

De nanopartículas metálicas encapsuladas en dendrímeros a *cluster* con monocapa orgánica

Resumen: En este artículo se recogen alguno de los aspectos más interesantes en la preparación de nanopartículas encapsuladas en dendrímeros. La extracción de las mismas de forma cuantitativa y sin agregación del interior de los dendrímeros da lugar a la obtención de *cluster* con monocapa orgánica de forma sencilla y con un alto control del tamaño de partícula sin pasos complejos de aislamiento y purificación. Además, se mostrará cómo el experimento de extracción permite el acceso a otras técnicas de caracterización de nanopartículas, como la espectrometría de masas o la electroquímica, así como la obtención de información sobre la composición química de la superficie de nanopartículas bimetálicas de tamaño inferior a 2 nm.

Introducción

En el siglo IV d.C. se usaron por primera vez nanopartículas metálicas de oro para dar color a la copa Lycurgus¹ y desde entonces el hombre no ha cesado de fascinarse con las propiedades de estos pequeños metales (Figura 1).²⁻⁶ Hoy día, inmersos en la sociedad de la nanotecnología, aún existen interesantes cuestiones por contestar sobre estos materiales de escala nanométrica y que son el objetivo de numerosos grupos de investigación.^{4,7-11} Muchas de las propiedades y aplicaciones están directamente relacionadas con la estructura de las nanopartículas y continuamente se están buscando nuevos materiales que ayuden a establecer y entender la relación entre estructura y propiedad física en campos como la catálisis,¹² la fotónica^{5,13} o el magnetismo.¹⁴



Figura 1. La copa Lycurgus (British Museum) está compuesta por nanopartículas de oro en la matriz vítrea de forma que presenta un color verde a la luz del día y rojo cuando es iluminada desde su interior.

Aun más interesante, si cabe, es el estudio de nanopartículas cuyo tamaño es inferior a 3 nm. Estos *clusters*, constituidos solamente por unos cientos de átomos, presentan la particularidad de que su carácter metálico se pierde paulatinamente a medida que el tamaño de partícula disminuye haciéndose más patente el carácter molecular.¹⁵ Pero el estudio de este tipo de compuestos requiere de aproximaciones sintéticas precisas que permitan un alto control del tamaño y la distribución de los mismos.

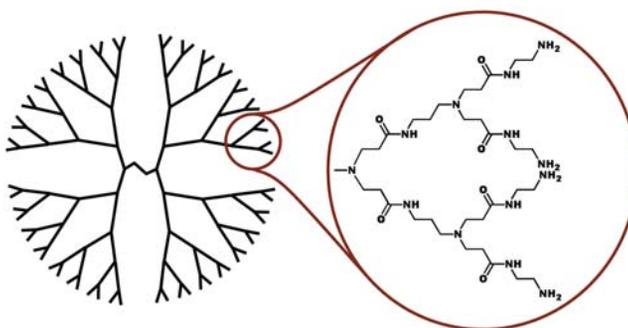
Departamento de Química Orgánica, Inorgánica y Bioquímica, Facultad de Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real, España.
C-e: joaquin.garcia@uclm.es



Joaquín C. García-Martínez*

El empleo de dendrímeros como moldes para la preparación de nanopartículas metálicas se presenta como una de las metodologías más prometedoras para la obtención de partículas de tamaños inferiores a 3 nm, con alto control del tamaño y una distribución cercana a la monodispersidad. A este tipo de compuestos se les denomina nanopartículas encapsuladas en dendrímeros o DENs (*dendrimer encapsulated nanoparticles*).^{7,16,17}

Un dendrímero es un polímero tridimensional de estructura arbórea y que es preparado de forma secuencial y controlada de manera que en todo momento se conoce perfectamente su estructura y composición.¹⁸⁻²⁰ Una de las principales características de los dendrímeros es el gran número de grupos terminales que poseen en su superficie y que crecen de forma exponencial a cada paso de reacción (generaciones) (Figura 2).^{18,20} Su peculiar estructura ramificada y globular es lo que llamó inicialmente la atención entre los investigadores pero actualmente se han erigido como unos nuevos materiales con propiedades y aplicaciones singulares.²¹ Sin duda, uno de los tipos de dendrímeros más extensamente usados son los de poli(amidoamina) o PAMAM, cuyo esqueleto contiene gru-



Generación	Grupos en la superficie	Peso molecular	Diámetro (nm)
0	4	517	1.5
2	16	3256	2.9
4	64	14215	4.5
6	256	58048	6.7
8	1024	233383	9.7
10	4096	934720	13.5

Figura 2. Esquema de un dendrímero de PAMAM de cuarta generación. Los pesos moleculares están basados en las estructuras ideales (sin defectos) y con los grupos amina primaria en la superficie. Las dimensiones moleculares fueron determinadas por cromatografía de exclusión de tamaño.¹⁹

pos amina y amida capaces de interactuar con iones metálicos^{7,16,17} (Figura 2). Gran parte del éxito de estos dendrímeros de PAMAM es probablemente debido a que son comerciales a diferentes generaciones y con una gran variedad de grupos funcionales en la periferia.²²

Los dendrímeros de PAMAM han sido usados como plantillas para controlar el tamaño, la estabilidad y la solubilidad de las nanopartículas, cuyo diámetro varía en un rango de menos de 1 nm hasta 3 nm (Figura 3). Varias son las razones por las que los dendrímeros son particularmente adecuados para albergar nanopartículas metálicas: (1) su estructura y composición son uniformes y, por tanto, proporcionan réplicas de nanopartículas bien definidas; (2) las nanopartículas se estabilizan por encapsulación en el dendrímero y no se aglomeran; (3) las nanopartículas encapsuladas son confinadas inicialmente por efectos estéricos por lo que una fracción sustancial de su superficie está no pasivada y, por tanto, disponible para participar en reacciones catalíticas; (4) las ramas dendriméricas pueden usarse como puertas selectivas para controlar el acceso de pequeñas moléculas (sustratos) hacia la nanopartícula encapsulada (catalítica);²³ (5) los grupos funcionales periféricos pueden elegirse a voluntad para controlar la solubilidad y ser usados como puntos de unión a superficies, a otros polímeros y a moléculas biológicas. Estos cinco atributos son debidos a las especiales propiedades estructurales y químicas de los dendrímeros. Mas aún, las DENs representan un caso inusual en el que la plantilla y la réplica trabajan unidos para exhibir funciones que exceden aquellas de los componentes individuales. Es decir, la plantilla dendrimérica juega un papel que va más allá de un simple molde.

Por otro lado, existen otros métodos para la preparación de nanopartículas metálicas en un rango de tamaño inferior a los 3 nm. Una de los más extendidos consiste en la reducción directa de iones metálicos en presencia de ligandos orgánicos que interaccionen fuertemente con el metal y que eviten el crecimiento de la partícula formada. Estos ligandos son típicamente alcanotioles que forman una monocapa protectora en la superficie de las nanopartículas y dan lugar a la formación de unos *clusters* denominados MPCs (*monolayer-protected clusters*)^{3,8,24,25} (Figura 3). Este tipo de materiales han sido estudiados para aplicaciones en reconocimiento molecular,²⁶ dispositivos electrónicos,²⁷ e incluso catálisis.²⁸ Entre las particularidades de los MPCs cabe destacar que pueden ser ais-

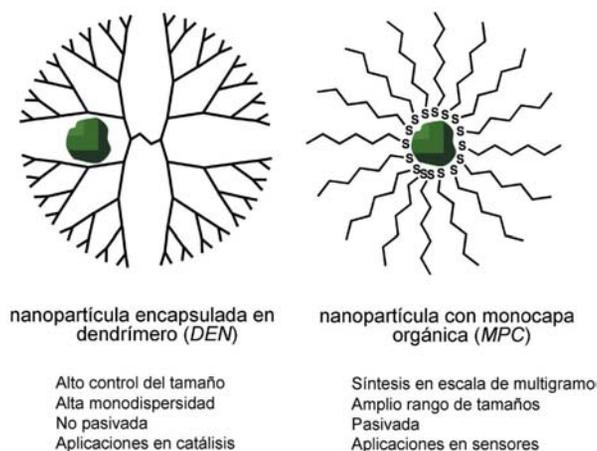


Figura 3. Comparación entre una nanopartícula encapsulada en dendrímero (DEN) y una nanopartícula con monocapa orgánica (MPC).

lados y redisueltos en disolventes orgánicos de forma repetida sin que ello produzca agregación o descomposición del material. Además, su superficie puede ser funcionalizada con una gran variedad de compuestos como polímeros o biomoléculas.²⁴ Sin embargo, el principal inconveniente se encuentra en su preparación, que da lugar a número de partículas con una vasta distribución de tamaños. Procesos tediosos de purificación, tales como cristalización fraccionada,²⁹ o cromatografía,³⁰ entre otros, conducen a la obtención de este tipo compuestos con un grado razonablemente bajo de polidispersidad.

Este artículo pretende resumir alguno de los aspectos más interesantes en la preparación de de las DENs y la extracción de las nanopartículas mono- y bi- metálicas con tamaños inferiores a los 2 nm. Las aplicaciones de este tipo de compuestos son interesantes en campos como la catálisis, magnetismo o los sensores.

Síntesis de Nanopartículas Metálicas Encapsuladas en Dendrímeros (DENs)

Es en 1998 cuando se describe por primera vez el uso de dendrímeros como plantilla para obtener nanopartículas de cobre,^{36,37} si bien poco después aparecieron un gran número de nanopartículas de diferente naturaleza encapsuladas en dendrímeros,^{7,16,17} incluyendo las de Au,^{38,39} Ag,⁴⁰ Pd⁴⁰⁻⁴² y Pt.^{40,43-46} Entre los métodos utilizados para la preparación de las DENs cabe destacar el desarrollado en los laboratorios del Prof. Richard M. Crooks.^{7,16,17} Típicamente, en esta metodología se emplea dendrímeros del tipo PAMAM, aunque también se han utilizado otros dendrímeros con grupos aminas terciarias en su estructura, tales como polipropilenimina (PPI). La preparación de las DENs consta de dos etapas: (1) la incorporación de los iones metálicos al interior del dendrímero, lo que se consigue gracias a la coordinación de los iones con los grupos funcionales internos (aminas terciarias en el caso de PAMAM y PPI) y (2) la reducción química de dichos iones para dar lugar a átomos metálicos de valencia cero que se organizan formando las nanopartículas, las cuales quedan confinadas en el interior del dendrímero (Figura 4).

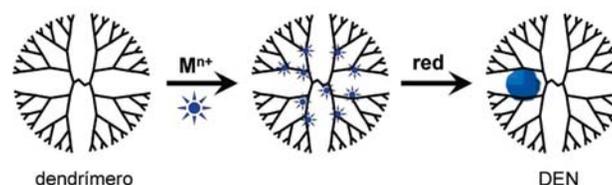


Figura 4. Esquema de la preparación de nanopartículas encapsuladas en dendrímeros (DENs).

Esta metodología presenta unas características que la hacen especialmente interesante: (1) las partículas se obtienen con un tamaño inferior a 2 nm y con una distribución muy próxima a la monodispersidad; (2) el tamaño de la nanopartícula puede ser fácilmente controlado mediante el ajuste de la proporción metal/dendrimer, lo que unido a la baja polidispersidad, permite la preparación precisa del tamaño de partícula buscado; (3) la metodología no solo permite controlar el tamaño de la nanopartícula sino también su estructura, y así es posible preparar aleaciones de dos metales o estructuras

De nanopartículas metálicas encapsuladas en dendrímeros a cluster con monocapa orgánica

bimetálicas núcleo-capa donde la situación de cada metal está perfectamente definida.^{35,47}

Experimentalmente la forma de obtener las DENs es muy sencilla y para ilustrarlo sirva de ejemplo la preparación de nanopartículas de oro con 55 átomos encapsuladas en un dendrímero de PAMAM de cuarta generación con grupos hidroxilo en la periferia, G4-OH(Au₅₅). Se parte de una disolución acuosa del dendrímero G4-OH y de HAuCl₄, fuente de los iones metálicos, en concentraciones 2.0 μM y 110 μM respectivamente. La relación estequiométrica entre el dendrímero y los iones metálicos será la que, en última instancia, controle el tamaño de la nanopartícula. La reducción química dentro del dendrímero de los iones Au³⁺ con un exceso de NaBH₄ resulta en la formación de átomos de oro en estado de oxidación cero y, tras la reorganización de estos, en la correspondiente partícula en el dendrímero. La reacción es fácil de seguir debido al drástico cambio de color que sufre la disolución que pasa de un amarillo pálido a marrón. La caracterización de las nanopartículas se realiza habitualmente mediante espectroscopia UV-vis y micrografías de microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Figura 5). Antes de añadir BH₄⁻, el espectro de UV-vis tan sólo muestra una banda a 200 nm correspondiente a la absorción del dendrímero y un hombro a 290 nm correspondiente a banda de transferencia de ligando entre el dendrímero y el ión metálico.⁴⁸ Tras la reducción, el espectro cambia completamente y se observa un aumento continuo en la absorción hacia mayores energías característico de la formación de partículas. Los *clusters* de oro se caracterizan porque presentan una banda de resonancia de plasmón superficial que es directamente responsable de los espectaculares cambios de color (Figura 1). La posición de dicha banda suele estar comprendida entre 500 y 600 nm y depende directamente del tamaño de la nanopartícula, sin embargo, cuando este tamaño es inferior a 2 nm esta banda es inapreciable. En el caso de G4-OH(Au₅₅), el espectro UV-vis no muestra señales de banda de plasmón, lo que indica que es de esperar que el tamaño de estas nanopartículas sea inferior a los 2 nm, y así lo confirman las micrografías de TEM (Figura 5). El diámetro medio y la distribución de tamaños fueron medidos para un muestreo aleatorio de, al menos, 150 partículas y se obtuvo un tamaño de nanopartículas para G4-OH(Au₅₅) de 1.2 ± 0.3 nm. Si consideramos a la nanopartícula una esfera que integra 55 átomos de oro (*n*) con un volumen atómico (*V_a*) de 17 Å³ es posible hacer una estimación

del radio teórico (*r*) para esta nanopartícula ($n = 4\pi r^3/3V_a$). De esta forma el diámetro calculado para G4-OH(Au₅₅) es de 1.2 nm que coincide con el obtenido experimentalmente y que da idea del alto control en la síntesis de nanopartículas.³²

El tamaño de las nanopartículas sólo depende de la relación estequiométrica entre el dendrímero y los iones de Au³⁺ y es independiente de otros factores como la funcionalización del dendrímero.³² Una consideración importante al respecto es que el número de aminas terciarias del dendrímero ha de ser siempre superior al número de iones metálicos que se desea introducir en él, es decir, que para preparar una nanopartícula de Au₁₄₇ no podrá usarse como plantilla G4-OH, que sólo tiene 62 aminas terciarias, pero si G6-OH que contiene 254 grupos amina en su estructura³² (Figura 2). Siempre que el número de grupos amina terciaria en el dendrímero sea mayor que el número de iones metálicos a introducir, el tamaño de la nanopartícula será independiente de la generación del dendrímero, es decir, el tamaño experimental obtenido para una nanopartícula de Au₅₅ será siempre el mismo tanto si se usa G4-OH, G6-OH o G8-OH.³² Siguiendo esta metodología también se han preparado nanopartículas de Pd y Pt en disolución acuosa.^{40–46} Si el dendrímero empleado como molde es modificado en su periferia con grupos hidrófobos, éste es soluble en disolventes orgánicos y es posible acceder a DEN en sistemas más apolares que el agua.⁴⁹ Esta variación sobre la metodología original abre la puerta al estudio de DENs que se oxidan con facilidad como Ni, Fe o Co que no pueden ser preparadas en disoluciones acuosas y que presentan interesantes aplicaciones en el estudio de sus propiedades magnéticas.⁵⁰

Esta estrategia también da acceso a la síntesis de nanopartículas bimetálicas y permite la preparación de aleaciones metálicas o estructuras ordenadas del tipo núcleo-capa (Figura 6).¹⁶ Si iones de dos metales diferentes interaccionan en el interior del dendrímero (co-complejación) y son reducidos en un único paso, el resultado será la formación de una nanopartícula aleación de ambos metales. La composición de la aleación estará determinada por la relación estequiométrica entre ambos iones metálicos antes de la reducción y, al igual que en las partículas monometálicas, el tamaño dependerá solamente de la cantidad total de metal añadido. De esta forma han sido preparadas aleaciones metálicas de PdPt,⁴⁷ AuPd,⁵¹ AuAg,³⁵ PtCu,⁵² o PdRh⁵³ en distintas relaciones estequiométricas. Por otro lado sobre una DEN monometálica puede añadirse otra sal de un metal distinto y tras un segundo

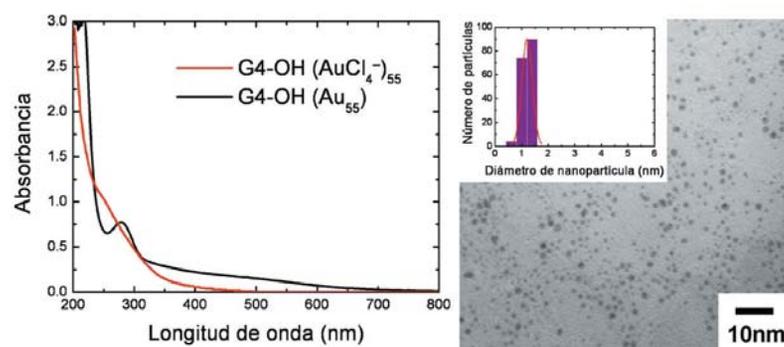
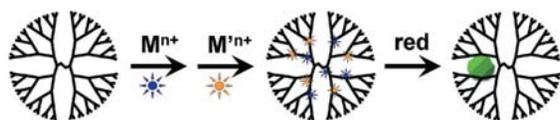


Figura 5. A la izquierda los espectros de UV-vis para el complejo metal dendrímero antes de la reducción (G4-OH(AuCl₄)₅₅ en rojo) y de la correspondiente DEN después de la reducción (G4-OH(Au)₅₅ en negro). A la derecha la micrografía de TEM de G4-OH(Au)₅₅ y el histograma de la distribución de tamaños medido.

paso de reducción obtener una partícula bimetálica núcleo-capa. El segundo paso de reducción ha de ser con un agente reductor cuyo potencial no reduzca a los iones metálicos en ausencia de la DEN, de forma que la nanopartícula cataliza la reducción y se garantiza la deposición del nuevo metal sobre la partícula ya existente. La síntesis secuencial de cada una de las partes, núcleo y capa, permite un control en el tamaño y composición de ambos de forma independiente. Se han descrito nanopartículas bimetálicas núcleo-capa de Pd-Pt y Pt-Pd, Au-Pt y Pt-Au, Au-Ag y aleación AuAg y Ag en la superficie, etc. Aunque es evidente que un tercer metal puede ser añadido y reducido de forma

DENs de aleación de dos metales por co-complejación



DENs de núcleo-capa de dos metales por adición secuencial

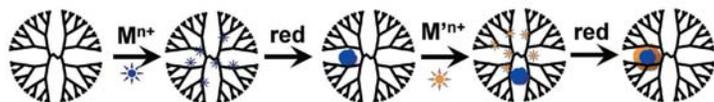


Figura 6. Esquema de la metodología para la obtención de nanop rticulas bimetalicas encapsuladas en dendrimeros. Arriba se muestra la preparación de aleaciones mientras que abajo se representa la obtención de nanop rticulas del tipo núcleo-capa.

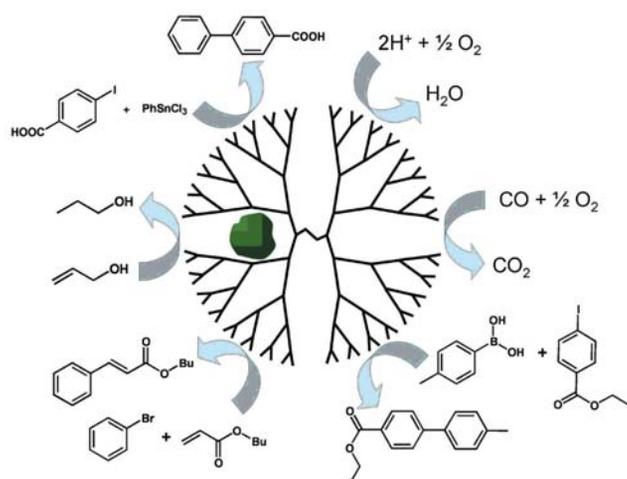


Figura 7. Esquema resumen de las reacciones en las que las DENs son cataliticamente activas.

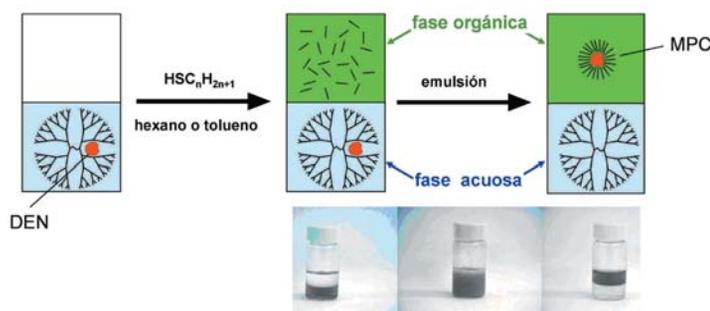


Figura 8. Esquema de la extracción de DENs con alcanotioles. Las fotografías se corresponden con la extracción de G4-OH(Pd)₄₀ con hexanotiol en tolueno.

análoga para dar lugar a nanop rticulas con estructura multicapa o de cebolla no ha aparecido hasta el momento en la bibliografía ningún ejemplo de este tipo de estructuras.

Las DENs, tanto monometalicas como bimetalicas, tienen especial interés en el campo de la catálisis donde es posible estudiar tanto el comportamiento y las propiedades de la nanop rticula como la influencia que puede ejercer el dendrímero. Se han descrito que las DENs catalizan reacciones de hidrogenación de olefinas,^{23,40,42,44,46,47,53-61} acoplamientos C-C tipo Heck,^{59,62-64} Suzuki⁶⁵⁻⁶⁷ o Stille,⁶⁸ así como la oxidación de CO^{44,51,52} y la reducción de oxígeno para la con-

strucci n de pilas de combustible^{46,69} (Figura 7). Esta metodología sintética ha permitido estudiar las propiedades cataliticas de distintas nanop rticulas de Pd, de tamaños inferiores a 1.9 nm, y establecer una relación entre estructura y propiedad a una escala nunca vista.⁶¹

Formación de Nanop rticulas con Monocapa Orgánica (MPCs)

Además de las aplicaciones en catálisis, el hecho de que la nanop rticula se encuentre expuesta y no pasivada permite que moléculas orgánicas puedan adsorberse en su superficie y dar lugar a MPCs.^{31,32} La extracción de las DENs es importante por varias razones: (1) demuestra que materiales preparados utilizando un molde, como un dendrímero, pueden ser separados de la plantilla sin sufrir apenas cambios ni en la partícula ni en el molde, (2) permite la preparación directa de MPCs con un alto control en el tamaño de partícula y sin los tediosos pasos de purificación y aislamiento y (3) demuestra que en el interior del dendrímero ocurren operaciones tan complejas como la formación de enlaces covalentes, transferencia de electrones o transporte molecular y de nanop rticulas.

La extracción se lleva a cabo a nadiendo inicialmente un exceso de NaBH₄ a la disolución acuosa de las DENs (si bien no está totalmente claro cual es el papel del NaBH₄ durante la extracción parece que previene la oxidación de las nanop rticulas y ayuda a evitar la formación de emulsiones en la fase acuosa). A continuación se a nade la fase orgánica con el ligando estabilizador y se agita todo durante unos minutos. En la Figura 8 se muestra un esquema del proceso así como fotografías de cada uno de los pasos. Más concretamente se trata de la extracción de G4-OH(Pd)₄₀ usando una disolución de hexanotiol en tolueno. Se observa claramente cómo antes de agitar, la fase orgánica (situada arriba) es transparente y la acuosa (situada abajo) tiene el color marrón característico de las DENs.³¹ Después de agitar el color marrón ha pasado a la fase orgánica debido a la formación de los MPCs y la fase acuosa queda incolora (Figura 8).

Utilizando las técnicas de caracterización propias para estos compuestos, como la espectroscopia UV-vis y TEM, se determina que la extracción tiene lugar de forma cuantitativa y que las nanop rticulas no modifican su tamaño ni su distribución después de ser extraídas. Por ejemplo, las microfograf as de TEM de G6-OH(Au₅₅) y G6-OH(Au₁₄₇) presentan una media de tamaño de partícula de 1.3 ± 0.3 nm y 1.5 ± 0.4 nm respectivamente. Después de ser extraídas con una disolución de dodecanotiol en tolueno, los tamaños de partícula observados en el microscopio fueron 1.2 ± 0.4 nm y 1.5 ± 0.4 nm. Estos valores están de acuerdo con los calculados teóricamente e indican una transferencia de la partícula entre las dos fases sin que ocurran procesos de agregación.³²

Un aspecto importante después de la extracción es determinar dónde se encuentra el dendrímero. Para ello se empleó la espectroscopia de infrarrojo que permitió situar al dendrímero

De nanopartículas metálicas encapsuladas en dendrímeros a cluster con monocapa orgánica

sólo en la fase acuosa por las bandas características de amida a 1642 cm^{-1} y 1555 cm^{-1} . La extracción de la nanopartícula permite recuperar al dendrímero en la fase acuosa que, tras separar ambas fases, puede ser empleado otra vez para el modelado de más nanopartículas metálicas.^{31,32} Este hecho es importante desde el punto de vista del uso de DENs con aplicaciones industriales, donde el alto coste económico de las moléculas dendríticas es un problema que puede ser reducido mediante su reciclaje.³²

La extracción ocurre independiente del tipo de ligando utilizado, siempre y cuando éste interaccione con la superficie metálica y el tamaño del MPC sólo viene determinado por la relación estequiométrica entre el dendrímero y el ión metálico durante la síntesis de la DEN. Esto significa que es posible preparar una gran variedad de MPCs de distinto tamaño de cluster y con la funcionalización de monocapa que se desee. En esta línea se han preparado recientemente MPCs de Au_{31} y Au_{55} con monocapas formadas por tiopronina y glutatona. El tamaño de los cluster que componen estas bioestructuras es de $0.9 \pm 0.3\text{ nm}$ para el Au_{31} y $1.2 \pm 0.4\text{ nm}$ para el Au_{55} y resultaron ser independientes del tiol utilizado para extraerlos.⁴⁹

Aplicaciones de la Extracción

Paralelamente al desarrollo de nuevas metodologías para la preparación de nanopartículas metálicas ha de ir la búsqueda de técnicas que permitan la mejor caracterización de las nuevas estructuras. Uno de los inconvenientes que presentan las DENs es que no es posible hacer una caracterización precisa, debido a que en muchas ocasiones el tamaño de las partículas se encuentra rozando los límites de detección de la técnica instrumental, como sucede con el TEM, o están por debajo de estos, como en el caso de la difracción de rayos X. A este inconveniente hay que añadir que la compleja estructura dendrítica imposibilita el uso de técnicas para la caracterización de nanopartículas como son la espectrometría de masas²⁴ o la electroquímica.¹¹ En este sentido la extracción permite eliminar el dendrímero sin alterar las dimensiones de la nanopartícula y simplificar su entorno orgánico dando acceso a otras técnicas de caracterización que no eran posibles con el dendrímero. Sirva de ejemplo la Figura 9 que muestra

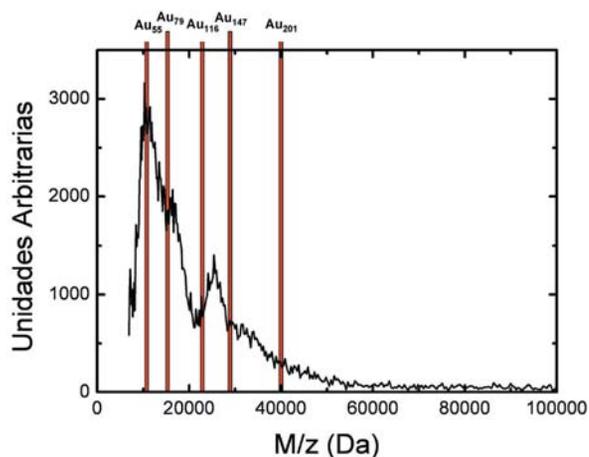


Figura 9. Espectro de MALDI-TOF de MPCs extraídos de una disolución acuosa de $\text{G4-OH}(\text{Au})_{55}$. En rojo se muestran los valores de masa para cluster estables considerando estructuras ideales de cuboctaedro y octaedro truncado.

el espectro de MALDI-TOF de $\text{G4-OH}(\text{Au})_{55}$ después de ser extraídas con una disolución de dodecanotiol.³³ En ella se observa como es el cluster de Au_{55} el más abundante en la muestra. También es posible caracterizar las nanopartículas extraídas mediante estudios de electroquímica. Más concretamente, debido a la monocapa orgánica que poseen los MPCs, estos actúan como condensadores esféricos y mediante técnicas de voltametría es posible observar picos debidos a la reducción sucesiva (almacenaje de electrones) de la nanopartícula. La diferencia de potencial entre los picos es inversamente proporcional a la capacitancia de la nanopartícula y ésta depende de su diámetro. Uno de los principales requisitos para poder caracterizar las partículas mediante técnicas de voltametría es que la distribución de tamaños debe ser muy pequeña. De esta forma se ha demostrado que las DENs extraídas con tioles están próximas a la monodispersidad y los tamaños de partícula calculados por voltametría coinciden con los obtenidos por TEM.

Por último, el experimento de extracción también puede ser utilizado como una herramienta en la caracterización de la composición de la superficie de nanopartículas bimetalicas. En 1989 Wrighton y Whitesides demostraron que dos surfactantes diferentes podían adsorberse a dos superficies de metal y óxido metálico de forma selectiva, ellos lo denominaron *orthogonal assembly*.⁷⁰ Este concepto aplicado a la extracción de las DENs resulta en que es posible extraer selectivamente una nanopartícula metálica de una mezcla de dos DENs. Concretamente se demostró que es posible separar selectivamente ambos metales de una mezcla física de dos DENs monometálicas de oro y plata de un tamaño similar (1.4 nm) y preparadas por separado (Figura 10). Las nanopartículas de Ag se oxidan en medio acuoso formando una capa de óxido que interacciona con ácidos orgánicos, extrayendo la nanopartícula a la fase orgánica y dejando las DENs de oro en la fase acuosa. De forma análoga, los tioles, que se adsorben sobre el oro, no lo hacen sobre la superficie de óxido de Ag dejando a las DENs de Ag en la fase acuosa (Figura 10).⁷¹ Esta extracción selectiva se ha usado para caracterizar la superficie de nanopartículas bimetalicas con estructura núcleo-capa de Au y Ag.³⁵ Aquellas estructuras bimetalicas con oro en la superficie sólo son extraídas a la fase orgánica con tioles y permanecen en la fase acuosa cuando son tratadas con ácidos, de forma inversa, las nanopartículas bimetalicas con plata en el exterior pasan a la fase orgánica solamente en presencia de ácidos.³⁵



Figura 10. Fotografías ilustrativas de la extracción selectiva usando dos surfactantes diferentes. Las DENs de Ag se extrajeron con ácido decanoico exclusivamente mientras que las DENs de oro sólo con dodecanotiol.

Comentario Final

Los dendrímeros son una herramienta fácil y útil para la síntesis de nanopartículas mono- y bi- metálicas con tamaños inferiores a los 2 nm. La estrategia aquí descrita permite un alto control en el diámetro con distribuciones cercanas a la monodispersidad. Estos compuestos presentan interesantes aplicaciones catalíticas y además son la puerta de acceso a otros materiales, como los MPCs, sin perder sus características de tamaño y monodispersidad.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al Prof. Richard M. Crooks y a su grupo de investigación, en especial a Dr. Robert J. W. Scott, Dra. Orla M. Wilson y el Dr. Marc R. Knecht; al Dr. Julián Rodríguez López sus sugerencias durante la elaboración de este artículo y al Ministerio de Educación y Ciencia por el apoyo económico a través del Programa Ramón y Cajal.

Referencias

- [1] Wagner, F. E.; Haslbeck, S.; Stievano, L.; Calogero, S.; Pankhurst, Q. A.; Martinek, K.-P. *Nature* **2000**, *407*, 691–692.
- [2] *Nanoparticles*; Schmid, G. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [3] Feldheim, D. L.; Foss, C. A., Jr. *Metal Nanoparticles Synthesis, Characterization and Applications*; Marcel Dekker: New York, 2002.
- [4] Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- [5] Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
- [6] Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1873.
- [7] Scott, R. W. J.; Wilson, O. W.; Crooks, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 692–704.
- [8] Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27–36.
- [9] Perez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- [10] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [11] Chen, S.; Ingrma, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **1998**, *280*, 2098–2101.
- [12] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
- [13] Kreibitz, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer-Verlag: Berlin, 1996.
- [14] Hernando, A.; Crespo, P.; Garcia, M. A. *TheScientificWorld* **2005**, *5*, 972–1001.
- [15] Bond, G. C. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 966–81.
- [16] Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181–190.
- [17] Niu, Y.; Crooks, R. M. C. R. *Chimie* **2003**, *6*, 1049–1059.
- [18] Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendrimers and Dendrons*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [19] Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665–1688.
- [20] Morán, M. *An. Quím.* **1999**, *95*, 6–12.
- [21] *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building*; Schalley, C. A.; Vögtle, F., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, 2003.
- [22] Dendritech Inc. comercializa una gran variedad de dendrímeros del tipo PAMAM con generaciones desde la 0 hasta la 10 y con grupos en la periferia tan diversos como aminas, ácidos, alcoholes, organosiliconas, o cadenas hidrocarbonadas. Para más información consultar su web www.dendritech.com.
- [23] Niu, Y.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6840–6846.
- [24] Whetten, R. L.; Shafiqullin, M. N.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Vezmar, I.; Alvarez, M. M.; Wilkinson, A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 397–406.
- [25] Kaifer, A. E. *An. Quím.* **2001**, *97*, 3–9.
- [26] Storhoff, J. J.; Elghanian, R.; Mucic, R. C.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1959–1964.
- [27] Gittins, D. I.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Nature* **2000**, *408*, 67–68.
- [28] Pasquato, L.; Rancan, F.; Scrimin, P.; Mancin, F.; Frigeri, C. *Chem. Commun.* **2000**, 2253–2254.
- [29] Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Murthy, S.; Vezmar, I.; Wang, Z. L.; Stephen, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428–433.
- [30] Jimenez, V.; Leopold, M. C.; Mazzitelli, C.; Jorgenson, J. W.; Murray, R.; W. *Anal. Chem.* **2002**, *75*, 199–206.
- [31] Garcia-Martínez, J. C.; Scott, R. W. J.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11190–11191.
- [32] Garcia-Martínez, J. C.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16170–16178.
- [33] Garcia-Martínez, J. C.; Crooks, R. M. resultados sin publicar.
- [34] Kim, Y.-G.; Garcia-Martínez, J. C.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 5485–5491.
- [35] Wilson, O. M. S., R. W. J.; Garcia-Martínez, J. C.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1015–1024.
- [36] Balogh, L.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355–7356.
- [37] Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878.
- [38] Esumi, K. S., A.; Aihara, N.; Usui, K.; Torigoe, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 3157–3159.
- [39] Gröhn, F.; Bauer, B. J.; Akpalu, Y. A.; Jackson, C. L.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042–6050.
- [40] Zhao, M.; Crooks, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–366.
- [41] Chechik, V.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1243–1244.
- [42] Scott, R. W. J.; Ye, H.; Henriquez, R. R.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3873–3878.
- [43] Singh, A.; Chandler, B. D. *Langmuir* **2005**, *21*, 10776–10782.
- [44] Lang, H.; May, R. A.; Iversen, B. L.; Chandler, B. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14832–14836.
- [45] Ye, H.; Scott, R. W. J.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2004**, *20*, 2915–2920.
- [46] Zhao, M.; Crooks, R. M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 217–220.
- [47] Scott, R. W. J.; Datye, A. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3708–3709.
- [48] Kim, Y.-G.; Oh, S.-K.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 167–172.
- [49] Knecht, M. R.; Garcia-Martínez, J. C.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 11981–11986.
- [50] Knecht, M. R.; Garcia-Martínez, J. C.; Crooks, R. M., resultados sin publicar.
- [51] Scott, R. W. J.; Sivadinarayana, C.; Wilson, O. M.; Yan,

De nanop rticulas metálicas encapsuladas en dend rmeros a cluster con monocapa orgánica

- Z.; Goodman, D. W.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1380–1381.
- [52] Hoover, N. N.; Auten, B. J.; Chandler, B. D. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 8606–8612.
- [53] Chung, Y.-M.; Rhee, H.-K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 291–298.
- [54] Kraemer, M.; Perignon, N.; Haag, R.; Marty, J.-D.; Thomann, R.; Lauth-de Vigu rie, N.; Mingotaud, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8308–8315.
- [55] Oh, S.-K.; Niu, Y.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 10209–10213.
- [56] Jiang, Y.; Gao, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 716–717.
- [57] Chung, Y.-M.; Rhee, H.-K. *Cat. Lett.* **2003**, *85*, 159–164.
- [58] Niu, Y.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3463–3467.
- [59] Yeung, L. K.; Lee, C. T., Jr.; Johnston, K. P.; Crooks, R. M. *Chem. Commun.* **2001**, 2290–2291.
- [60] Chechik, V.; Zhao, M.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4910–4911.
- [61] Wilson, O. M.; Knecht, M. R.; Garcia-Martinez, J. C.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4510–4511.
- [62] Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *Nano Letters* **2001**, *1*, 14–17.
- [63] Ooe, M.; Murata, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1604–1605.
- [64] Rahim, E. H.; Kamounah, F. S.; Frederiksen, J.; Christensen, J. B. *Nano Letters* **2001**, *1*, 499–501.
- [65] Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 8572–8580.
- [66] Pittelkow, M.; Moth-Poulsen, K.; Boas, U.; Christensen, J. B. *Langmuir* **2003**, *19*, 7682–7684.
- [67] Li, Y.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 8938–8943.
- [68] Garcia-Martinez, J. C.; Lezutekong, R.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5097–5103.
- [69] Ye, H.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4930–4934.
- [70] Laibinis, P. E.; Hickman, J. J.; Wrighton, M. S.; Whitesides, G. M. *Science* **1989**, *245*, 845–847.
- [71] Wilson, O. M.; Scott, R. W. J.; Garcia-Martinez, J. C.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4202–4204.



E I G H T H
T E T R A H E D R O N
S Y M P O S I U M

CHALLENGES IN
ORGANIC CHEMISTRY

27-29 JUNE 2007, BERLIN, GERMANY

The Eighth Tetrahedron Symposium will celebrate 50 years (1957 – 2007) of Tetrahedron by addressing the challenges facing organic chemistry in the 21st Century.

As with previous events in the series, a world-class line-up of international experts will provide a comprehensive review of the state of current research and, more importantly, the challenges to future discovery. These plenary lectures are supplanted by poster sessions for which contributions are now invited.

Call for posters

The coverage of this anniversary event includes:

- Organic Synthesis
- Bioorganic Chemistry
- Organic Chemistry of Materials
- Supramolecular Chemistry

Contributions are invited for poster presentation on the conference topics. Abstracts should be submitted online at <http://www.tetrahedron-symposium.elsevier.com> by 22 January 2007.

The Eighth Tetrahedron Symposium is organized by Elsevier in association with Tetrahedron.

Organizing Committee

Herbert Waldman (Chair), Germany
Léon Ghosez, France
Masakatsu Shibasaki, Japan
Richard Taylor, UK
Chi-Huey Wong, USA
John Wood, USA

Contact us

For enquiries concerning abstract submission and registration for the Symposium contact:

Sophie Peters

Eighth Tetrahedron Symposium
Tel: +44 (0) 1865 843643
Fax: +44 (0) 1865 843958
Email: s.peters@elsevier.com

Mail: Elsevier, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK

For enquiries concerning exhibiting or sponsoring the Symposium contact:

John Lucas

Exhibition Sales Manager
Tel: +1 201 9671350
Email: j.lucas@elsevier.com