



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“NANOPARTÍCULAS DE ORO FUNCIONALIZADAS CON  
INTERRUPTORES MOLECULARES EN HIDROSILILACIÓN  
CATALÍTICA DE CETONAS”**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**QUIMICO**

**PRESENTA**

**Jorge Adrián Tapia Burgos**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**      **Profesor:**      **José Manuel Méndez Stivalet**

**VOCAL:**            **Profesor:**      **Armando Marín Becerra**

**SECRETARIO:**    **Profesor:**      **Erika Martin Arrieta**

**1er. SUPLENTE:**   **Profesor:**      **Verónica García Montalvo**

**2° SUPLENTE:**    **Profesor:**      **Itzel Guerreño Ríos**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 217, Departamento de Química Inorgánica. División de estudios de posgrado, Edificio B. Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dra. Erika Martin Arrieta**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**Dra. Itzel Guerrero Ríos**

**SUSTENTANTE:**

---

**Jorge Adrián Tapia Burgos**

Se agradece a proyecto CONACyT CB-167443 por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Este trabajo fue presentado en la modalidad de cartel en el simposio Impacto de la Química de Coordinación en 100 Años, que se celebró en Ciudad universitaria, Facultad de Química, UNAM, México D.F. del 3 al 4 de diciembre de 2013.

# Abreviaturas

---

2D-COSY	Espectroscopia de correlación
2D-HMBC	Correlación heteronuclear de enlaces múltiples
2D-HSQC	Correlación heteronuclear cuántica simple
BAB	Bromoazobenceno
CCF	Cromatografía en capa fina
dd	Doble de dobles
d	Doblete
DDA	Dodecilamina
DDAB	Bromuro de didodecildimetil amonio
DDT	Dodeciltiol
EDS	Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X
Hex	Hexano o mezcla de hidrocarburos C <sub>6</sub>
IR	Infrarrojo
m	Multiplete
NPsM	Nanopartículas metálicas
NPsAu	Nanopartículas de oro
NPsAu <sub>(semillas)</sub>	Semillas de nanopartículas de oro
NPsAu <sub>(DDA)</sub>	Nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina
NPsAu <sub>(DDA/DDAB)</sub>	Nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina y bromuro de didodecildimetilamonio
NPsAu <sub>(DDA/X TAB)</sub>	Nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina y tioazobenceno
NPsAu <sub>(DDA/X TAB) Cat</sub>	Nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina y tioazobenceno después de ciclo catalítico
NPsAu <sub>(DDA/XDDT)</sub>	Nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina y dodeciltiol
NPsAu <sub>(DDA/XDDT) Cat</sub>	Nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina y dodeciltiol después de ciclo catalítico
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
RPM	Revoluciones por minuto
s	Singulete
t	Triplete
TAB	Tioazobenceno
TBAB	Borohidruro de tetrabutilamonio
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV-vis	Ultra violeta – visible

# Índice

---

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	6
3. Planteamiento y Objetivos.....	31
4. Desarrollo Experimental.....	38
4.1. Instrumentación y Equipo.....	39
4.2. Síntesis de Ligante TAB.....	40
4.3. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Oro Funcionalizadas con TAB por el Método de Reducción Química. ....	45
4.4. Caracterización de Nanopartículas de Oro por Espectroscopia de UV-Vis.....	47
4.5. Caracterización de Nanopartículas de Oro por Microscopia Electrónica de Transmisión.....	48
4.6. Evaluación Catalítica.....	49
5. Resultados y Discusión.....	52
5.1. Síntesis y Caracterización del Ligante tioazobenceno.....	52
5.2. Síntesis, Funcionalización y Caracterización de Nanopartículas de Oro...	67
5.3. Hidrosililación Catalítica con Nanopartículas de Oro.....	84
6. Conclusiones y Perspectivas.....	100

# 1. Introducción

---

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin consumirse, ya que disminuye la energía de activación de la reacción, lo que conduce a un consumo menor de energía. Actualmente muchos procesos industriales utilizan métodos catalíticos para la producción de sustancias con valor agregado, por ejemplo, en la de fármacos (antiinflamatorios o antiasmáticos), polímeros, fertilizantes y pesticidas. [1]

Los catalizadores se clasifican en dos tipos: los heterogéneos y los homogéneos. Los catalizadores heterogéneos son utilizados en reacciones que presentan dos fases, normalmente el catalizador está en una fase sólida y los sustratos de la reacción en otra fase, los cuales reaccionan con la superficie del catalizador, por lo que al final de la reacción es sencillo separar el catalizador de los productos de reacción. Los catalizadores heterogéneos presentan varias desventajas, ya que en general no exhiben una buena actividad y se deben emplear condiciones de reacción más severas, lo cual conlleva a procesos poco selectivos. En cambio, los catalizadores homogéneos son sustancias moleculares que interaccionan con los sustratos en la misma fase, presentan una alta actividad y selectividad en condiciones más suaves de reacción. Sin embargo, al emplear catalizadores homogéneos, la gran desventaja es la dificultad en la separación de los productos del catalizador, ya que ambos se encuentran en la misma fase. [2]

A pesar de este inconveniente, los catalizadores homogéneos han tenido un gran desarrollo en los últimos años y se han aplicado en diversos procesos tanto a nivel industrial como en investigación. [1] Los catalizadores más utilizados están constituidos por metales de transición como: Pd, Rh, Ru, Ir, Pt, Os, entre otros. [3-7] La mayoría de los metales utilizados en los procesos catalíticos son metales escasos, y por lo mismo se incrementan los precios de los catalizadores. He aquí la gran importancia de poder separarlos para poder recuperar el catalizador, reactivarlo y poder reutilizarlo.

Es por ello que se han desarrollado varias estrategias para resolver el problema de la separación de los catalizadores homogéneos y su reúso. Entre las técnicas más utilizadas están las siguientes: catálisis en sistemas bifásicos, sistemas bifásicos fluorados, sistemas en fluidos supercríticos, líquidos iónicos o el soporte del catalizador en compuestos inorgánicos o matrices poliméricas. La mayoría de las estrategias para la separación de los catalizadores presentan desventajas, siendo la más común la pérdida de actividad y selectividad. Aun así, sigue siendo importante la separación y la recuperación del catalizador, ya que se puede concentrar y reactivar y de esta forma no desperdiciar los metales utilizados en los catalizadores ya que son muy costosos. [8]

Las nanopartículas metálicas (NPsM) combinan las características de los catalizadores heterogéneos y de los homogéneos. Las nanopartículas son materiales que presentan al menos una dimensión del orden nanométrico, es decir de 1 a 100nm. Estos catalizadores presentan una actividad muy similar a los homogéneos y pueden llevar a cabo reacciones superficiales como los heterogéneos en condiciones suaves de reacción. [9]

Particularmente las nanopartículas de oro presentan propiedades ópticas y electrónicas, las cuales dependen fuertemente del tamaño y la forma que presentan [10]. Se han encontrado aplicaciones a las nanopartículas de oro en electrónica [11], catálisis [12] y en la medicina [13]. Las nanopartículas de oro han mostrado una alta actividad en oxidaciones e hidrogenaciones catalíticas, lo cual ha llamado la atención ya que este metal normalmente se considera inerte, por lo que no se utilizaba en catálisis en general. [14]

No obstante, por el tamaño que presentan las nanopartículas no se pueden retirar tan fácilmente del medio de reacción. Hay varias estrategias para separar las nanopartículas, en general estas se clasifican en dos grupos, las estrategias físicas o las sintéticas. Cada una tiene sus ventajas y desventajas. La gran ventaja de las estrategias físicas es que no alteran al catalizador, la gran desventaja es la complejidad de los métodos y por lo mismo el incremento de los costos, los más comunes en este rubro son la nanofiltración y la nanocentrifugación.[15-16] En el

caso de las estrategias sintéticas, se pueden producir nanopartículas con núcleos activos a campos magnéticos y de esta forma separarlos, la desventaja es la complejidad de la síntesis. [17] Un método sintético que está llamando mucho la atención, es el uso de líquidos iónicos para soportar las nanopartículas en el medio y de esta forma extraer los productos catalíticos por una destilación o extracción con un co-solvente. La gran desventaja de este método son los costos que presentan estos medios. [18-19]

Recientemente el grupo de investigación de Grzybowski [20] desarrolló una forma de conferirle propiedades fotodinámicas a las nanopartículas. Esto se puede lograr utilizando capas mixtas auto ensambladas, las cuales consisten en el empleo de dos ligantes. Estas capas mixtas son utilizadas para la estabilización de las nanopartículas y la modificación que realizó Grzybowski, fue la funcionalización de uno de los componentes de las capas mixtas con un grupo azobenceno, el cual funciona como un interruptor molecular. Mediante esta modificación, se utiliza la propiedad del cambio de configuración del grupo azobenceno mediante luz UV, el cual cambia los momentos dipolares de los estabilizantes de las nanopartículas, dando como resultado la aglomeración de las nanopartículas y desactivándolas. Por medio de la irradiación de la muestra con luz blanca se redispersan y vuelven a ser activas en catálisis. [21]

Este trabajo es parte de un proyecto global, donde se reporta la síntesis del ligante tioazobenceno, compuesto que se comporta como un interruptor molecular por el grupo azobenceno que contiene. También se reporta la síntesis de nanopartículas de oro por el método de reducción química, utilizando una estrategia de núcleo-coraza (Core-Shell), donde se estudia el tamaño, forma y dispersión que estas presentan. Se estudió el cambio de configuración presentado por el ligante tioazobenceno y se utilizó este ligante para funcionalizar las nanopartículas variando la concentración del tioazobenceno. Además, se investigó el efecto fotodinámico que presentan estos interruptores nanoparticulados al irradiar luz UV y luz blanca. Por último, se realizaron pruebas donde se varió la proporción de

tioazobenceno en la superficie metálica en hidrosililación catalítica de acetofenona con difenilsilano.

Este trabajo consta de seis capítulos. Al término de cada capítulo se presentan las referencias utilizadas. En el capítulo de los antecedentes se presentan las generalidades de los temas que se trataron en este trabajo. En el capítulo de planteamiento y objetivos, se describe el proyecto, la problemática que se pretende abordar, y como se diseñó la estrategia experimental. En el capítulo de desarrollo experimental se describe de forma detallada los procedimientos experimentales que se emplearon en este trabajo. En el capítulo de resultados y discusión se muestran los experimentos realizados y el análisis de ellos. Por último, en el capítulo de conclusiones y perspectivas se presentan las conclusiones más importantes que se obtuvieron al realizar este trabajo, lo que da pie a las perspectivas que se mencionan al final del capítulo. Al término del sexto capítulo, se presenta un anexo experimental donde se puede encontrar la evidencia experimental que se analizó y permitió realizar el análisis que se presenta en el capítulo de resultados y discusiones.

## Referencias

- [1] P.W.N.M. van Leeuwen, Homogeneous Catalysis. Understanding the Art, Eds. Kluwer Academic Publisher, **2004**.
- [2] D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze. Catalyst Separation, Recovery and Recycling. Chemistry and Process Design, Springer, Netherlands, **2006**.
- [3] A. V. Coelho, A. Luzia F. de Souza, P. G. de Lima, J. L. Wardell, O. A. C. Antunes. Appl. Organometal. Chem. 22, 39, **2008**.
- [4] K. Takahashi, M. Yamashita, T. Ichihara, K. Nakano, K. Nozaki. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4488, **2010**.
- [5] A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris. Chem. Eur. J. 16, 13109, **2010**.
- [6] K. N. Vinod, Puttaswamy, K. N. Ninge Gowda. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 3137, **2010**.
- [7] M. Holscher, M. H. G. Precht, W. Leitner. Chem. Eur. J. 13, 6636, **2007**.
- [8] D. J. Cole-Hamilton. Science. 299, 5613, 1702, **2003**.
- [9] D. Astruc, Nanoparticles and Catalysis, Ed Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [10] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, M. Haruta. Adv Catal. 55, 1, **2012**.
- [11] D. Huang, F. Liao, S. Moles, D. Redinger, V. Subramanian. J Electrochem Soc. 150, G412, **2003**.
- [12] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Chem Lett. 16, 405, **1987**.
- [13] G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y.Y. Broza, S. Bilan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, H. Haick. Nat Nanotechnol. 4, 669, **2009**.
- [14] D. Michael P. Mingos, Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles, Springer, **2014**.
- [15] D.E. Wiley, F. Fane. Journal of Membrane Science. 242, (1-2), 129, **2004**.
- [16] O. Akbulut, C. R. Mace, R. V. Martinez, A. A. Kumar, Z. Nie, M. R. Patton, G. M. Whitesides. Nano Lett. 12 (8), 4060, **2012**.
- [17] R. Hudson, Y. Feng, R.S. Varma, A. Moores. Green Chem. 16, 4493, **2014**.
- [18] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, Chem. Rev. 102, 3667, **2002**.
- [19] A. M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martín. Dalton Trans. 43, 9038, **2014**.
- [20] Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski, J. Am. Chem. Soc. 132, 11018. **2010**.
- [21] J. Zhang, J.K. Whitesell, M.A. Fox, Chem. Mater. 13, 2323, **2001**.

## 2. Antecedentes

---

En este capítulo se discuten características de las nanopartículas metálicas (NPsM), métodos de síntesis y formas de estabilización. Además se comentan algunas aplicaciones de las NPsM en los últimos años y por último, se hace una revisión de las nanopartículas de oro en catálisis y generalidades de separación y reciclaje.

### 2.1 Nanopartículas Metálicas

Las nanopartículas metálicas son cúmulos formados por átomos de elementos transicionales. Estos cúmulos, para ser considerados nanopartículas, deben de tener las dimensiones del orden de nanómetros, es decir, deben de medir de 1 a 100nm. [1] Estos materiales presentan propiedades electrónicas, ópticas y químicas muy diferentes al bulto metálico o a los compuestos moleculares. [2] Y estas propiedades han permitido aplicaciones como en el diagnóstico [3] y tratamiento de enfermedades o en el desarrollo de electrónicos en el campo de la informática. [4]

Las nanopartículas metálicas presentan diversas aplicaciones como en la conservación de monumentos y obras, ya que hay estudios donde se utilizan nanopartículas de magnesio, las cuales ayudan a restaurar las obras y les confieren propiedades para su conservación al paso del tiempo. [5] En el área de la informática, se ha encontrado que nanopartículas magnéticas de Fe y Pt con una monodispersión de alta calidad, presentan buenas propiedades para almacenar información y de esta forma tener una alternativa para el desarrollo de nuevos discos duros. [6] Los óxidos de nanopartículas metálicas también tienen aplicaciones, ya que se encontró que los óxidos de Ti, W, Zn, Fe, Ni, entre otros, interactúan con ciertos gases como H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, etc., generando una respuesta específica. Cada sistema es diferente y la actividad de estas nanopartículas depende en gran medida del metal utilizado y del tamaño que

presenten las nanopartículas, estas propiedades se han encontrado muy útiles para el desarrollo de nuevos sensores para gases. [7]

En el ámbito energético, hay investigaciones para desarrollar diodos de emisión de luz (por sus siglas en inglés, LEDs), donde se aumenta la eficiencia de la luz emitida. Esto se logra obtener mediante nanopartículas de Cd y Zn las cuales presentan características de semiconductores. De esta forma, se pretende bajar los costos de producción de productos que utilizan esta tecnología. [8] Por otra parte, en el mismo ámbito energético, se ha encontrado que nanopartículas bimetalicas de Au y Pt pueden ser empleadas para la generación de celdas de combustible de hidrógeno, lo que abre la puerta a fuentes de energía alternativa por su gran eficiencia. [9]

Un ámbito importante es la catálisis, donde las nanopartículas están siendo muy estudiadas debido a que presentan reacciones donde interacciona la superficie con el sustrato como lo realizaría un catalizador heterogéneo y presentan una alta actividad como se presenta en la catálisis homogénea. Esto sucede porque las nanopartículas metálicas tienen una gran cantidad de átomos metálicos en la superficie (área superficial), haciendo que estas sean muy activas. [10]

La actividad de las nanopartículas metálicas depende del tamaño, por ejemplo, en las NPsPt que miden aproximadamente 0.77 nm, el 92% (Tabla 2.1.) de los átomos metálicos de la nanopartícula se encuentran en la superficie, esto hace que las NPsPt sean muy activas ya que prácticamente todos los átomos metálicos participan en la reacción. En las nanopartículas que presentan un tamaño aproximadamente de 3.87 nm, solo el 35% de los átomos metálicos de la nanopartícula se encuentran en la superficie. Si se analiza de esta forma, las NPsPt de 0.77 nm serían mucho más activas que las de 3.87 nm, ya que hay más átomos metálicos superficiales. Algo que hay que tomar en consideración es que en las nanopartículas de 3.87 nm presentan tres diferentes tipos de átomos en la superficie metálica, esto quiere decir que no todos los átomos superficiales son iguales como en la nanopartícula de 0.77 nm, ya que se presentan en las esquinas un 2%, en los bordes un 28% y en las caras un 68% de los átomos superficiales,

los cuales interactúan con los sustratos de diferente forma combinando la actividad y selectividad de los átomos superficiales.[11] (Figura 2.1.)

Distribución de átomos en una nanopartícula de Pt (FCC)							
Numero de corazas	Átomos de Núcleo	Esquinas (%)	Bordes (%)	Cara (%)	Superficie (Total%)	Total de átomos	Diámetro (nm)
0	1	0	0	0	0	1	0.26
1	1	12 (100)	0	0	12 (92)	13	0.77
2	13	12 (29)	24 (57)	6 (14)	42 (76)	55	1.29
3	55	12 (13)	48 (52)	32 (35)	92 (63)	147	1.81
4	147	12 (7)	72 (44)	78 (48)	162 (52)	309	2.32
5	309	12 (5)	96 (38)	144 (57)	252 (45)	561	2.84
6	561	12 (3)	120 (33)	230 (64)	362 (39)	923	3.35
7	923	12 (2)	144 (28)	336 (68)	492 (35)	1415	3.87
8	1425	12 (2)	168 (26)	462 (72)	642 (31)	2057	4.39

Tabla 2.1. Distribuciones de los átomos en las nanopartículas dependiendo del tamaño

Se puede observar en la tabla 2.1. como entre más grande sea el diámetro (número de corazas) de la nanopartícula, el porcentaje de los átomos en superficie va disminuyendo, además se observa como el porcentaje de los átomos que conforman la cara va aumentando al aumentar el diámetro. Esto se puede extrapolar hasta el bulto metálico, donde la mayor cantidad de átomos superficiales se encuentran en las caras. He aquí la gran importancia del control en el tamaño de las nanopartículas, ya que dependiendo de este puede presentar mayor o menor actividad catalítica, dependiendo del tipo de sitio activo (tipo de átomo superficial) que se planea utilizar.

En la figura 2.1. se aprecia un empaquetamiento de una nanopartícula cubica centrada en las caras (CCF), este empaquetamiento es muy común en nanopartículas de Au, Pt y Pd entre otros,[12] donde se aprecia que se tienen 3 diferentes tipos de átomos en la superficie metálica (bordes, caras y esquinas) y 4 diferentes zonas (bordes, esquinas, cara cuadrada y cara triangular). Cada zona va interactuar con el sustrato de distinta forma. Si lo que se desea, es que el sustrato reaccione como lo hace en una superficie metálica, las nanopartículas de

3.87nm serán más activas, ahora si la actividad catalítica depende del número de sitios de coordinación vacantes, la nanopartícula de 0.77nm será por mucho más activa que la de 3.87nm. [13]

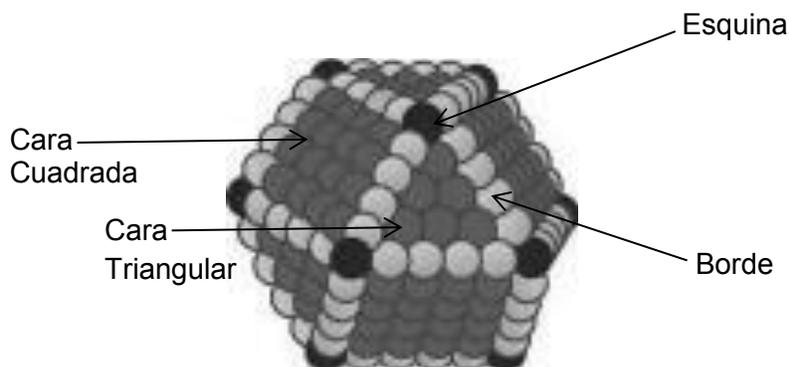


Figura 2.1. Diferentes átomos en la superficie de una nanopartícula de Pt de 3.87 nm (Imagen tomada del libro: N.Toshima, H. Yan, Y. Shiraishi. Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control, Elsevier, Amsterdam, 2008.)

La actividad de las nanopartículas también depende del metal de transición que se utilice, cada metal tiene propiedades diferentes y únicas. Así que dependiendo de la reacción o el sustrato, se suele seleccionar el metal más adecuado. Los metales más empleados en nanopartículas para llevar a cabo reacciones catalíticas son: Rh,[14] Pd,[15] Ru, [16] Pt [17] y Au [18]. El metal más estudiado en esta área es el paladio, esto porque no solo lleva a cabo reacciones de hidrogenación de olefinas terminales, internas o cíclicas, sino también lleva a cabo gran variedad de reacciones de acoplamiento C-C. [19] Por otra parte, las nanopartículas de oro (NPsAu) han cobrado gran importancia en los últimos años por la actividad catalítica que han mostrado en reacciones de reducción de óxidos de nitrógeno [20], oxidaciones parciales de hidrocarburos [21] y en reacciones de oxidación del CO a CO<sub>2</sub>, reacción descubierta por Haruta en 1987 [22]. Este descubrimiento fue de los detonantes en el incremento de los estudios de las NPsAu, ya que introdujo el empleo de oro en catálisis, el cual se consideraba muy inerte en su forma de bulto metálico. Hoy en día, estudian las propiedades de las nanopartículas de oro

no solo en catálisis, sino también en otras áreas de estudio como en la medicina o la electrónica. [23]

Una de las desventajas de las nanopartículas es su estabilidad ya que son inestables debido al tamaño que estas presentan y por lo mismo, tienden a aglomerarse para llegar a formar el bulto metálico, lo cual conlleva a la pérdida de las propiedades como la actividad catalítica que habían presentado. [24] En general, en catálisis, conforme se aglomeran las nanopartículas, disminuye la actividad catalítica. Por esto es de suma importancia obtener nanopartículas metálicas dispersas en el medio de reacción lo que permite que ejerzan sus propiedades catalíticas. Es por esto, que se emplean agentes estabilizantes para evitar la aglomeración de las nanopartículas. En la siguiente sección se exponen las diferentes formas de estabilización que se usan para mantener dispersas a las nanopartículas. [25]

## **2.2 Estabilización de Nanopartículas metálicas**

En general hay cuatro métodos para estabilizar a las nanopartículas metálicas, estos son: a) estabilización estérica, 2) estabilización electrostática, 3) estabilización electroestérica y 4) estabilización por coordinación.

### a) Estabilización estérica

Para lograr este tipo de estabilización se utilizan moléculas orgánicas que evitan que las nanopartículas interactúen entre sí (Figura 2.2.), normalmente estas moléculas orgánicas contienen grupos voluminosos para generar capas que impidan el acercamiento entre las nanopartículas. [26] Es común el uso de polímeros como estabilizantes, que además de ser muy voluminosos, interactúan débilmente cuando contienen heteroátomos, los polímeros que se utilizan comúnmente son la poli(vinilpirrolidona) (PVP) o el poli(vinilalcohol) (PVA), los cuales cumplen con estas características. [27]

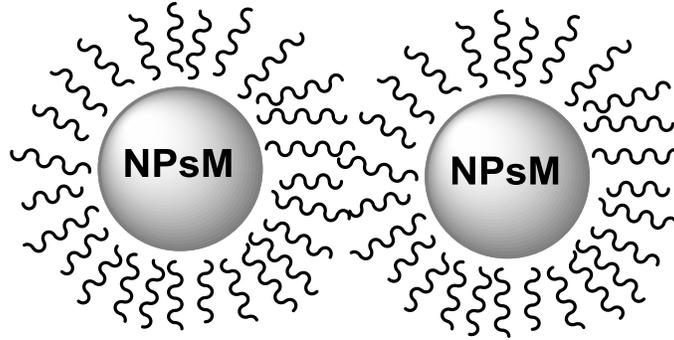


Figura 2.2. Estabilización estérica

### b) Estabilización electrostática

La estabilización electrostática (Figura 2.3.) se genera debido a que la superficie de la nanopartícula tiene un carácter electrofílico, la cual puede adsorber iones en la superficie metálica. La adsorción de estos iones genera una doble capa eléctrica, la cual genera repulsiones coulombicas entre las nanopartículas y de esta forma se evita la interacción y la aglomeración de ellas. [28] Esta estabilización se utiliza cuando se generan nanopartículas por reducción de una sal, por ejemplo, cuando se realiza la síntesis de nanopartículas de oro por medio de citrato de sodio. Para esta síntesis se utiliza  $\text{HAuCl}_4$  y al término de la reacción de reducción, el citrato y los cloruros se adsorben en la superficie metálica generando de esta forma una repulsión entre las nanopartículas de oro. [29]

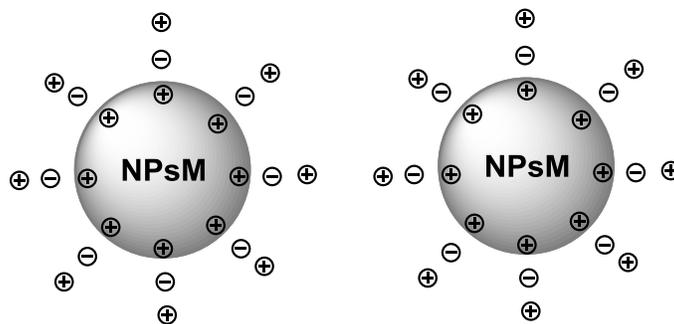


Figura 2.3. Estabilización electrostática

### c) Estabilización electroestérica

La estabilización electroestérica (Figura 2.4.) combina la estabilización electrostática y la estérica, esta estabilización se puede lograr por medio de tensoactivos o sales orgánicas con grupos voluminosos. En este método las nanopartículas se encuentran estabilizadas por la generación de una doble capa eléctrica, como en la estabilización electrostática, además los iones involucrados son voluminosos y confieren una estabilización de tipo estérica.[30] Es común el empleo de sales de amonio, citratos [31] y líquidos iónicos [32] para generar este tipo de estabilización.

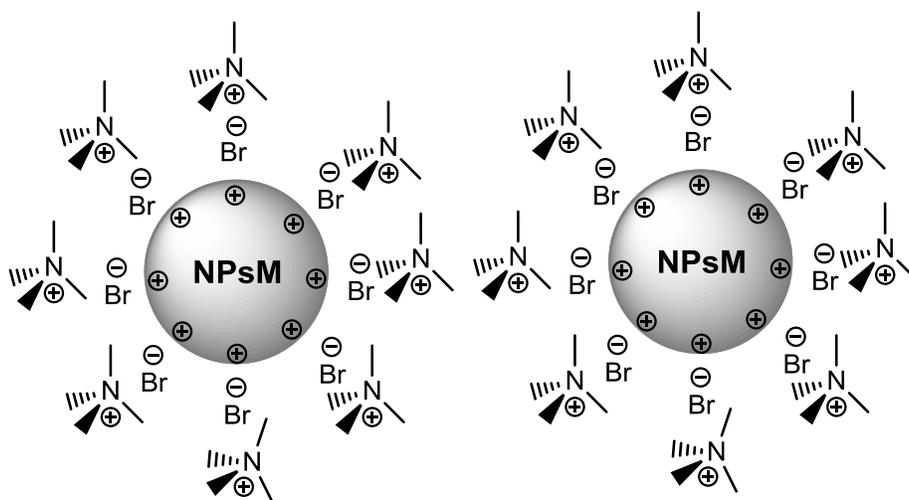


Figura 2.4. Estabilización electroestérica

### d) Estabilización por coordinación

La estabilización por coordinación, es muy similar a una estabilización por el método estérico, pero difiere en la coordinación de un heteroátomo a un átomo metálico de la superficie de la nanopartícula. [33] Los ligantes utilizados con más frecuencia en este tipo de estabilización son fosfinas [34], tioles [35] y aminas [36]. (Figura 2.5.)



Cuando estas capas están constituidas por dos ligantes diferentes, reciben el nombre de capas mixtas autoensambladas (mSAMs). En la figura 2.6. se muestra la formación de esta capa mixta sobre la superficie metálica con aminas y tiolatos. La aplicación de estas capas mixtas es otra estrategia para estabilizar a la nanopartícula, evitando de esta forma una pérdida de centros activos por la aglomeración. En las capas mixtas autoensambladas se utilizan por lo general un ligante que se coordine débilmente a la nanopartícula, para estabilizarla y generar sitios vacantes y otro ligante que se coordine fuertemente a la nanopartículas para brindarles la estabilización necesaria. [38]

### **2.3 Preparación de Nanopartículas Metálicas**

Así como hay varios métodos para la estabilización de nanopartículas, también existen varios métodos para la síntesis de las nanopartículas metálicas, donde se pueden controlar el tamaño y la forma de la nanopartícula. Hay varias maneras para la preparación de nanopartículas (Figura 2.7.), pero en general se pueden clasificar en dos grupos: los métodos físicos (top-down), que consisten en la división del bulto metálico para la generación de las nanopartículas, o los métodos químicos (bottom-up), que emplean compuestos moleculares o átomos “desnudos” para la formación de las nanopartículas. [39]

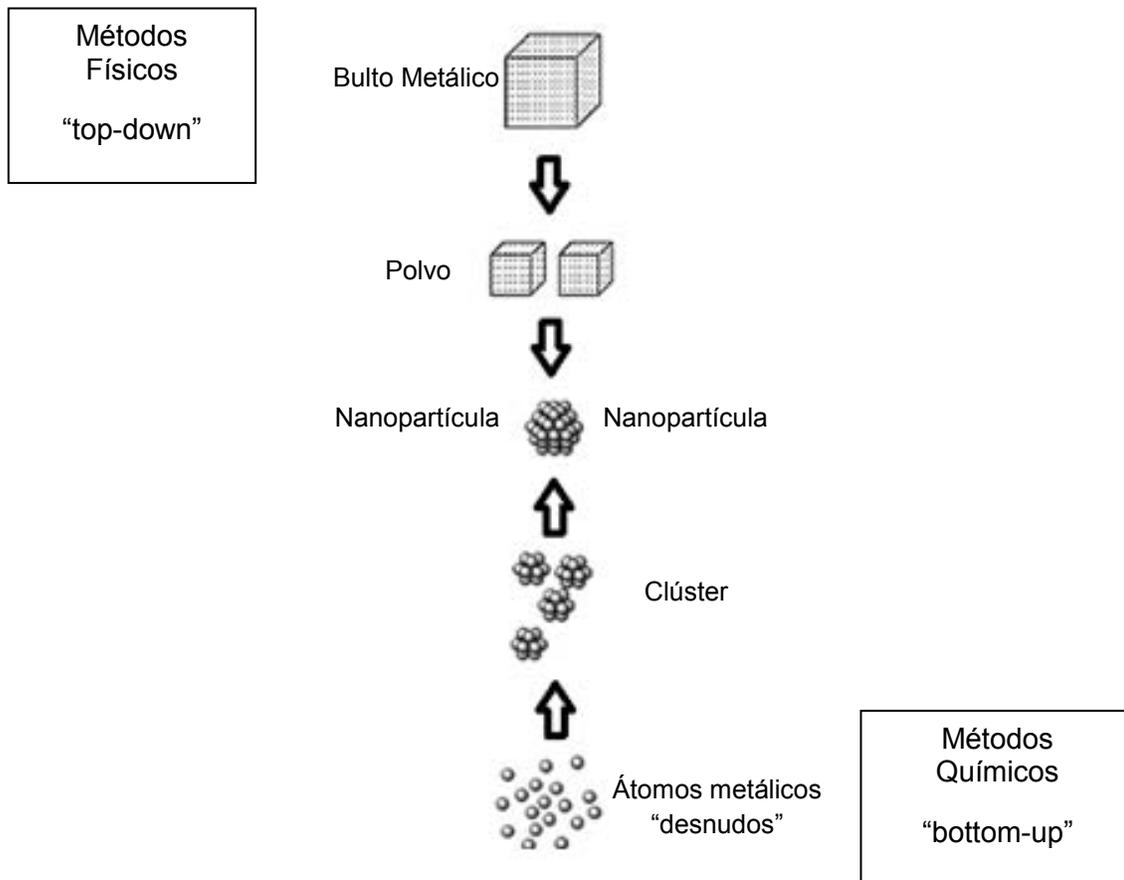


Figura 2.7. Síntesis de nanopartículas metálicas

En los métodos físicos (top-down), hay una gran variedad de técnicas como: evaporación en vacío [40], ablación laser [41], condensación de vapores metálicos [42], ablación iónica [43], mecano-síntesis [44]. A continuación se comentan las estrategias más empleadas.

### Mecano-síntesis

Este método se basa en la molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia. Las partículas obtenidas son clasificadas por medios físicos mediante el empleo de filtros para obtener las nanopartículas resultantes. El empleo de esta técnica, puede producir la acumulación de defectos en las nanopartículas metálicas, además de que no se posee un buen control en el tamaño de las nanopartículas, por ejemplo se pueden obtener nanopartículas con una gran dispersión ya que se obtienen desde 20nm hasta 50nm cuando se emplea este método en la síntesis de nanopartículas de Fe

y Cu. [44] Por otra parte, esta es la técnica física menos compleja y por lo mismo los costos no son tan elevados. [45]

#### Ablación láser

Entre los métodos físicos, la ablación láser ha mostrado ser de las mejores técnicas para la síntesis de nanopartículas y nanopelículas de alta pureza. En este método se utiliza un láser de itrio-aluminio o un láser de femtosegundos, los cuales se utilizan para embestir al bulto metálico para la preparación de los nanomateriales. El tamaño y la calidad de las nanopartículas pueden ser modificadas mediante variaciones de los parámetros del láser o cambiando las presiones de trabajo. Esta técnica se ha utilizado para la producción de cientos de materiales nanométricos con una gran calidad en los materiales, como ejemplo se pueden obtener nanopartículas de platino con una muy baja dispersión [41], sin embargo, la gran complejidad de los equipos utilizados aumenta de una forma importante los costos de este método de síntesis. [46]

#### Condensación de vapores metálicos

Esta técnica se utiliza para la preparación de nanopartículas metálicas y otros tipos de nanomateriales. En esta técnica se hace evaporar el bulto metálico y se condensa rápidamente para formar la nanoestructura final. Uno de los pasos más importantes en esta técnica, es la forma de evaporación del metal, ya que dependiendo del metal, se puede utilizar más de un método. En el transcurso de la síntesis se debe de utilizar un gas inerte para evitar la oxidación del metal. Se puede modificar los tamaños de las nanopartículas variando la temperatura, el flujo y el gas del ambiente del experimento. Una de las grandes ventajas al utilizar este método es la poca contaminación que presentan las nanopartículas. Esta técnica ha sido utilizada en la síntesis de nanopartículas de oro, donde se pueden conseguir nanopartículas de 1nm de promedio con una muy baja dispersión.[42] Pero al igual que la ablación laser, este método requiere de equipos sofisticados, lo que da como resultado, el aumento en costos de la producción de las nanopartículas. [47]

En relación a los métodos químicos (bottom-up) o también llamados métodos en disolución, los cuales son los más utilizados por sus bajos costos y su buen control en el tamaño. Los más utilizados son los siguientes: reducción química [48], crecimiento fotoquímico [49], reducción sonoelectroquímica [50], sonicación[51], descomposición de compuestos organometálicos [52]. En este tipo de síntesis se parte de un compuesto molecular para tener átomos metálicos libres y que estos lleven a cabo una reacción de nucleación, etapa donde se forma la nanopartícula. Para evitar la aglomeración de las nanopartículas, se agregan estabilizantes a la reacción. [53] A continuación se discuten los métodos químicos más utilizados en síntesis de nanopartículas metálicas.

#### Reducción química de una sal

Esta estrategia es de las más utilizadas y más estudiadas en la síntesis de nanopartículas, donde se han obtenido nanopartículas de entre 2 a 40nm dependiendo del reductor [48]. En este método, se hace reaccionar una sal metálica con un reductor como hidracinas, citratos, alcoholes o borohidruros para formar las nanopartículas. La reacción se lleva a cabo en disolución y durante la síntesis se suele agregar al estabilizante para evitar la aglomeración de las nanopartículas. (Figura 2.8.) Uno de los inconvenientes de esta síntesis es que la superficie de la nanopartícula se contamina de los subproductos de la reacción de reducción química, lo cual puede afectar algunas propiedades de la nanopartícula como su reactividad, e incluso la reproducibilidad de propiedades de un lote preparado a otro. A pesar de esto, sigue siendo un método muy utilizado por su poca complejidad y versatilidad en la producción de nanopartículas metálicas. [54-55]

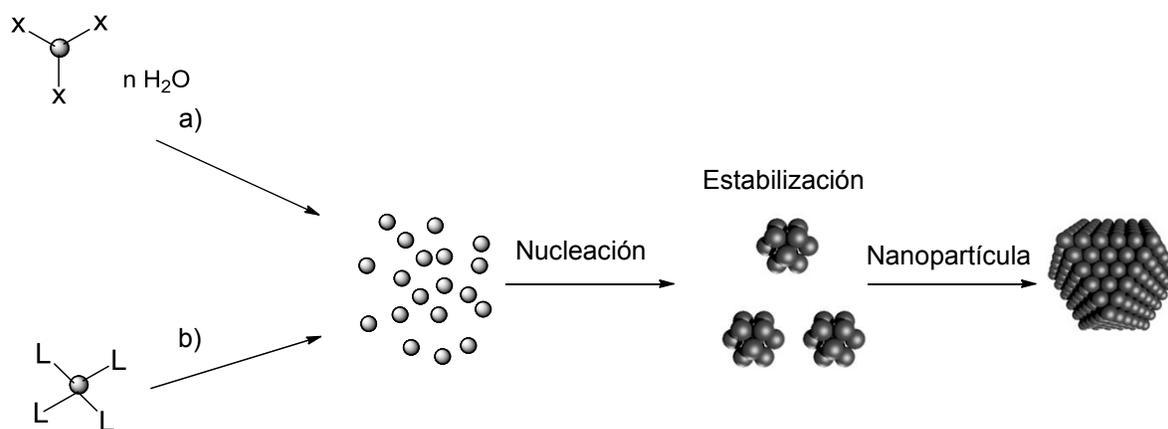


Figura 2.8. Síntesis de nanopartículas metálicas por el método químico. a) Método de reducción de una sal metálica; b) método por descomposición de un compuesto organometálico.

### Descomposición de precursor organometálico

La descomposición de un precursor organometálico, es una estrategia de síntesis donde la superficie metálica de la nanopartícula no se contamina en la reacción de síntesis. Este método consiste en la descoordinación de los ligantes del compuesto organometálico mediante condiciones suaves para generar la nanopartícula. (Figura 2.8.) Este proceso se puede lograr con hidrógeno molecular que actúa como un agente reductor y de esta forma descoordinar los ligantes orgánicos, los cuales no suelen contaminar la superficie metálica. [56] Al igual que en la reducción química, se agregan estabilizantes en el medio de reacción durante la síntesis para lograr un buen control de la formación de nanopartículas. Se han encontrado reportes donde utilizan este método para la generación de nanopartículas de Ru las cuales presentan un diámetro desde 1.1nm hasta 2.3nm. [52] Este método es un poco más complejo que el de reducción de una sal inorgánica, ya que se debe de sintetizar el precursor organometálico pero una de sus grandes ventajas es la producción de nanopartículas sin contaminantes. [57]

## 2.4 Nanopartículas de Oro

Las nanopartículas de oro presentan propiedades ópticas y electrónicas [58], las cuales han atraído mucho la atención en los últimos años. Las propiedades y las aplicaciones de las nanopartículas dependen fuertemente del tamaño y la forma que presentan [59]. Se han encontrado aplicaciones a las nanopartículas de oro en microscopia electrónica [60], electrónica [61], catálisis [62] y en la medicina. [63] Por todas las aplicaciones en las que las nanopartículas de oro pueden ser utilizadas se han desarrollado diferentes métodos sintéticos para poder conseguir el tamaño, forma y dispersión deseada que se requiera para cada una de estas aplicaciones.

Los métodos más comunes para la síntesis de nanopartículas son por medio de la ablación laser [64], condensación de vapores [65] y reducción química [66] en solventes acuosos u orgánicos. Como se comentó con anterioridad, los métodos de ablación láser y condensación de vapores, son métodos físicos complicados por el instrumento y su manejo, es por esto que los métodos más versátiles son las reducciones químicas de una sal de oro.

Existen varios métodos de reducción para producir nanopartículas, el primero que se va a abordar es el método de Turkevich, [67] el cual es una reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en un ambiente acuoso con citrato de sodio, esta síntesis es poco compleja y se pueden conseguir nanopartículas de 10 a 150nm simplemente variando la cantidad de citrato de sodio utilizada. En este método se utiliza el citrato como estabilizante, el método no es complejo pero presenta varias desventajas ya que depende del pH, la concentración del reactivo, de la agitación y de la temperatura, haciendo que sea muy poco reproducible. Aunque es una forma rápida y sencilla de obtener nanopartículas solubles en agua.

El segundo método es el de Zhong, [68] el cual utiliza un sistema acuoso, similar al Turkevich en la primera parte, donde se utiliza acrilato de sodio para la generación de semillas de oro, seguido por un crecimiento de ellas. Posteriormente se realiza otra reacción nuevamente con acrilato de sodio para

generar de esta forma nanopartículas con una baja dispersión. Estas nanopartículas pueden presentar desde 10nm hasta 100nm con una dispersión menor del 5%.

Por último una de las síntesis más utilizadas es el método de Brust, [69] el cual se puede utilizar en medios acuosos u orgánicos. En este método se emplea nuevamente  $\text{HAuCl}_4$  y se utiliza como reductor borohidruro de sodio, que da como resultado una coloración café rápidamente. Durante este proceso se utilizan estabilizantes como tioles o aminas en las semillas que se generan en esta primera reacción, estas semillas se hacen crecer y de esta forma se obtiene finalmente las nanopartículas. Por medio de este método se puede obtener nanopartículas de 2 a 8nm, con una dispersión del 4 a 6%. Este método tiene un inconveniente, ya que no se logra obtener un crecimiento uniforme de las nanopartículas por la cinética de la reacción y la cantidad del estabilizante que se utiliza.

Se han desarrollado varias modificaciones de esta síntesis, donde en vez de utilizar borohidruro de sodio, se utiliza borohidruro de tetrabutilamonio, el cual estabiliza a las nanopartículas por efecto electroestérico. Otra modificación es una segunda reacción donde se utiliza nuevamente  $\text{HAuCl}_4$ , además de un reductor más débil como hidracina o un alcohol, para la generación de una coraza en las semillas de oro, dando como resultado la obtención de las nanopartículas. De esta forma se evita el proceso de crecimiento de las nanopartículas en el método de Brust, utilizando un método de núcleo-coraza. [70] De hecho es este método el que se emplea en esta tesis para la síntesis de nanopartículas de oro.

Como se mencionó anteriormente, estas nanopartículas presentan una coloración y esta coloración es dependiente del tamaño de la partícula. Esto se da por un fenómeno llamado resonancia de plasmón, que como la actividad catalítica, depende del tamaño y la forma de la nanopartícula. [71]

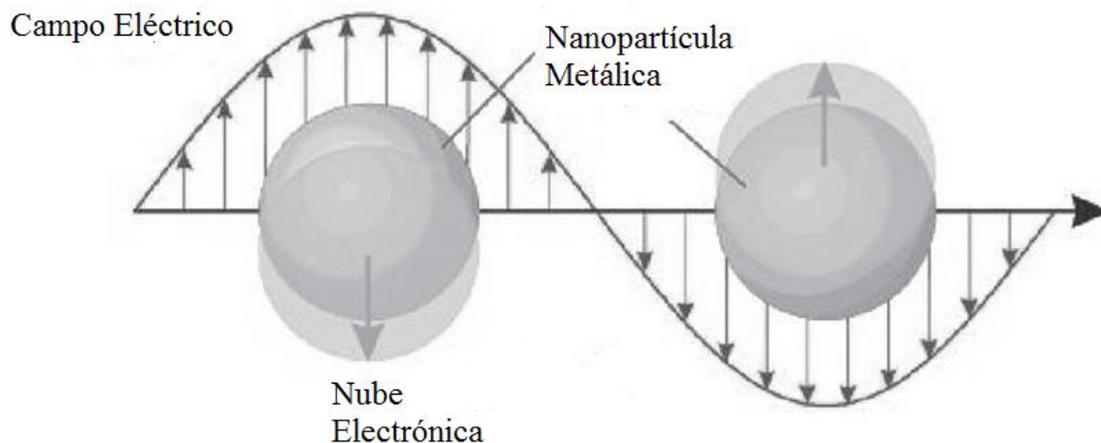


Figura 2.9. Fenómeno de resonancia de plasmón en NPsAu

El oro, como muchos metales, se caracteriza por tener electrones “libres” y cuando estos metales tienen un diámetro del tamaño de nanómetros (1 a 100nm), estos electrones “libres” interactúan con la luz visible. La excitación colectiva de estos electrones da como resultado una transición electrónica, esta transición genera una oscilación en la nube electrónica (cargas) de la superficie metálica que da como resultado un fenómeno llamado resonancia de plasmón (figura 2.9). Este fenómeno es el responsable de que cambien las propiedades electrónicas ya que hay un cambio en las cargas de la superficie metálica de la nanopartícula. De esta manera se generan dipolos y hasta cuadrupolos en la nanopartícula. Cada tipo de distribución de carga en la superficie es diferente y cada una presenta una energía (frecuencia) de resonancia específica. Cuando una radiación interactúa con la nanopartícula, la energía puede ser almacenada en la oscilación que presenta la nanopartícula dando como resultado la absorción y/o la dispersión de la luz. [72]

Esta adsorción y/o dispersión de la luz depende del tamaño de las nanopartículas, ya que cuando se tienen nanopartículas con diámetros grandes, las nanopartículas presentan una coloración azul. Por otra parte, cuando se tiene nanopartículas con diámetros menores de 10nm, se presenta una coloración roja. El diferente tipo de coloración se da por la resonancia de plasmón y por medio de este fenómeno se puede tener una forma estadística para la determinación del tamaño de las nanopartículas. Esta resonancia se puede observar por un

experimento de espectroscopia de UV-vis, la banda de plasmón se puede encontrar a longitudes de onda desde 500 nm hasta 800 nm. Cada resonancia de plasmón es característica de cada sistema, ya que se modifica con el disolvente (constante dieléctrica), de la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas y del ambiente en el que se encuentren (estabilizantes). [73]

Como ya se ha comentado en este capítulo, las nanopartículas de oro se están estudiando en varias áreas, una de esas áreas es la catálisis, donde ha habido un gran desarrollo en este campo. Los primeros usos de las nanopartículas de oro fueron realizados por Haruta, [74] quien encontró que las nanopartículas de oro presentan actividad catalítica en la oxidación de CO y de H<sub>2</sub>, en la reducción de NO y CO<sub>2</sub>, y en la oxidación del metanol. Hutchings [75] encontró que las nanopartículas de oro también llevaban a cabo la reacción de epoxidación del propileno. Reportes de Chritensen [76] comentan que las nanopartículas de oro llevan a cabo la oxidación del etanol a ácido acético en un medio acuoso y expuesto al medio ambiente. Estos primeros estudios de las nanopartículas de oro generaron un gran interés en sus propiedades catalíticas. Se ha encontrado en estos estudios que el tamaño de las nanopartículas afecta su actividad, ya que se ha observado en catálisis que nanopartículas con un diámetro de 2 a 4 nm son dos órdenes de magnitud más activas que nanopartículas de 20-30nm. Esta actividad se puede observar en oxidación de CO por medio de nanopartículas de oro. [78]

Aparte de estas reacciones, las nanopartículas de oro presentan una gran variedad de reacciones catalíticas, estas pueden llevar a cabo reacciones de hidrogenación a bajas temperaturas de carbonilos insaturados [79], reducciones del grupo nitro en compuestos aromáticos para formar aminas aromáticas [80], transferencia de hidrogeno [81], en activación de alquinos [82], oxidaciones de alquenos [83], alcoholes [84], hasta es posible realizar la oxidación de tolueno [85], epoxidaciones de alquenos cíclicos [86] y en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura [87], entre otras.

Las nanopartículas de oro pueden llevar a cabo reacciones de hidrosililación en compuestos con grupos carbonilos como cetonas y aldehídos. Cuando se modifica la nanopartícula por medio de estabilizantes o soportes, se puede hacer que lleve a cabo la reacción de hidrosililación en olefinas. [88] Además algo muy importante de las nanopartículas, es su factible separación, esto se puede realizar de varias formas y reutilizar el catalizador. Hay reportes en reacciones de hidrosililación en donde solo se debe de realizar una filtración para retirar el catalizador del medio y poderlo usar nuevamente, de esta forma se puede reutilizar 3 veces el catalizador sin perder actividad catalítica (99% de conversión). Esto hace que este sistema sea por mucho superior a los catalizadores homogéneos o heterogéneos de oro. [89]

También existen modificaciones para obtener nanopartículas de oro bimetálicas, en una conformación de aleación, donde se tienen 2 metales diferentes en la superficie metálica o también se puede tener en una conformación núcleo-coraza (Core-Shell) donde se tiene el núcleo de un metal y la coraza de otro metal haciendo que las propiedades electrónicas del metal en la superficie cambien por la interacción con el metal que está en el núcleo. [90-91] En reportes recientes se han estudiado nanopartículas de Au/Pd las cuales llevan a cabo reacciones novedosas para la síntesis de  $H_2O_2$ . Esta reacción utiliza como sustratos  $H_2$  y  $O_2$ , y se utilizan los efectos cooperativos del Au y el Pd para la generación del peróxido de hidrógeno sin el empleo de ácidos o halogenuros. [92] Por otra parte, el método de núcleo-coraza se puede utilizar con un metal activo a los campos magnéticos como el Fe, de esta forma generando nanopartículas de oro activas en catálisis que presentan una fácil separación [93].

## **2.5 Nanopartículas y su reciclaje en catálisis**

Una de las grandes ventajas de la catálisis heterogénea es la capacidad de separar el catalizador de los productos catalíticos. Esta ventaja sigue siendo la razón del porque se siguen utilizando los catalizadores heterogéneos en la industria, a pesar de que los catalizadores homogéneos presentan mejores conversiones en condiciones más suaves de reacción. Las nanopartículas pueden

presentar un comportamiento dual heterogéneo-homogéneo, [94] ya que presentan una buena actividad catalítica en condiciones suaves de reacción y pueden ser separados por métodos físicos como los catalizadores heterogéneos. Como se acaba de mencionar, las nanopartículas de oro, que llevan a cabo la reacción de hidrosililación, se pudieron separar de los productos catalíticos por medio de una filtración, ventaja que presentan los catalizadores heterogéneos. Esta ventaja, además de la actividad catalítica, ha aumentado el interés en su estudio, ya que presenta una solución al problema de la catálisis homogénea. Por esto mismo, se han desarrollado métodos para separar las nanopartículas del medio de reacción, estas estrategias pueden ser muy complejas dependiendo del sistema, ya que al aumentar la complejidad, se aumentan los costos en los procesos catalíticos.

A continuación se mencionan brevemente algunas estrategias desarrolladas para la separación de las nanopartículas del medio de reacción, estas estrategias se pueden clasificar en dos, las físicas o las sintéticas.

En las estrategias físicas, las que se han desarrollado es la nanofiltración, que son filtros o membranas con poros del orden nanométrico los cuales solo permiten pasar los productos de la reacción y el disolvente. Este método se ha probado en nanopartículas de oro en la reacción de oxidación de alcoholes, donde se logra retener el 99.5% de las nanopartículas de oro por medio de la nanofiltración. [95] El catalizador se retiene en el filtro, haciendo que sea difícil su recuperación. Otra desventaja que tiene este método es el costo, ya que la cotización de estos filtros son por lo general elevados, además de que dependiendo del medio de reacción, sea acuoso o solvente orgánico, es el nanofiltro que se tiene que utilizar. [96]

Otra estrategia física que ha sido desarrollado para la separación de las nanopartículas, es la nanocentrifugación, la cual consta de un instrumento que tiene la apariencia de un reactor que centrifuga a las nanopartículas a grandes velocidades para precipitarlas y de esta forma separarlas de la reacción, cabe destacar que entre más pequeña sea la nanopartícula se requiere mayor velocidad en la centrifugación para poderla separar. En este método se puede separar el

catalizador del medio de reacción y recuperar el catalizador. [97] Una desventaja de esta estrategia, es que si se desea separar nanopartículas menores a 2 nm, se ha encontrado que hay un incremento en tamaño de las nanopartículas de hasta 5 nm modificando de esta forma el catalizador que se recicla. Además, los costos se incrementan por el instrumento y la complejidad en su operación. [98]

En las estrategias sintéticas, se ha desarrollado la síntesis de nanopartículas activas a campos magnéticos, esta forma de separación normalmente se presenta en nanopartículas de Fe o nanopartículas bimetálicas con núcleos de un metal que es activo a los campos magnéticos, por lo general Fe o  $\text{FeO}_2$ . [99] De esta forma es fácil la separación del catalizador de los productos catalíticos, ya que solo se requiere de un campo magnético generado por un imán para su separación. La desventaja en este método, es que el metal del núcleo puede afectar las propiedades electrónicas del metal en la superficie modificando su actividad. Por otra parte, el tamaño de las nanopartículas aumenta por la inclusión del núcleo de otro metal. [100]

Por último, uno de los métodos sintéticos que ha tenido mayor estudio y desarrollo en los últimos años, es el uso de líquidos iónicos para soportar a las nanopartículas en el medio de reacción. Los líquidos iónicos son disolventes que presentan una presión de vapor prácticamente despreciable haciendo que se pueda separar los productos catalíticos de ellos por medio de una destilación o una extracción. El catalizador se queda soportado en el medio de reacción y se le puede agregar nuevamente sustrato para llevar a cabo una nueva reacción catalítica. La desventaja de este método, es el diseño específico del líquido iónico para la reacción catalítica deseada y los costos elevados de estos medios de reacción. [101-102]

## Referencias

- [1] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Ed Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] C. Altavilla, E. Ciliberto, *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, **2011**.
- [3] G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y.Y. Broza, S. Bilan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, H. Haick. *Nat Nanotechnol.* 4, 669, **2009**.
- [4] Y. Kim, R.C. Johnson, J.T. Hupp. *Nano Lett.* 1,165, **2001**..
- [5] E. Ciliberto, *Analytical methods in art and archaeology. In: Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Ed John Wiley & Sons Inc. **2000**.
- [6] X. Sun, Z.Y.Jia, Y.H. Huang, *J. Appl. Phys.* 95, 6747, **2004**.
- [7] I.Aruna, B.R. Mehta, L.K. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.* 87, 103101, **2005**.
- [8] E.Neshataeva, T. Kümmell, A. Ebberts, G. Bacher. *Appl. Phys. Lett.* 94, 9, 091115, **2009**.
- [9] J.Luo, L. Wang, D. Mott. *Adv. Mater.* 20, 4342, **2008**.
- [10] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Ed Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [11] N.Toshima, H. Yan, Y. Shiraishi. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [12] D. Michael P. Mingos, *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles*, Springer, **2014**.
- [13] N.Toshima, M. Kuriyama, Y. Yamada, H. Hirai. *Chem. Lett.* 793, **1981**.
- [14] I. Favier, M. Gomez, G. Muller, D. Picurelli, A. Nowicki, A. Roucoux, J. Bou. *J. Appl. Polym. Sci.* 105 2772, **2007**.
- [15] V.I. Parvulescu, V. Parvulescu, U. Endruschat, G. Filoti, F.E. Wagner, C. Kubel, R. Richards, *Chem. Eur. J.* 12, 2343, **2006**.
- [16] F. Lu, J. Liu, J. Xu, *Mater. Chem. Phys.* 108 369, **2008**.
- [17] K.R. McCrea, G.A. Somorjai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 163 43, **2000**.
- [18] P.G.N. Mertens, H. Poelman, X. Yec, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, D.E. De Vos. *Catal. Today.* 122, 352, **2007**.
- [19] H.Tsunoyama, H.Sakurai, T.Tsukuda. *Chem. Phys. Lett.* 429, 528, **2006**.
- [20] G.J. Hutchings. *J. Catal.* 96, 292, **1985**.
- [21] M. D. Hughes, Y. J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely. *Nature.* 437, 1132, **2005**.
- [22] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Ijima. *J. Catal.* 115, 301, **1989**.
- [23] G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y.Y. Broza, S. Bilan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, H. Haick. *Nat Nanotechnol.* 4, 669, **2009**.

- [24] C. Altavilla, E. Ciliberto, *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, **2011**.
- [25] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Ed Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [26] J.D. Aiken III, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1**, 145, **1999**.
- [27] Hirai, H. *Macromol. Chem. Suppl.* **14**, 55, **1985**.
- [28] N. Toshima. *Fine Particles Sciences and Technology*, Kluwer: Dordrecht, **1996**.
- [29] J.T.G. Overbeek, *Colloidal Dispersions* (ed. J.W. Goodwin), Royal Society of Chemistry, London, **1981**.
- [30] I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Phihppot, B. Chaudret, M. Gomez, *Chem. Commun.*, 3298, **2008**.
- [31] P. Wagener, A. Schwenke, S. Barcikowski. *Langmuir.* **28**, 6132, **2012**.
- [32] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **102**, 3667, **2002**.
- [33] K. Sawai, R. Tatumi, T. Nakahodo, H. Fuiihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6917, **2008**.
- [34] X.K. Wan, S.F. Yuan, Q.M. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2923, **2014**.
- [35] N. Li, P. Zhao, M. E. Igartua, A. Rapakousiou, L. Salmon, S. Moya, J. Ruiz, D. Astruc. *Inorg. Chem.* **53**, 11802, **2014**.
- [36] K.Odrozeka, K. Maresz, A. Koreniuk, K. Prusikc, J. Mrowiec-Białon, *Applied Catalysis A: General.* **475**, 203, **2014**.
- [37] J. D.Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade. *Langmuir* . **3**, 932, **1987**.
- [38] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2740, **2012**.
- [39] V. Voliani, *Update on Gold Nanoparticles*, Smithers Rapra, **2013**.
- [40] M. Baron, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, S. Shaikhutdinov, H.J. Freund, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 6042, **2009**.
- [41] V. Johaneck, M. Laurin, J. Hoffmann, S. Schauermann, A.W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda, H.J. Freund, *Surf. Sci.* **561**, L218, **2004**.
- [42] A.M. Boies, J.T. Roberts, S.L. Girshick, B. Zhang, T. Nakamura, A. Mochizuki, *Nanotechnology.* **20**, 295604, **2009**.
- [43] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H.Metiu, M.T. Bowers, S.K. Buratto, *J. Chem. Phys.* **122**, 081102, **2005**.
- [44] B. W. McMahon, J. P. L. Perez, J. Yu, J. A. Boatz, S. L. Anderson DOI: 10.1021/am503845s
- [45] K. Imamura, M. Inagaki, S. Naka. *J. Mater.Sci.* **19**, 1397, **1984**.
- [46] L. Longstreth-Spoor, P.C. Gibbons, K.F. Kelton, R. Kalyanaraman. *Thin Solid Films* **516**, 5981, **2008**.
- [47] M.T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **8**(1), 127, **2003**.

- [48] E. Kirubha and P. K. Palanisamy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 2289, **2013**.
- [49] K. Hamaguchi, H. Kawasaki, R. Arakawa, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 367, 167, **2010**.
- [50] Y. Cheng, C. Yu, T. Lo, Y. Liu, *Mater. Res. Bull.* 47, 1107, **2012**.
- [51] D. V. Radziuk, D. G. Shchukin, H. Möhwald, *Ultrasonics Sonochem.* 18, 853, **2011**.
- [52] K. Philippot, B. Chaudret, *Chem Cat Chem.* 5, 28, **2013**.
- [53] D. Michael P. Mingos, *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles*, Springer, **2014**.
- [54] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* 1179, **1998**.
- [55] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105, 1025, **2005**.
- [56] A. M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin. *Dalton Trans.* 43, 9038, **2014**.
- [57] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* 6, 1019, **2003**.
- [58] J. Zheng, P. Nicovich, R. Dickson. *Rev Phys Chem.* 58, 409, **2007**.
- [59] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, M. Haruta. *Adv Catal.* 55, 1, **2012**.
- [60] Y. Kim, R.C. Johnson, J.T. Hupp. *Nano Lett.* 1, 165, **2001**.
- [61] D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian. *J Electrochem Soc.* 150, G412, **2003**.
- [62] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. *Chem Lett.* 16, 405, **1987**.
- [63] G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y.Y. Broza, S. Bilan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, H. Haick. *Nat Nanotechnol.* 4, 669, **2009**.
- [64] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe. *J Phys Chem B.* 105, 5114, **2001**.
- [65] A.M. Boies, J.T. Roberts, S.L. Girshick, B. Zhang, T. Nakamura, A. Mochizuki, *Nanotechnology.* 20, 295604, **2009**.
- [66] F. Curuso. *Colloids and colloid assemblies, synthesis modification, organization and utilization of colloid particles.* Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [67] S. Link, M.A. El-Sayed. *Annual Review of Physical Chemistry.* 54, 331, **2003**.
- [68] I.I.S. Lim, C.J. Zhong. *Gold Bulletin.* 40, 1, 59, **2007**.
- [69] P.K. Jain, W.Y. Huang, M.A. El-Sayed, *Nano Letters.* 7, 7, 2080, **2007**.
- [70] E. Boisselier, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* 38, 6, 1759, **2009**.
- [71] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Chemical Reviews.* 105, 4, 1025, **2005**.
- [72] R. Krahne, G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka, L. Manna. *Physics Reports*, 3-5, 75, **2011**.

- [73] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, **2004**.
- [74] M. Haruta. *Catal Today*. 36, 153, **1997**.
- [75] G.J. Hutchings. *J. Catal.* 96, 292, **1985**.
- [76] C.H. Christensen, B. Jorgensen, J. Rass-Hansen, M.R. Hansen , H.C.Andersen, A. Riisager. *Angew Chem Int Ed.* 45, 4648, **2006**.
- [78] G.C. Bond, D.T. Thompson. *Gold Bul.* 33, 41, **2000**.
- [79] H.Y. Chen, C.T. Chang, S.J. Chiang, B.J. Liaw, Y.Z. Chen. *Appl. Catal., A.* 381, 209, **2010**.
- [80] A. Corma, P. Serna, *Science.* 313, 332, **2006**.
- [81] P. L. Gkizis, M. Stratakis, I. N. Lykakis. *Catal. Commun.* 36, 48, **2013**.
- [82] M. Stratakis, H. Garcia. *Chem. Rev.* 112, 4469. **2012**.
- [83] M. D. Hughes, Y. J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely. *Nature.* 437, 1132, **2005**.
- [84] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings. *Chem. Sci.* 3, 20, **2012**.
- [85] L. Kesavan, R. Tiruvalam, M. H. Ab Rahim, M. I. bin Saiman, D. I. Enache, R. L. Jenkins, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, S. H. Taylor, D. W. Knight, C. J. Kiely. G. J. Hutchings. *Science.* 331, 195, **2011**.
- [86] K. Guillois, L. Burel, A. Tuel, V. Caps. *Appl. Catal. A.*, 415–416, 1, **2012** .
- [87] N. Zhang, H. Qiu, Y. Liu, W. Wang, Y. Li, X. Wang, J. Gao. *J. Mater. Chem.* 21, 11080, **2011**.
- [88] B. M. Wile, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics.* 26, 1069, **2007**.
- [89] A. Corma, C. Gonzalez-Arellano, M. Iglesias, F. Sanchez. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7820, **2007**.
- [90] H. M. Chen, H. C. Peng, R. S. Liu, S. F. Hu, L. Y. Jieng. *Chem. Rev. Lett.* 420, 484. **2006**.
- [91] Y. Shiraishi, D. Ikenaga, N. Toshima. *Aust. J. Chem.* 56, 1025, **2003**.
- [92] V. R. Choudhary, C. Samanta, T. V. Choudhary. *Appl. Catal. A: Gen.* 308, 128, **2006**.
- [93] Y. Chang, D. J. Chen. *Hazard. Mater. Control.* 165, 664, **2009**.
- [94] A. Didier, L. Feng, J.R. Aranzaes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7852, **2005**.
- [95] L. Gevers, P. Mertens, M. Bulut, S.A. Chavan, J. Wahlen, W. Dehaen, I. Vankelecom, D. De Vos, P. Jacobs. *Desalination.* 200, 411, **2006**.
- [96] D.E.Wiley, F. Fane. *Journal of Membrane Science.* 242, (1-2),129, **2004**.
- [97] O. Akbulut, C. R. Mace, R. V. Martinez, A. A. Kumar, Z. Nie, M. R. Patton, G. M. Whitesides. *Nano Lett.* 12 (8), 4060, **2012**.
- [98] X.M. Sun, S.M. Tabakman, W.S Seo. *Angew Chem Int Ed.* 48, 939, **2009**.

- [99] C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu. *Science*. 314, 964, **2006**.
- [100] R. Hudson, Y. Feng, R.S. Varma, A. Moores. *Green Chem.* 16, 4493, **2014**.
- [101] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102, 3667, **2002**.
- [102] Y. Sunagawa, K. Yamamoto, H. Takahashi, A. Muramatsu. *Catal. Today*. 132, 81, **2008**.

### 3. Planteamiento y Objetivos

---

Cuando se trabaja en procesos catalíticos, uno de los retos más importantes es el reciclado del sistema catalítico. Este es el mayor problema en la catálisis homogénea, ya que no se logra separar fácilmente el catalizador de los productos de reacción. Es por esto, que los catalizadores heterogéneos son los más comúnmente empleados en procesos industriales. Uno de los grandes atractivos del uso de las nanopartículas metálicas como catalizadores es la posible separación de ellas del medio de reacción. Esto se puede lograr ya que las nanopartículas son un sistema coloidal. Lo cual, en teoría, debería de facilitar su separación de los productos catalíticos. Esto es cierto, aunque la separación de las nanopartículas del medio se puede dificultar cuando los tamaños son muy pequeños, que conduce al problema de separación de los catalizadores homogéneos de la mezcla de reacción. [1]

Es por esto, que se han desarrollado diversos métodos para su separación como se comentaron y se analizaron sus ventajas y desventajas en el capítulo dos. Se puede utilizar la nanocentrifugación[2] o la nanofiltración[3] para retirarlas. Otro método que se comentó fue la utilización de un núcleo activo a campos magnéticos [4] y separarlas por medio de imanes. Un método que está llamando mucho la atención, es el empleo de líquidos iónicos en reacciones catalíticas [5], para soportar las nanopartículas en el medio de reacción y solo se extrae los productos catalíticos.

Recientemente, se reportó en los trabajos de B. A. Grzybowski, [6] una forma de funcionalizar nanopartículas de oro con interruptores moleculares por medio del empleo de capas mixtas auto ensambladas. Estas capas están conformadas por dodecilamina (DDA) y un tioazobenceno de cadena larga (**TAB**), las cuales estabilizan a la nanopartícula por un método estérico y coordinativo.

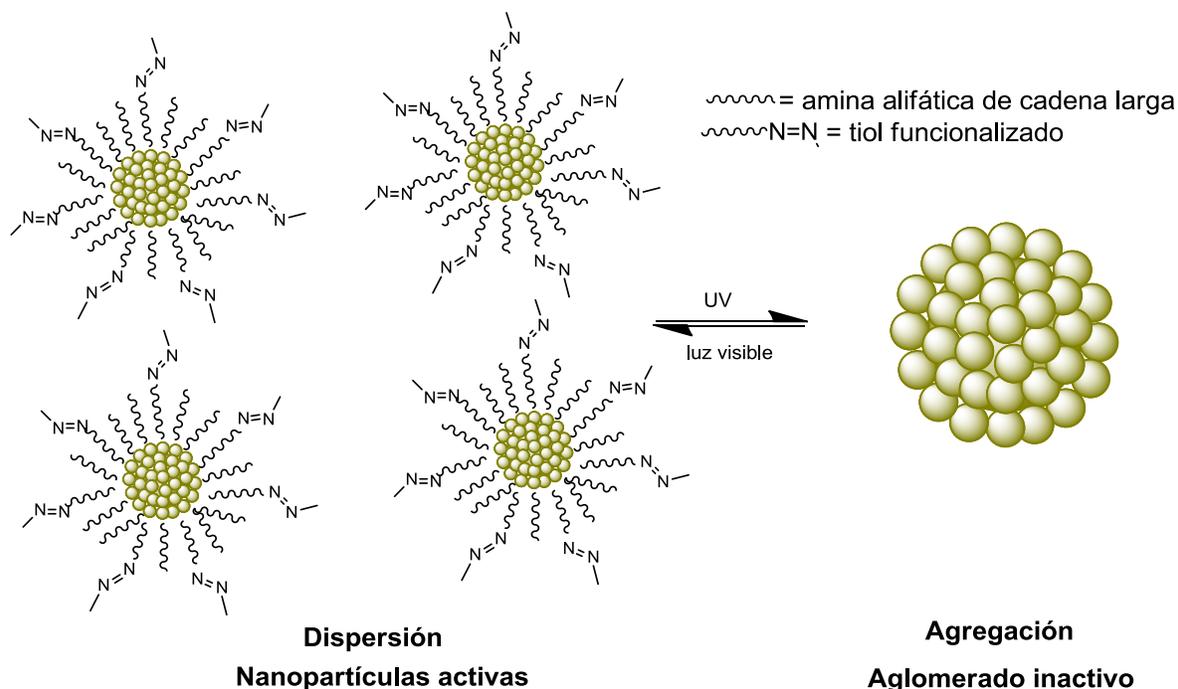


Figura 3.1. Efecto fotodinámico de las NPs Au decoradas con mSAMS

Grzybowski y colaboradores reportan un efecto fotodinámico de las nanopartículas al irradiarlas con luz UV y luz blanca. (Figura 3.1.) Este efecto, se logró agregando ligantes tioazobenceno, los cuales se coordinan fuertemente a la nanopartícula por medio de un grupo tiolato, además se utilizó dodecilamina como ligante, el cual se coordina débilmente a la nanopartícula por el nitrógeno. El ligante tioazobenceno funciona como un interruptor molecular, ya que el grupo azobenceno cambia de configuración *trans* a *cis* al ser irradiado con luz UV, generando así un cambio en su momento dipolar. Este cambio genera que las nanopartículas se aglomeren cuando están en conformación *cis*, debido a las interacciones de los dipolos que se generan e inactivando al sistema catalítico. Cuando se irradia a las nanopartículas con luz blanca, el grupo azobenceno pasa de la configuración *cis* a *trans*, disminuyendo el momento dipolar y por lo tanto la interacción entre las nanopartículas, dando como resultado la redispersión de ellas, regenerando un sistema catalíticamente activo como se aprecia en la figura 3.1.

El grupo de investigación de Grzybowski [6] demuestra que este fenómeno es reversible y pueden tener un sistema de encendido y apagado, el cual demuestran en la hidrosililación catalítica de acetofenona.

Este trabajo de tesis, es parte de un proyecto general que pretende utilizar este efecto fotodinámico para poder reciclar el catalizador, ya que si se aumenta mucho el tamaño de las partículas, estas empiezan a sedimentarse haciendo posible la separación del catalizador del medio, por una decantación o una filtración convencional. Además, las nanopartículas se pueden redispersar por medio de luz blanca para obtener nuevamente un sistema catalíticamente activo. De esta forma, el empleo de este ligante y la funcionalización de las nanopartículas con el grupo azo es una propuesta prometedora que se puede extrapolar a otros catalizadores nanoparticulados. El problema que se presenta en esta propuesta, es que entre más tioazobenceno se le agregue a la nanopartícula, para que funcione como un interruptor nanoparticulado, la NPsAu será menos activa ya que el ligante se coordina fuertemente a la superficie metálica, ocupando sitios activos de la nanopartícula, dando como resultado la disminución de la actividad del catalizador. (Figura 3.2.)

Es por esto que se planea estudiar este sistema variando la proporción de tioazobenceno en la superficie metálica ya que se busca determinar cuál es la cantidad máxima de interruptor molecular (tioazobenceno) que se puede emplear, para que la nanopartícula de oro aún sea activa en catálisis.

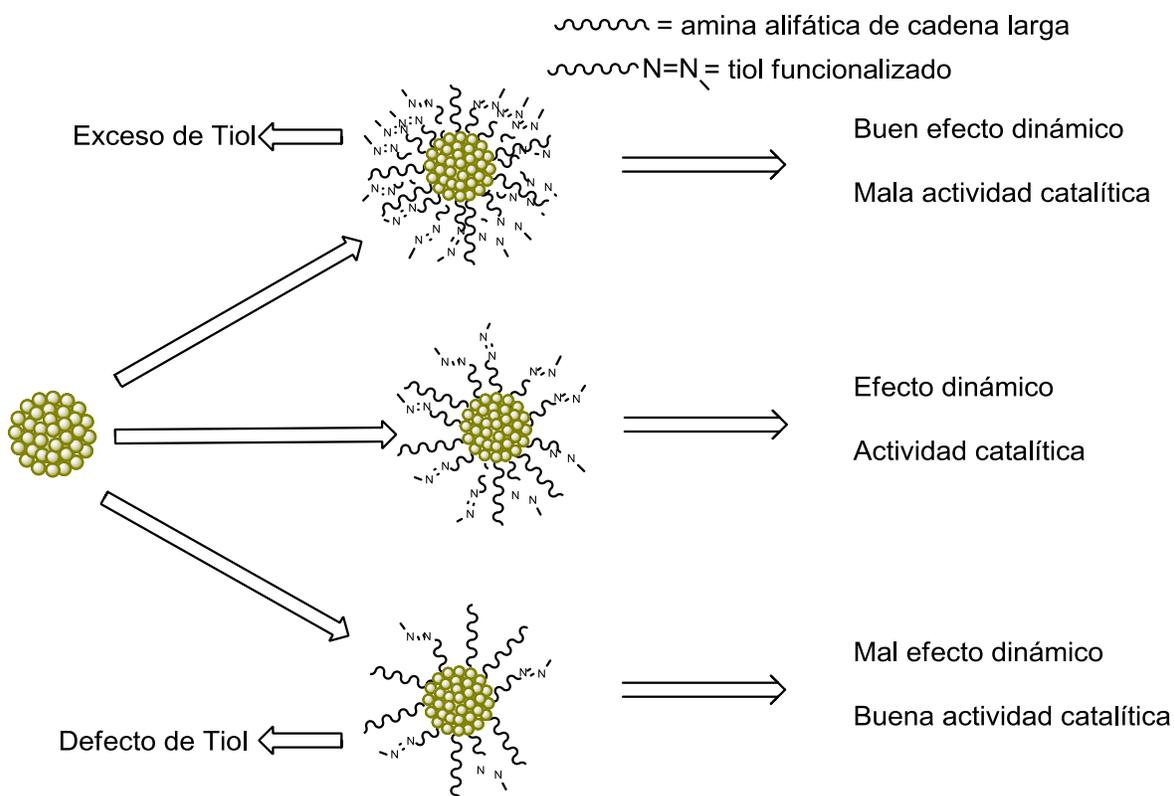


Figura 3.2. Influencia del tiol en el efecto dinámico y en catálisis

Como se observa en la figura 3.2. se espera que si se tiene nanopartículas con un exceso de tioazobenceno, estas presentarán un buen efecto fotodinámico, aunque su actividad catalítica será reducida. Por otra parte, si se tiene un defecto de tioazobenceno, se espera que las nanopartículas sean muy activas en catálisis, aunque no presenten un buen efecto fotodinámico. Es por esto que se busca encontrar proporciones adecuadas en la composición de las capas mixtas auto ensambladas, las cuales van a estar conformadas por tioazobenceno y dodecilamina, y que presente un buen efecto fotodinámico y una buena actividad catalítica.

A partir de esta propuesta innovadora para generar un sistema catalíticamente activo y reciclable, se desarrollaron las siguientes hipótesis y preguntas a resolver con el desarrollo del trabajo.

- La funcionalización de las capas mixtas auto ensambladas con el grupo azobenceno, ¿modificará de alguna forma la actividad catalítica de las nanopartículas de oro?
- Si se tiene un exceso de tiol en las nanopartículas, no se espera tener una actividad catalítica. Por otra parte, si se tiene defecto de tiol, no se espera tener adecuado efecto dinámico. Por esto mismo, las relaciones adecuadas tiol-amina generaran nanopartículas con efecto fotodinámico activas en catálisis.
- Con base en esto, ¿qué proporción de tiol-amina se requiere para que presente el efecto fotodinámico? Y ¿qué proporción se requiere para tener nanopartículas catalíticamente activas?
- Por último, dando respuesta a las dos preguntas anteriores, ¿se podrá obtener un método efectivo de reciclaje utilizando este efecto fotodinámico?

Tomando en consideración lo mencionado anteriormente, se plantean los siguientes objetivos a cumplir en este trabajo:

#### Objetivo general

- Estudiar el comportamiento catalítico y el efecto fotodinámico de las nanopartículas de oro funcionalizadas con el grupo azobenceno.

#### Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar y caracterizar el ligante tioazobenceno (12-{4-[(E)-fenildiazenil]fenoxi}dodecano-1-tiol) (**TAB**).

- ✓ Preparar y caracterizar NPsAu funcionalizadas con capas mixtas auto ensambladas con el grupo tioazobenceno y dodecilamina con diferentes proporciones entre los estabilizantes.
- ✓ Investigar el comportamiento dinámico inducido por luz UV y luz blanca a distintas proporciones tiol-amina.
- ✓ Evaluar y comparar las NPsAu con diferentes proporciones de interruptor molecular en hidrosililación catalítica de acetofenona.
- ✓ Investigar el efecto del grupo azobenceno en catálisis mediante la comparación de las nanopartículas con y sin grupo azobenceno empleando dodeciltiol.

## Referencias:

- [1] D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze. Catalyst Separation, Recovery and Recycling. Chemistry and Process Design, Springer, Netherlands, **2006**.
- [2] L. Gevers, P. Mertens, M. Bulut, S.A. Chavan, J. Wahlen, W. Dehaen, I. Vankelecom, D. De Vos, P. Jacobs. Desalination. 200, 411, **2006**.
- [3] X.M. Sun, S.M. Tabakman, W.S Seo. Angew Chem Int Ed. 48, 939, **2009**.
- [4] C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu. Science. 314, 964, **2006**.
- [5] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, Chem. Rev. 102, 3667, **2002**.
- [6] Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski. J. Am. Chem. Soc. 132, 11018. **2010**

## 4. Desarrollo Experimental

---

En este capítulo, se describen detalladamente los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis del ligante 12-{4-[(E)-fenildiazenil]fenoxi}dodecano-1-tiol (**TAB**) y la preparación de las nanopartículas de oro (NPsAu) por el método de reducción química. Además se comenta el método utilizado en las evaluaciones catalíticas de las NPsAu en la hidrosililación catalítica acetofenona.

La síntesis del ligante **TAB** y de las nanopartículas de oro fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas estándar de Schlenck en una línea de vacío/N<sub>2</sub>. Los disolventes utilizados durante las síntesis fueron purificados con procedimientos estándares, destilados bajo atmósfera de nitrógeno y degasados previo a su uso [1]. Para la síntesis de **TAB** y de las NPsAu, los disolventes orgánicos fueron degasados con ayuda de la línea de vacío/N<sub>2</sub> y nitrógeno líquido para la remoción del oxígeno molecular que suelen presentar. Los reactivos 1,12-dibromododecano (98%), 4-fenilazofenol (98%), hexametildisilanoéter (N/A), fluoruro de tetrabutilamonio 1.0M en THF, dodecilamina (DDA) (98%), bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) (98%), borohidruro de tetrabutilamonio (TBAB) (98%), hidracina (98%), dodeciltiol (DDT), H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3 H<sub>2</sub>O (98%) son comerciales y se compraron a Sigma-Aldrich. En el caso de la del ligante, se siguieron los procedimientos descritos en la literatura. [2- 3] En el caso de la formación de las nanopartículas de oro se siguieron los métodos reportados [4], verificando su formación por medio de espectroscopia de UV-vis y por microscopia electrónica de transmisión (TEM). Además se describe la funcionalización de las NPsAu con el ligante sintetizado (**TAB**) y por último se comenta el método utilizado durante las evaluaciones catalíticas de las NPsAu funcionalizadas con **TAB** y **DDT**.

## **4.1 Instrumentación y Equipo**

### **4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo del ligante **TAB** se adquirieron en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR 1605 usando una pastilla de KBr. Se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

### **4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y 2D-COSY fueron obtenidos utilizando un equipo Varian Unity Nova 300 operando a 299.7MHz para  $^1\text{H}$ . Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , 2D-HSQC y 2D-HMBC fueron obtenidos en un equipo Varian Modelo VNMRS 400 operando a 100.5 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Como disolvente se utilizó  $\text{CDCl}_3$ , el cual se utilizó para referenciar los espectros de  $^1\text{H}$  ( $\delta=7.26$ ) y  $^{13}\text{C}$  ( $\delta=77$ ), los espectros obtenidos se reportan en ppm y las constantes de acoplamiento se reportan en Hz. Se utiliza el programa Mestrenova para la visualización y manejo de los espectros. Los experimentos de RMN se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

### **4.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

Las micrografías de las NPsAu formadas se obtuvieron en el Laboratorio de Microscopia Electrónica y Confocal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 el cual cuenta con un cañón termoiónico  $\text{LaB}_6$  que presenta una resolución puntual de 0.23 nm y el cual tiene acoplada una microsonda EDS Oxford ISIS. Las micrografías se visualizan con la ayuda del programa Digital Micrograph [5] y con el programa Digimizer [6] se realizó el conteo y análisis de diámetros de las diferentes muestras.

#### 4.1.4 Espectroscopia de UV-vis

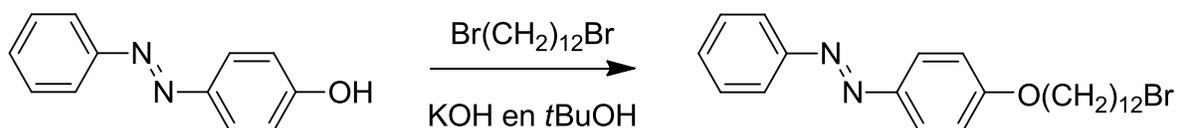
Los espectros de UV-vis se obtuvieron en un equipo Ocean Optics USB2000+XR con un intervalo de barrido de 200 a 1025nm, utilizando una celda de alta precisión de cuarzo Hellma Analytics (Quartz SUPASIL). Los espectros de UV-vis del ligante **TAB** y de las NPsAu fueron obtenidos en el laboratorio 100 de posgrado de la Facultad de Química con el equipo del Dr. Jesús Gracia Mora.

#### 4.1.5 Cromatografía de Gases

Las extracciones con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  realizadas en las pruebas catalíticas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado a un detector FID, con una columna capilar DB-Wax(30.0m x 0.32mm x 0.25mm). Se empleó una temperatura del inyector de  $250^\circ\text{C}$  y el horno esta a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  durante la corrida de 10 minutos con un flujo de gas de 1.6 ml/min de  $\text{N}_2/\text{He}$ . El equipo se encuentra en el laboratorio 217 de posgrado de la Facultad de Química, donde se realizó este trabajo.

### 4.2 Síntesis de Ligante TAB [2-3]

#### 4.2.1 Síntesis del precursor del ligante bromoazobenceno (BAB)



Esquema 4. 1. Síntesis de precursor bromado

En un matraz bola de 100 ml se colocan 0.6 g (3.03 mmoles) de 4-fenilazofenol, 2.98 g (9.07 mmoles) de 1,12-dibromododecano y 0.19 g (3.33 mmoles) de KOH recién triturado en un mortero de ágata y se disuelve en 20 ml de *t*-BuOH y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  para evitar la cristalización del *t*-BuOH por la temperatura ambiente. La reacción se agita bajo reflujo ( $85^\circ\text{C}$ ) por 24 horas. Al principio de la reacción se

observa un precipitado, pero con agitación vigorosa y calentamiento se disuelve y formando una disolución de color vino. Al término del tiempo de reacción, la reacción se deja enfriar, se adicionan 20 ml de H<sub>2</sub>O y se extrae el producto con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 veces por 25 ml). Las fases orgánicas se juntan y se secan en una cama de sulfato de sodio por una noche. Por último se filtra y se evapora el disolvente para obtener un sólido de color amarillo opaco.

El sólido amarillo se purifica por cromatografía en columna. Inicialmente se eluye con hexanos para eliminar el exceso del 1,12-dibromododecano que contiene la muestra. Posteriormente se utiliza un eluyente que contiene la proporción de 10:2:1 hexano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y acetato de etilo para obtener el derivado bromoazobenceno de color amarillo-naranja. (R.f.=0.42) (Figura 4.1).

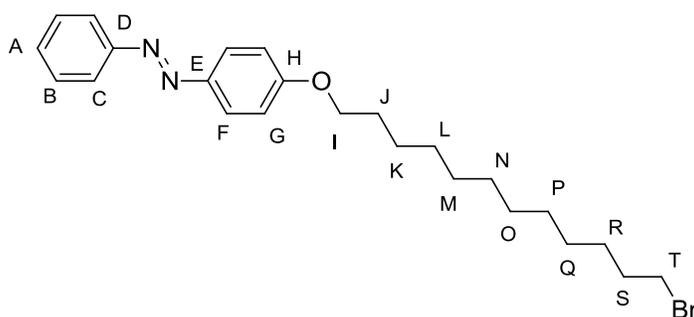


Figura 4. 1. Precursor de ligante Bromoazobenceno

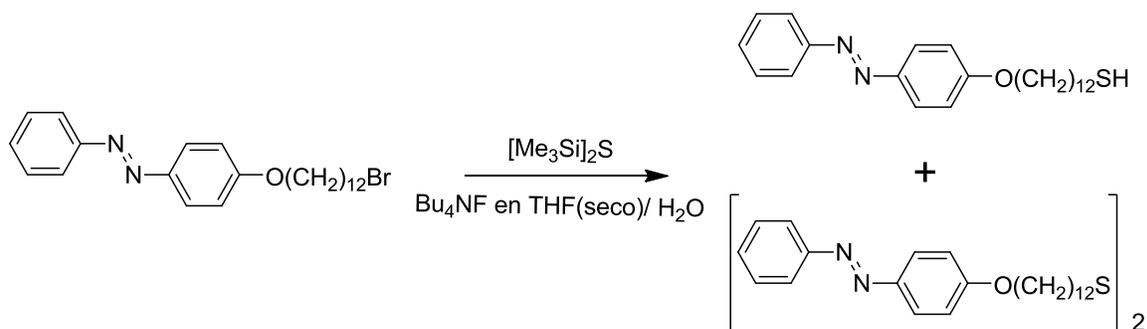
**Nombre:** (*E*)-1-{4-[(12-bromododecil)oxi]fenil}-2-fenildiazeno (**BAB**)

**BAB:** Sólido de color amarillo-naranja

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)δ:** 7.92 (d, 2 H, H<sub>C</sub>, J = 8.9), 7.88 (d, 2 H, H<sub>F</sub>, J = 7.6), 7.50 (t, 1 H, H<sub>B</sub>, J = 7.5), 7.43 (t, 2 H, H<sub>A</sub>, J = 7.2), 7.01 (d, 2 H, H<sub>G</sub>, J = 8.5), 4.04 (t, 2H, H<sub>I</sub>), 3.41 (t, 2H, H<sub>T</sub>), 1.83 (m, 4 H, H<sub>J-S</sub>), 1.44 (m, 16 H, H<sub>K-R</sub>). Anexo A.1.

**Rendimiento:** 73.09%

#### 4.2.2 Síntesis del Ligante Tioazobenceno (TAB)



Esquema 4. 2. Síntesis de Tioazobenceno (TAB)

En un matraz de 50 ml se adicionan 0.19 g (0.42 mmoles) de bromoazobenceno, se purga el matraz Schlenck con ayuda de la línea de vacío para dejarlo con una atmosfera de nitrógeno. Se agregan 5 ml de THF seco ( $\text{LiAlH}_4$ ) y degasado con ayuda de una jeringa. A continuación se agregan 0.45 ml (0.45 mmoles) de fluoruro de tetrabutilamonio con ayuda de una jeringa Hamilton y 500  $\mu\text{l}$  de agua destilada. Por último se adiciona 0.1 ml (0.47 mmoles) del hexametildisilanotioéter, lenta y cuidadosamente a la reacción, todo esto bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación vigorosa en un baño de hielo por 5 minutos (la reacción es muy exotérmica). La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente por 3 horas. Terminado el tiempo de reacción se retira el disolvente por destilación a presión reducida. Se obtiene un crudo de reacción de color amarilla-naranja intenso.

En esta reacción se produce una mezcla de compuestos azufrados, el tiol (Figura 4.2) y el disulfuro (Figura 4.3) en el crudo de reacción, por lo que se purifican y se separan por medio de una columna cromatográfica. Se utiliza como eluyente Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1; **TAB** (R.f.=0.2) y el disulfuro (R.f.=0.08).

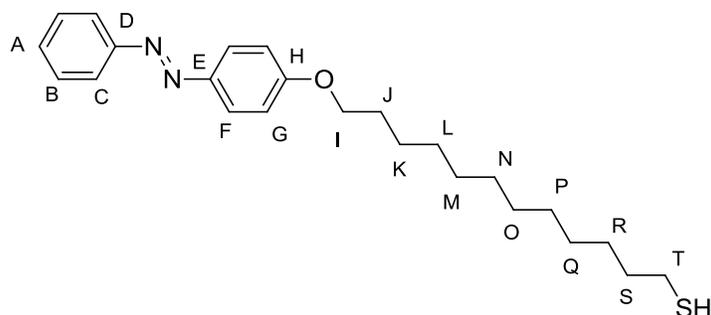


Figura 4. 2. Ligante Tioazobenceno **TAB**

**Nombre:** 12-{4-[(*E*)-fenildiazenil]fenoxi}dodecano-1-tiol (**TAB**)

**TAB:** Sólido de color amarillo-naranja

**P.F:** 100-102°C

**IR:** 3042.72  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ), 2917.30  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as C-H}}$ ), 2848.87  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s C-H}}$ ), 1602.93  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N=N}}$ ), 1584.03  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=Car}}$ ), 1499.05  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Car}}$ ), 1472.14  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Car}}$ ), 1251.32  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Nar}}$ ), 1145.44  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H(CH}_2)}$ ), 1105.13  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H(CH}_2)}$ ), 1025.37 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , 842.07 y 823.82  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ), 686.07 ( $\nu^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :** 7.92 (d, 2 H,  $\text{H}_\text{C}$ ,  $J = 8.9$ ), 7.88 (d, 2 H,  $\text{H}_\text{F}$ ,  $J = 7.6$ ), 7.50 (t, 1 H,  $\text{H}_\text{B}$ ,  $J = 7.5$ ), 7.43 (t, 2 H,  $\text{H}_\text{A}$ ,  $J = 7.2$ ), 7.01 (d, 2 H,  $\text{H}_\text{G}$ ,  $J = 8.5$ ), 4.04 (t, 2H,  $\text{H}_\text{I}$ ), 2.53 (dd, 2H,  $\text{H}_\text{T}$ ,  $J=6.5$ ), 1.83 (m, 2 H,  $\text{H}_\text{J}$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{H}_\text{S}$ ), 1.44 (m, 2 H,  $\text{H}_\text{K}$ ), 1.28 (m, 15 H,  $\text{H}_\text{L-R,U}$ ). Anexo A.5.

**UV-vis (tolueno):** *trans*: 345 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 446 nm ( $n\pi \rightarrow \pi^*$ )

*cis*: 306 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 446 nm ( $n\pi \rightarrow \pi^*$ )

**Rendimiento:** 15.02%

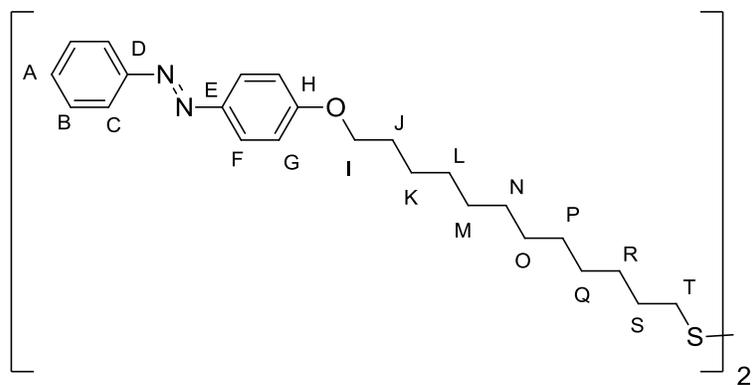


Figura 4. 3. Disulfuro de TAB

**Disulfuro de TAB.** Sólido de color amarillo-naranja

**P.F:** 114-116°C

**IR:** 3041.92  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ), 2938.51  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2856.37  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s C-H}}$ ), 1603.98  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N=N}}$ ), 1581.91  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=Car}}$ ), 1503.02  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=Car}}$ ), 1471.83  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=Car}}$ ), 1253.40  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 1139.41  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H(CH}_2\text{)}}$ ), 1102.51  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H(CH}_2\text{)}}$ ), 1024.91 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , 840.80  $\text{cm}^{-1}$  y 790.17  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ), 686.02 ( $\nu^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ :** 7.92 (d, 2 H,  $\text{H}_\text{C}$ ,  $J = 8.9$ ), 7.88 (d, 2 H,  $\text{H}_\text{F}$ ,  $J = 7.6$ ), 7.50 (t, 1 H,  $\text{H}_\text{B}$ ,  $J = 7.5$ ), 7.43 (t, 2 H,  $\text{H}_\text{A}$ ,  $J = 7.2$ ), 7.01 (d, 2 H,  $\text{H}_\text{G}$ ,  $J = 8.5$ ), 4.04 (t, 2H,  $\text{H}_\text{I}$ ), 2.68 (t, 2H,  $\text{H}_\text{T}$ ), 1.83 (m, 2 H,  $\text{H}_\text{J}$ ), 1.67 (m, 2H,  $\text{H}_\text{S}$ ), 1.44 (m, 16 H,  $\text{H}_{\text{K-R}}$ ), 1.28 (m, 15 H,  $\text{H}_{\text{L-R,U}}$ ). Anexo A.3.

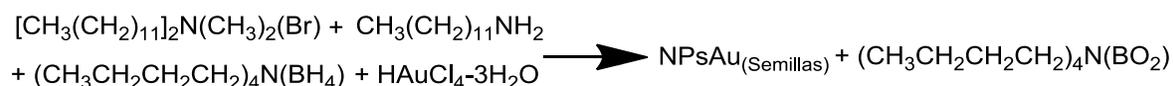
**UV-vis (tolueno):** *trans*: 345 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 440 nm ( $n\pi \rightarrow \pi^*$ )  
*cis*: 314 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 440 nm ( $n\pi \rightarrow \pi^*$ )

**Rendimiento:** 71.03%

### 4.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro funcionalizadas con TAB por el método de reducción química. (NPsAu<sub>(DDA/xTAB)</sub>)[4]

La síntesis de las NPsAu se realizó por una reducción química de una sal de oro (III) en un ambiente en el cual las nanopartículas están estabilizadas de forma electroestérica y por coordinación (DDAB y DDA respectivamente) y se siguió una estrategia de núcleo-coraza (core-shell) para la obtención de nanopartículas con un diámetro aproximadamente de 5nm.

#### 4.3.1 Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas por DDA (NPsAu<sub>(DDA)</sub>)



Esquema 4. 3. Síntesis de NPsAu<sub>(semillas)</sub>

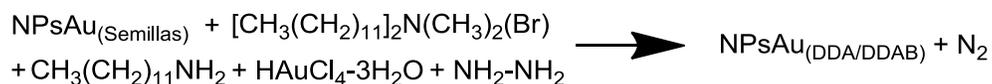
Se generaron las siguientes disoluciones para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de oro:

Disolución 1: En un matraz de 50 ml se adicionan 925 mg (2.00 mmoles) de DDAB y 20 ml de tolueno seco y degasado.

Disolución 2: En un matraz de 10 ml se adicionan 62.5 mg (0.24 mmoles) de TBAB, además se adicionan 2.5 ml de la disolución 1.

Disolución 3: En un matraz de 25 ml se adicionan 10 ml del Stock 1 y 117  $\mu\text{L}$  (3.73 mmoles) de hidracina.

En un matraz de 50 ml se adicionan 25 mg (.06 mmoles) de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 225 mg (1.22 mmoles) de DDA en atmósfera de nitrógeno. Paso siguiente se agregan 6.25 ml de la disolución 1, este matraz se sónica para disolver los sólidos y obtener una disolución. A continuación se agrega el volumen de la disolución 2 lenta y cuidadosamente con agitación vigorosa. Esta reacción se deja añejar por 24 horas, estas semillas de oro presentan un color café después de las 24 horas.



Esquema 4. 4. Síntesis de NPsAu (DDA/DDAB)

En un matraz de 250 ml se agregan 178.5 mg (0.45 mmoles) de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0.84 g (1.82 mmoles) de DDAB, 1.65 g (8.92 mmoles) de DDA y 45 ml de tolueno seco y degasado en atmósfera de nitrógeno. Se adicionan 6.25 ml de las  $\text{NPsAu}_{(\text{semillas})}$ . Este matraz se mantiene en agitación vigorosa mientras se adiciona gota a gota todo el volumen de la disolución 3 cambiando la coloración de la disolución a una de color rojo-morado muy oscuro y de esta forma se obtienen las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA/DDAB})}$  con una concentración de 7.6 mM (concentración en términos de átomos de oro)[4].

#### 4.3.2 Funcionalización de nanopartículas de oro con TAB y DDT ( $\text{NPsAu}_{(\text{DDA/XTAB})}$ y $\text{NPsAu}_{(\text{DDA/XDDT})}$ )[4]

Se toman 3 ml de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA/DDAB})}$  y se adicionan a un tubo de ensayo con rosca de 10 ml especial para centrifugar. Se agregan 6 ml de metanol seco y degasado, se centrifuga la muestra por 3 minutos a 3500000 RPM. La muestra pasa de un sistema nanoparticulado de color rojo-morado a un sistema incoloro con un precipitado negro con brillo metálico en las paredes del tubo de ensayo. Se decanta la mezcla de disolventes del tubo. Para lavar las nanopartículas por segunda vez, se agregan nuevamente 6 ml de metanol seco y degasado, se centrifuga la muestra por 3 minutos a 3500000 RPM, se decanta el disolvente, el sólido se seca con nitrógeno gaseoso. Por último se redispersa en tolueno para obtener  $\text{NPsAu}$  estabilizadas con DDA ( $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ ).

En un tubo de 1 ml, se adiciona 0.5 ml de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  correspondiente a  $3.30 \times 10^{-7}$  moles de sitios activos (dato obtenido por análisis de UV-vis reportado en la literatura para  $\text{NPsAu}$  con un diámetro medio aproximado de 5 nm [4]) y se agrega la cantidad del ligante deseado (**TAB** o **DDT**). Después de haber agregado el

ligante se deja en agitación (850RPM) por 15 minutos. No se aprecia cambio alguno en el sistema nanoparticulado.

El cálculo de X se realiza de la siguiente manera:

$$X = \frac{M_{Tiol}}{M_{S.V.}}$$

Donde  $M_{Tiol}$  = molaridad de tiol (**TAB** o **DDT**) y  $M_{S.V.}$  = Molaridad de sitios vacantes de la nanopartícula, se calcula de acuerdo al espacio que ocupan los ligantes y se estima en 0.66 mM. [4] En la tabla 4.1. se muestran las cantidades a usar para la funcionalización de las  $NPsAu_{(DDA)}$ .

X	µl de 2mM de TAB	µl de 2mM de DDT
0.00	0.0 µl	0.0 µl
0.15	24.8 µl ( $4.96 \times 10^{-8}$ moles)	24.8 µl ( $4.96 \times 10^{-8}$ moles)
0.30	49.6 µl ( $9.92 \times 10^{-8}$ moles)	49.6 µl ( $9.92 \times 10^{-8}$ moles)
0.45	74.4 µl ( $1.48 \times 10^{-7}$ moles)	74.4 µl ( $1.48 \times 10^{-7}$ moles)
0.60	94.2 µl ( $1.88 \times 10^{-7}$ moles)	94.2 µl ( $1.88 \times 10^{-7}$ moles)
0.75	124.0 µl ( $2.48 \times 10^{-7}$ moles)	124.0 µl ( $2.48 \times 10^{-7}$ moles)
1.00	165.3 µl ( $3.30 \times 10^{-7}$ moles)	165.3 µl ( $3.30 \times 10^{-7}$ moles)

Tabla 4.1. Cantidades de ligante para funcionalización de  $NPsAu_{(DDA)}$

#### 4.4 Caracterización de nanopartículas de oro por espectroscopia de UV-vis

Se toman 302µl del sistema nanoparticulado y se aforan a 25 ml con tolueno degasado y seco, de esta muestra se colocan 3 ml en una celda de cuarzo y se analiza en el espectrofotómetro de UV-vis. Para analizar las muestras resultantes de la reacciones catalíticas se realiza lo siguiente: se toman 36 µl de la reacción catalítica ( $NPsAu_{(DDA)}$  o  $NPsAu_{(DDA/xTAB)}$ ) y se adicionan en la celda de cuarzo de 3 ml, se afora esta celda con tolueno seco y degasado, se analiza y se repite el procedimiento para cada sistema nanoparticulado. Se obtuvieron los siguientes resultados condensados en la tabla 4.2.

Muestra	Transición del ligante TAB ( <i>trans</i> )	Banda de plasmón	Isomerización	Aglomeración-Dispersión
NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	330 nm	528 nm	<i>trans a cis</i>	No
NPsAu <sub>(DDA/0.30 TAB)</sub>	335 nm	528 nm	No	No
NPsAu <sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>	336 nm	526 nm	<i>trans a cis</i> (reversible)	No
NPsAu <sub>(DDA/0.60 TAB)</sub>	334 nm	526 nm	<i>trans a cis</i> (reversible)	No
NPsAu <sub>(DDA/0.75 TAB)</sub>	340 nm	532 nm	<i>trans a cis</i> (reversible)	No
NPsAu <sub>(DDA/1.00 TAB)</sub>	338 nm	557 nm	<i>trans a cis</i> (reversible)	No

Tabla 4.2. Análisis por UV-vis de NPsAu funcionalizadas con **TAB** a diferentes proporciones

#### 4.5 Caracterización de Nanopartículas de Oro por Microscopía Electrónica de Transmisión

Se obtuvieron micrografía de diferentes muestras de NPsAu, las muestras a analizar se diluyen con tolueno seco y degasado, la preparación de las muestras la realizó el técnico del microscopio electrónico. Con ayuda del programa DigitalMicrograph™ [5] se pudieron observar y embellecer, con el programa Digimizer [6] se realizó el conteo y análisis de diámetros de las diferentes muestras. Se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la tabla 4.3.

Muestra	Diámetro medio	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	Partículas contadas	Microanálisis EDS
NPsAu <sub>(semillas)</sub>	2.81 nm	±0.63 nm	1.41 nm	4.67 nm	176	Au, C
NPsAu <sub>(DDA)</sub> un lavado	4.58 nm	±0.73 nm	2.72 nm	6.75 nm	255	Au, C
NPsAu <sub>(DDA)</sub> dos lavados	7.94 nm	±2.52 nm	2.80 nm	18.04 nm	302	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/DDAB)</sub>	4.58 nm	±1.17 nm	1.91 nm	9.06 nm	187	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	6.46 nm	±1.32 nm	3.64 nm	12.46 nm	257	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/0.30 TAB)</sub>	5.32 nm	±1.02 nm	2.89 nm	7.80 nm	250	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>	5.39 nm	±1.42 nm	2.18 nm	9.71 nm	128	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/0.60 TAB)</sub>	5.88 nm	±0.97 nm	3.32 nm	8.88 nm	350	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/0.75 TAB)</sub>	5.06 nm	±0.93 nm	2.70 nm	8.32 nm	300	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/1.00 TAB)</sub>	4.99 nm	±0.98 nm	1.75 nm	7.40 nm	300	Au, C
NPsAu <sub>(DDA/0.30 TAB)</sub> Cat	6.72 nm	±1.37 nm	2.83 nm	12.99 nm	265	Au, C, Si, O
NPsAu <sub>(DDA/0.45 TAB)</sub> Cat	5.64 nm	±1.17 nm	3.29 nm	9.84 nm	250	Au, C, Si, O
NPsAu <sub>(DDA/0.75 TAB)</sub> Cat	6.38 nm	±1.59 nm	2.62 nm	11.08 nm	100	Au, C, Si, O

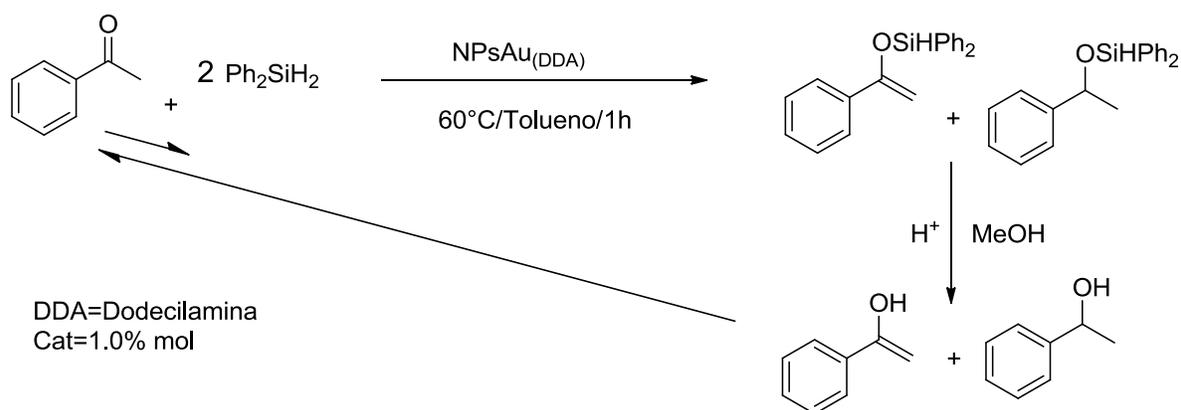
Tabla 4.3. Análisis por TEM de NPsAu

Además de las micrografías obtenidas y el análisis de ellas, se obtuvieron resultados de microanálisis EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) como se aprecia en la tabla 4.3.

#### 4.6 Evaluación Catalítica

Se presenta a continuación las evaluaciones de hidrosililación catalíticas de las NPsAu estabilizadas solamente con DDA y funcionalizadas con distinta proporción de **TAB** y **DDT**.

##### 4.6.1 Reacción de hidrosililación catalítica con NPsAu<sub>(DDA)</sub>



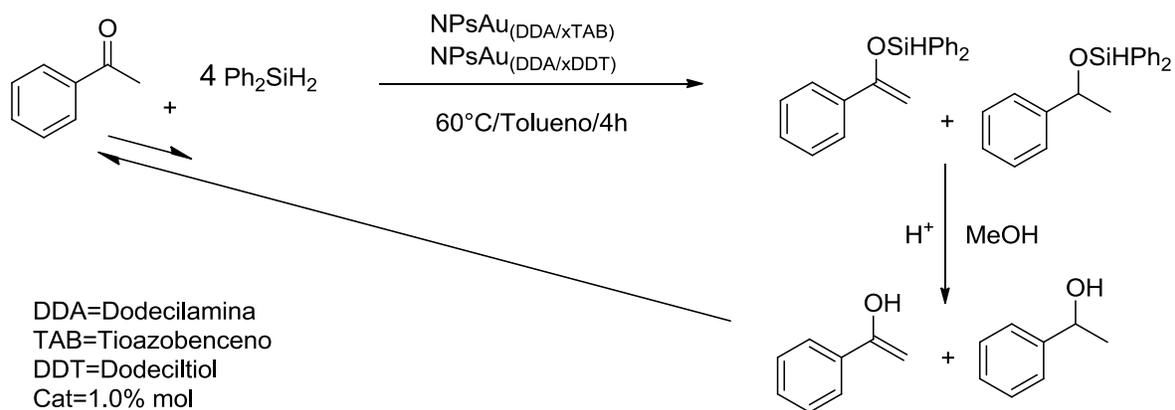
Esquema 4. 5. Hidrosililación Catalítica con NPsAu<sub>(DDA)</sub>

En un tubo de 1 ml del sistema de reactores, se adicionan bajo atmósfera inerte 0.5 ml (átomos en superficie 0.000326 moles (1% de cat)) de NPsAu<sub>(DDA)</sub>, se agrega 32.6  $\mu$ l (0.0652 moles) de una disolución 2M de difenilsilano y por último 16.3  $\mu$ l (0.0326 moles) de una disolución 2M de acetofenona. La mezcla de reacción se calienta a 60°C y se mantiene con agitación constante (850RPM) durante 1 hora.

Al cabo de este tiempo, se agrega 1 ml de metanol y 1 ml de HCl al 10% y se deja reaccionar 30 minutos con agitación constante. Se realiza una extracción con 2 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la fase orgánica se vierte a una cama de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por último se filtra y

se realiza el análisis por cromatografía de gases para determinar la conversión de la reacción.

#### 4.6.2 Reacción de Hidrosililación Catalítica con $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{xTAB})}$ o con $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{xDDT})}$



Esquema 4. 6. Hidrosililación Catalítica con  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{xTAB} \text{ o } \text{DDT})}$

En un tubo de 1 ml del sistema de reactores, se adicionan bajo atmósfera inerte 0.5 ml (átomos en superficie 0.000326 moles (1% de cat)) de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{DDAB} \text{ o } \text{DDT})}$ , se agrega 65.2  $\mu\text{l}$  (0.1304 moles) de una disolución 2M de difenilsilano y por último 16.3  $\mu\text{l}$  (0.0326 moles) de una disolución 2M de acetofenona. La mezcla de reacción se calienta a 60°C y se mantiene con agitación constante (850RPM) durante 4 horas.

Al cabo de este tiempo, se agrega 1 ml de metanol y 1 ml de HCl al 10% y se deja reaccionar 30 minutos con agitación constante. Se realiza una extracción con 2 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la fase orgánica se vierte a una cama de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Por último se filtra y se realiza el análisis por cromatografía de gases para determinar la conversión de la reacción. Las muestras que presentan una  $X=0.30$ , 0.45 y 0.75 de **TAB** se analizaron por TEM para identificar el estado del catalizador al término de la reacción catalítica. (Tabla 4.2.)

## Referencias del capítulo

[1] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego. Purification of laboratory chemicals, Pergamon Press, Oxford, **1998**.

[2] J. Hu, M.A. Fox, J. Org. Chem. 64, 4959, **1999**.

[3] J.Zhang, J.K. Whitesell, M.A. Fox, Chem. Mater. 13, 2323, **2001**.

[4] Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski. J. Am. Chem. Soc. 132, 11018. **2010**.

[5] Programa Gatan Microscopy Suite® (GMS) DigitalMicrograph™ se obtuvo de la siguiente referencia: <http://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>

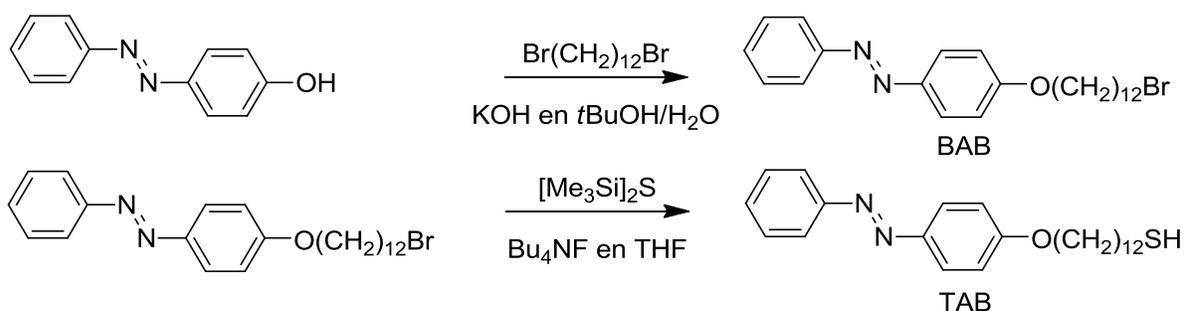
[6] Programa Digimizer se obtuvo de la siguiente referencia: <http://www.digimizer.com/download.php>

## 5. Resultados y Discusión

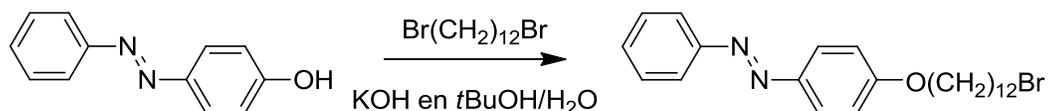
En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización del precursor bromoazobenceno (**BAB**), del ligante tioazobenceno (**TAB**), del disulfuro, de las nanopartículas de oro estabilizadas con dodecilamina (DDA) y bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) (NPsAu<sub>(DDA/DDAB)</sub>), De nanopartículas de oro funcionalizadas con el ligante tioazobenceno y dodeciltiol (**DDT**) (NPsAu<sub>(DDA/xTAB)</sub> y NPsAu<sub>(DDA/xDDT)</sub>). Este último se empleó para hacer un comparativo y determinar si existe un efecto del grupo azobenceno en la actividad catalítica de las nanopartículas en la hidrosililación catalítica de acetofenona con difenilsilano.

### 5.1 Síntesis y Caracterización del Ligante tioazobenceno

El ligante **TAB** se preparó de acuerdo al siguiente esquema global de la reacción. Primero se sintetiza el precursor bromado (**BAB**), el cual es la materia prima de la reacción para la obtención del ligante **TAB**.



#### 5.1.1 Síntesis y caracterización de Bromoazobenceno (**BAB**)



En la reacción se utiliza una mezcla de *t*-BuOH y agua, el *t*-BuOH que es un buen disolvente para los compuestos orgánicos y el agua se agrega para evitar la solidificación del *t*-BuOH por la temperatura ambiente y ayuda a que el KOH se solubilice. La reacción empieza con la desprotonación del 4-fenilazofenol, el cual provoca una sustitución nucleofílica al sobre el 1,12-dibromododecano, liberando el bromuro que es un buen grupo saliente para la generación de KBr. A pesar de lo anterior, se agrega un exceso del 1,12-dibromododecano para que se lleve a cabo la reacción con altos rendimientos.

El crudo obtenido se purificó mediante una columna cromatográfica para obtener el precursor bromoazobenceno (**BAB**) con un rendimiento del 73%. Dado que ya ha sido reportado este compuesto, se verifico su pureza y estructura por RMN. (Figura 5.1. y 5.2.)

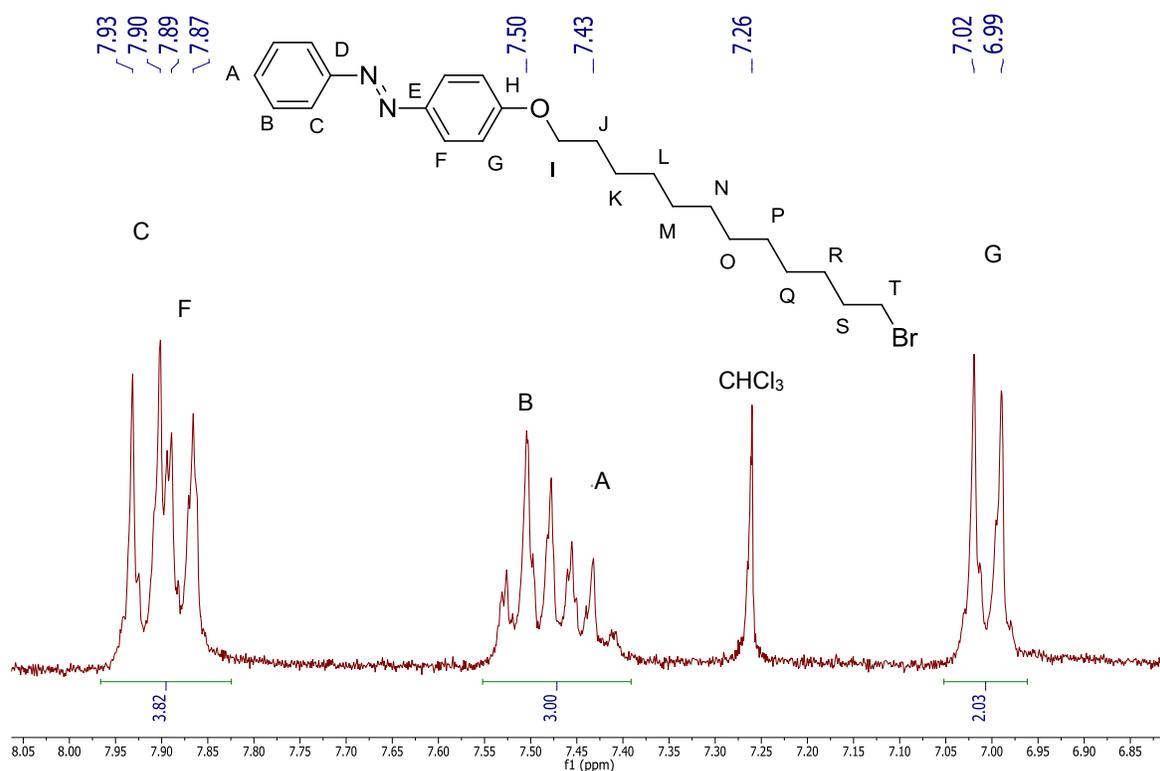


Figura 5.1. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la zona aromática del precursor bromado (**BAB**) con asignación.

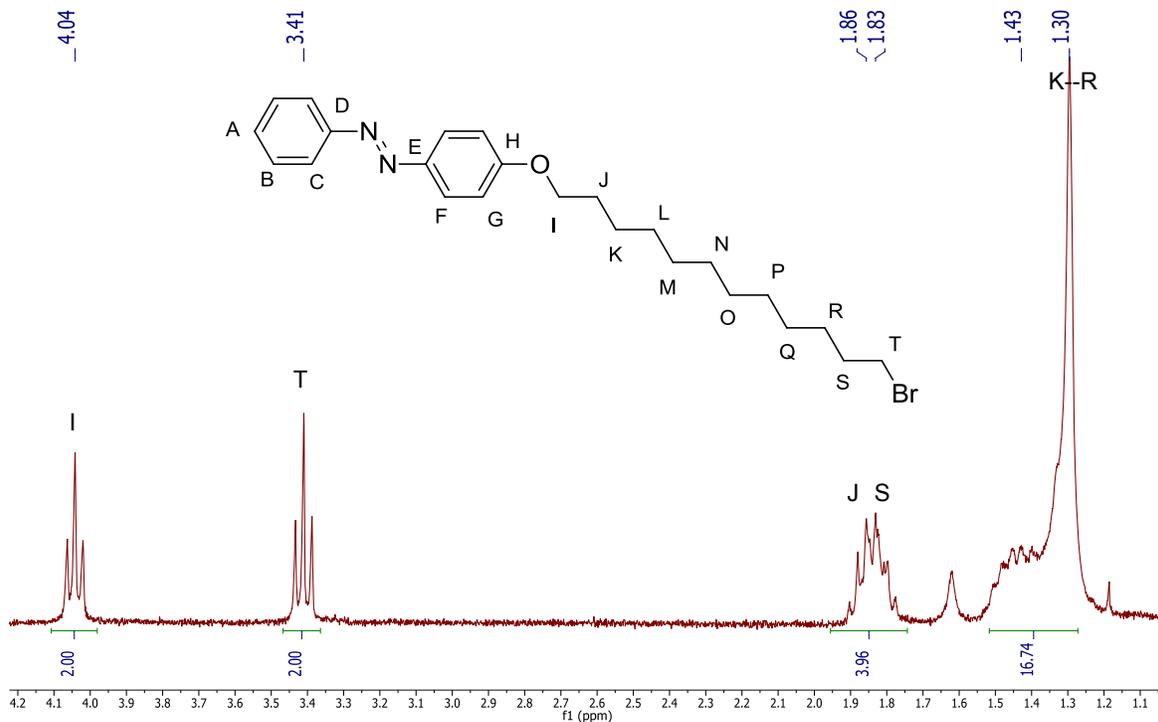
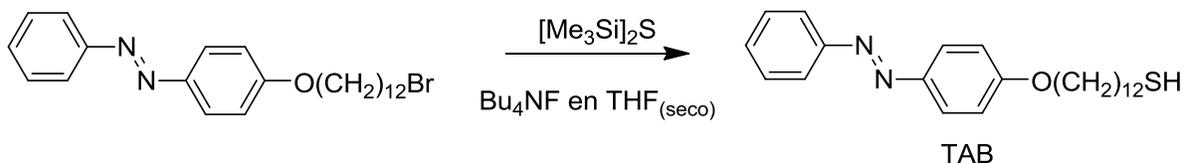


Figura 5. 2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la zona alifática del bromoazobenceno (**BAB**) con asignación.

La asignación de **BAB** se logró con ayuda de una simulación por medio de ACD/Labs que se realizó, la cual se puede encontrar en el anexo experimental (A.1. y A.2.) y con los datos reportados de este compuesto en la literatura [1].

### 5.1.2 Síntesis y caracterización de tioazobenceno



Esquema 5.3. Síntesis de tioazobenceno (**TAB**)

Para llevar a cabo esta reacción, se debe de realizar en la campana y en una línea de vacío/gas ya que el hexametildisilanotioéter que se utiliza es muy volátil y de olor penetrante. Se siguió la reacción como se describen la literatura [1]. Al

término de la misma se obtiene un crudo de color naranja-amarillo opaco, el cual después de su purificación por una columna cromatográfica se obtiene un compuesto que presenta un color naranja-amarillo muy intenso. Este compuesto se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ , y  $^{13}\text{C}$  para la asignación de señales en RMN  $^1\text{H}$  se comparó lo obtenido con una simulación, que se puede encontrar en el anexo experimental (A.3.- A.10.), y lo reportado. [1]

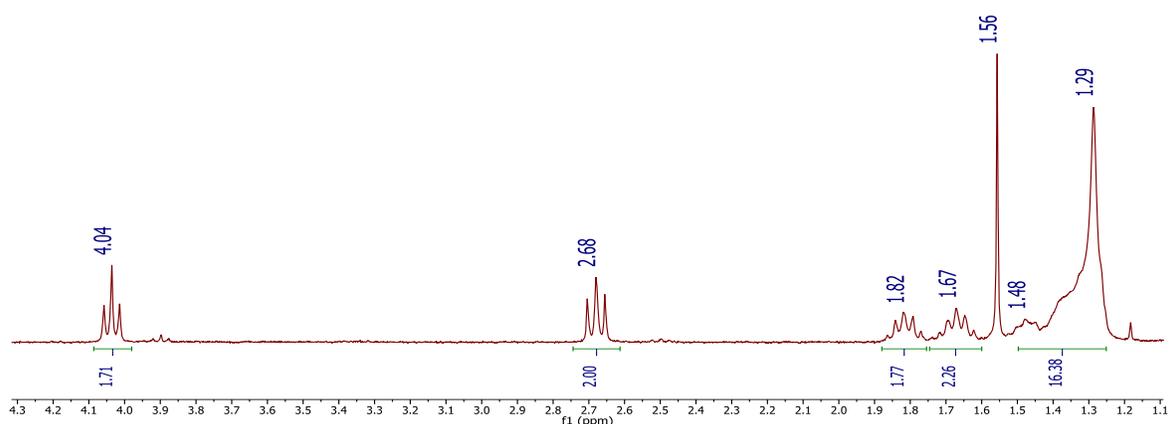


Figura 5.3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del producto de la reacción.

Mediante el análisis de los espectros se encontró que no coincidía con lo reportado ni con la simulación. De acuerdo con la simulación, la señal que se encuentra a 2.68 ppm debería de tener una multiplicidad de caudruplete, debido a que el  $\text{CH}_2$  *alfa* al grupo tiol se debería de acoplar con el protón del tiol y con el  $\text{CH}_2$  *beta* al tiol. En la síntesis reportada [1] se menciona un triplete a 2.68 ppm asignado al  $\text{CH}_2$  *alfa* al grupo tiol, y un singulete a 2.52 ppm, señal que no se observa en el espectro, que asignan como protón del grupo tiol. Por esto, se realizaron experimentos de RMN de 2D-COSY, 2D-HMBC y 2D-HSQC, para asignar correctamente las señales de RMN del compuesto obtenido.

Con ayuda del espectro de  $^{13}\text{C}$ , 2D-HMBC y 2D-HSQC se logró asignar las señales de los hidrógenos a los carbonos e identificar si son  $\text{CH}_2$  o  $\text{CH}$ , además

de la estructura del compuesto (espectros encontrados en el anexo experimental A.10. – A.12.). Con esta información y con la asignación previa de **BAB**, se logró proponer la estructura del compuesto, que es prácticamente idéntica a **BAB** con la excepción del bromo, el cual está siendo se sustituyó por un grupo azufrado.

Con la ayuda de un experimento de 2D-COSY (Figura 5.4.), se buscó la correlación del CH<sub>2</sub> *alfa* al grupo azufrado, con un posible protón del tiol, la cual no se identifica en el espectro. Con este resultado se propuso que el producto obtenido es el disulfuro del tioazobenceno, y que presenta una cadena alquílica y la parte aromática idéntica a la de **BAB** con la excepción de los hidrógenos del grupo metilénico *alfa* al azufre, que se encuentra en 2.68 ppm, el cual solo presenta acoplamiento con los hidrógenos metilénicos vecinos.

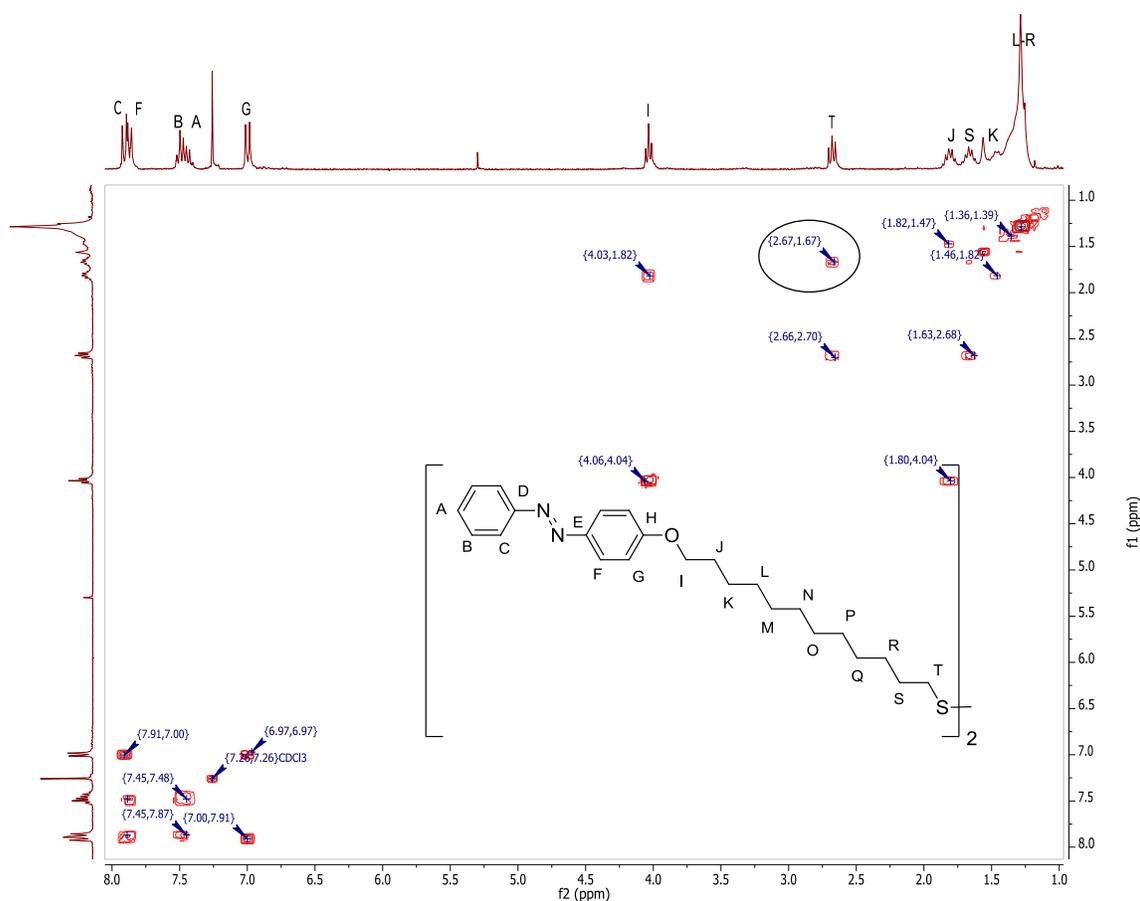


Figura 5.4. Espectro de 2D-COSY del compuesto de reacción.

Con la caracterización del compuesto, se modificó la síntesis de reacción para poder obtener el tioazobenceno. Esto se realizó basándose en otra síntesis

reportada por M.A. Fox [2] donde se menciona que se le puede agregar agua a la reacción. Esta modificación es riesgosa ya que el hexametildisilanoetóer reacciona con el agua para formar un silano, reacción que está en competencia con la deseada. Sin embargo, al realizar la síntesis agregando 500  $\mu\text{l}$  de agua destilada, se obtuvo como resultado una mezcla de compuestos azufrados que se observan en el siguiente espectro. (Figura 5.5.)

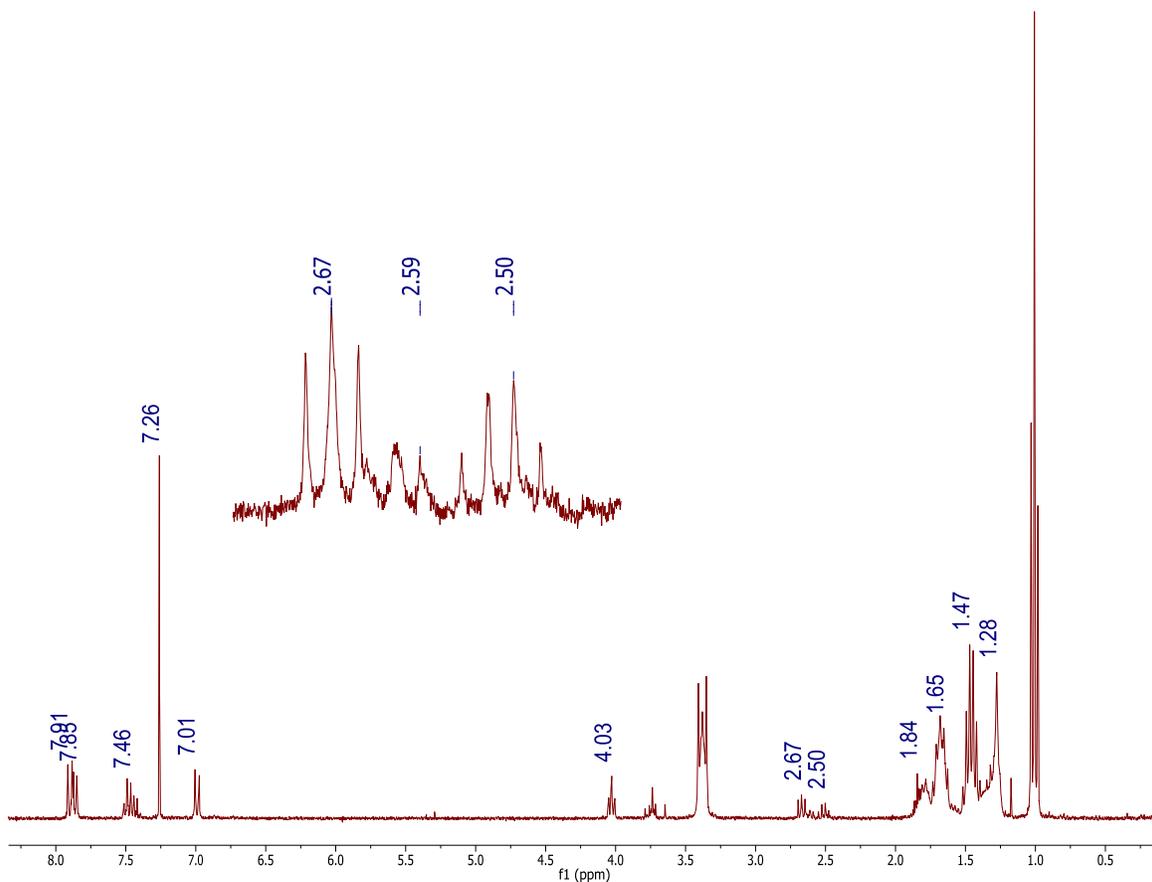


Figura 5.5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la mezcla de compuestos azufrados en el crudo de reacción.

Por medio de una columna cromatográfica se aislaron y se purificaron los compuestos azufrados de la mezcla anterior. Uno de los componentes de la

mezcla es el disulfuro de **TAB**; previamente propuesto, el otro sólido presentó el siguiente espectro de RMN. (Figura 5.6.)

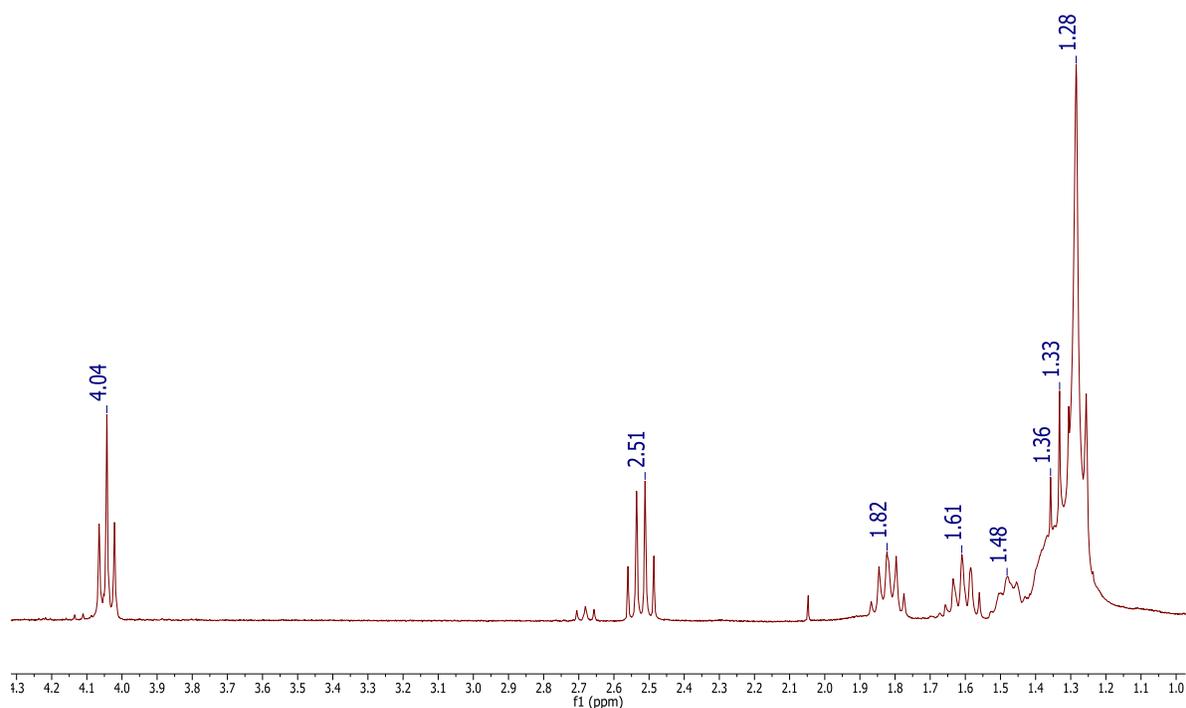


Figura 5.6. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del producto (R.F.= 0.2) de la reacción modificada en la zona alifática.

En este espectro (Figura 5.6.) se observa una señal a 2.51 ppm, la cual presenta una multiplicidad de cuadruplete (doble de dobles  $J=J=6.5$ ). La multiplicidad de esta señal sugiere que los hidrógenos de este CH<sub>2</sub> se están acoplando con tres vecinos con similar constante de acoplamiento, donde éstos son los hidrógenos metilénicos *beta* y un tercer vecino podría ser el hidrogeno del tiol, además la  $J$  de esta señal es igual a la  $J$  de las señales que aparecen en 1.36 y 1.33, dando evidencia del acoplamiento con el protón del tiol. Para poder comprobar esta hipótesis, se realizó un experimento de 2D-COSY para correlacionar los acoplamientos que esta señal presenta (Figura 5.7.).

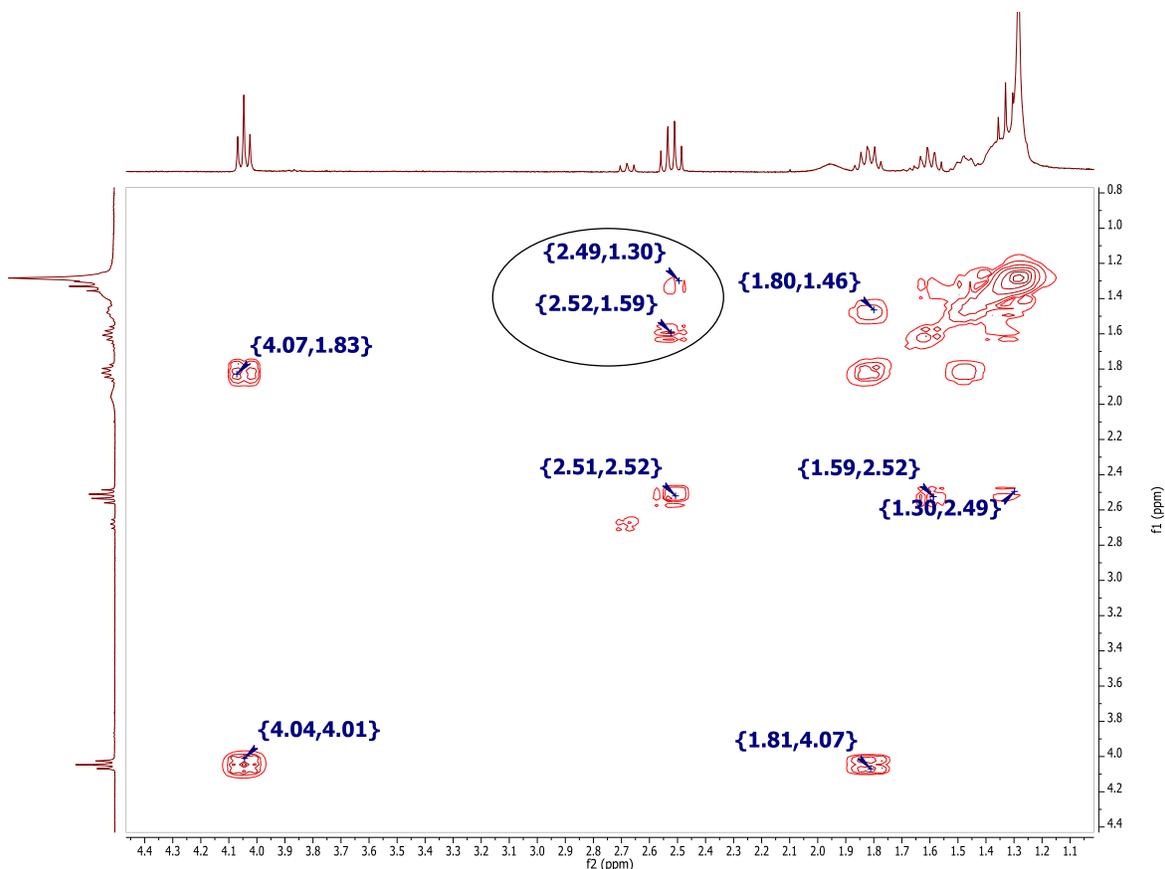


Figura 5.7. Espectros de RMN 2D-COSY del producto (R.F.= 0.2) de la reacción modificada.

En la figura 5.7. se observa que la señal que se encuentra en 2.51 ppm correlaciona con una señal en 1.59 ppm, señal correspondiente a los hidrógenos CH<sub>2</sub> *beta* del grupo azufrado y con otra señal en 1.30 ppm, desplazamiento químico que se le asigna al protón del tiol según la simulación efectuada. De esta forma se propone que el compuesto descrito en la figura 5.6. es el tioazobenceno ya que presenta la parte aromática y alquílica de forma idéntica de **BAB** y del disulfuro, la diferencia es la señal en 2.51 ppm, que da evidencia para proponer la obtención del tioazobenceno. La caracterización completa de dicho compuesto se presenta a continuación, dicha caracterización se pudo efectuar con la asignación de **BAB**, del disulfuro y del 2D-COSY de **TAB**, y se corroboró la asignación por medio de la simulación efectuada encontrada en el anexo experimental A.5. y A.6. (Figura 5.8.).

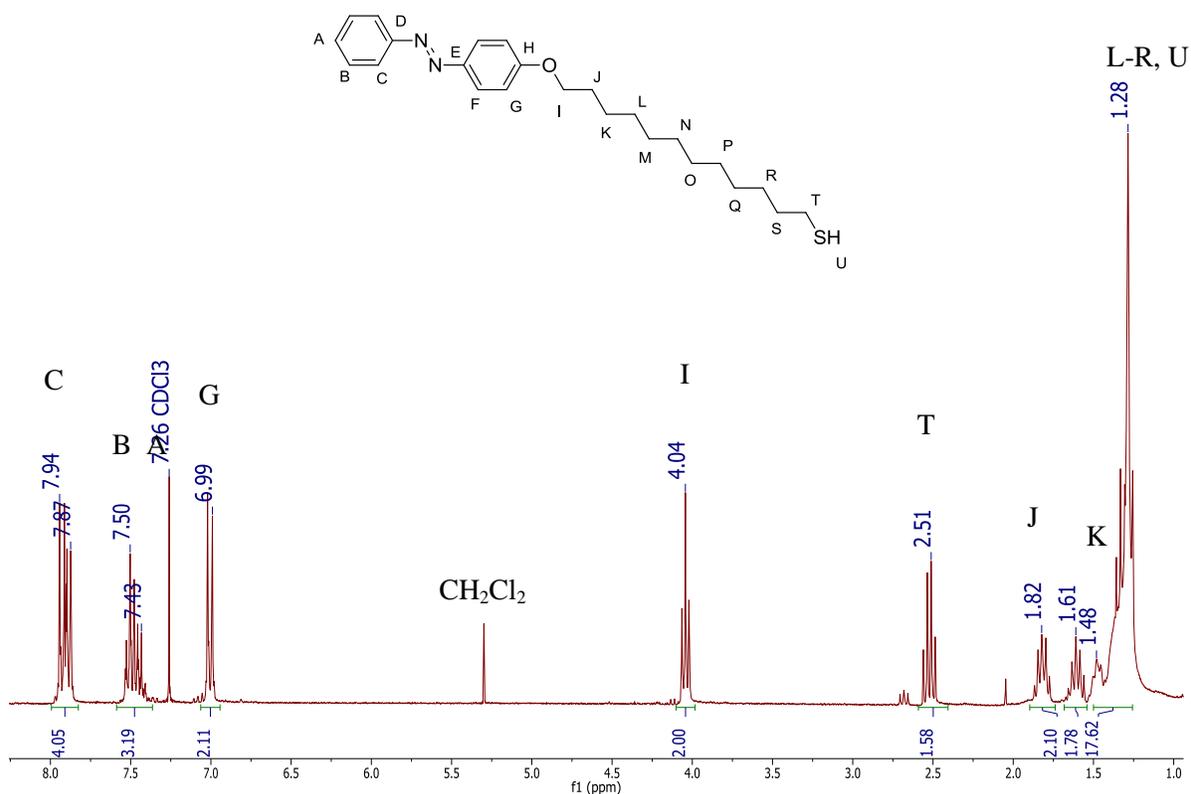


Figura 5.8. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del tioazobenceno (**TAB**)

De esta manera, con la modificación realizada a la síntesis de reacción, se obtuvieron dos compuesto de color amarillo-naranja intenso, para lo que se propone que uno de ellos es el disulfuro de **TAB** y el segundo es el tioazobenceno (**TAB**). Esta síntesis se debe de optimizar ya que **TAB** es el compuesto minoritario de la reacción (15%), además se observó una descomposición de **TAB** al disulfuro durante la purificación por medio de columna cromatografía y por paso del tiempo, lo cual no es extraño, ya que los tioles pueden oxidarse a disulfuros. [8] Mediante el seguimiento realizado por RMN durante toda la síntesis se observó que las señales características del grupo azobenceno no se alteraron desde el principio, esto es importante ya que el grupo azobenceno es el interruptor molecular con el que se van a funcionalizar las nanopartículas de oro más adelante.

### 5.1.3 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo [3]

Los compuestos sintetizados tienen prácticamente la misma estructura en la parte aromática (grupo funcional azo) y en la parte alquílica. Por esto mismo, la espectroscopia de infrarrojo servirá para diferenciar bandas características de los grupos funcionales de los compuestos sintetizados. A continuación se presentan los espectros de IR del disulfuro de TAB y de **TAB** (Figura 5.9. y Figura 5.10. respectivamente).

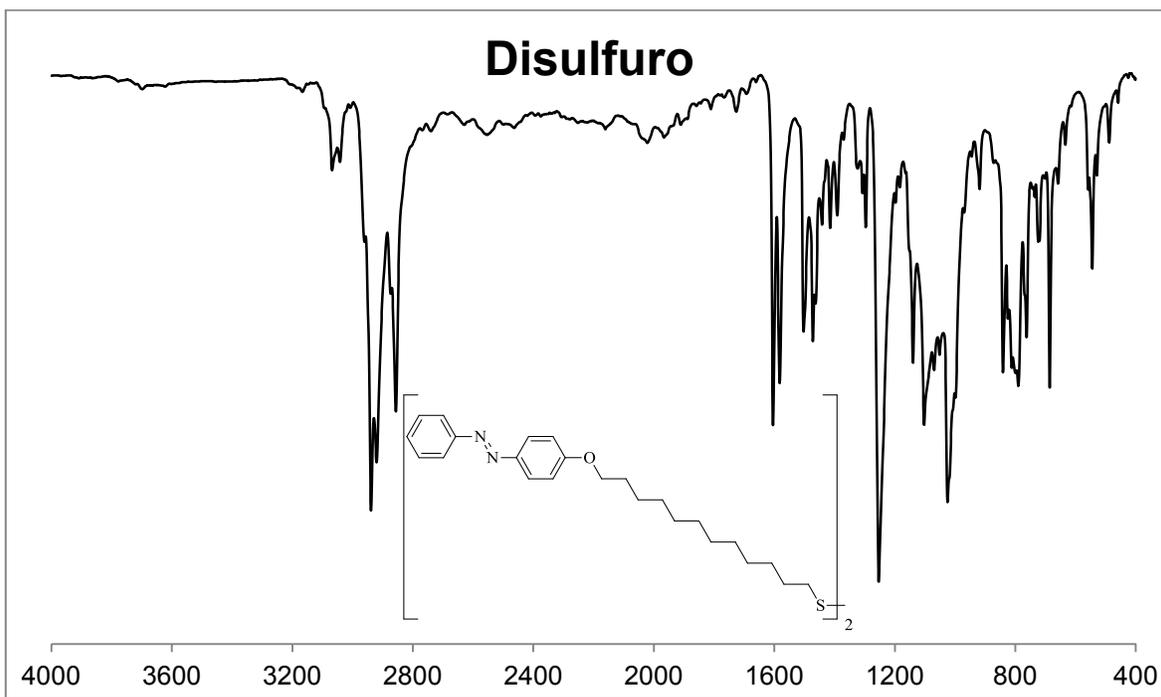


Figura 5.9. Espectro de infrarrojo del disulfuro (KBr)

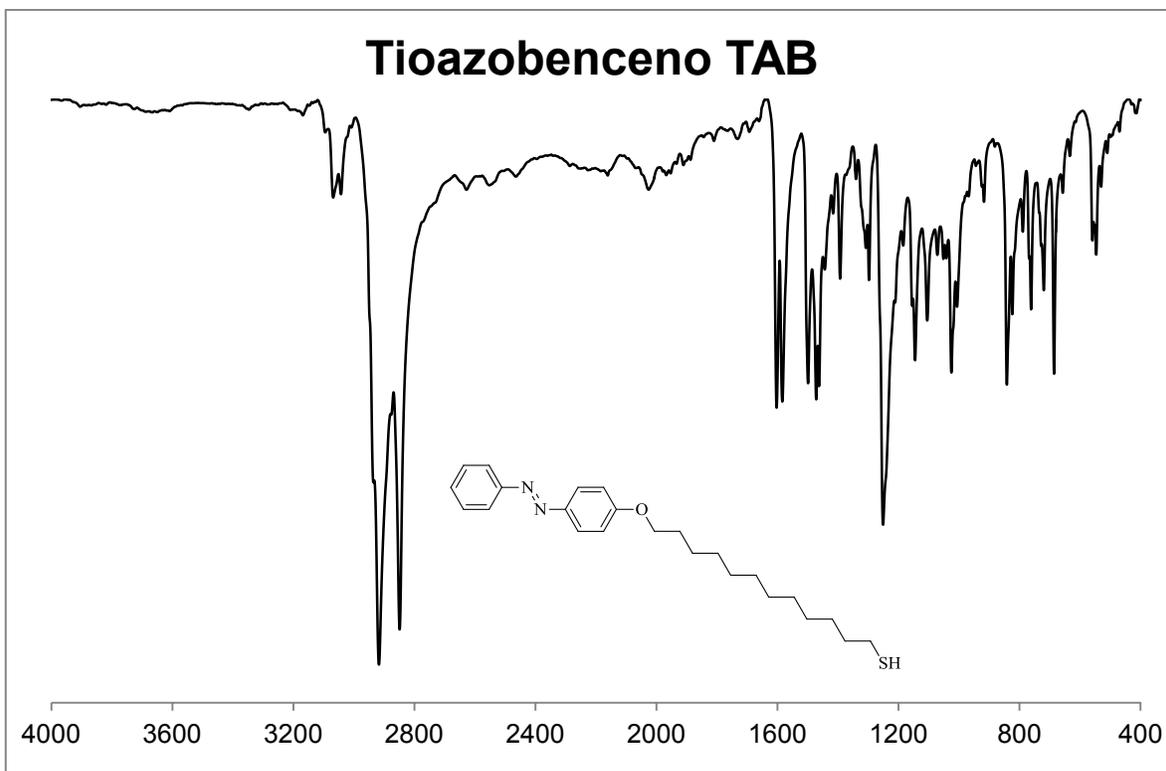


Figura 5.10. Espectro de infrarrojo del tioazobenceno

#### Región 3200-2000 $\text{cm}^{-1}$

La banda que aparece por la zona de  $3042 \text{ cm}^{-1}$  en cada uno de los ligantes se asigna a la vibración C-H de los anillos aromáticos del grupo azo. En la zona alrededor de  $2917 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas características de la vibración asimétrica del enlace C-H de la cadena alifática y en la zona de  $2848 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración simétrica del enlace C-H de la cadena alifática.

#### Región 2000-1000 $\text{cm}^{-1}$

Alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas correspondientes a la vibración del enlace N=N. Entre  $1590$  y  $1460 \text{ cm}^{-1}$  se observan tres bandas intensas las cuales son asignadas a las vibraciones C=C de los anillos aromáticos. En  $1251 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que es asignada a la vibración del enlace C-N aromático. En la zona de  $1200$  a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran bandas del enlace C-H

de la cadena alifática y por último, en la zona alrededor de  $1025\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda característica de la vibración del enlace C-O.

Región  $1000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$

En la región de  $850$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas correspondientes a la mono sustitución del anillo aromático. La banda de *para*-sustitución debiera de aparecer en esta zona, no se logra apreciar ya que se encuentra traslapada. La banda correspondiente al enlace C-S, la región de  $650$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , no se aprecia con exactitud por la gran cantidad de bandas en esta zona.

En la siguiente tabla se resume las asignaciones de las bandas para el disulfuro y **TAB** de los espectros de IR.

	Bandas de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) [3]								
	$V_{\text{C-H aro}}$	$V_{\text{as C-H alif}}$	$V_{\text{s C-H alif}}$	$V_{\text{N=N}}$	$V_{\text{C=C aro}}$	$V_{\text{as C-N}}$	$V_{\text{as C-H alif}}$	$V_{\text{C-O}}$	$V_{\text{as C-H aro}}$
Disulfuro	3041.92	2938.51	2856.37	1603.98	1503.02	1253.40	1139.41	1024.91	840.80 790.17
TAB	3042.72	2917.30	2848.87	1602.93	1584.03,1 499.05	1251.32	1145.44, 1105.13	1025.37	842.07 823.82

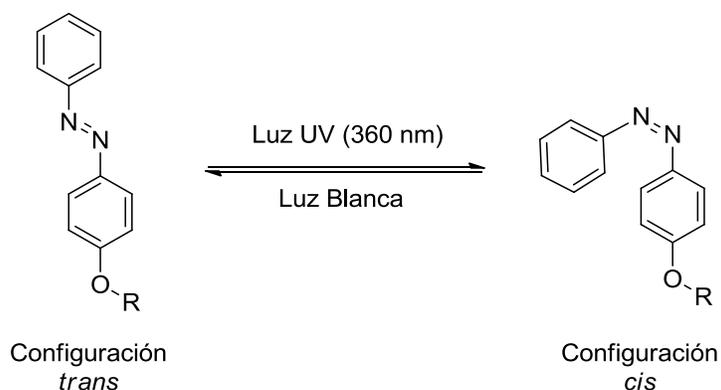
Tabla 5.1. Asignación de las bandas de IR de los compuestos azufrados

Analizando los espectros de IR, se confirmaron muchos grupos funcionales que presentan los compuestos sintetizados, los cuales, ambos compuestos son extremadamente parecidos en la espectroscopia de infrarrojo.

Desafortunadamente, no se lograron identificar inequívocamente las señales características del grupo tiol (S-H  $2550\text{ cm}^{-1}$ ) o del grupo disulfuro (S-S  $550\text{ cm}^{-1}$ ) en los espectros de IR, señales que pudieran ayudar a comprobar la asignación propuesta por medio de RMN.

### 5.1.4 Caracterización por Espectroscopia de UV-vis

Como los compuestos sintetizados presentan un color amarillo muy intenso, esto indica, que presentan transiciones electrónicas que se pueden apreciar en el espectro de UV-vis. Además por medio de este espectro de UV-vis, se puede apreciar el cambio de la configuración del grupo azobenceno en los compuestos (Esquema 5.4.), lo cual ofrece información para la caracterización de los compuestos sintetizados.



Esquema 5.4. Cambio de conformación del grupo azobenceno

En los espectros de UV-vis, se pueden apreciar curvas con máximos en diferentes zonas del espectro, además estos máximos, presentan una diferencia en la absorbancia dependiendo de la especie analizada. Dichos máximos son debidos a las transiciones electrónicas características que presenta el grupo azobenceno. A continuación se presenta el espectro del disulfuro. (Figura 5.11.)

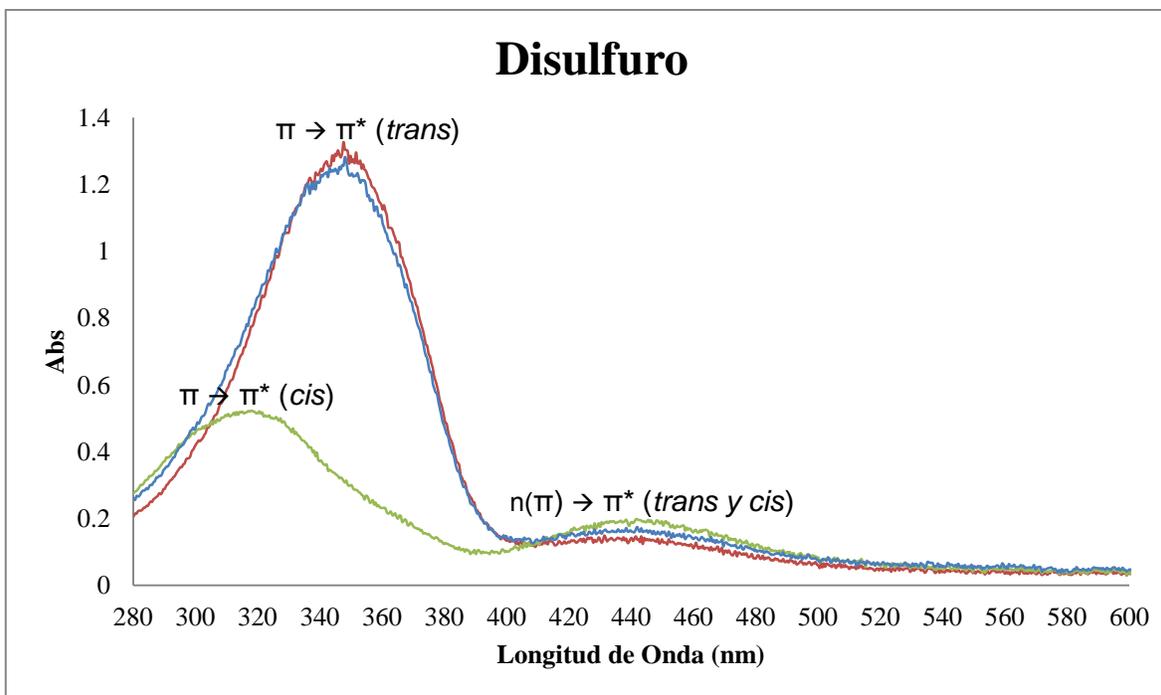


Figura 5.11. Comportamiento del disulfuro en el UV-visible. La curva roja es el espectro del disulfuro en su estado basal; la curva verde muestra al disulfuro al término de la irradiación con luz UV (360 nm) durante 3 minutos; la curva azul es el disulfuro al ser irradiado con luz blanca.

En este espectro (Figura 5.11) se logran apreciar dos máximos (transiciones electrónicas) por curva. En la curva roja (disulfuro) se observan dos máximos, el primero de ellos se encuentra en una longitud de onda de 345 nm. Este máximo corresponde a una transición de un orbital  $\pi$  a un orbital  $\pi^*$  del grupo azobenceno. El segundo máximo que se encuentra a una longitud de onda de 440 nm se le asigna a una transición de un orbital  $n\pi$  a un orbital  $\pi^*$ , ambas transiciones son características de la conformación *trans* del grupo azobenceno. En la curva verde se irradia con luz UV 3 minutos a la misma muestra. A esta muestra perturbada con luz UV se le realizó un estudio de UV-vis donde se encontraron dos máximos diferentes. El primer máximo se encuentra en una longitud de onda de 314 nm y corresponde a una transición de un orbital  $\pi$  a un orbital  $\pi^*$  del grupo azobenceno de la configuración *cis*. La segunda transición se encuentra a una longitud de onda de 440 nm y se le asigna a una transición de un orbital  $n\pi$  a un orbital  $\pi^*$ , también características de la conformación *cis* del grupo azobenceno. [1, 4] De esta forma se caracterizó el grupo azobenceno por medio de UV-vis, además de que se

encontró la forma para observar el cambio de configuración cuando se irradia con luz UV (360 nm). Esta misma muestra se irradia nuevamente, pero esta vez con luz blanca en el mismo reactor y se obtuvo la curva de color azul (disulfuro + 3 mins UV + 3 mins luz blanca), la cual presenta las mismas transiciones de la configuración *trans* que se observaron inicialmente con la curva roja. Esto demuestra que el cambio de configuración es un proceso reversible y puede ser caracterizado por estos máximos.

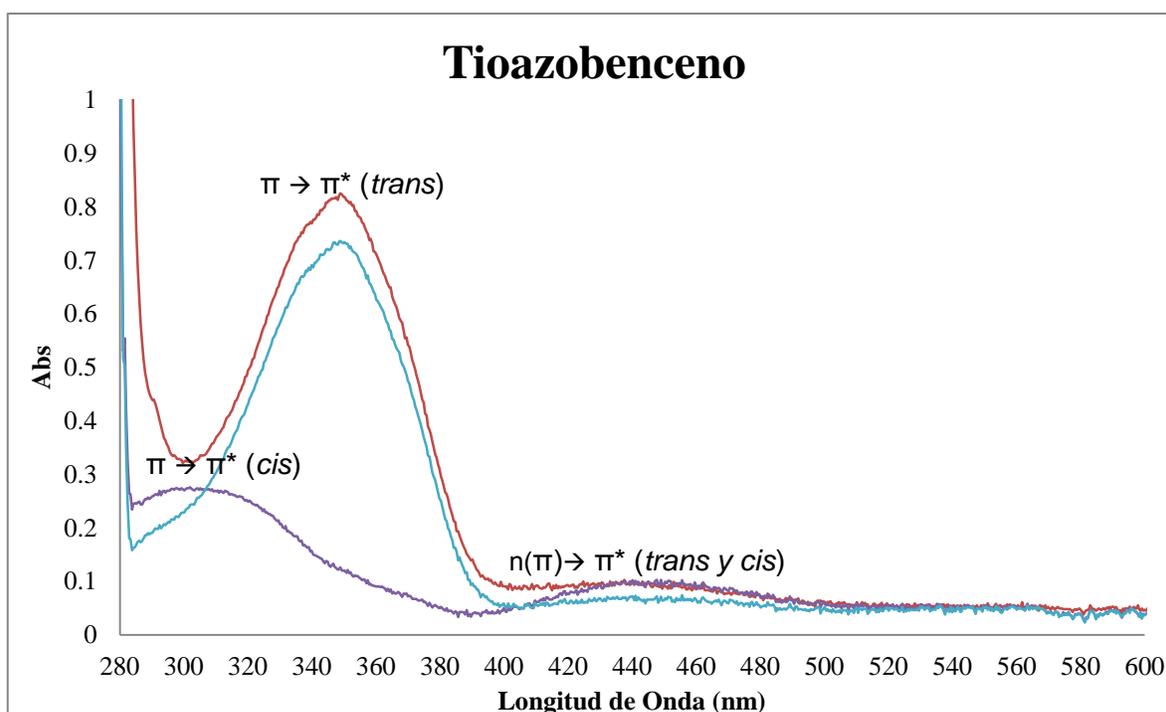


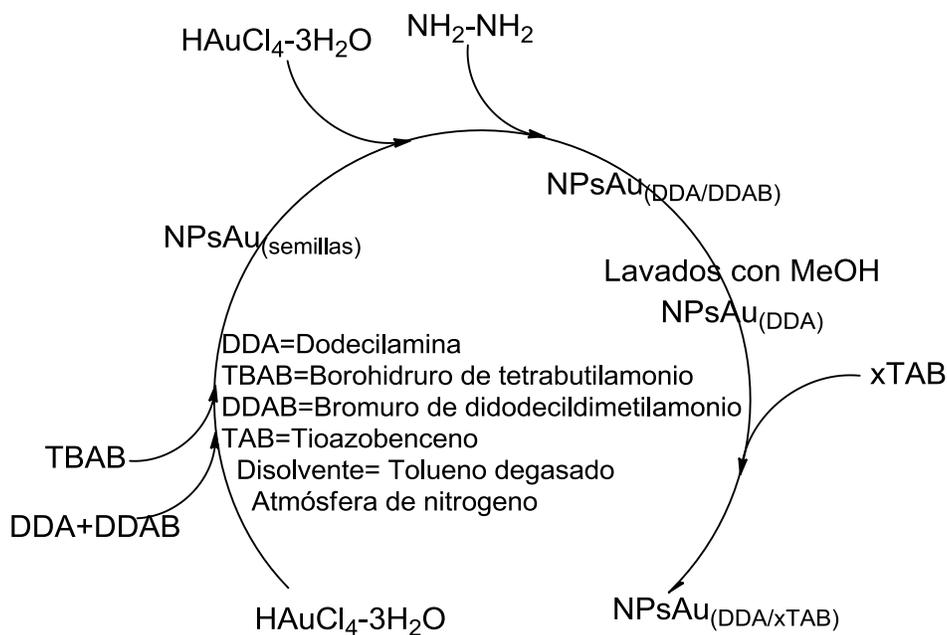
Figura 5.12. Comportamiento de **TAB** en el UV-visible. La curva roja es el espectro de **TAB** en su estado basal; la curva morada muestra a **TAB** al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul es **TAB** al ser irradiado con luz blanca por 3 minutos.

En el caso del tioazobenceno (Figura 5.12.) presenta prácticamente el mismo comportamiento, solo se observó una ligera diferencia en los espectros, esta pequeña diferencia nos indica que ambos compuestos son similares, pero al mismo tiempo presentan características únicas. Esta diferencia es que el primer máximo en el espectro de la conformación *cis* se encuentra en una longitud de onda de 306 nm, además, en ambos espectros se aprecia que, el segundo máximo se encuentra a una longitud de onda de 446 nm. Estas ligeras diferencias

ayudan a caracterizar cada uno de los compuestos sintetizados. Las transiciones de estos espectros son las mismas transiciones antes mencionadas en el disulfuro, ya que se suelen presentar el mismo mecanismo de isomerización. Por último, se aprecia que el comportamiento de **TAB** al ser irradiado con la luz UV (360 nm) es la misma, que el comportamiento mostrado por el disulfuro. Espectros completos del estudio UV-vis del disulfuro y **TAB** se pueden encontrar en el anexo experimental B.1. y B.2.

## 5.2 Síntesis, funcionalización y caracterización de nanopartículas de Oro

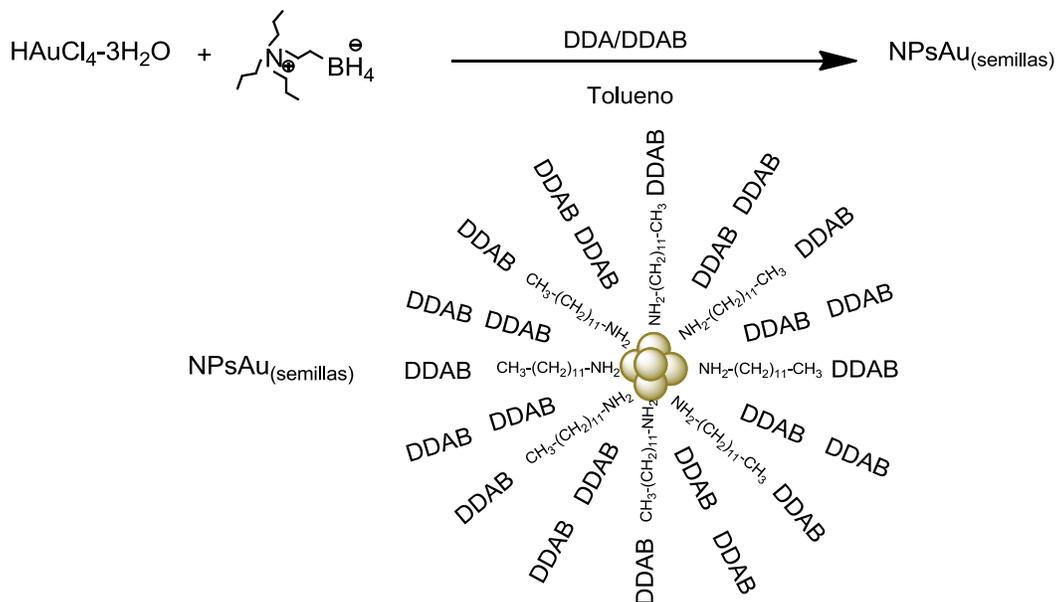
A continuación se discutirá la síntesis de nanopartículas de oro (NPsAu), la síntesis se realizó por el método de núcleo-coraza (Core-Shell), esta técnica se basa en una doble reducción de la sal metálica con diferentes reductores. Esta estrategia de síntesis, permite tener un mejor control en los tamaños de las NPsAu. Posterior a la síntesis, se realizó la funcionalización con el ligante **TAB**, el cual fue sintetizado previamente para generar capas mixtas autoensambladas (mSAM) [5] en la superficie de las nanopartículas, para transformar a las NPsAu en un interruptor nanoparticulado. La caracterización de las nanopartículas se realizó por medio de la banda de plasmón que se puede estudiar por medio de un experimento de UV-vis. Por último, se caracterizaron de forma más exacta los diámetros, y las formas de las NPsAu y dispersión de tamaños por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). La síntesis de las NPsAu se muestra en el siguiente esquema global de la reacción. (Esquema 5.5)[5]



Esquema 5.5. Síntesis global de las NPsAu

### 5.2.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro

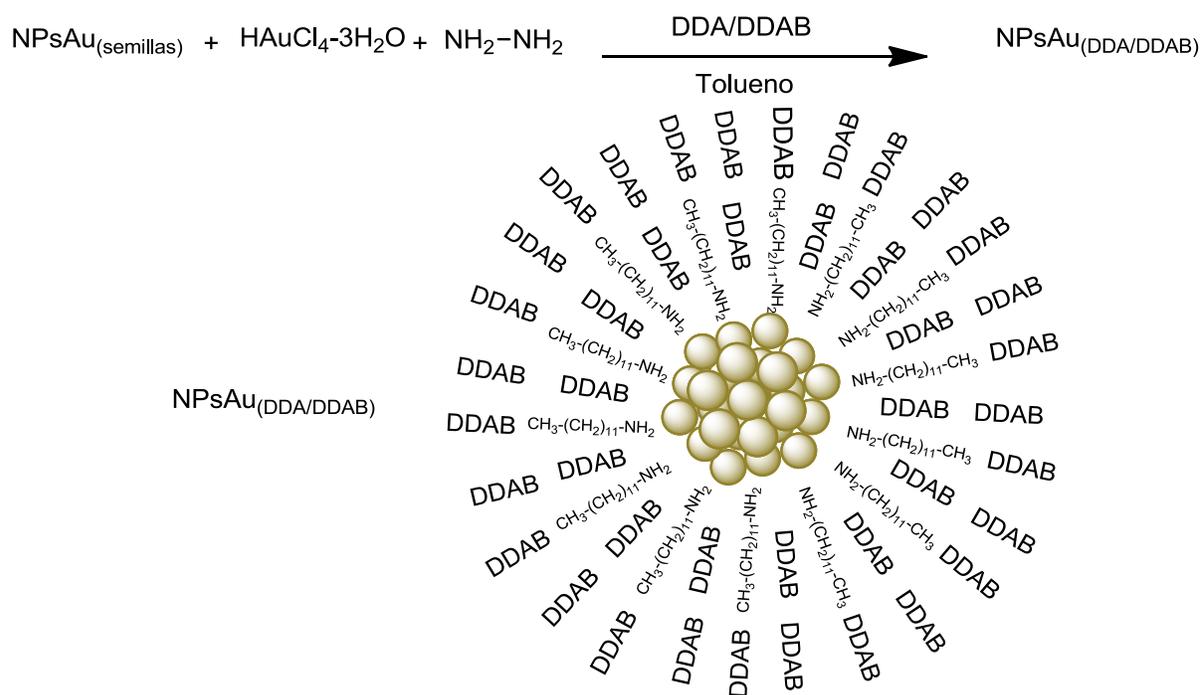
Las nanopartículas de oro se prepararon en tolueno degasado, el cual es un disolvente orgánico con una polaridad baja. Este medio orgánico es el ideal para estabilizar las nanopartículas, ya que no se aglomeran por efecto del disolvente y los reactivos y estabilizantes utilizados en la reacción son solubles en tolueno.



Esquema 5.6. Síntesis de  $\text{NPsAu}_{(\text{semillas})}$  por borohidruro de tetrabutilamonio

El método de núcleo-coraza (Core-Shell) consta de dos reacciones, la primera reacción (Esquema 5.6.), es la reducción de la sal de oro con borohidruro de tetrabutilamonio para producir nanopartículas muy pequeñas y presentan una coloración café (aproximadamente de 2.8 nm, las micrografías se encuentran en el anexo experimental), a estas nanopartículas se les denominan semillas (NPsAu<sub>(semillas)</sub>), ya que son el núcleo de las nanopartículas finales.

Las semillas se encuentran estabilizadas por aminas y por sales de amonio que están presentes en el medio de reacción. La amina que se agrega a la reacción (DDA) no interviene en la reducción del oro, este reactivo interviene en la estabilización de las semillas. El DDA estabiliza a las nanopartículas por medio de un enlace de coordinación con el oro de la superficie metálica, además la sal de amonio (DDAB) estabiliza las nanopartículas tanto electrónica como estéricamente (estabilizante electroestérico), evitando de esta forma la aglomeración de las nanopartículas. Al término de la reacción, se dejan añejar las semillas durante 24 horas para que se genere de forma adecuada el núcleo de las NPsAu y posteriormente generar la coraza con más átomos de oro, por medio de la segunda reacción.



Esquema 5.7. Síntesis de NPsAu<sub>(DDA/DDAB)</sub> por hidracina

Ya pasadas 24 horas, las semillas se utilizan en la segunda reducción de la síntesis (Esquema 5.7.). En este paso se utiliza nuevamente tolueno degasado como disolvente, por las razones anteriormente mencionadas y se adiciona más  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  que se reduce para formar la coraza de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{DDAB})}$ . Para esto se utiliza un reductor menos fuerte como la hidracina, la cual al reaccionar con el oro, forma átomos de oro que se depositan ordenadamente sobre las semillas que sirven como centros de la nucleación. La hidracina se agrega lenta y cuidadosamente con agitación vigorosa, y se observa el cambio de coloración del sistema nanoparticulado café a un rojo-morado muy intenso, dando como resultado un sistema nanoparticulado con una concentración de 7.6 mM en términos de átomos totales de oro [5]. Dado que la reacción se lleva a cabo en un medio que contiene amina y sal de amonio, las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{DDAB})}$  se estabilizan por efecto estérico y electrostático evitando que se aglomeren y se forme el bulto metálico que es termodinámicamente más estable.

Al término de la segunda reducción, las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{DDAB})}$  se deben lavar, ya que la superficie metálica está contaminada por sales y residuos de las reacciones de reducciones anteriores. Además, la sal de amonio solo se agrega para la estabilización de las nanopartículas durante la síntesis, ya que satura la superficie metálica, por lo que se debe retirar para que no intervenga y modifique la actividad catalítica de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ .

Los lavados de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{DDAB})}$  se realizan con MeOH. Este paso es de los más determinantes en la síntesis ya que si se realizan varios lavados con MeOH de forma vigorosa, las nanopartículas se empiezan a aglomerar, lo que indica que los lavados no solo retiran DDAB sino también el estabilizante DDA. Esto se observa por cambios de coloración lo cual indica un desplazamiento de la banda de plasmón y por lo tanto un aumento en el tamaño. En la figura 5.13. se muestran  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  redispersadas en tolueno después de 1, 2, 3 y 5 lavados con MeOH

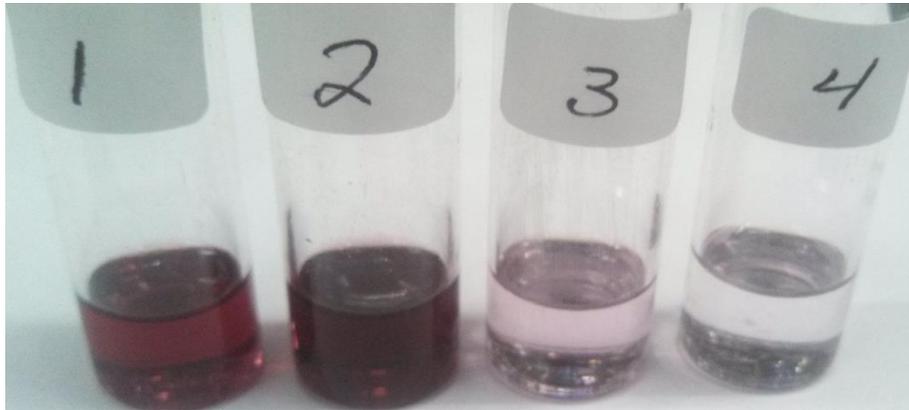


Figura 5.13. Efecto de los lavados con MeOH de NP'sAu

El efecto de los lavados se pueden observar en los siguientes espectros de UV-vis. (Figura 5.13.) Por esta razón, se decidió solo realizar un lavado, cuando se realizan dos lavados, dependiendo del manejo de la muestra, se pueden empezar a aglomerar o quedarse dispersas. Por otra parte, si se realizan 3 lavados se aglomeran de forma inmediata y por último con 5 lavados las nanopartículas se aglomeran prácticamente por completo y no se observa coloración en la disolución.

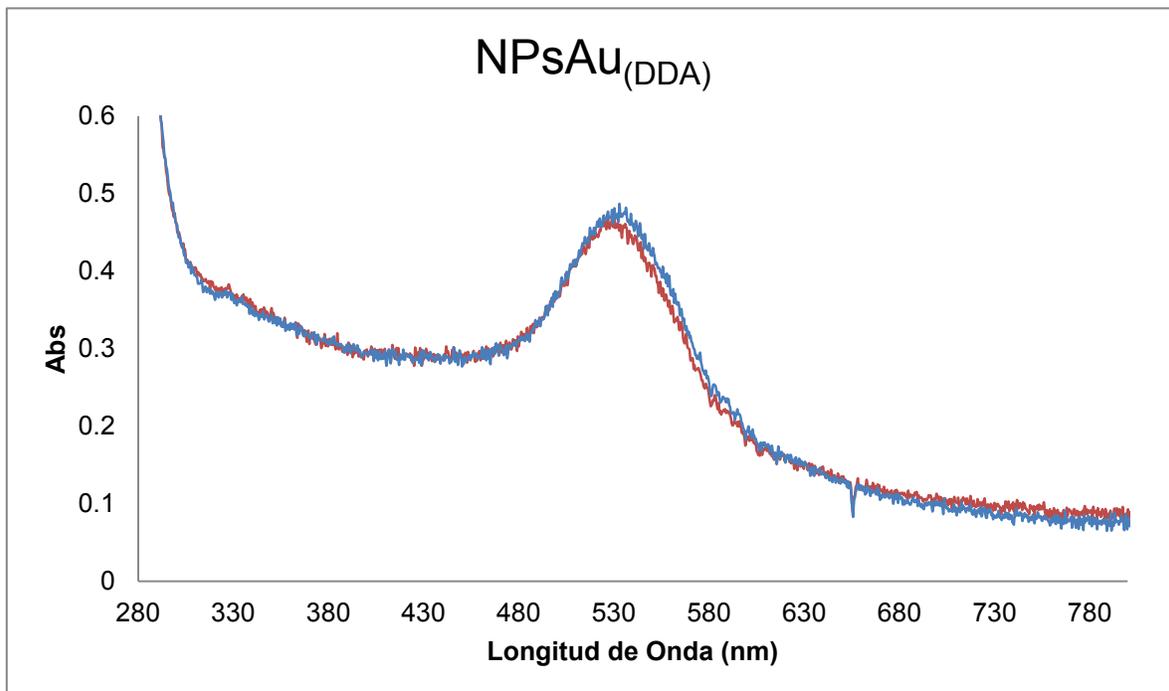


Figura 5.13. Banda de Plasmón de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ . Curva roja: nanopartículas resultantes de un lavado con MeOH; curva azul: nanopartículas resultantes de dos lavado con MeOH.

Se puede apreciar en la figura 5.13. la banda de plasmón, la cual es dependiente del tamaño que presentan las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ . Las nanopartículas resultantes de un solo lavado presentan esta banda de plasmón a una longitud de onda de 528 nm y las resultantes de dos lavados presentan esta banda a 533 nm. Esta ligera diferencia, proporciona evidencia para concluir que en las nanopartículas resultantes de los dos lavados se extrae parte de DDA que es el estabilizante, propiciando aglomeraciones entre las nanopartículas y generando tamaños más grandes. Para confirmar esta propuesta, se realizó un experimento de microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se analizó de forma más detallada las formas y tamaños que presentan las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ . Las micrografías obtenidas por el experimento de TEM se muestran a continuación. (Figura 5.14.)

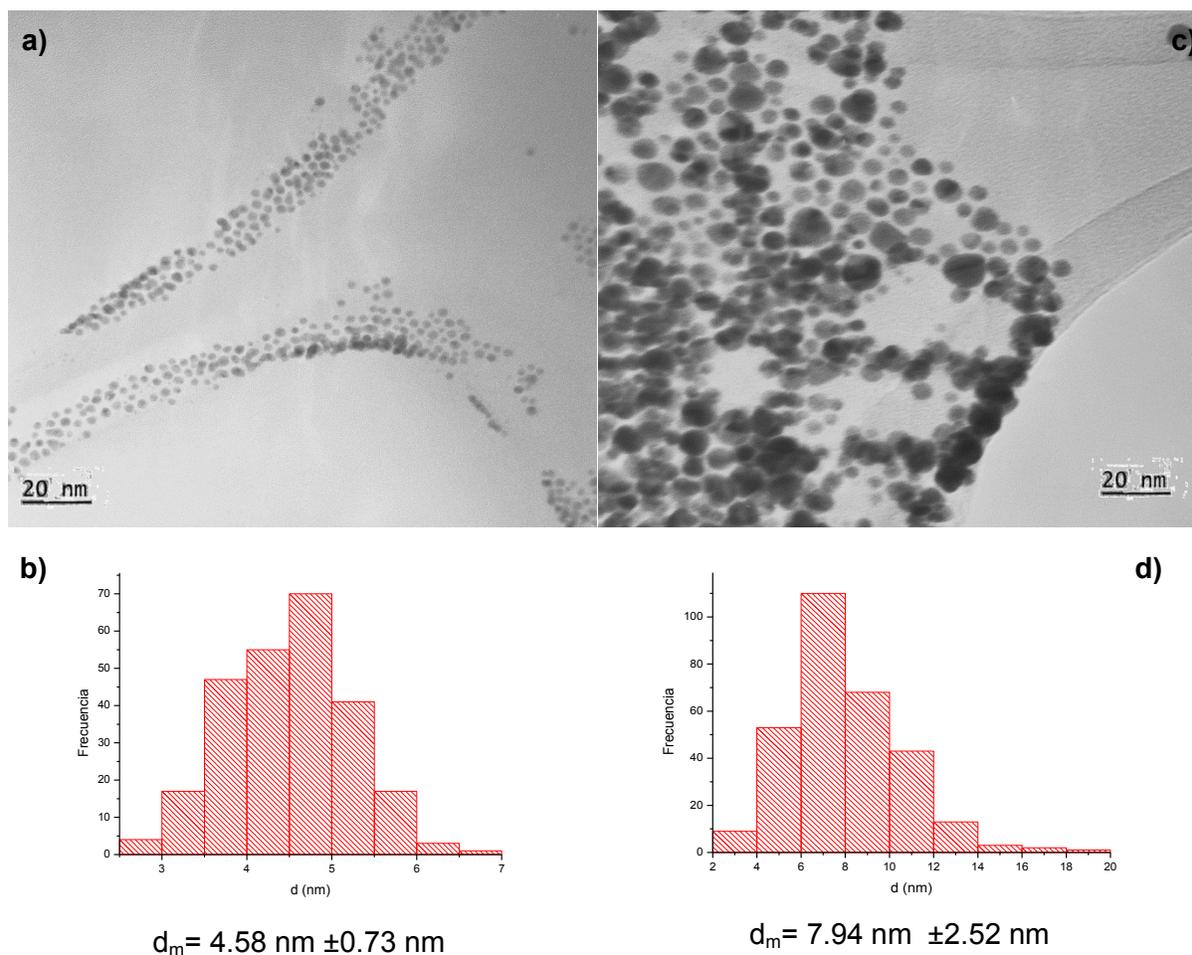


Figura 5.14. Efecto del lavado con MeOH a)  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  un lavado con MeOH, b) análisis estadístico de tamaño, c)  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  dos lavados con MeOH d) y análisis estadístico de tamaño.

En la figura 5.14. se pueden observar las nanopartículas resultantes de uno y dos lavados con MeOH. En el inciso **a** de la figura se aprecian nanopartículas con tendencias esféricas, el diámetro medio ( $d_m$ ) de las nanopartículas es de 4.50 nm y presentan una dispersión monomodal, tamaño más pequeño de lo esperado para esta síntesis. En el inciso **c** de la figura se aprecian las nanopartículas resultantes de dos lavados con MeOH, que presentan una tendencias esférica, el diámetro medio que presentan es de 7.94 nm y presentan una dispersión monomodal. El incremento de tamaño es del 76%, crecimiento generado por los lavados con MeOH por la posible descoordinación de la amina (DDA) de las nanopartículas, perdiendo de esta forma la estabilización estérica, dando como resultado su aglomeración.

A continuación se presentan los espectros de UV-vis de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  resultantes de tres y cinco lavados, donde se aprecia una gran modificación de la banda de plasmón a comparación de las muestras anteriores. (Figura 5.15.)

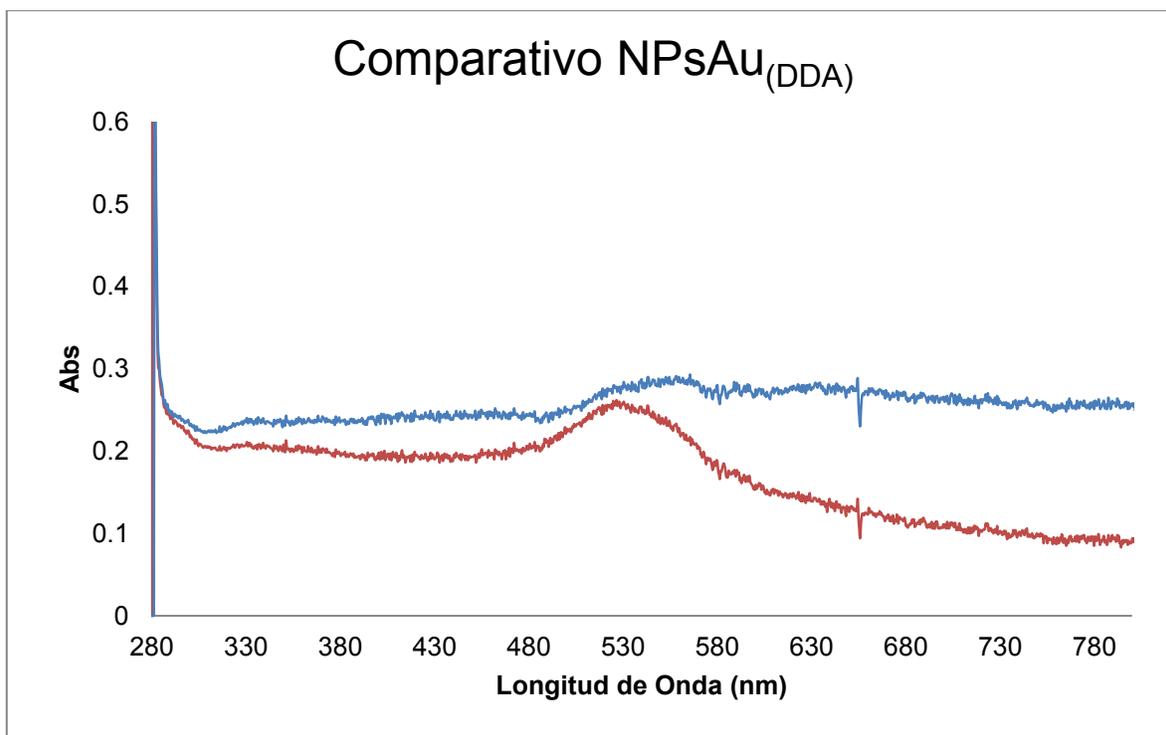


Figura 5.15. Comparativo de las bandas de plasmón de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  tres lavados con MeOH (curva roja) y cinco lavados con MeOH (curva azul).

En la gráfica de la figura 5.15. se observan los espectros de nanopartículas precipitadas. Donde se puede observar que la banda de plasmón es muy débil y se desplaza a longitudes de onda más grandes. Por medio de estos experimentos se puede apreciar la importancia de este paso en la síntesis, ya que con un inadecuado manejo de la muestra o lavados extras, las nanopartículas se aglomeran fácilmente.

Con los resultados obtenidos en la caracterización de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  se pueden comparar las técnicas de caracterización utilizadas, donde la espectroscopia de UV-vis nos da información de forma estadística la cual se debe de corroborar por medio de una técnica más poderosa. La ventaja de esta técnica es la poca complejidad para utilizarla, pero no resuelve dudas sobre el tamaño de partícula. Para llevar a cabo una caracterización más detallada es necesario realizar experimentos de TEM, que dan información sobre la forma, tamaños, dispersión y composición química de la muestra (EDS). La desventaja de esta técnica es la complejidad en el empleo y el tiempo requerido para el análisis de las muestras, además de la preparación de la muestra y los costos del análisis. Por esto mismo, no se necesitó realizar un experimento de TEM para comprobar que las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  con tres y cinco lavados, habían sufrido un gran crecimiento. Si con el desplazamiento de 4 nm en la longitud de onda equivale en este sistema a un incremento del 76%, por consiguiente, el incremento de estas dos últimas muestras se presume que sea enorme.

Con la obtención de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ , se procedió a funcionalizarlas con el ligante **TAB** y realizar el estudio fotoquímico. Este procedimiento se discutirá en la siguiente sección.

### 5.2.2 Funcionalización de las Nanopartículas de Oro

La funcionalización de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  se realiza en el sistema de rectores en paralelo, se adicionan 0.5 ml de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$  bajo atmósfera inerte, correspondiente a  $3.30 \times 10^{-7}$  moles de sitios activos. Paso siguiente, se adiciona cierta cantidad de

una disolución 2 mM de **TAB** o de **DDT** (dodeciltiol) para tener distintas proporciones de tiol en la superficie metálica. Estas cantidades se muestran a continuación en la siguiente tabla. [5]

X	μl de 2mM de TAB (mmoles)	μl de 2mM de DDT (moles)
0.00	0.0 μl	0.0 μl
0.15	24.8 μl ( $4.96 \times 10^{-8}$ moles)	24.8 μl ( $4.96 \times 10^{-8}$ moles)
0.30	49.6 μl ( $9.92 \times 10^{-8}$ moles)	49.6 μl ( $9.92 \times 10^{-8}$ moles)
0.45	74.4 μl ( $1.48 \times 10^{-7}$ moles)	74.4 μl ( $1.48 \times 10^{-7}$ moles)
0.60	94.2 μl ( $1.88 \times 10^{-7}$ moles)	94.2 μl ( $1.88 \times 10^{-7}$ moles)
0.75	124.0 μl ( $2.48 \times 10^{-7}$ moles)	124.0 μl ( $2.48 \times 10^{-7}$ moles)
1.00	165.3 μl ( $3.30 \times 10^{-7}$ moles)	165.3 μl ( $3.30 \times 10^{-7}$ moles)

Tabla 5.2. Proporción de TAB o DDT en NP'sAu

Donde X es el porcentaje que hay de tiol (**TAB** o **DDT**) respecto a los sitios activos de la superficie metálica de la nanopartícula. Por ejemplo si se tiene una  $X = 0.45$ , los sitios activos de la superficie metálica de las nanopartícula están cubiertas por un 45% del tiol y un 55% de la amina. Al agregar tiol (**TAB** o **DDT**), se está formando en la superficie metálica una capa mixta autoensambladas (mSAM), ya que se tiene en la superficie metálica aminas y tioles de forma aleatoria. (Figura 5.16.)

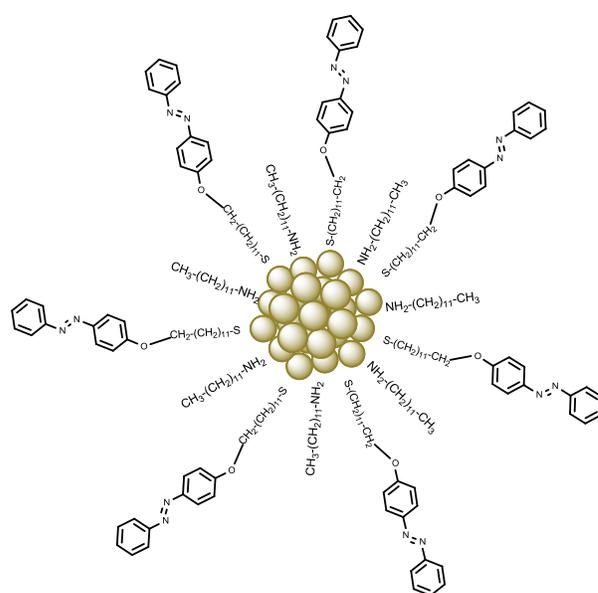


Figura 5.16. Capas mixtas autoensambladas en la superficie de una  $NPsAu_{(DDA/TAB)}$

Es muy importante resaltar que tanto las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{TAB})}$  o  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{DDT})}$  tienen dos distintos tipos de estabilizantes, uno con una coordinación más fuerte (tiolato) y otro con una más débil (amina). La coordinación fuerte del tiol se requiere para que no se aglomeren las nanopartículas, en el caso de **TAB**, se emplea para brindarles propiedades fotodinámicas por medio del grupo funcional azobenceno.

En el caso de la coordinación débil de la amina, es necesaria para generar sitios activos en la catálisis, ya que esta amina se puede descoordinar fácilmente para que entre el sustrato e interactúe con la superficie metálica para llevar a cabo la reacción catalítica deseada como se muestra esquemáticamente en la figura 5.17. Al término de la reacción catalítica, la amina se vuelve a coordinar a la superficie metálica y se regresa al mismo arreglo que originalmente se tenía en la nanopartícula.[5]

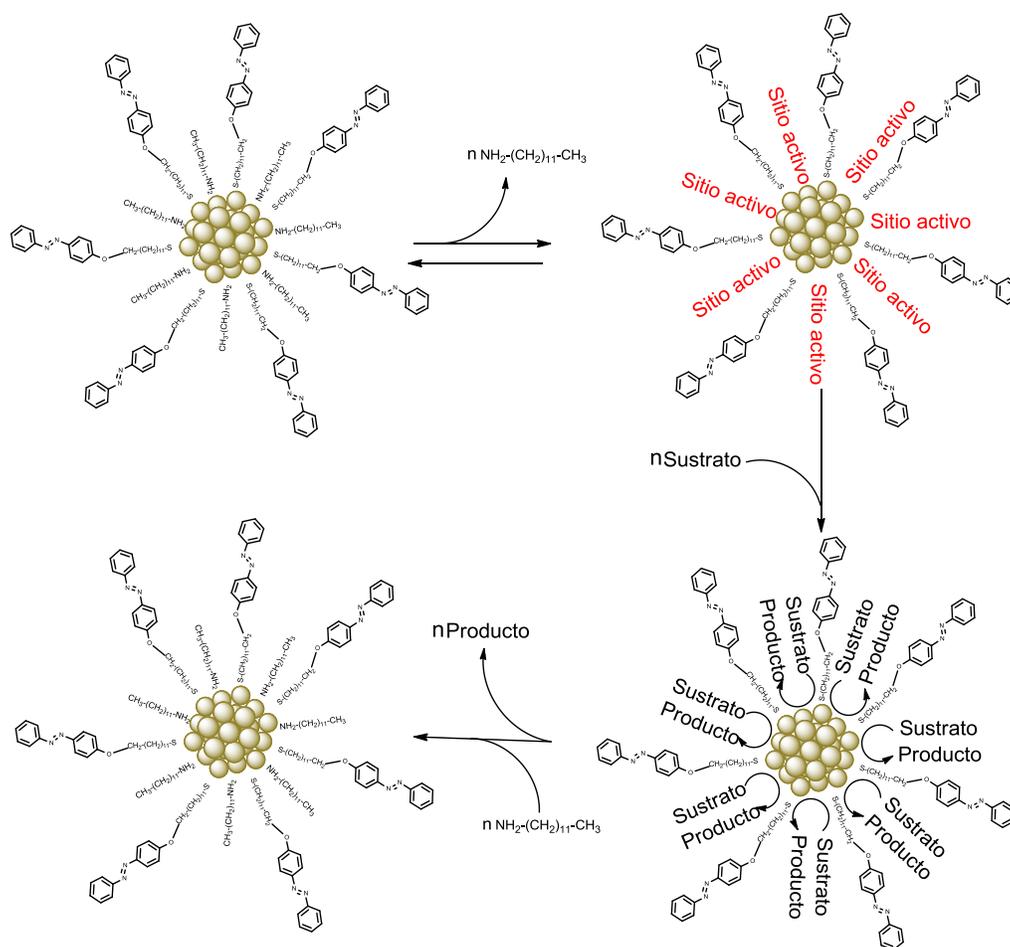


Figura 5.17. Generación del sitio activo facilitado por las capas mixtas autoensambladas

La caracterización de las nanopartículas funcionalizadas con el ligante tioazobenceno ( $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/x\text{TAB})}$ ) se realizó de la misma forma que con las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA})}$ . Primero se realiza la caracterización de las nanopartículas por medio de espectroscopia de UV-vis y posteriormente por medio del análisis de los experimentos de TEM.

En el experimento de UV-vis de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$ , se puede observar la transición de **TAB** y la banda del plasmón de las nanopartículas. La transición del ligante **TAB** en una configuración *trans* se encuentra a una longitud de onda de 334 nm, la banda de plasmón de las nanopartículas se encuentra a una longitud de onda de 528 nm. (Figura 5.18.)

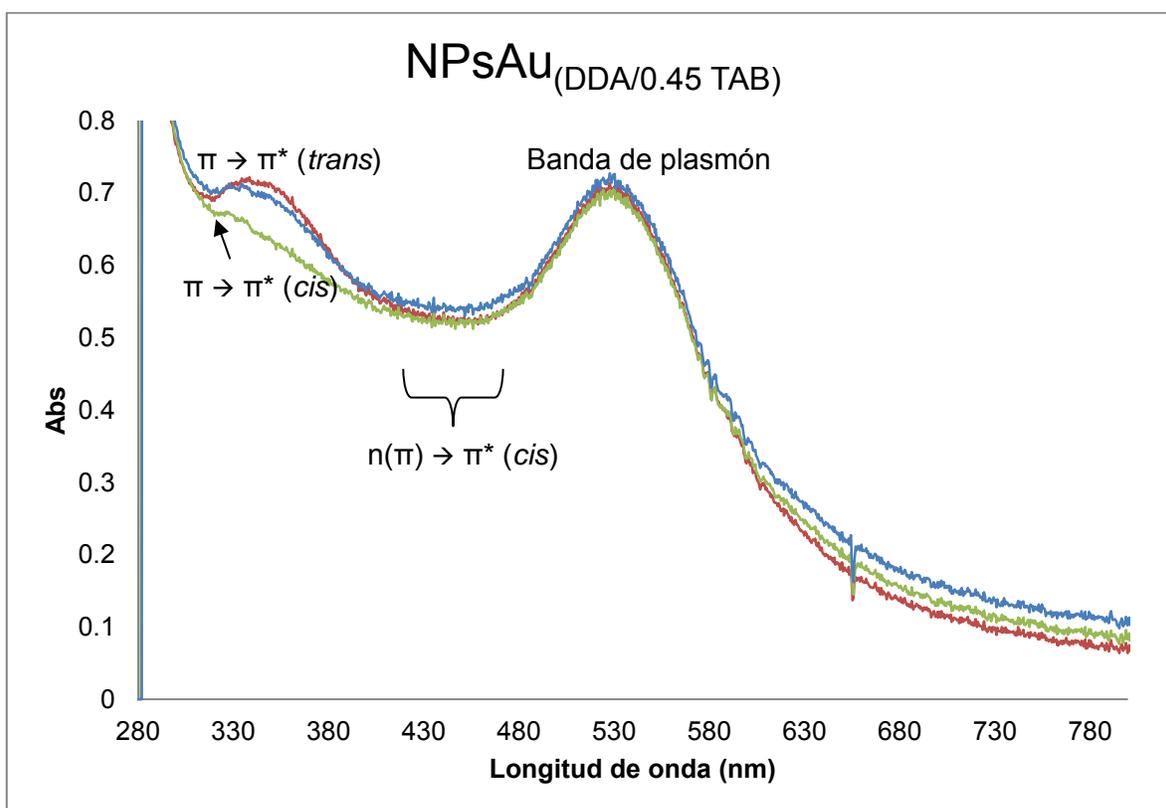


Figura 5.18. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

La banda que se localiza a 334 nm corresponde a la transición electrónica de un orbital  $\pi$  a un orbital  $\pi^*$  del grupo azobenceno, esta señal se encuentra ligeramente desplazada con respecto al espectro del ligante (Figura 5.12.), este es un posible indicativo de que se está coordinando el ligante **TAB** a las nanopartículas. [1, 5] La banda del ligante en configuración *trans* pasa de una longitud de onda de 345 nm a 334 nm cuando se encuentra coordinado a las nanopartículas de oro y la banda de plasmón no sufre un cambio notorio. Además, **TAB** aún presenta el fenómeno de cambio de configuración al ser irradiada con luz UV, ya que desaparece la señal de 334 nm y solo se logra observar una señal correspondiente a la configuración *cis* del ligante, que se encuentra a una longitud de onda de 324 nm, la segunda señal no se logra observar porque se encuentra traslapada con la banda de plasmón de las nanopartículas. Por último, al irradiar la muestra con luz blanca, se observa como reaparece la banda del ligante correspondiente a la configuración *trans*. (Figura 5.18.)

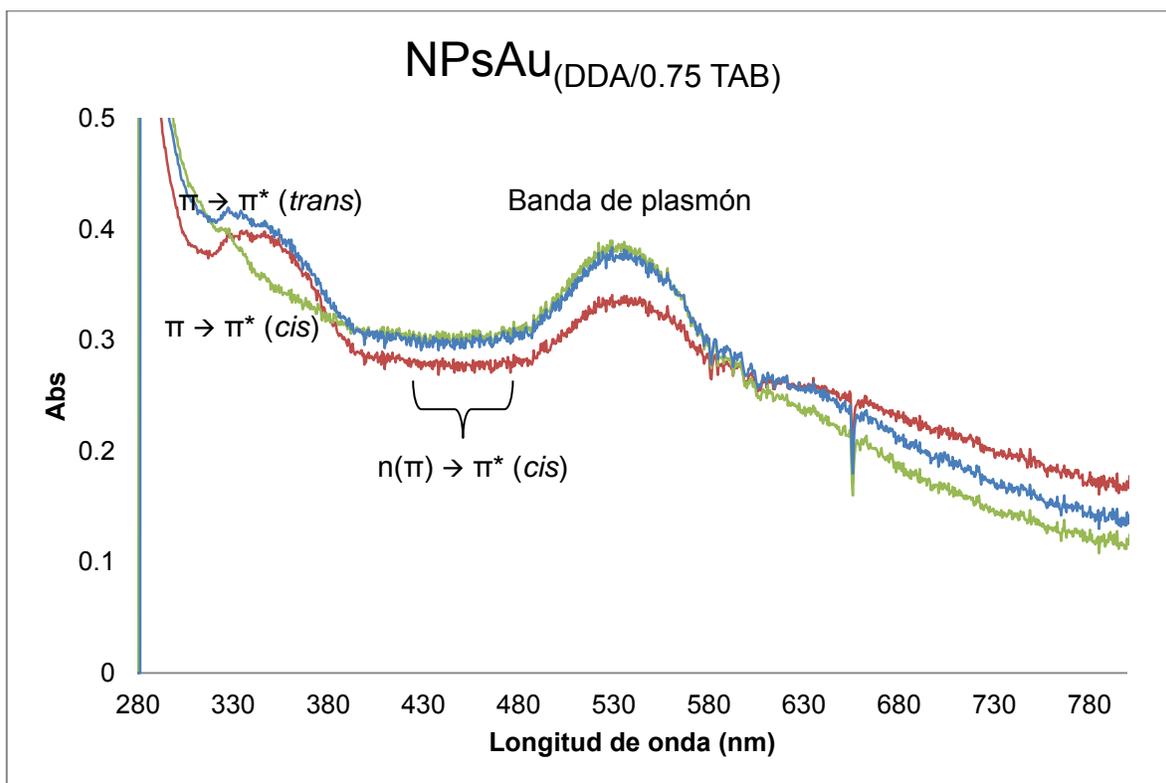


Figura 5.19. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/0.75 TAB)</sub> en el UV. La curva roja es el espectro de NPsAu<sub>(DDA/0.45 TAB)</sub> en su estado basal; la curva verde muestra a las NPsAu<sub>(DDA/0.75 TAB)</sub> al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las NPsAu<sub>(DDA/0.75 TAB)</sub> al ser irradiadas con luz blanca.

En la figura 5.19. el espectro de UV-vis de la muestra  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$ , presenta una banda de plasmón que está sufriendo una deformación desde la primera medición (curva roja), ya que esta señal no se presenta tan fina como en el espectro pasado (Figura 5.18.). Esta deformación se le atribuye a la precipitación de las nanopartículas por la alta concentración de **TAB** ya que hay un cambio en la polaridad de las nanopartículas generado por la coordinación de **TAB**, y no por un efecto fotodinámico. Al ser irradiada la muestra con luz UV (360nm) (curva verde), desaparece la señal  $\pi$  a  $\pi^*$  correspondiente a la configuración *trans* de **TAB** y se observa algo no esperado, en vez de que disminuya la banda de plasmón, lo cual implicaría la aglomeración y sedimentación de las nanopartículas, la señal se hace más fina, lo cual parecería indicar la redispersión de las nanopartículas. Por último, al ser irradiada la muestra con luz blanca (curva azul), reaparece la señal correspondiente a la configuración *trans* de **TAB** y la banda de plasmón básicamente no cambia. Este fenómeno de redispersión solo se observa en las muestras de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  y  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/1.00 \text{ TAB})}$ , muestras que presentan un exceso de **TAB**, se propone que la redispersión de las nanopartículas es causada por la perturbación del sistema nanoparticulado por la luz UV y luz blanca. Esta propuesta se debe de comprobar diseñando experimentos donde se pueda controlar de mejor forma las condiciones de irradiación de las nanopartículas funcionalizadas.

En esta serie de experimentos no se observa el desplazamiento de la banda de plasmón a mayores longitudes de ondas inducido por la irradiación de luz UV, lo cual indicaría la agregación de las nanopartículas por un efecto fotodinámico. Aunque se logra observar en muestras con exceso de **TAB** la redispersión de ellas cuando las muestras precipitan espontáneamente, acontecimiento que pasa en concentraciones altas de **TAB**. Los resultados condensados de las transiciones se pueden observar en la siguiente tabla.

Muestra	Transición del ligante TAB ( <i>trans</i> )	Banda de plasmón
NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	330 nm	528 nm
NPsAu <sub>(DDA/0.30 TAB)</sub>	335 nm	528 nm
NPsAu <sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>	336 nm	526 nm
NPsAu <sub>(DDA/0.60 TAB)</sub>	334 nm	526 nm
NPsAu <sub>(DDA/0.75 TAB)</sub>	340 nm	532 nm
NPsAu <sub>(DDA/1.00 TAB)</sub>	338 nm	557 nm

Tabla 5.3. Análisis por UV-vis de NPsAu funcionalizadas con TAB a diferentes proporciones

Todos los experimentos que se realizaron modificando la cantidad de **TAB** muestran prácticamente el mismo comportamiento, es decir no presentan efecto de aglomeración-dispersión, excepto las muestras con un exceso de **TAB** ( $X=0.75$  y  $X=1.00$ ). Estas muestras presentan una curva más fina con respecto a los sistemas nanoparticulados NPsAu<sub>(DDA/0.15-0.60 TAB)</sub>, NPsAu<sub>(DDA/0.75 TAB)</sub> y NPsAu<sub>(DDA/1.00 TAB)</sub> al ser irradiado con luz UV, se comporta de manera similar a NPsAu<sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>, al igual que con la luz blanca. En el caso de la luz UV, se esperaba para todos los sistemas, la aglomeración de ellas. Una posible explicación es que se irradia con mucha intensidad, dando como resultado un aumento en la temperatura del sistema y redispersando las nanopartículas de esta forma. En el caso de la luz blanca, lo que se esperaba es que se redispersaran las nanopartículas por el cambio del momento dipolar de **TAB**. Los experimentos que no se analizaron en esta sección se incluyen en el anexo experimental al final de este trabajo (B.3. a B.8.).

A continuación se muestra la caracterización por TEM de ciertas muestras representativas de las nanopartículas funcionalizadas con **TAB** a distintas proporciones. Las muestras restantes se pueden encontrar en el anexo experimental de este trabajo B.9. a B.15..

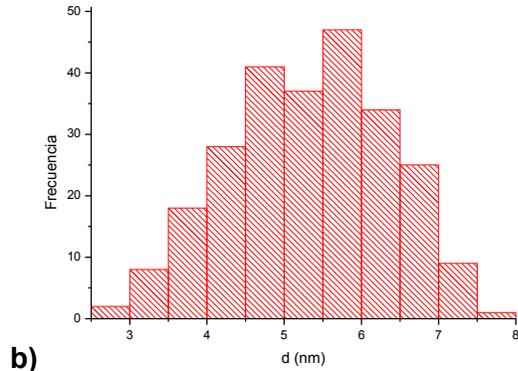
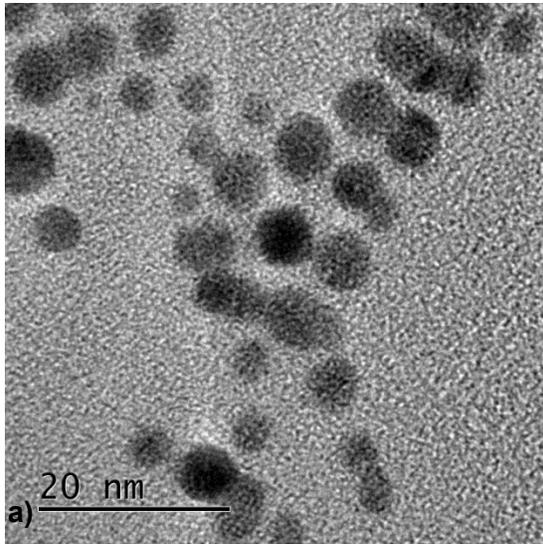


Figura 5.20. a) Micrografías de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  b) análisis estadístico  $d_m = 5.32 \text{ nm} \pm 1.02 \text{ nm}$

En el caso de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  (Figura 5.20.), se observan nanopartículas dispersas con tendencias esféricas, el diámetro medio que presentan es de 5.32 nm. Presentan una dispersión bimodal, aunque la mayoría de las nanopartículas se encuentran en un intervalo de 4 nm a 7 nm.

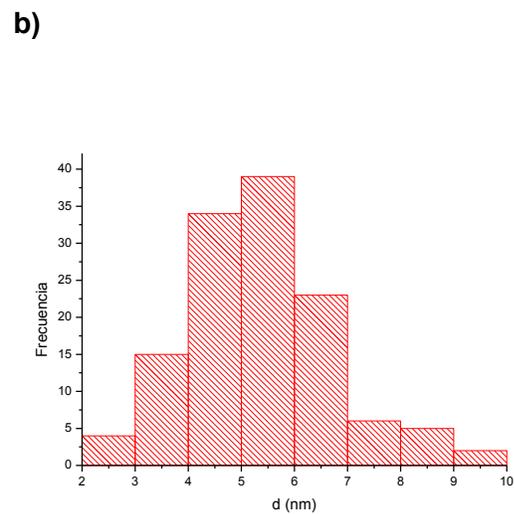
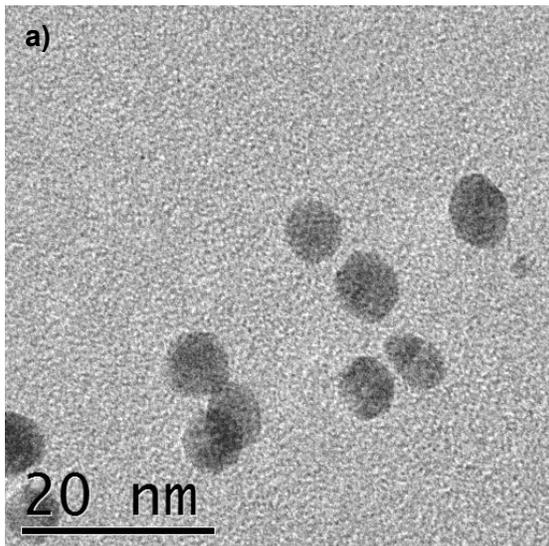


Figura 5.21. a) Micrografías de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  b) análisis estadístico  $d_m = 5.39 \text{ nm} \pm 1.42 \text{ nm}$

En el caso de las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  (Figura 5.21.), se observan nanopartículas más dispersas que en el caso anterior, estas nanopartículas presentan una tendencia esférica. El diámetro medio que presentan es de 5.39 nm. Presentan una dispersión monomodal, porque la mayoría de las nanopartículas analizadas tienen un diámetro cercano a 5.39 nm, aunque se observan nanopartículas desde 2 nm hasta 10 nm.

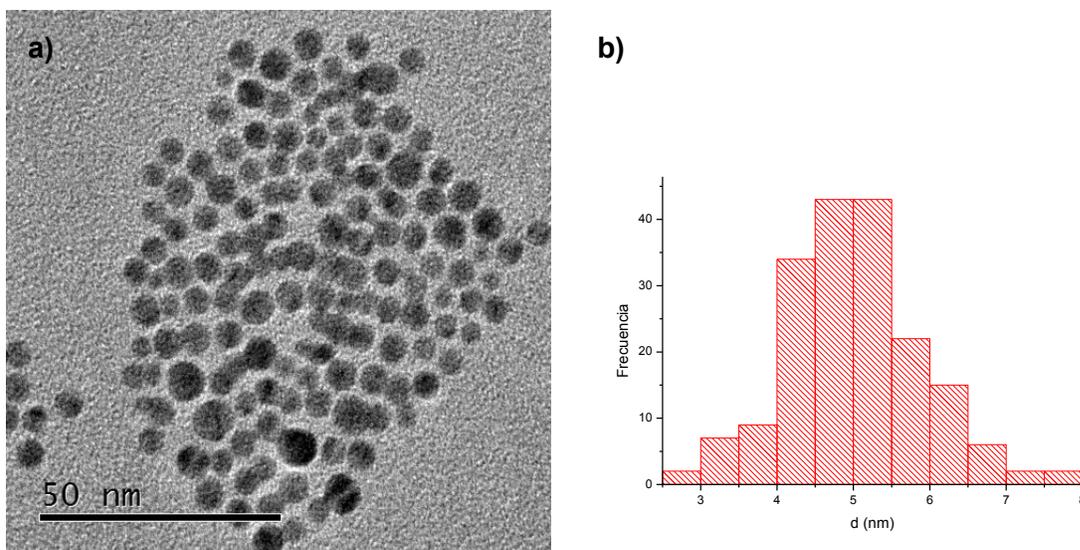


Figura 5.22. a) Micrografías de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  b) análisis estadístico  $d_m = 5.06 \text{ nm} \pm 0.93 \text{ nm}$

En la micrografía de la figuras 5.22. se muestran las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/x=0.75 \text{ TAB})}$ , éstas presentan una tendencia esférica, tienden a formar cúmulos, posiblemente por el aumento del ligante **TAB** en la superficie. En estos cúmulos, las nanopartículas se encuentran dispersas, es decir, se logra apreciar una de otra, además esta muestra presenta una dispersión monomodal, ya que se observan tamaños más homogéneos y la mayoría de las nanopartículas están en un intervalo de 4 nm a 5.5 nm, dando como resultado un diámetro medio de 5.06 nm.

La última parte de la caracterización de las nanopartículas de oro funcionalizadas con **TAB**, es la obtención de un espectro de EDS. Este espectro se obtiene en el mismo experimento de TEM y brinda información cualitativa sobre los elementos presentes en el nanomaterial. El espectro es similar en todas las muestras, ya que

el detector del EDS no es lo suficientemente sensible para encontrar azufre del grupo tiolato o nitrógeno del grupo azobenceno en las muestras estudiadas. (Figura 5.23.)

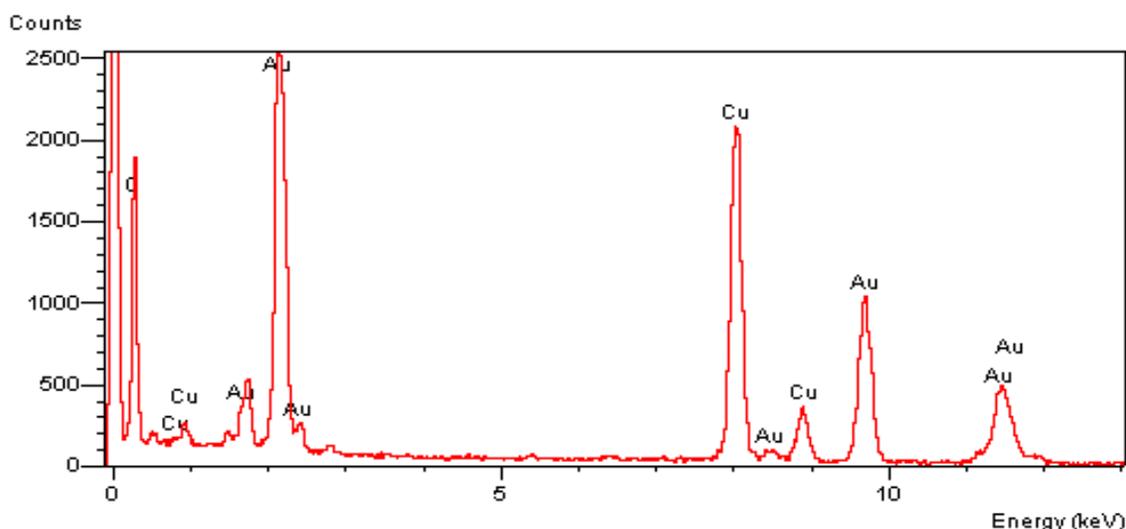


Figura 5.23. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/0.75 TAB)</sub>

En el espectro de la figura 5.23. se observa que la muestra presenta oro. Las señales de cobre y de carbono son por parte de la rejilla donde van soportadas las nanopartículas cuando se realiza el experimento de TEM. En la tabla 5.4. se resumen los resultados de los experimentos por TEM de todas las nanopartículas analizadas.

Muestra	Diámetro medio	Desviación estándar	Microanálisis EDS
NPsAu <sub>(DDA/DDAB)</sub>	4.58 nm	±1.17 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA)</sub>	4.58 nm	±0.73 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	6.46 nm	±1.32 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA/0.30 TAB)</sub>	5.32 nm	±1.02 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>	5.39 nm	±1.42 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA/0.60 TAB)</sub>	5.88 nm	±0.97 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA/0.75 TAB)</sub>	5.06 nm	±0.93 nm	Au, C, Cu
NPsAu <sub>(DDA/1.00 TAB)</sub>	4.99 nm	±0.98 nm	Au, C, Cu

Tabla 5.4. Análisis por TEM de NPsAu funcionalizadas con TAB a diferentes proporciones

Se puede observar en la tabla 5.4. la diferencia de los diámetros de las nanopartículas funcionalizadas con el ligante **TAB**. Donde se pueden observar

algunas tendencias, la primera tendencia es que entre mayor sea la cantidad de **TAB** en las nanopartículas, estas presentan un diámetro menor. La segunda tendencia que se puede observar de estos datos es que entre mayor sea la cantidad de **TAB** en las nanopartículas, éstas tienden a ser más homogéneas, ya que la desviación estándar de tamaños es menor, exceptuando a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/\text{X}=0.45 \text{ TAB})}$ , que no siguen ninguna de las dos tendencias que se acaban de comentar, seguramente por errores experimentales o en la preparación de la muestra.

Con estos resultados, se puede proponer que en el proceso de funcionalización con el ligante **TAB** a bajas proporciones, las nanopartículas se desestabilizan propiciando la aglomeración de ellas, ya que en todos los casos hay un crecimiento en los tamaños. Por otra parte, al aumentar la cantidad de **TAB** en las nanopartículas, se reduce la desestabilización de ellas, generando nanopartículas más estables.

### 5.3 Hidrosililación Catalítica con Nanopartículas de Oro

A continuación se discuten los resultados obtenidos en hidrosililación de acetofenona con difenilsilano, utilizando nanopartículas de oro como el catalizador. Se realizaron varias pruebas catalíticas funcionalizando las nanopartículas con **TAB** y **DDT** a diferentes proporciones. Se sabe que esta reacción catalítica en su modalidad homogénea puede ir por dos mecanismos y al mismo tiempo dos compuestos diferentes en la reacción catalítica, el mecanismo puede ir por una eliminación reductora o por una  $\beta$ -eliminación generando cada uno un producto diferente. (Figura 5.24.) [7]

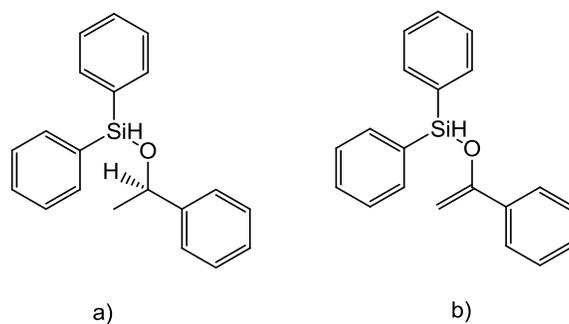
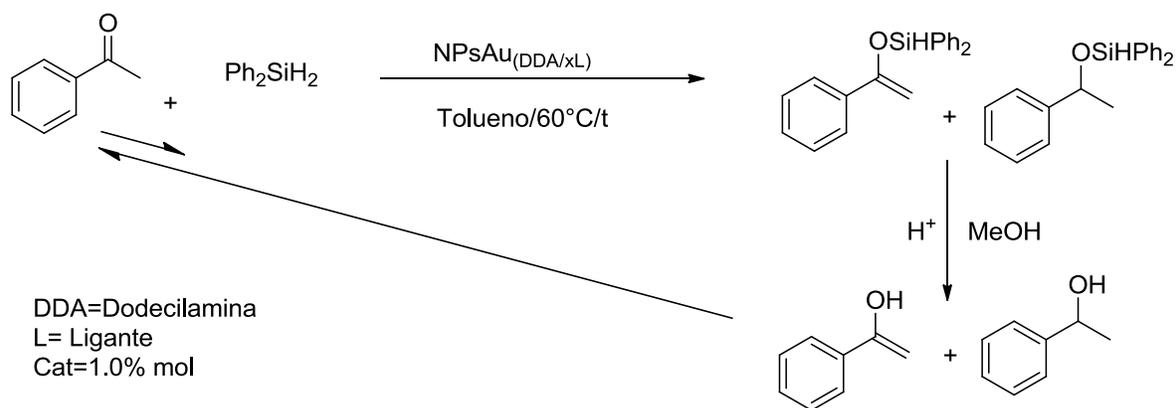


Figura 5.24. Producto catalítico resultante de a) una eliminación reductora y b) de una  $\beta$ -eliminación

Se realizaron las primeras pruebas de la reacción de hidrosililación catalítica de acetofenona con difenilsilano utilizando las nanopartículas de oro como catalizador. (Esquema 5.8.)



Esquema 5.8. Reacción de hidrosililación catalítica de acetofenona con difenilsilano por medio de nanopartículas de oro

Los resultados obtenidos de las primeras pruebas se pueden observar en la siguiente tabla. (Tabla 5.5.)

Tabla 5. 1. Resultados de hidrosilación catalítica con nanopartículas de oro<sup>a</sup>

Experimento	Sistema <sub>(Ligante)</sub>	Estequiometria	Temperatura (tiempo)	Conversión (feniletanol)
1	NPsAu <sub>(DDA)</sub>	1:2 (acetofenona /difenilsilano)	60°C (1)	96%
2	NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	1:2 (acetofenona /difenilsilano)	60°C (1)	38%
3	NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	1:2 (acetofenona /difenilsilano)	60°C (2)	47%
4	NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	1:2 (acetofenona /difenilsilano)	60°C (4)	45%
5	NPsAu <sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>	1:4 (acetofenona /difenilsilano)	60°C (4)	83%

<sup>a</sup>NPsAu (átomos en superficie) 0.000326 moles (1% de cat); disolvente 500 µl tolueno degasado; 850 RPM; t= tiempo en horas.

Las conversiones de las reacciones catalíticas se determinaron por cromatografía de gases (CG). En la reacción solo se identifica un producto catalítico y es el resultante de la eliminación reductora. Se lleva a cabo una reacción de hidrólisis con MeOH y HCl (10%) para formar y cuantificar el feniletanol por CG. En el experimento 1 (Tabla 5.1.), se observa una muy buena actividad catalítica de las nanopartículas ya que presentan una conversión del 96% a una hora. Se realizó este mismo experimento con las mismas condiciones de reacción utilizando NPsAu<sub>(DDA/0.15 TAB)</sub> (experimento 2) dando como resultado una disminución de la actividad catalítica (38%). Se decidió en el experimento 3 aumentar el tiempo de reacción a 2 horas, dando como resultado una ligera mejora en la conversión (47%). En el experimento 4 se decidió duplicar el tiempo de reacción donde se obtuvo prácticamente la misma conversión del experimento 3 (45%). Por último, en el experimento 5 se decidió aumentar la concentración de uno de los reactivos (difensilano), para aumentar la velocidad de la reacción catalítica y con esta modificación se obtuvo una conversión del 83%.

Para explicar estos resultados, se propone que al ocupar sitios activos de la nanopartícula con **TAB**, disminuye la actividad del nanocatalizador, sin embargo al aumentar el tiempo de reacción no se observó un incremento significativo en la conversión, por lo que se propone que existe una reacción parásita que consume el difenilsilano. Al aumentar la concentración de difenilsilano se aumenta la velocidad de la reacción catalítica y de esta manera se obtiene una conversión más alta.

Con las condiciones de reacción del experimento 5, se realizaron las pruebas catalíticas de las demás proporciones, además se funcionalizaron las nanopartículas con **TAB** y **DDT**. Con los resultados de **DDT**, se puede observar si el grupo azobenceno de **TAB** influye en la reacción catalítica. Los resultados de estas pruebas catalíticas se muestran en la siguiente tabla. (Tabla 5.6.)

Tabla 5.6. Resultados de hidrosililación catalíticas variando la cantidad de TAB y DDT en nanopartículas de oro<sup>a</sup>

Cat = NPsAu <sub>(DDA/XL)</sub>	L = TAB		L = DDT	
	Experimento	Conversión (feniletanol)	Experimento	Conversión (feniletanol)
X=0.00 <sup>b</sup>	1	96%*	1	96%*
X=0.15	5	83%	6	80%
X=0.30	7	65%	8	71%
X=0.45	9	74%	10	67%
X=0.60	11	76%	12	77%
X=0.75	13	77%	14	74%
X=1.00	15	75%	16	69%

<sup>a</sup> Acetofenona 0.0326 moles / difenilsilano 0.1304 moles (1:4), NPsAu (átomos en superficie 1% de cat), 500 µl tolueno degasado, 4 horas, 60 °C, 850 RPM.

<sup>b</sup> Acetofenona 0.0326 moles / difenilsilano 0.0652 moles (1:2), NPsAu (átomos en superficie 1% de cat), 500 µl tolueno degasado, 1 hora, 60 °C, 850 RPM.

De los resultados obtenidos se creó un gráfico que representa la tendencia de las pruebas catalíticas. (Figura 5.25.)

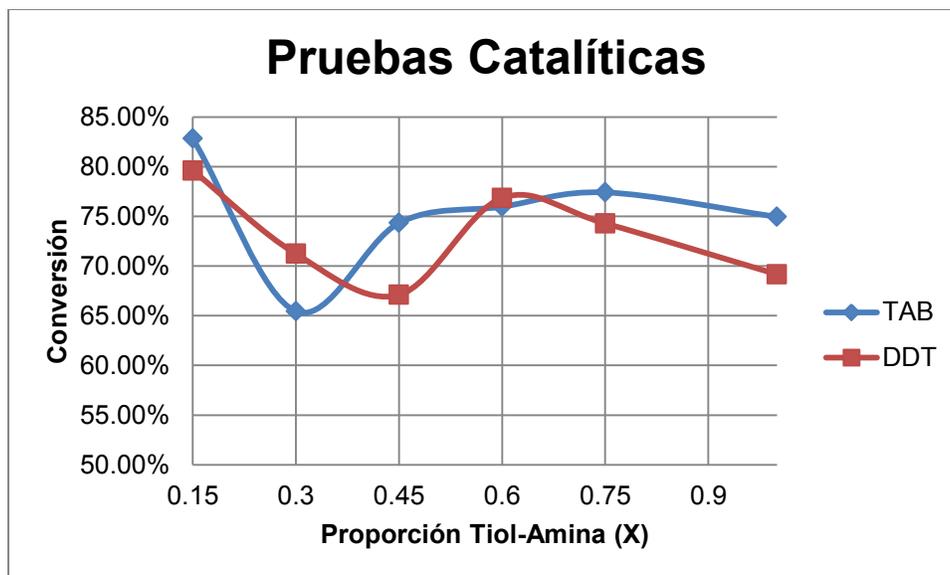


Figura 5.25. Gráfico de pruebas catalíticas

Por medio de este gráfico, no se observa la tendencia que se había planteado en la hipótesis de que entre más tiol tuvieran las nanopartículas, menor iba a ser la actividad catalítica de la reacción, dada la saturación de sitios activos por el tiol. A una concentración de  $X=0.15$  de **TAB**, disminuye la actividad catalítica de las nanopartículas, pero a partir de  $X=0.30$  (**TAB**) y  $X=0.45$  (**DDT**), la actividad catalítica aumenta. Una posible explicación para esto es que se generan compuestos moleculares a concentraciones altas de tiol y que estos compuestos moleculares de oro son las especies activas en la reacción catalítica, fenómeno que se ha observado en el grupo de trabajo.[9] Esta hipótesis daría explicación al aumento de conversión en las pruebas catalíticas. Otro factor que se puede observar en la figura 5.25. es que las nanopartículas con **TAB** y **DDT** presentan una actividad muy similar. Con la comparación de los resultados se puede proponer que el grupo azobenceno no interviene significativamente en el comportamiento catalítico de las nanopartículas.

Una forma indirecta para saber si se están formando compuestos moleculares es por medio de experimentos de TEM de las muestras catalíticas al finalizar la reacción, ya que se espera una variación en los tamaños de las nanopartículas que comprueben esta hipótesis. Por esto mismo se realizaron los experimentos de TEM de las muestras con **TAB** con una  $X= 0.30, 0.45$  y  $0.75$  y que son estos experimentos donde se podría observar si hay alguna diferencia en estos sistemas. Las micrografías de estos experimentos se presentan a continuación junto con el análisis estadístico de cada uno de ellas.

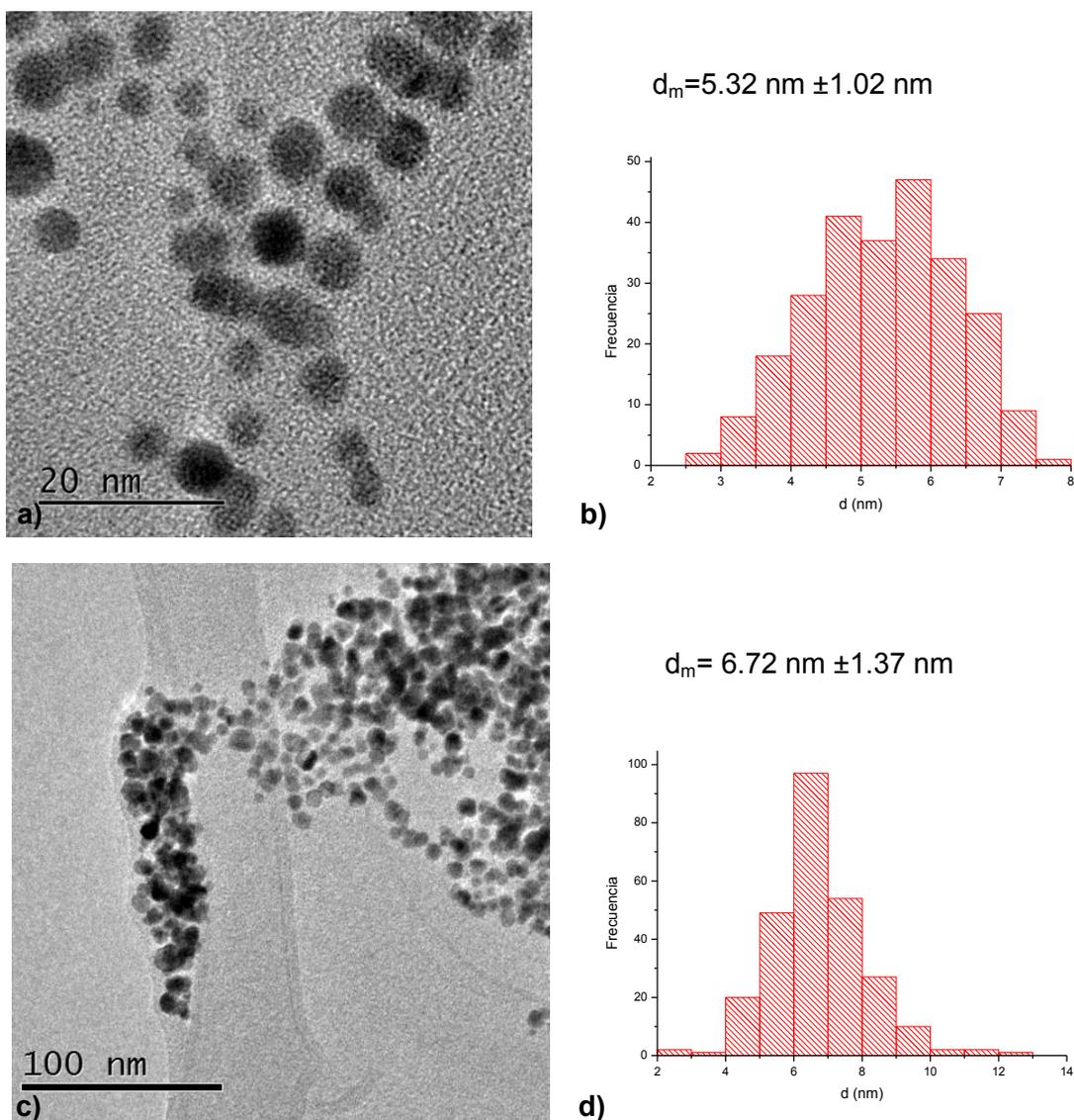
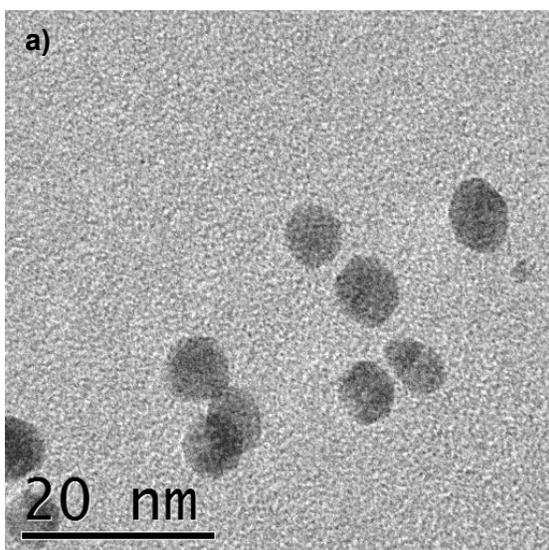
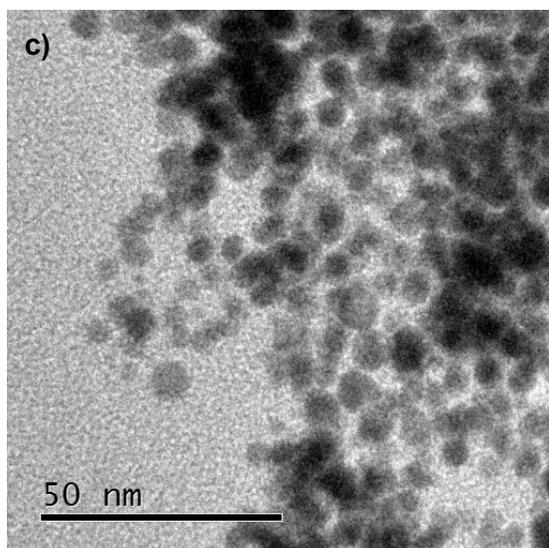
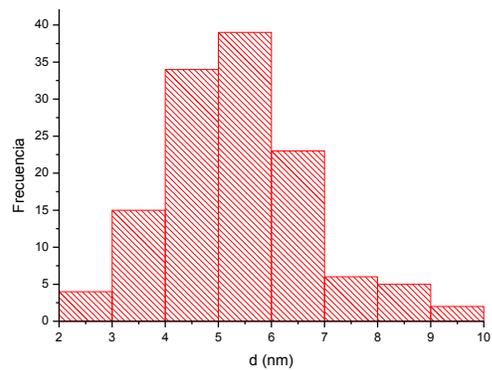


Figura 5.26. a) Micrografía de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$ ; b) análisis estadístico; c) micrografía de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  después de la reacción catalítica; d) análisis estadístico.



b)

$$d_m = 5.39 \text{ nm} \pm 1.42 \text{ nm}$$



d)

$$d_m = 5.64 \text{ nm} \pm 1.17 \text{ nm}$$

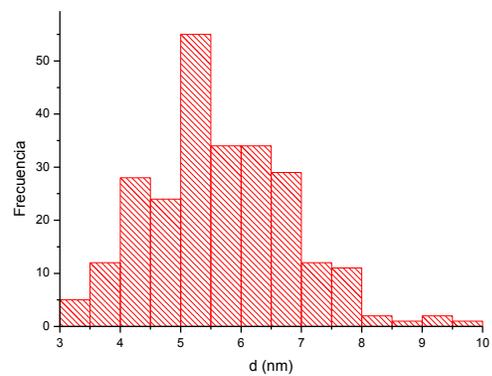
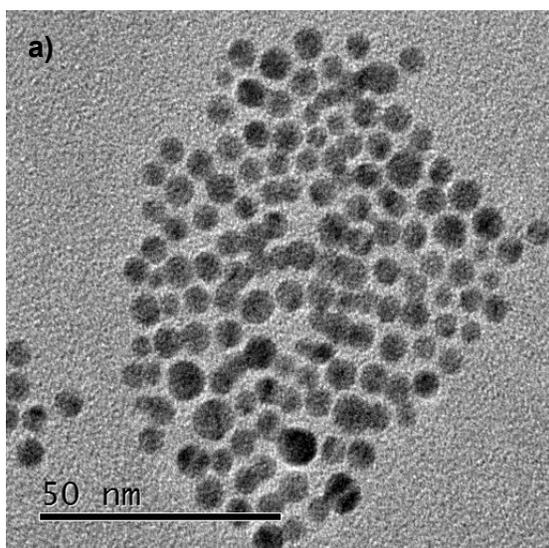
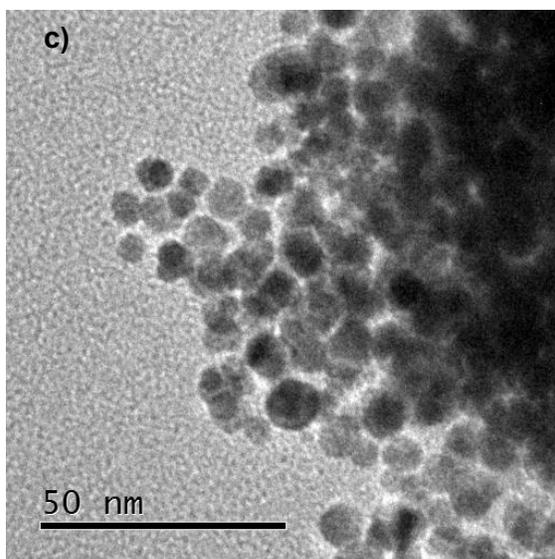
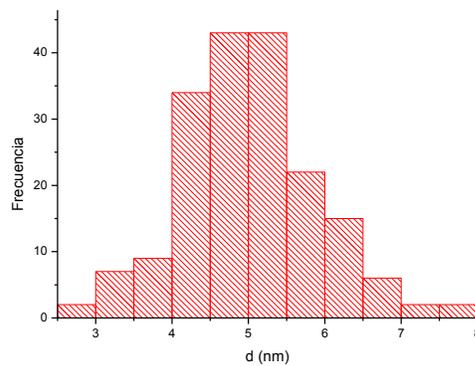


Figura 5.27. a) Micrografía de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$ ; b) análisis estadístico; c) micrografía de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  después de la reacción catalítica; d) análisis estadístico.



**b)**

$$d_m = 5.06 \text{ nm} \pm 0.93 \text{ nm}$$



**d)**

$$d_m = 6.38 \text{ nm} \pm 1.59 \text{ nm}$$

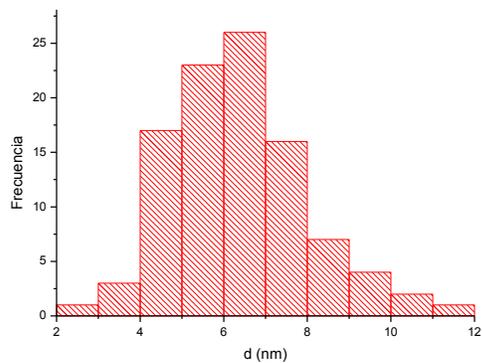


Figura 5.28. a) Micrografía de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$ ; b) análisis estadístico; c) micrografía de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  después de la reacción catalítica; d) análisis estadístico.

Al comparar las micrografías de antes y después de la reacción catalítica de estos 3 experimentos, se puede comentar que después de la reacción catalítica las nanopartículas aumentan su tamaño, esto sucede en las muestras con  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  (incremento del 26%) y  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  (incremento del 26%). En  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  se observa un ligero crecimiento del 4%. Algo que sí se puede comentar de los 3 experimentos es que la dispersión de tamaños de las muestras es mayor, indicando que hay partículas de menor y mayor tamaño que las del promedio. Una explicación para la formación de partículas más grandes, es que las nanopartículas al interactuar con los sustratos, sean desestabilizadas y formen agregados más grandes al término de la reacción; posible razón de la disminución de la actividad catalítica en  $X=0.15$  a  $X=0.45$ . Por otra parte, una posible explicación para la obtención de partículas más pequeñas sería la formación de compuestos moleculares y que estos compuestos sean las especies activas en catálisis. De esta forma se podría explicar el aumento en la conversión después de la proporción de  $X=0.45$ .

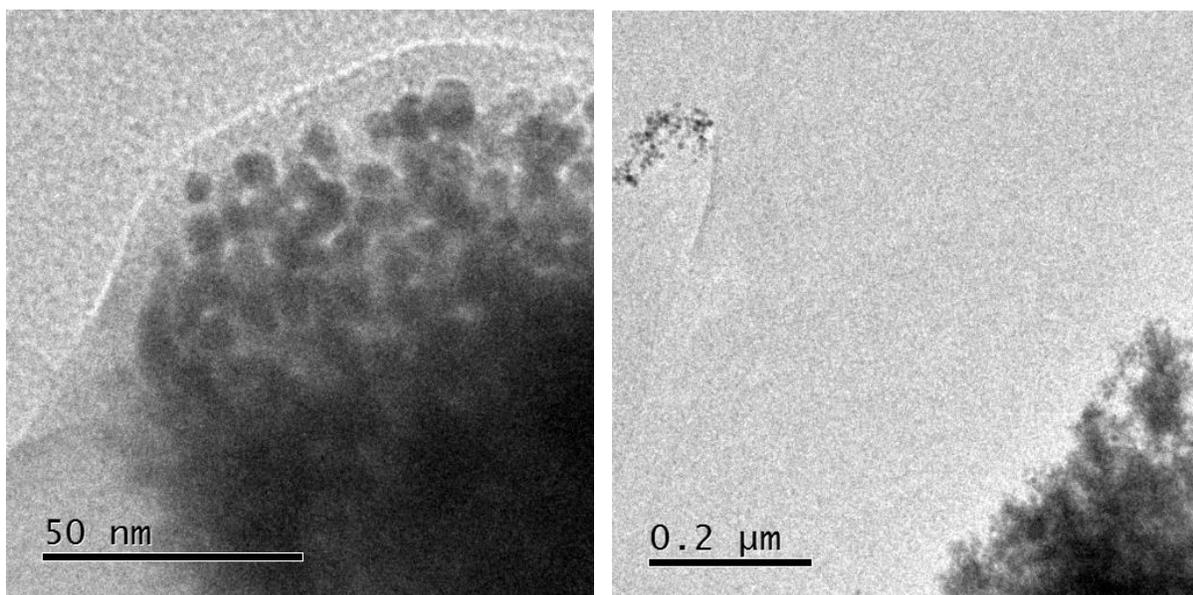


Figura 5.29. Micrografías de la muestra catalítica de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$ , donde se observa un polímero que envuelve a las nanopartículas de oro

Por medio del análisis de las micrografías de las muestras catalíticas se encontró la formación de un polímero (Figura 5.29.), el cual podría ser un factor de la disminución catalítica. Como se comentó anteriormente, se propuso la existencia de una reacción parásita en la reacción catalítica. Es posible que esta reacción parásita sea la formación de este polímero conformado de oxígeno y silicio. Esta propuesta se basa en lo obtenido del espectro de EDS de las muestras catalíticas. (Figura 5.30.) El EDS indica la existencia de silicio y oxígeno en todas las muestras catalíticas, es por esto que se propone la formación de este polímero.

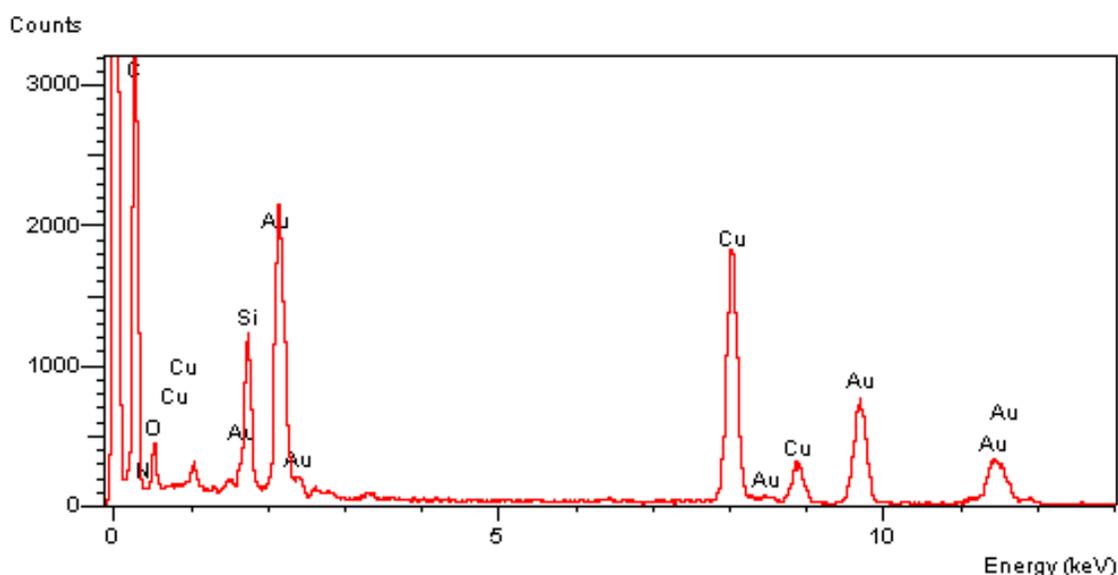


Figura 5.30. Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  después de la reacción catalítica

La gran diferencia en el EDS de las muestras después de catálisis con respecto a las muestras antes de catálisis, es que aparece una banda correspondiente a silicio y otra banda correspondiente a oxígeno. Estas bandas se atribuyen a un posible polímero resultante de la reacción parásita de las pruebas catalíticas. Para poder estudiar esto a fondo se deben de diseñar y llevar a cabo nuevos experimentos para la explicación de estos resultados. (Anexo Experimental B.13. a B.18.)

Por último, se presenta un estudio preliminar del comportamiento fotomodulable de las nanopartículas después de catálisis. Este estudio se realizó por espectroscopia de UV-vis de las muestras catalíticas de nanopartículas de oro funcionalizadas con **TAB**. ( $X=0.30, 0.45, 0.75$ )

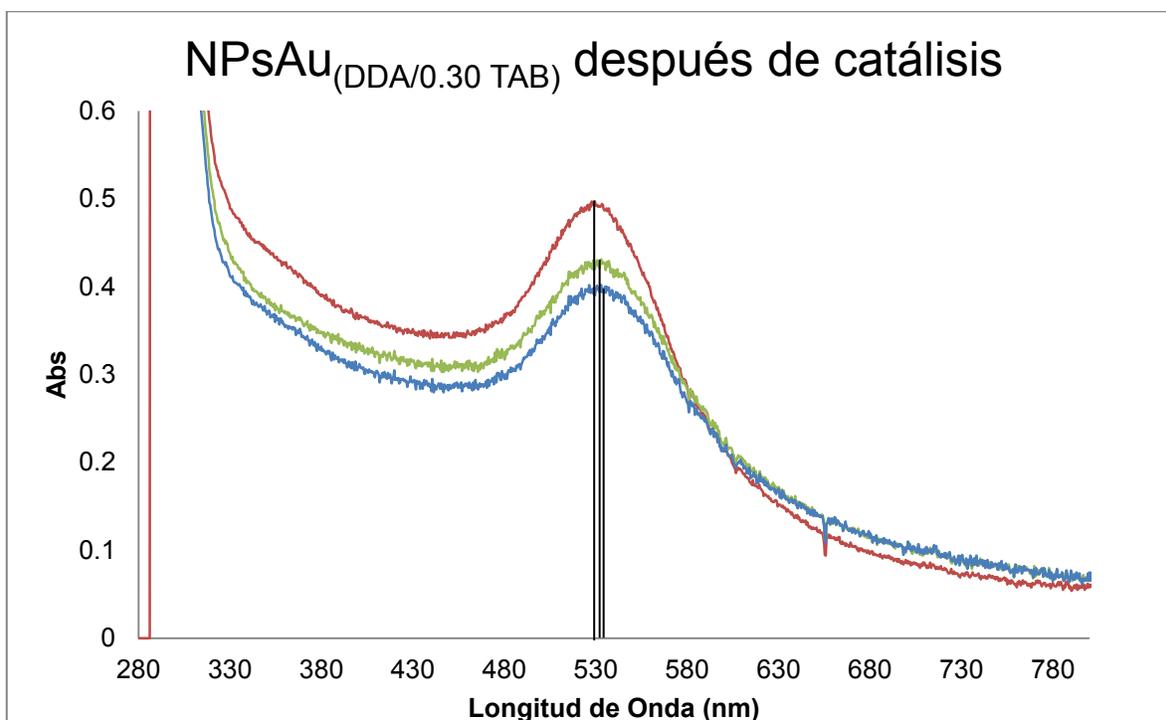


Figura 5.31. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/0.30 TAB)</sub> después de catálisis en el UV. La curva roja es el espectro de NPsAu<sub>(DDA/0.30 TAB)</sub> en su estado basal; la curva verde muestra a las NPsAu<sub>(DDA/0.30 TAB)</sub> al término de la irradiación con luz UV (360 nm) durante 3 minutos; la curva azul son las NPsAu<sub>(DDA/0.30 TAB)</sub> al ser irradiadas con luz blanca.

En el espectro de la figura 5.31. se puede observar prácticamente el mismo comportamiento que se ha presentado en todas las demás muestras (Figura 5.18.). Aunque se observa una diferencia importante, y es que no se detecta la banda asignable al ligante **TAB**. De hecho esta banda no aparece en ninguno de los 3 espectros, esto probablemente indica que los reactivos o los productos de la reacción están interfiriendo en esa medición, ya que aunque se hubiera descoordinado o formado especies moleculares, las transiciones *trans-cis* del

grupo azobenceno se observarían. Otro detalle que se logra observar en este espectro es el ligero desplazamiento que presenta la banda de plasmón en las 3 graficas. Este ligero desplazamiento indicaría una ligera aglomeración de las nanopartículas al ser irradiadas, aunque no se logra apreciar un efecto de redispersión de ellas.

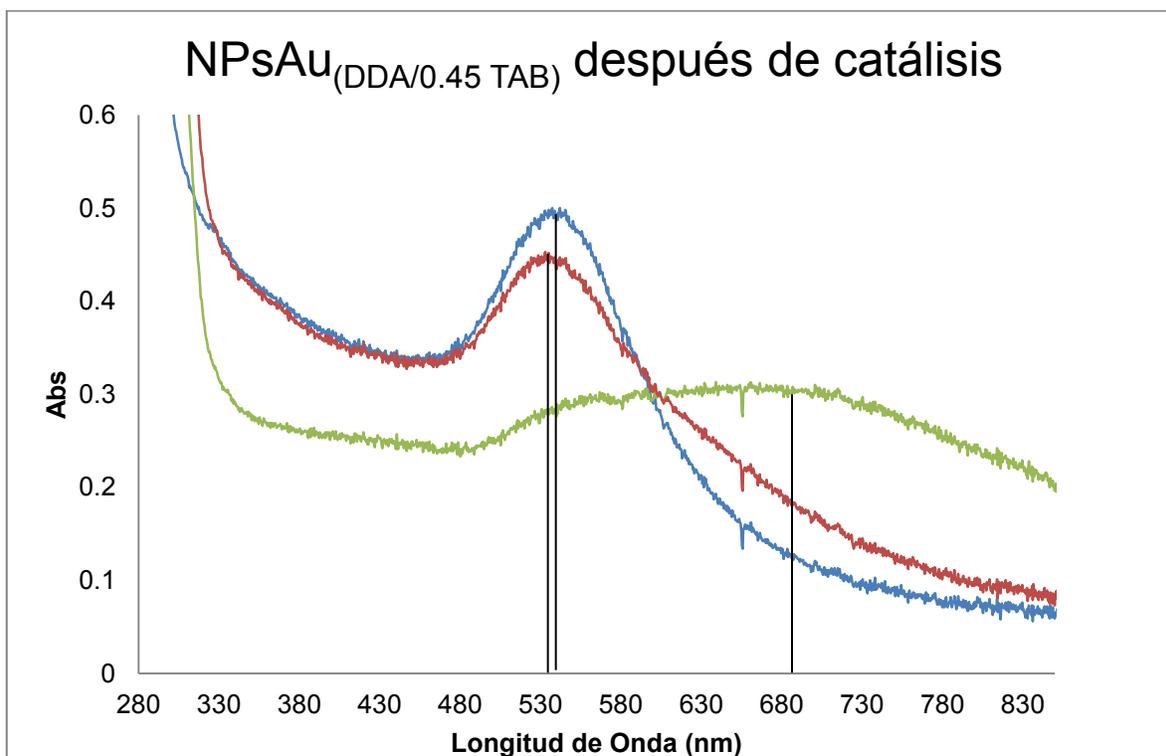


Figura 5.32. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  después de catálisis en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

El resultado más importante del estudio preliminar es el obtenido en el espectro de la figura 5.32. En éste se muestra como la banda de plasmón se desplaza a mayores longitudes de onda (690 nm) al irradiar con luz UV, lo cual indica una aglomeración de las nanopartículas. Cuando se irradia con luz blanca, esta señal regresa muy cercana al estado original (535 nm). Este es el primer estudio fotoquímico que se obtiene con resultados positivos además, de esta manera se puede proponer que sí está presente el ligante **TAB** en las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  a

pesar de que no sea posible observarlo por la matriz en la que se encuentra. El hecho que las nanopartículas presenten el efecto fotodinámico de aglomeración-dispersión, es debido a la propiedad que le confiere **TAB** a las nanopartículas.

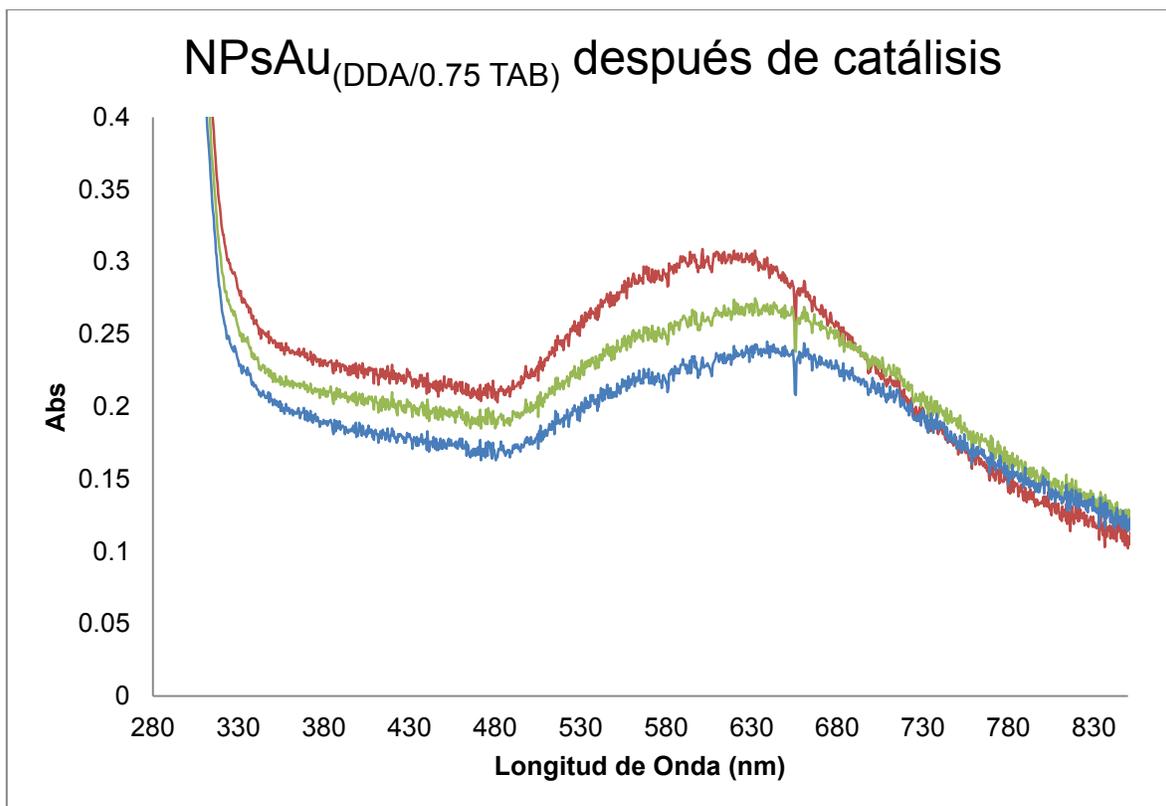


Figura 5.33. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  después de catálisis en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

En el espectro de la figura 5.33. se puede observar un desplazamiento de la banda de plasmón en las 3 curvas, esto indica que las nanopartículas se están aglomerando sin la ayuda de la luz UV. Cuando se irradia con luz UV (360 nm) se observa un mayor desplazamiento a longitudes de ondas más grandes, lo cual indica su aglomeración, al irradiar con luz blanca, se esperaba que desplazara la banda a longitudes de onda menores, esto no sucede y al contrario se vuelve a

desplazar a mayores longitudes de onda indicando la aglomeración de las nanopartículas de oro.

El efecto fotodinámico de aglomeración-dispersión mostrado por las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45_{\text{TAB}})}$  se pretende utilizar para la separación de las nanopartículas del medio de reacción, aunque en las pruebas catalíticas se encontró algo sorprendente, una forma diferente de separar las nanopartículas de oro del medio de reacción. En el proceso de extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  después de la reacción de hidrólisis, las nanopartículas funcionalizadas con el ligante **TAB**, se colocan en la interfase (entre la fase acuosa (arriba) y la fase orgánica (abajo)) del sistema y las nanopartículas funcionalizadas con **DDT** se quedan en la fase orgánica de la reacción, como se aprecia en las siguientes figuras. (Figura 5.34. y 5.35.)

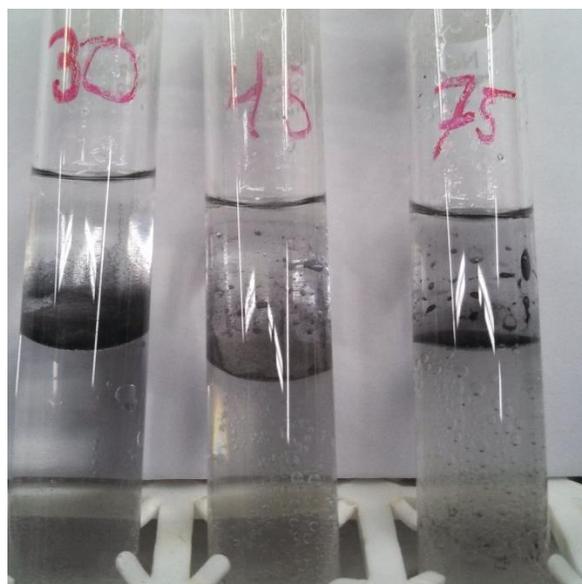


Figura 5.34. Nanopartículas de oro funcionalizadas con **TAB** al término de la hidrólisis

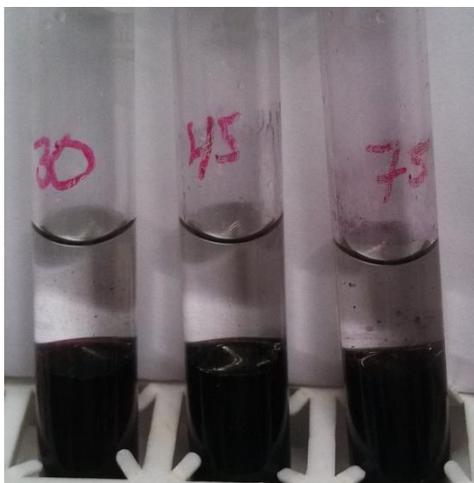


Figura 5.35. Nanopartículas de oro funcionalizadas con DDT al término de la hidrólisis

Esto podría ser una estrategia para la separación del catalizador de los productos catalíticos. Para esto se requiere diseñar experimentos para evaluar si el catalizador ya aislado, se puede redispersar y recuperar su actividad catalítica o al menos recuperar el catalizador, reactivarlo y de esta forma tener un sistema catalítico reciclable utilizando los decorados de las capas mixtas auto ensambladas que estabilizan a las nanopartículas.

## Referencias del capítulo

- [1] J.Zhang, J.K. Whitesell, M.A. Fox, Chem. Mater. 13, 2323, **2001**.
- [2] J. Hu, M.A. Fox, J. Org. Chem. 64, 4959, **1999**.
- [3] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 4th ed. New York. John Wiley and Sons, **1981**.
- [4] E. Durgun, J. C. Grossman. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 854–860
- [5] Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski, J. Am. Chem. Soc. 132, 11018. **2010**.
- [6] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, **2004**.
- [7] R. J. Trovitch. Synlett. 25, 1638, **2014**.
- [8] G. A. Bagiyan, I. K. Koroleva, N. V. Soroka, A. V. Ufimtsev. Russ.Chem.Bull., Int.Ed. 52, 5, **2003**.
- [9] A. M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martín. Dalton Trans. 43, 9038, **2014**.

# 6. Conclusiones y Perspectivas

---

## 6.1 Conclusiones

- La presencia de **TAB** disminuye de forma importante la actividad catalítica de las NPsAu en comparación a las NPsAu<sub>(DDA)</sub>, que son muy activas.
- Se observó que el grupo azobenceno no afecta notablemente la actividad catalítica, ya que presenta una actividad similar a las NPsAu funcionalizadas con DDT.
- Por medio de mediciones del tamaño de NPsAu al final de la reacción catalítica, se observa un aumento en la distribución de tamaño con respecto al sistema previo a la catálisis, lo que va acorde a la generación de especies moleculares durante la reacción catalítica y de esta forma aumentando la conversión de la reacción.
- Si se desea trabajar con especies nanocatalíticas, se requiere de una relación pequeña de tiol-amina ( $X=0.15$  o  $0.30$  TAB), esto para evitar la generación de compuestos moleculares.
- Bajo las condiciones empleadas el efecto de agregación-dispersión no es suficiente para lograr la separación del sistema nanocatalítico de los productos de hidrosililación y así llevar a cabo el reciclaje del sistema catalítico. Esto se observó en los precursores nanoparticulados en todas las relaciones tiol-amina empleadas, así como en los sistemas aislados al final de las reacciones catalíticas.
- A través del experimento de TEM se observó la presencia de Si y O lo que sugiere la formación de un polímero, producto resultante de una reacción parasita del difenilsilano.

- Se observó un efecto fotodinámico de aglomeración-dispersión en una de las muestras catalíticas ( $X=0.45$  **TAB**). Este efecto posiblemente se genera por el cambio en la distribución del sistema nanoparticulado, el polímero que se genera en la reacción, a las condiciones de reacción o a los productos catalíticos que se generan.
- Por último, se descubrió que las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/x\text{TAB})}$  prefieren colocarse en la interfase del disolvente orgánico y la fase acuosa en el proceso de la extracción al término de la hidrólisis y que las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/x\text{DDT})}$  prefieren estar en la fase orgánica.

## 6.2 Perspectivas

- Por medio de este estudio se sintetizaron nanopartículas de oro las cuales presentan una muy buena actividad catalítica. Estas nanopartículas de oro se podrían utilizar en otras reacciones catalíticas como oxidación o hidrogenación de compuestos insaturados.
- El decorado de las nanopartículas con capas mixtas auto ensambladas presentan un gran futuro para conferirles propiedades a las nanopartículas no solo para aplicaciones catalíticas sino también en otras áreas de estudio como la óptica, la electrónica o en el diagnóstico de enfermedades.
- Se realizaron las primeras pruebas del efecto fotodinámico que pueden presentar las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/x\text{TAB})}$ . Se requiere de un estudio un poco más extenso, para llegar a encontrar las condiciones óptimas. Encontrando estas condiciones, se podrá conducir el estudio de reciclaje de las nanopartículas, además de que se podrá utilizar este ligante en gran número de nanopartículas metálicas que se desarrollen en el futuro en el grupo de investigación para obtener sistemas catalíticos reciclables.

# Anexo Experimental

---

Figura A.1. Espectro de RMN 1H de bromoazobenceno (BAB) con asignación

Figura A.2. Simulación de RMN 1H de bromoazobenceno (BAB) con asignación

Figura A.3. Espectro de RMN 1H del disulfuro de TAB con asignación

Figura A.4. Simulación de RMN 1H del disulfuro de TAB con asignación

Figura A.5. Espectro de RMN 1H de TAB con asignación

Figura A.6. Simulación de RMN 1H de TAB con asignación

Figura A.7. Espectro de RMN 2D-COSY del disulfuro de TAB con asignación

Figura A.8. Espectro de RMN 2D-COSY de TAB con asignación

Figura A.9. Espectro de RMN 2D-COSY de TAB con asignación parte alquílica

Figura A.10. Espectro de RMN 13C del disulfuro de TAB con asignación

Figura A.11. Espectro de RMN 2D-HSQC del disulfuro de TAB con asignación

Figura A.12. Espectro de RMN 2D-HMBC del disulfuro de TAB con asignación

Figura B.1. Comportamiento del disulfuro en el UV

Figura B.2. Comportamiento de TAB en el UV

Figura B.3. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/X=0.15 TAB)</sub> en el UV

Figura B.4. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/X=0.30 TAB)</sub> en el UV

Figura B.5. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/X=0.45 TAB)</sub> en el UV

Figura B.6. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/X=0.60 TAB)</sub> en el UV

Figura B.7. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/X=0.75 TAB)</sub> en el UV

Figura B.8. Comportamiento de NPsAu<sub>(DDA/X=1.00 TAB)</sub> en el UV

Figura B.9. Micrografías de NPsAu<sub>(semillas)</sub>

Figura B.10. Micrografías de NPsAu<sub>(DDA/X=0.15 TAB)</sub>

Figura B.11. Micrografías de NPsAu<sub>(DDA/X=0.60 TAB)</sub>

Figura B.12. Micrografías de NPsAu<sub>(DDA/X=1.00 TAB)</sub>

Figura B.13. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/X=0.30 TAB)</sub>

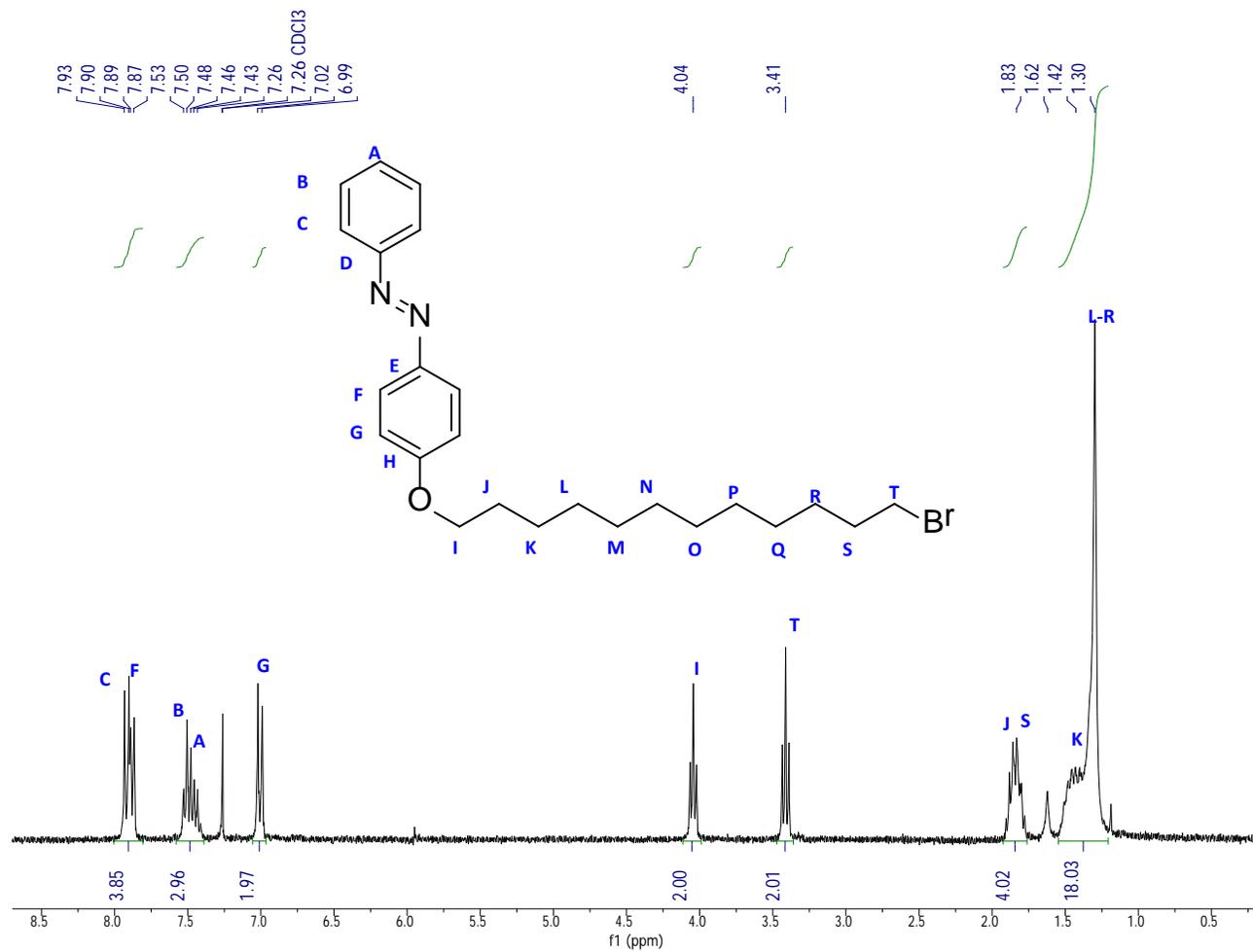
Figura B.14. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/X=0.45 TAB)</sub>

Figura B.15. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/X=0.75 TAB)</sub>

Figura B.16. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/X=0.30 TAB)</sub> después de reacción catalítica

Figura B.17. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/X=0.45 TAB)</sub> después de reacción catalítica

Figura B.18. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/X=0.75 TAB)</sub> después de reacción catalítica

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del precursor del ligante bromoazobenceno (**BAB**)Figura A.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de bromoazobenceno (**BAB**) con asignación

Simulación por ACD/Labs del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del precursor del ligante bromoazobenceno (**BAB**)

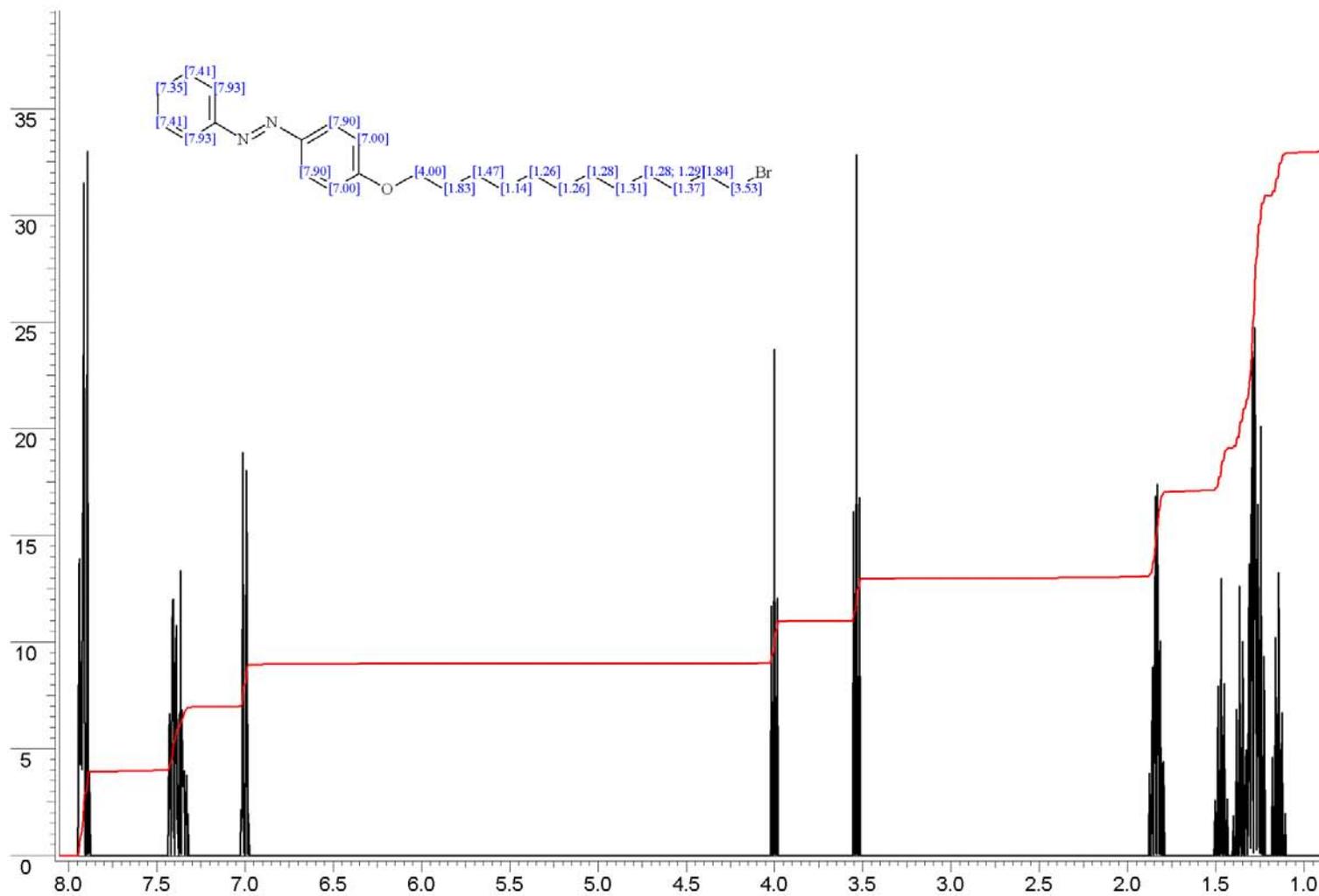
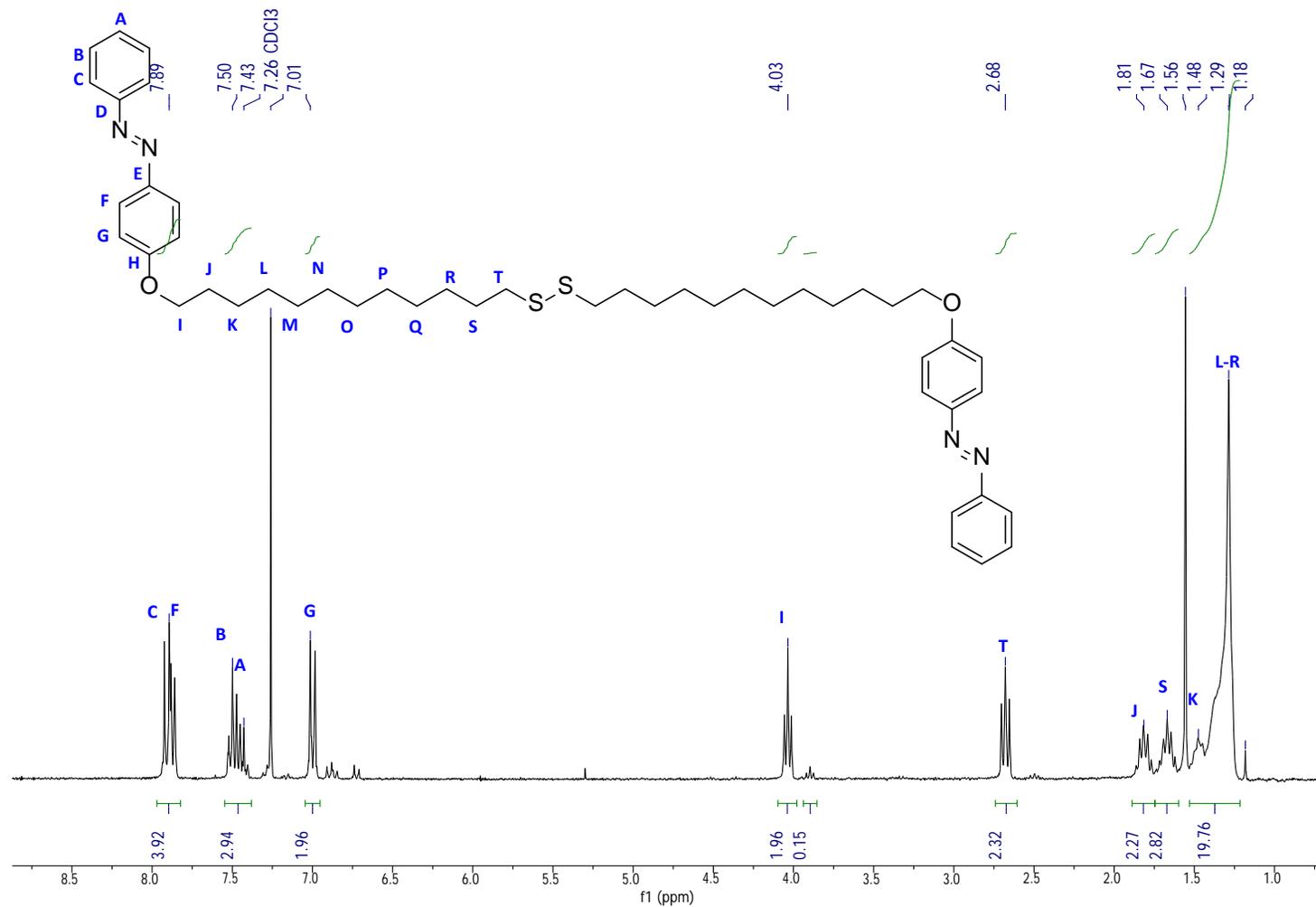


Figura A.2. Simulación de RMN  $^1\text{H}$  de bromoazobenceno (**BAB**) con asignación

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TABFigura A.3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TAB con asignación

Simulación por ACD/Labs del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TAB

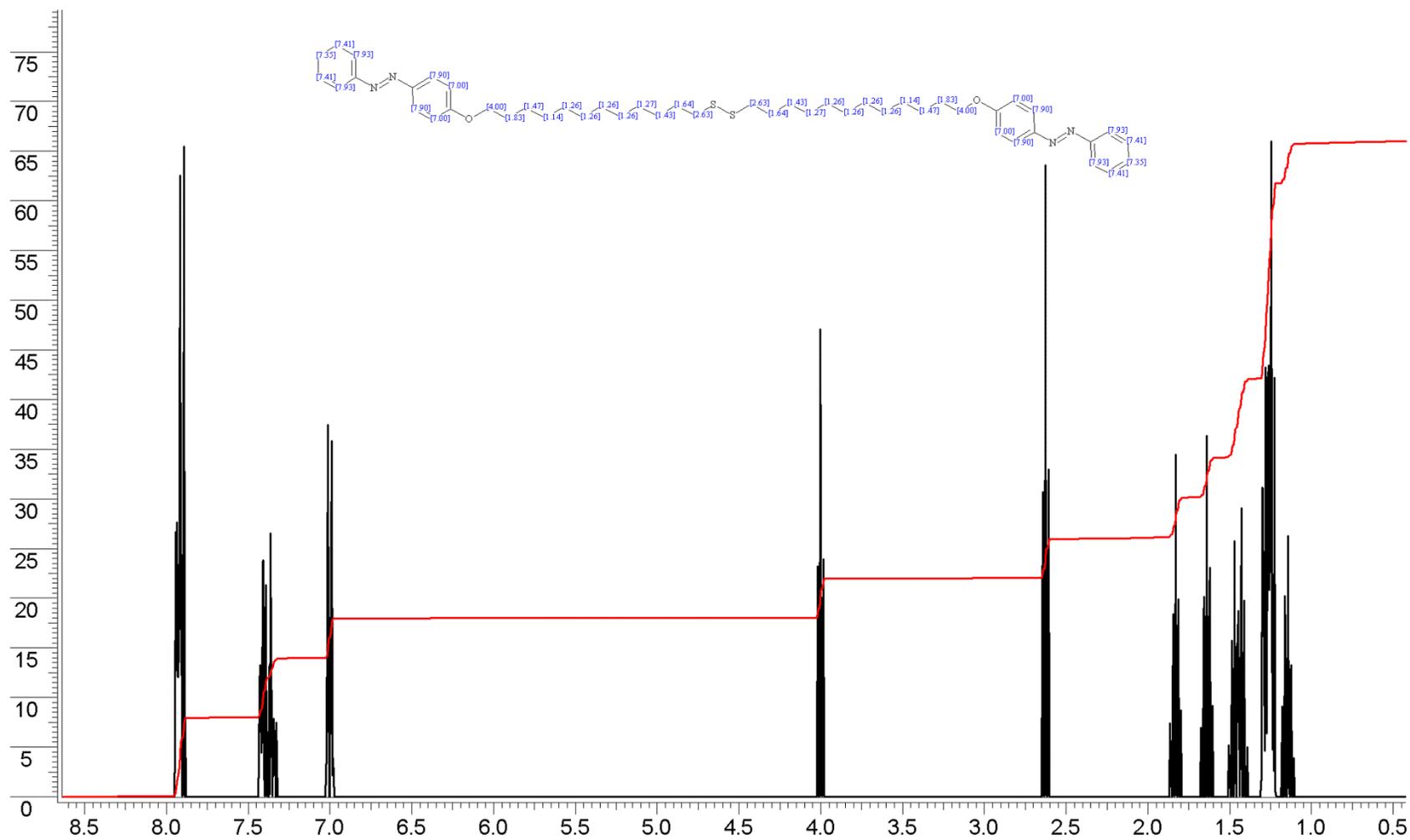


Figura A.4. Simulación de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TAB con asignación

Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TAB

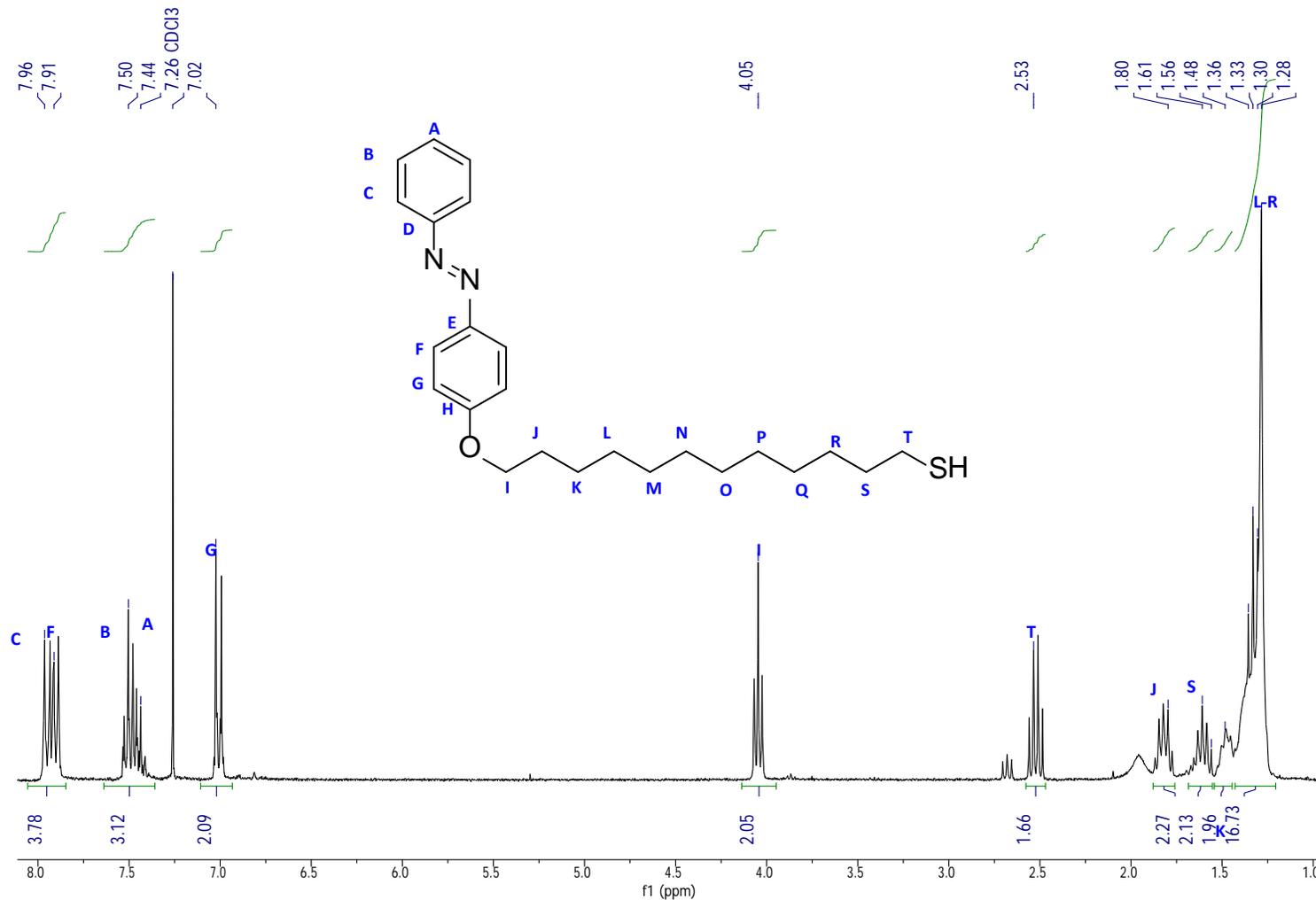


Figura A.5. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TAB con asignación

Simulación por ACD/Labs del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de TAB

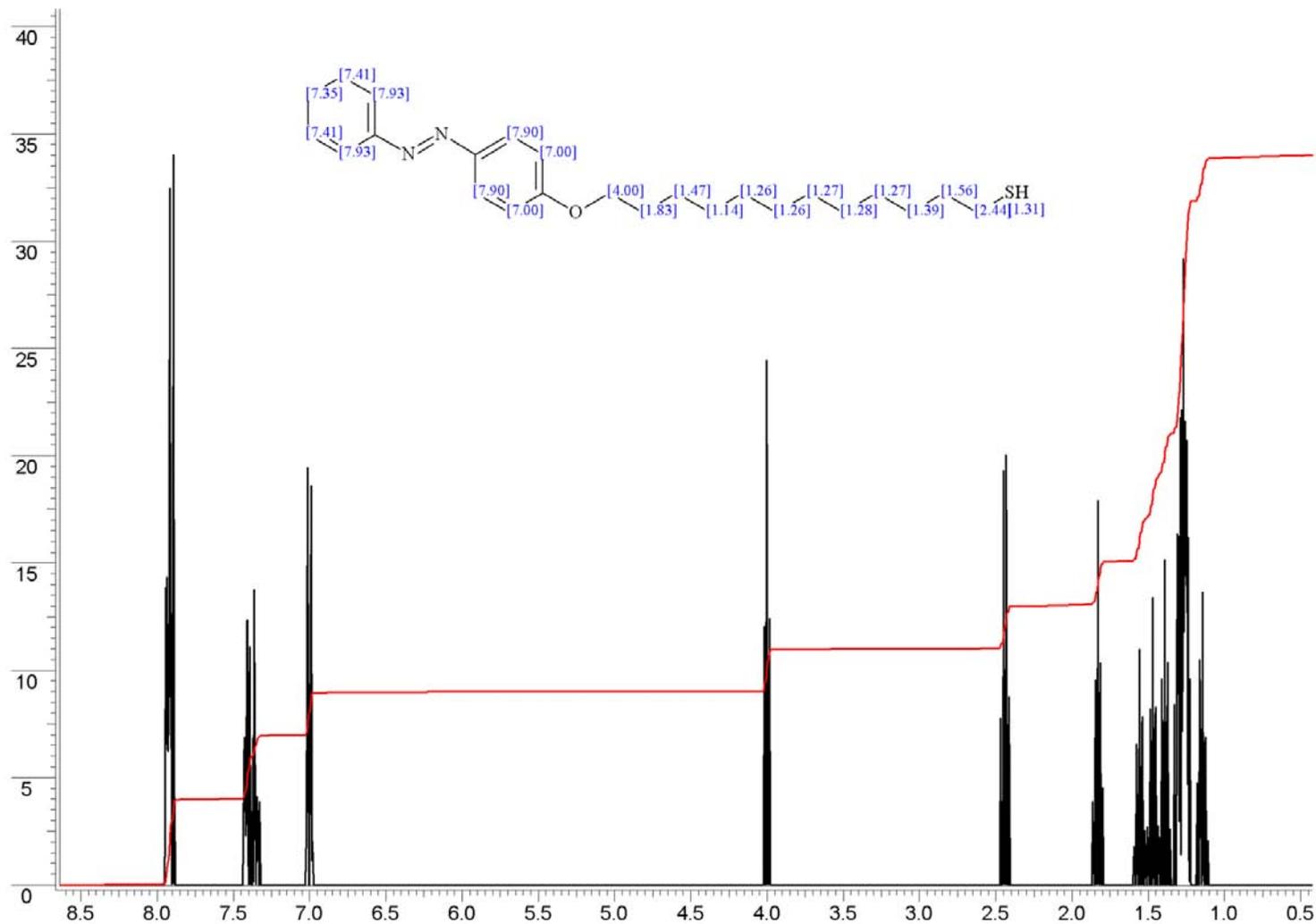


Figura A.6. Simulación de RMN  $^1\text{H}$  de TAB con asignación

## Espectro de correlación de protón COSY del disulfuro de TAB

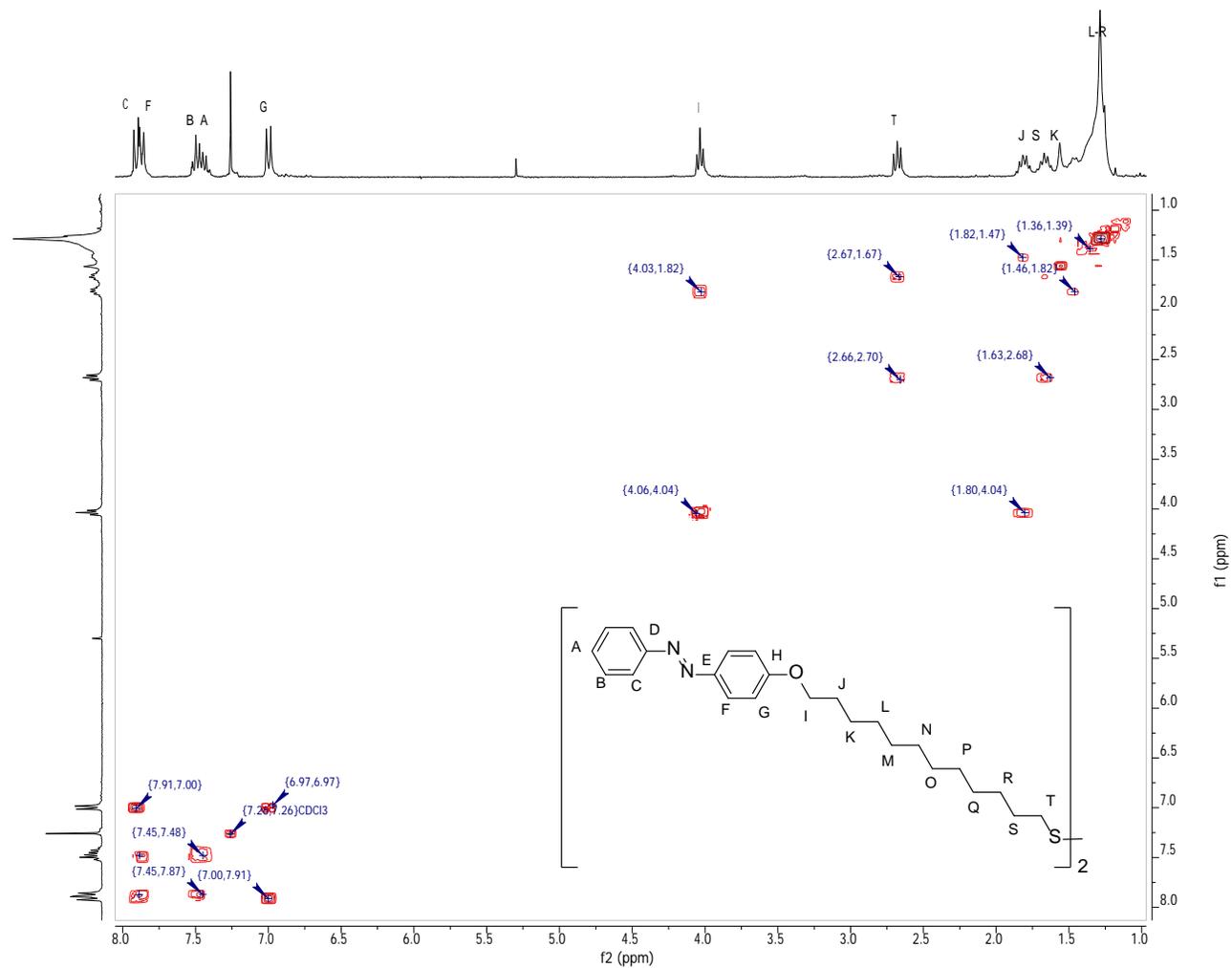


Figura A.7. Espectro de RMN 2D-COSY del disulfuro de TAB con asignación

Espectro de correlación de protón COSY de TAB

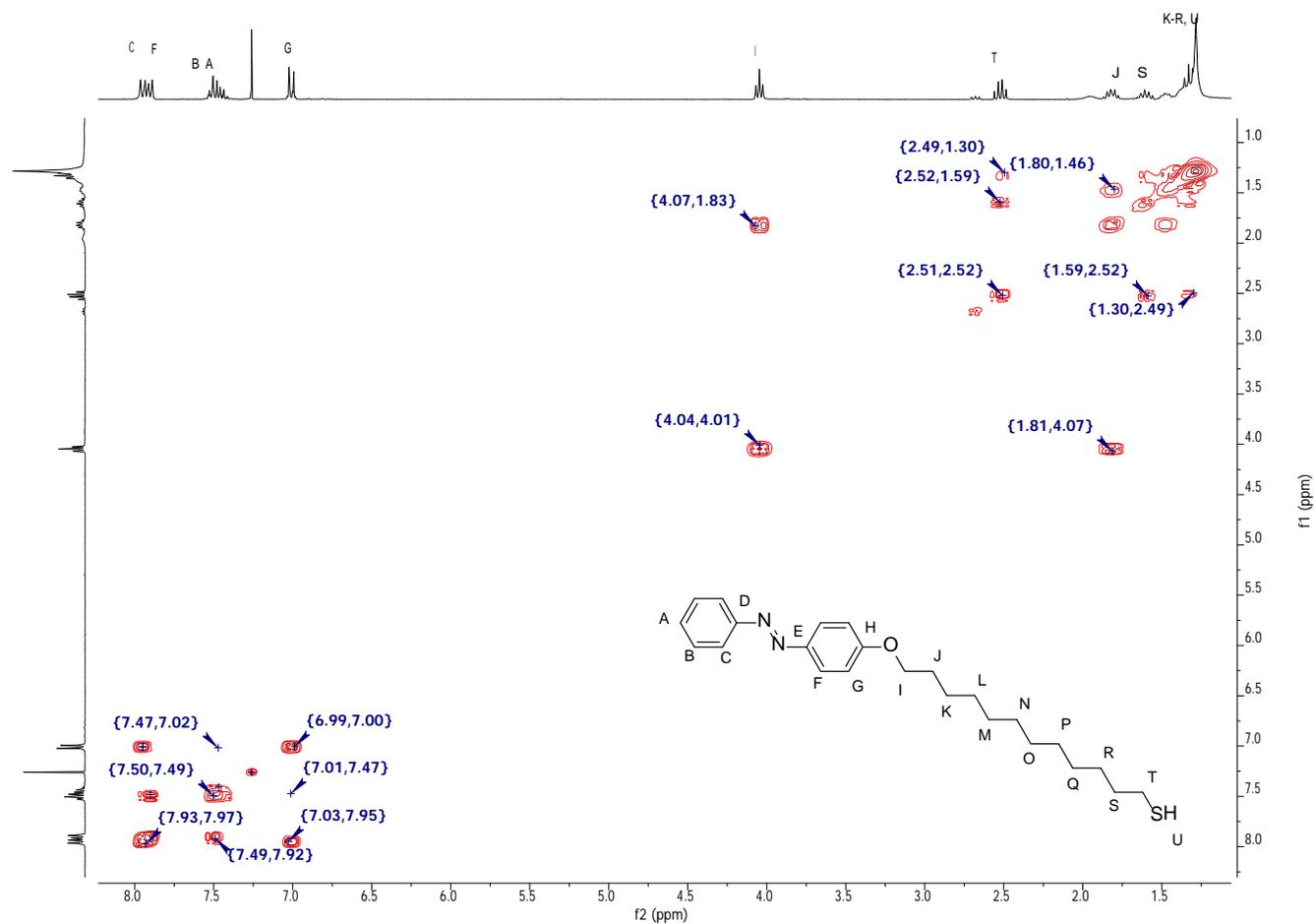


Figura A.8. Espectro de RMN 2D-COSY de TAB con asignación

Espectro de correlación de protón COSY de TAB (Cadena Alquílica)

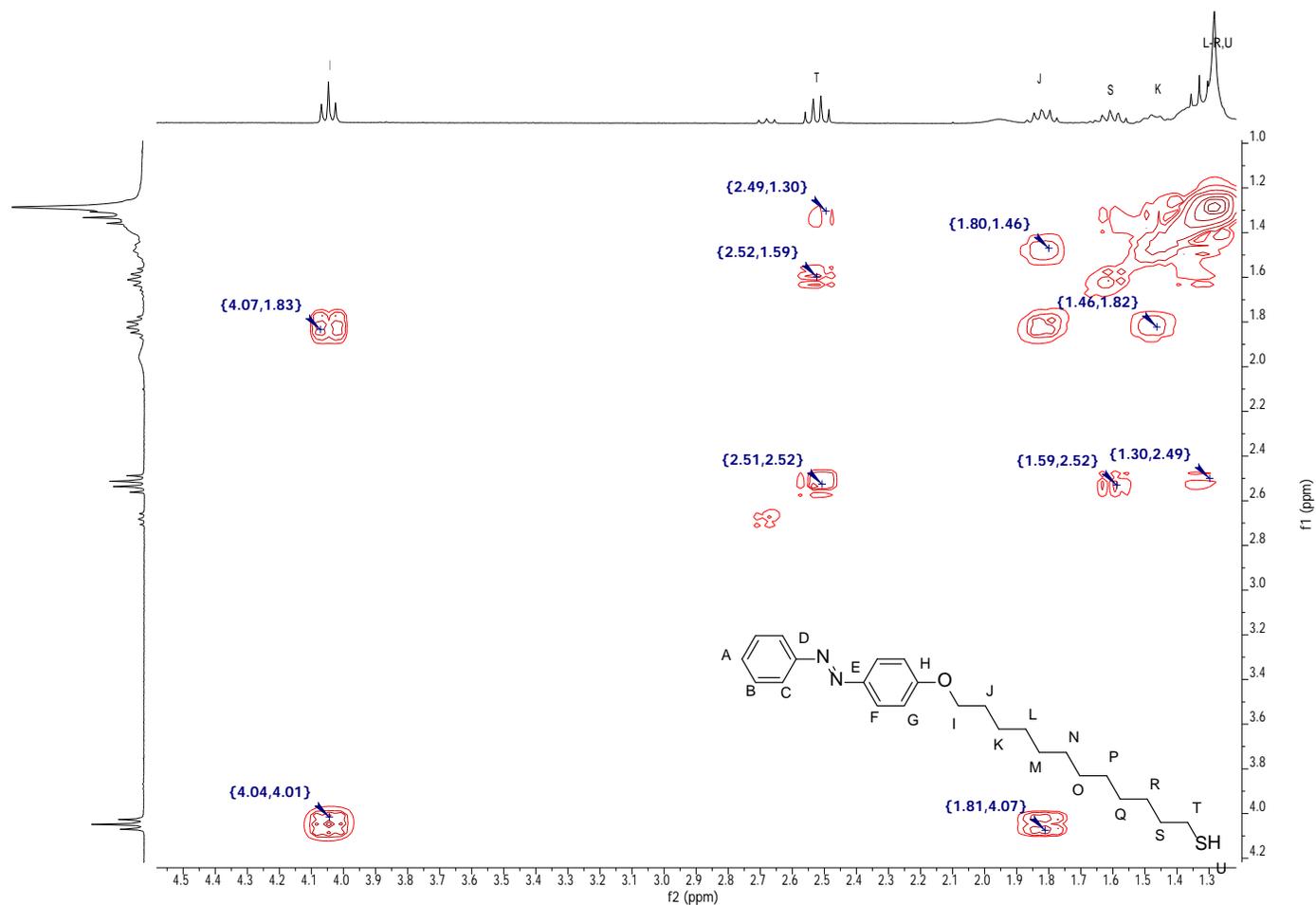


Figura A.9. Espectro de RMN 2D-COSY de TAB con asignación parte alquílica

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del disulfuro de TAB

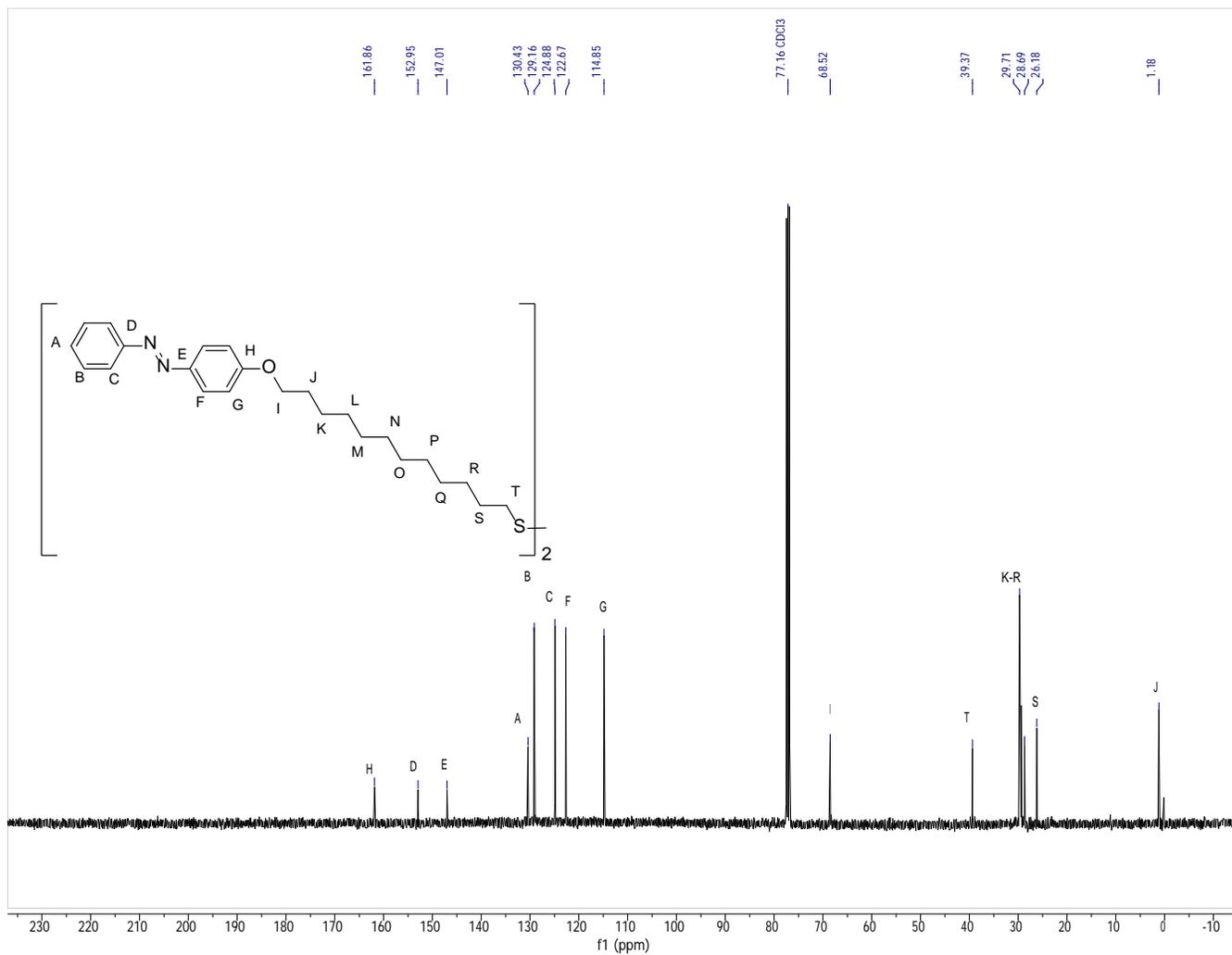


Figura A.10. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del disulfuro de TAB con asignación

Espectro de correlación de 2D-HSQC del disulfuro de TAB

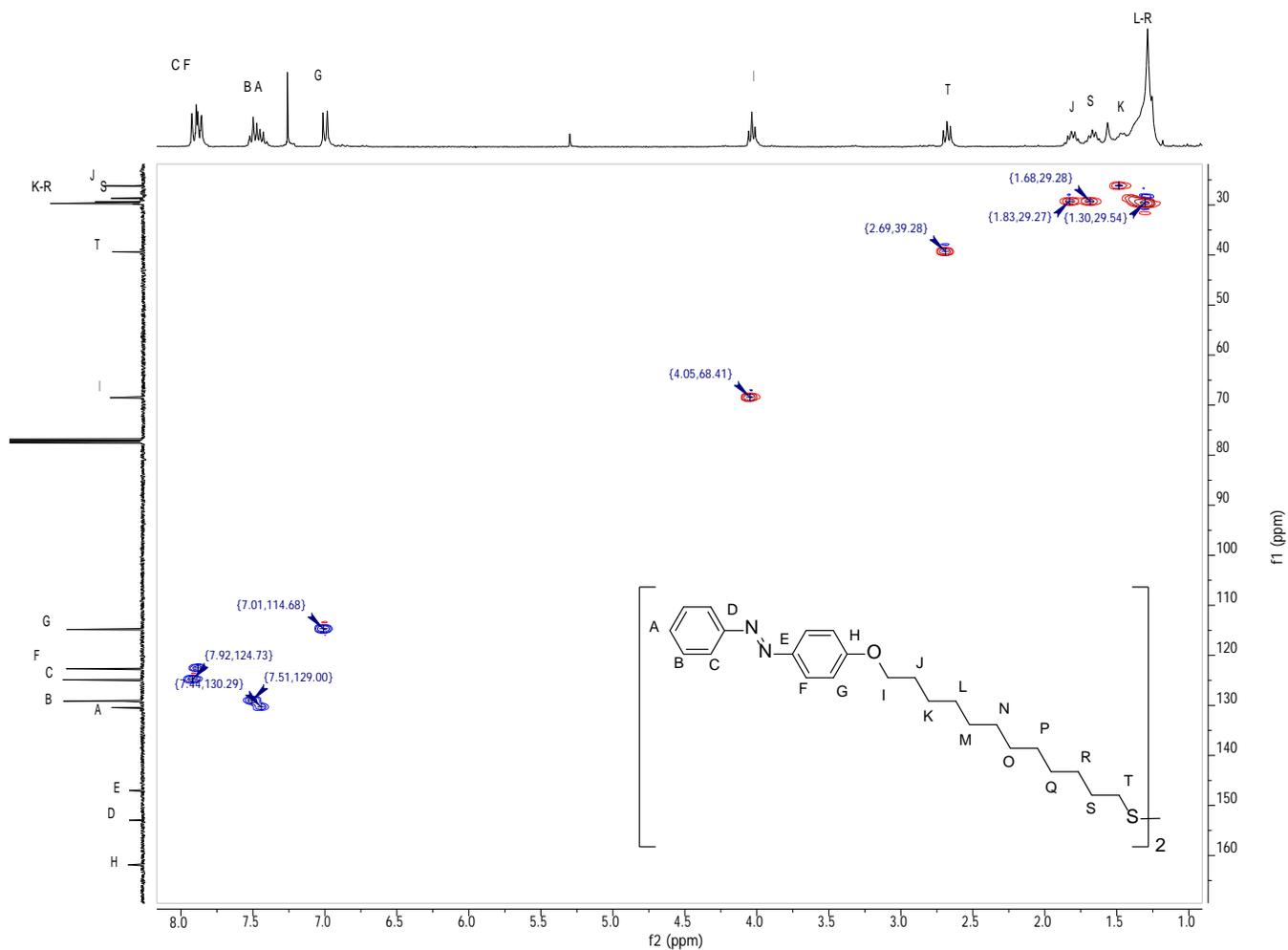


Figura A.11. Espectro de RMN 2D-HSQC del disulfuro de TAB con asignación

## Espectro de correlación de 2D-HMBC del disulfuro de TAB

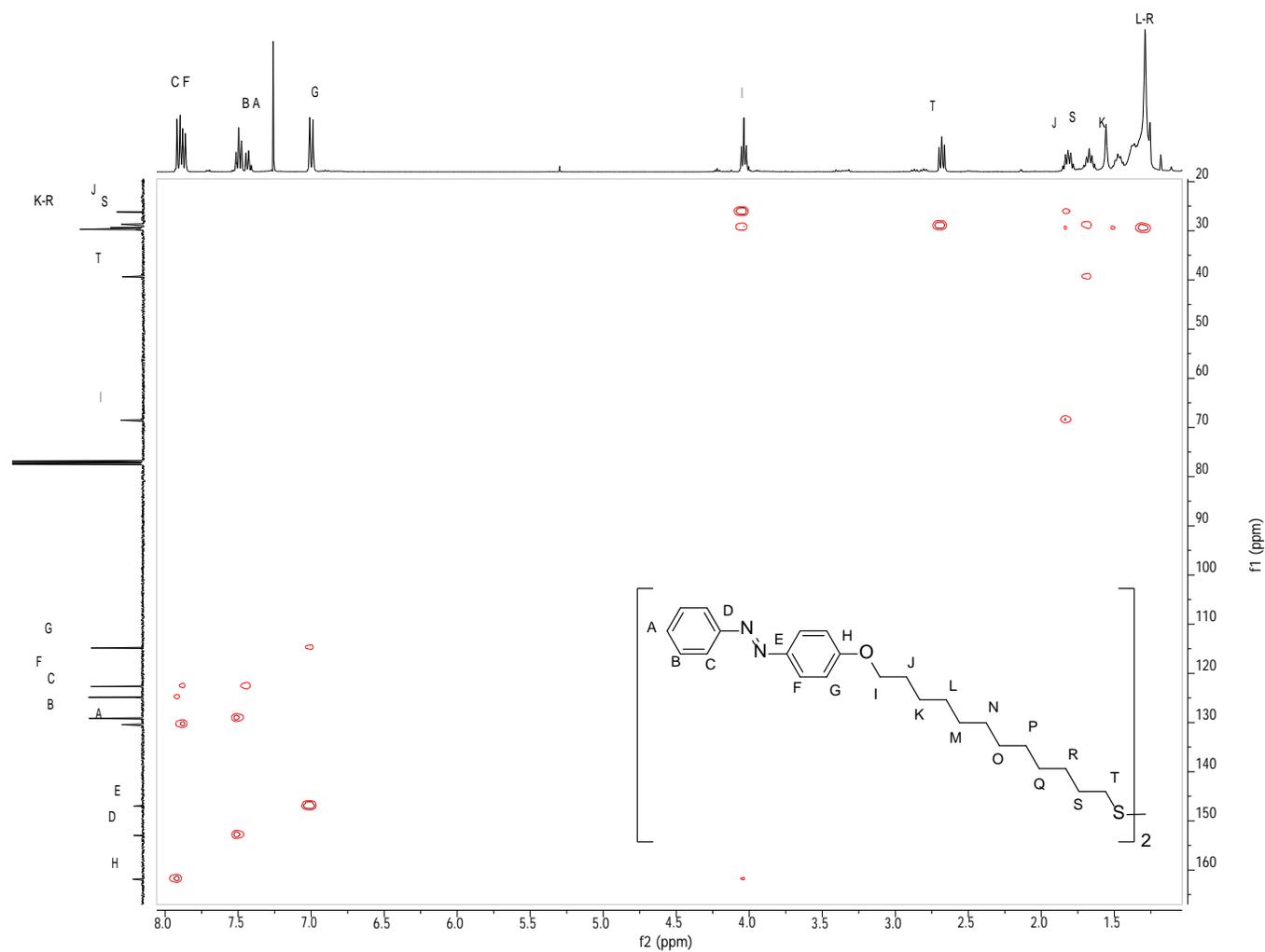


Figura A.12. Espectro de RMN 2D-HMBC del disulfuro de TAB con asignación

# Anexo Experimental

Espectro de UV-Vis del Disulfuro de TAB

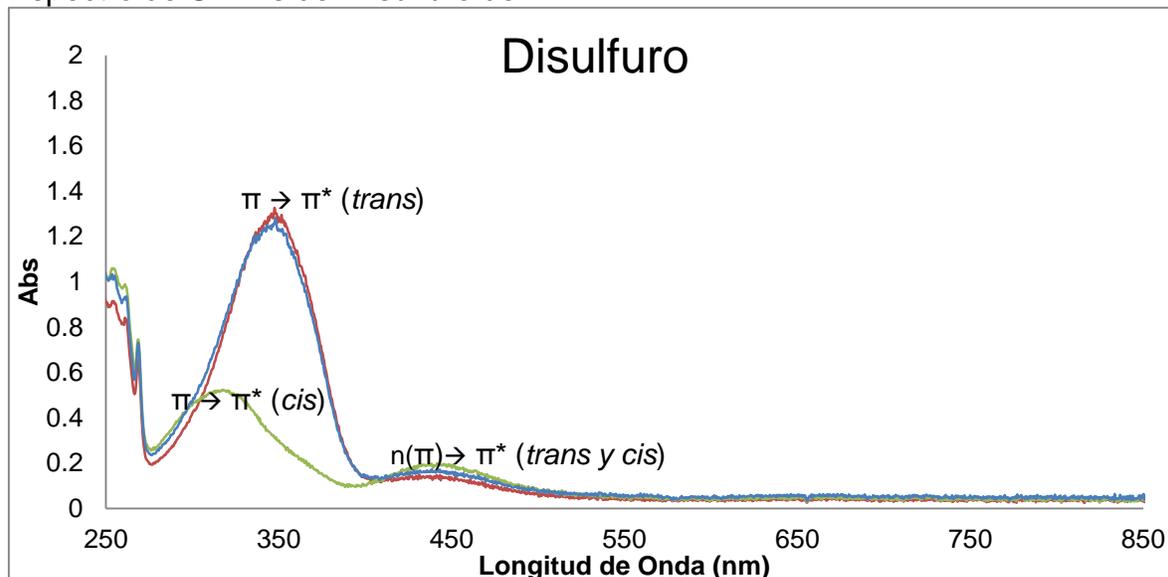


Figura B.1. Comportamiento del disulfuro de TAB en el UV-visible. La curva roja es el espectro del disulfuro en su estado basal; la curva verde muestra al disulfuro al término de la irradiación con luz UV (360 nm) durante 3 minutos; la curva azul es el disulfuro al ser irradiado con luz blanca.

Espectro de UV-Vis del ligante Tioazobenceno (TAB)

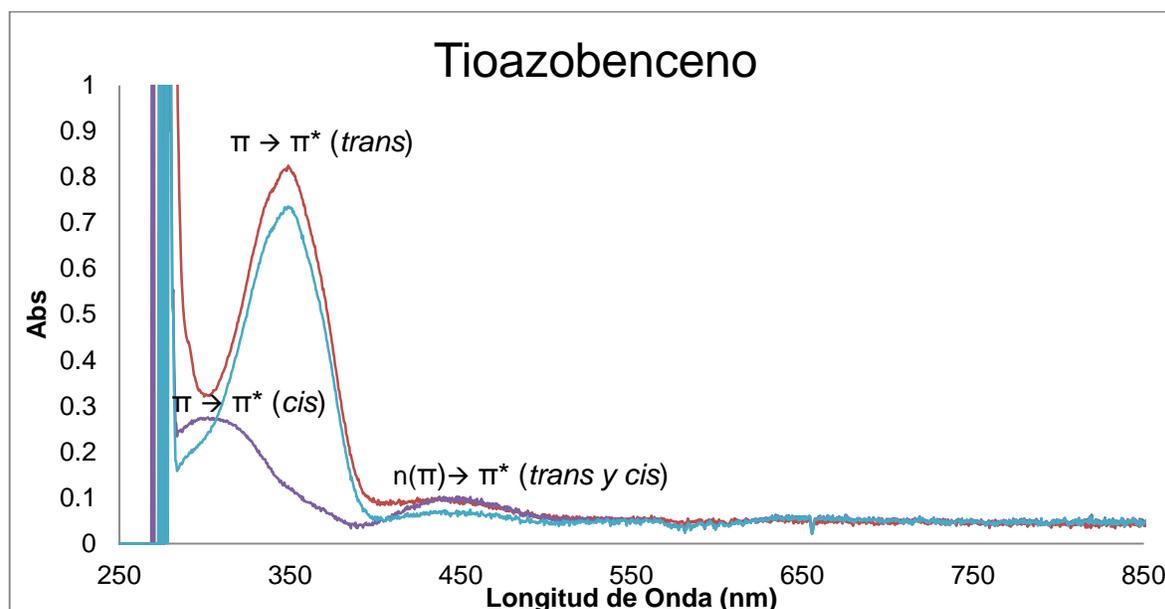


Figura B.2. Comportamiento de **TAB** en el UV-visible. La curva roja es el espectro de **TAB** en su estado basal; la curva morada muestra a **TAB** al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul es **TAB** al ser irradiado con luz blanca por 3 minutos.

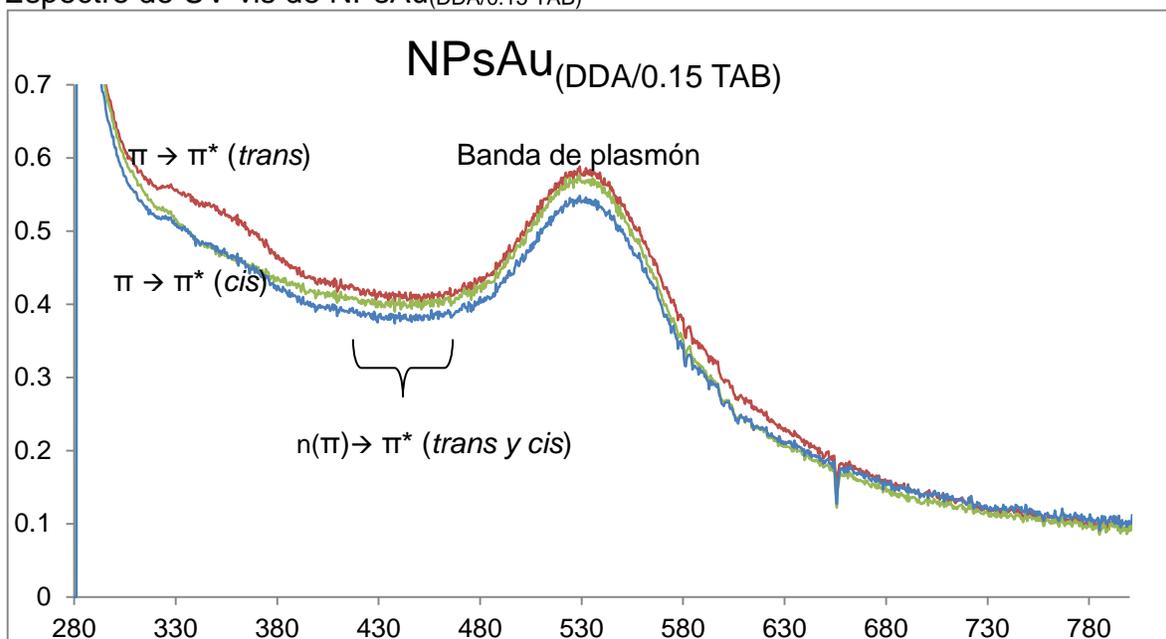
Espectro de UV-vis de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.15 \text{ TAB})}$ 

Figura B.3. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.15 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.15 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.15 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.15 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

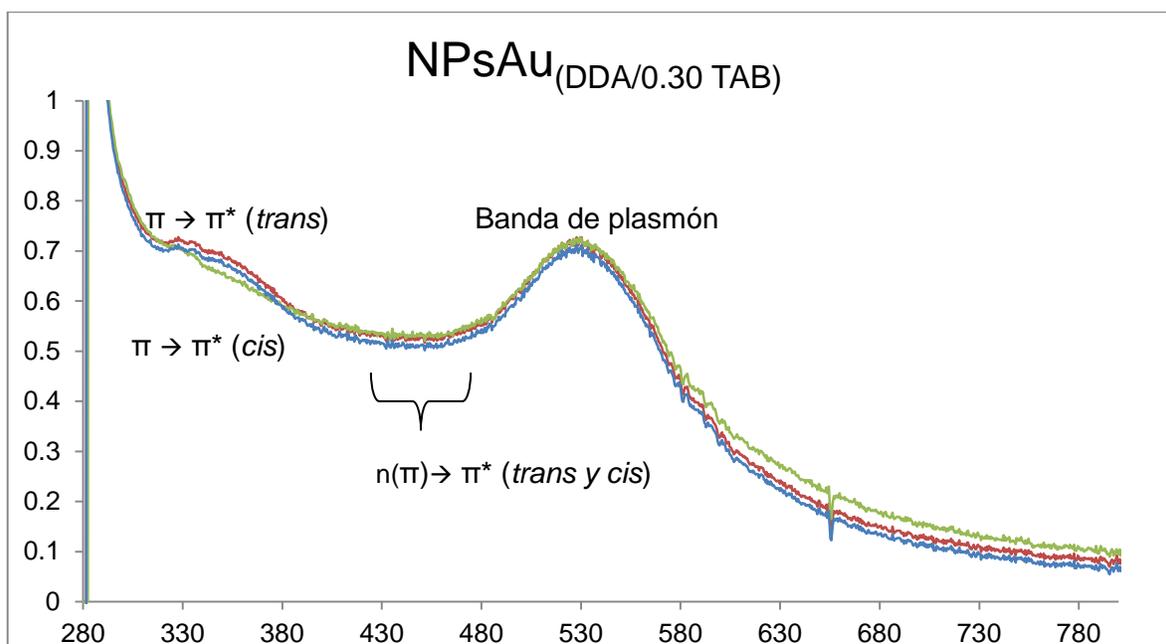
Espectro de UV-vis de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$ 

Figura B.4. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

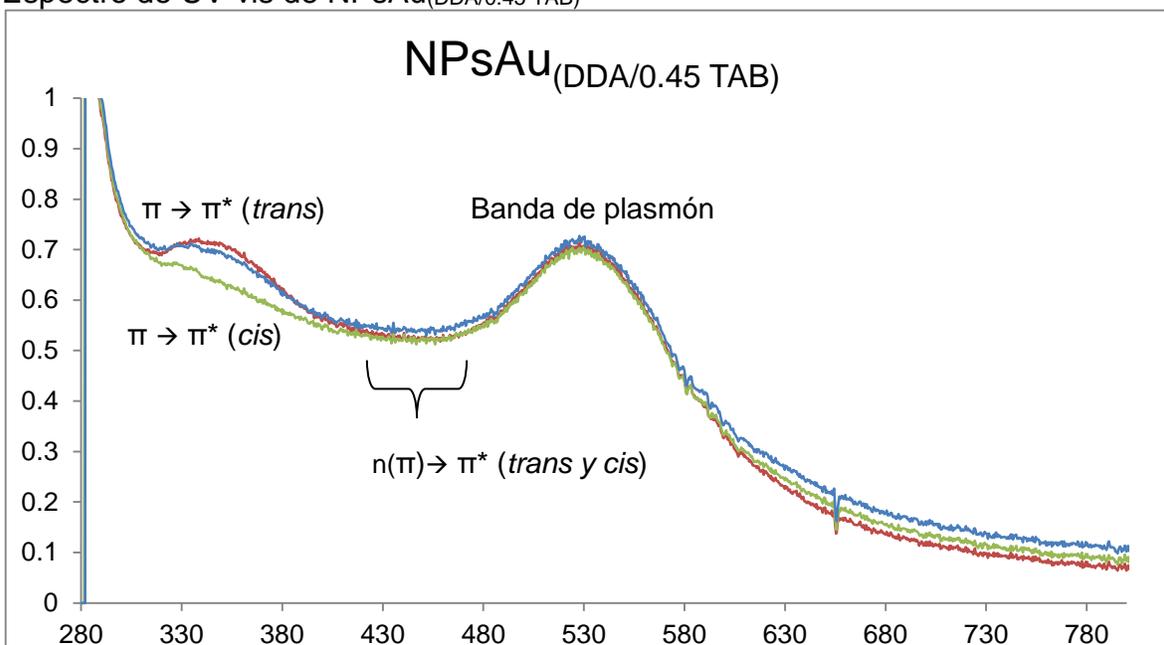
Espectro de UV-vis de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$ 

Figura B.5. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

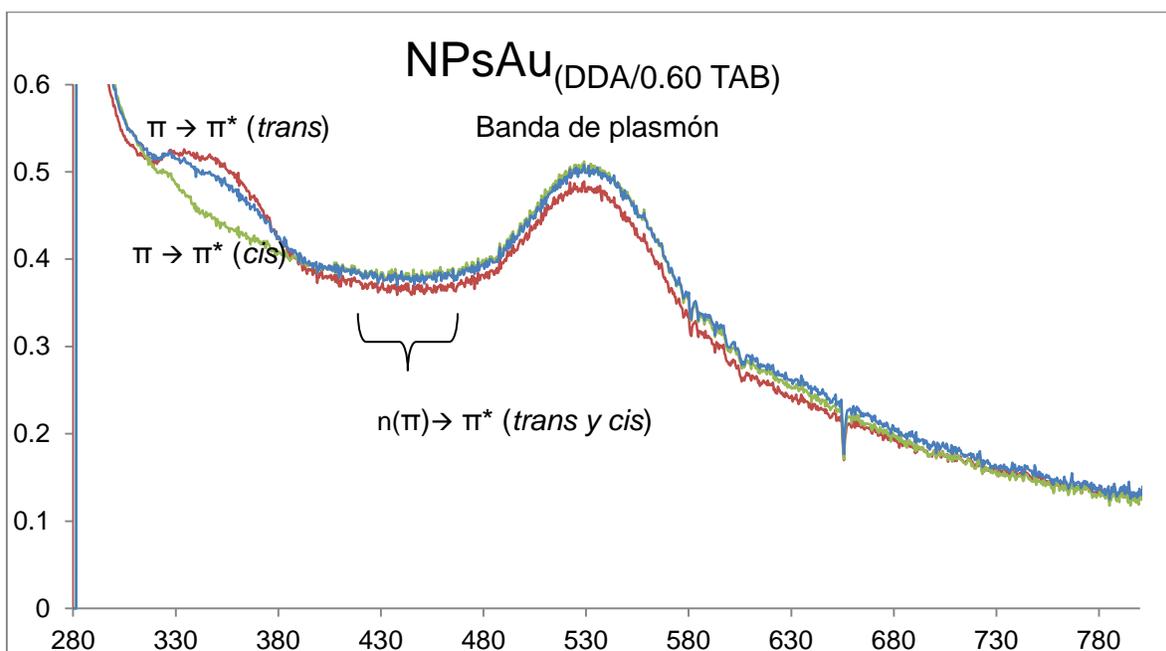
Espectro de UV-vis de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.60 \text{ TAB})}$ 

Figura B.6. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.60 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.60 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.60 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.60 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

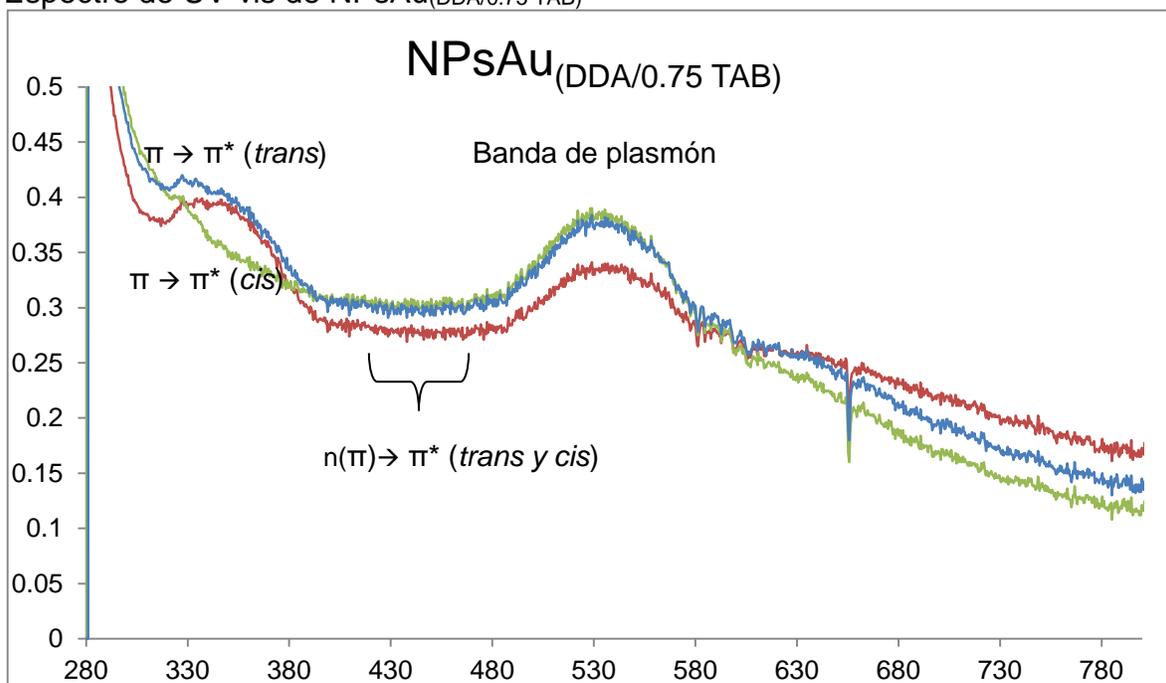
Espectro de UV-vis de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$ 

Figura B.7. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

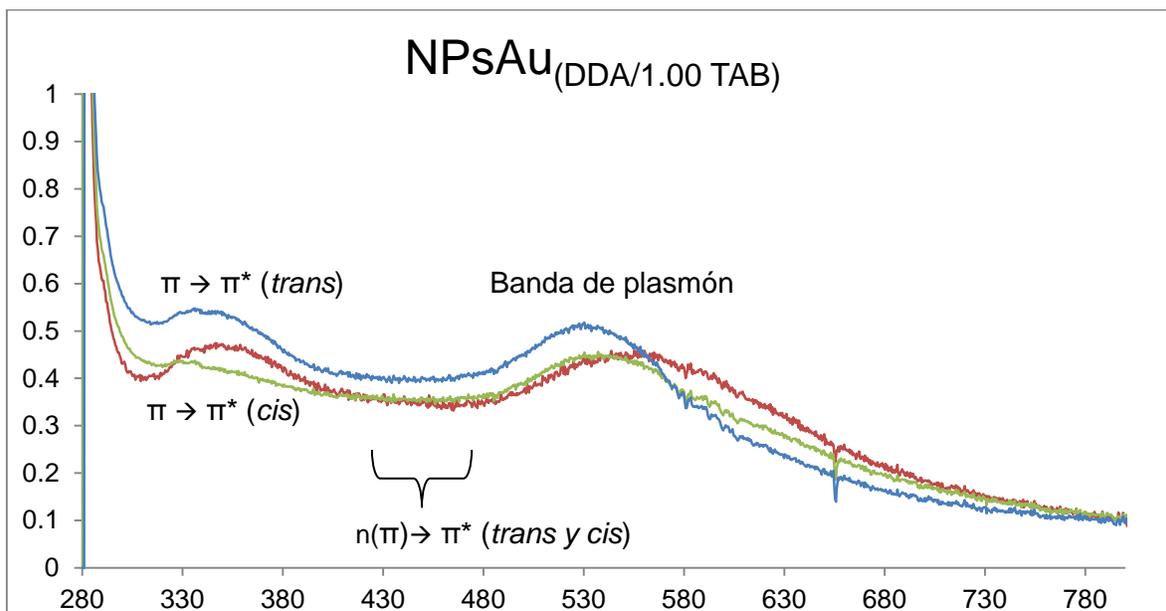
Espectro de UV-vis de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/1.00 \text{ TAB})}$ 

Figura B.8. Comportamiento de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/1.00 \text{ TAB})}$  en el UV. La curva roja es el espectro de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/1.00 \text{ TAB})}$  en su estado basal; la curva verde muestra a las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/1.00 \text{ TAB})}$  al término de la irradiación con luz UV durante 3 minutos; la curva azul son las  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/1.00 \text{ TAB})}$  al ser irradiadas con luz blanca.

Micrografía de NPsAu<sub>(Semillas)</sub>

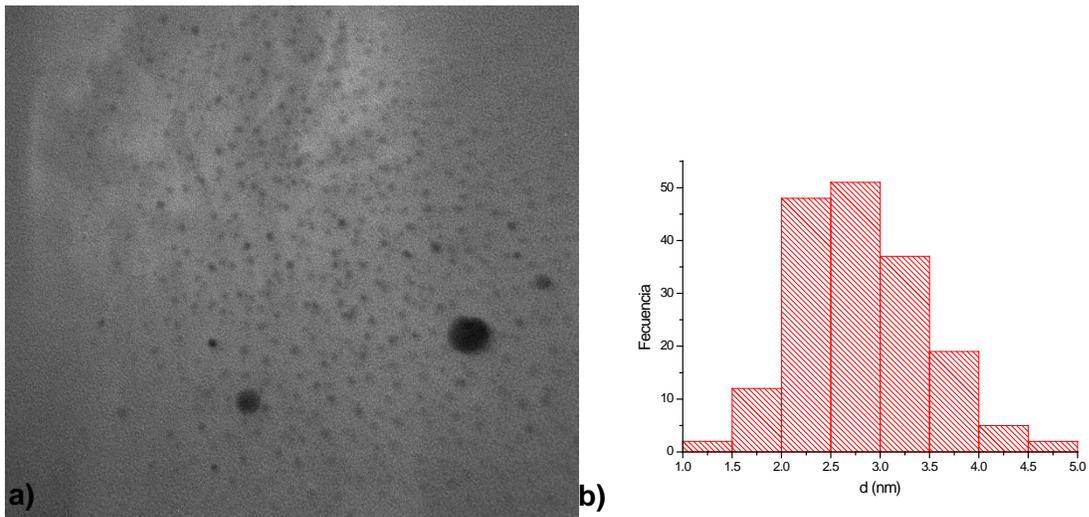


Figura B.9. a) Micrografías de NPsAu<sub>(semillas)</sub> b) análisis estadístico  $d_m=2.81 \text{ nm} \pm 0.63 \text{ nm}$

Micrografía NPsAu<sub>(DDA/0.15 TAB)</sub>

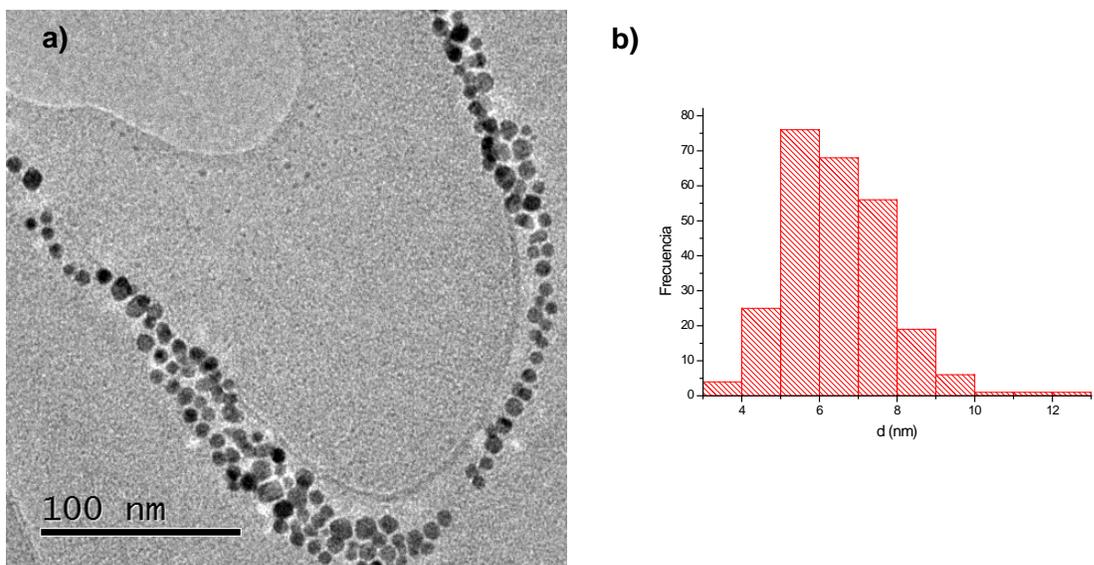
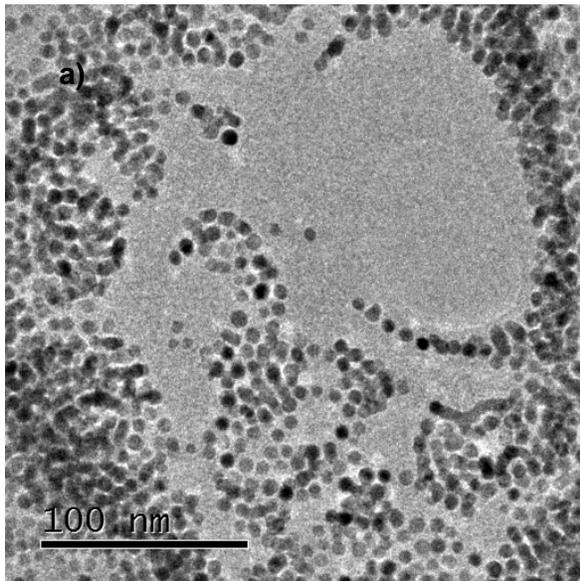


Figura B.10. a) Micrografías de NPsAu<sub>(DDA/0.15 TAB)</sub> b) análisis estadístico  $d_m=6.46 \text{ nm} \pm 1.32 \text{ nm}$

Micrografía NPsAu<sub>(DDA/0.60 TAB)</sub>



b)

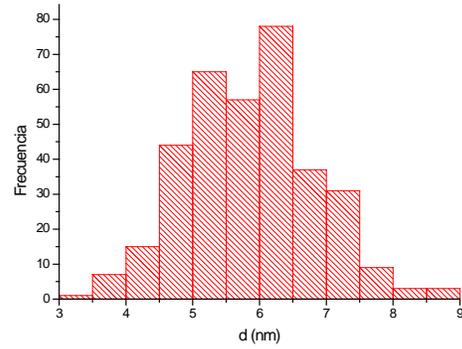
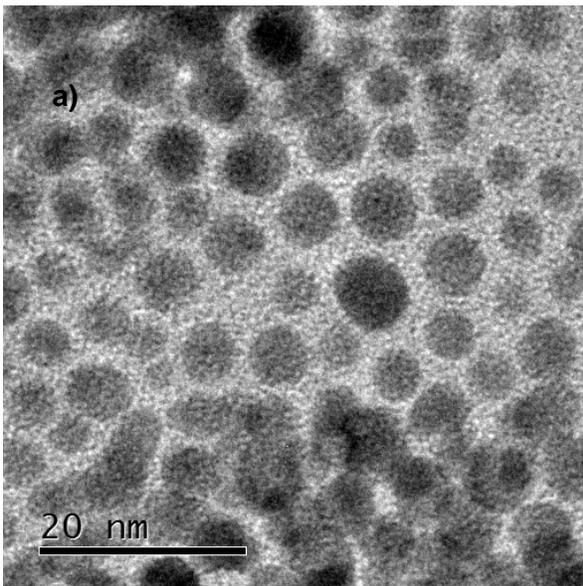


Figura B.11. a) Micrografías de NPsAu<sub>(DDA/0.60 TAB)</sub> b) análisis estadístico  $d_m=5.88 \text{ nm} \pm 0.97 \text{ nm}$

Micrografía NPsAu<sub>(DDA/1.00 TAB)</sub>



b)

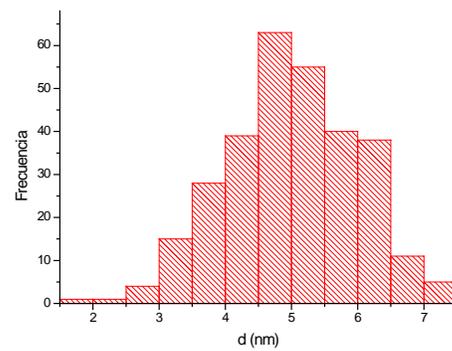
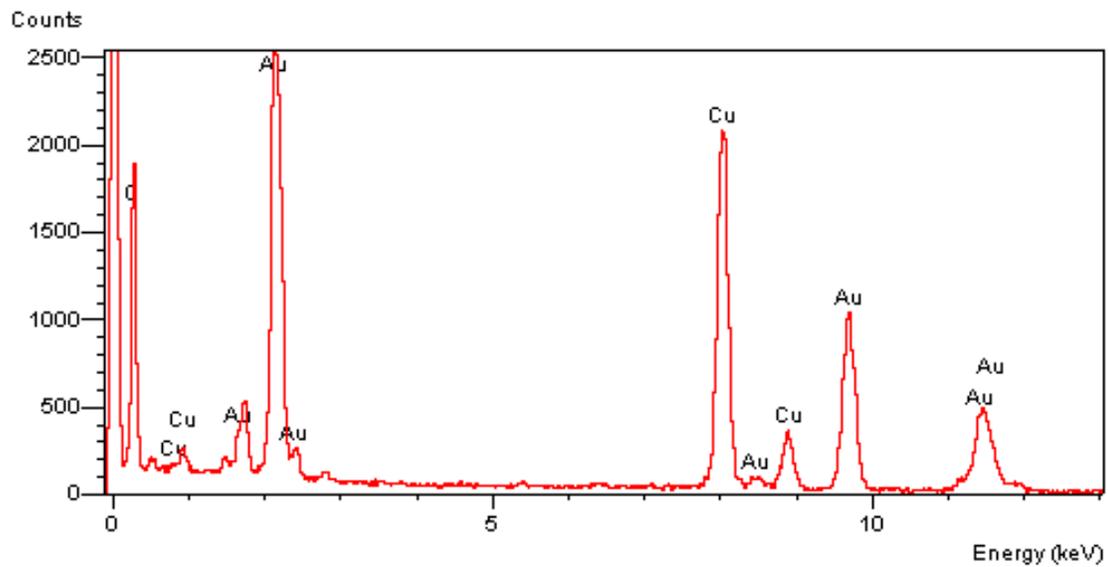
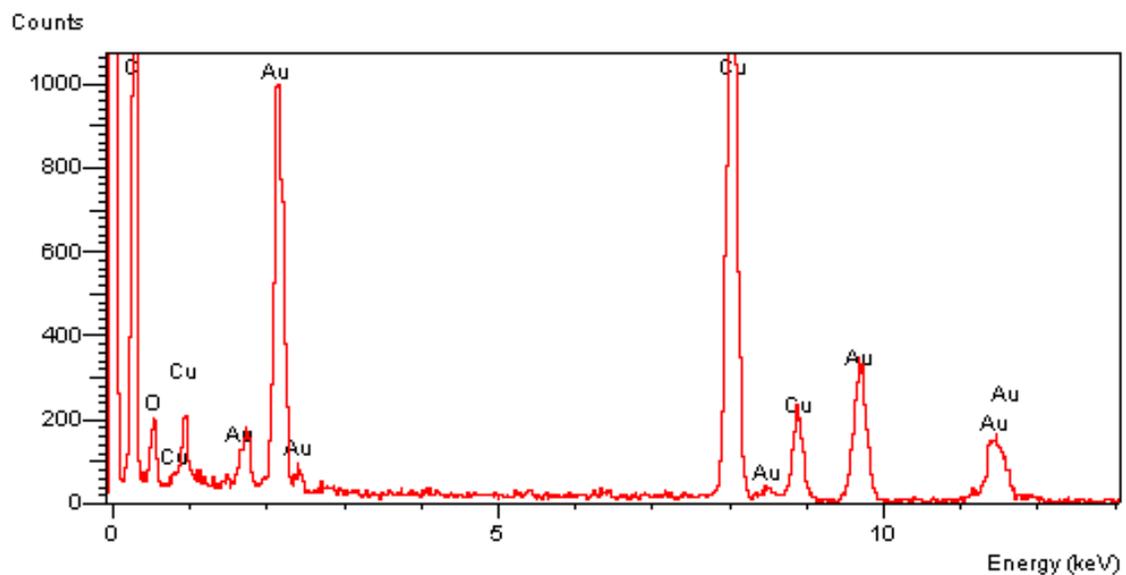
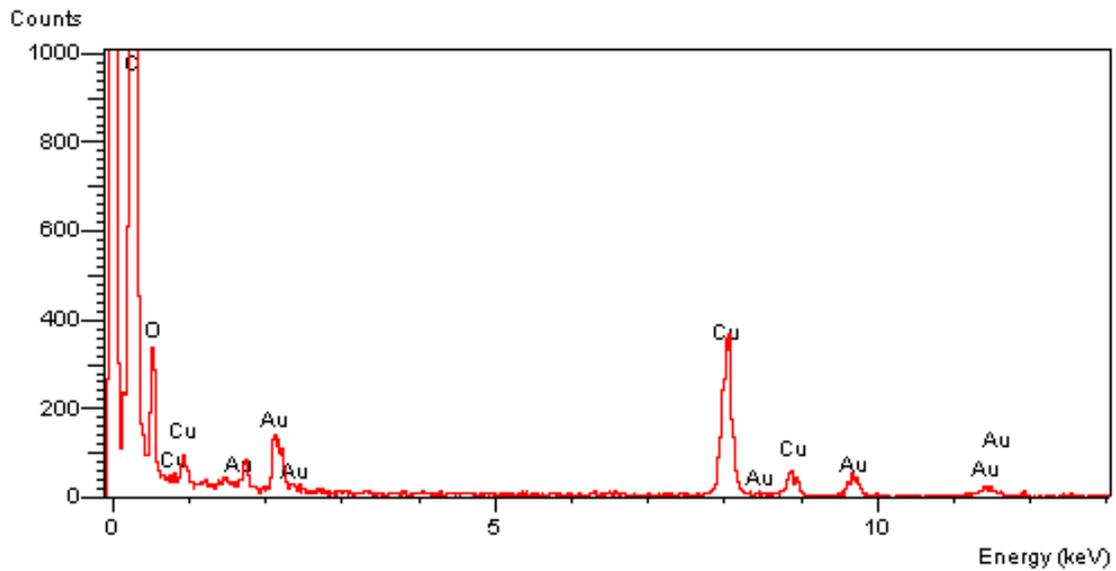
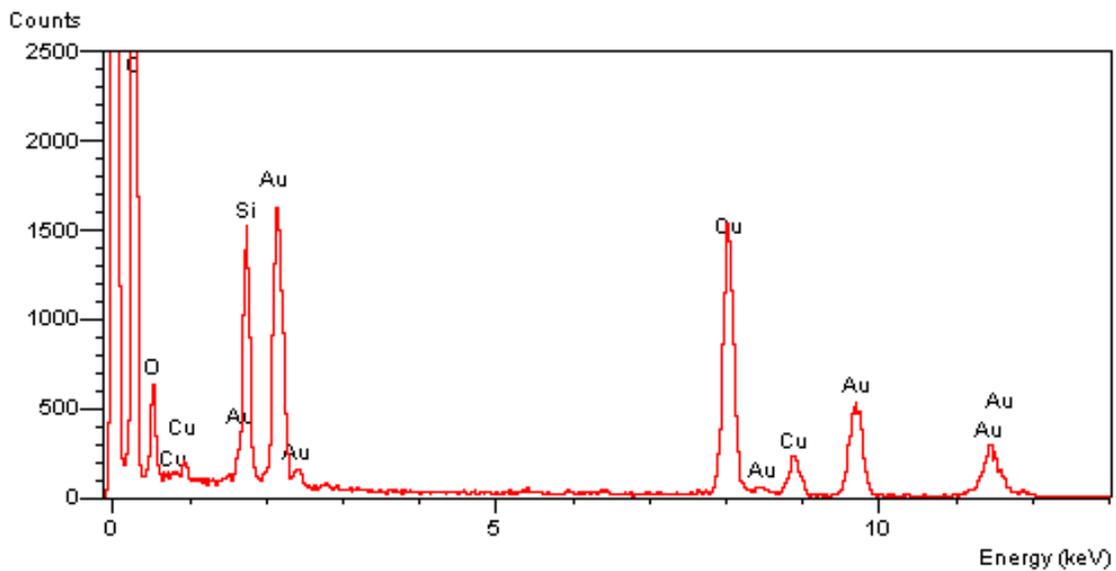


Figura B.12. a) Micrografías de NPsAu<sub>(DDA/1.00 TAB)</sub> b) análisis estadístico  $d_m=4.99 \text{ nm} \pm 0.98 \text{ nm}$

Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/0.30 TAB)</sub>Figura B.13. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/0.30 TAB)</sub>Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>Figura B.14. Espectro de EDS de NPsAu<sub>(DDA/0.45 TAB)</sub>

Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$ Figura B.15. Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$ Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  después de reacción catalíticaFigura B.16. Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.30 \text{ TAB})}$  después de reacción catalítica

Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  después de reacción catalítica

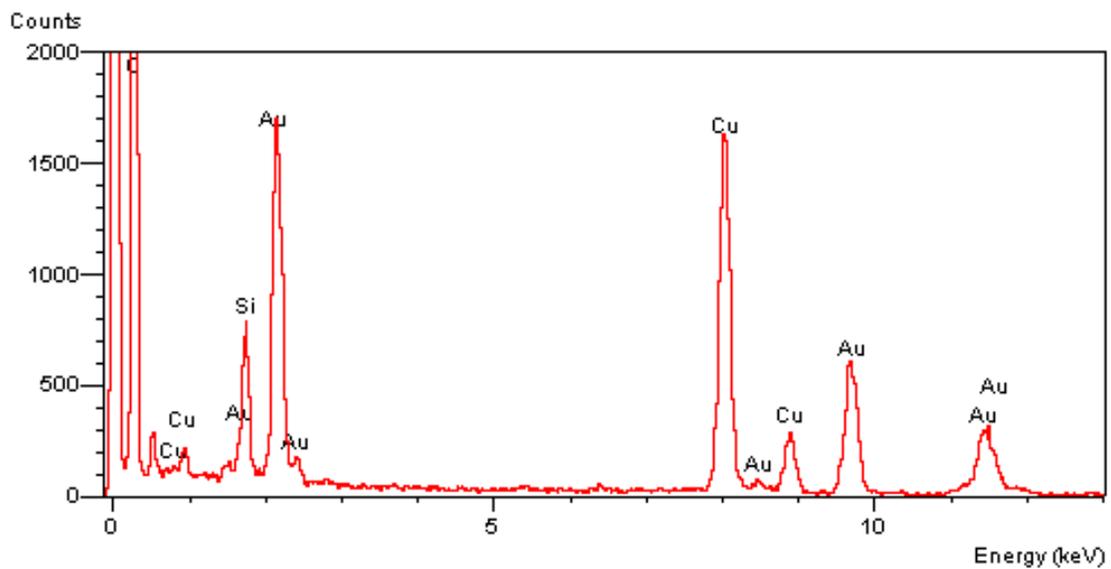


Figura B.17. Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.45 \text{ TAB})}$  después de reacción catalítica

Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  después de reacción catalítica

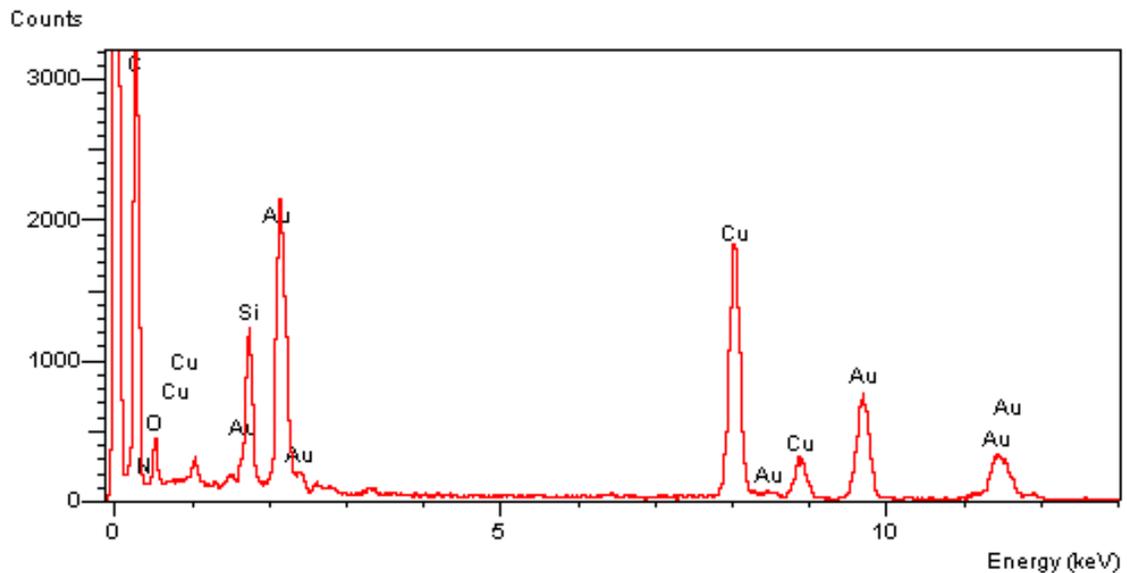
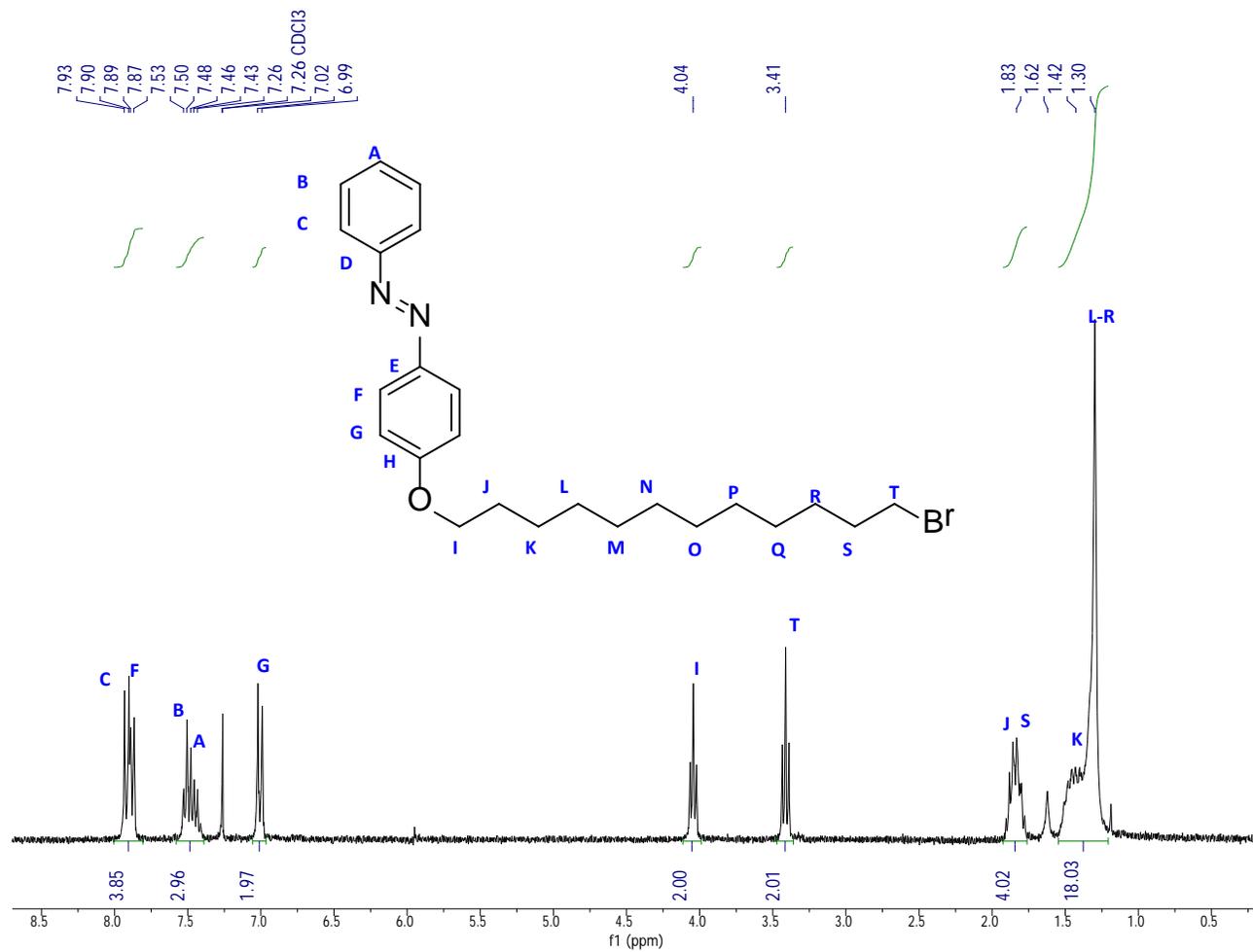


Figura B.18. Espectro de EDS de  $\text{NPsAu}_{(\text{DDA}/0.75 \text{ TAB})}$  después de reacción catalítica

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del precursor del ligante bromoazobenceno (**BAB**)Figura A.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de bromoazobenceno (**BAB**) con asignación

Simulación por ACD/Labs del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del precursor del ligante bromoazobenceno (**BAB**)

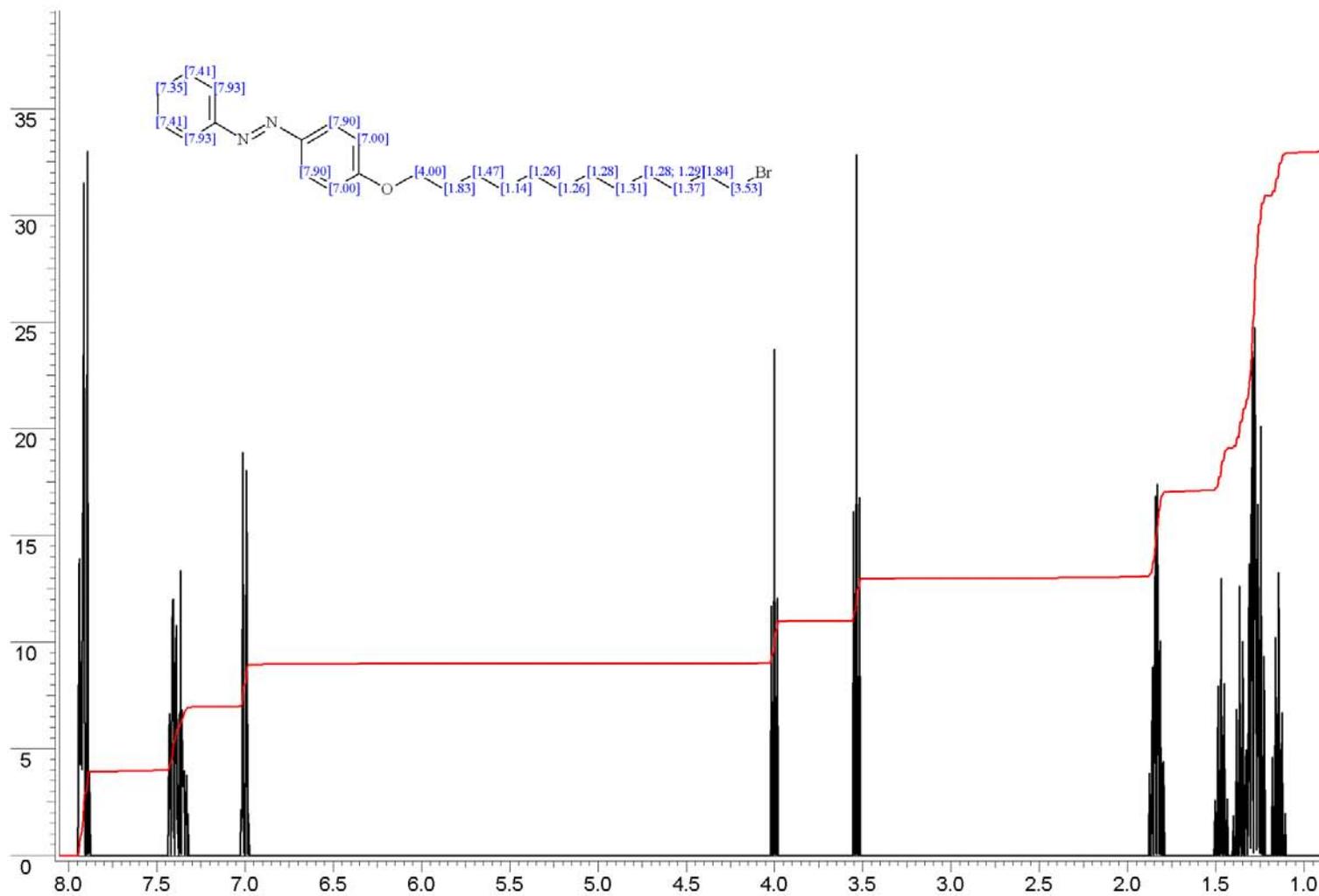
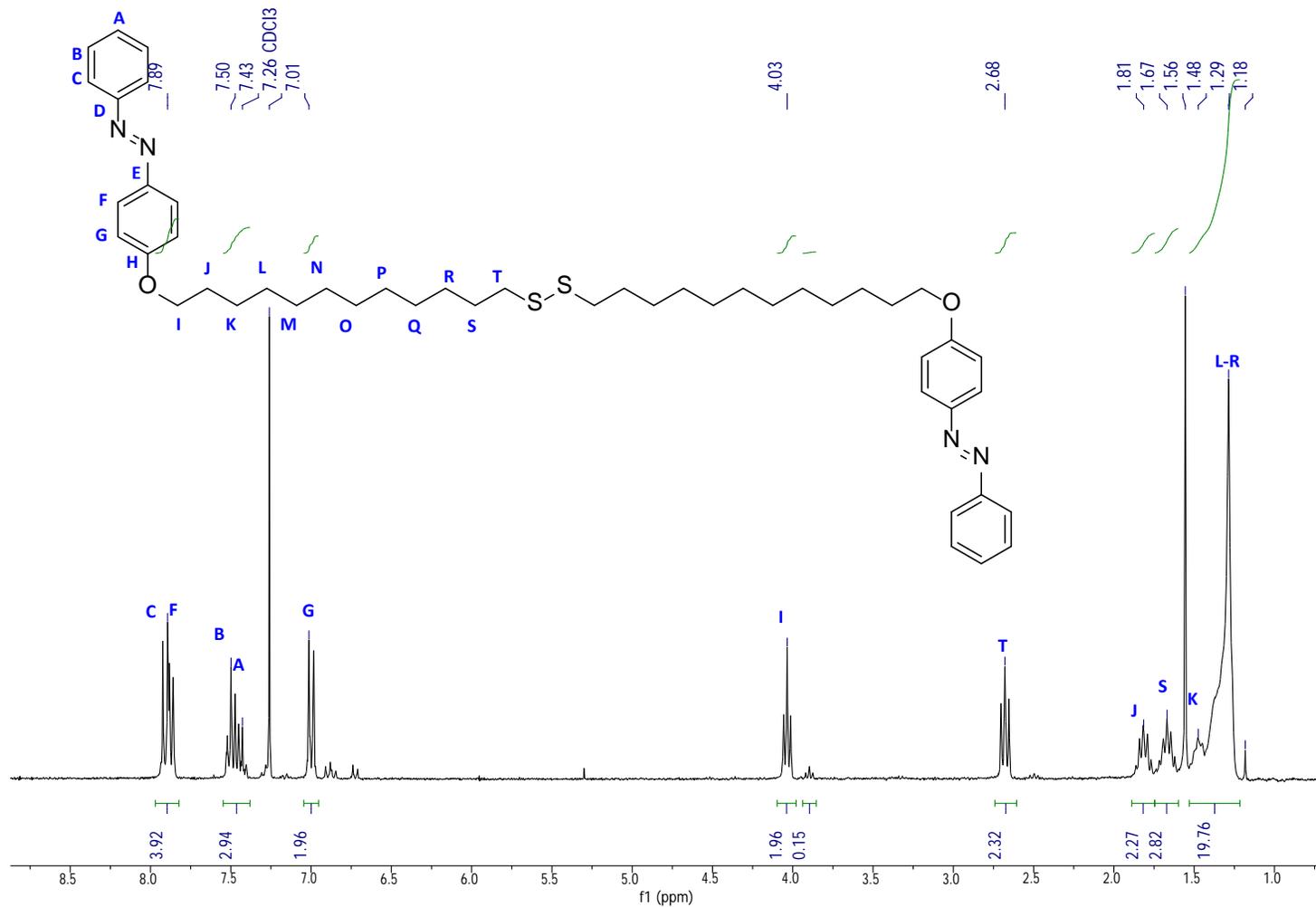


Figura A.2. Simulación de RMN  $^1\text{H}$  de bromoazobenceno (**BAB**) con asignación

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TABFigura A.3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TAB con asignación

Simulación por ACD/Labs del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TAB

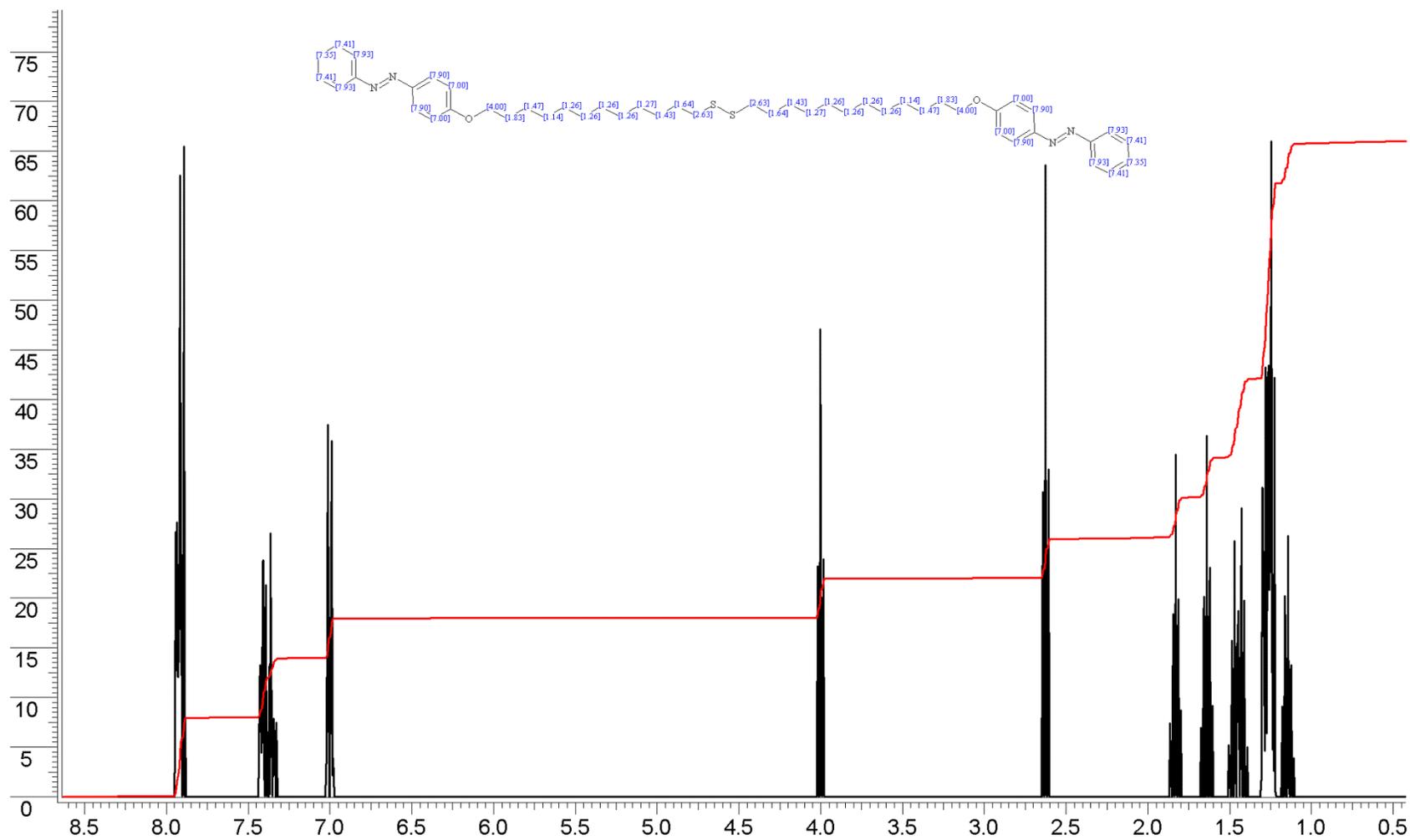


Figura A.4. Simulación de RMN  $^1\text{H}$  del disulfuro de TAB con asignación

Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TAB

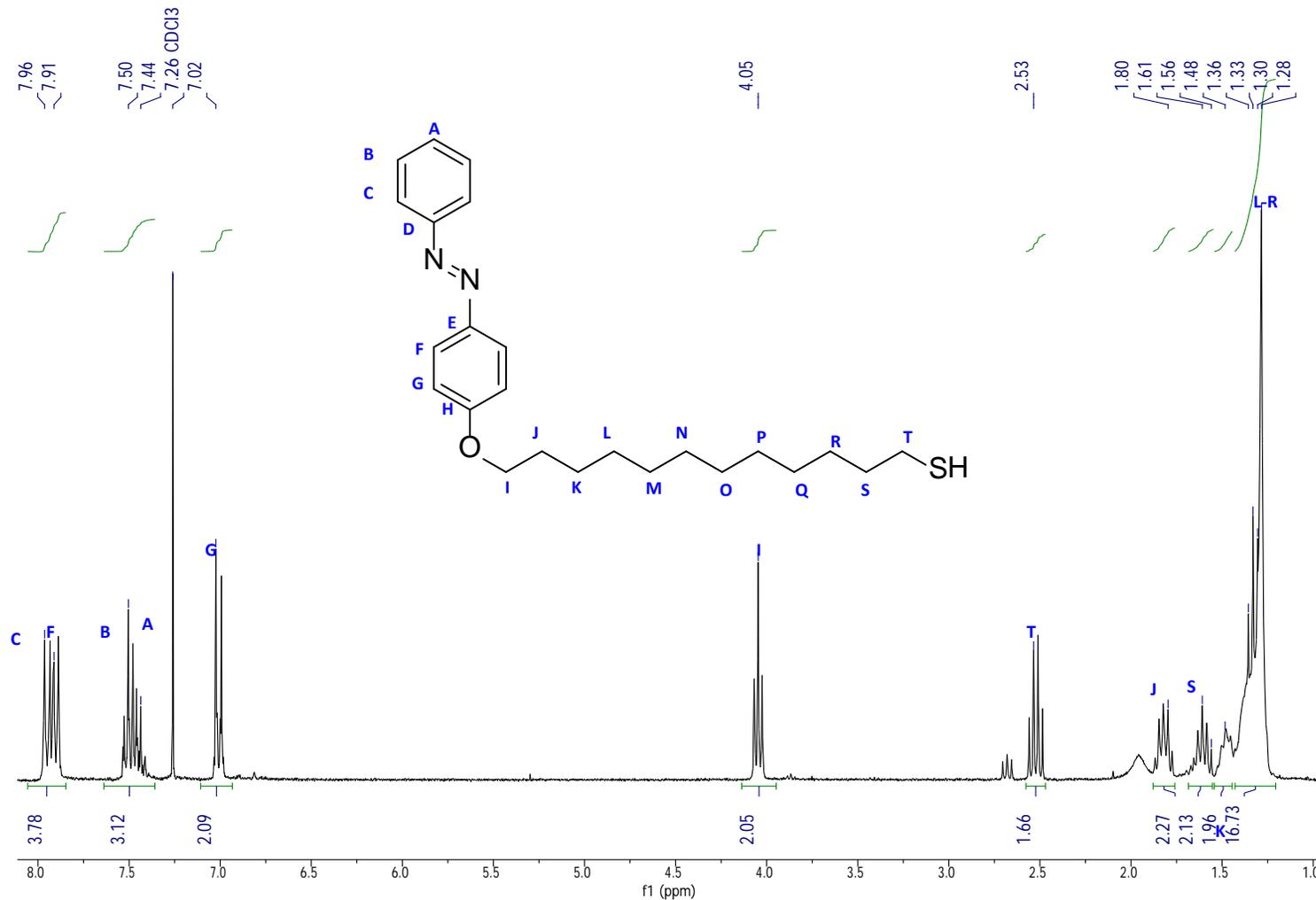


Figura A.5. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TAB con asignación

Simulación por ACD/Labs del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de TAB

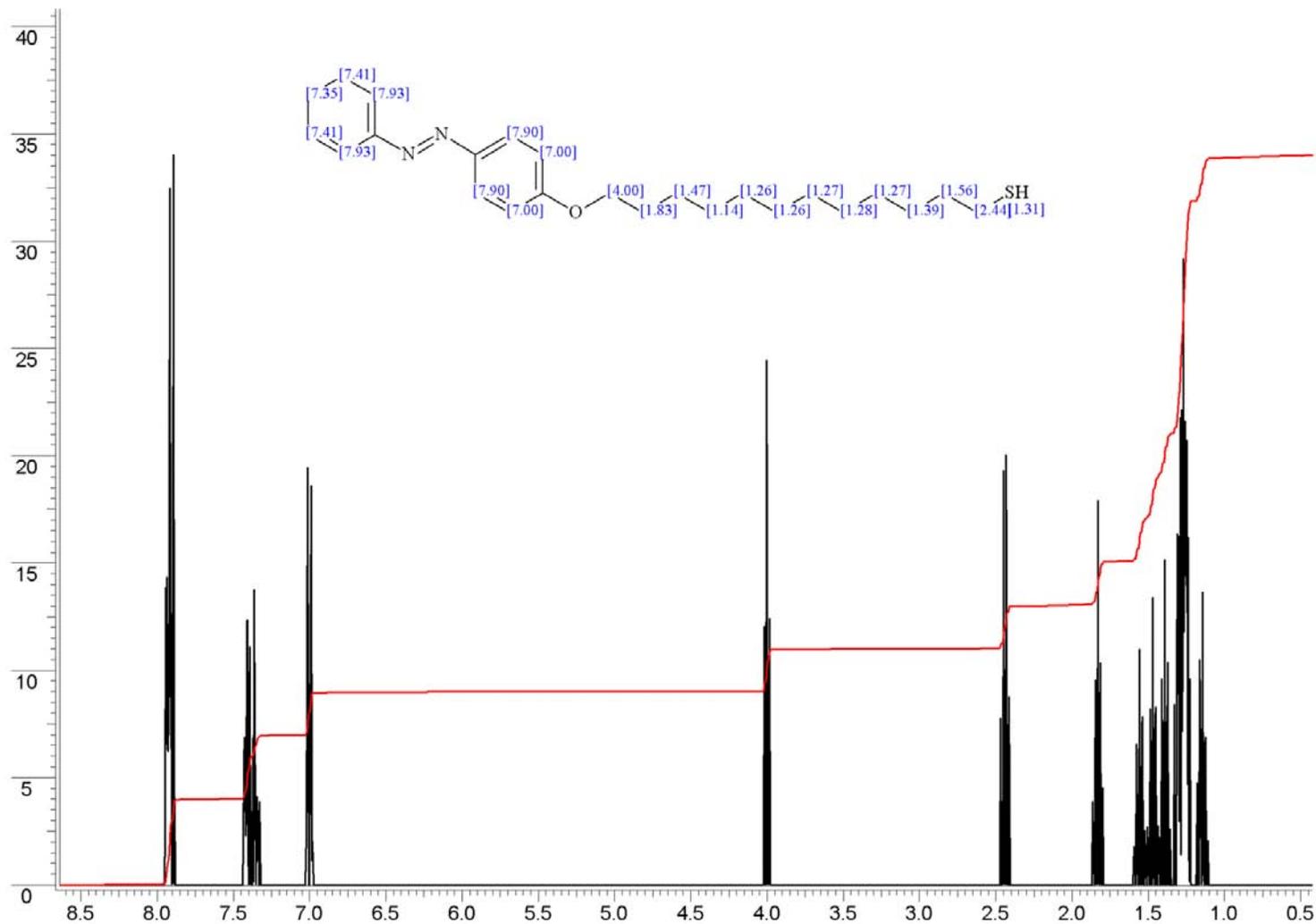


Figura A.6. Simulación de RMN  $^1\text{H}$  de TAB con asignación

Espectro de correlación de protón COSY del disulfuro de TAB

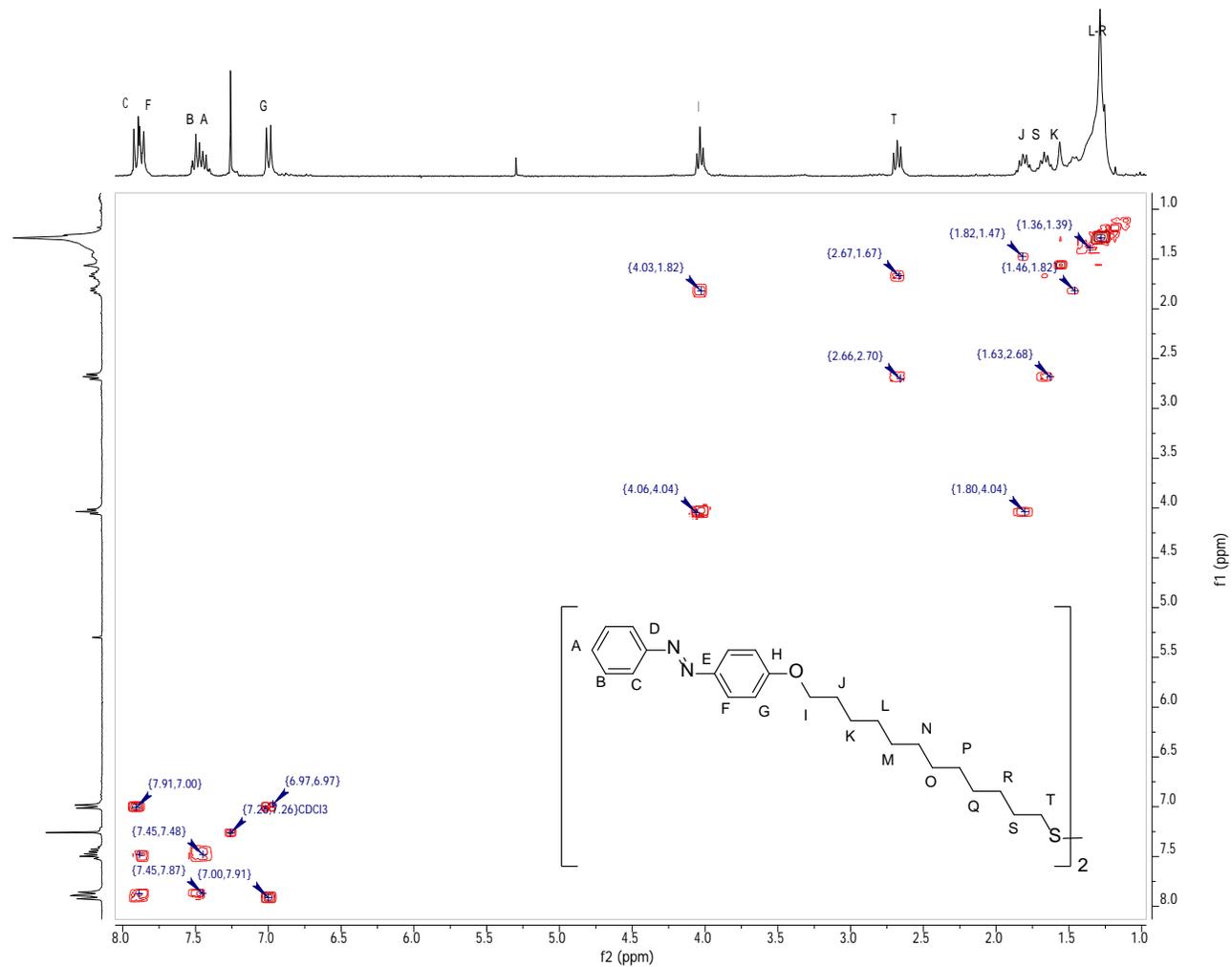


Figura A.7. Espectro de RMN 2D-COSY del disulfuro de TAB con asignación

Espectro de correlación de protón COSY de TAB

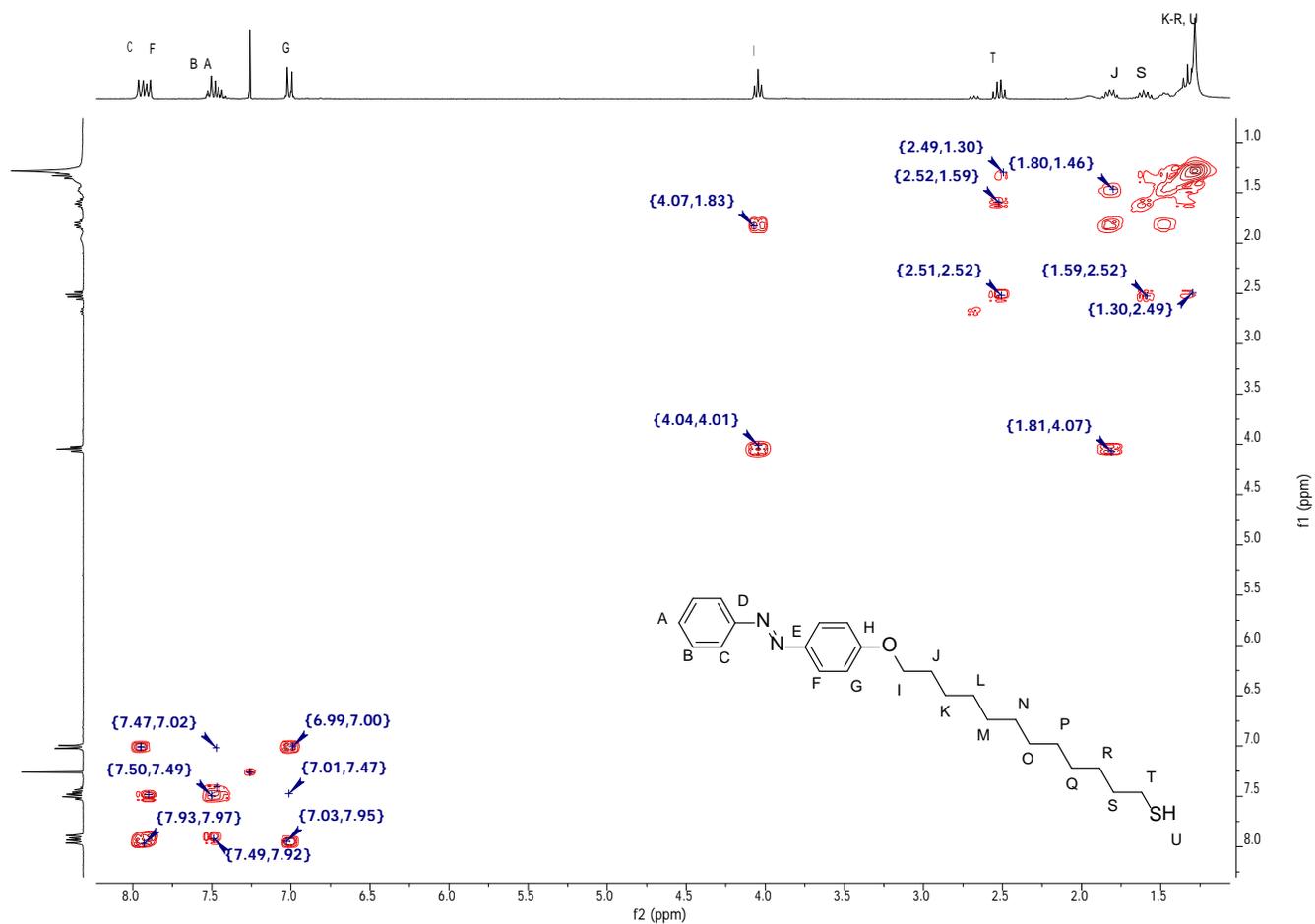


Figura A.8. Espectro de RMN 2D-COSY de TAB con asignación

Espectro de correlación de protón COSY de TAB (Cadena Alquílica)

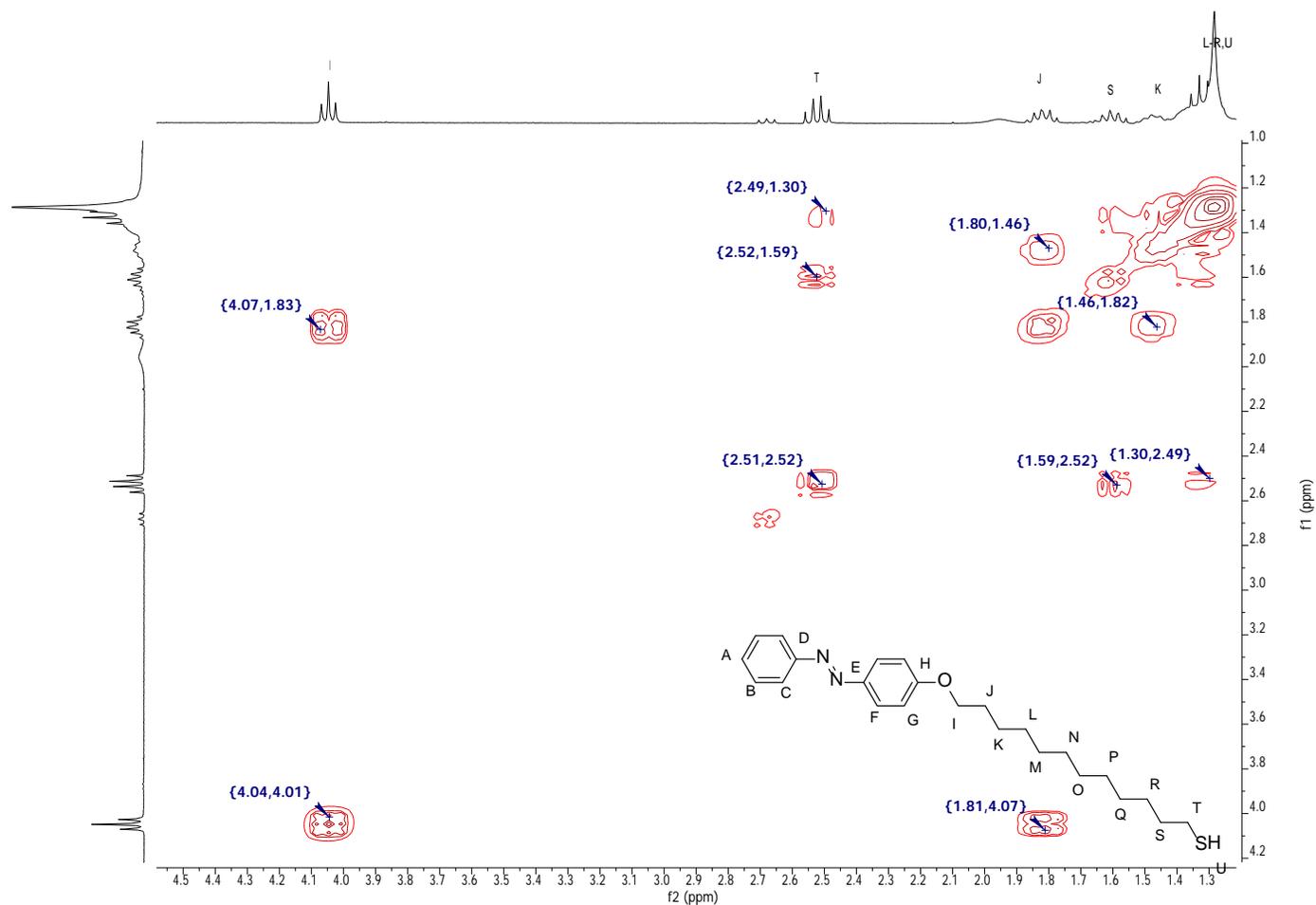


Figura A.9. Espectro de RMN 2D-COSY de TAB con asignación parte alquílica

Espectro de RMN <sup>13</sup>C del disulfuro de TAB

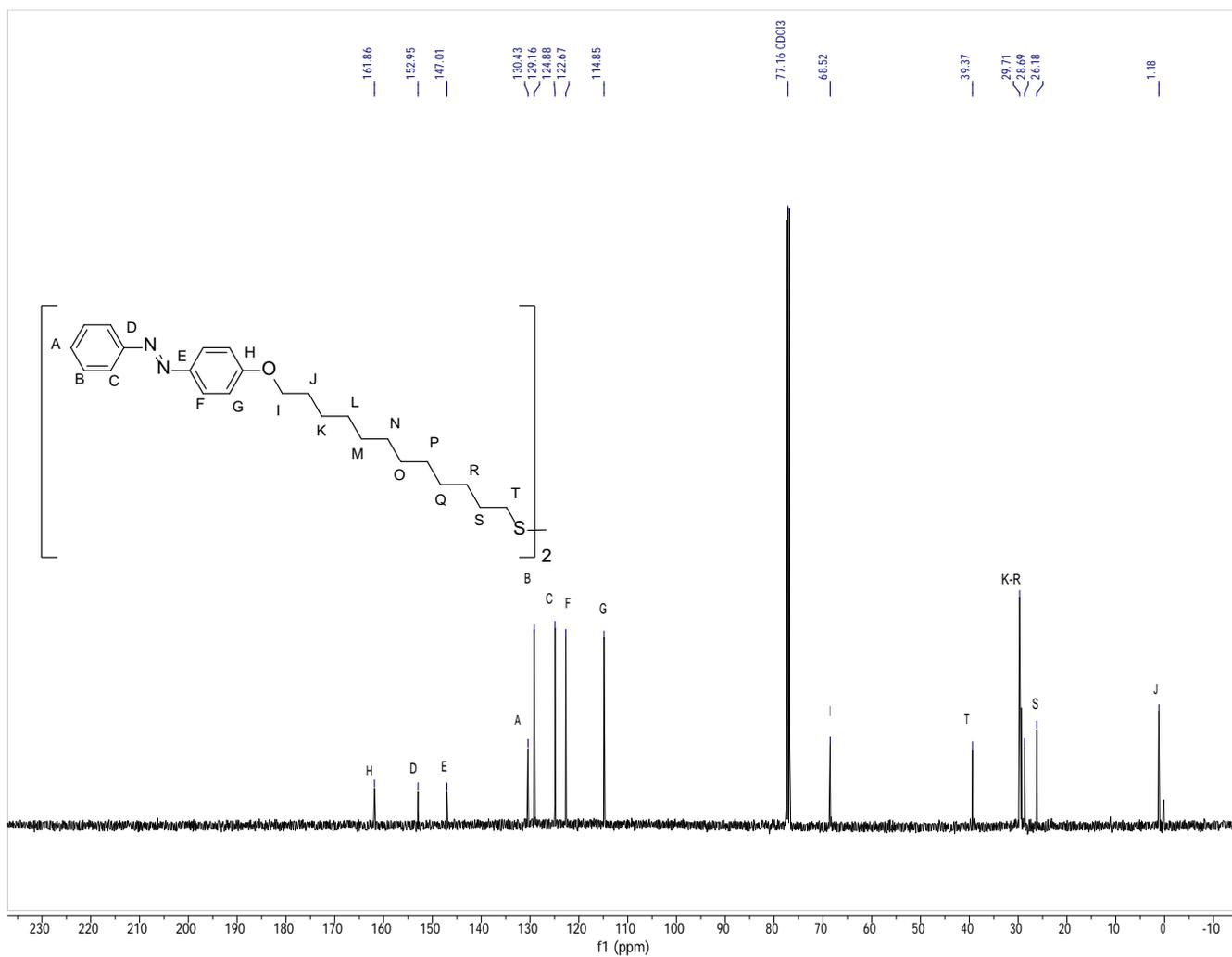


Figura A.10. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del disulfuro de TAB con asignación

Espectro de correlación de 2D-HSQC del disulfuro de TAB

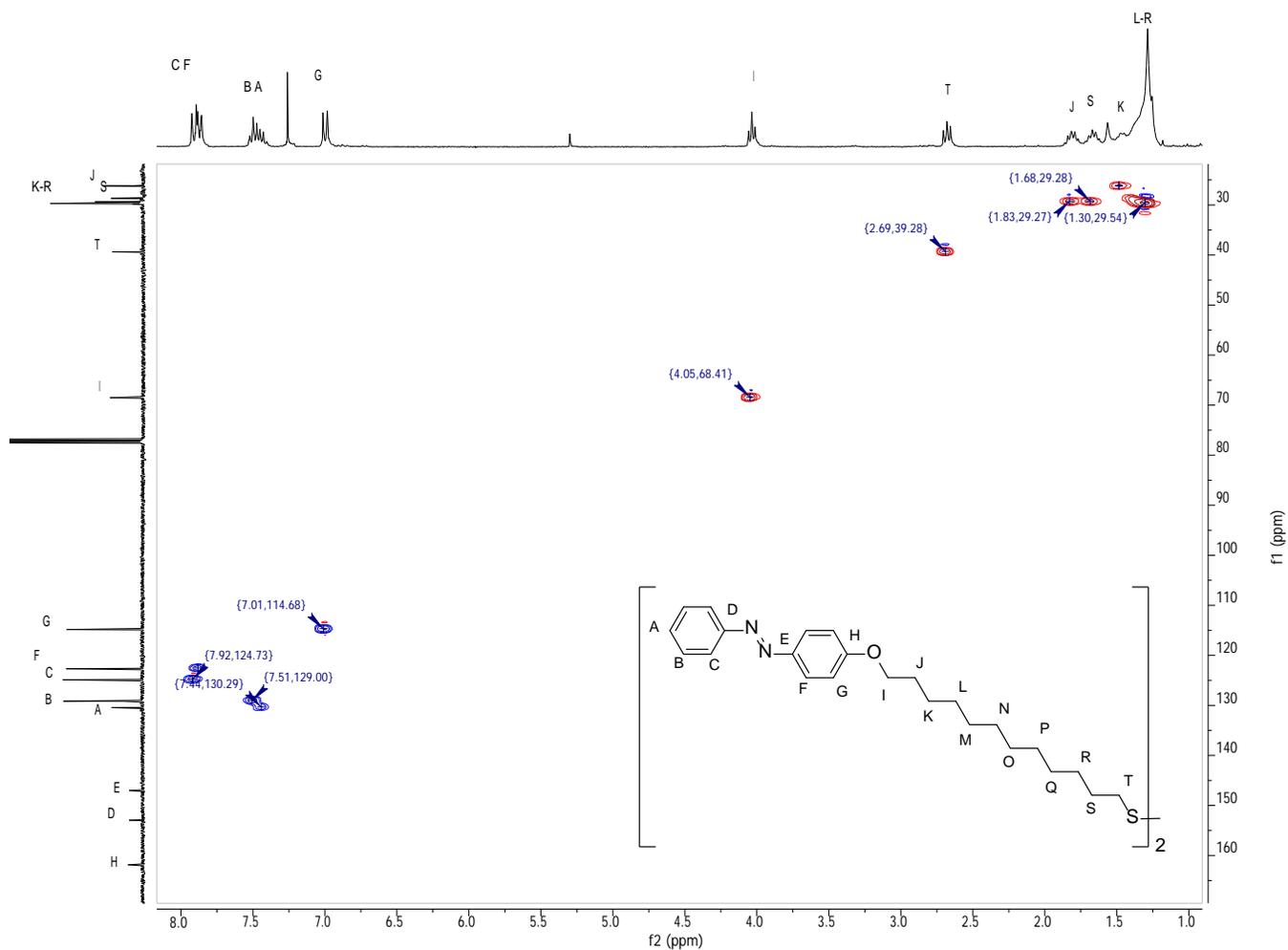


Figura A.11. Espectro de RMN 2D-HSQC del disulfuro de TAB con asignación

## Espectro de correlación de 2D-HMBC del disulfuro de TAB

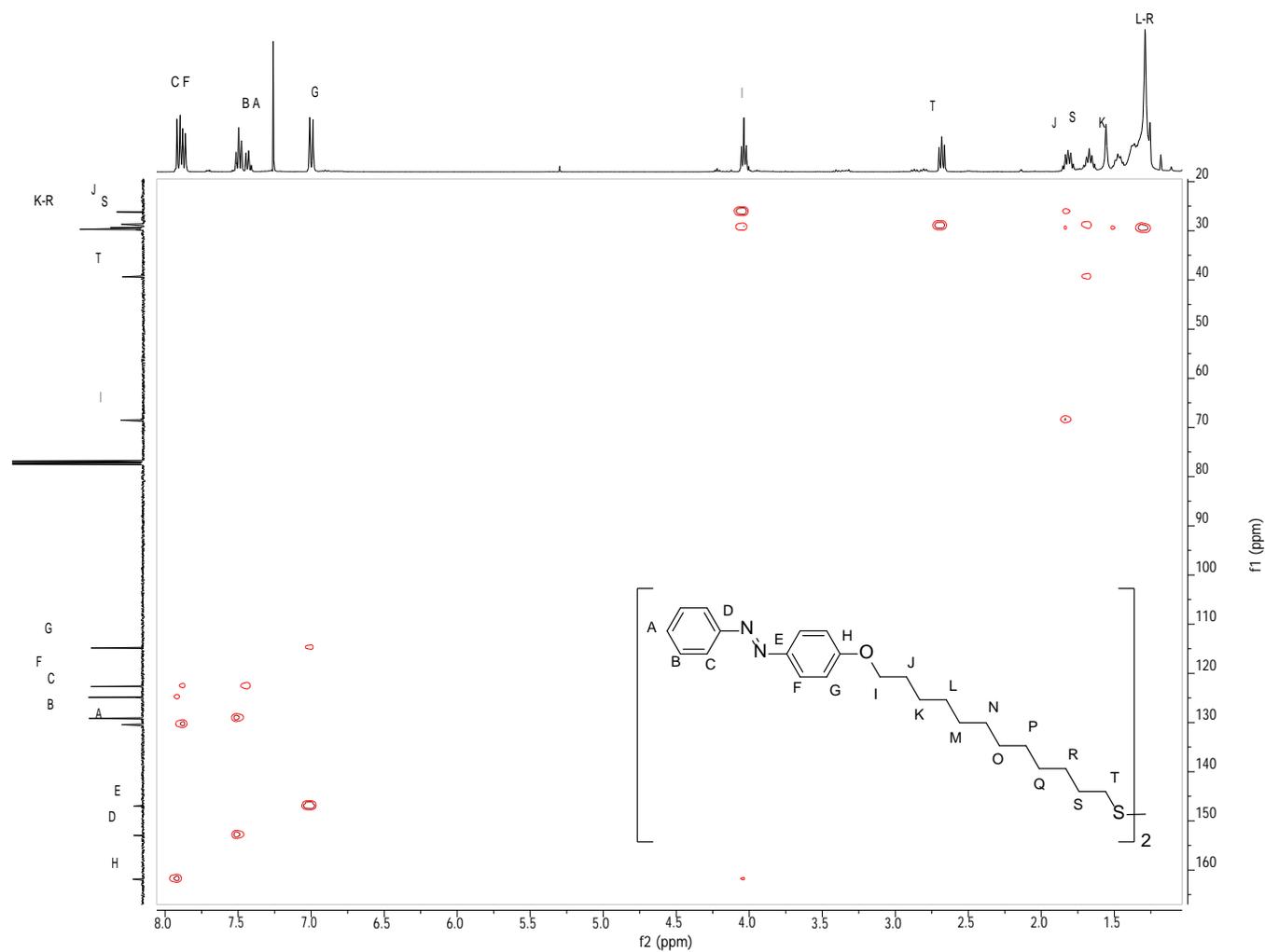


Figura A.12. Espectro de RMN 2D-HMBC del disulfuro de TAB con asignación