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$



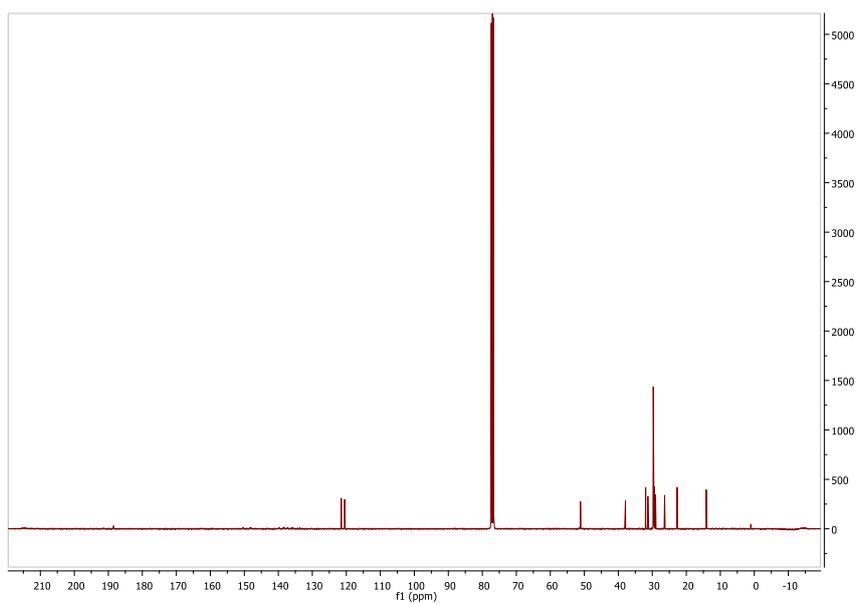
Espectro de infrarrojo de **32**.



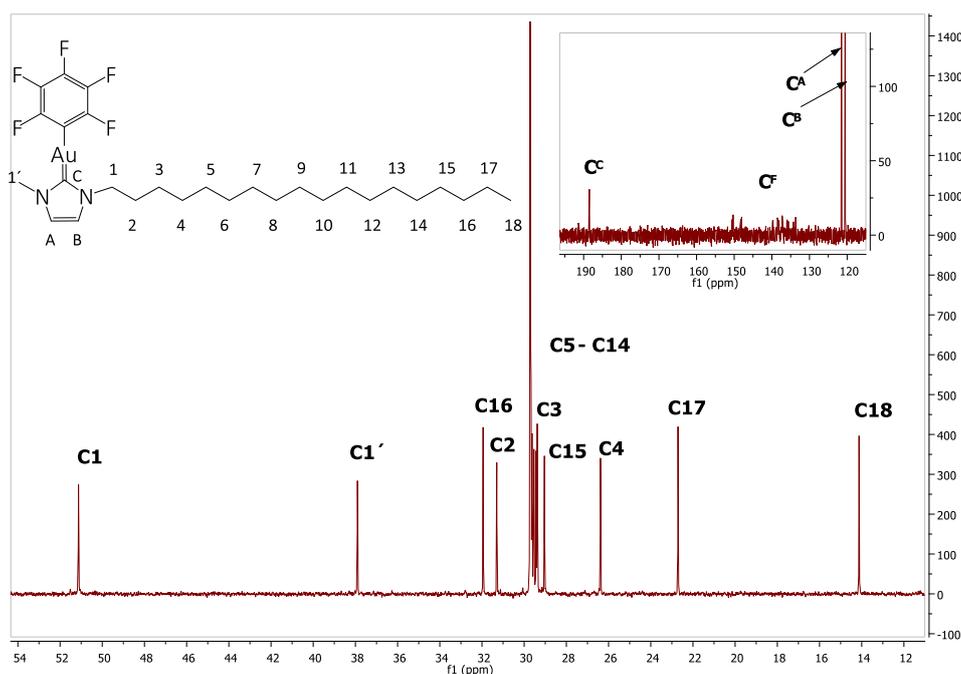
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **32** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **32** en  $(\text{CDCl}_3)$ .



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **32** en  $(\text{CDCl}_3)$ .



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  detallado del compuesto **32** en  $(\text{CDCl}_3)$ .

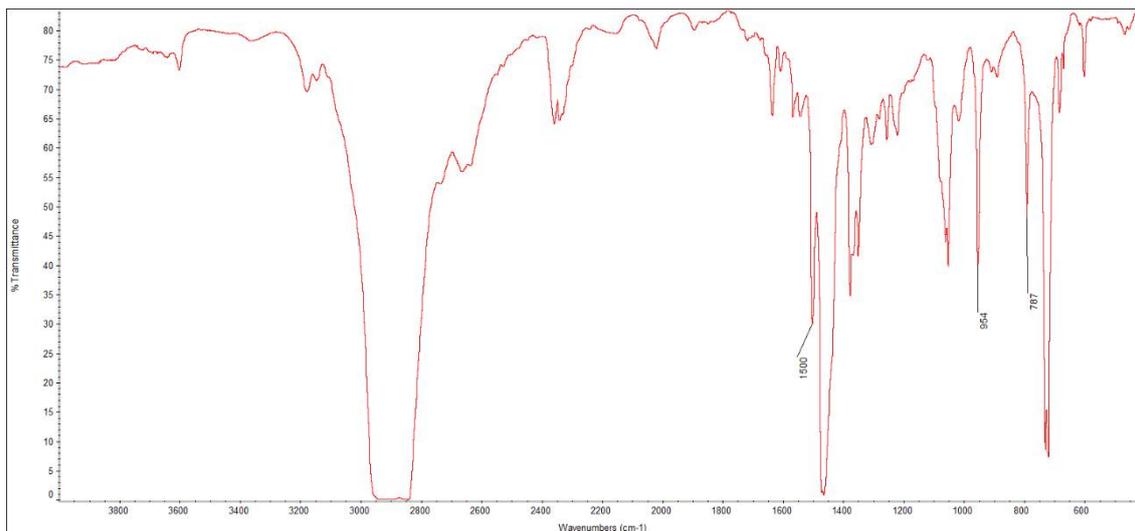
### 3.4.9 Síntesis del derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{12})]$ (**33**)

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,200 g (0,308 mmol) de  $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$  y se disuelven en diclorometano recién destilado junto con 0,112 g (0,369 mmol) de acetilacetato de talio (I), añadiendo diclorometano seco hasta 40 mL y se deja agitando la reacción durante 5 horas. El precipitado de cloruro de talio formado, se filtra sobre un embudo cilíndrico con placa porosa número 3 y diatomeas y el filtrado se evapora a pequeño volumen y se precipita con hexano, obteniendo un sólido blanco por filtración.

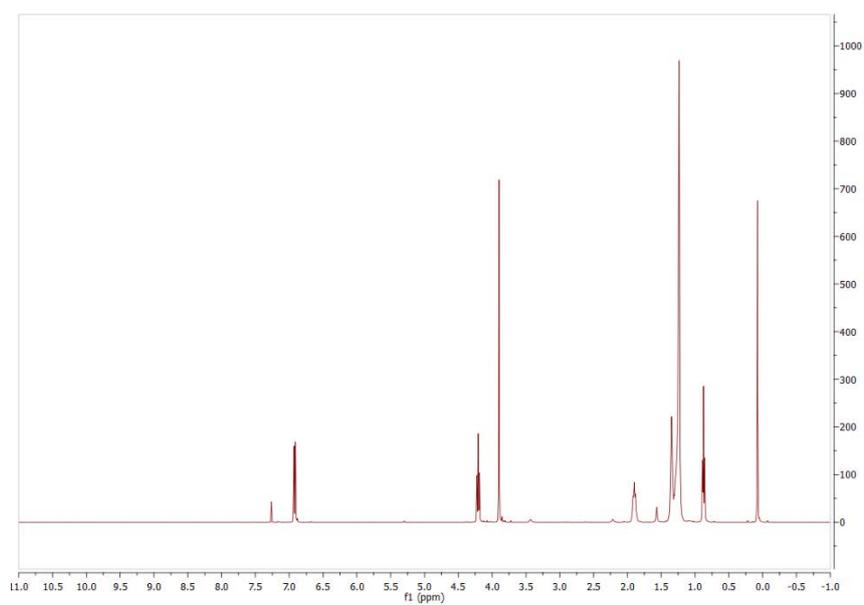
Rendimiento: 93%

Análisis elemental: Calculados para **33**,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{AuF}_5\text{N}_2)$  C 43.00%, H 4.92%, N 4.56%. Obtenidos C 42.91%, H 4.73%, N 4.56%.

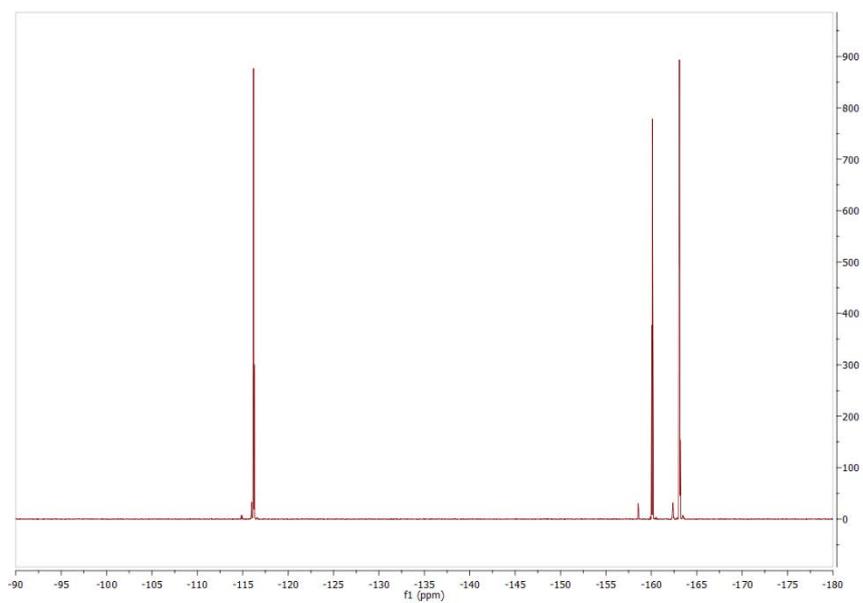
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 251$   $[\text{C}_{18}\text{MIM}]^+$  (MALDI -)  $m/z = 530.95$   $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$



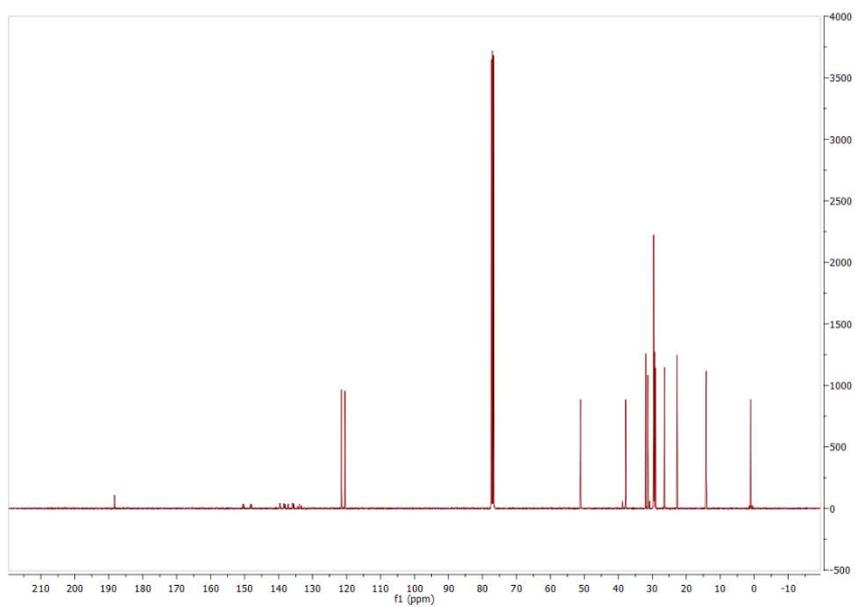
Espectro de infrarrojo de **33**.



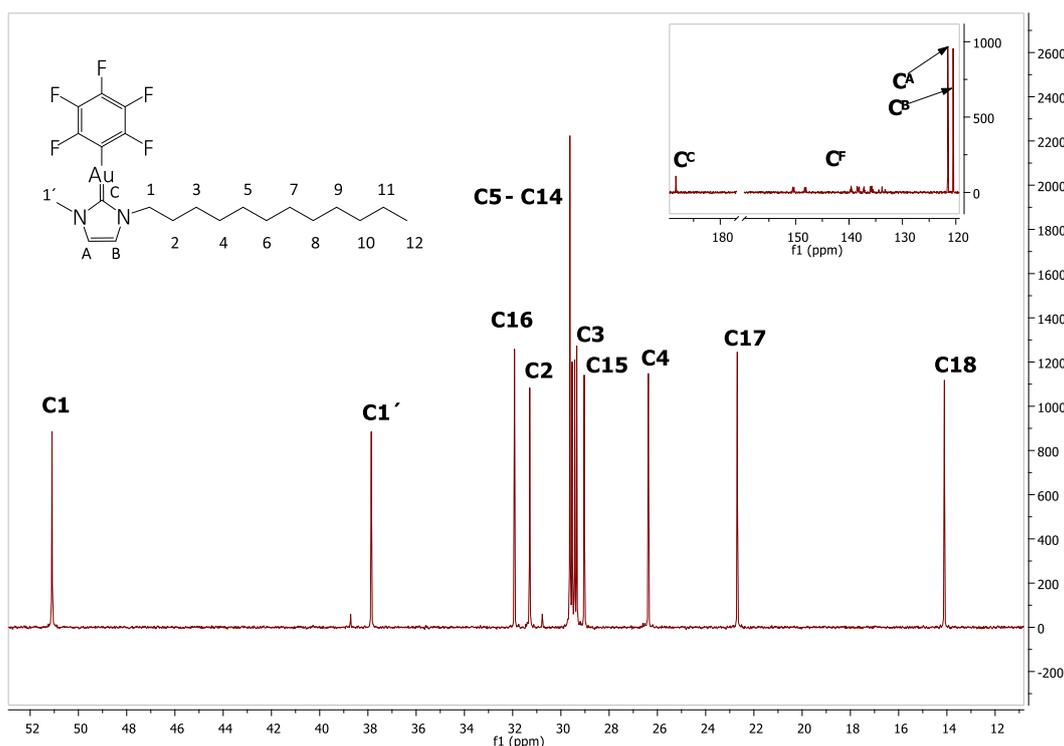
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **33** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **33** en ( $\text{CDCl}_3$ ).



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **32** en ( $\text{CDCl}_3$ ).



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  detallado del compuesto **33** en ( $\text{CDCl}_3$ ).

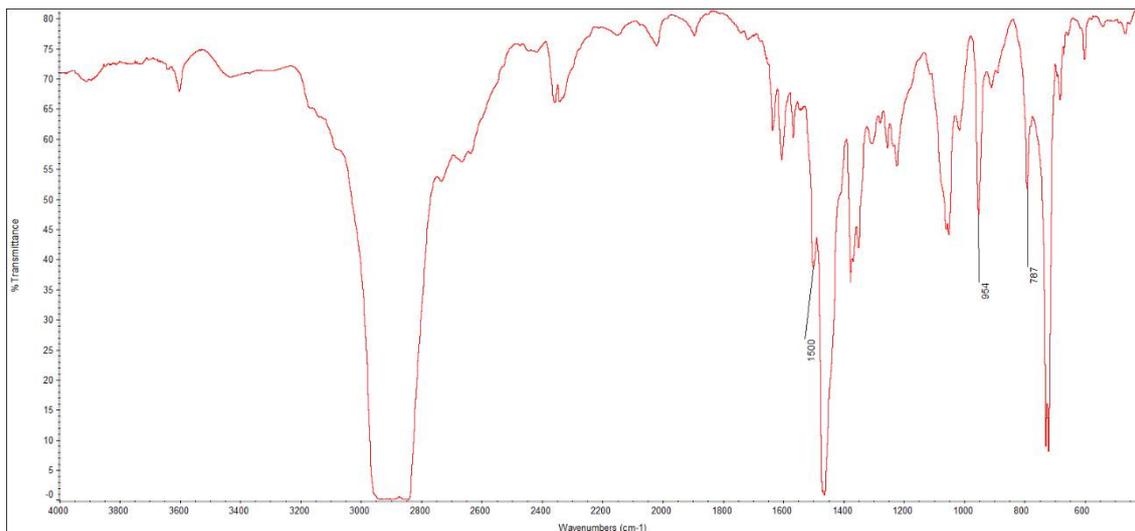
#### 3.4.10 Síntesis del derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_8)]$ (**34**)

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,200 g (0,337 mmol) de  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$  y se disuelven en diclorometano recién destilado junto con 0,123 g (0,405 mmol) de acetilacetonato de talio (I), añadiendo diclorometano seco hasta 40 mL y se deja agitando la reacción durante 5 horas. Tras 3 horas, el precipitado de cloruro de talio formado, se filtra sobre un embudo cilíndrico con placa porosa número 3 y diatomeas y el filtrado se evapora a pequeño volumen y se precipita con hexano, obteniendo un sólido blanco por filtración.

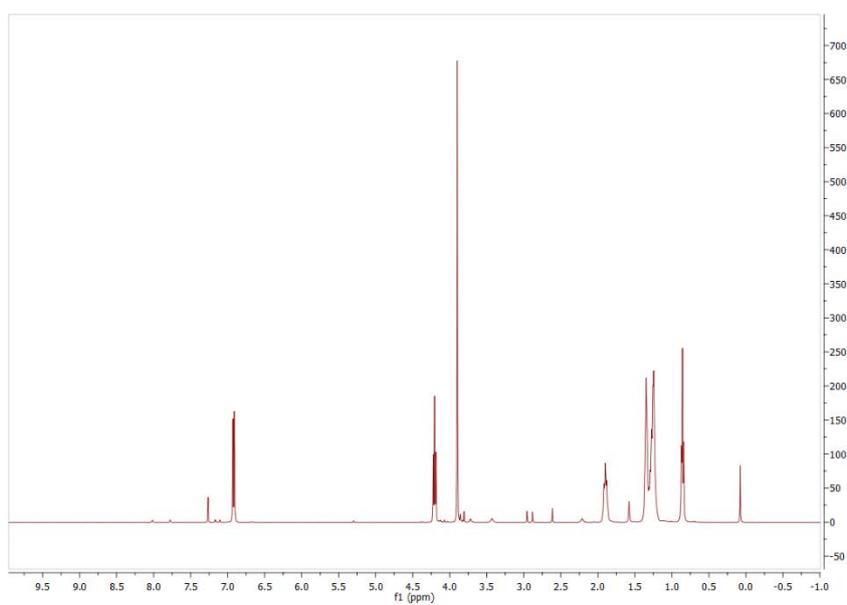
Rendimiento: 86%

Análisis elemental: Calculados para **34**, ( $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{AuF}_5\text{N}_2$ ) C 38.72%, H 3.97%, N 5.02%. Obtenidos C 39.71%, H 4.23, N 4.89%

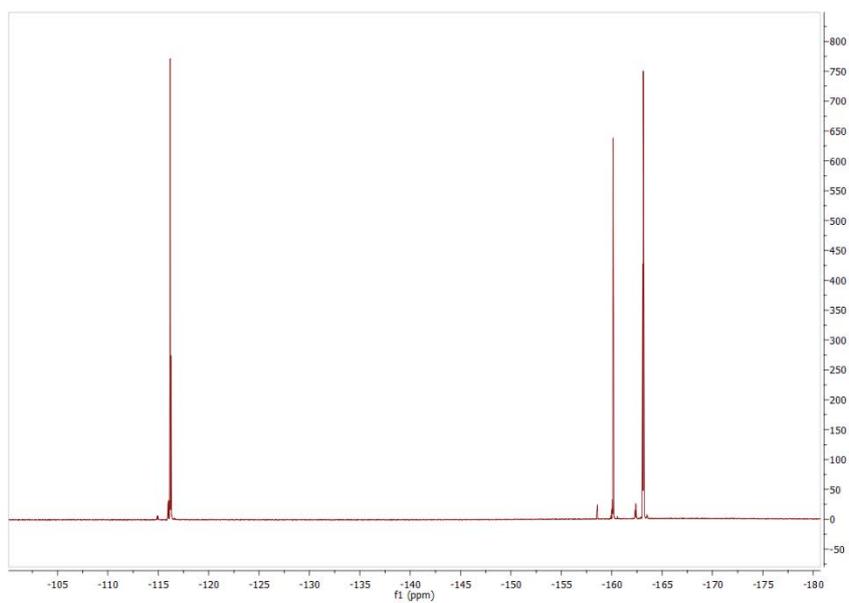
Espectrometría de masas: (MALDI +)  $m/z = 251$   $[\text{C}_{18}\text{MIM}]^+$  (MALDI -)  $m/z = 530.95$   $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$



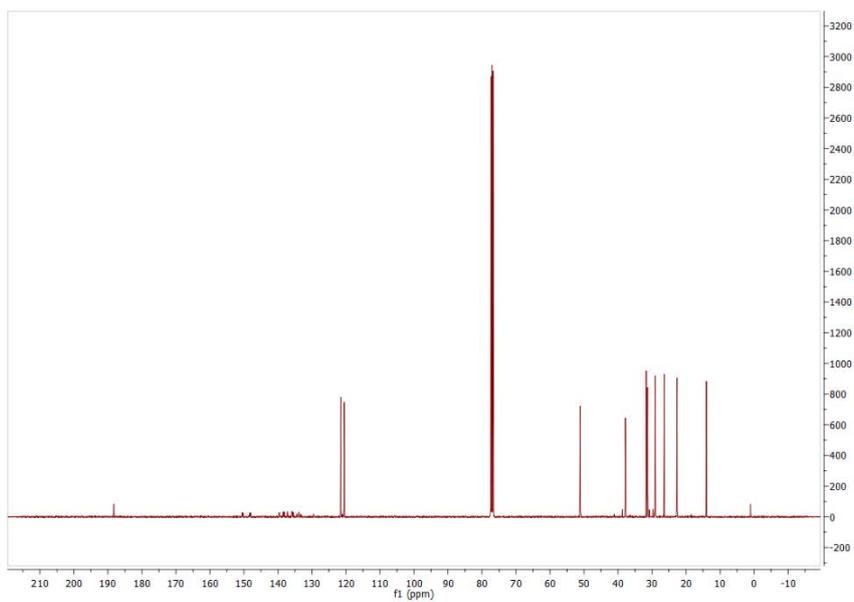
Espectro de infrarrojo de **34**.



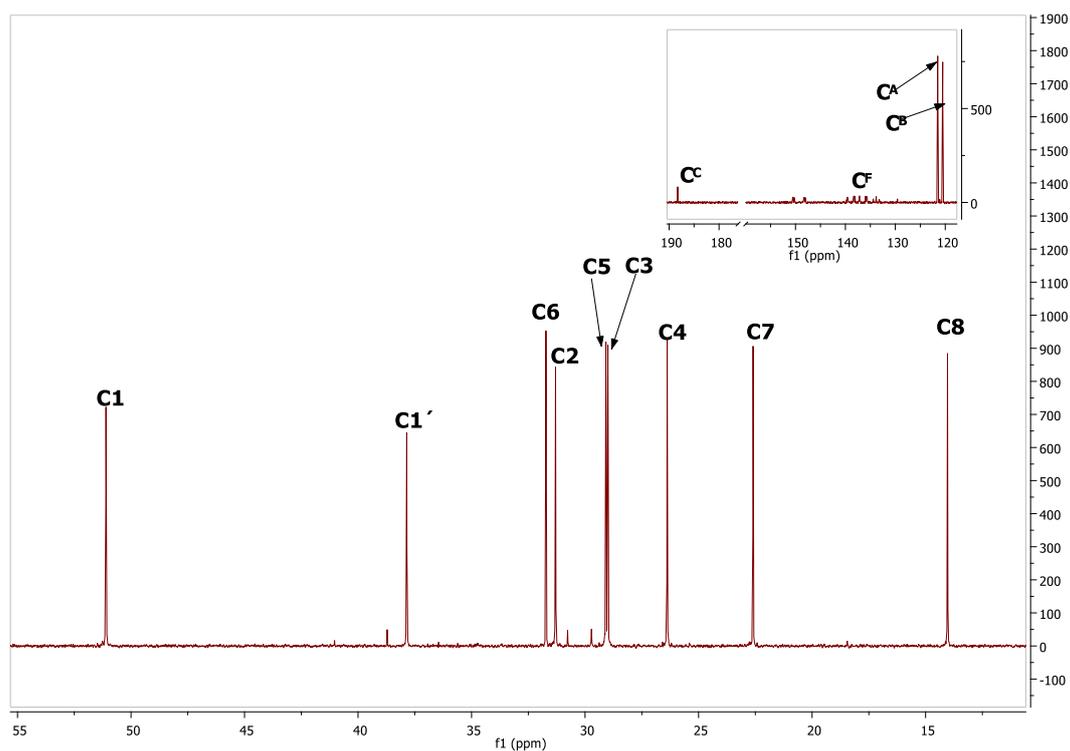
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **34** en (CDCl<sub>3</sub>).



Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **34** en ( $\text{CDCl}_3$ ).



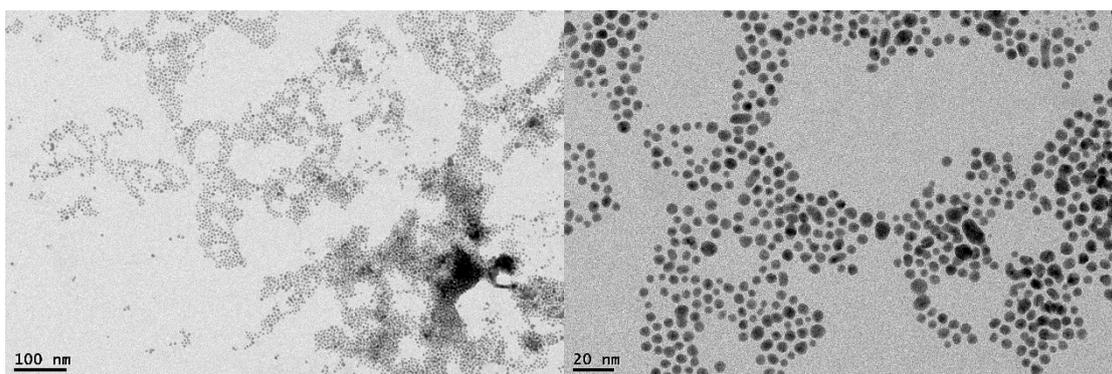
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **34** en ( $\text{CDCl}_3$ ).



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  detallado del compuesto **34** en  $(\text{CDCl}_3)$ .

### 3.4.11 Síntesis de nanopartículas **35** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{C}_{18}\text{MIM}]$ .

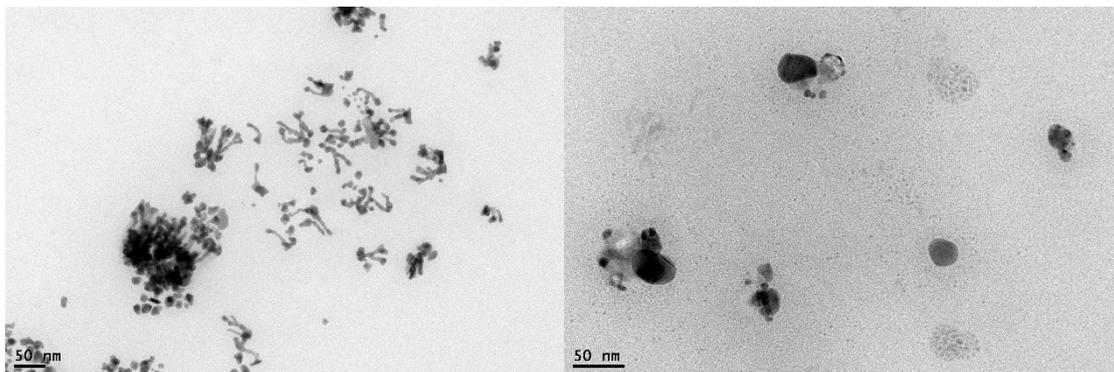
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,023 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  y se calienta a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, obteniéndose un sólido de color morado.



Imágenes de MET de las nanopartículas **35** que complementan a las imágenes de la figura 12 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

### 3.4.12 Síntesis de nanopartículas **36** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{C}_8\text{MIM}]$ .

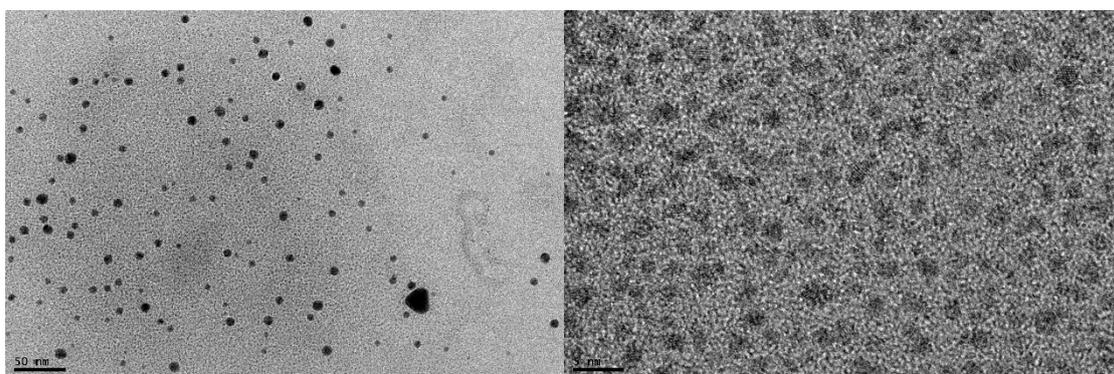
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,023 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  y se calienta a 100 °C durante 5 minutos, obteniéndose un sólido de color morado y otro de color blanco que no pueden ser separados.



Imágenes de MET de las nanopartículas **24** que complementan a las imágenes de la figura 30 en el capítulo 3 en discusión de resultados.

### 3.4.13 Síntesis de nanopartículas **37** a partir de $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ .

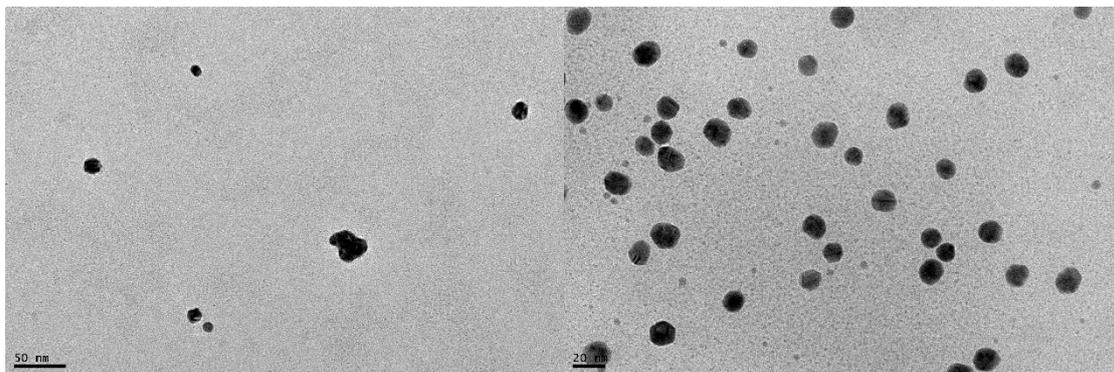
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,023 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{C}_{18}\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  y se calientan a 286 °C durante 10 minutos, obteniéndose un sólido de color morado y otro de color blanco que no pueden ser separados.



Imágenes de MET de las nanopartículas **37** que complementan a las imágenes de la figura 12 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.14 Síntesis de nanopartículas **38** a partir de $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$

En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,023 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  y se calientan a 286 °C durante 10 minutos, obteniéndose un sólido de color morado y otro de color blanco que no pueden ser separados.



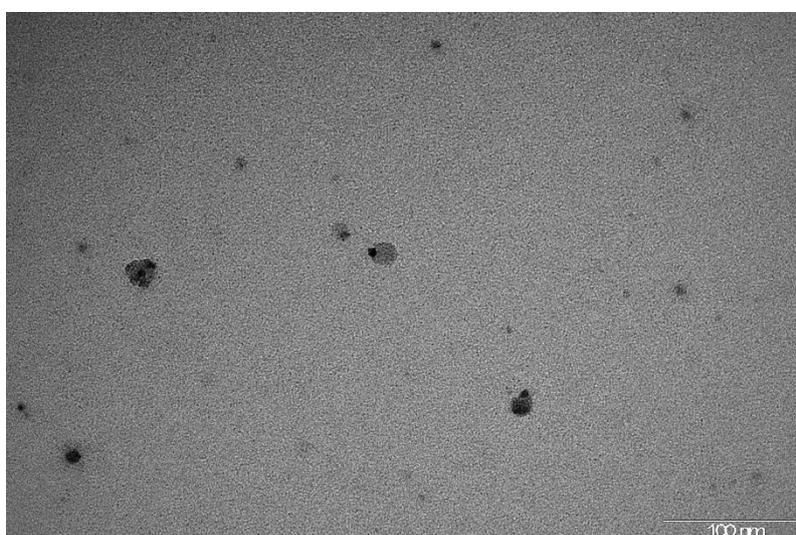
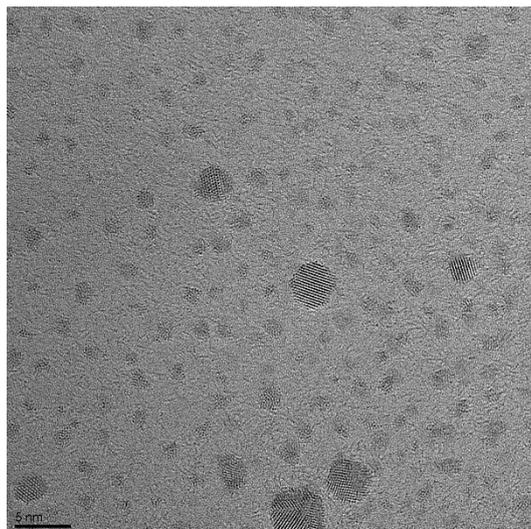
Imágenes de MET de las nanopartículas **38** que complementan a las imágenes de la figura 12 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.14 Síntesis de nanopartículas **39** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$ .

En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,029 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$  y se calientan a 120 °C durante 4 minutos, obteniéndose un sólido de color morado y otro de color blanco que no pueden ser separados.

#### 3.4.15 Síntesis de nanopartículas **40** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$ .

En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,029 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$  y se calientan a 250 °C durante media hora, obteniéndose un sólido de color negro con lustre metálico.



Imágenes de MET de las nanopartículas **40** que complementan a las imágenes de la figura 19 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.16 Síntesis de nanopartículas **41** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$ .

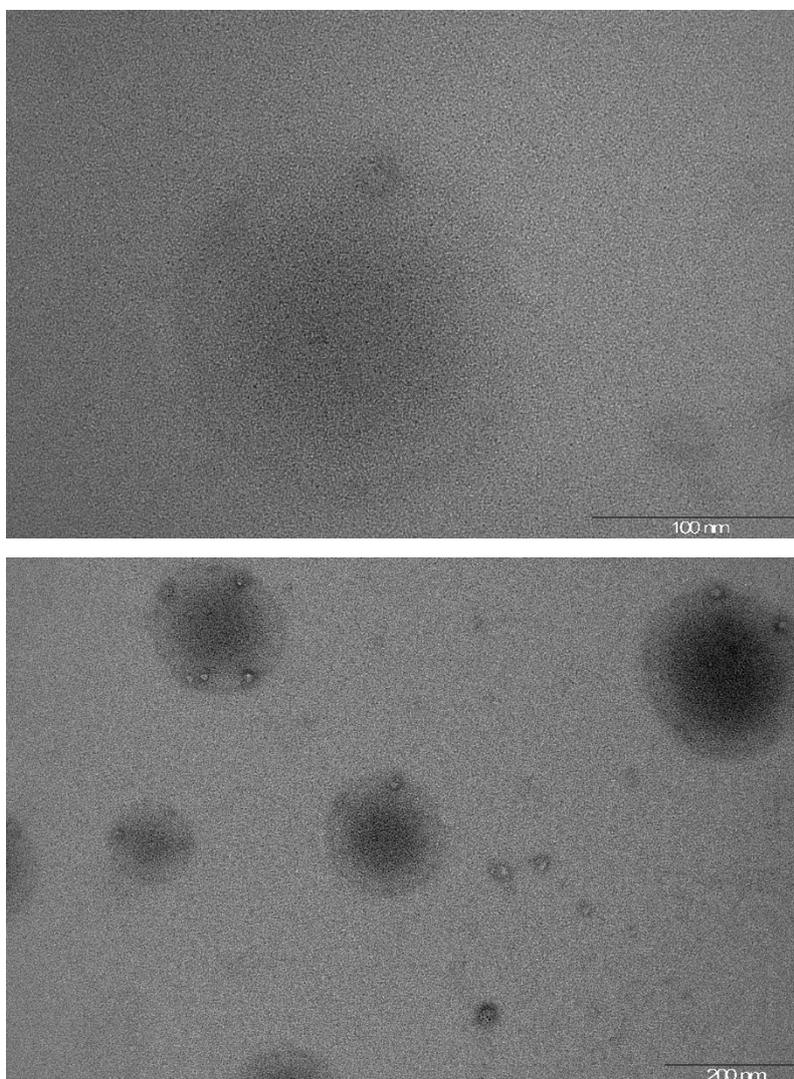
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,029 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$  y se calientan a 250 °C durante una hora, obteniéndose un sólido de color negro con lustre metálico.

3.4.17 Síntesis de nanopartículas **42** a partir de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$ .

En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,029 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$  y se calientan a 250 °C durante tres horas, obteniéndose un sólido de color negro con lustre metálico.

3.4.18 Síntesis de nanopartículas **43** a partir de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$ .

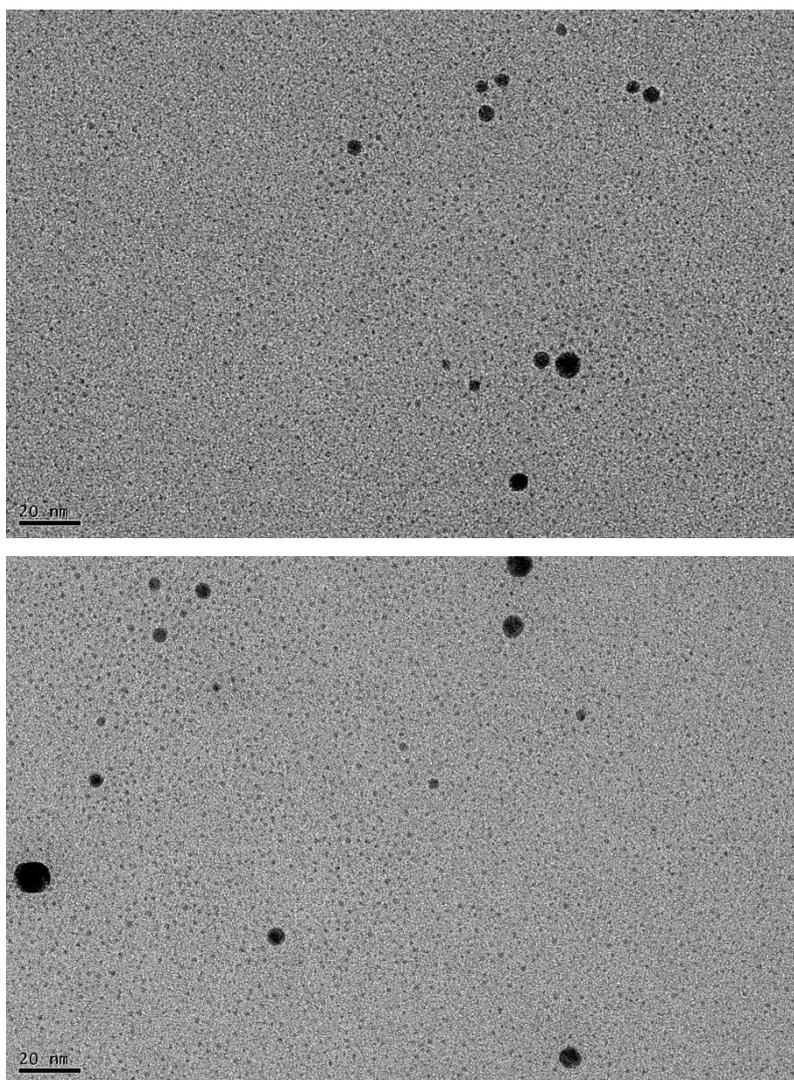
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,029 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{18})]$  y se calientan a 286 °C durante tres minutos, obteniéndose un sólido de color negro con lustre metálico.



Imágenes de MET de las nanopartículas **43** que complementan a las imágenes de la figura 23 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.19 Síntesis de nanopartículas **44** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{12})]$ .

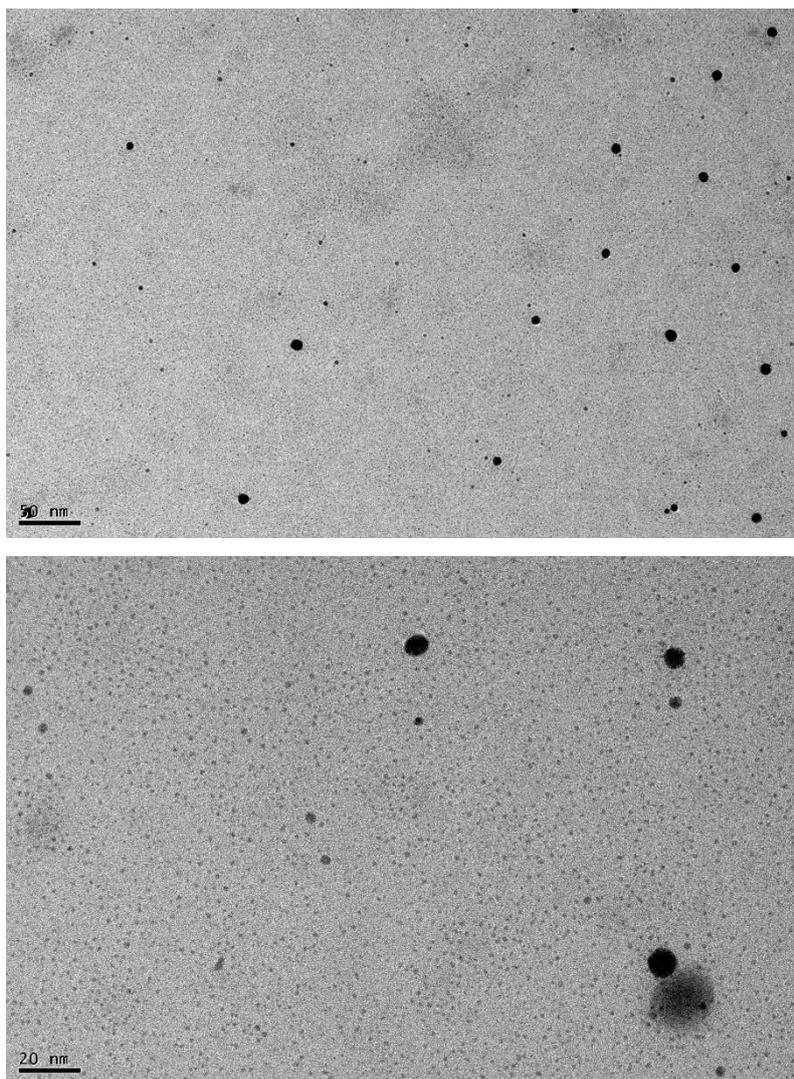
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,033 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{12})]$  y se calientan a 250 °C durante media hora, obteniéndose un sólido de color negro con lustre metálico.



Imágenes de MET de las nanopartículas **44** que complementan a las imágenes de la figura 28 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.20 Síntesis de nanopartículas **44** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{12})]$ .

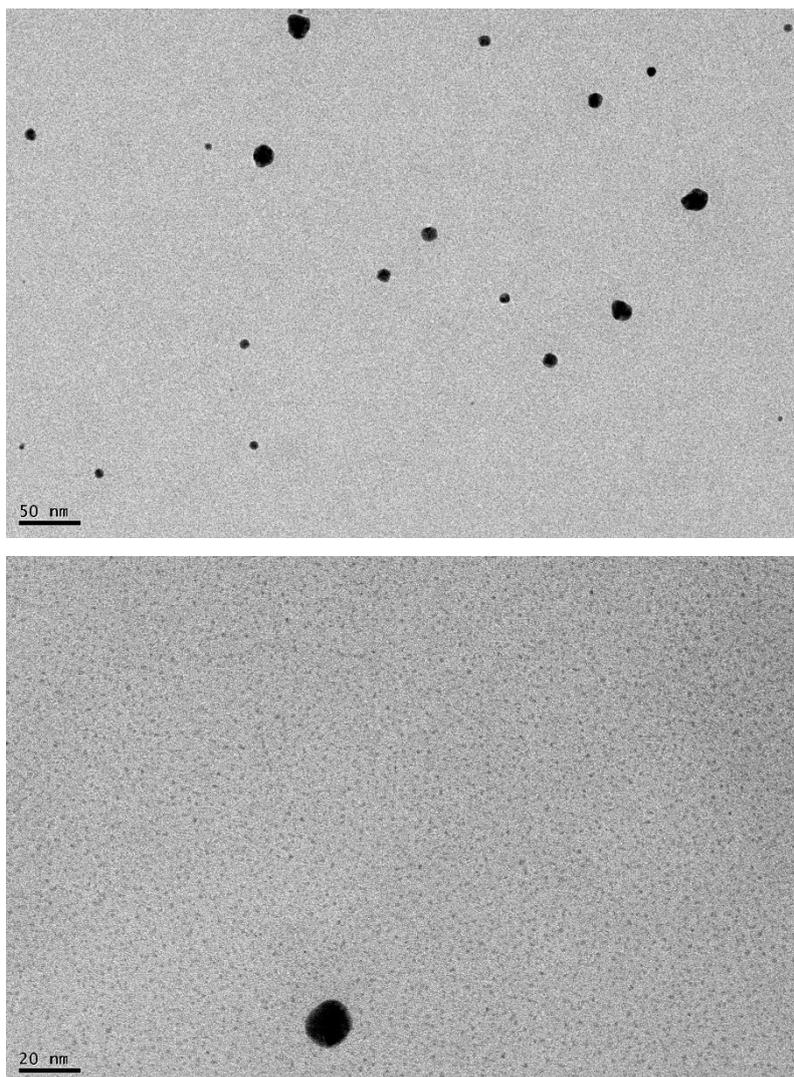
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,033 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_{12})]$  y se calientan a 280 °C durante tres minutos.



Imágenes de MET de las nanopartículas **45** que complementan a las imágenes de la figura 28 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.21 Síntesis de nanopartículas **46** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_8)]$ .

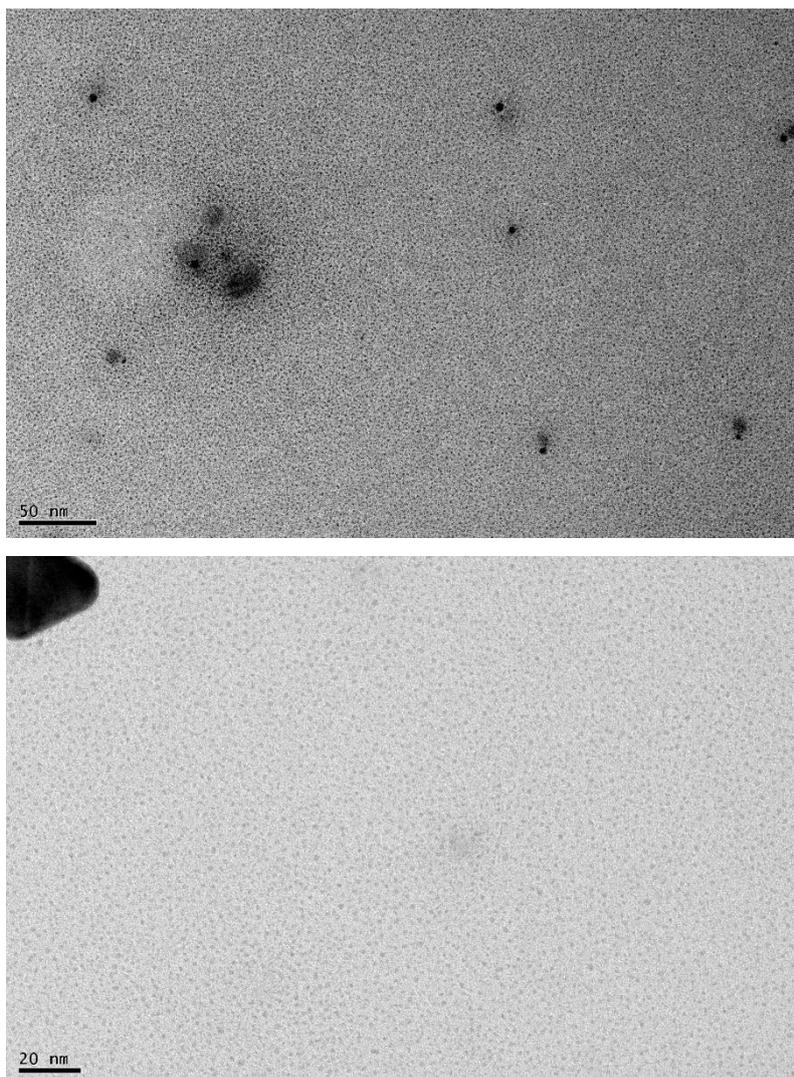
En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,036 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_8)]$  y se calientan a 250 °C durante media hora.



Imágenes de MET de las nanopartículas **46** que complementan a las imágenes de la figura 29 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

#### 3.4.22 Síntesis de nanopartículas **47** a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_8)]$ .

En un matraz de una boca, se añaden 0,020 g (0,036 mmol) del precursor organometálico de oro (I)  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NHC}_8)]$  y se calientan a 280 °C durante tres minutos.



Imágenes de MET de las nanopartículas **47** que complementan a las imágenes de la figura 29 en el capítulo 4 en discusión de resultados.

### 3.5 Reacciones de síntesis de nanocatalizadores.

#### 3.5.1 Síntesis de nanopartículas de plata estabilizadas con polivinilpirrolidona **(48)**

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se preparan 0,29 mmol de  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,500 g de polivinilpirrolidona, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta 40 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se evapora a sequedad, obteniéndose un

sólido negro. El porcentaje de plata en este catalizador se calculado mediante análisis elemental (5.25%) y mediante espectrometría de absorción atómica (5.77 %), datos muy próximos al porcentaje teórico de plata (5.88%).

### 3.5.2 Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con polivinilpirrolidona (49)

En un matraz de una boca se añaden 0,100 g (0,221 mmol) de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$  y se disuelven en etilenglicol junto con 0,500 g de polivinilpirrolidona, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta 30 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 100 °C durante 5 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color morado.

### 3.5.3 Síntesis de nanopartículas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona (50)

En un matraz de dos bocas de topacio, provisto de una llave de paso de Argón y un agitador magnético, se añaden 0,100 g (0,078 mmol) de  $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$  y se disuelven en tetrahidrofurano recién destilado junto con 0,500 g de polivinilpirrolidona, añadiendo tetrahidrofurano seco hasta 40 mL. Se acopla un refrigerante y un borboteador y se empieza a calentar a 66 °C durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se evapora a sequedad, obteniéndose un sólido de color negro.

### 3.5.4 Deposición de nanopartículas 48 sobre sílice funcionalizada (51)

En un matraz de una boca se disuelven 0,29 mmol de **48** en etanol y se añaden 0,435 g de sílice funcionalizada. Se deja agitando durante 6 horas y una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido marrón.

### 3.5.5 Deposición de nanopartículas **49** sobre sílice funcionalizada (**52**)

En un matraz de una boca se disuelven 0,22 mmol de **49** en etilenglicol y se añaden 0,330 g de sílice funcionalizada. Se deja agitando durante 6 horas y una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido rosa.

### 3.5.6 Deposición de nanopartículas **50** sobre sílice funcionalizada (**53**)

En un matraz de una boca se disuelven 0,29 mmol de **50** en etanol y se añaden 0,435 g de sílice funcionalizada. Se deja agitando durante 6 horas y una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido marrón.

### 3.5.7 Deposición de nanopartículas **48** sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas (**54**)

En un matraz de una boca se disuelven 0,30 mmol de **48** en etanol y se añaden 3.0 mL de una disolución que contiene nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos 3-aminopropilo al 3% y se deja agitando durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido negro.

### 3.5.8 Deposición de nanopartículas **49** sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas (**55**)

En un matraz de una boca se disuelve 0,22 mmol de **49** en etilenglicol y se añaden 2.3 mL de una disolución que contiene nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos 3-aminopropil al 3% y se deja agitando durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido negro.

3.5.9 Deposición de nanopartículas **50** sobre nanopartículas de sílice funcionalizadas (**56**)

En un matraz de una boca se disuelven 0,29 mmol de **50** en etanol y se añaden 3.0 mL de una disolución que contiene nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos 3-aminopropil al 3% y se deja agitando durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido negro.

3.5.10 Deposición de nanopartículas **43** sobre sílice funcionalizada (**57**)

En un matraz de una boca se disuelven 0,29 mmol de **43** en diclorometano y se añaden 0,435 g de sílice funcionalizada. Se deja agitando durante 6 horas y una vez transcurrido el tiempo de reacción se centrifuga, se lava con acetona varias veces y el sólido formado se separa por filtración obteniéndose un sólido marrón claro.

#### 4.1 DATOS CRISTALOGRAFICOS.

Tabla 1. Datos estructurales del complejo [C<sub>18</sub>MIM][Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**27**).

Fórmula química	C <sub>34</sub> H <sub>43</sub> AuF <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Masa molecular	866.67
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>
a (Å)	a = 9.1813(4)
b (Å)	b = 7.6425(3)
c (Å)	c = 24.0793(10)
α (°)	90
β (°)	95.155(2)
γ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1682.75(12)
Z	2
Densidad calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1710
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	4.454
F(000)	860
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.15 x 0.50 x 0.50
Rango de θ 2θ <sub>max</sub> (°)	1.70 a 27.50
Rangos de los índices	0<=h<=11, 0<=k<=9, -31<=l<=31
Reflexiones totales	4114
Reflexiones únicas	4114 [R(int) = 0.0000]
Completado a θ = 28.13°	99.0 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalent
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos / Restricciones / Parámetros	114 / 1 / 424
Goof <sup>a</sup>	1.273
R <sub>int</sub> <sup>a</sup>	R1 = 0.1023, wR2 = 0.2832
R[F>2σ(F)] <sup>a</sup>	R1 = 0.1079, wR2 = 0.2861
ρ <sub>e</sub> residual máxima (e.Å <sup>-3</sup> )	10.047 y -5.562

Tabla 2. Datos estructurales del complejo [C<sub>8</sub>MIM][Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**28**).

Fórmula química	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> AuF <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Masa molecular	726.41
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2
a (Å)	a = 42.9642(12)
b (Å)	b = 7.5037(2)
c (Å)	c = 15.8078(5)
α (°)	90
β (°)	104.0870(10)
γ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4943.0(2)
Z	8
Densidad calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1.952
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	6.044
F(000)	2800
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.15 x 0.40 x 0.40
Rango de θ 2θ <sub>max</sub> (°)	1.33 a 28.13
Rangos de los índices	0 ≤ h ≤ 55, 0 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones totales	6370
Reflexiones únicas	6370 [R(int) = 0.0000]
Completado a θ = 28.13°	98.3 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos / Restricciones / Parámetros	6370 / 169 / 671
Goof <sup>a</sup>	1.016
R <sub>int</sub> <sup>a</sup>	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0673
R[F > 2σ(F)] <sup>a</sup>	R1 = 0.0530, wR2 = 0.0760
ρ <sub>e</sub> residual máxima (e.Å <sup>-3</sup> )	1.356 y -1.314

## 5 DETALLES COMPUTACIONALES.

Se ha llevado a cabo la modelización de una superficie de Au (111) mediante el empleo de un clúster de 42 átomos (Au<sub>42</sub>) constituido por tres capas de 14 átomos cada una, que permite analizar todas las interacciones posibles ligando-superficie metálica. Este tipo de modelo teórico para reproducir el comportamiento de la superficie de las nanopartículas de oro ha sido previamente descrito en la bibliografía [8]. Todos los cálculos teóricos se han llevado a cabo empleando TURBOMOLE versión 6.4 [9] empleando el nivel teórico DFT y el funcional TPSS [10]. Los conjuntos de base empleados def-TZVP están incluidos en el software. En primer lugar se ha llevado a cabo la optimización completa del clúster Au<sub>42</sub>. A continuación se ha situado sobre la superficie (111) la molécula que representa al ligando carbeno N-heterocíclico con dos sustituyentes metilo o con un sustituyente metilo y otro butilo. La optimización de la interacción entre el ligando carbeno y la superficie del metal se ha llevado a cabo fijando las posiciones de todos los átomos de oro del clúster Au<sub>42</sub>, a excepción de la de los átomos que interaccionan con el ligando.

La energía de interacción entre los fragmentos ha sido obtenida, a nivel DFT-TPSS, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)}$$

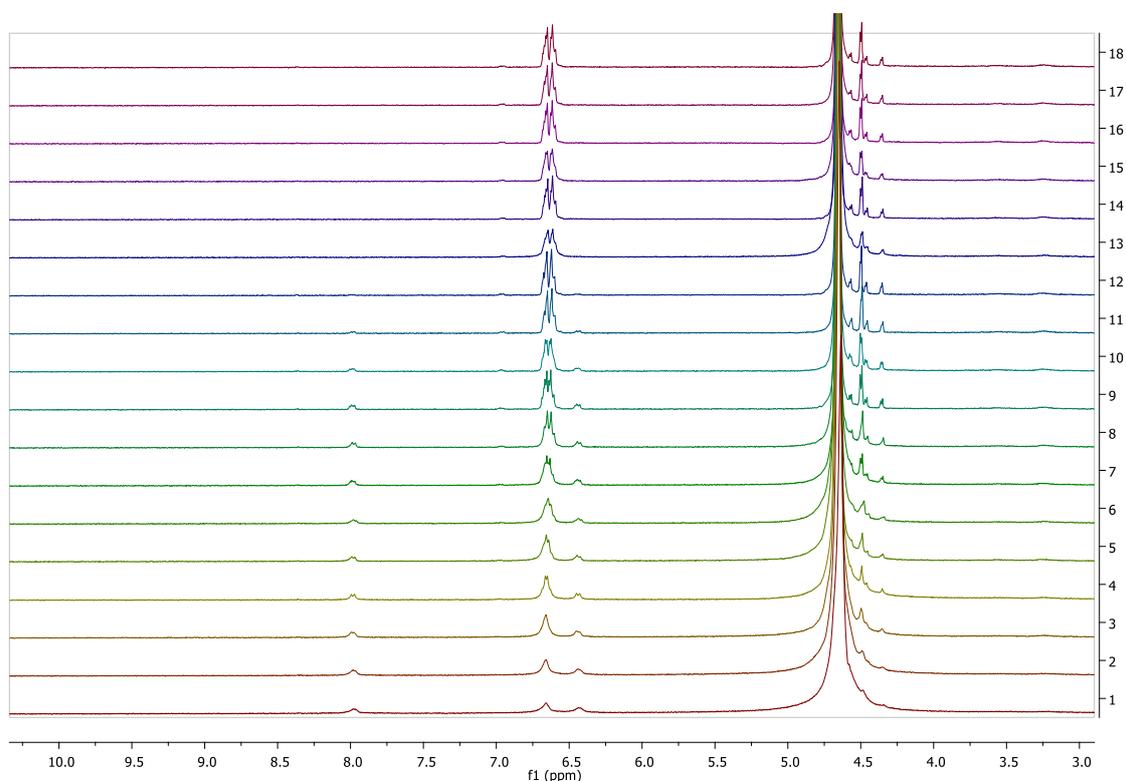
Esta ecuación sirve para llevar a cabo la corrección de counterpoise (cp) al error de la superposición de conjuntos de base, proporcionando la energía de interacción entre dos fragmentos A (ligando carbeno) y B (clúster Au<sub>42</sub>).

## 6 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA, ORO Y BIMETÁLICAS DE ORO-PLATA ESTABILIZADAS CON EL LIGANDO POLIVILPIRROLIDONA.

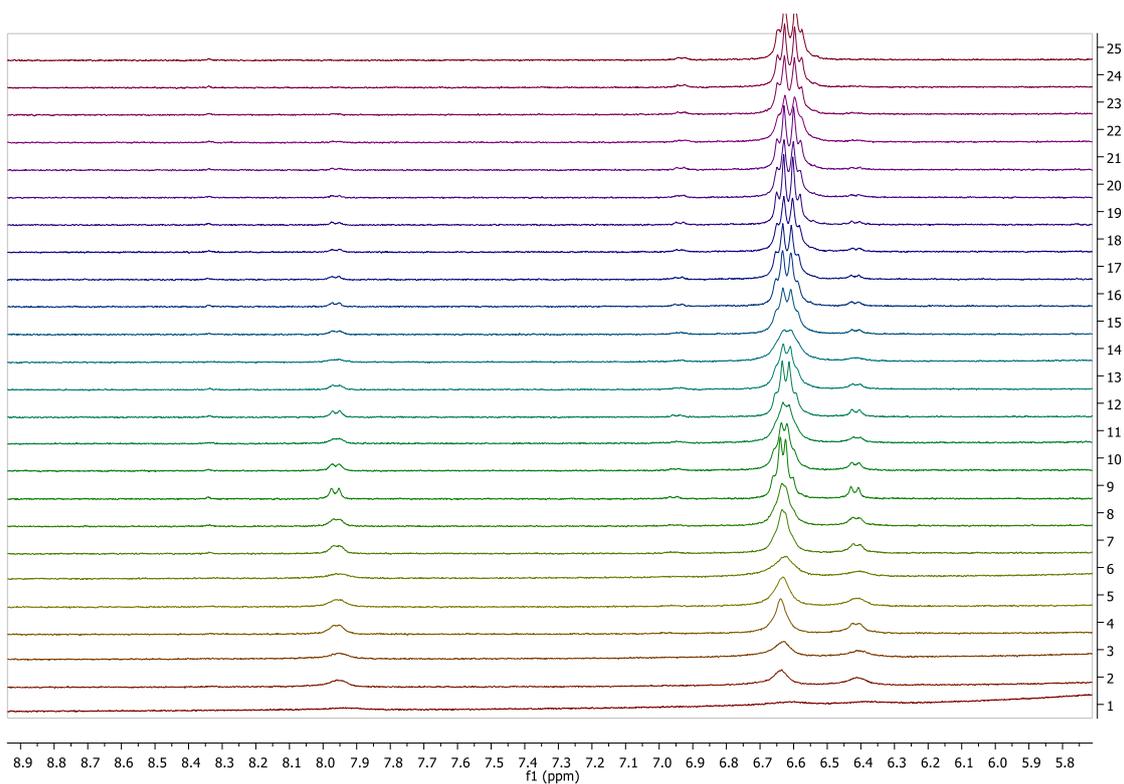
La reducción de 4nitrofenol a 4-aminofenol en presencia de borohidruro de sodio se ha estudiado a una temperatura de 293 K empleando la técnica de resonancia

magnética nuclear de  $^1\text{H}$ . El procedimiento es el siguiente: se añaden en un tubo de resonancia magnética nuclear 0.1 mg de 4-nitrofenol, la carga de catalizador y se añade un 1 mL de agua deuterada. Tras esto, se añaden  $\approx 0.1$  mg de borohidruro de sodio y el progreso de la reacción se lleva a cabo mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ .

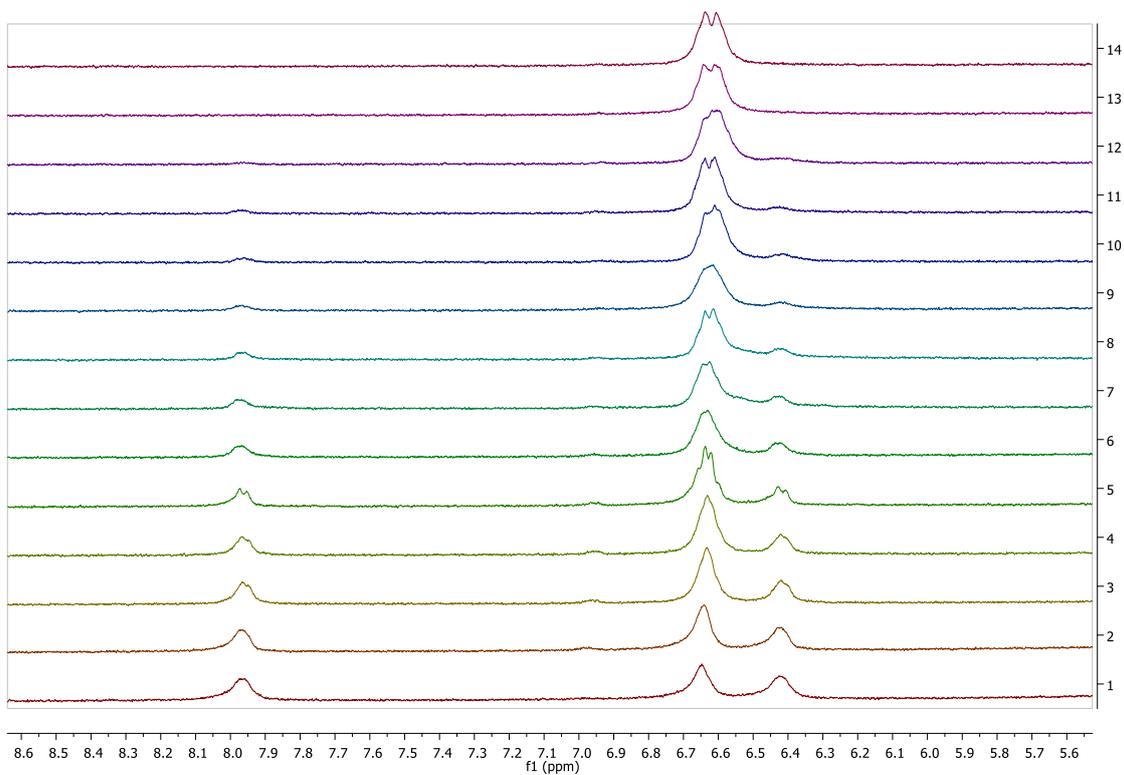
En las figuras que aparecen a continuación se muestran los espectros recogidos de las reacciones de reducción de 4-nitrofenol empleando como catalizadores las nanopartículas de plata **48** y las de oro **49**.



Monitorización de la reacción de reducción de 4-nitrofenol empleando nanopartículas de plata (**48**) como catalizador.



Monitorización de la reacción de reducción de 4-nitrofenol empleando nanopartículas de plata (49) como catalizador.



Monitorización de la reacción de reducción de 4-nitrofenol empleando nanopartículas de plata (50) como catalizador.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Sheldrick, G. M. SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (2) Farrugia, L. J. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837.
- (3) Weber, S. *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 565.
- (4) Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D. A.; Murray, H. H.; Fackler, J. P. **1989**, *26*, 85.
- (5) Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. *Chemical Communications* **1976**, 353.
- (6) Fernandez, E. J.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. P., Jr. *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 8069.
- (7) García-Barrasa, J. *Tesis doctoral*, Universidad de La Rioja, Logroño, **2010**.
- (8) Crespo, J.; García-Barrasa, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Sáenz, Y.; Torres, C. *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, *14*.
- (9) Miranda-Rojas, S.; Muñoz-Castro, A.; Arratia-Perez, R.; Mendizabal, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 20363.
- (10) Fliegl, H.; Lehtonen, O.; Sundholm, D.; Kaila, V. R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 434.
- (11) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 146401.





