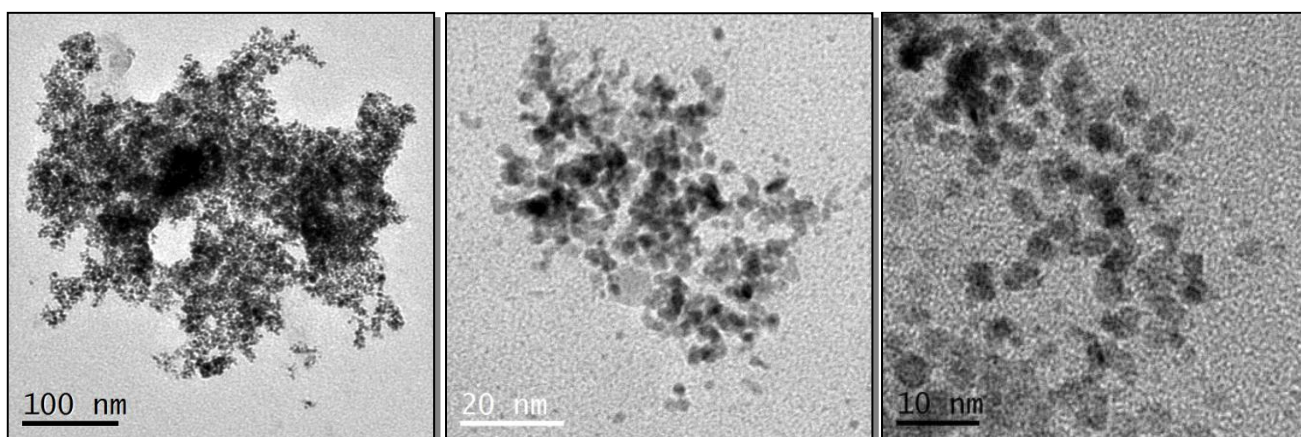




**Universitat Autònoma
de Barcelona**

**Facultat de Ciències
DEPARTAMENT DE QUÍMICA**

Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques
Laboratori d'iniciació a la recerca i treball de fi de màster



**Síntesi de nanopartícules de platí per mitjà
de metallosurfactants**

Andreu Ruiz de la Oliva

Setembre 2010

Supervisor: Dr. Joan Suades Ortuño

Memòria presentada per superar el mòdul de “Laboratori d’Iniciació a la Recerca i treball de fi de màster” corresponent al Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques.

Andreu Ruiz de la Oliva

Vist i plau,

Dr. Joan Suades Ortuño

Dr. Josep Ros Badosa

Bellaterra, 1 de setembre del 2010

RESUM

En aquest treball es descriu un nou mètode per a la síntesi de nanopartícules de platí per mitjà de metallosurfactants preparats amb fosfines ambifíliques. L'objectiu bàsic consisteix en aprofitar la capacitat d'aquests compostos per formar agregats col·loïdals a fi d'afavorir i intentar controlar els processos de formació de nanopartícules metàl·liques.

S'han emprat tres fosfines ambifíliques $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}; n=2 (\text{L}_2), n=6 (\text{L}_6), n=10 (\text{L}_{10})\}$ per tal d'estudiar la influència de la llargada de la cadena hidrocarbonada en el procés de formació de nanopartícules. D'aquests tres lligands, s'han sintetitzat i caracteritzat els compostos L_6 i L_{10} seguint els procediments descrits en estudis anteriors

Per a la síntesi i estudis de complexació amb K_2PtCl_4 , s'han fet servir unes condicions de treball que faciliten la formació de nanopartícules de platí. L'anàlisi dels complexos de platí existents en el medi de reacció mitjançant RMN ^{31}P ha demostrat que es formen espècies *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}_n)]$ en tots els casos i que l'augment de la temperatura de reacció afavoreix la formació de complexos quelats (P,O). Aquest fenomen és més important en els lligands amb la cadena hidrocarbonada més curta ($\text{L}_2 \gg \text{L}_6 > \text{L}_{10}$).

S'han dut a terme estudis d'adsorció i d'agregació mitjançant mesures de tensiometria i de Dynamic Light Scattering (DLS) per tal de poder determinar les propietats tensioactives dels metallosurfactants i comparar-les amb estudis anteriors.

Finalment, per tal d'obtenir nanopartícules de platí, s'ha dut a terme la reducció després de la formació dels metallosurfactants fent servir borhidru de sodi com agent reductor. La caracterització de les nanopartícules s'ha centrat en l'ús de tècniques de microscòpia electrònica.

AGRAÏMENTS

Aquest treball de recerca ha estat possible amb l'ajuda d'un gran nombre de persones i voldria agrair especialment:

- Al Dr. Joan Suades per la seva supervisió constant del projecte relacionat amb una de les seves línies d'investigació personals, com és la síntesi i estudi de compostos metallosurfactants. El seu ampli coneixement tan en tècniques d'anàlisi com de síntesi han permès endinsar-me en el món de la recerca, i realitzar un interessant treball aplicat a un camp tan potent com és el de les nanopartícules.
- Al Dr. Josep Ros per guiar-me en el món de les nanopartícules i acollir-me dins el grup de recerca "Química de Coordinació amb Lligands Funcionalitzats" (LLIGFUN) de la Unitat de Química Inorgànica (Departament de Química, UAB).
- Al Dr. Francesc Comelles, del Departament de Tecnologia de Tensioactius del IIQAB-CSIC, per la col·laboració en els anàlisis de tensiometria. I al Dr. Ramon Barnadas, del Departament de Bioquímica i Biologia Molecular de la UAB, per la col·laboració en els anàlisis de *Dynamic Light Scattering*.
- Als companys de grup que m'han permès treballar d'una manera dinàmica i enriquidora, i alhora entretinguda. Com a valoració personal, crec que sense cap mena de dubte és un dels millors grups de recerca del Departament de Química per la gran qualitat del professorat que aglutina el propi grup i el seu gran nombre d'estudiants (doctorands, màsters, etc.), tots ells amb unes excel·lents qualitats humanes. M'agradaria agrair especialment a l'estudiant de doctorat Joan Lecina per la seva permanent ajuda dins la rutina del laboratori, sobretot els primers dies. També, donar especial atenció a l'ajuda rebuda per part del Dr. Jordi Garcia-Antón per a l'obtenció de les imatges de microscopia electrònica.

Resum

Agraïments

Índex

1. Introducció	1
1.1. Lligands surfactants	1
1.2. Complexos metallosurfactants	3
1.3. Nanopartícules metàl·liques	4
2. Objectius	7
3. Resultats i discussió	8
3.1. Síntesi dels lligands fosfina L ₆ i L ₁₀	8
3.2. Estudis de formació de metallosurfactants	15
3.3. Estudis d'adsorció i d'agregació dels metallosurfactants	18
3.4. Estudis de formació de nanopartícules de platí	23
4. Part experimental	26
4.1. Síntesi dels precursors Cl(CH ₂) _n SO ₃ Na	26
4.2. Síntesi dels lligands Ph ₂ P(CH ₂) _n SO ₃ Na	27
4.3. Síntesi de complexos de platí	28
4.4. Síntesi de nanopartícules de platí	29
5. Conclusions	30

Acrònims i abreviatures

Annex

Referències

1. INTRODUCCIÓ

Una de les línies d'investigació que s'han desenvolupat dins el grup de recerca en lligands funcionalitzats durant els últims 15 anys és la síntesi de lligands ambifílics, fet que ha permès desenvolupar nous materials inorgànics amb propietats tensioactives. Per aconseguir aquests compostos s'han fet servir fosfines per la seva gran capacitat coordinant a centres metàl·lics i la seva possibilitat de funcionalització.

1.1. Lligands surfactants

En aquest primer apartat, es presenten les propietats tensioactives dels lligands, així com també una visió retrospectiva de les diferents publicacions que han anat sorgint durant els últims anys, que han permès arribar als lligands fets servir en aquest treball.

Els **tensioactius** són molècules ambifíliques. Aquest caràcter ambifílic apareix quan una molècula disposa alhora d'un grup hidrofílic i d'un hidrofòbic. La part hidrofòbica generalment està formada per una o més cadenes alquíliques, mentre que la hidrofílica és un fragment polar que en ocasions pot tenir càrrega, com és el cas en el present treball. Les propietats tensioactives confereixen a aquestes molècules la capacitat d'adsorbir-se en les interfícies i agregar-se espontàniament a partir d'un valor definit de concentració formant estructures supramoleculares (micel·les i vesícules).

Una de les vies més atractives per aconseguir compostos metàl·lics amb propietats tensioactives consisteix en fer servir molècules ambifíliques funcionalitzades amb grups coordinants (Figura 1). Aquest tipus de lligands tenen propietats tensioactives o surfactants i són anomenats de forma general com a **ligands surfactants**. En el nostre cas, el grup coordinant és una fosfina, el qual permet la formació d'enllaços molt estables i inerts amb metalls de transició.

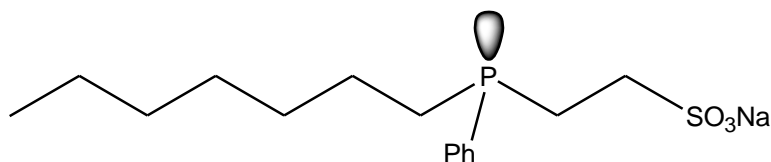


Figura 1. Estructura molecular d'una fosfina ambifílica.

Les primeres publicacions de lligands surfactants que es coneixen són de principis dels anys 90.¹ En el nostre grup, s'estudiaren uns primers lligands que tenien una part polar no iònica, com ara cadenes poliéters,² però en casos posteriors es van fer servir molècules amb grups iònics sulfonat^{3,4} (Figura 2). En la majoria de casos, s'estudiaren les característiques tensioactives i coordinatives de fosfines amb cadenes poliéters.

Així doncs, es va poder observar la seva capacitat per formar complexos hemilàbils on la coordinació pot ser monodentat (P), bidentat (O,P) o tridentat (O,O,P).^{2,5}

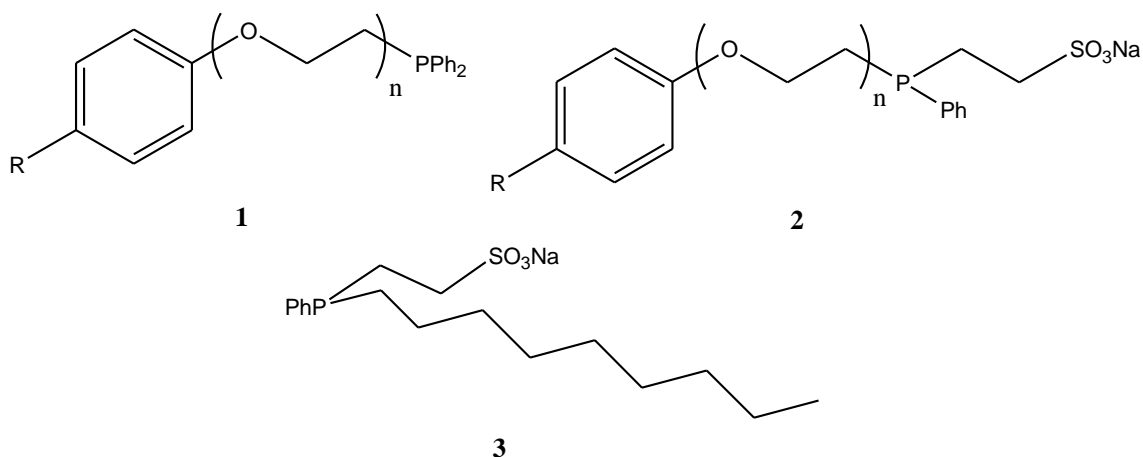


Figura 2. Selecció de lligands fosfina publicats en el grup, (1-3) *Suades, et al.*³ Nota: R = C₉H₁₉, n = 1-11

Els estudis més recents s'han centrat en la síntesi de complexos fent servir fosfines amb una cadena alifàtica i grups sulfonats. El treball de *Parera et al.*⁶ presenta una nova família de lligands amb l'objectiu de determinar les seves propietats tensioactives i factors que influeixen en l'agregació dels seus complexos. Un d'aquests factors és la posició relativa entre el grup coordinant i el grup iònic.

En aquest últim treball s'ha estudiat la influència de la posició del grup polar en les propietats d'agregació dels lligands surfactants i dels compostos metallosurfactants. Així, mentre que en les publicacions anteriors s'havien sintetitzat lligands amb el grup polar unit a prop de l'àtom de fòsfor, aquests s'han centrat en situar el grup polar al costat oposat del grup hidrofòbic (Figura 3).

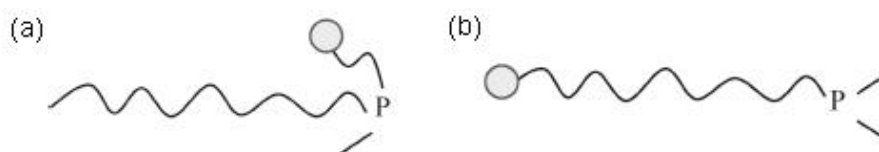


Figura 3. Comparació estructural de les dues fosfines, (a) grup polar a prop de l'àtom de fòsfor; (b) grup polar lluny de la fosfina. Nota: el cercle representa el grup polar.

Fer servir lligands fosfina amb grups sulfonats en posicions oposades a l'àtom de fòsfor fa que s'aconsegueixin comportaments interessants pel que fa a les seves propietats tensioactives. Així, aquests lligands provoquen que el nucli metàl·lic estigui en la part hidrofòbica i, per tant, el metall es trobi situat a la part interna dels agregats, aspecte interessant per a la síntesi de nanopartícules.

Un altre factor important és el de la pròpia llargada de la cadena lineal, ja que li pot conferir més o menys capacitat d'adsorció i formació d'agregats. Per això, les **fosfines *n*-alquilsulfonades** han estat escollides com a candidates per a lligands surfactants ja que permeten l'estudi de la variació de la cadena amb molta facilitat per la seva simplicitat estructural. Així, l'estudi dels lligands amb 2, 6 o 10 grups metilens poden aportar informació sobre la influència de la llargada de la cadena en les propietats d'agregació tan dels lligands com dels corresponents complexos metallosurfactants.

1.2. Complexos metallosurfactants

D'una manera general, els **complexos metallosurfactants** es poden definir com aquells compostos de coordinació que tenen propietats tensioactives. Aquest tipus de complexos han estat concebuts per a diferents propòsits en el que es vol incorporar les propietats del metall (color, paramagnetisme, càrrega variable, sensibilitat al pH, reactivitat química, etc.) al nou compost. Cal destacar que malgrat els pocs treballs publicats, el concepte de metalls amb propietats tensioactives és molt singular i, alhora, és atractiu per un ampli ventall de possibles aplicacions. Aquestes aplicacions es poden estendre per camps tan diversos com l'enregistrament d'imatges per ressonància magnètica,⁷ els materials mesoporosos,⁸ els agents solvatocròmics,⁹ les nanopartícules¹⁰ i la medicina.¹¹

Els complexos metallosurfactants es poden classificar en dos grans grups segons les característiques del lligand:

- Complexos metallosurfactants formats amb lligands no tensioactius, on la part polar és el centre metàl·lic complexat.
- Complexos metallosurfactants formats amb lligands tensioactius, on la part polar és troba situada en un grup que no conté el centre metàl·lic.

El grup més estudiat és el primer, on el cap polar inclou el centre metàl·lic (un cop format el complex) i el lligand per si sol no és tensioactiu. D'aquest tipus cal destacar els treballs de *Walker et al.*¹² on es parla de lligands amina polidentats no tensioactiu, però els seus complexos amb Co (III) sí que adquireixen propietats surfactants. Avui en dia es pot trobar un ampli ventall de treballs dedicats a la síntesi de lligands amina o éters corona per a la complexació d'altres metalls tant diversos com ara Cu (II), Ni (II) i Ag (I).^{13,14} Del segon grup, és interessant destacar les publicacions de *Fell et al.*^{1(a)} i *Hanson et al.*^{1(b),(c)} on es fan servir lligands tensioactius en processos de catàlisi. També, en el nostre grup de recerca en particular, els treballs de *Valls et al.*⁴ publiquen complexos de Pd (II) amb fosfines sulfonades (Figura 4).

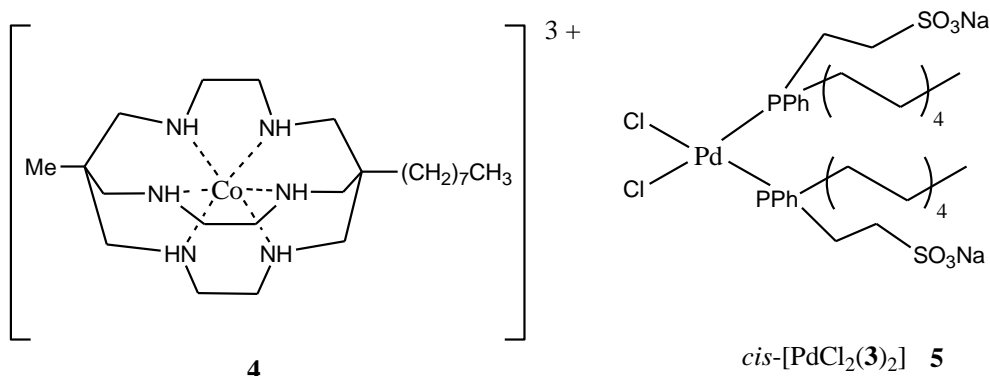
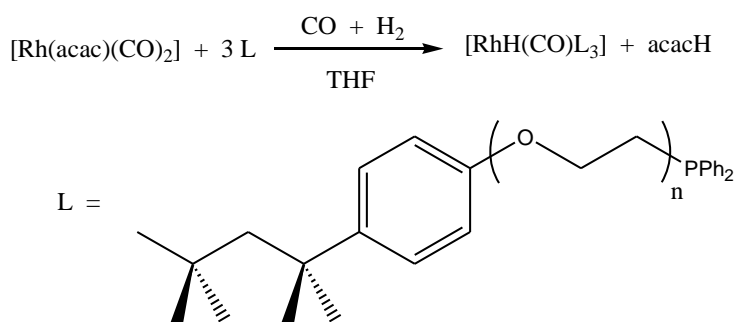


Figura 4. Selecció de metallosurfactants: (**4**) complex de Co (III) amb un lligand no tensioactiu, Walker *et al.*¹² i (**5**) complex de Pd (II) amb un lligand tensioactiu iònic, Valls *et al.*⁴

A banda d'investigar les seves propietats surfactants i d'agregació, aquests complexos són interessants per poder-los aplicar en processos catalítics. Bastants estudis ja han aconseguit assajos interessants en catàlisi homogènia o heterogènia després de fer servir metallosurfactants en el medi de reacció.¹⁵ La formació de micel·les és un camp interessant a explorar perquè permet portar a lloc reaccions a les interfases, ja que representa un sistema micro-heterogeni. Encara que hi ha un important nombre d'estudis en catàlisi, en pocs casos s'han estudiat les seves propietats tensioactives perquè el metallosurfactant es forma en el medi de reacció i no és aïllat ni completament caracteritzat.

Entre les publicacions de catàlisi, resulta d'especial interès el treball de van Leeuwen *et al.* que estudia el comportament d'agregació i l'activitat catalítica d'una sèrie de complexos de Rh (I).¹⁶ En el nostre grup, també s'han fet estudis de catàlisi amb el complex [RhH(CO)L₃] per a la reacció d'hydroformilació del 1-octè (Esquema 1).³



Esquema 1

1.3. Nanopartícules metàl·liques

Atès que el present treball està orientat a utilitzar les propietats dels metallosurfactants per a la preparació de nanopartícules, en aquest últim apartat introductori, es donarà una visió general de les propietats i la síntesi de nanopartícules metàl·liques.

Recentment, un extens article de revisió publicat per *Feldmann et al.*¹⁷ descriu en detall el camp de les nanopartícules, que cada cop pren més força en aplicacions com la medicina¹⁸ o en sensors moleculars.¹⁹ Les **nanopartícules metàl·liques** (NPs) són un tipus de nanosistema que, alhora, es poden classificar segons les seves propietats i característiques físiques. Per posar alguns exemples, a la literatura podem trobar nanopartícules *SAMs*,²⁰ *quantum dots* semiconductors,²¹ *core-shells* magnètics,²² etc.

L'estudi durant aquests últims 20 anys de les nanopartícules metàl·liques han permès analitzar les seves singulars propietats (electròniques, òptiques, etc.) mitjançant diferents processos físics. Els fenòmens quàntics que es donen a la nano-escala estan estretament relacionat amb el valor del quocient S / V (superfície/volum). Per tant, quan parlem de nanopartícules aquest valor és força alt i repercuteix en les seves propietats superficials, òptiques i electròniques.

Les propietats més estudiades solen ser les superficials i les òptiques. Quan es parla de fenòmens superficials, hom es refereix als processos que es donen a la superfície (adsorció, catàlisi, transferència electrònica, etc.). Les propietats òptiques acostumen a ser un aspecte clau en l'estudi de les nanopartícules. El més destacable en els fenòmens òptics són els plasmons superficials provocats per la interacció entre la llum i els electrons en superfície. Aquest fet és observat en forma d'una banda d'absorció de radiació característica i s'explica per la desestabilització dels electrons, que oscil·len a certes energies. Els plasmons superficials dependrà de la forma, mida i naturalesa de la nanopartícula, i junt amb processos de dispersió s'observa una certa coloració en les dissolucions.²³

Durant els últims anys, les publicacions sobre el camp de les nanopartícules s'ha vist incrementat d'una forma espectacular. De fet, el nostre grup de recerca ha focalitzat gran part de la recent investigació en la síntesi d'aquests compostos,²⁴ complementant així la síntesi i caracterització dels complexos precursors. Actualment, en la bibliografia es coneixen molts mètodes de síntesi de nanopartícules metàl·liques, però el procediment més usual és fer servir dissolucions del precursor metàl·lic, a més d'afegir l'agent estabilitzador de les nanopartícules i l'agent reductor.

El metall central de les nanopartícules metàl·liques pot ser de naturalesa molt diversa, però els casos més estudiat són les nanopartícules d'or i plata.²⁵ Avui en dia, bastants estudis centrats en Pd ²⁶ o Pt ²⁷⁻²⁸ estan prenent força i interessa buscar noves rutes de síntesi. La síntesi de nanopartícules ha d'anar seguida d'un mètode adequat d'estabilització que permeti controlar l'agregació, fet que es pot donar per dos maneres diferents: per carga o per impediment estèric.

En aquesta línia, ja es coneixen alguns treballs, com ara el de *Király et al.*, on es fan servir molècules ambifíliques o surfactants per estabilitzar les nanopartícules de Pd (PdNPs).²⁹ Els treballs posteriors de *Nishiyama et al.*³⁰ i *Yang et al.*³¹ també segueixen la mateixa línia, però aquesta vegada basats en Pt (PtNPs) i fent servir molècules surfactants iòniques del tipus C₁₄TABr (bromurs de tetradeciltrimetilamoni). En el mateix treball de *Yang*, es presenten diferents mètodes de síntesi de nanopartícules de Pt i s'observa com cada mètode canvia la forma de les nanopartícules (octaèdriques, cúbiques i poroses), tal com es pot veure a la Figura 5.

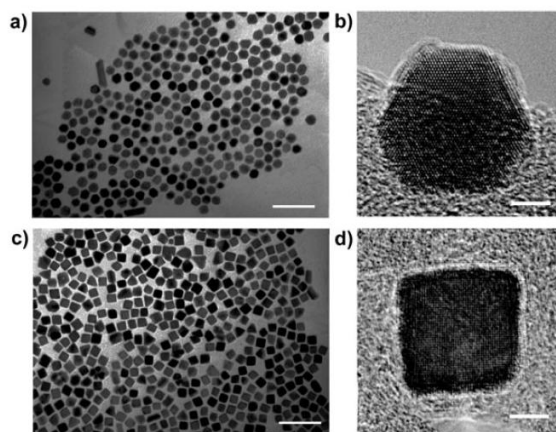


Figura 5. Imatges de TEM de nanopartícules basades en platí (PtNPs) publicades per *Yang et al.*³¹ (a-b) nanopartícules de Pt octahèdriques (c-d) nanopartícules de Pt cúbiques. L'escala és 50nm (imatges esquerra) i 3nm (imatges dreta)

2. OBJECTIUS

Aquest treball segueix la línia d'investigació del grup de recerca basada en l'estudi de complexos metallosurfactants i les seves propietats tensioactives. A partir de l'estudi previ d'una nova família de lligands fosfina *n*-alquilsulfonades presentats en una Tesi Doctoral anterior, l'objectiu principal del present treball és desenvolupar una nova ruta sintètica de nanopartícules de platí. Els objectius plantejats es poden resumir en:

- Sintetitzar lligands que permetin formar metallosurfactants i, alhora, estabilitzar les nanopartícules de platí.

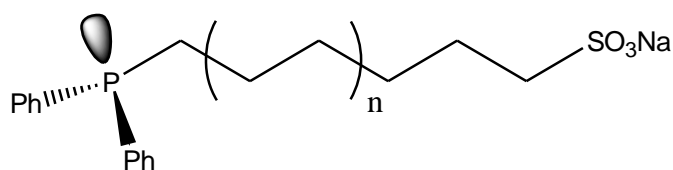


Figura 6. Representació de lligands *n*-alquilsulfonats.

- Sintetitzar i estudiar els metallosurfactants formats en un medi òptim per a la formació de nanopartícules de platí.
- Estudiar la formació de nanopartícules de platí a partir dels metallosurfactants.

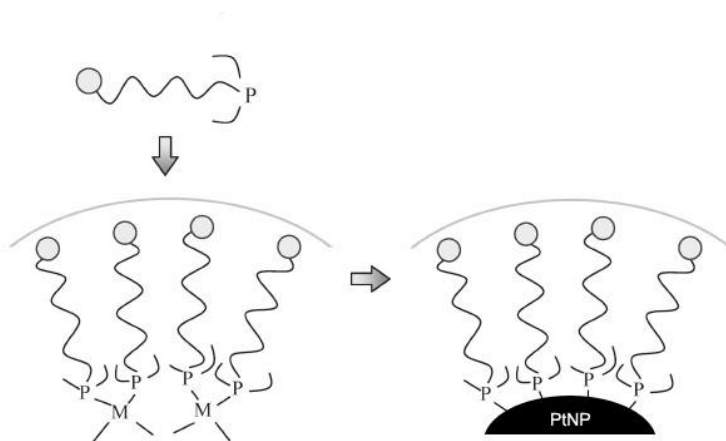


Figura 7. Representació gràfica del camí que segueix el lligand per estabilitzar les nanopartícules de platí.

- Estudiar la influència de la llargada del lligand estabilitzant en la mida de les nanopartícules.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Síntesi dels lligands fosfina L_6 i L_{10}

En aquest apartat es descriu la síntesi i caracterització dels compostos orgànics que s'han utilitzat com a lligands dels complexos de coordinació i, més tard, estabilitzadors de les nanopartícules. Tal com s'ha comentat, un dels objectius d'aquest treball és preparar els lligands amb propietats tensioactives, per tal d'estudiar efectes en la coordinació al platí (II) i en la formació de les nanopartícules de platí metàl·lic.

En primer lloc, és necessari que la molècula presenti un cert caràcter ambifílic, ja que és una característica imprescindible en un tensioactiu. Però, també, és de vital importància que la molècula sigui soluble en aigua atès que es duran a terme els estudis d'agregació i formació de nanopartícules en medi aquós. Per això el grup polar de la molècula ambifílica és el sulfonat sòdic, que ens permetrà solubilitzar fàcilment els productes en aigua.

Així doncs, en aquesta ocasió s'ha escollit una sèrie de tres membres de difenilfosfines en què la tercera posició de coordinació l'ocupa una cadena lineal alquílica, més o menys llarga, que té el grup sulfonat sòdic a l'extrem oposat al de l'àtom de fòsfor (Figura 8). Es tracta d'una família de fosfines ambifíliques ja estudiats en *Parera et al.*⁶ i els anomenem **lligands L_n** , on n equival al nombre de carbonis de la cadena.

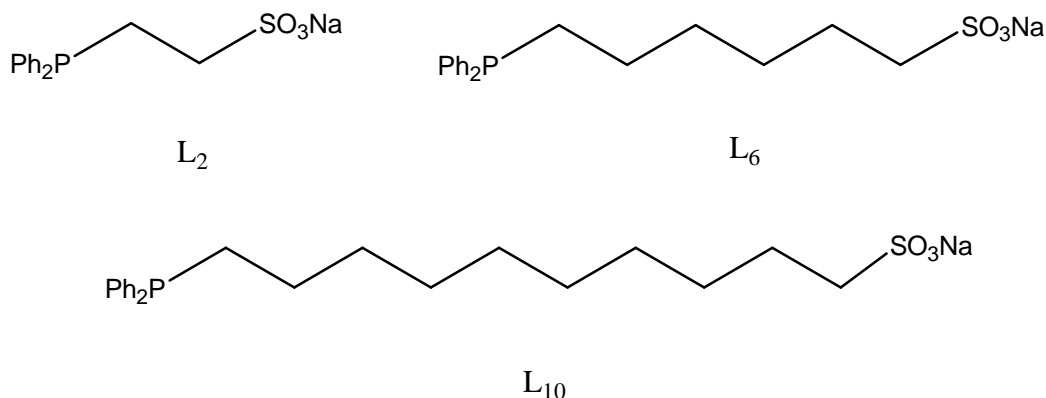


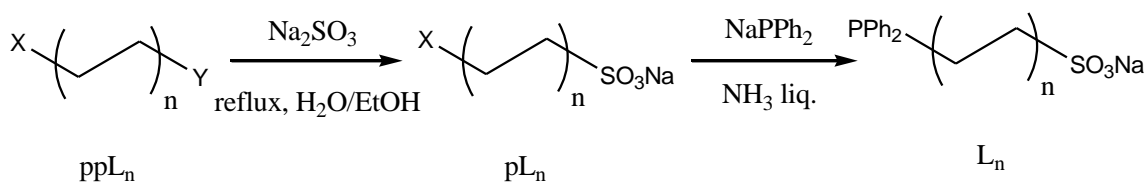
Figura 8. Representació dels lligands: difenilfosfinoetansulfonat sòdic, L_2 , 6-(difenilfosfino)hexan-1-sulfonat sòdic, L_6 , i 10-(difenilfosfino)decan-1-sulfonat sòdic, L_{10} .

La síntesi dels lligands s'ha centrat en només els L_6 i L_{10} , ja que el lligand L_2 és àmpliament conegut i caracteritzat per diferents publicacions anteriors.³²⁻³³ A més, arrel de la Tesi Doctoral que precedeix aquest treball,³⁴ s'ha disposat d'una gran quantitat del lligand L_2 i no ha calgut sintetitzar-ne de nou. En canvi, la síntesi dels altres dos lligands, L_6 i L_{10} , resulten més interessants per la seva major dificultat sintètica. De fet, el lligand L_2 es coneix des de finals dels anys 80 i s'ha estudiat per a finalitats

catalítiques.³² Posteriorment s'han publicat estudis amb pal·ladi i platí.³³ En concret, els complexos de platí s'han estudiats per possibles aplicacions anticanceroses³⁵ i el propi lligand L_2 és un excel·lent punt de partida per sintetitzar fosfines de major complexitat.^{4,36}

La ruta sintètica, de forma general, vindria donada pels següents passos i valdria per a la síntesi de tots 3 lligands (Esquema 2):

- **1^{er} pas: Síntesi del precursor halosulfonat**, $X(CH_2)_nSO_3Na$. El primer pas correspon a una substitució nucleofílica en què un dels halògens del dihalur $X(CH_2)_nY$ és substituït per un grup sulfonat.
- **2^{on} pas: Síntesi del lligand fosfina**, $Ph_2P(CH_2)_nSO_3Na$. El segon pas és també una substitució nucleofílica en què l'halogen més inert és bescanviat per un grup difenilfosfur, que és preparat *in situ* mitjançant la reducció de PPh_3 amb sodi metàl·lic en medi amoniacal.



Esquema 2

$n = 1$ ($X=Y=Br$), 3 ($X=Cl$, $Y=Br$) i 5 ($X=Y=Cl$)

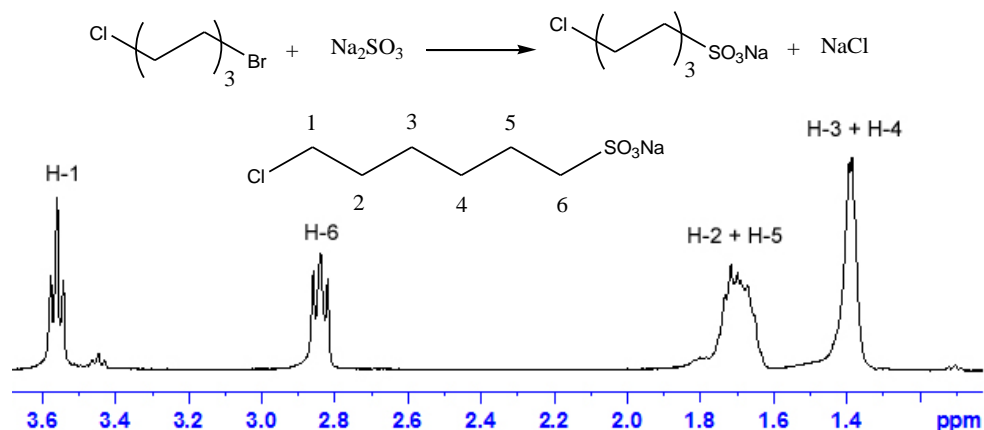
La principal dificultat, que presenta la síntesi d'aquests lligands, se centra en la naturalesa dels precursors dihalogenat (ppL_n) i halosulfonat (pL_n), i la fàcil oxidació dels lligands finals. Els primers permeten fàcilment donar subproductes indesitjats amb solubilitats semblants al nostre producte. I en segon lloc, el contacte dels lligands amb l'oxigen de l'aire fa que s'oxidin fàcilment, fet que justifica l'ús de tècniques Schlenk durant el segon pas de la ruta sintètica.³⁷

Malgrat que l'estructura dels tres lligands és molt semblant, les seves síntesis presenten algunes diferències degut a les dificultats de trobar, a nivell comercial, alguns productes de partida. Mentre que $Br(CH_2)_2SO_3Na$ (pL_2) és comercial i s'evita fer el primer pas, els altres precursors halosulfonats (pL_6 i pL_{10}) són sintetitzats a partir dels precursors dihalogenats comercials del tipus $X(CH_2)_nY$ (ppL_n).

Síntesi del precursor $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ (pL_6):

Idealment, es pretén que els dos halògens siguin diferents ($X \neq Y$) de manera que la seva diferència de labilitat permeti una major selectivitat en la reacció amb l'anió sulfít, evitant així la formació de subproductes, principalment disulfonats i hidroxisulfonats.

En la síntesi de pL_2 , es parteix del **1,2-dibromoetà** (ppL_2), tal com es descriu en els treballs de *Marvel et al.*,³⁸ i es pot evitar la formació del disulfonat ja que està poc afavorit per interaccions electrostàtiques. Però el cas del pL_6 és diferent perquè la cadena alquílica és més llarga i les posicions extremes interaccionen menys entre sí, per tant permet més fàcilment la formació del disulfonat. Per aquesta raó, la síntesi del precursor pL_6 fa servir **1-bromo-6-clorohexà** (ppL_6) a fi d'afavorir la substitució nucleofílica sobre un dels extrems de la cadena hidrocarbonada. Aquest canvi comporta que no sigui necessari fer una addició lenta d'un dels reactius sobre l'altre ni afegir un excés del compost dihalogenat, ja que la velocitat en la substitució nucleofílica dels dos grups sortints és prou diferent. Per tant, la primera etapa per a la síntesi de L_6 vindria donada per l'Esquema 3.



Esquema 3
 $^1\text{H-NMR}$ en D_2O de pL_6

En aquestes últimes condicions esmentades no es detecta la presència de l'alcohol (hidròlisi de l'enllaç Cl-C) i les restes del producte disulfonat es poden eliminar amb facilitat recristal·litzant el cru de reacció amb etanol absolut.

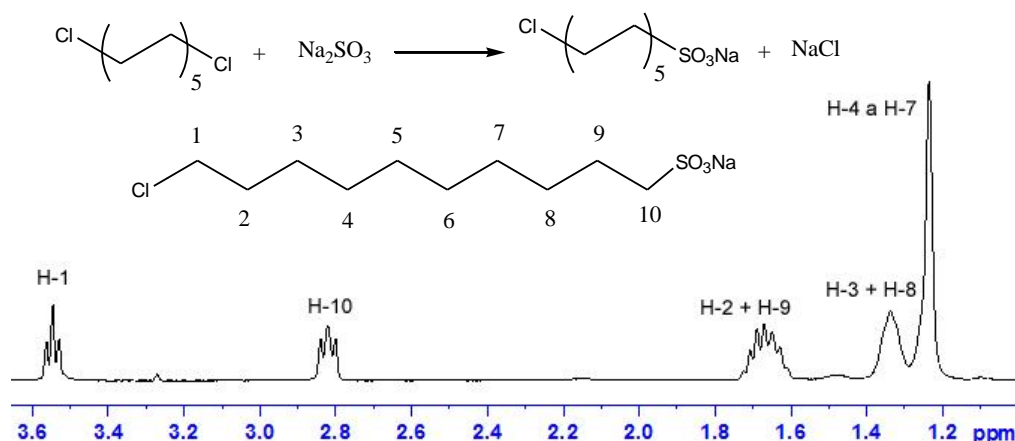
El producte $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ pur es va caracteritzar mitjançant espectroscòpia $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$. El $^1\text{H-NMR}$ mostra la presència del triplet a 3.58 ppm corresponents als protons del metilè unit a clor. També és molt característic el multiplet centrat a 2.82 ppm que correspon als protons del metilè unit al grup sulfonat.³⁹ Per altra banda, en el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ s'identifiquen senyals dels carbonis units als grups sulfonat i clorur que

apareixen a camps baixos, com a conseqüència de la pèrdua de densitat electrònica en l'àtom de carboni unit a un grup electroatrant.

Un anàlisi dels espectres IR ens confirma la presència del grup SO_3 per una sèrie de bandes situades a 1179 i 1046 cm^{-1} assignables als modes de vibració de tensió dels enllaços S-O.

Síntesi del precursor $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ (pL_{10}):

Per a la síntesi del lligand L_{10} , el mètode es complica per diversos factors: el precursor halosulfonat pL_{10} tampoc és comercial, com en el cas de pL_6 , i el precursor dihalogenat 1-bromo-10-clorodecà tampoc és accessible. Per aquestes raons, es fa servir **1,10-diclorodecà** (ppL_{10}) amb els problemes associats a la selectivitat i, per tant, obtenció de subproductes indesitjats. Per tant, la primera etapa per a la síntesi de L_{10} vindria donada per l'Esquema 4.



Esquema 4
 $^1\text{H-NMR}$ en D_2O del pL_{10}

Una alternativa a l'ús del 1,10-diclorodecà podria ser el 1,10-dibromodecà, tal com asseguren els treballs de *Jacobson et al.*,⁴⁰ però en realitat també presenta bastants problemes ja que l'hidròlisi de l'enllaç Br-C afavoreix la formació de l'alcohol.⁶ Aquest fet s'explica pel caràcter més inert de l'enllaç Cl-C front del Br-C i provoca que les diferents reaccions de substitució siguin més lentes. D'aquesta manera, l'alentiment de les velocitats de les reaccions fa que la velocitat d'hidròlisi sigui molt més lenta en comparació a l'atac nucleofílic del sulfid i s'afavoreixi bàsicament aquest últim de forma important.

En aquest cas, sí és important tenir molt ben controlades les condicions de reacció per reduir el màxim possible la quantitat de disulfonat en el cru de reacció. Per tal que això sigui possible, s'addiciona molt lentament el Na_2SO_3 (aq) sobre la mescla inicial a reflux. A més, un cop el reflux s'atura és necessari recristal·litzar diverses vegades per eliminar les fraccions de disulfonat i NaCl (Figura 9). La puresa del producte final es pot estimar per mitjà de la integració dels senyals de l'espectre de ^1H -NMR, que permet quantificar en quina proporció es troben les diferents espècies en la mescla abans d'una primera recristal·lització (a) i després d'aquesta (b).

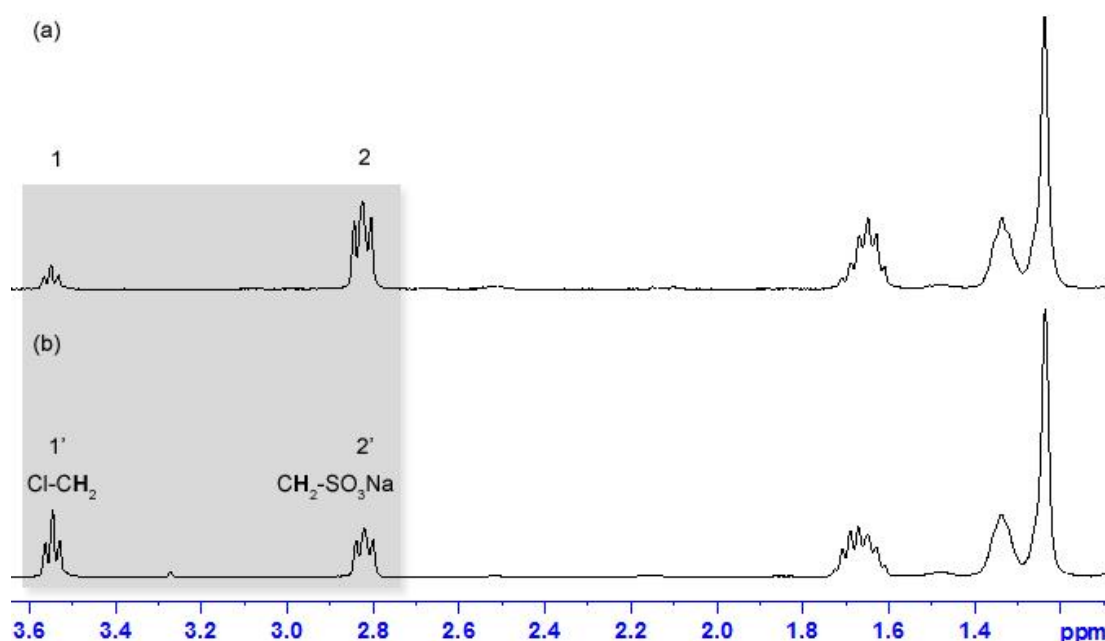


Figura 9. Comparació dels espectres de ^1H -NMR en D_2O (a) del cru de reacció format per $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ i $\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$, i (b) un cop recristal·litzat.

Un anàlisi exhaustiu dels espectres ^1H -NMR i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR permet assignar totes els senyals als diferents hidrògens i carbonis metilènics, respectivament.⁶ Els senyals de $\text{Cl}-\text{CH}_2$ i CH_2-S del $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ (pL_{10}) són pràcticament iguals en comparació amb el precursor pL_6 .

Síntesi dels lligands $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 6, 10$):

Un cop els precursors halosulfonats són sintetitzats i recristal·litzats, es porta a terme el segon pas de la reacció que es caracteritza per dur a terme la reacció en amoníac líquid. A diferència del primer pas que es portava a terme en reflux convencional, aquest segon pas té complicacions afegides per la naturalesa del medi de reacció, ja que és necessari liquar amoníac i mantenir una atmosfera inert (N_2) mitjançant tècniques Schlenk.

La síntesi del segon pas es realitza en un bany criogènic a -78°C en medi d'amoníac líquid i per mantenir aquesta temperatura és preferible preparar una mescla refrigerant de gel sec (CO_2 sòlid) i acetona. És important mantenir una temperatura estable durant el decurs de la reacció.

El procediment és el següent:

- Preparació del muntatge i del bany amb gel sec/acetona.
- Lliquació de l'amoníac introduint un flux constant d'amoníac gas en un baló submergit a la temperatura de -78°C .
- Dissolució del sodi en amoníac líquid. La solució es torna blau fosc.
- Reducció de la fosfina. La solució agafa una tonalitat vermellosa.
- Neutralització del NaNH_2 amb NH_4Cl . La solució agafa una coloració groga.
- Substitució nucleofílica de l'halur per fosfur.

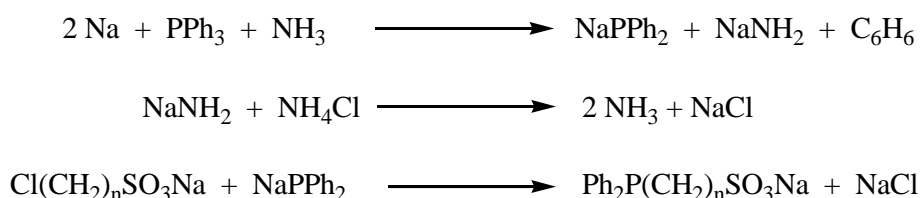
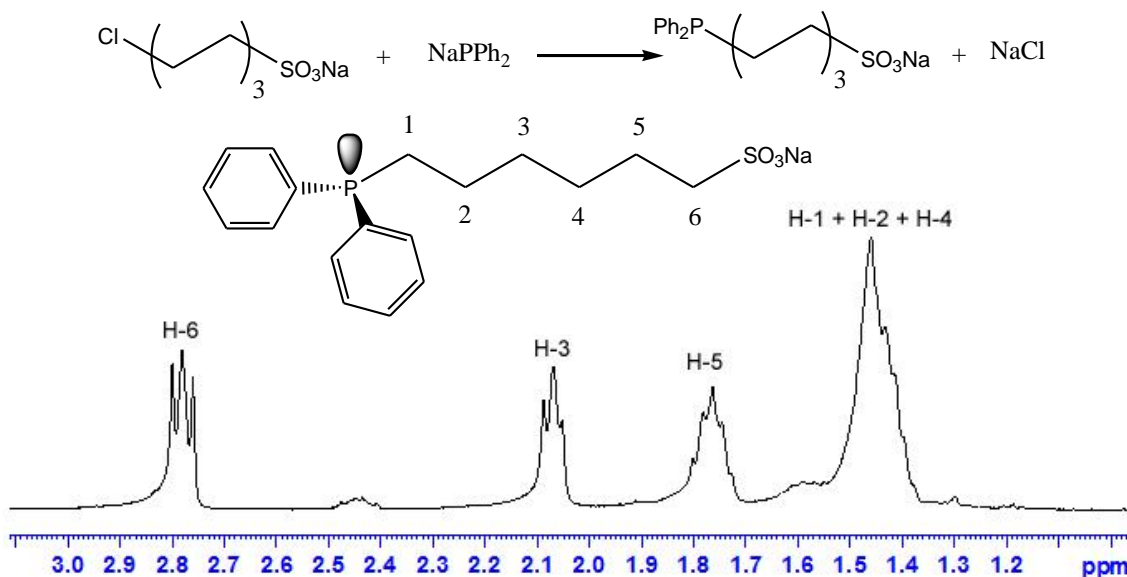


Figura 10. Reaccions del segon pas en la síntesi del lligand.

La preparació dels reactius és un aspecte important en aquesta síntesi. És convenient assecat prèviament tots els reactius i preparar adequadament la quantitat de sodi metàl·lic (cal manipular-lo sota hexà per evitar l'oxidació). Els reactius PPh_3 i NH_4Cl es poden assecat a l'estufa i/o al buit, però el precursor halosulfonat es reflueix en una mescla de 2,2-dimetoxipropà i etanol absolut.⁴¹ La importància de fer servir els reactius ben secs radica en evitar la presència d'aigua al medi perquè aquesta protona l'anió difenilfosfur donant lloc a la formació de difenilfosfina (HPPh_2). En aquest procediment, cal destacar la importància de l'eliminació de l'amidur sòdic mitjançant la reacció de neutralització amb una sal d'amoní ($\text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+ = 2 \text{NH}_3$). Finalment, un cop s'ha obtingut i secat el producte final, s'obté un sòlid blanc un cop està ben sec, que cal rentar-lo i recristal·litzar-lo.

Aquesta via de síntesi proporciona un mètode relativament net per a sintetitzar els lligands $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ i $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$, ja que les restes de fosfur són eliminades fàcilment del medi de reacció. Tot i així, els lligands s'obtenen impurificats amb NaCl i, per aquest motiu, és important recristal·litzar-los tantes vegades com sigui necessari. A mode d'exemple, l'Esquema 5 mostra la síntesi del lligand L_6 .



Esquema 5

^1H -NMR en metanol- d^4 del L_6 . Nota: s'ometen els protons olefínics.

Un anàlisi detallat dels espectres ^1H -NMR i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR permet identificar els senyals dels diferents grups funcionals. El grup fosfina ajuda a identificar alguns grups metilènics ja que apareixen acoblaments amb el nucli ^{31}P . Com es mostren en el treball de *Parera et al.*,⁶ calen fer associacions en base al ^1H - ^1H COSY i ^1H - ^{13}C HSQC (NMR bidimensionals) per tal d'assignar totes els senyals correctament.

En els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR es poden distingir les senyals característiques del grup fosfina unit a cadenes alquíliques, on hi destaca la presència de tres doblets produïts per l'acoblament carboni-fòsfor a un, dos i tres enllaços (Figura 11). Com és habitual en les diarilalquilfosfines lineals, aquest desdoblament de les bandes també s'observa en la zona aromàtica respecte les tres posicions més properes (ipso, orto i meta).

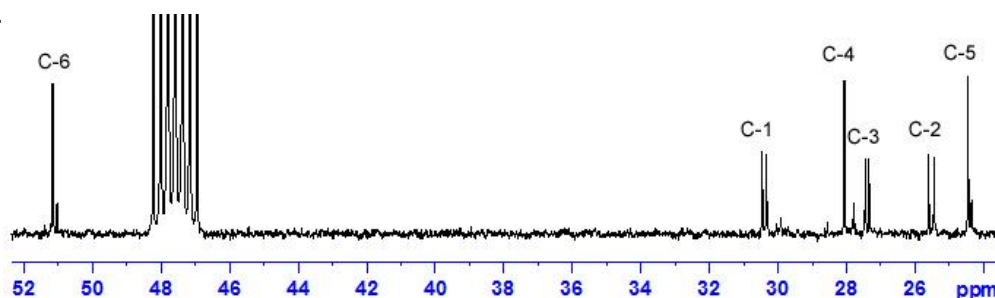


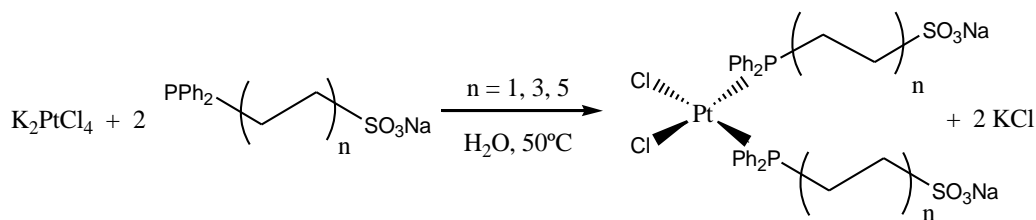
Figura 11. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR en metanol- d^4 del lligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$. Nota: s'omet la part olefínica del grup fosfina.

Un aspecte que ens serà de molta utilitat en aquest treball seran els espectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR que ens mostren la senyal del grup fosfina, i la posició del qual es veu molt afectada quan es coordina a metalls. Els espectres de ^{31}P ens mostren els senyals esperats per als productes preparats: -16.7 ppm (L_6) i -16.6 ppm (L_{10}).

3.2. Estudis de formació de metallosurfactants

En aquest nou apartat dins de la discussió de resultats es presenten els resultats dels estudis de formació de **metallosurfactants** per complexació dels lligands L_2 , L_6 i L_{10} amb K_2PtCl_4 . Les propietats surfactants del lligands fa que els complexos obtinguts siguin tensioactius i l'objectiu és estudiar la formació d'aquests metallosurfactants existents en el medi abans de portar a terme la reducció per a la formació de NPs.

En aquest treball, la idea és aplicar les mateixes condicions descrites en *Yang et al.* que són medi aquós a 50°C , habituals per a la síntesi de nanopartícules de platí mitjançant K_2PtCl_4 com a precursor metàl·lic.³¹ En aquest cas, la preparació dels metallosurfactants té com a finalitat que aquests siguin els precursors metàl·lics en la síntesi de les nanopartícules. La ruta sintètica dels metallosurfactants vindria donada pel següent pas amb el corresponent lligand en cada cas (Esquema 6):



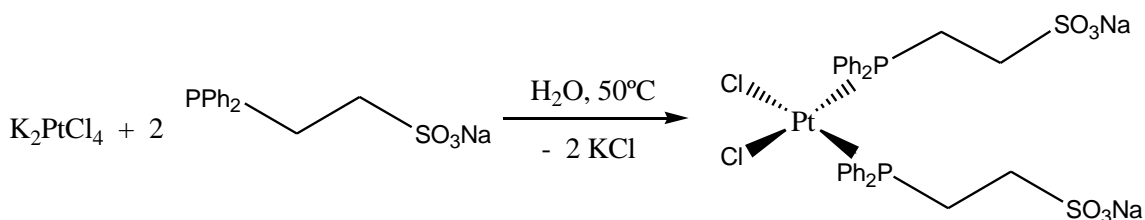
Així doncs, la síntesi es porta a terme a 50°C durant 4 hores i la proporció metall:ligand es manté lleugerament superior a la relació 1:2, per tal d'afavorir la formació del complex tipus $[PtCl_2(L_n)_2]$. Durant el decurs de la reacció, s'observa un enfosquiment de la solució. Aquest fet contrasta amb els experiments semblants d'altres autors que descriuen el complex final com a residus de color beix fosc. Per aquesta raó, es va fer un seguiment de la coloració de la solució per tal de mostrar com la reacció avança, agafant cada 30min un volum de 1ml (Figura 12).



Figura 12. Seguiment de la coloració de la solució per observar l'avanç de la reacció (cada vial equival a 1ml extret del baló Schlenk de reacció cada 30min).

Aquest tipus de complexos van ser estudiats amb Pd i Pt per *Wedgwood et al.*³³ amb els lligands L_n amb ($n = 2, 3, 4$) i es va observar la formació de complexos com per exemple *cis*- $[PtCl_2(L_3)_2]$ (**6**) o *cis*- $[PtCl_2(L_4)_2]$ (**7**). La nova família de lligands L_n ($n = 2, 6, 10$) de *Parera et al.* també va portar a l'obtenció de complexos de platí *cis*- $[PtCl_2(L_n)_2]$,

però en condicions de reacció diferents a les que s'han emprat en aquest treball.⁶ A mode d'exemple, l'Esquema 7 mostra la reacció de complexació amb el lligand L₂ arribant així al complex *cis*-[PtCl₂(L₂)₂] (**8**).



Esquema 7

S'ha descrit a la bibliografia que existeix una certa tendència a la formació del complex [PtCl(L_n)₃]⁺, especialment quan hi ha un excés de lligand en el medi de reacció,⁶ però en aquest procediment sintètic no s'ha detectat. Un altre característica de la complexació amb platí és la formació de quelats (els lligands L_n poden actuar com a bidentats P,O) en medi bàsic i temperatures superiors a 25°C.³³ Els espectres de ³¹P{¹H}-NMR mostren com, efectivament, part del L₂ actua com a quelatant i, per tant, arribar a tenir dues estructures més (Figura 13): que només un dels lligands quelati (monoquelat) o tots dos lligands quelatin a la vegada pels grups sulfonats (bisquelat).

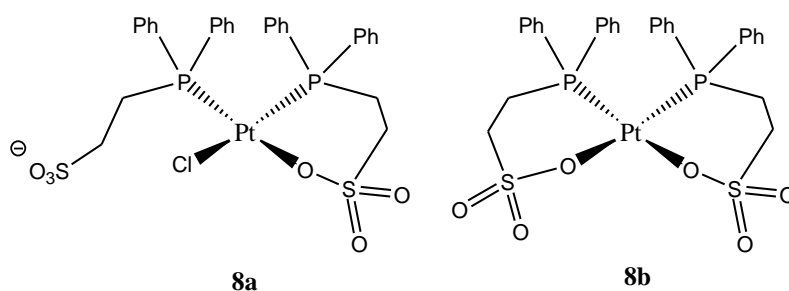


Figura 13. Comparació de les estructures monoquelat (**8a**) i bisquelat (**8b**) del complex inicial *cis*-[PtCl₂(L₂)₂].

Després de la reacció per al lligand L₂, l'espectre ³¹P{¹H}-NMR que se n'obté de cru de reacció final és el que es mostra en la Figura 14 on es veu una mescla de les diferents espècies formades durant la reacció. Aquest espectre mostra per al complex **8** un senyal, format per un singlet amb dos satèl·lits, centrat al 5.0 ppm. Comparat amb el valor de la fosfina lliure (-16.8 ppm), s'observa un desplaçament cap a camps més baixos per efecte de la complexació. Els satèl·lit són conseqüència de l'acoblament fosfor-platí amb ¹J = 3650 Hz. Per als altres dos complexos **8a** i **8b**, els senyals queden situats a la mateixa regió de l'espectre perquè l'estructura *cis* no canvia, però els valors de δ i les constants d'acoblament són significativament diferents. El cas més llevant és el del complex **8a**, que es mostra com a doblets, ja que es tenen dos tipus de fòsfor situats a 3.6 ppm (¹J_{Pt-P} = 3633 Hz) i 6.3 ppm (¹J_{Pt-P} = 3614 Hz), i s'acoblen

entre ells amb un valor de ${}^2J_{P-P} = 13.6\text{Hz}$. El complex **8b** mostra una senyal 4.9 ppm amb una constant d'acoblament de ${}^1J = 3624\text{ Hz}$, molt semblant al complex **8**.

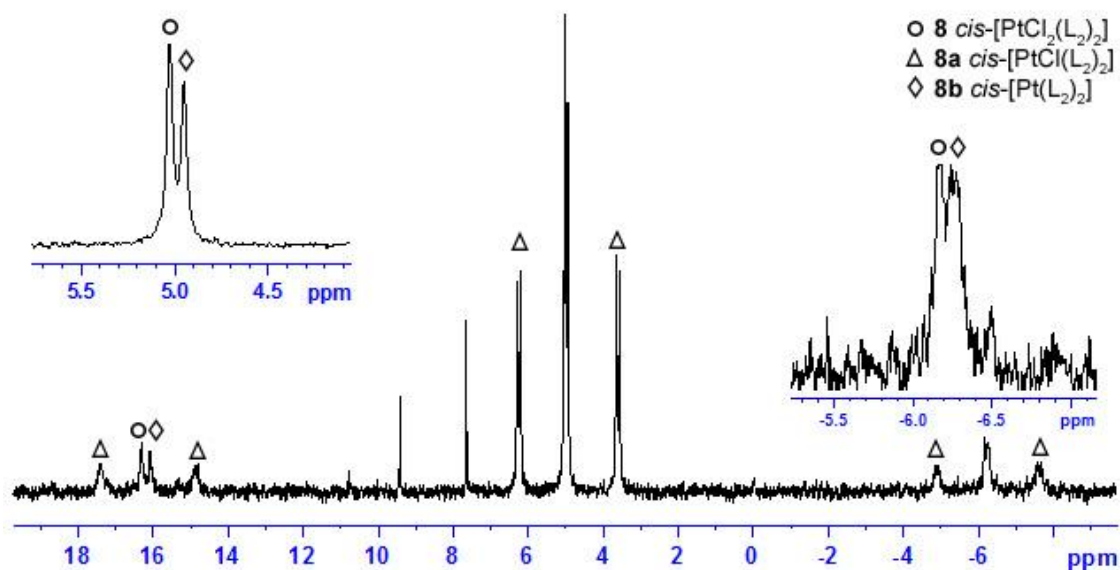


Figura 14. Espectres de ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR en metanol- d_4 del cru de reacció amb el lligand L_2 .

Per als altres dos lligands (Figura 15), L_6 i L_{10} , també es va fer el mateix estudi per tal d'observar quines estructures s'afavorien abans d'afegir el medi reductor. En el cas del lligand L_6 , el resultat dels espectres ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR mostren majoritàriament el complex $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{L}_6)_2]$ (**9**) a 6.9 ppm (${}^1J = 3668\text{ Hz}$) i la formació del monoquelat, però no del bisquelat. Aquest fet té consistència amb la idea de que al lligand L_6 no forma quelats tan estables, ja que l'anell quelat que es forma és superior a 6 baules. El complex monoquelat $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{L}_6)_2]$ (**9a**) mostra dues senyals de fòsfor a 5.8 ppm (${}^1J = 3652\text{ Hz}$) i 8.2 ppm (${}^1J = 3620\text{ Hz}$), i s'acoblen entre ells amb ${}^2J = 14.0\text{ Hz}$. Finalment, els espectres ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR de la complexació amb el lligand L_{10} mostra la formació del complex $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{L}_{10})_2]$ (**10**) a 7.0 ppm (${}^1J = 3664\text{ Hz}$) sense cap espècie quelat, fet que confirma que el procés de formació dels quelats està desafavorit per a complexos amb lligands L_{10} .

Cal destacar que en comparació amb els resultats del lligand L_2 , els espectres de la Figura 15 mostren com l'espècie *trans* té tendència a formar-se quan major és la llargada del lligand L_n . El senyal per a l'espècie $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{L}_n)_2]$ recau a la zona de l'espectre 12-14 ppm i s'han pogut identificar per comparació amb altres publicacions,⁶ encara que no s'han pogut identificar les *side bands*.

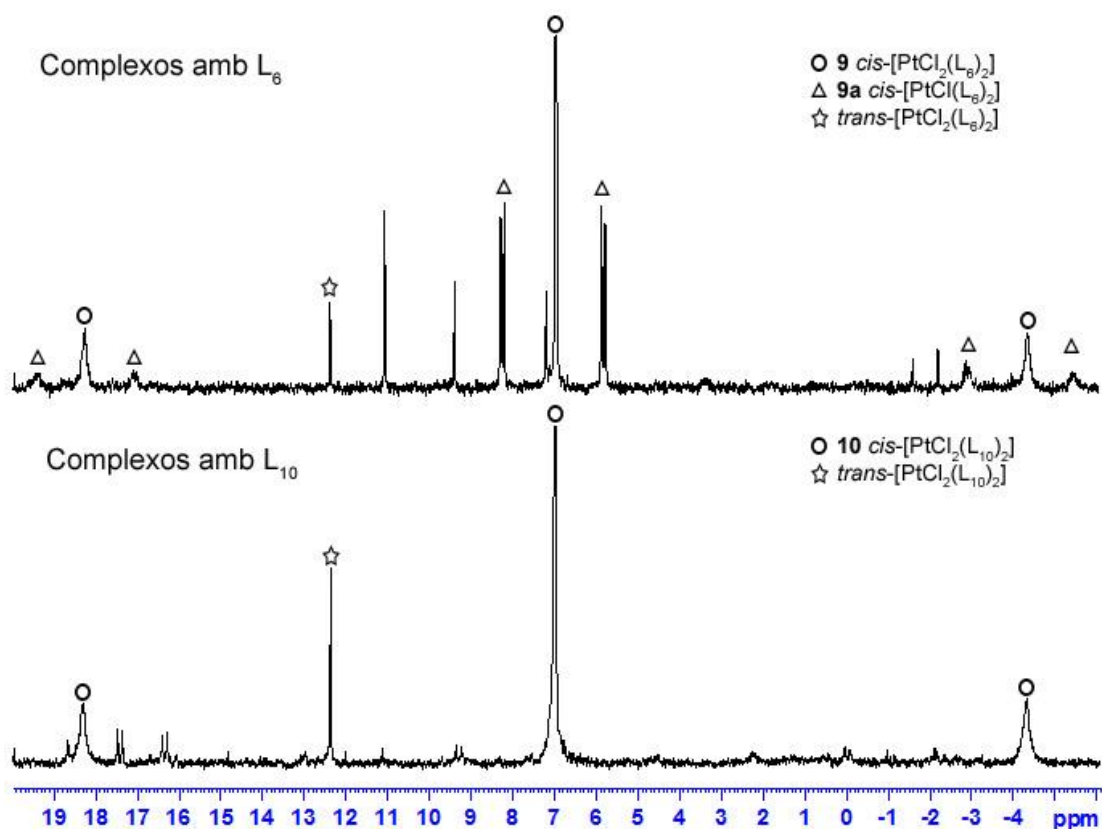


Figura 15. Espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR en metanol- d^4 del cru de reacció amb els lligands L_6 i L_{10} .

Per acabar, les condicions de reacció que s'han fet servir en aquest treball permeten la formació de certes espècies que no han pogut ser identificades. Com es pot veure a la Figura 14, apareixen alguns senyals en el rang de 7-11 ppm, en concret 7.7, 9.4 i 10.8 ppm, que no es corresponen, a priori, amb cap estructura coneguda. El mateix passa a l'espectre superior de la Figura 15 on es veuen tres senyals a 7.2, 9.4 i 11.0 ppm. És possible que es tracti d'espècies on els lligands L_2 i L_6 actuïn com a bidentats no quelats o una altra possibilitat és que es formin complexos amb substitució dels clorurs per aigües coordinades. A més, es descarta la possibilitat de la formació de dímers $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{L}_n)_4]$, ja que els desplaçaments i acoblaments esperats no es corresponen amb els senyals de l'espectre.⁴²

3.3. Estudis d'adsorció i d'agregació dels metallosurfactants

Per a una millor caracterització dels metallosurfactants sintetitzats, és fonamental estudiar els fenòmens d'adsorció a la superfície i d'agregació que presenten. Com és conegut, aquests compostos tenen la capacitat de formar estructures supramoleculares o agregats i el tipus d'agregació depèn de la seva estructura química, la naturalesa del medi i el mètode de preparació.⁴³ Bàsicament, els agregats es classifiquen en dos tipus: les micel·les i les vesícules (Figura 16).

Aquest tipus d'estructures tenen normalment geometries esfèriques i, si es treballa en un medi com l'aigua, la part polar del tensioactiu es situa a la part externa i l'interior recull les cadenes hidrofòbiques estabilitzades per forces de Van der Waals. En el nostre cas, els grups sulfonats es trobarien a la superfície de l'esfera junt amb els cations sodi (capa *Stern*). El paràmetre que ens permet saber a quina concentració es formen els agregats és la concentració micel·lar crítica (CMC), que indica la quantitat de tensioactiu necessari per a saturar completament la superfície de l'aigua, i és molt important en estudis de tensió superficial. Cal dir que les característiques estructurals dels metallosurfactants tenen molta importància en el seu comportament i tipus d'agregat que es formen.

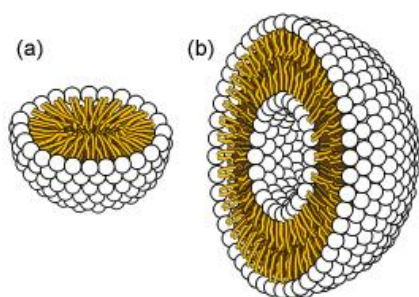
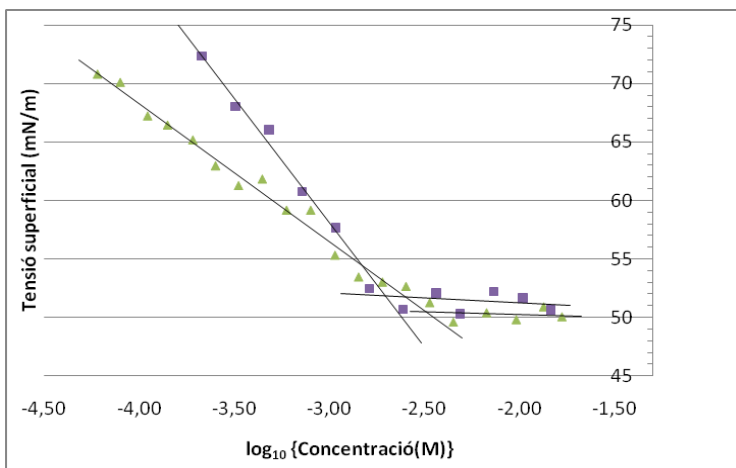


Figura 16. Representació gràfica de (a) micelles i (b) vesícules.

Dins de tot el conjunt de tècniques de caracterització, la **tècnica de tensiometria** és una de les més emprades en l'estudi de les propietats dels tensioactius. Tot i que les mesures proporcionen informació sobre eficàcia i eficiència del tensioactiu així com de l'àrea superficial ocupada per molècula a la interfície, aquesta tècnica és emprada sobretot en la determinació de la CMC. Aquest paràmetre depèn en gran part de l'estructura del tensioactiu i de la temperatura, però també d'altres factors com són la puresa, la presència d'electròlits o d'additius orgànics.⁴⁴

En els estudis relacionats amb fenòmens d'adsorció a la interfície, la variable més important és la tensió superficial (γ), que és la quantitat d'energia necessària per augmentar la superfície del líquid per unitat d'àrea. Els tensioactius fan que la tensió superficial sigui més petita, per tant aquests compostos tenen la capacitat de disminuir el valor γ fins a un punt de saturació (γ_{CMC}). L'estudi de tensiometria s'ha portat a terme respecte els complexos amb cada un dels lligands L_2 , L_6 i L_{10} . Les mostres per a l'estudi s'han preparat de manera idèntica a la descrita en els estudis de complexació i corresponen a les solucions dels metallosurfactants just abans afegir-hi el reductor per formar nanopartícules. A la Figura 17 es mostren els resultats tensiomètrics obtinguts en comparació amb els del treball de *Parera et al.*⁶



metallosurfactants amb L_2

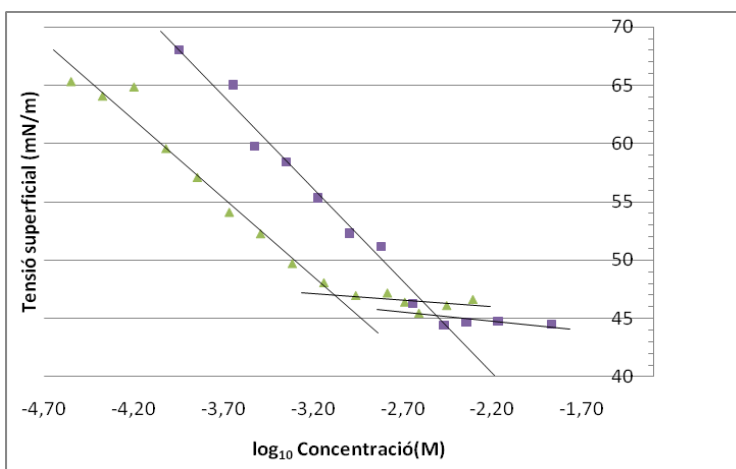
$$CMC = 2.68mM$$

$$\gamma_{CMC} = 45.0mN / m$$

$$\Gamma = 9.759 \cdot 10^{-11} mol / cm^2$$

$$A = 170.2\text{\AA}^2$$

$$A' = 220\text{\AA}^2$$



metallosurfactants amb L_6

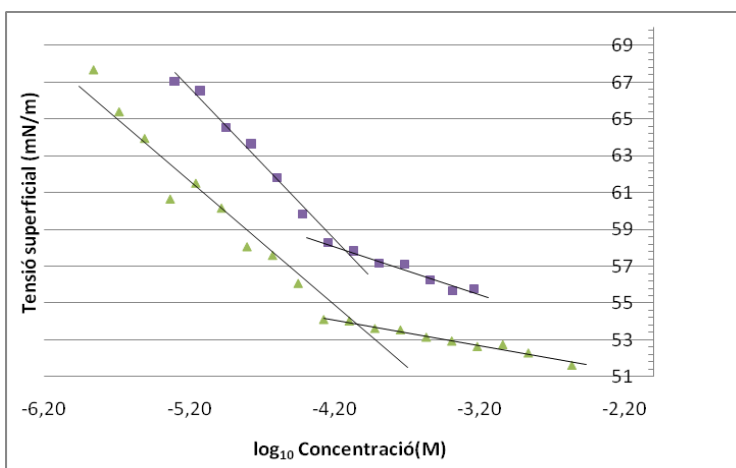
$$CMC = 1.89mM$$

$$\gamma_{CMC} = 51.5mN / m$$

$$\Gamma = 1.284 \cdot 10^{-10} mol / cm^2$$

$$A = 129.4\text{\AA}^2$$

$$A' = 240\text{\AA}^2$$



metallosurfactants amb L_{10}

$$CMC = 0.058mM$$

$$\gamma_{CMC} = 58.0mN / m$$

$$\Gamma = 5.701 \cdot 10^{-11} mol / cm^2$$

$$A = 291.4\text{\AA}^2$$

$$A' = 350\text{\AA}^2$$

Figura 17. Representació gràfica de les mesures de tensiometria dels metallosurfactants (quadrats), en comparació amb els resultats experimentals de *Parera et al.* (triangles i valors de A').⁶ CMC = concentració micel·lar crítica; γ_{CMC} = tensió superficial a la CMC; Γ = concentració d'excés a la superfície; A = àrea superficial ocupada per molècula adsorbida

Les gràfiques comparatives de la Figura 17 mostren dos aspectes rellevants. El primer és l'existència de metallosurfactants en solució i el segon és que presenten importants diferències respecte els treballs de *E. Parera*. A priori, aquestes diferències vindrien donades bàsicament pel fet que els estudis anterior es van realitzar amb complexos *cis*-[PtCl₂(L_n)₂] purs i, en aquest treball, s'obtenen mesclades del complex amb espècies

quelats. Així doncs, la mescla de metallosurfactants provocarien canvis evidents en les corbes de tensiometria.

El resultat més destacat el trobem en els metallosurfactants amb el lligand L_2 que provoquen un augment pronunciat de la pendent de la línia a baixes concentracions comparat amb el gràfic obtingut del complex pur. En canvi, els metallosurfactants amb lligands L_6 i L_{10} no s'observa un gran canvi en la pendent, encara que sí varien lleugerament la CMC i γ_{CMC} , respectivament. En el cas de L_2 , la pendent de la recta serveix per calcular el valor de l'àrea per molècula a la interfície A (veure Annex, figura 18) i s'observa que és més petita que A', mantenint un nombre d'espècies (n_G) de 3. Aquest valor es defineix com el nombre d'espècies en el tensioactiu, i en els compostos estudiats variaria en funció de la quelació, tal com es pot veure a la Figura 18. Observant la Figura 17 es constata que el valor d'A disminueix en els tres casos, especialment amb el lligand L_2 , menys amb L_6 i poc amb L_{10} . Aquest resultat concorda amb els estudis de complexació descrits en l'apartat anterior (p. 15) i es coherent amb la idea de que les espècies quelat ocuparien menys àrea superficial que el complex sense quelatar.

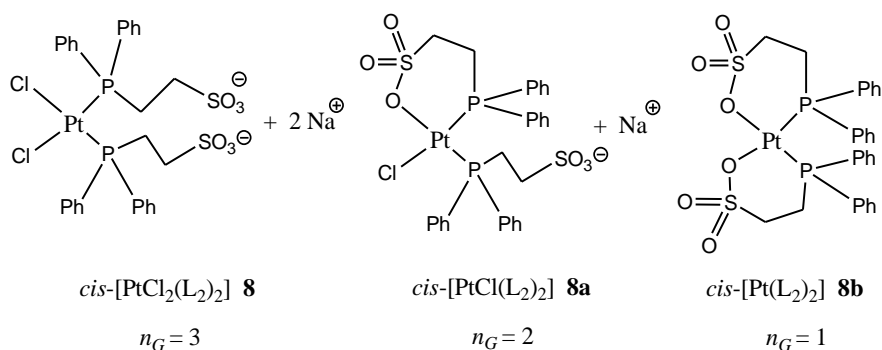


Figura 18. Comparació de les diferents estructures per als complexos $\{Pt(L_2)_2\}$ amb els valors de n_G .

Una altra tècnica utilitzada per a estudiar els tensioactius és l'espectroscòpia de **Dynamic Light Scattering** (DLS) que es relaciona amb els fenòmens d'agregació i ens permet determinar les mides dels agregats que hi ha en solució. Aquesta tècnica es basa en fer dispersar la llum a diferents concentracions de metallosurfactant i permet obtenir una distribució de població a diferents mides, tot i que no pot donar informació sobre la estructura interna de l'agregat.

En aquest treball, l'anàlisi DLS s'ha portat a terme respecte els complexos amb cada un dels lligands L_2 , L_6 i L_{10} i a diferents concentracions. S'ha observat que no hi ha variació significativa de la dispersió a les diferents concentracions i, per tant, seguidament es mostren els resultats obtinguts amb la solució més concentrada dels tres metallosurfactants (Figura 19).

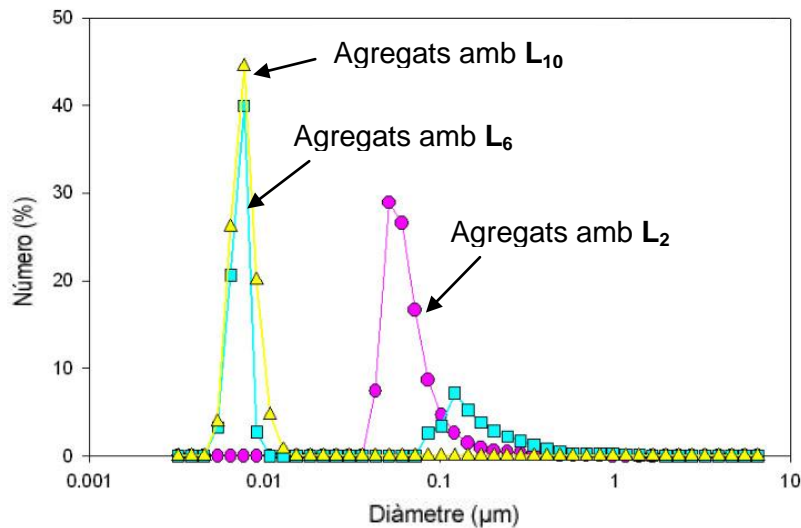


Figura 19. Representació gràfica de les mides dels agregats en funció del percentatge en número de partícules, dels metallosurfactants amb L₂ (cercles), L₆ (quadrats) i L₁₀ (triangles).

Les dades dels metallosurfactants amb L₆ i L₁₀ mostren una mida mitjana d'agregat al voltant d'uns 8 nm per ambdós tipus de metallosurfactants, que correspondrien a agregats de tipus micel·lar. A més a més, els metallosurfactants amb el lligand L₆ també formen una subpoblació menor d'agregats vesiculars al voltant dels 110nm, però només observat a altes concentracions. La Figura 19 també mostra les dades dels metallosurfactants amb el lligand L₂ que forma agregats vesiculars del voltant de 90 nm. Aquests resultats tenen una semblança amb els estudis previs de *Parera et al.*, però amb certes diferències atès que no es parteixen de complexos purs. Com a primera observació, es pot veure una preferència dels metallosurfactant amb lligands de cadena llarga (L₆ i L₁₀) a formar agregats de tipus micel·lars. En canvi, els metallosurfactants derivats de fer servir el lligand L₂ formen exclusivament agregats de tipus vesicular. Aquest fet es pot explicar per la naturalesa estructural bolambifílica dels complexos i per la seva capacitat d'empaquetament de forma més o menys cònica (Figura 20). Els lligands L₆ i L₁₀ permeten adoptar conformacions més còniques i formar micel·les, però el lligand L₂ no pot fer-ho al disposar de només dos grups metilens a la cadena hidrocarbonada i per això només forma vesícules.⁶

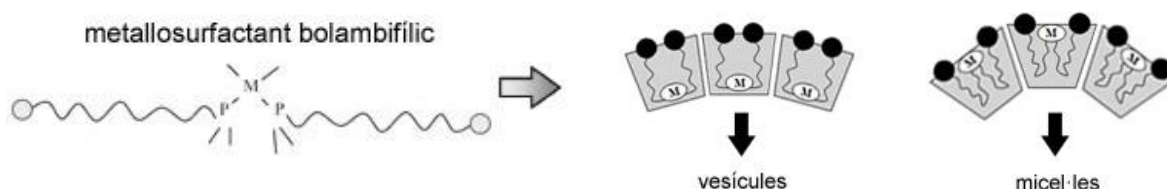
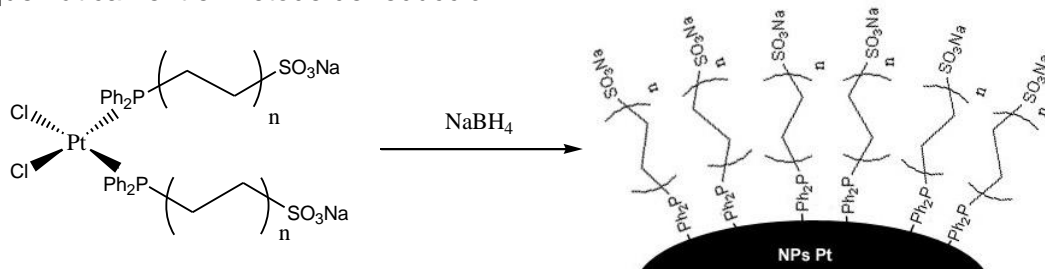


Figura 20. Representació gràfica de les conformacions possibles dels metallosurfactants.

3.4. Estudis de formació de nanopartícules

Com ja s'ha comentat, la síntesi dels metallosurfactants descrita es fa aplicant les condicions de reacció descrites en el treball de *Yang et al.* i la reducció del metall es dóna per mitjà d'un agent reductor químic com el borhidrur sòdic.³² Per tant, els estudis de formació de nanopartícules de platí es basen en dur a terme la reducció dels metallosurfactants just després del procés de síntesi. A l'Esquema 8 es representa esquemàticament el mètode de reducció:



Esquema 8

L'estudi consta d'una sèrie d'experiments on s'han sintetitzat els metallosurfactants amb els diferents lligands L_n ($n = 2, 6, 10$) i, tot seguit s'afageix el NaBH_4 en el mateix medi de reacció, concretament en una proporció 1:30 respecte al metall.

Una observació que s'aprecia en la reducció del Pt^{2+} a Pt^0 és l'abundant efervescència per la formació d' H_2 durant la reacció. La solució es torna fosca i confirma la presència de platí metàl·lic en el medi. En l'espectre $^1\text{H-NMR}$ just després d'afegir el reductor i deixant reposar uns minuts s'observa un senyal corresponent a l'hidrur unit al platí, amb un desplaçament químic de -15.1 ppm (Figura 21). El senyal és un triplet amb unes constants d'acoblament $^1J_{\text{Pt-H}}=1291$ Hz i $^2J_{\text{P-H}}=12.8$ Hz i ens indica que es forma un complex de platí intermedi de tipus $\text{trans-}[\text{PtHX}(\text{L}_n)_2]$.⁴⁵

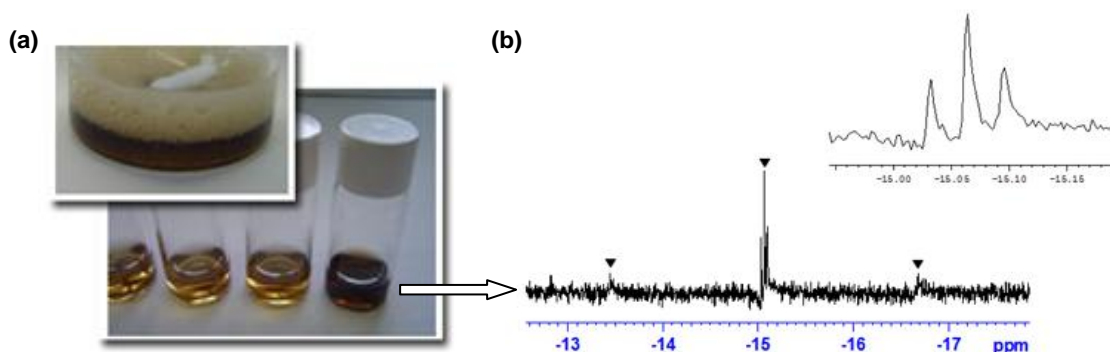


Figura 21. (a) Imatges de la formació d' H_2 i coloració resultant en la solució (b) espectre de $^1\text{H-NMR}$ en metanol- d^4 del cru de reacció just després d'afegir l'agent reductor.

Els resultats de l'estudi de formació de nanopartícules de platí es basa, en gran part, per les mides enregistrades per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM), tal com es pot veure a la Figura 22.

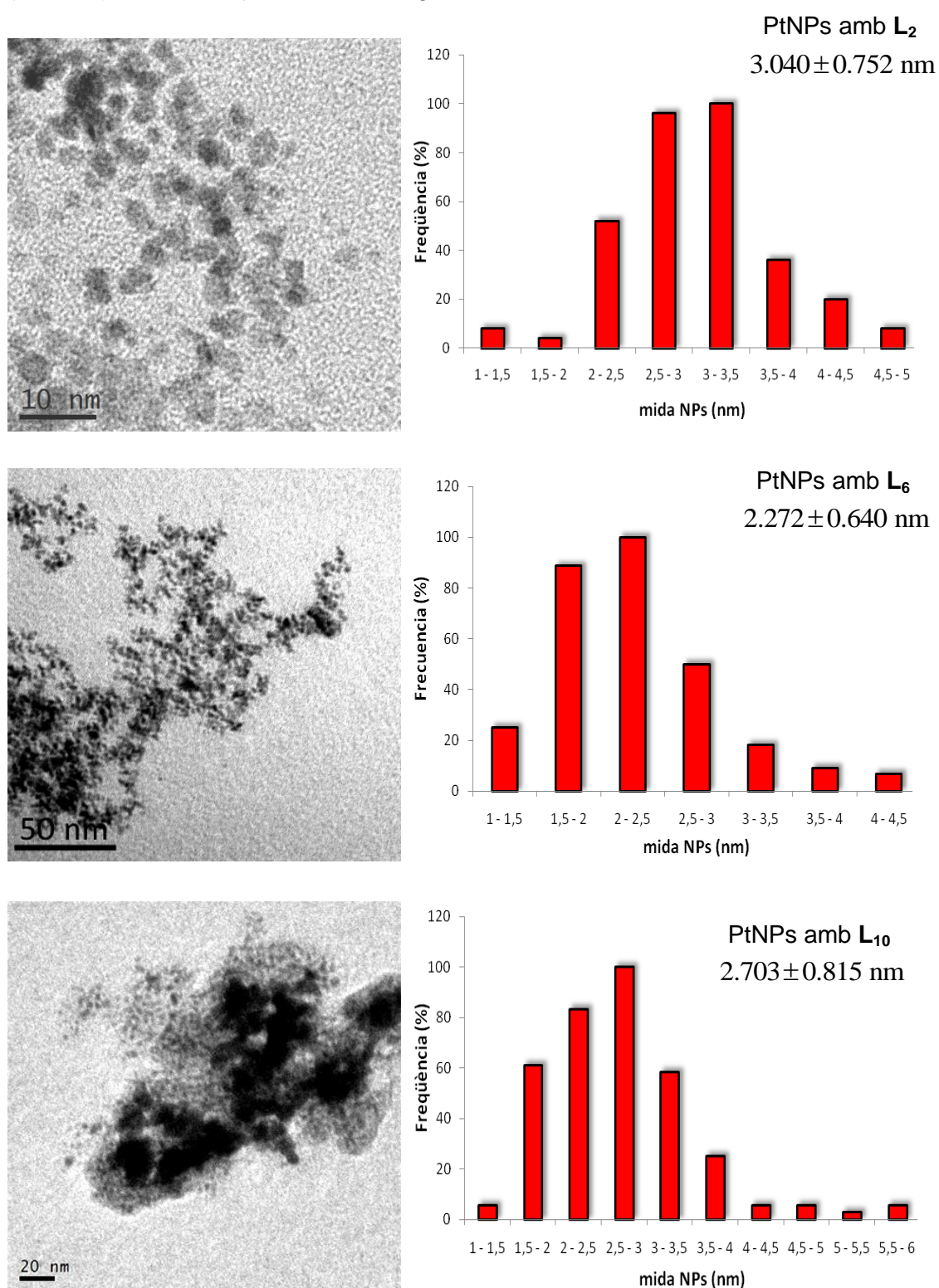


Figura 22. Imatges de TEM de les nanopartícules de platí amb els seus corresponents histogrames.

Una de les conclusions que es poden treure és que el procés de reducció posterior a la síntesi dels metallosurfactants dóna lloc, efectivament, a la formació de nanopartícules de platí en el sí de la solució. Com es pot observar a la Figura 22, la mida de les nanopartícules es troba en tots els casos en un rang entre 2-3 nm i això vol dir que el tipus de lligand emprat en la preparació té poca influència en el diàmetre de la nanopartícula en les condicions emprades en aquest estudi. Cal esmentar que es van fer assajos posteriors variant algun dels factors, com ara la concentració dels reactius o el temps de reacció (Figures 23 i 24), però les mides de les nanopartícules no van variar significativament.

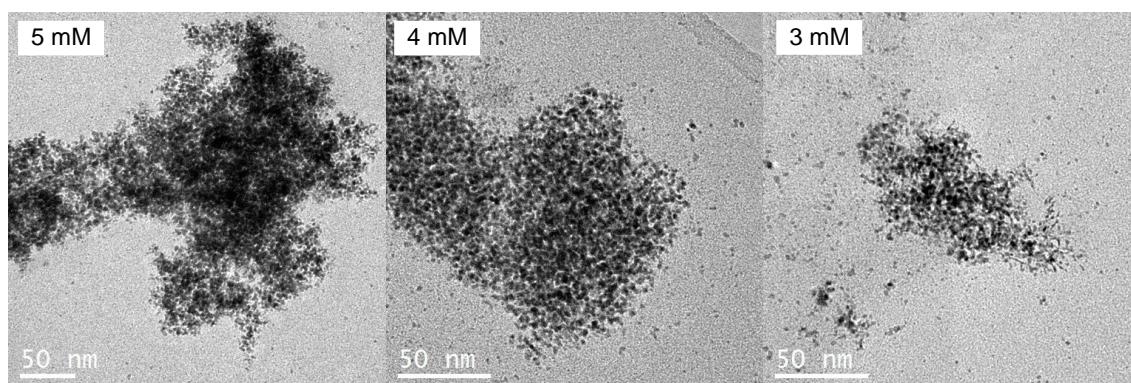


Figura 23. Imatges de TEM de PtNPs a diferents concentracions de K_2PtCl_4 inicials amb el lligand L_2 .

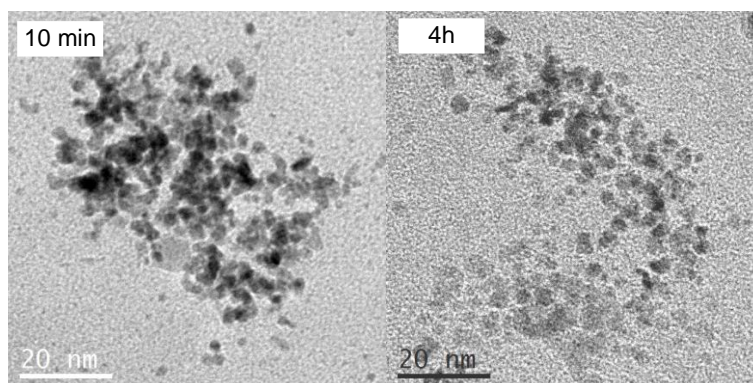


Figura 24. Imatges de TEM de PtNPs a diferents temps de reacció amb el lligand L_2 .

4. PART EXPERIMENTAL

4.1. Síntesi dels precursors $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$

Precursor $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$

En un baló es prepara una mescla de $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$ (14.43g, 70.1mmol) i Na_2SO_3 anhidre (8.71g, 68.8mmol) amb d'etanol (320ml) i aigua destil·lada (250ml). La solució bifàsica es porta a reflux durant 4 hores, agitant la mescla enèrgicament, i després es deixa refredar a temperatura ambient. Tot seguit, es transvasa a un embut d'extracció i es separa la fase orgànica, situada a la part inferior. La fase aquosa es renta tres vegades amb 50ml de cloroform amb l'objectiu d'eliminar les restes de reactiu orgànic i s'evapora a sequedat. S'obté un sòlid blanc (17g aprox.) format per $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ i altres subproductes de la reacció, com ara disulfonats i bromur sòdic. El sòlid blanc es recristal·litza en etanol absolut bullent (450ml) i es filtra en calent amb un embut Büchner. El compost halosulfonat precipita ràpidament al refredar-se en un bany d'aigua i gel, que posteriorment es torna a filtrar en Büchner i s'asseca al buit. Rendiment: 9.18g (60%). I.R. (ATR, ν/cm^{-1}): 652 (C-Cl), 726 (γ CH_2), 792, 1046, 1179 (S-O), 1467 (δ CH_2), 1619, 2935 (C-H), 3479. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , δ/ppm): 1.54-1.44 (m, 4H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.87-1.75 (m, 4H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.85-2.78 (m, 2H, SCH_2), 3.58 (t, 2H, ClCH_2 , $^3J=6.7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3OD , δ/ppm): 24.74 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 26.15 (s, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.60 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 32.18 (s, ClCH_2CH_2), 44.23 (s, ClCH_2), 51.10 (s, CH_2S).

Precursor $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$

En un baló de tres boques es prepara una mescla de $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{Cl}$ (68.00g, 319mmol) amb etanol (160ml) i aigua destil·lada (70ml). La solució bifàsica es porta a reflux i, tot seguit, agitant enèrgicament la mescla s'addiciona molt lentament, durant 4 hores, una dissolució preparada prèviament de Na_2SO_3 anhidre (4.50g, 35.5mmol) en 70ml d'aigua destil·lada mitjançant un embut d'addició de pressió compensada. Acabada l'addició, es deixa refluir 4 hores més i, després, es deixa refredar a temperatura ambient, es transvasa a un embut d'extracció i es separa la fase orgànica, situada a la part inferior. La fase aquosa es renta tres vegades amb 50ml de cloroform per extreure les restes de reactiu i s'evapora a sequedat. S'obté un sòlid blanc (7g aprox.) format per $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ i altres subproductes de la reacció, com ara disulfonats i clorur sòdic. El sòlid blanc es recristal·litza, en fraccions de 2g aprox., en etanol absolut bullent (500ml cada vegada) i es filtra en calent amb un embut Büchner. El compost halosulfonat es concentra fins a inici de cristal·lització i es deixa precipitar en un bany

d'aigua i gel, que posteriorment es torna a filtrar en Büchner i s'asseca al buit. Rendiment: 1.17g (12%). I.R. (ATR, ν/cm^{-1}): 622 (C-Cl), 723 (γ CH₂), 798, 1055, 1181 (S-O), 1469 (δ CH₂), 1658, 1719, 2852, 2919 (C-H), 3484. ¹H-NMR (D₂O, δ/ppm): 1.28-1.18 (m, 8H, Cl(CH₂)₃CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.40-1.30 (m, 4H, Cl(CH₂)₂CH₂(CH₂)₄CH₂), 1.73-1.60 (m, 4H, ClCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂), 2.86-2.79 (m, 2H, CH₂S), 3.54 (t, 2H, ClCH₂, ³J=6.9 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (D₂O, δ/ppm): 23.89 (s, CH₂CH₂S), 26.00 (s, ClCH₂CH₂CH₂), 27.63 (s), 27.86 (s), 28.13 (s), 28.30 (s), 28.41 (s), 31.86 (s, ClCH₂CH₂), 45.78 (s, ClCH₂), 51.06 (s, CH₂S).

4.2. Síntesi dels lligands Ph₂P(CH₂)_nSO₃Na

Per a la síntesi dels lligands fosfina (n = 6, 10) s'han emprat procediments semblants. Seguidament, es descriu el procediment general i la Taula 1 mostra les quantitats dels reactius emprades en cada cas.

En un baló Schlenk prèviament desgasat es condensa amoníac (100ml) mitjançant un bany d'acetona i neu carbònica (a -78°C). En aquestes condicions, es portarà a terme la reacció i, per tant, caldrà tenir controlat la temperatura del bany en tot moment. S'afegeix sodi metàl·lic en petites fraccions i la solució pren color blau fosc. Passat 15 minuts, s'addiciona PPh₃ assecada en petites fraccions durant 5 minuts i es deixa reaccionar durant 3 hores. Passat aquest temps, la coloració de la solució ha canviat a un vermell-ataronjat. Seguidament, s'afegeix el NH₄Cl assecat en petites fraccions durant 15 minuts per eliminar l'amidur format *in situ*. Es deixa 10 minuts més i s'observa com la solució adquireix un aspecte groc-ataronjat. Finalment, s'afegeix el precursor halosulfonat Cl(CH₂)_nSO₃Na assecat en petites fraccions durant 15 minuts i es deixa agitant durant 30 minuts més. Després, es deixa que la temperatura del bany vagi augmentant i, per tant, s'evapori la mescla CO₂(s)/acetona. Això fa evaporar l'amoníac líquid, sota flux de nitrogen, durant el decurs de la nit. L'endemà es renta, sota agitació i amb cànula, el sòlid obtingut amb una mescla desgasada d'éter dietílic (15ml) i d'aigua destil·lada (1ml). Es fan dos rentats més d'éter dietílic (2x15ml). Tot seguit, es filtra la solució amb una cànula filtrant. La fosfina es recristal·litza, sota agitació i amb cànula, amb el mínim de metanol bullent desgasat (50ml per a la síntesi de L₆ i 90ml per a la síntesi de L₁₀) i, seguidament, es filtra en calent la solució amb una cànula filtrant. El producte precipita ràpidament a mesura que la solució es refreda i, finalment, es renta amb un petit volum de metanol fred i s'asseca el producte a la línia de buit a baixa pressió.

Taula 1. Quantitats emprades dels reactius en les respectives síntesis dels lligands.

reactius	Ph ₂ P(CH ₂) ₆ SO ₃ Na	Ph ₂ P(CH ₂) ₁₀ SO ₃ Na
Na	1.06g, 45.9mmol	0.99g, 43.2mmol
PPh ₃	6.09g, 23.0mmol	5.72g, 21.6mmol
NH ₄ Cl	1.24g, 23.0mmol	1.16g, 21.6mmol
Cl(CH ₂) _n SO ₃ Na	4.65g, 20.9mmol	5.48g, 19.7mmol

Lligand PPh₂(CH₂)₆SO₃Na

Rendiment: 5.48g (70.7%). I.R. (ATR, ν/cm^{-1}): 695, 721, 742, 800, 1001, 1051 (S=O), 1126 (δ C_{ar}-H), 1186 (S-O), 1436 (P-C_{ar}), 1466 (δ CH₂), 1588, 1600-2000 (comb C_{ar}-H), 2930 (C-H), 3054 (C_{ar}-H), 3425. ¹H-NMR (CD₃OD, δ/ppm): 1.39-1.51 (m, 6H, Ph₂PCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.72-1.81 (m, 2H, Ph₂PCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 2.04-2.11 (m, 2H, Ph₂PCH₂CH₂CH₂), 2.75-2.81 (m, 2H, CH₂S), 7.31-7.43 (m, 10H, olefínics). ¹³C{¹H}-NMR (CD₃OD, δ/ppm): 24.45 (s, CH₂CH₂S), 25.51 (d, PCH₂CH₂, ²J=15.86Hz), 27.38 (d, PCH₂CH₂CH₂, ³J=10.78Hz), 28.05 (s, CH₂CH₂CH₂S), 30.38 (d, PCH₂, ¹J=12.05Hz), 51.21 (s, CH₂S), 127.97 (s, C_{para}), 128.08 (d, C_{meta}, ³J=10.41Hz), 132.24 (d, C_{orto}, ²J=18.38Hz), 138.87 (d, C_{ipso}, ¹J=12.26Hz). ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD, δ/ppm): -16.65 (s, Ph₂PCH₂).

Lligand PPh₂(CH₂)₁₀SO₃Na

Rendiment: 2.51g (25.4%). I.R. (ATR, ν/cm^{-1}): 614, 694, 721, 738, 796, 883, 999, 1026, 1056 (S=O), 1096, 1127 (δ C_{ar}-H), 1184 (S-O), 1304, 1433 (P-C_{ar}), 1459 (δ CH₂), 1586, 1600-2000 (comb C_{ar}-H), 2850, 2920 (C-H), 3052 (C_{ar}-H), 3431. ¹H-NMR (CD₃OD, δ/ppm): 1.12-1.61 (m, 14H, PCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.74-1.85 (m, 2H, CH₂CH₂S), 2.04-2.10 (m, 2H, PCH₂CH₂CH₂), 2.73-2.85 (m, 2H, CH₂S), 7.33-7.45 (m, 10H, olefínics). ¹³C{¹H}-NMR (CD₃OD, δ/ppm): 24.53 (s, CH₂CH₂S), 25.50 (d, PCH₂CH₂, ²J=16.25Hz), 27.42 (d, PCH₂CH₂CH₂, ³J=10.83Hz), 28.36 (s), 28.73 (s), 28.88 (s), 29.00 (s), 29.00 (s), 29.00 (s), 30.41 (d, PCH₂, ¹J=12.19Hz), 51.17 (s, CH₂S), 127-140 (olefínics). ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD, δ/ppm): -16.61 (s, Ph₂PCH₂).

4.3. Síntesi de complexos de platí

Per a la síntesi dels complexos de platí, s'ha aplicat passos molt semblants. Per això, s'ha optat per detallar un sol procediment i cal, doncs, consultar la Taula 2 per a les quantitats dels reactius emprades en cada cas.

En un matràs Schlenk es dissol K_2PtCl_4 (20.8mg, 0.05mmols) en aigua destil·lada (10ml). Un cop el precursor metàl·lic està ben dissolt s'afageix el lligand L_n en una proporció 1:2 i es desgassifica la solució. La mescla agafa una lleugera tonalitat groga i la reacció es deixa evolucionar a 50°C durant 4 hores. Durant el decurs d'aquest període de temps, la solució s'enfosqueix per la formació del complex i passades les 4 hores es fa un seguiment del cru de reacció per ressonància magnètica nuclear de fòsfor. Aquest seguiment es fa agafant una mostra i evaporant-la a sequetat a baixa pressió. S'obté un residu sòlid fosc que es dissol en metanol deuterat.

Taula 2. Quantitats emprades dels lligands en les respectives síntesis dels complexos.

ligand	quantitats
$Ph_2P(CH_2)_2SO_3Na$	34.6mg, 0.110mmol
$Ph_2P(CH_2)_6SO_3Na$	40.8mg, 0.108mmol
$Ph_2P(CH_2)_{10}SO_3Na$	46.9mg, 0.109mmol

4.4. Síntesi de nanopartícules de platí

En un matràs Schlenk es dissol K_2PtCl_4 (20.8mg, 0.05mmols) en aigua destil·lada (10ml). Un cop el precursor metàl·lic està ben dissolt s'afageix el lligand L_n (Taula 2) en una proporció 1:2 i es desgassifica la solució. La mescla agafa una lleugera tonalitat groga i la reacció es deixa evolucionar a 50°C durant 4 hores. Tot seguit s'afageix l'agent reductor $NaBH_4$ (49.1mg, 1.5mmols) en proporció 1:30 a la solució, sota flux de nitrogen. La mescla s'enfosqueix i s'observa la formació de H_2 gas a l'instant. Ràpidament, es tapa el matràs Schlenk amb un sèptum equipat amb una agulla que ens permet mantenir la atmosfera reductora sense sobrepressions. Es deixa reposar durant uns 30min i la solució es col·loca en un vial. La preparació de les mostres per al TEM consta dos passos: netejar i fixar de les PtNPs. Primer, es pipeteja 1ml de la solució i es col·loca en un *ependorf*. El procés de neteja es dona per centrifugació en dos cicles. En el primer es centrifuga a 3000rpm durant 30min i es separa el líquid a un nou *ependorf*. Seguidament, es centrifuga a 12000rpm durant 10min. El sòlid negre obtingut després del segon cicle és redispersat amb mínim volum d'una mescla 1:1 de metanol/aigua. La fixació consta de submergir una reixeta *holy-carbon* en el sí de la solució mitjançant unes pinces i es deixar assecar a l'aire durant 30min.

5. CONCLUSIONS

Les conclusions que se n'extreuen d'aquest treball són les següents:

- S'han sintetitzat els lligands L₆ i L₁₀ i s'han caracteritzat per espectroscopia RMN (¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}) i IR.
- S'han sintetitzat els metallosurfactants precursors de les nanopartícules amb els lligands L₂, L₆ i L₁₀. S'ha constatat que les condicions de treball emprades en aquest treball han afavorit la formació d'espècies quelat. S'han detectat espècies monoquelat i bisquelat en la síntesi del complex **8**, només l'espècie monoquelat en la síntesi del complex **9** i cap espècie quelat en la síntesi del complex **10**.
- Els estudis de tensiometria confirmen que els complexos **8**, **9** i **10** tenen propietats surfactants. Els canvis significatius observats en el gràfics de tensiometria del lligand L₂ es poden relacionar amb la presència d'espècies quelat.
- Els estudis de DLS mostren la capacitat dels metallosurfactants a agregar-se i formar estructures supramoleculares. El metallosurfactants amb el lligand L₂ forma vesícules de 90 nm i els metallosurfactants amb els lligands L₆ i L₁₀ formen preferentment micel·les d'uns 8 nm.
- S'han pogut sintetitzar nanopartícules de platí entre 2-3 nm de diàmetre a partir dels metallosurfactants de platí com a precursors metàl·lics mitjançant reducció amb borhidrur de sodi.
- No s'observa, a priori, una relació entre el diàmetre de la nanopartícula i la llargada del lligand. Per tant, es pot concloure que, en les condicions de treball estudiades, la llargada de la cadena alifàtica no influeix en la mida de la nanopartícula.

ACRÒNIMS I ABREVIATURES

L_n = lligand amb n carbonis

pL_n = precursor halosulfonat amb n carbonis

ppL_n = precursor dihalogenat amb n carbonis

NPs = nanopartícules

NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*

TEM = *Transition Electronic Microscopy*

DLS = *Dynamic Light Scattering*

CMC = Concentració miscel·lar crítica

ANNEX

Tècniques experimentals, instrumentació i materials

Tècniques experimentals

- *Manipulació dels productes (tècniques Schlenk):* Les síntesi dels lligands, dels metallosurfactants i les nanopartícules s'han dut a terme mitjançant tècniques Schlenk fent servir una línia de buit/N₂.
- *Estudis d'adsorció i agregació:* Per preparar les mostres s'ha dut a terme la síntesi dels complexos metallosurfactants i, tot seguit, la solució es transvasa en un vial tarat i es porta a sequetat fent ús d'un schlenk de rosca. Els anàlisis de tensiometria es porten a terme dissolent el sòlid en el mateix vial en un volum de 5ml i, gradualment, s'augmenta el volum fins a uns 10ml. Per acabar, els anàlisis DLS es realitzen diferents replicats i a diferents concentracions dels metallosurfactants en volums de 3ml, 5ml i 10ml.

Instrumentació

- *Espectroscopia d'infraroig:* Els espectres d'infraroig s'han enregistrat al Servei d'Anàlisi Químic de la Universitat Autònoma de Barcelona emprant l'aparell *Bruker Tensor27 ATR MKII Golden Gate*.
- *Ressonància magnètica nuclear:* Els espectres ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}-NMR s'han enregistrat en D₂O i metanol-d⁴ a 400MHz al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona emprant l'aparell *Bruker AV400 HRMAS*.
- *Microscopia electrònica de transmissió:* Les imatges TEM d'alta resolució s'han enregistrat a 200kV al Servei de Microscopia de la Universitat Autònoma de Barcelona emprant l'aparell *Jeol JEM-2011* amb una càmera CCD *Gatan 794 MSC 600HP*.
- *Tensiometria:* Les mesures de tensió superficial s'han fet en un tensiòmetre mitjançant el mètode Wilhelmy, amb la col·laboració del Dept. de Tecnologia de Tensioactius de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB-CSIC).
- *Espectroscopia de Dynamic Light Scattering:* Les mesures de dispersió s'han realitzat en un espectròmetre de laser incident, amb la col·laboració de la Unitat

de Biofísica del Dept. de Bioquímica i Biologia Molecular de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Materials

- *Síntesi dels precursors halosulfonats* – **Br(CH₂)₆Cl** [6294-17-3]: 1-bromo-6-clorohexà (96%) *Pfaltz & Bauer B19810*, C₆H₁₂BrCl, M=199.53 g/mol, ρ=1.34 g/ml; **Cl(CH₂)₁₀Cl** [2162-98-3]: 1,10-diclorodecà (99%) *Sigma-Aldrich 254789*, C₁₀H₂₀Cl₂, M=211.18 g/mol, ρ=1.46 g/ml; **Na₂SO₃** [7757-83-7]: sulfit sòdic anhidre (>98%) *Fluka 71989*, Na₂O₃S, M=126.04 g/mol.
- *Síntesi dels lligands L_n (n = 6, 10)* – **Na** [7440-23-5]: sodi metàl·lic *Fluka 71172*, Na, M=22.99 g/mol; **PPh₃** [603-35-0]: trifenilfosfina (99%) *Acros Organics*, C₁₈H₁₅P, M=262.29 g/mol; **NH₄Cl** [12125-02-9]: clorur d'amoni (>99.5%) *Sigma-Aldrich*, H₄ClN, M=53.49 g/mol; **CH₃C(OCH₃)₂CH₃** [77-76-9]: 2,2-dimetoxipropà (98%) *Fluka*, C₅H₁₂O₂, M=104.15 g/mol.
- *Síntesi dels metallosurfactants* – **K₂PtCl₄** [10025-99-7]: tetracloroplatinat de potassi (99,9%) *Strem Chemicals 78-1970*, Cl₄K₂Pt, M=415, 11 g/mol.
- *Síntesi de les nanopartícules* – **NaBH₄** [16940-66-2]: borhidrur sòdic (98.5%) *Sigma-Aldrich*, H₄BNa, M=37.83 g/mol.
- *Dissolvents* – **Etanol absolut** (99.5%) *Panreac*; **Metanol** (99.85%), **Éter dietílic** (99.5%) i **Acetona** (99.5%) *Carlo Erba reactifs-SDS*; **Amoníac 3.8** *Linde*; **Gel sec** (CO₂ sòlid) *BDPFrio*; **Metanol-d⁴** (99.8%) *Panreac*, CD₃OD; **Aigua deuterada** (99.9%) *Sigma-Aldrich*, D₂O.

Precursor $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$

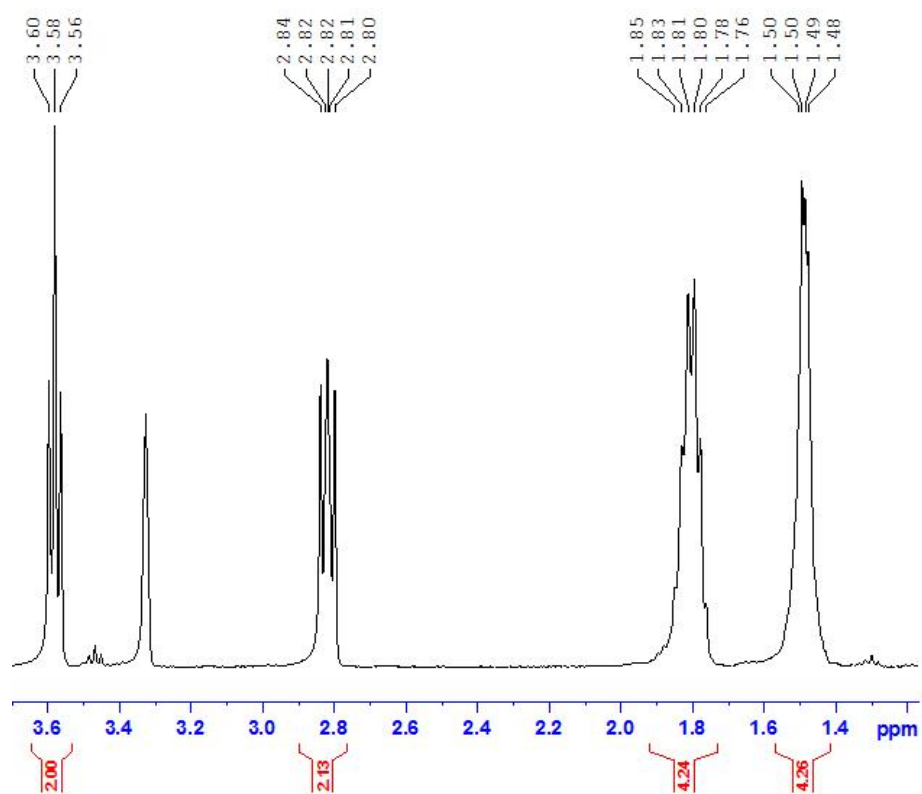


Figura Annex 1. Espectre de ^1H -RMN en metanol- d^4 del compost $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$

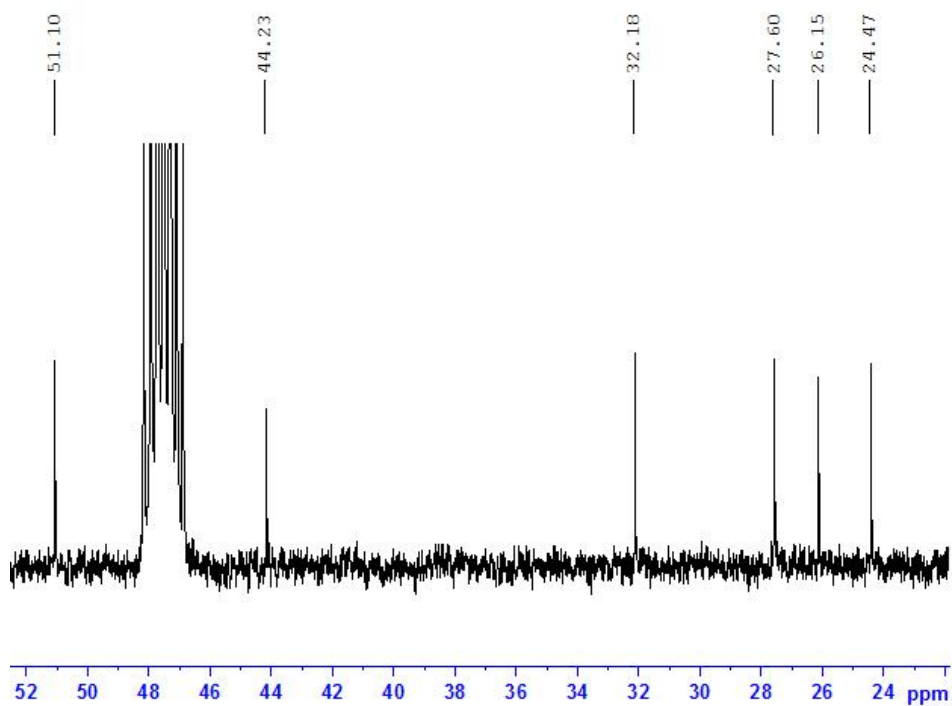


Figura Annex 2. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN en metanol- d^4 del compost $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$

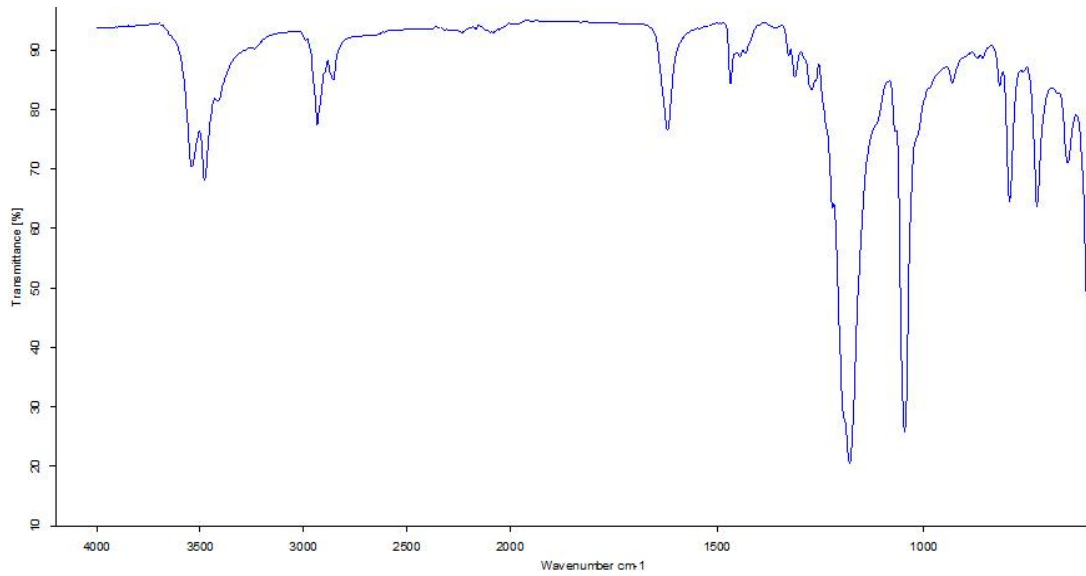


Figura Annex 3. Espectre IR del compost $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ en la t cnica ATR

Precursor $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$

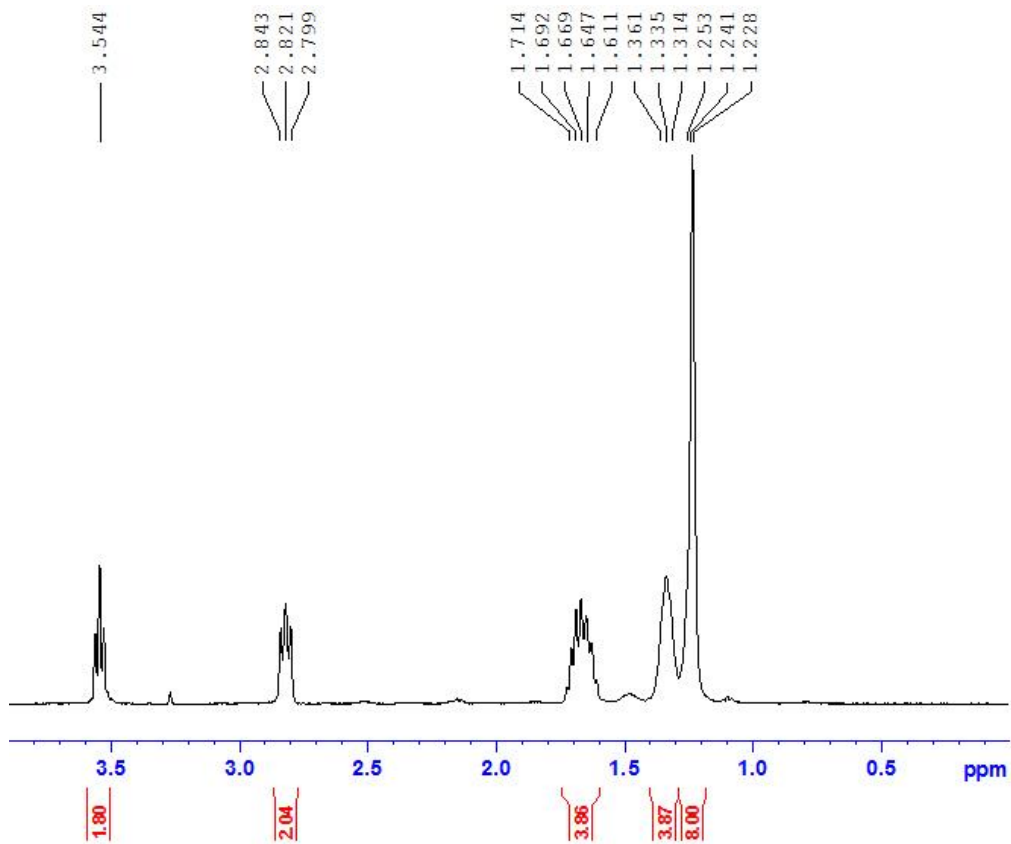


Figura Annex 4. Espectre de ^1H -RMN en D_2O del compost $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$

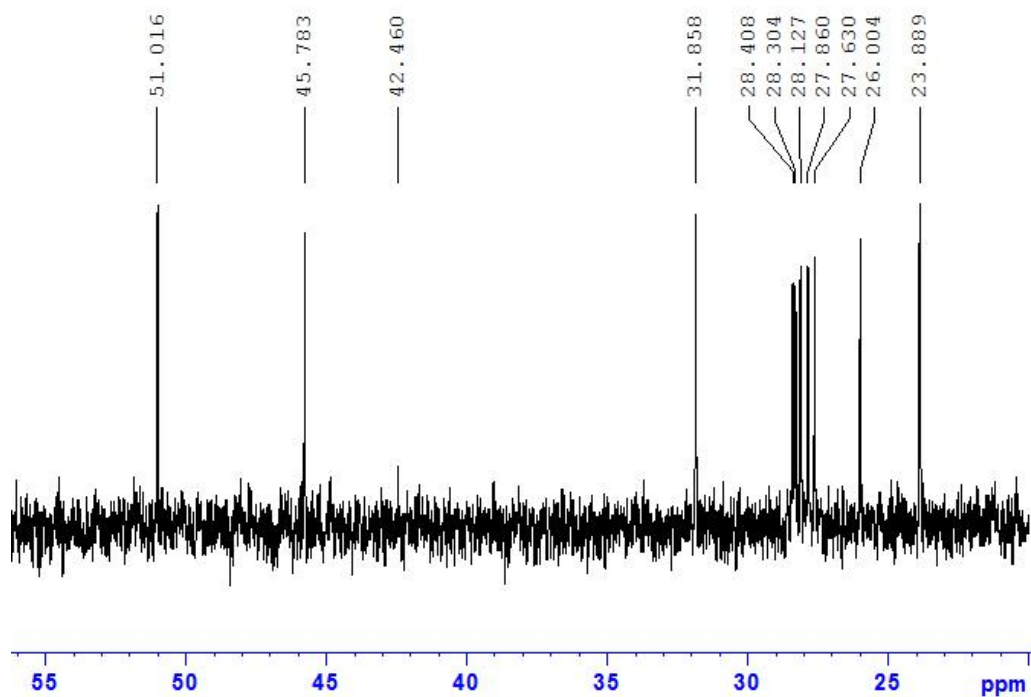


Figura Annex 5. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN en D_2O del compost $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$

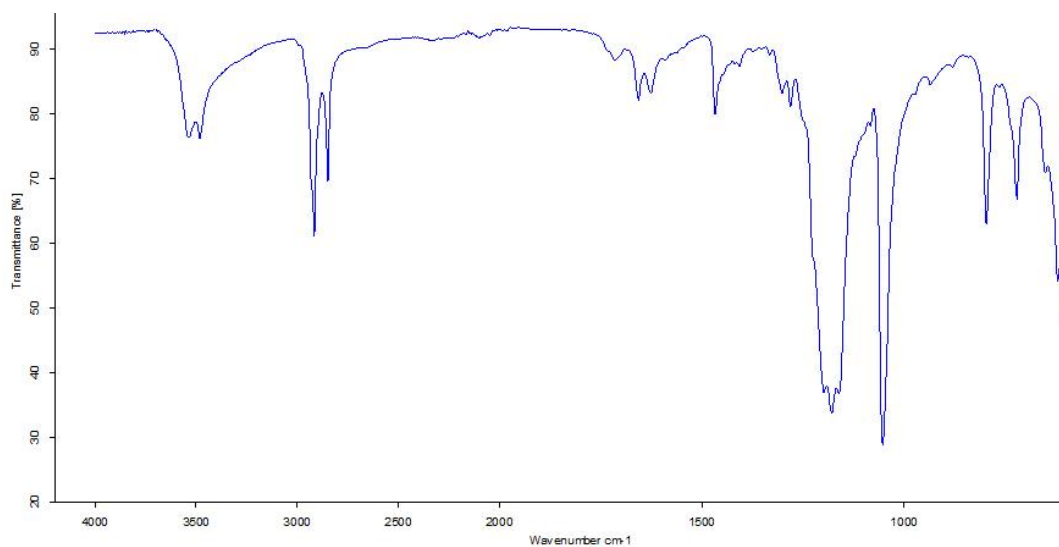


Figura Annex 6. Espectre IR del compost $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ en la técnica ATR

Lligand PPh₂(CH₂)₆SO₃Na

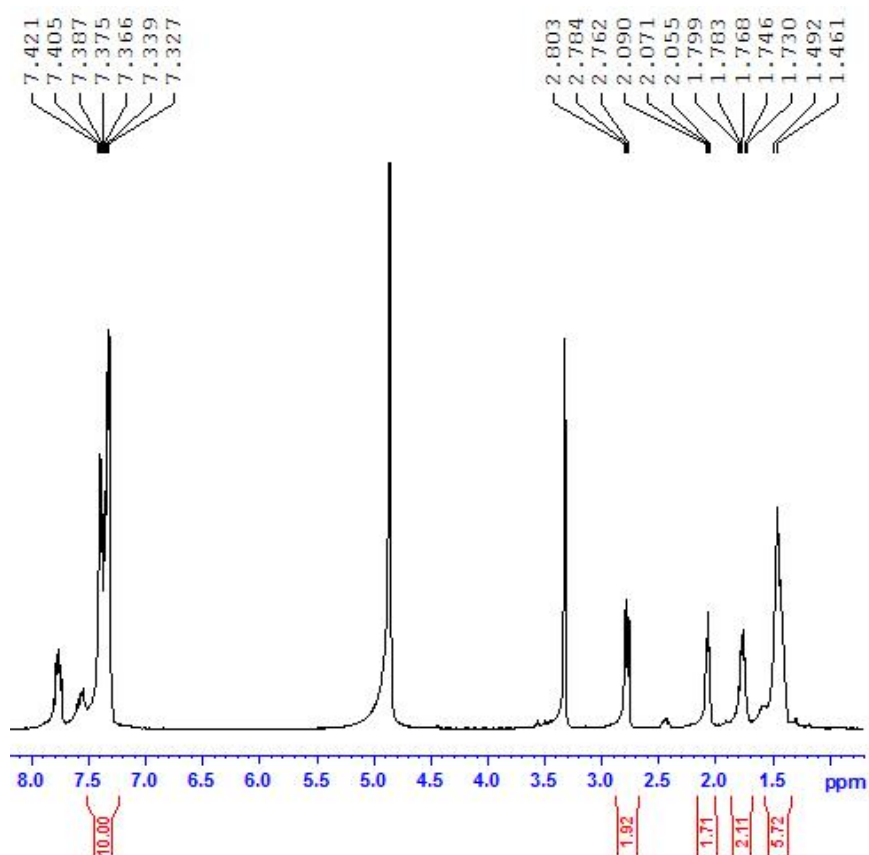


Figura Annex 7. Espectre de ¹H-RMN en metanol-d⁴ del compost Ph₂P(CH₂)₆SO₃Na

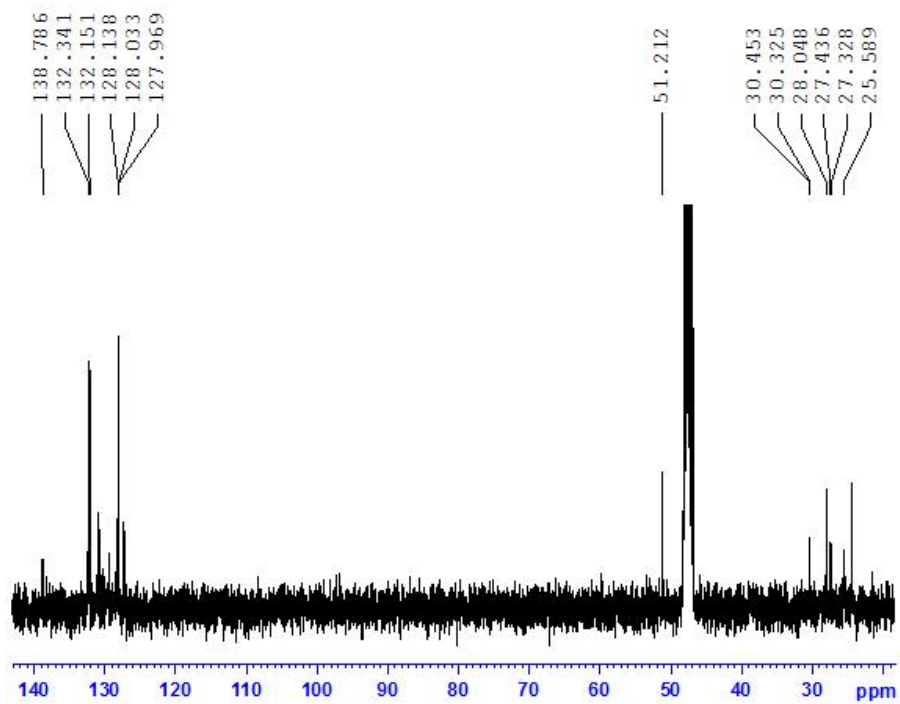


Figura Annex 8. Espectre de ¹³C{¹H}-RMN en metanol-d⁴ del compost Ph₂P(CH₂)₆SO₃Na

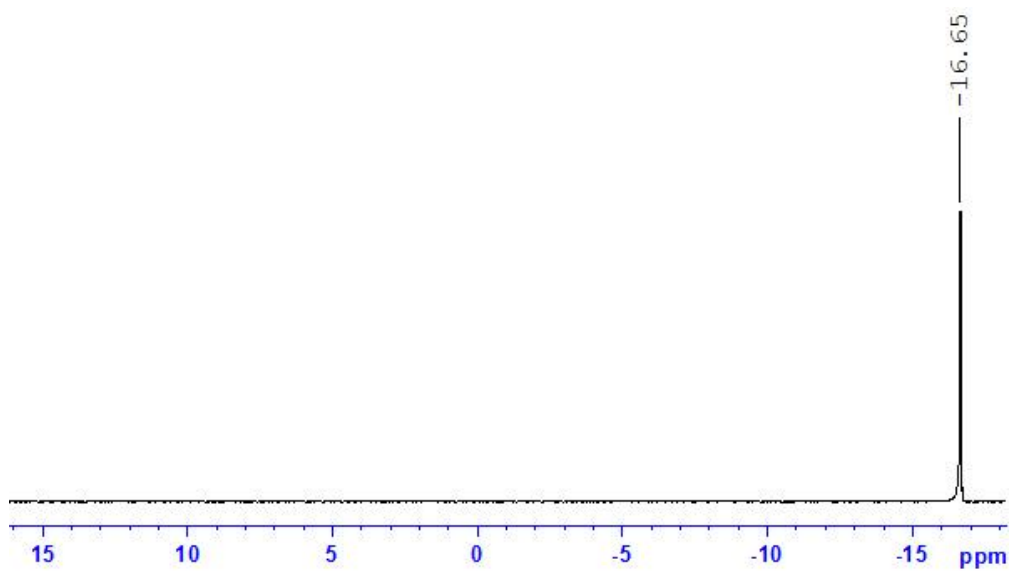


Figura Annex 9. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en metanol- d^4 del compost $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$

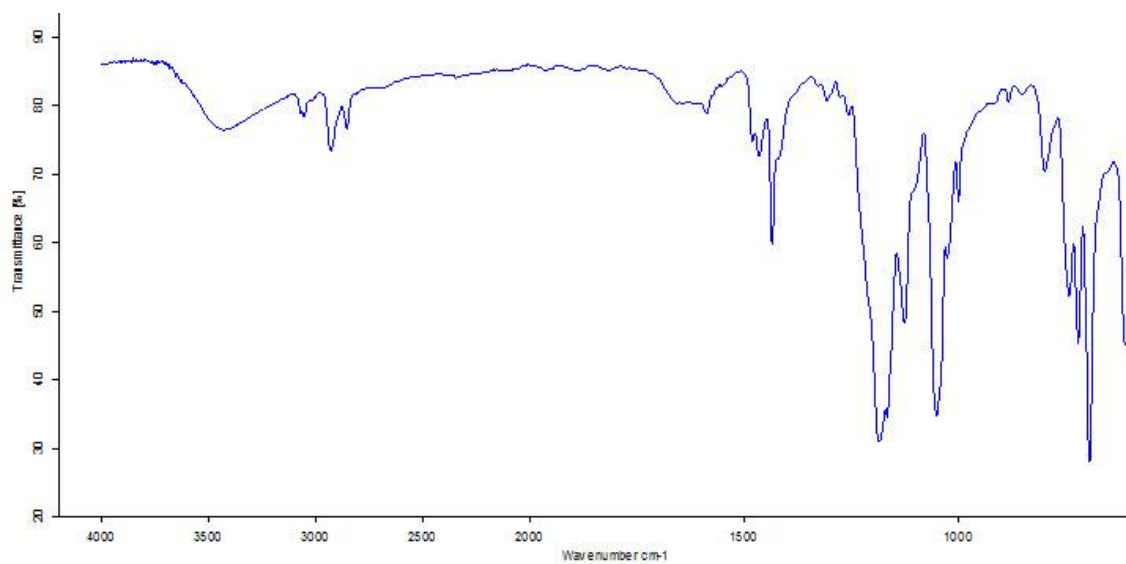


Figura Annex 10. Espectre IR del compost $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ en la técnica ATR

Lligand PPh₂(CH₂)₁₀SO₃Na

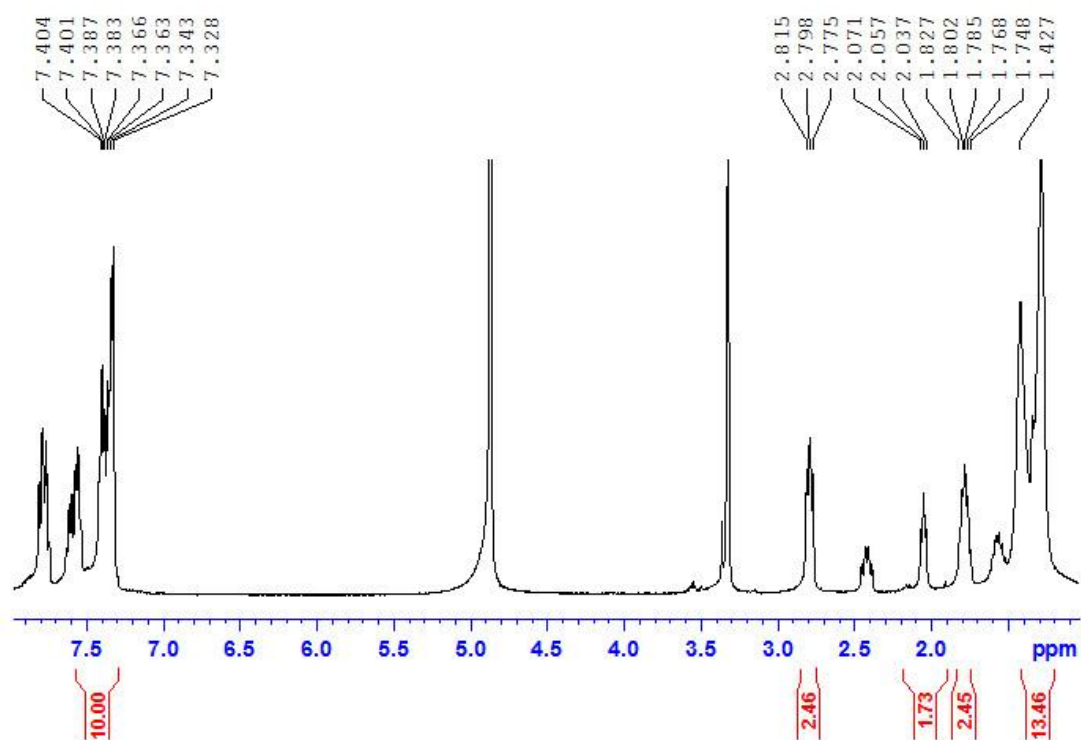


Figura Annex 11. Espectre de ¹H-RMN en metanol-d⁴ del compost Ph₂P(CH₂)₁₀SO₃Na

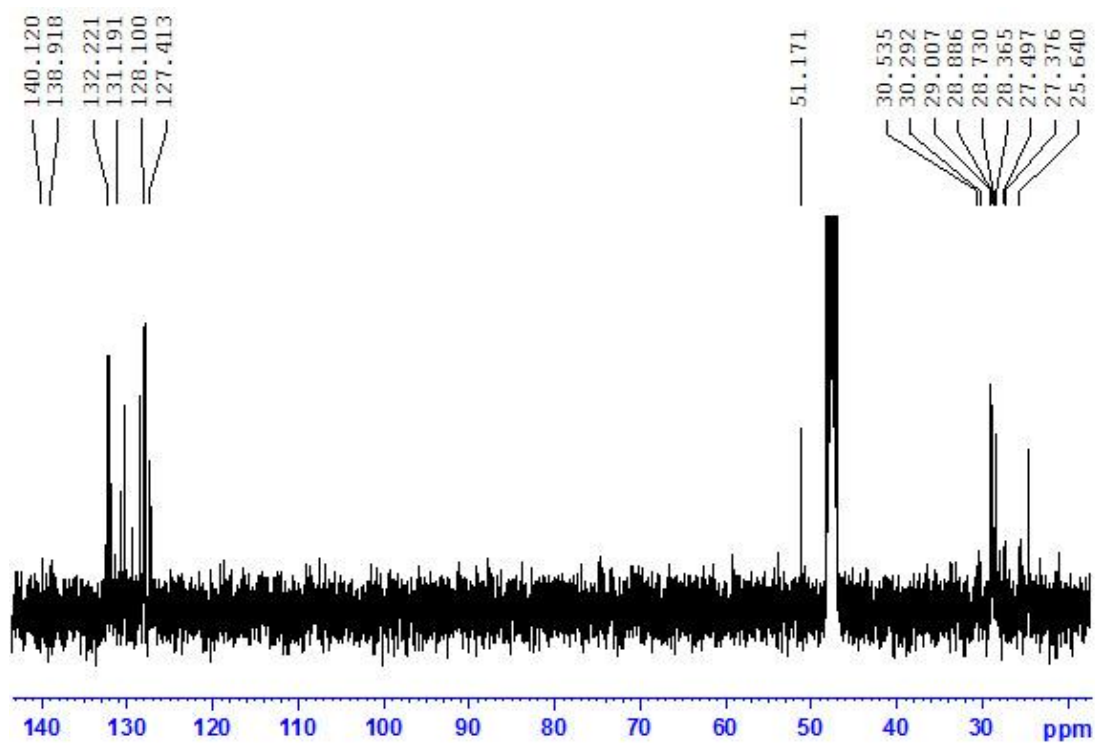


Figura Annex 12. Espectre de ¹³C(¹H)-RMN en metanol-d⁴ del compost Ph₂P(CH₂)₁₀SO₃Na

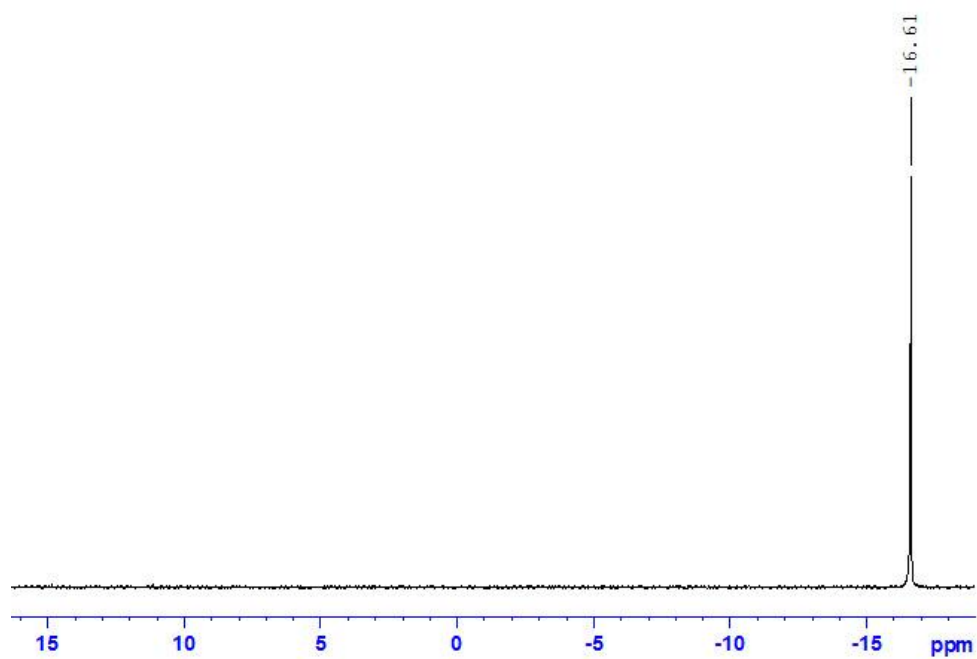


Figura Annex 13. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en metanol- d^4 del compost $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$

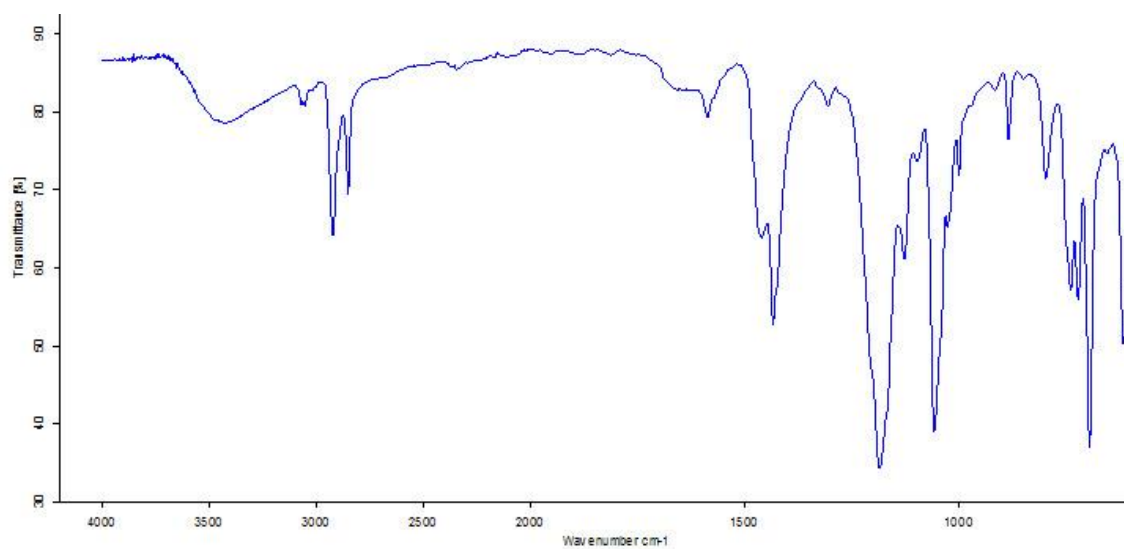


Figura Annex 14. Espectre IR del compost $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ en la t cnica ATR

Estudis de formació dels metallosurfactants

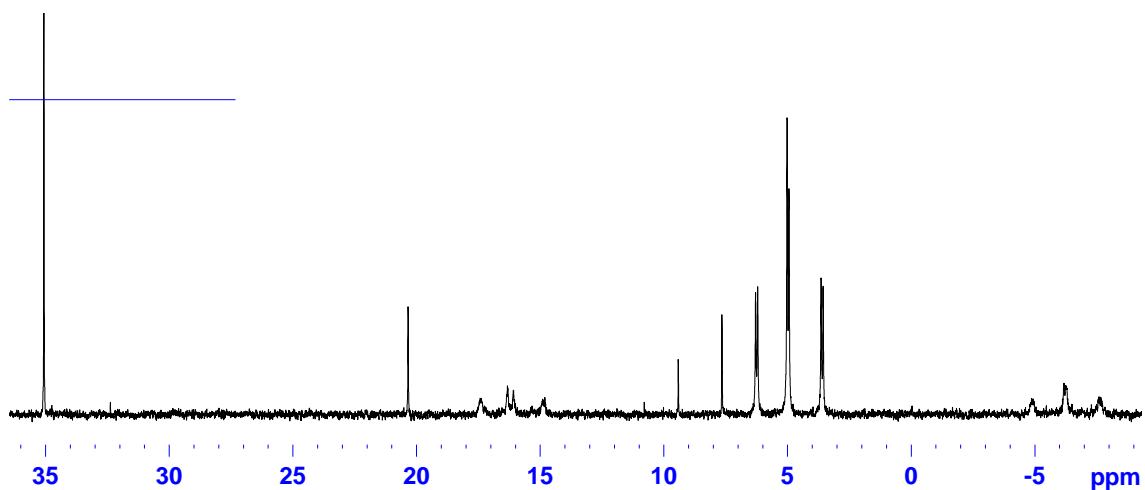


Figura Annex 15. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en metanol- d^4 dels metallosurfactants amb el ligand L_2 .

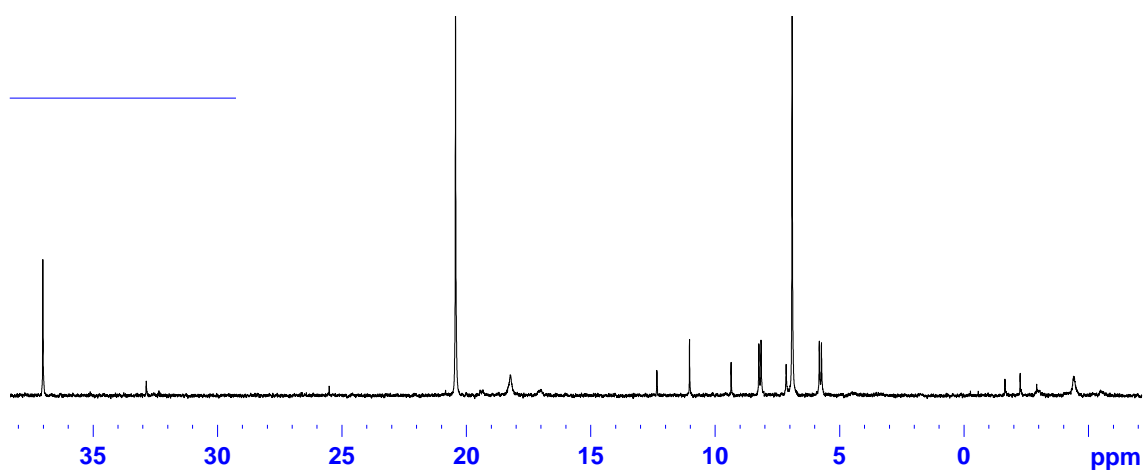


Figura Annex 16. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en metanol- d^4 dels metallosurfactants amb el ligand L_6 .

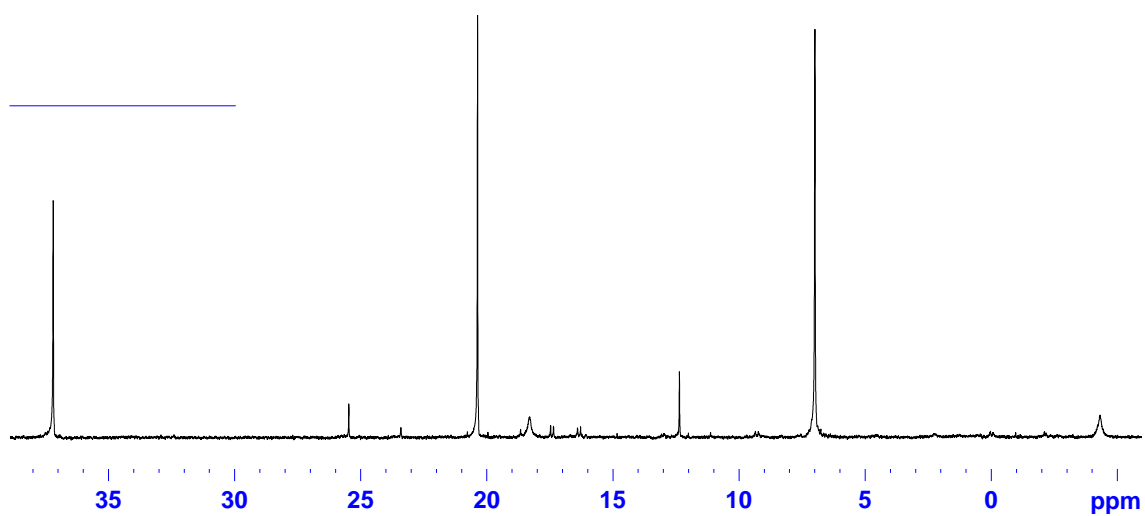


Figura Annex 17. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en metanol- d^4 dels metallosurfactants amb el ligand L_{10} .

Estudis de tensiometria dels metallosurfactants

Els càlculs d'A, que s'han realitzat en l'estudi de tensiometria, parteixen de la fórmula següent:

$$A = \frac{10^{16} \cdot 2.303 \cdot n_G \cdot R \cdot T}{N_A \cdot (-d\gamma / d \log C)} \quad \left\{ \begin{array}{l} n_G = 3 \text{ (nombre d'especie)} \\ R = 8.31 \text{ J / K} \cdot \text{mol} \\ N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molec / mol} \end{array} \right.$$

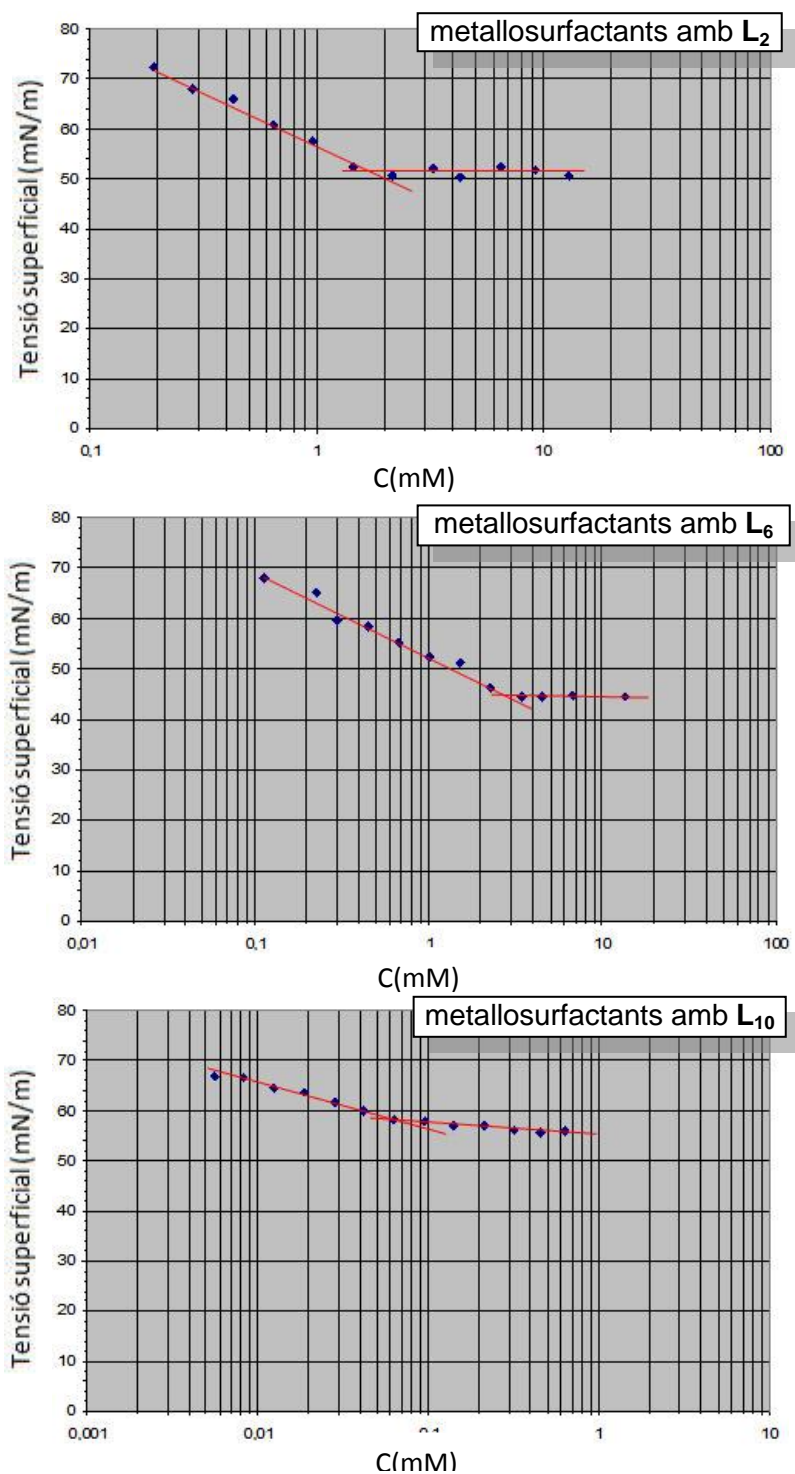


Figura Annex 18. Representació gràfica de la tensió superficial versus la concentració en els estudis de tensiometria

Estudis DLS dels metallosurfactants

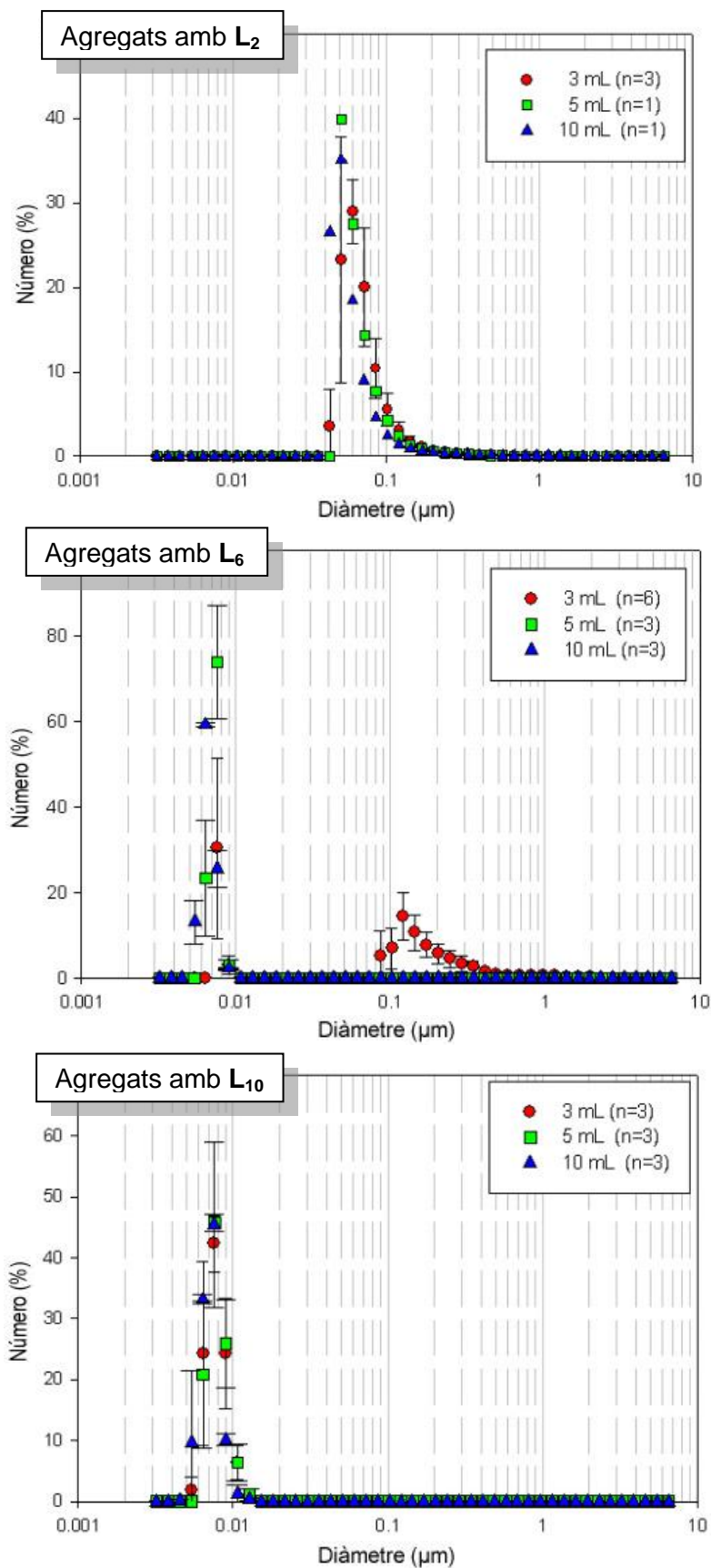


Figura Annex 19. Representació gràfica de les mides dels agregats en funció del percentatge en nombre de partícules.

Estudis de formació de nanopartícules

La Taula 3 mostra les condicions de reacció d'una sèrie d'experiments representatius de tot el conjunt fets durant l'estudi, on es van poder assajar els efectes dels diferents factors i obtenir resultats comparables als estudis d'adsorció i agregació.

Taula Annex 1. Llista d'experiments segons les condicions de reacció. Pt = K_2PtCl_4 ; L = lligand; B = $NaBH_4$

Mostra	L_n	Pt (mM)	L (mM)	B (mM)	t_1^a	t_2^b
AR22	L_2	5	11	150	10min	30min
AR27c	L_2	5	11	150	4h	30min
AR28	L_2	4	9	130	10min	1h
AR29	L_2	3	7	100	10min	1h
AR33	L_6	5	11	150	4h	30min
AR41b	L_{10}	5	11	150	4h	30min

^a temps de síntesi del metallosurfactant; ^b temps de repòs amb el reductor

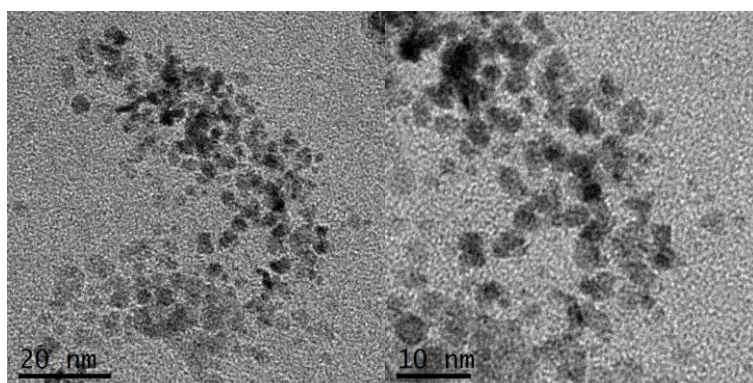


Figura Annex 20. Imatges TEM de nanopartícules de Pt amb el lligand L_2 (AR27c).

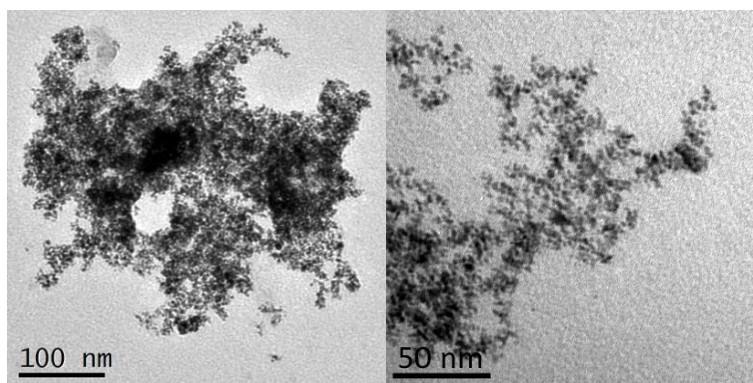


Figura Annex 21. Imatges TEM de nanopartícules de Pt amb el lligand L_6 (AR33).

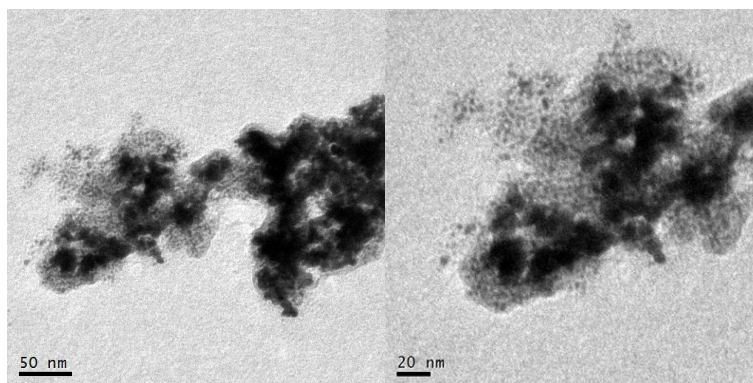


Figura Annex 22. Imatges TEM de nanopartícules de Pt amb el lligand L₁₀ (AR41b).

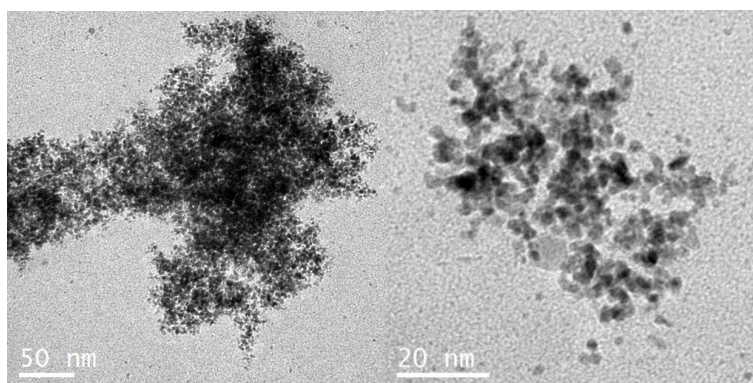


Figura Annex 23. Imatges TEM de nanopartícules de Pt amb el lligand L₂ a 5 mM (AR22).

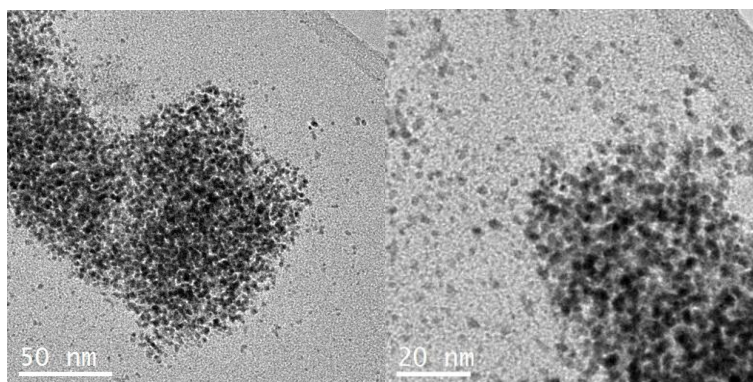


Figura Annex 24. Imatges TEM de nanopartícules de Pt amb el lligand L₂ a 4 mM (AR28).

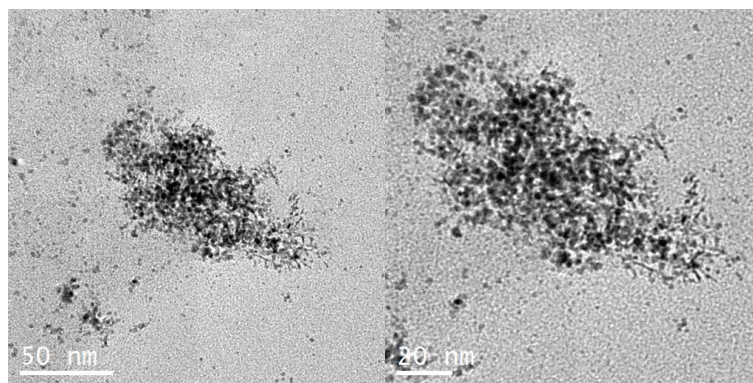


Figura Annex 25. Imatges TEM de nanopartícules de Pt amb el lligand L₂ a 3 mM (AR29).

REFERÈNCIES

- ¹ (a) Fell, B.; Papadogianakis, G. *J. Mol. Cat.* **1991**, *66*, 143 (b) Ding, H.; Hanson, B.E.; Batrik, T.; Batrik, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 3761 (c) Ding, H.; Hanson, B.E.; Bakos, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1645
- ² (a) Valls, E.; Suades, J.; Donadieu, B.; Mathieu, R. *Chem. Comm.* **1996**, *6*, 771 (b) Valls, E.; Suades, J.; Mathieu, R. *Organometallics* **1999**, *18*, 5475
- ³ Solsona, A.; Suades, J.; Mathieu, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 669, 172
- ⁴ Valls, E.; Solsona, A.; Suades, J.; Mathieu, R.; Comelles, F.; López-Iglesias, C. *Organometallics* **2002**, *21*(12), 2473
- ⁵ Valls, E.; Suades, J.; Mathieu, R.; Lugan, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3047
- ⁶ Parera, E.; Comelles, F.; Barnadas, R.; Suades, J. *Langmuir* **2010**, *26*(2), 743
- ⁷ (a) Caravan, P.; Greenfield, M.T.; Li, X.D.; Sherry, A.D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6580 (b) Hovland, R.; Glogard, C.; Aasen, A.J.; Klaveness, J. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2003**, *1*(4), 644
- ⁸ Yam, V.W.W.; Li, B.; Zhu, N. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 719
- ⁹ Gameiro, P.; Maia, A.; Pereira, E.; de Castro, B. *Trans. Met. Chem.* **2000**, *25*, 283
- ¹⁰ Hyeon, T.; Chung, Y.; Park, J.; Lee, S.S.; Kim, Y.W. Park, B.H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6831
- ¹¹ Ghirlanda, G.; Schimin, P.; Tecilla, P.; Toffoletti, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 1646
- ¹² Walker, G.W.; Geue, R.J.; Sargeson, A.M.; Behm, C.A. *Dalton Trans.* **2003**, 2992
- ¹³ Griffiths, P.C.; Fallis, I.A. Chuenpratoom, T.; Watanesk, R. *Adv. Colloid Interface* **2006**, *122*, 107
- ¹⁴ Manna, A.; Imae, T.; Iida, M.; Hisamatsu, N. *Langmuir* **2001**, *17*, 6000
- ¹⁵ Keimar, A.; Oehme, G.; Roque, J.P.; Schwarze, M.; Selke, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2197
- ¹⁶ Goedheijt, M.S.; Hanson, B.E.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1650
- ¹⁷ Goesmann, H.; Feldmann, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362
- ¹⁸ Porcel, E.; Liehn, S.; Remita, H.; Usami, N.; Kobayashi, K.; Furasawa, Y.; le Sech, C.; Lacombe, S. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 085103
- ¹⁹ Moreno, M.; Rincon, E.; Pérez, J.M.; González, V.M.; Domingo, A.; Dominguez, E. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *25*, 778
- ²⁰ Cao Jr., R.; Díaz-García, A.M.; Cao, R. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 1262
- ²¹ Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T.-K.; Holloway, P.H. *Materials* **2010**, *3*, 2260
- ²² Mahmoudi, M.; Simchi, A.; Imani, M. *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, *7*(1), 1
- ²³ Yu, J.; Dai, G.; Huang, B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16394
- ²⁴ (a) Merkoçi, A.; Marin, S.; Castaneda, M.T.; Pumera, M.; Ros, J.; Alegret, S. *Nanotechnology* **2006**, *17*(10), 2553 (b) Douglas, F.; Yáñez, R.; Ros, J.; Marin, S.; de la Escosura-Muniz, A.; Salvador, A.; Merkoçi, A. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*(suppl.1), 97 (c) Aragay, G.; Pons, J.; Ros, J.; Merkoçi, A. *Langmuir* **2010**, *26*(12), 10165

-
- ²⁵ (a) Mayya, K.S.; Caruso, F. *Langmuir* **2003**, *19*, 6987 (b) Rucareanu, S.; Gandubert, V.J.; Lennox, R.B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4674 (c) Mackiewicz, M.R.; Ayres, B.R.; Reed, S.M. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 115607 (d) Sendroui, I.E.; Schiffrin, D.J.; Abad, J.M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10100
- ²⁶ Son, S.U.; Jang, Y.; Yoon, K.Y.; Kang, E.; Hyeon, T. *Nano Letters* **2004**, *4*(6), 1147
- ²⁷ Li, Y.; Whyburn, G.P.; Huang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(44), 15998
- ²⁸ Kostelansky, C.N.; Pietron, J.J.; Chen, M.-S.; Dressick, W.J.; Swider-Lyons, K.E.; Ramaker, D.E.; Stroud, R.M.; Klug, C.A.; Zelakiewicz, B.S.; Schull, T.L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21487
- ²⁹ Veisz, B.; Király, Z. *Langmuir* **2003**, *19*, 4817
- ³⁰ Zheng, T.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Colloids and Surfaces A.: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *262*, 52
- ³¹ Lee, H.; Habas, S. E.; Kwekin, S.; Butcher, D.; Somorjai, G.A.; Yang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7824-7828.
- ³² (a) Ganguly, S.; Mague, J.T.; Roundhill, D.M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3500 (b) Ganguly, S.; Roundhill, D.M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4825
- ³³ Wedgwood, J.L.; Hunter, A.P.; Kresinski, R.A.; Platt, A.W.G.; Stein, B.K. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *290*, 189
- ³⁴ Parera, E. "Micel·les i vesícules metàl·liques a partir de noves fosfines tensioactives" **2009**, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona
- ³⁵ Wedgwood, J.L.; Kresinski, R.A.; Merry, S.; Platt, A.W.G. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *95*, 149
- ³⁶ Lorenz, A.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2551
- ³⁷ Turner, B.L.; Mahieu, N.; Condrón, L.M. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2003**, *67*(2), 497
- ³⁸ Marvel, C.S.; Sparberg, M.S. *Organic Synthesis* **1930**, *10*
- ³⁹ Martín, D.; Piera, C.; Mazzi, U.; Rossin, R.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Suades, J. *Dalton Transaction* **2003**, 3041
- ⁴⁰ Jacobson, K.A.; Nikodijevic, O.; Ji, X.D.; Berkich, D.A.; Eveleth, D.; Dean, R.L.; Hiramatsu, K.; Kassell, N.F.; van Galen, P.J.; Lee, K.S. *Med. Chem.* **1992**, *35*, 4143
- ⁴¹ Condom, M.; Suades, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 355
- ⁴² Jain, V.K.; Jain, L. *Coor. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 3075
- ⁴³ Fendler, J.H. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1809
- ⁴⁴ Farn, R.J. "Chemistry and Technology of Surfactants". Blackwell Publishing, 2006, ISBN: 1405126965
- ⁴⁵ (a) Helfet, D.S.; Atwood, J.D. *Organometallics* **2002**, *21*, 250 (b) Helfet, D.S.; Atwood, J.D. *Organometallics* **2004**, *23*, 2412