



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 277 531**

⑫ Número de solicitud: 200502041

⑬ Int. Cl.:
B82B 3/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑭ Fecha de presentación: **03.08.2005**

⑮ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2007**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.07.2007

⑰ Solicitante/s:
Universidad de Santiago de Compostela
Edificio CACTUS-Campus Sur
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES

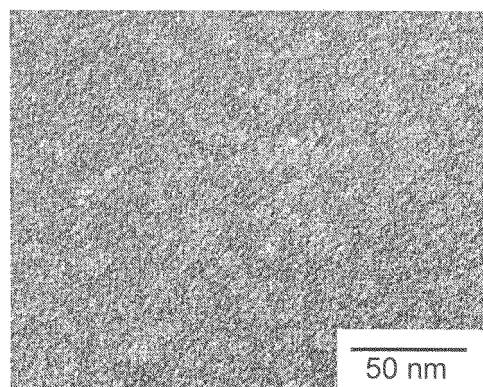
⑱ Inventor/es: **López Quintela, Manuel Arturo y**
Rivas Rey, José

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para la obtención de clústeres cuánticos atómicos.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para la obtención de clústeres cuánticos atómicos de Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh y Pb, así como sus combinaciones bi y multimetálicas, por reducción de los iones metálicos correspondientes, basado en el control cinético de la reacción. Se describe la separación, estabilización y funcionalización de los clústeres.



50 nm

ES 2 277 531 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de clústeres cuánticos atómicos.

5 Sector de la técnica

La presente invención pertenece al campo de la nano/subnano-tecnología, y describe un procedimiento general para la preparación de clústeres cuánticos atómicos de tamaño controlado (entre 1 y 500 átomos) de elementos metálicos.

10 Estado de la técnica

Cuando los materiales metálicos se reducen a tamaños nano/subnano-métricos muchas de las propiedades cambian drásticamente y aparecen otras nuevas, como consecuencia del paso macroscópico-mesoscópico-atómico. A modo de ejemplo, cuando el tamaño de materiales metálicos -como la Ag y el Au- se reduce a unos pocos átomos (< aprox. 200-500 átomos) aparece fluorescencia [(a)Huang, T. *et al. J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12498; (b) Link, S. *et al. J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3410; (c) Link, S. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 240; (d) Yang, Y. *et al. Nano Lett.* **2003**, 3, 75; (e) Negishi, Y. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 161; (f) Lee, D. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6193; (g) Zheng, J. *et al. Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 077402; (h) Peyser, L.A. *et al. Science* **2001**, 291, 103]; ferromagnetismo [Crespo, P. *et al. A. Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 087204]; quiralidad óptica [(a)Garzón, I. L. *et al. K. Phys. Rev. B* **2002**, 66, 073403; (b) Román-Velázquez, C. E. *et al. J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12035; (c) Schaaff, T. G. *et al. J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2630]; comportamiento de carga tipo redox [(a)Schaaff, T. G. *et al. J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2630; (b) Lee, D. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1182]; amplificación de la señal Raman [Peyser-Capadona, L. *et al. Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 058301], etc. Todas estas nuevas y fascinantes propiedades aparecen debido al confinamiento espacial de los electrones que origina la separación cuántica de los niveles de energía. De esta forma estos materiales metálicos se comportan de manera muy diferente al material masivo. Este hecho de que al reducir la materia macroscópica al ámbito nanoscópico produce cambios importantes en las propiedades de los materiales, es algo ya reconocido como una característica de la materia en general. Así, a modo de ejemplo, materiales semiconductores -como el SCD, etc.- presentan efectos cuánticos cuando su tamaño se reduce a unos pocos nanómetros, lo que se aprovecha para sintonizar su fluorescencia a distintas longitudes de onda y, por esta razón, se les denomina actualmente como puntos cuánticos ("quantum dots"), que quiere indicar el hecho de que el confinamiento cuántico "quasi-puntual" que se origina en esas nanonanopartículas semiconductoras les lleva a tener propiedades diferentes según su tamaño. En el caso de los materiales metálicos, el cambio drástico en sus propiedades ocurre a tamaños inferiores (menores de unos pocos cientos de átomos), tamaños correspondientes a lo que se conoce como clústeres atómicos. De aquí en adelante, denominaremos pues a las partículas nano/subnanométricas formadas por elementos metálicos, M_n , en donde M representa cualquier metal, con $n < \text{aprox. } 500$ átomos, como clústeres cuánticos atómicos y los representaremos por las siglas AQC, acrónimo que procede de su nombre inglés "atomic quantum clusters". Hay que destacar que, aunque la presente propuesta de patente de invención se refiere únicamente a materiales formados por elementos denominados comúnmente metálicos, sin embargo muchos de ellos, debido a ese confinamiento cuántico a que hemos aludido y la consiguiente separación de los niveles energéticos, pueden no tener un carácter metálico sino semiconductor o aislante, dependiendo de su tamaño y de los ligandos a los que se encuentren unidos directamente los AQCs.

Debido a las potenciales aplicaciones de estos AQCs, sobre todo en el campo de los biosensores [Peyser, L.A. *et al. Science*, **2001**, 291,103], electrocatálisis [(a) Rao, C.N.R. *et al. Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 29; (b) Boyen H-G. *et al. Science* **2002**, 297, 1533], etc., se ha despertado un gran interés por el desarrollo de métodos de síntesis sencillos que permitan obtenerlos en cantidades susceptibles de ampliar a gran escala. Y es precisamente aquí donde reside el mayor problema para la aplicación de los AQCs. Hasta el momento presente solamente se pueden obtener, bien por costosos procedimientos físicos en fase gaseosa [véase por ejemplo, L. J. de Jongh (ed), *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds. Model Systems for Small Metal Particles*, Series of Physical and Chemical Properties of Materials with Low-dimensional Structures, Kluwer Academi, Dordrecht, **1994**], bien por procedimientos químicos pero en cantidades ínfimas de mezclas de clústeres de diferentes tamaños [Petty, J.T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5207]. En este último caso, los AQCs han de ser luego purificados mediante complejas técnicas de separación (HPLC, electroforesis en gel, etc.) [(a) Jiménez, V.L. *et al. Anal. Chem.* **2003**, 75, 199; (b) Negishi, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5261], obteniéndose al final cantidades extremadamente pequeñas de los mismos, lo que hace muy difícil, tanto el estudio de sus propiedades como -y más importante- su aplicación a gran escala.

El procedimiento objeto de la presente invención tiene como finalidad la producción de forma fácil y cuantitativa de AQCs (clústeres cuánticos de átomos de elementos metálicos), estabilizados, funcionalizados y de tamaños controlados, de modo que es posible la preparación de cantidades macroscópicas y también el escalado para la producción industrial de este tipo de nano/subnano-materiales.

60 1. Fundamento teórico del procedimiento propuesto

Hasta el momento presente los métodos de preparación de clústeres/nanopartículas se basan en la teoría de nucleación-crecimiento. Según esta teoría, es necesario que la reacción de producción de nanopartículas/clústeres sea muy rápida al objeto de lograr una gran cantidad de núcleos. Una vez producida la nucleación, los núcleos crecen todos al unísono y de esa forma se logran obtener nanopartículas de tamaños muy monodispersos. La teoría de nucleación-crecimiento es una teoría termodinámica clásica que se basa en que la formación de una nueva fase (sólida en este caso) en el seno de un líquido (la disolución de partida con los reactivos) siempre conlleva la aparición de una interfase

y, por lo tanto, se precisa de una energía interfacial adicional (denominada energía de Laplace), dada por el producto de la tensión interfacial del sólido que se forma por el área interfacial formada. Esta energía hace que las partículas que posean un tamaño inferior a uno crítico, no sean estables y se redisuelvan en el medio de reacción. De acuerdo con esta teoría, solamente las partículas con un tamaño superior al crítico son capaces de crecer y formar las partículas sólidas que finalmente se obtienen. Por esta razón, todos los métodos que se han desarrollado tratan de obtener un número muy elevado de núcleos en un tiempo muy corto ("explosión de núcleos"), para lo cual se procura acelerar al máximo la velocidad de la reacción [Sugimoto, T. *Monodisperse Particles* (Elsevier, New York, 2001)]. Esto es, por ejemplo, lo que se hace en el conocido método de Brust [Brust, M. *et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801] para generar nanopartículas monodispersas de oro.

Aunque la teoría termodinámica de nucleación-crecimiento ha tenido un gran éxito para explicar la preparación de partículas monodispersas de tamaños micro y sub-micrométrico, sin embargo, se plantea la pregunta de hasta qué punto la formación de un clúster cuántico atómico de 3, 4,... átomos por reacción química en disolución (por ejemplo, por reducción de una sal del ión metálico correspondiente mediante un reductor) puede considerarse como una nueva fase. De hecho, la formación de un clúster metálico de unos pocos átomos por reacción química en disolución es más parecida a los innumerables ejemplos que existen de formación de complejos químicos inorgánicos/organometálicos (o también a la formación de polímeros) a partir de sus reactivos y, sin embargo, en todos esos casos el complejo inorgánico (o el polímero, siempre que su peso molecular no sea demasiado elevado) no se asocia con la formación de una nueva fase termodinámica, sino con la formación de un nuevo compuesto químico "molecular" al que, por lo tanto, no se le puede asociar una energía superficial de Laplace. En ese caso, la formación del nuevo compuesto viene determinada por la cinética del propio proceso de obtención. Y ésta es precisamente la base en la que se fundamenta el presente procedimiento propuesto: la utilización del control cinético para la producción de AQC's (clústeres cuánticos atómicos) de tamaño controlado.

En la figura 1 se muestra un esquema representativo de la variación de energía libre que se pone en juego a lo largo de una reacción de formación de metales en disolución, a partir de sus iones metálicos. Los reactivos representan un ión metálico cualquiera en presencia de un reductor (o de un cátodo donde tiene lugar la reducción del ión metálico correspondiente). La reacción comienza con la formación de un AQC de 1 átomo (M_1), luego de dos (M_2), etc. hasta que finalmente se forman partículas sólidas del material metálico reducido (P). En la figura se representa el hecho de que a medida que el AQC va creciendo y se aproxima al tamaño de una partícula, P, (se considera partícula cuando el número de átomos del clúster atómico es elevado, del orden de $n > \text{aprox. } 500\text{-}1000$ átomos -es decir, $> \text{aprox. } 1\text{-}2$ nm-, de modo que sus propiedades son diferentes de las de los clústeres de tamaño menor) las diferencias de energía entre los diferentes AQC's es menor. Es de destacar que el esquema es muy general y no indica el hecho generalmente encontrado en la práctica de que los valles de potencial pueden ser diferentes (por ej. menores para un clúster más pequeño que otro más grande), así como también que las energías de activación pueden variar de unos clústeres a otros. Además, pueden existir otros caminos de reacción en donde un clúster con n átomos, M_n , se puede asociar a otro con m átomos, M_m , para dar uno mayor con $n+m$ átomos, M_{n+m} . También hay que destacar que las diferencias de energías entre valles puede ser suficientemente pequeñas como para que existan equilibrios entre algunos de los clústeres.

Tal como se ha mencionado anteriormente, los métodos empleados hasta el momento presente para obtener partículas (P) en disolución, de tamaños micro- y nano-métrico y lo más monodispersas posibles, se basan en la hipótesis de la teoría termodinámica de nucleación y crecimiento. De acuerdo con ello, se intenta hacer la reacción lo más rápida posible para obtener el mayor número de núcleos posibles para que luego éstos crezcan al unísono, aumentando así la monodispersidad de las partículas obtenidas. Por otra parte, al objeto de que las partículas P obtenidas no crezcan más (por simple colisión de unas con otras, pues la energía de activación para ese crecimiento es pequeña en ese intervalo de tamaños (como cualitativamente se representa en la gráfica 1), se añade al medio de reacción moléculas o especies químicas que se unan fácilmente a las partículas que se producen impidiendo y limitando, de esta forma, su crecimiento.

Aunque no descartamos que esa forma de razonamiento termodinámico sea válida en determinadas circunstancias, fundamentalmente para la preparación de partículas metálicas de tamaños mayores de 1-5 nm, sin embargo, ese planteamiento no es adecuado para la preparación de estos AQC's o clústeres atómicos, por las razones apuntadas más arriba de que en este caso no tiene sentido hablar de conceptos termodinámicos clásicos como: presión de Laplace, núcleo crítico, etc., no teniendo por ello sentido hablar de redisolución de clústeres de tamaños menores a uno crítico. Se sabe, por el contrario, desde hace mucho tiempo que la estabilidad de los clústeres atómicos viene determinada por otros factores, de los cuales el efecto de capa electrónica y/o atómica completa juega un papel fundamental [(a) Kreibig, U. *et al. Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, Berlin, **1995**); (b) Lee, H.M. *et al. J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9994]. Así, para átomos aislados, de acuerdo con el modelo "jellium" [*Metal Clusters*, edited by W. Ekardt (Wiley, New York, **1999**)], los clústeres de 2, 8, 18,... átomos son más estables por poseer capas electrónicas completas. Por su parte, teniendo en cuenta la simetría atómica, clústeres aislados con simetría m-Dh [Barnett, R.N. *et al. Eur. Phys. J. D* **1999**, 9, 95] presentan una mayor estabilidad para 38, 75, 101, 146,... átomos; mientras que clústeres aislados con simetría fcc [Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709], presentan mayor estabilidad para 13, 55, 147, 309, 561,... átomos. Independientemente de cuál sea el mecanismo que favorezca la estabilización de los clústeres, la existencia de clústeres estables -al menos en fase gaseosa- de diferentes tamaños es hoy en día un hecho plenamente aceptado. Por su parte, la presencia de moléculas o especies químicas que interaccionen con esos AQC's puede introducir una estabilidad adicional que no se encuentra en los AQC's aislados (en fase gaseosa), pudiendo estabilizarse de esa forma clústeres de diferentes tamaños. Así, por ejemplo, se acepta desde hace tiempo la existencia de AQC's

estables de unos pocos átomos (<9) de Ag en disolución en presencia de diferentes agentes estabilizadores, aunque siempre en cantidades muy pequeñas para que puedan ser fácilmente aislados y manipulados [Fojtik, A. *et al. J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8203].

5 Es conveniente indicar por último que, aunque existen algunos procedimientos específicos para obtener clústeres de un determinado tamaño y para algún metal determinado, como por ejemplo, el referenciado en la patente WO2004/003558 para obtener clústeres de Au, Ag, Cu o metales del grupo platino formados por 227 átomos de metal, o los descritos por G. Schmid [G. Schmid, *Adv. Eng. Mat.* 2001, 3, 737] para la preparación de $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, sin embargo, no existe un método general para la preparación de clústeres en los que se pueda variar el número de
10 átomos del clúster de una forma fácil para su producción industrial, tal como el aquí propuesto.

La presente propuesta de invención se fundamenta en que la cinética juega un papel decisivo en la formación de los AQC's (clústeres cuánticos atómicos) y que, controlando (ralentizando) convenientemente esa cinética se puede controlar la formación de AQC's específicos, los cuales pueden ser estabilizados adecuadamente para su aislamiento. Esta idea de que la reacción transcurre en etapas -tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1- y que estas etapas pueden ser vistas e identificadas, viene respaldada asimismo por los estudios realizados con anterioridad acerca de la formación de nanopartículas de Ag por métodos electroquímicos [(a) Rodríguez-Sánchez, M. L.; Blanco, M.C.; López-Quintela, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9683; (b) Rodríguez-Sánchez M.L.; Rodríguez M.J.; Blanco M.C.; Rivas J.; López-Quintela M.A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1183]. Mediante ese método se puede controlar de forma
20 precisa la cinética de la reacción a través de la concentración de las especies presentes en el medio, la cual se regula mediante la corriente aplicada. En esta técnica electroquímica el ión Ag^+ es generado *in situ* mediante la disolución anódica de un electrodo de plata, por lo que su concentración es extremadamente pequeña al comienzo de la reacción, lo que hace que ésta sea suficientemente lenta como para seguir su evolución con el tiempo. De esta forma se ha podido detectar la formación de clústeres intermedios estables previos a la formación de las nanopartículas (aunque en las condiciones de síntesis allí descritas no pudieron ser aislados por la presencia prioritaria de nanopartículas de mayor tamaño que los clústeres). Además, se ha podido comprobar que la formación de clústeres no está limitada ni al tipo de elemento metálico sintetizado ni al propio método electroquímico, por lo que cualquier otro método químico de reducción de sales metálicas en disolución puede ser utilizado para la producción de estos clústeres atómicos, siempre y cuando la reacción se ralentice suficientemente -tal como se especificará posteriormente- como para observar la
30 evolución de los AQC's y detener la reacción (por ej. por enfriamiento, dilución y/o fijación/separación de los clústeres del medio de reacción) en el momento que interese un AQC de un tamaño determinado. Precisamente por este hecho, la utilización de sistemas bifásicos (agua/compuesto orgánico) o trifásicos (como microemulsiones formadas por agua, compuesto orgánico y un detergente), en los que se puede disponer de una concentración muy pequeña de reactivos en la interfase agua/compuesto orgánico son especialmente apropiados para la preparación de clústeres en cantidades
35 macroscópicas adecuadas para el escalado de la producción a nivel industrial.

Podemos entender de forma cualitativa el fundamento de la presente propuesta suponiendo que una reacción es como si se deslizase una rueda por la curva de energía potencial representada en la figura 1. Cuando se utiliza una reacción rápida, la energía comunicada a dicha rueda es tan grande que supera los máximos que hay entre los diferentes valles y acaba cayendo a los valles más profundos (es decir, transformándose rápidamente en partículas P de gran tamaño -mayores que 2-5 nm-). Por el contrario, la presente propuesta, basada en ralentizar la reacción supone comunicar una energía muy pequeña a la rueda. Ésta, por lo tanto, caerá inicialmente en el primer mínimo (clúster M_1) y sólo después de un tiempo apreciable irá cayendo sucesivamente en los siguientes mínimos correspondientes a AQC's mayores. Ese tiempo/tiempos que tarda el AQC en ir cayendo en los diferentes mínimos puede ser optimizado
45 para dar tiempo a separar los AQC's obtenidos (por ej. por precipitación) o bien para estabilizarlos introduciendo un agente químico o molécula estabilizadora en el medio de reacción.

Conviene indicar que la introducción inicial en el medio de reacción de agentes estabilizadores puede hacer variar el mínimo del valle de potencial de alguno/s AQC/s. Su introducción inicial puede pues llevarse a cabo para favorecer un determinado tipo de AQC's y también para disponer de un mayor tiempo para la manipulación del AQC antes de su estabilización y funcionalización definitiva. En todo caso, su introducción no es imprescindible para el método que aquí proponemos.

2. Procedimiento de invención propuesto

55 De acuerdo con el fundamento teórico descrito, el presente procedimiento de invención consiste en la producción de clústeres cuánticos atómicos (AQC's) de metales, entre los que podemos citar, Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh y Pb, así como de sus combinaciones bimetálicas o mayores (tri, tetrametálicas, etc), por reducción de la sal metálica (o sales metálicas diferentes, en el caso de combinaciones metálicas) en disolución. Es importante en el presente procedimiento de invención 1) ralentizar la reacción y 2) mantener en todo momento una concentración baja de reactivos. Para lograr el primer objetivo se ha de utilizar un reductor suave, tales como hipofosfito sódico, aminas, azúcares, ácidos orgánicos, polímeros (tales como la polivinilpirrolidona), radiación UV-VIS, ultrasonidos, campo eléctrico, etc. Para el segundo propósito de mantener concentraciones bajas de reactivos, se puede proceder de dos formas según que el medio de reacción sea mono o bifásico. En el caso de utilizar un medio monofásico la forma
65 preferente de proceder es generar el ión metálico *in situ* en concentraciones muy bajas mediante la disolución anódica (preferiblemente a corriente constante) de un electrodo del metal correspondiente. También se puede utilizar un sistema bifásico (agua/compuesto orgánico) en el que la sal metálica se disuelve en el agua y se elige un reductor que solamente se disuelva en el compuesto orgánico (por ej. una amina, un tiol, un ácido, etc. de cadena hidrocarbonada larga), de tal

modo que la reacción sólo ocurre en la interfase y, por lo tanto, con una concentración local efectiva de reactivos muy pequeña. En este caso, como compuestos orgánicos pueden utilizarse hidrocarburos saturados e insaturados, cíclicos, lineales y ramificados, como hexano, heptano, isooctano, ciclohexano; así como también benceno y tolueno. En el caso de los sistemas bifásicos, al objeto de aumentar el rendimiento de la reacción, se puede aumentar la interfase agua-compuesto orgánico utilizando para ello microemulsiones formadas por agua, compuesto orgánico y un detergente que permiten al mismo tiempo mantener la concentración local de reactivos muy baja dentro de las nanogotas que forman la microemulsión. En este caso, como detergente pueden usarse tanto detergentes aniónicos, tales como sulfonatos alifáticos y aromáticos, derivados de los ácidos sulfocarboxílicos; detergentes catiónicos como bromuros y acetatos de alquilamonios; y detergentes no fónicos como derivados del polioxietileno.

Al hacerse la reacción lenta, siguiendo alguno de los procedimientos descritos, se puede seguir la evolución de los clústeres y, una vez alcanzado el clúster del tamaño deseado, se puede proteger/estabilizar en el medio de reacción añadiéndole un agente estabilizador, que consiste en una molécula que contenga grupos orgánicos (tales como tioles, sulfuros, aminas, ácidos, tioéteres, fosfinas, aminoácidos, etc.) de acuerdo con el metal del que se quiera obtener el clúster. La separación del clúster del medio de reacción puede hacerse por precipitación disminuyendo la temperatura y/o añadiendo un disolvente incompatible con el clúster aprovechando las diferentes propiedades de solubilidad que presentan los AQC's según su tamaño, así como también mediante su fijación aprovechando su diferente afinidad por los grupos estabilizadores mencionados. Para aplicaciones posteriores, puede ser conveniente obtener el AQC funcionalizado. En ese caso, el agente estabilizador ha de ser una molécula que ha de poseer, al menos, dos extremos con grupos químicos diferentes: un extremo con uno de los grupos ya citados para unirse al AQC y otro con cualquier otro grupo orgánico (de entre los que podemos citar: dobles y triples enlaces, grupos alcohólicos, grupos ácidos y grupos amina) para su interacción o unión posterior con el exterior.

Al objeto de identificar los AQC's para su separación y aislamiento se pueden utilizar, además de las diferentes propiedades de solubilidad y afinidad por los grupos estabilizadores que presentan los AQC's según su tamaño -como se acaba de mencionar-, también las diferentes propiedades ópticas, fluorescentes, vibracionales, redox, eléctricas y magnéticas que poseen dichos clústeres según su tamaño, tal como se mencionará en los ejemplos siguientes.

A modo de ejemplo citaremos dos procedimientos de síntesis concretos.

Ejemplo 1

Síntesis de AQC's de Au

La síntesis de AQC's de Au se lleva a cabo en una celda electroquímica, mediante una potenciometría galvanostática, aplicando una densidad de corriente constante de 10 mA/cm² durante 1000 s, en las siguientes condiciones experimentales:

- Electrodo de trabajo: Pt (2.5 cm²)
- Contraelectrodo: Au (el metal que se quiere obtener)
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl
- Disolución electrolítica y agente estabilizador: 0.1 M en bromuro de tetrabutil amonio
- Temperatura: 25°C
- Atmósfera inerte de Nitrógeno
- Agente protector: Dodecanotiol

Tras la síntesis, los AQC's obtenidos inicialmente de color marrón (AQC's de 1-2 átomos, tal como se verá más adelante), se trasvasan a un erlenmeyer, observándose que después de 2 horas adquieren un color amarillo, apareciendo un precipitado depositado en el fondo. La precipitación de los AQC's ocurre por la solubilidad limitada de los mismos en el medio de reacción. Estos AQC's separados por precipitación son muy estables -mucho más que los de 1-2 átomos- (al menos en las condiciones experimentales utilizadas), pues aún sin protección adicional permanecen estables durante 5 meses a temperatura ambiente. Se puede, sin embargo, protegerlos de forma más eficaz con el empleo de por ej. tioles. AQC's protegidos de esta forma se prepararon añadiendo dodecanotiol disuelto en pentano observándose la transferencia de los clústeres de la fase de acetonitrilo (que se vuelve transparente) a la fase de pentano (que se vuelve amarilla). La introducción de un tiol o tioéter soluble en agua, como por ejemplo, glutatona, tioglicol, tioacetico, etc. permite asimismo la estabilización y funcionalización de estos AQC's en agua, pudiendo utilizarse luego una reacción adicional para unir los AQC's así funcionalizados a cualquier otra molécula, ión o sustrato para las aplicaciones finales requeridas de los AQC's. Clústeres así estabilizados son perfectamente estables y manipulables.

En la Figura 2 se observa el espectro característico de los AQC's de Au obtenidos por precipitación y estabilizados con dodecanotiol. En la Figura 3 se muestra una microscopía electrónica de transmisión de agrupaciones de los AQC's de Au sintetizados. Hay que destacar que los tamaños observados por microscopía (muy polidispersos y mayores que

aprox. 1-2 nm) no corresponden realmente a partículas de Au sino a agrupaciones de AQC's. El pequeño tamaño de éstos hace que no sea posible su observación directa por microscopía electrónica y únicamente se puede observar su presencia por la aparición de una nube negruzca como fondo de la rejilla del microscopio, juntamente con la formación de agrupaciones (cúmulos) de estos AQC's de tamaños muy diferentes que se observan como zonas más
 5 negras en la rejilla. El hecho de que las zonas más oscuras no corresponden a partículas (lo que disminuiría la eficiencia del procedimiento propuesto de formación única de clústeres) es la ausencia de la banda plasmónica que debería ser visible en el caso de que no se tratara de agrupaciones de AQC's sino de partículas de tamaños nanométricos. Por su parte, medidas realizadas por espectrometría de masas por tiempo de vuelo, ver figura 4, permiten determinar claramente que los clústeres así obtenidos están formados predominantemente por clústeres de 3 átomos y presentan
 10 la fórmula estequiométrica $\text{Au}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{S})_3$ como lo demuestra la presencia del pico de masa mayor más importante situado a 1200 uma. Se observa en este caso que el clúster de Au_3 está protegido perfectamente con el dodecanotiol utilizado, en el que el dodecanotiol ha perdido los hidrógenos del grupo SH al unirse directamente al clúster de Au_3 .

El hecho de que este clúster sea un Au_3 indica que los clústeres obtenidos inicialmente (de color marrón), precursores del presente AQC de 3 átomos, están formados por 1-2 átomos. Se observa que, aún sin proteger, esos clústeres de 1-2 átomos (Au_1 o Au_2) son estables en el medio de reacción durante aproximadamente 2 horas. Ese tiempo sería suficiente para su precipitación, aislamiento y posterior protección y/o funcionalización.

Los AQC's de Au_3 sin proteger (en ausencia de tiol) son estables en esas condiciones durante varios meses. Al cabo de 5 meses se observa la evolución de esos AQC's hacia la formación de otros AQC's de mayor tamaño, fácilmente observable por el cambio de color de amarillo a rojo a simple vista. Esos nuevos AQC's de mayor tamaño precipitan (por su menor solubilidad, ya que ésta disminuye a medida que aumenta el tamaño del AQC, debido a la disminución de la entropía de mezcla). La precipitación puede asimismo favorecerse decreciendo la temperatura. Así por ejemplo, se observa la formación de un precipitado rojo apreciable a partir de una alícuota de la disolución de los AQC's al
 25 ponerla a 0°C.

La figura 5 muestra el espectro UV-VIS de estos últimos AQC's de mayor tamaño, tanto de los inicialmente dispersos en el líquido de reacción, como de los obtenidos por precipitación, protegidos por dodecanotiol, y redispersos nuevamente en cloroformo. Las nuevas bandas que aparecen a 410 nm y 520 nm son indicativas de la existencia de mezclas de AQC's de Au_{12} y Au_{21} , que se forman por unión de 4 y 7 clústeres de Au_3 , respectivamente. La figura
 30 6 muestra una fotografía de microscopía electrónica de estos AQC's. De nuevo, por el pequeño tamaño de los mismos, sólo se observa un fondo negruzco, así como en algunas partes manchas más oscuras de diferentes tamaños provenientes de la formación de agrupaciones más densas de estos AQC's.

Conviene indicar, por último, que los valores de los parámetros experimentales aquí señalados en este ejemplo, tales como la densidad de corriente, el tipo de cátodo empleado, la temperatura, el tipo y la concentración de electrolito de fondo, son solamente indicativos, a modo de ejemplo. Otros valores de densidades de corriente, elementos utilizados para el cátodo, temperaturas y tipos y concentraciones del electrolito de fondo, así como agente protector, pueden ser también utilizados para el mismo propósito siempre que se mantenga una concentración suficientemente pequeña de
 40 iones metálicos en el medio de reacción.

Ejemplo 2

Síntesis de AQC's de Ag

45 La síntesis de AQC's de Ag se realizó utilizando microemulsiones de agua/AOT/isooctano (AOT = aerosol OT = bis 2 etil-hexil sulfosuccinato de sodio) en las siguientes condiciones experimentales:

- Relación $w_o = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] = 6$
- 50 - Disolución de AOT en isooctano: 0,1 M
- Disolución acuosa de AgNO_3 : 0,1 M
- 55 - Disolución acuosa $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 M
- Temperatura: 25°C

La síntesis se llevó a cabo mezclando dos microemulsiones, una con el reductor y otra con la sal de plata. La microemulsión de sal de plata se preparó por adición de 0,54 mL de la disolución acuosa de AgNO_3 a la de AOT en isooctano, mientras que la del reductor se obtuvo añadiendo 0,54 mL de la disolución acuosa del reductor hipofosfito sódico a la de AOT en isooctano.

En condiciones de agitación se llevó a cabo la adición de la microemulsión de AgNO_3 sobre la microemulsión reductora manteniendo el goteo constante durante 50 minutos. Al finalizar dicha adición la mezcla presenta un color
 65 amarillo que adquiere mayor intensidad con el paso de tiempo llegando a ser negruzco por aumento de la concentración de los AQC's, como se puede deducir porque al diluir la muestra presenta nuevamente color amarillo oro. En la figura 7 se muestra el espectro UV-VIS de los AQC's de Ag sintetizados. La presencia de una única banda situada en torno

a los 220 nm indica que el tamaño de estos clústeres es de 1 o 2 átomos. En la figura 8 se observa una fotografía de microscopía electrónica de los AQC's de Ag. De nuevo ocurre igual que con los AQC's de Au: sólo se observa una mancha grisácea a la que se superponen algunas agrupaciones de dichos AQC's. Los AQC's así obtenidos evolucionan al cabo de varias horas con la formación de un nuevo clúster de 4 átomos asociado con la presencia de una banda situada en torno a los 260 nm.

Estos clústeres de Ag_4 , sin protección adicional, son estables a temperatura ambiente, al menos durante 5 días (la estabilización se debe en este caso a la presencia del surfactante AOT), al cabo de los cuales evoluciona a la formación de un clúster Ag_{12} como se observa por la aparición de una nueva banda situada en torno a los 400 nm, tal como se muestra en la figura 9. A su vez, estos nuevos clústeres de Ag_{12} , sin protección adicional, permanecen estables durante 12-13 días a temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo los clústeres de Ag_{12} evolucionan a la formación de AQC's mayores, lo que se observa por el cambio de color a grisáceo, que se corresponde con la disminución de la banda a 400 nm y la aparición de una banda más ancha a longitudes mayores, tal como se muestra en la figura 10. La figura 11 muestra una fotografía de estos últimos AQC's que, como se puede observar, siguen siendo mucho más pequeños que 1 nm, por lo que solamente se aprecian como una mancha gris sobre la rejilla en la que fueron depositados. Al igual que ocurría con los AQC's de Au, si no se estabilizan y/o se separan (por ej. por precipitación) los AQC's siguen creciendo alcanzando sucesivamente tamaños mayores. Finalmente, se alcanza el tamaño de nanopartículas cuando los clústeres son mayores de aprox. 500 átomos, observándose finalmente la aparición de la banda plasmónica que nos indica la desaparición de los efectos cuánticos de tamaño y la formación de partículas de tamaños superiores a aprox. 1 - 2 nm.

Conviene indicar finalmente que en este ejemplo los parámetros experimentales utilizados, como el tipo de anfifilo, la relación de concentraciones $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{detergente}] = w_o$, el volumen de la fase dispersa, el disolvente orgánico utilizado, la temperatura y concentración de los reactivos, son solamente indicativos a modo de ejemplo. Asimismo, tal como se comentó en la descripción del procedimiento de invención, éste no está restringido únicamente a clústeres monometálicos, obteniéndose también clústeres multimetálicos siguiendo el mismo procedimiento. Así, en el presente ejemplo, sustituyendo en el medio de reacción inicial la disolución acuosa de Ag por una mezcla de sales de Ag y Au y/o Cu y/o Co y/o Pt y/o Fe y/o Cr y/o Pd y/o Ni y/o Rh y/o Pb se obtienen clústeres formados por combinaciones bi o multimetálicas dependiendo del número y concentración de los iones metálicos utilizados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de clústeres cuánticos atómicos, AQC's, de átomos de metales como Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh, Pb y sus combinaciones bi y multimetálicas, con un número de átomos, $N < 500$, basado en el control cinético (reducción lenta) de la sal o ión metálico (sales o iones metálicos) correspondiente(s).
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, por el que para el control cinético de la síntesis de AQC's se utiliza la reducción de la sal o ión metálico (sales o iones metálicos) en disolución con reductores suaves, entre los que se elige preferentemente dentro del grupo consistente en hipofosfito sódico, aminas, azúcares, tioles, ácidos orgánicos, polímeros, radiación UV-VIS, ultrasonidos y corriente eléctrica.
- 15 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, por el que para el control cinético de la síntesis de AQC's se utilizan como medio de reacción medios monofásicos o bifásicos.
- 20 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, por el que como sistemas bifásicos se eligen preferentemente los formados por agua y un compuesto orgánico en los que la sal metálica se disuelve en la fase acuosa y el reductor en la fase orgánica, para lo cual se eligen reductores según la reivindicación 2 que sean solubles en compuestos orgánicos.
- 25 5. Procedimiento, según la reivindicación 4, por el que como compuestos orgánicos de los sistemas bifásicos se eligen preferentemente del grupo consistente en hidrocarburos saturados e insaturados, cíclicos, lineales y ramificados, así como también benceno y tolueno.
6. Procedimiento, según la reivindicación 4, por el que para aumentar el rendimiento de la síntesis de AQC's se utilizan como sistemas bifásicos preferentemente microemulsiones formadas por agua-compuesto orgánico-detergente.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, por el que como detergentes se eligen del grupo consistente en detergentes aniónicos, catiónicos y no iónicos.
- 30 8. Procedimiento, según la reivindicación 1, por el que para el control cinético de la síntesis de AQC's en el caso concreto de utilizarse corriente eléctrica como medio reductor (reducción electroquímica), se utilizan preferentemente los iones metálicos correspondientes obtenidos *in situ* por disolución anódica del metal/metales deseados.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 1 por el que para la separación de los AQC's sintetizados se utiliza la precipitación selectiva de los AQC's una vez alcanzado el tamaño deseado del clúster, dadas las diferentes propiedades de solubilidad de los AQC's según su tamaño.
- 40 10. Procedimiento, según la reivindicación 1, por el que para el aislamiento y estabilización final de los AQC's sintetizados se añaden al medio de reacción agentes estabilizadores una vez alcanzado el tamaño deseado del clúster.
- 45 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, por el que como agentes estabilizadores se eligen moléculas que posean grupos susceptibles de enlazar con los AQC's, eligiéndose preferentemente dentro del grupo consistente en tioles, sulfuros, aminas, ácidos, tioéteres, fosfinas y aminoácidos.
- 50 12. Procedimiento, según la reivindicación 10, por el que para la funcionalización de los AQC's sintetizados se añaden al medio de reacción agentes estabilizadores que poseen, al menos, dos extremos con grupos químicos diferentes: uno para enlazar con los AQC's según la reivindicación 11 y otro con un grupo funcional orgánico para su interacción o unión con el exterior.
- 55 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, por el que como grupo funcional orgánico para su unión o interacción con el exterior se elige preferentemente del grupo consistente en alcoholes, ácidos, aminas, alquenos y alquinos.

FIGURA 1

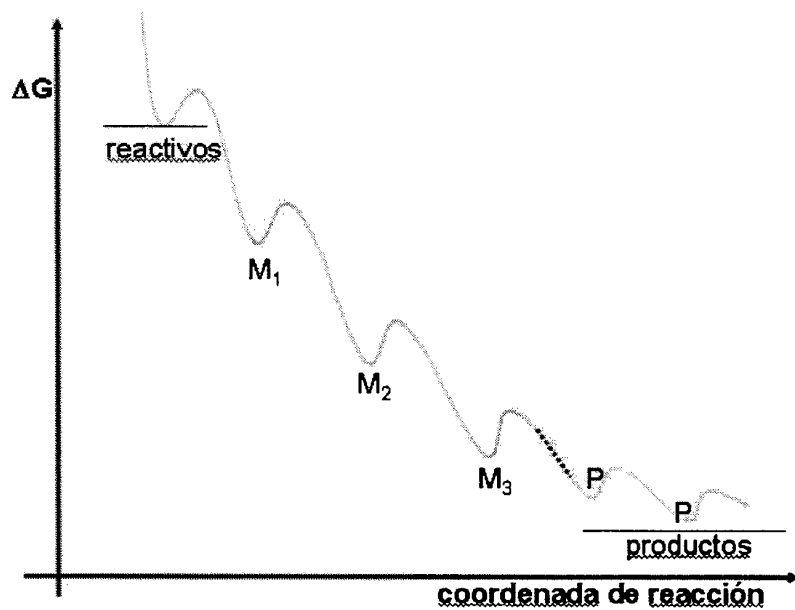


FIGURA 2

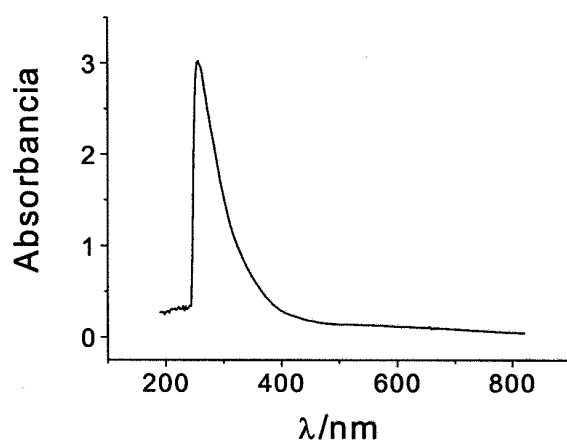


FIGURA 3

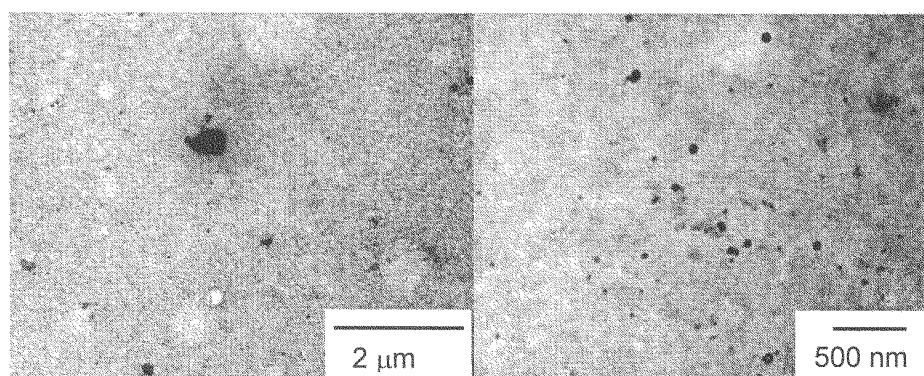


FIGURA 4

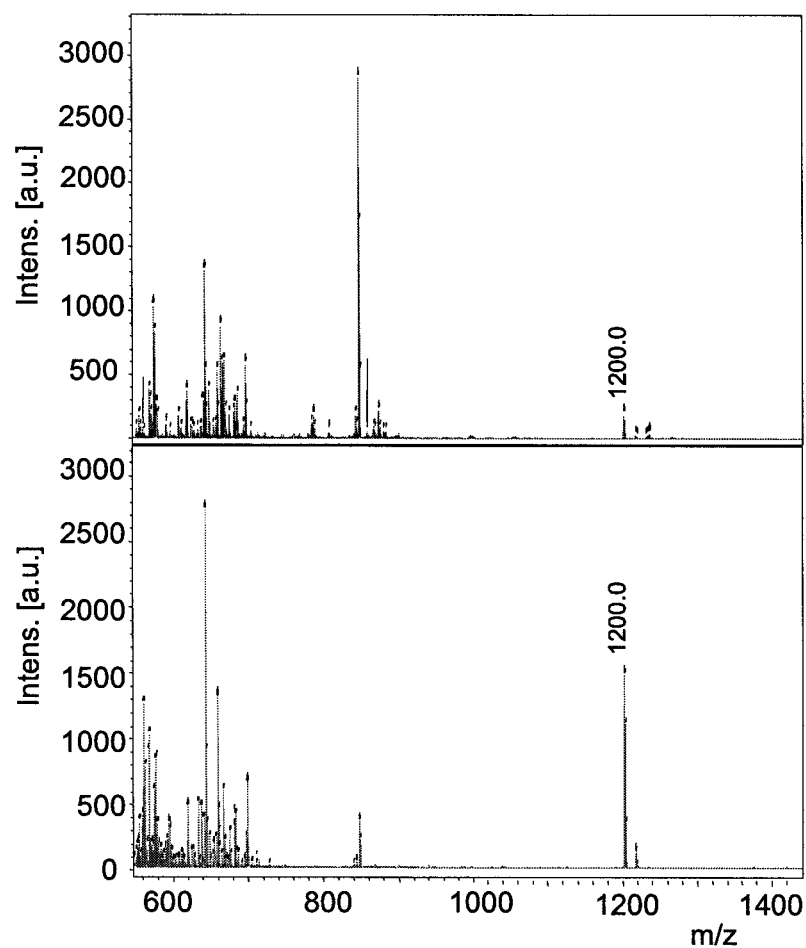


FIGURA 5

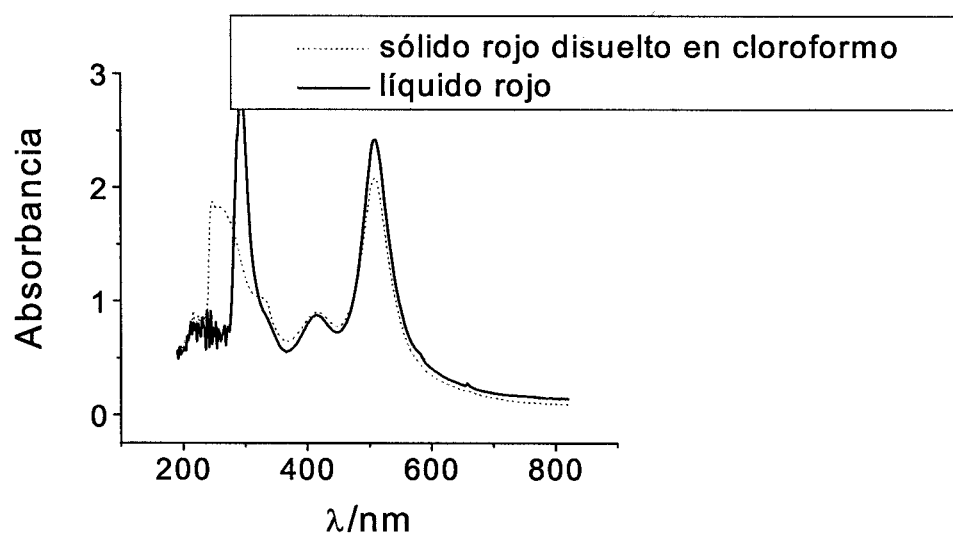


FIGURA 6

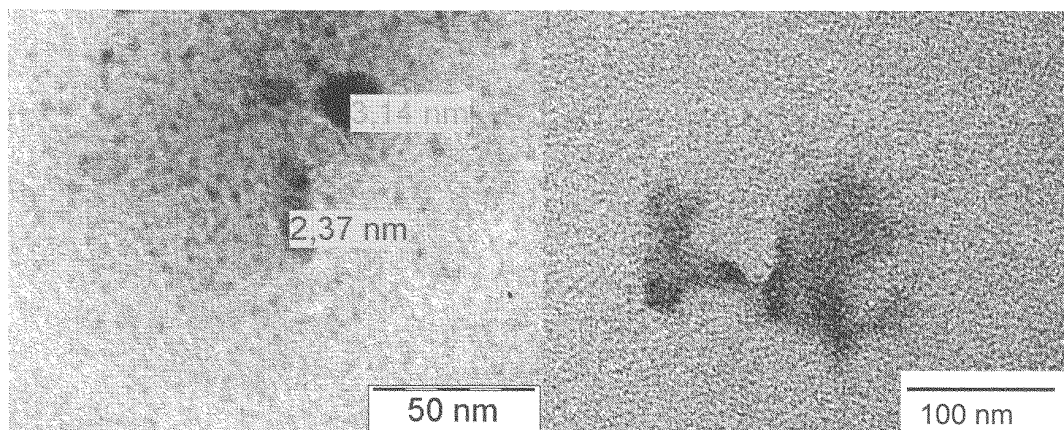


FIGURA 7

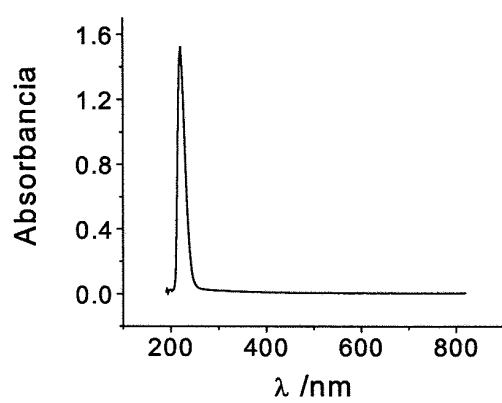


FIGURA 8

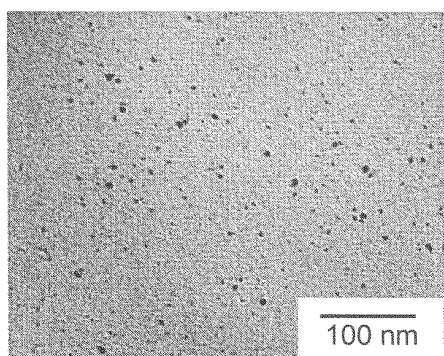


FIGURA 9

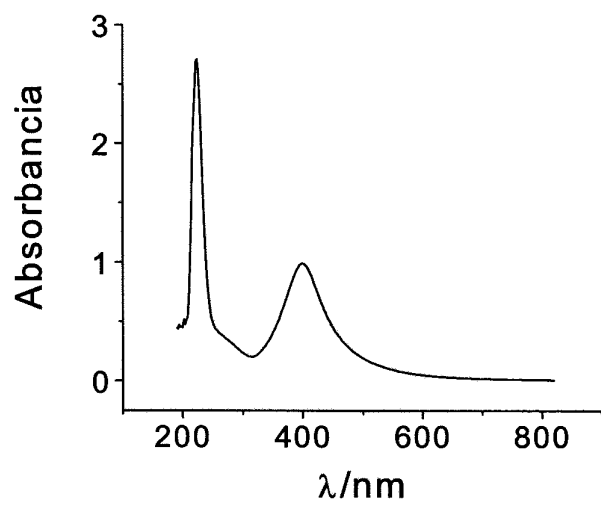


FIGURA 10

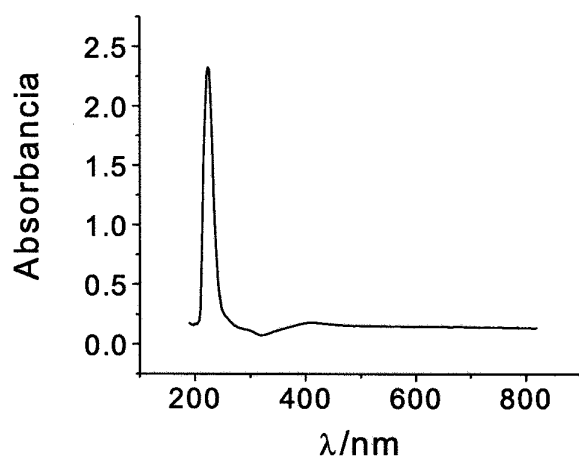
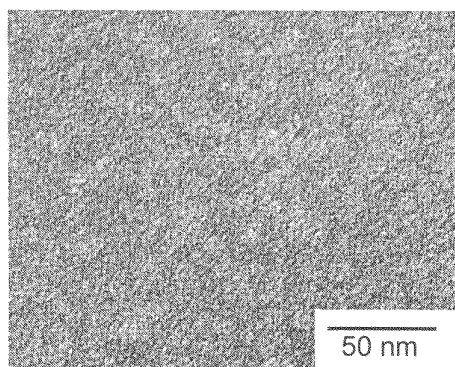


FIGURA 11





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 277 531

⑫ Nº de solicitud: 200502041

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 03.08.2005

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **B82B 3/00** (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GARCIA-BASTIDA, A.J. et al. "Synthesis and structural characterization of Co immersed in Ag nanoparticles obtained by successive reactions in microemulsions" Science and Technology of Advanced Materials. 01.07.2005. Vol. 6, páginas 411-419. Todo el documento.	1-9
X	RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, M.L. et al. "Kinetics and Mechanism of the formation of Ag Nanoparticles by Electrochemical Techniques: A Plasmon and Cluster Time-Resolved Spectroscopic Study" Journal of Physical Chemistry B 27.01.2005. Vol. 109, páginas 1183-1191. Todo el documento.	1,10,11
X	TANG, Z. et al. "A simple solution-phase reduction method for the synthesis of shape-controlled platinum nanoparticles" Materials Letters. 04.05.2005. Vol. 59, páginas 1567-1570. Todo el documento.	1,10-12
X	US 20020146742 A1 (WYBOURNE et al.) 10.10.2002, párrafos [0014]-[0018],[0043]-[0047]; ejemplo 1.	1,10-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.06.2007

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/1