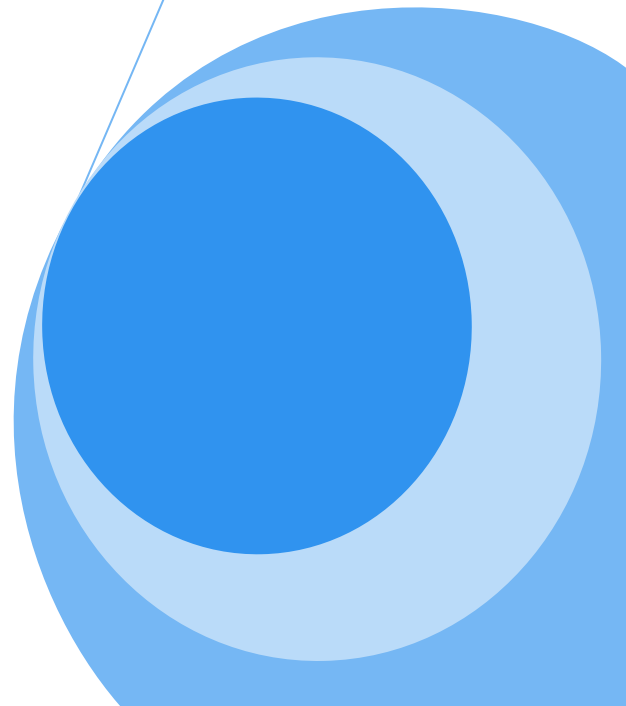
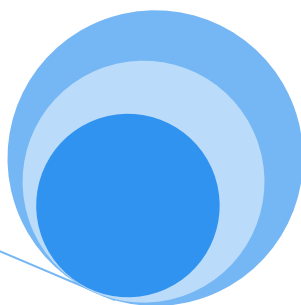
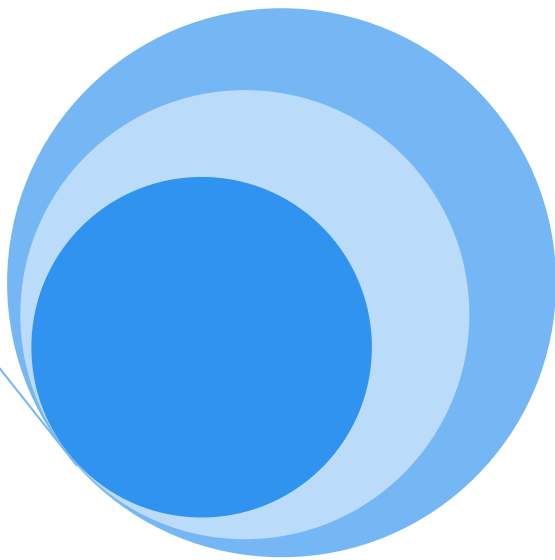


Metalls: complexos i nanopartícules

Síntesi d'un lligand per obtenir complexos i
estabilitzar nanopartícules



Índex

1. Introducció	1
2. Complexos de metalls de transició	3
2.1 Història de la química de coordinació	3
2.2 Els complexos de metalls de transició	3
2.2.1 Els lligands	5
2.2.2 Formulació i nomenclatura dels complexos	8
2.2.3 Propietats	10
2.3 Curiositats	12
3. Les nanopartícules	14
3.1 Obtenció de nanopartícules	15
3.2 Aplicacions de les nanopartícules	17
3.3 Els riscos de les nanopartícules	21
4. Pràctiques al laboratori	22
4.1 Pràctica 1: Síntesi del lligand 2-picolinat d'isopropil	22
4.2 Pràctica 2: Síntesi de complexos de diversos metalls	32
4.3 Pràctica 3: Nanopartícules de plata (Ag)	38
5. Conclusions	43
6. Bibliografia	46
7. Apèndix	48
7.1 Recipients	48
7.2 Embuts	49
7.3 Altres	50
7.4 Muntatges	52

1. Introducció

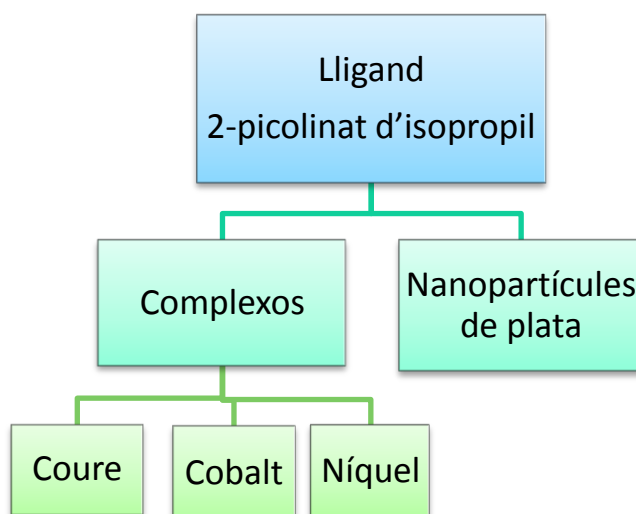
No hagués imaginat mai que acabaria fent el meu treball de recerca sobre la química de coordinació i les nanopartícules. L' institut em va proposar participar en les estades a l'empresa del programa Argó de la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest programa ofereix als estudiants cursar la meitat de l'assignatura d'estada a l'empresa a la UAB. A més a més, els participants del programa poden començar el treball de recerca sobre un tema relacionat amb les pràctiques que realitza durant l'estada. En el meu cas, em vaig apuntar al programa per poder fer part del treball de recerca i no per seguir l'assignatura d'estada a l'empresa ja que el meu institut no dóna la possibilitat de fer-la. Primerament, vaig escollir un tema dels molts que hi havia a la web del programa (<http://www.uab.es/ice/argo>), el tema que vaig triar era: quanta cafeïna prenem sense saber-ho? Em va semblar interessant perquè treballaria sobre un tema d'interès popular i alhora jo podria conèixer més sobre aquest tema. Per si un cas, vaig triar un altre tema per si no m'agafaven al programa, aquest va ser la Lluna, tenia un índex fet i tot. Al cap d'un més i mig vaig saber que havia entrat al programa i el vaig començar a principis d'estiu. El primer dia ens van repartir per grups i va ser quan vaig adonar-me que m'havien canviat de grup, o sigui de tema. No sabia què era el que faria durant la meva estada i el segon dia hi vaig anar una mica espantada, però quan ens van explicar el què faríem i com em vaig relaxar i em va acabar agradant. Així que al final vaig decidir fer el treball sobre el que havia treballat allà encara que no fos la meva primera elecció. Vaig pensar que si ho feia així, com que tracta d'un tema totalment nou per a mi, que mai he treballat a classe, podria aprendre'n molt, ja que realment hauria de cercar molta informació perquè jo no en podia aportar. Durant els dies de l'estada vaig aprendre molt; vaig fer algunes pràctiques per adaptar-me a treballar al nou laboratori, vaig treballar amb material de laboratori que no coneixia, vaig preparar mostres per a una ressonància magnètica de protó, per a una espectroscòpia d'infraroig i per al microscopi electrònic. També vaig poder veure l'ambient de la universitat de cara a l'any vinent i vaig conèixer gent del meu grup i fora del grup amb la qual em segueixo trobant de tant en tant. L'experiència a la

UAB va ser molt bona, a més vaig tenir molta sort amb el professorat i els companys de grup que em van tocar. Ho recomanaria molt als estudiants que han de començar el treball de recerca.

Després de l'estada i revisant tot el que havia treballat allà, vaig decidir dividir el meu treball en dues parts: el primer bloc del treball correspon a la part teòrica: una explicació bàsica dels complexos de metalls de transició, dels lligands i de les nanopartícules i algunes de les seves aplicacions.

El segon bloc és la redacció de la part pràctica realitzada a la UAB. L'objectiu pràctic (com mostra l'esquema) era sintetitzar un lligand i a partir d'aquest intentar:

- D'una banda aconseguir complexos de coure, cobalt i níquel.
- D'altra banda, a partir del lligand, vam intentar obtenir nanopartícules de plata.



Al final del treball hi ha un annex on s'explica el material de laboratori que era nou per a mi i els muntatges que vam fer servir durant les pràctiques.

2. Complexos de metalls de transició

2.1 Història de la química de coordinació

El primer químic que va treballar amb compostos de metalls de transició va ser Alfred Werner (Mulhouse, Alemanya 1866 - Zuric, Suïssa 1919), professor de química inorgànica a la universitat de Zuric, va ser qui va desenvolupar el més elemental de la química de coordinació actual. L'any 1893 creà la teoria de la coordinació, on explicava que els compostos de transició metàl·lica estaven formats per un nucli (ió metàl·lic) envoltat d'altres ions o molècules. En un principi aquesta teoria no va tenir gaire èxit fora d'Alemanya, i durant els anys següents, Werner i els seus alumnes van buscar proves que la demostrassin. Tot i ser ell qui va desenvolupar la teoria, Edith Humphrey (una alumna) va ser qui va dur a terme una de les proves més importants. Finalment, l'any 1913, Werner va rebre el premi Nobel de Química.

2.2 Els complexos de metalls de transició

Un complex de coordinació o entitat de coordinació està format per un ió central (normalment un metall) unit a altres ions o molècules per enllaços covalents. L'enllaç covalent es dona quan dos àtoms comparteixen electrons per adquirir l'estructura electrònica d'un gas noble. Els grups químics que envolten l'ió central ho fan de manera geomètrica i s'anomenen lligands. Tot i que l'ió central sol ser un metall, també pot ser un element no metàl·lic. Però, en aquest treball, jo em centraré en els metàl·lics, concretament en els metalls de transició.

Segons la IUPAC, "els metalls de transició són elements l'àtom dels quals té una subcapa d incompleta o que pot donar lloc a cations amb una subcapa d incompleta" (per tant en queden exclosos el zinc, el cadmi i el mercuri). Es solen conèixer com els elements del bloc d de la taula periòdica.

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Metalls de transició (en gris)

Nombre de coordinació: és el nombre d'enllaços formats entre els lligands i l'àtom central.

Nombre d'oxidació: és la càrrega que tindria l'àtom central del complex si separéssim tots els lligands amb el parell d'electrons que comparteixen amb l'àtom central, ja que s'uneixen per enllaços covalents. Es representa amb xifres romanes. Aquest nombre pot ser negatiu, positiu o 0.

Quan el metall de transició té un número d'oxidació baix com és 0, els dos lligands més comuns que solen unir-s'hi són el monòxid de carboni i l'ió isoelectrònic cianur. Per exemple en $\text{Fe}(\text{CO})_5$ el ferro té nombre d'oxidació 0.

Quan es tracta d'un nombre d'oxidació ni molt alt ni molt baix el metall normalment s'uneix a quasi tots els lligands més comuns com l'aigua, l'amoníac, ions halogenur... Per exemple $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ el ferro té estat d'oxidació +2.

Els metalls adopten nombres d'oxidació alts quan formen complexos amb ions fluorur i òxid. Per exemple en el complex $[\text{FeO}_4]^{2-}$ el ferro té un nombre d'oxidació +6.

2.2.1 Els lligands

Com he dit, els lligands són aquelles molècules o ions que envolten l'àtom central del complex. Quan parlem d'un àtom coordinador, ens referim a un àtom del lligand que està directament unit a l'àtom central. Alguns dels lligands més comuns són:

H₂O	Aqua	SH⁻	Mercapto
NH₃	Ammina	CN⁻	Ciano
CO	Carbonil	SCN⁻	Tiosciano
NO	Nitrosil	NH₂⁻	Amido
F⁻	Fluoro	NH²⁻	Imido
Cl⁻	Cloro	NO₂⁻	Nitro
Br⁻	Bromo	ONO⁻	Nitrito
I⁻	Iodo	NCS⁻	Tiocianito
O²⁻	Oxo	CH₃	Metil (me)
OH⁻	Hidroxó	CH₂CH₃	Etil (et)
O₂²⁻	Peroxo	NH₂CH₂CH₂NH₂	Etilendiamina (en)
O₂H⁻	Perhidroxó	C₆H₁₁	Ciclohexil (Cy)
S²⁻	Tio	C₆H₅	Fenil (Ph)

Existeixen lligands de fórmules simples com l'ió O²⁻, H₂O, NH₃... però d'altres no tan simples com (CH₃)₂-N-CHO o C₁₂H₈N₂. Per no allargar massa les fórmules dels lligands i dels complexos i fer-les menys complicades de llegir, s'han establert tot un seguit de abreviatures dels lligands més comuns, les abreviatures no s'han traduït de l'anglès perquè siguin més internacionals. Alguns exemples es mostren en la següent taula.

Hacac	Acetilacetona	H₃tea	trietanolamina
acac	Acetilacetona	cod	ciclooctadiè
Hhfa	Hexafluoroacetilacetona	cot	ciclooctatetraè
Hdbm	Dibenzoilmetà	Cp	Ciclopentadienil
Bu	Butil	Ac	Acetil
Et	Etil	Me	Metil
py	Piridina	thf	Tetrahidrofurà
Hpz	Pirazol	Him	Imidazol
terpy	2,2',2''-terpiridina	pip	Piperidina
H₄edta	Àcid etilendiaminatetraacètic	tmen	N,N,N',N'tetrametiletildiamina

en	Etilendiamina	pn	Propilendiamina
dien	Dietilentriamina	tn	Trimetilendiamina
tren	Tris(2-aminoetil)amina	trien	Trietilentetraamina
chxn	1,2-diaminociclohexà	dppe	1,2-bis(difenilfosfino)età
bpy	2,2'-bipiridina	dmsO	Dimetilsulfòxid
phen	1,10-fenantrolina	tcnq	Tetracianoquinodimetà
dmf	Dimetilformamida		
2,3,2-tet	1,4,8,11-tetraazundecà		
3,3,3-tet	1,5,9,13-tetraazundecà		
H₂salen	Bis(salicilíden)etilendianmina		

Les abreviatures han d'anar a la fórmula del compost entre parèntesi i en minúscula.

Classificació dels lligands:

Hi ha dues classificacions bàsiques dels lligands: una segons l'aspecte estructural i l'altra segons l'aspecte electrònic.

Aspecte estructural

Aquesta classificació té en compte quants i quins àtoms del lligand s'uneixen al metall i com ho fan.

- Lligands monodentats

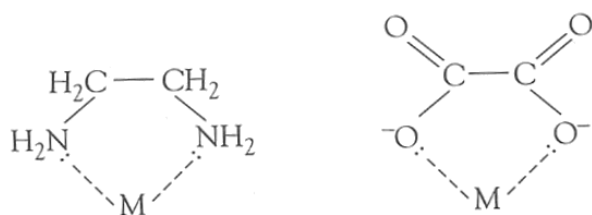
Són aquells que s'uneixen al metall per un punt, com per exemple l'aigua i l'ió clorur. Pot ser que un lligand monodentat s'uneixi a dos centres metàl·lics, llavors es diu que és un lligand monodentat que actua com a pont.

- Lligands polidentats

Són els lligands que es poden unir a un metall per diversos punts de coordinació, el nombre total d'àtoms del lligand que es poden unir a un metall defineix el caràcter dentat del lligand. La majoria són bidentats, és a dir que tenen dos punts per on es poden coordinar amb el metall o metalls.

És possible sintetitzar lligands tridentats, tetradentats, pentadentats i hexadentats.

- Un lligand polidentat pot actuar com un monodentat si només s'uneix al centre metàl·lic per un sol punt de coordinació.
- Si un lligand polidentat s'uneix a dos àtoms metàl·lics diferents també actua com a pont. En aquest cas es forma un complex polinuclear ja que té més d'un àtom central.
- Quan els lligands polidentats s'uneixen per més d'un punt de coordinació a un únic metall es diu que són lligands quelats (de la paraula grega *chelos*, pinça).



Lligands quelats

En els quelats, els àtoms del lligand que s'uneixen al metall i aquest formen un anell tancat anomenat anell quelat.

Aspecte electrònic

Els lligands es classifiquen segons el nombre d'electrons que aporta cada lligand per formar el complex.

- Lligands pont senzills

Són els lligands que s'uneixen simultàniament a dos o més centres metàl·lics. A aquests lligands se'ls designa amb el prefix μ en el seu nom. Els més senzills són els monoatòmics com O^{2-} , que pot unir dos, tres o

quatre ions metàl·lics. S'anomenen dinucleat, trinucleat, tetranucleat,... els complexos que tenen dos, tres o quatre nuclis respectivament.

- Lligands pont poli-polidentats

Aquests lligands presenten diversos grups polidentats. És fàcil trobar aquests lligands formant complexos polinucleats.

2.2.2 Formulació i nomenclatura dels complexos

Formulació

- 1) Primer s'escriu l'àtom central, normalment metàl·lic.
- 2) Després els lligands iònics ordenats per ordre alfabètic de cada primer símbol de la seva fórmula. Si els dos símbols són iguals, primer s'escriu el que té un subíndex menor (NO va abans que NO₂)
- 3) Seguim amb els lligands neutres, també ordenats alfabèticament.
- 4) L'entitat de coordinació es tanca entre claudàtors i els lligands es tanquen entre parèntesis sempre que tinguin més d'un àtom.

Exemples:

[Al(OH)(H₂O)₅]²⁺: Al s'escriu primer perquè és l'àtom central, segueixen els lligands (OH) i (H₂O) (primer OH perquè és iònic) i entre parèntesis perquè són poliatòmics. Es tanca l'entitat de coordinació amb claudàtors i s'indica la càrrega.

[Ru(NH₃)₅(N₂)]Cl₂: Aquest cas és un compost iònic, Cl₂ no forma part del complex i per tant no entra dins els claudàtors.

Nomenclatura

El fet que els complexos no tinguin una fórmula molecular senzilla exigeix tot un seguit de regles especials per la seva nomenclatura:

- 1) Els complexos no iònics s'escriuen amb una paraula: diamminadicloroplatí(II) per $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Els complexos iònics s'anomenen amb tres paraules, primer l'anió seguit de "de" i el nom del catió: clorur de tetraamminaplatí(II) per al complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; aquest complex és iònic: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cl}_2^{2-}$.

- 2) Abans d'anomenar l'àtom central, s'anomenen els lligands com a prefix. El lligand pot ser:

Neutre: no modifiquem el nom del lligand (metilamina per CH_3NH_2). Hi ha dues excepcions; l'aigua: *aqua* i l'amoníac: *ammina*.

- Negatiu (anió): afegim *-o* a les terminacions *-ur*, *-at*, *-id*. Hi ha algunes excepcions:

Lligand aniònic	Nom	Lligand aniònic	Nom
F^-	fluoro	O_2^{2-}	Peroxo
Cl^-	cloro	S^{2-}	Tio
Br^-	bromo	S_2^{2-}	disulfuro
I^-	iodo	CN^-	Ciano
OH^-	hidroxo	HS^-	mercapto
O^{2-}	oxo		

- Positiu (catió): el lligand s'acaba amb *-io*, molt poques vegades el lligand serà positiu (hidracin*io* per NH_2NH_3^+)
- 3) Els lligands de diferent tipus s'ordenen en ordre alfabètic
 - 4) Quan hi ha més d'un lligand igual, s'afegeixen els prefixos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*...: tetracloroplatí(II) de potassi per $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

Si el nom del lligand ja conté aquests prefixos, llavors s'utilitzen els prefixos *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*... i es tanca el nom del lligand entre parèntesis: tris(etilendiamina)platí(IV) per dir $\text{Pt(en)}_3\text{Br}_4$.

- 5) L'àtom o ió central s'indica amb el seu nom seguit del nombre d'oxidació en números romans i entre parèntesis (sistema de STOCK).

Si el complex és aniònic, s'afegeix el sufix *-at* a l'àtom central (cobaltat, cromat...), en alguns casos s'utilitza el nom llatí de l'element (*argentat* per la plata, *cuprat* pel coure, *aurat* per l'or, *niccolat* per el níquel...)

- 6) Hi ha lligands que s'uneixen a l'àtom central de diverses maneres, en aquests casos cal especificar en la fórmula i el nom de quina manera s'enllacen. Per exemple:

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ió hexanitrocobaltat(III)

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ió pentaamminanitritocobalt(III)

- 7) Quan un complex és polinuclear, el lligand que actua com a pont s'indica amb el prefix μ .

2.2.3 Propietats

Color

Normalment, els metalls de transició formen compostos d'un color molt intens; això ens proporciona una guia dels nivells d'energia electrònics. El color que veiem dels compostos és el complementari del color que han absorbit, per exemple: si un compost és de color lila, el color que absorbeix és el groc. Si la substància absorbeix tota la llum visible, la veurem de color negre. Gràcies a aquesta propietat es pot calcular aproximadament la longitud d'ona absorbida. Quan el compost absorbeix energia molt petita (longituds d'ona infraroges) o molt gran (longituds d'ona ultraviolades) els compostos seran de color blanc o incolors.

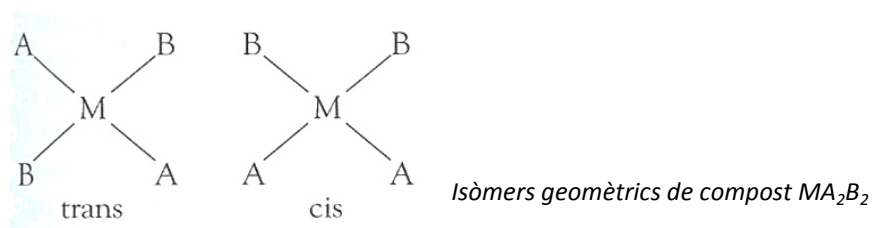
En els ions dels metalls de transició, quan no hi ha electrons als orbitals d o els orbitals d estan totalment complets, el complex és incolor.

Isomeria

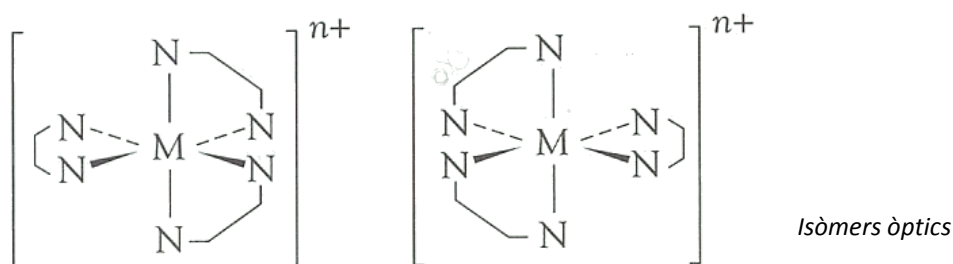
Dos compostos amb la mateixa fórmula molecular o empírica poden tenir formes diferents, llavors parlem d'isomeria. Hi ha dos grans tipus d'isomeria: estereoisomeria i isomeria estructural.

- Estereoisomeria: els enllaços dels lligands amb l'ió metàl·lic són idèntics. N'hi ha de dos tipus:

Isomeria geomètrica: els compostos tenen dos tipus de lligand (A i B) units a al metall central (M). Un compost amb la fórmula MA_2B_2 , pot presentar dos isòmers geomètrics. S'anomena *cis*- el que té dos lligands del mateix tipus de costat. I *trans*- el que els lligands no en tenen cap altre al costat del mateix tipus.



Isomeria òptica: un compost és la imatge especular de l'altre, és a dir: un compost és la imatge que veuríem al mirall de l'altre compost. Una de les característiques dels isòmers òptics és que desvien la llum en diferents direccions.



- Isomeria estructural: els enllaços entre els lligands i el metall són diferents.

Isomeria d'enllaç: en compostos amb lligands que s'uneixen al metall per més d'un àtom. En un isòmer el lligand s'uneix al metall per dos àtoms i en l'altre el lligand ho fa per uns altres àtoms diferents.

Isomeria de ionització: Aquests isòmers produeixen diferents ions quan es dissolen.

Isomeria de hidratació: Els diferents isòmers es coordinen amb una proporció de molècules d'aigua diferent.

Magnetisme

Hi ha complexos diamagnètics: no tenen cap electró desaparellat; i complexos paramagnètics: tenen un o més electrons desaparellats.

Labilitat i inèrcia

Un complex és làbil quan substitueix els seus lligands per altres ràpidament. En canvi és inert quan els substitueix lentament.

2.3 Curiositats

Complexos en éssers vius

Els complexos biològics tenen una part important en la vida. L'anell de porfirina, un lligand tetradentat, conté quatre àtoms de nitrogen orientats cap al centre que deixen un espai apropiat per a molts ions metàl·lics. En els vegetals apareix en la clorofil·la, que necessiten per fer la fotosíntesi, la clorofil·la té unitats de porfirina-magnesi. I en els animals apareix en la hemoglobina que conté quatre unitats de porfirina-ferro.

Complexos per curar el càncer

L'any 1965 Barnett Rosenberg, de la Michigan State University, estava estudiant la velocitat del creixement dels bacteris en camps elèctrics. Però es va observar que els bacteris no es dividien. En va buscar les causes: canvis de pH, canvis de temperatura... fins a excloure totes les possibilitats. Finalment va examinar els elèctrodes que generaven la càrrega elèctrica i eren de platí. Van poder demostrar que una part del platí s'oxidava formant $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ i $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$. Aquests complexos causaven les anomalies en la divisió dels bacteris, però només els isòmers cis. Com que impedièen la divisió cel·lular es va provar si podien tenir efectes antitumorals, i el compost cis- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ era eficaç. Actualment s'anomena cisplatí i es fa servir per tractar el càncer. El problema és que té alguns efectes col·laterals. Els químics ja busquen noves formes menys tòxiques i més eficaces.

3. Les nanopartícules

Els antics romans ja sabien colorar els cristalls per fer-ne vaixelles de diferents tonalitats, un exemple és la copa del rei Licurgus (segle II dC) que presenta una tonalitat especial quan es mira de dins a fora o de fora a dins. Això és degut a les nanopartícules. No es sap com fabricaven les vaixelles ja que era un secret de l'ofici i es va anar perdent. Més tard, fa uns 1000 anys, els artesans treballaven el vidre i la ceràmica amb nanopartícules sense saber-ho. Feien servir-les en vitralls i pintures amb diferents tonalitats, si afegien or a la preparació del vidre, obtenien tons vermellosos, i amb plata eren de color groc.

Les nanopartícules són petits grups d'àtoms, molècules o ions de mida inferior a 100 nanòmetres. Un nanòmetre (nm) és igual a 10^{-9} metres, és a dir una mil milionèsima part. Presenten unes propietats físiques i químiques diferents a les del mateix material però a una escala més gran. Les seves propietats també varien segons la forma (esferes, barres, discs, prismes...). Per exemple el coure és mol mal·leable i tou però quan és de mida nanomètrica, presenta molta duresa. Hi ha diversos tipus de nanopartícules:

- **Semiconductores:** la seva propietat més interessant és la fotoluminescència. En exposar-les a llum ultraviolada (no visible per l'ull humà), són capaces d'absorbir els fotons i emetre llum en longituds d'ona diferents dins de l'interval de llum visible. Això permet la detecció de molècules biològiques. Per exemple, les nanopartícules de sulfur de cadmi emeten color blau quan són d'aproximadament 2 nm, i taronja quan són més grans de 5nm.
- **Metàl·liques:** En un metall part dels electrons estan lliures dels seus àtoms i es poden moure lliurement. En el cas de les nanopartícules, en certes circumstàncies els electrons es mouen de manera més o menys ordenada i no a l'atzar. Aquest efecte s'anomena plasmó, i gràcies a ell algunes nanopartícules com les d'or o alumini poden presentar color que



dependrà de la mida de la partícula. En el cas de l'or pot presentar colors des del púrpura fins al marró (imatge).

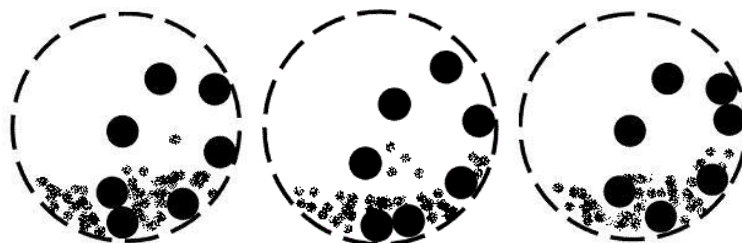


- Altres: existeixen nanopartícules magnètiques o que combinen molècules orgàniques com les liponanopartícules que estan recobertes per una bicapa lipídica que imita la membrana cel·lular.

3.1 Obtenció de nanopartícules

Els diferents processos de síntesi de nanopartícules es classifiquen en uns grups principals:

- **Mecànics:** aquests són mètodes “top-down”, és a dir, de partícules de mida gran se n’obtenen de mides nanomètriques.
 - Desgast: consisteix en moldre partícules micromètriques en un molí de boles fins a obtenir nanopartícules.



*Esquema
d'un molí
de boles*

- Piròlisi: és un cas especial de termòlisi que tracta en descompondre el material escalfant-lo sense presència d'oxigen, obtenint partícules més petites. Normalment es fa a temperatures elevades (430°C) i sota pressió.

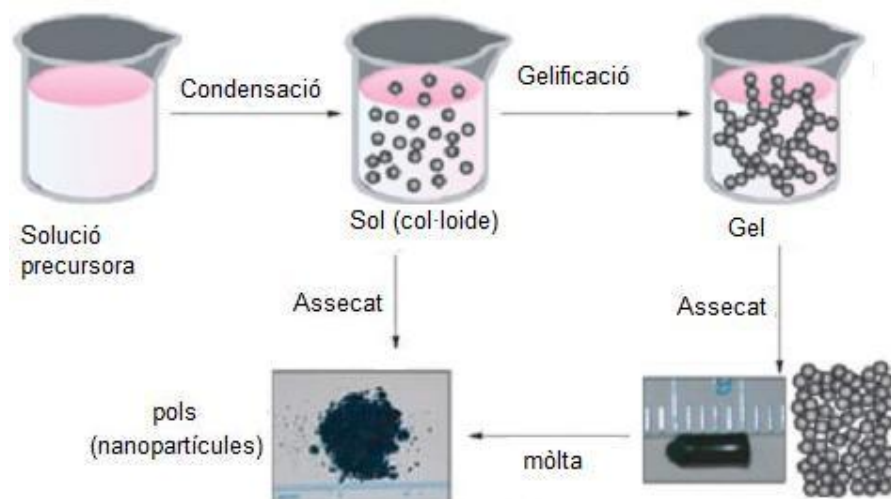
- **Síntesi en fase gasosa:**

- Plasma tèrmic: provoca l'evaporació de petites partícules a temperatures de 10000 graus kelvin. Les nanopartícules es formen quan surten de la regió del plasma i es refreden.
- Ablació amb làser: s'aconsegueix amb una intensitat de làser molt alta (el material s'evapora, sublima o es converteix en plasma) i té un feix d'ona contínua. El làser "erosiona" o degrada el material aconseguint nanopartícules.

- **Condensació de gas inert**: s'utilitza aquest mètode quan un metall té punts de fusió baixos. El metall es vaporitza en una cambra de buit, després es refreda molt amb un corrent de gas inert, això fa que el metall es condensi en partícules de mida nanomètrica.

- **Química humida**: tècniques "bottom-up", passen de ions o molècules a partícules més grans. Aconsegueixen nanopartícules a partir de reaccions químiques controlades. Són els mètodes que obtenen nanopartícules de millor qualitat en diversos aspectes: produeixen partícules ja en forma de dispersió, es poden eliminar o reduir els agregats i permeten fabricar nanopartícules de mides molt semblants.

- Sol-gel: Fabricació de nanopartícules a partir de una solució química que acaba sent un gel format per partícules o polímers (com es mostra en la imatge següent).



- **Formes no voluntàries:** es creen nanopartícules de processos com l'erosió o desintegració química de materials orgànics o geològics. També se'n formen a l'atmosfera en les erupcions volcàniques i en activitats humanes com cuinar, soldar, fondre... Els motors "dièsel" també produeixen nanopartícules molt petites.

3.2 Aplicacions de les nanopartícules

Les nanopartícules tenen moltes utilitats en diversos camps de la ciència, com:

- La biologia i la medicina: es fan servir per comprendre millor el comportament de les molècules i els orígens de les malalties. També han permès millorar fàrmacs i crear-ne amb nanopartícules "intel·ligents" que permeten alliberar la dosi de medicació en el lloc d'un tumor i no a tot el cos, evitant efectes nocius als òrgans no afectats.
- La química: les nanopartícules de metalls de transició tenen una gran activitat catalítica.
- La enginyeria electrònica: gràcies a la nanotecnologia es dissenyen dispositius d'emmagatzematge de dades més petits i més ràpids.
- Els materials: el fet que les nanopartícules tinguin diferents propietats segons la seva mida, permet la fabricació de productes amb noves propietats com més adherència, materials més resistents al desgast, més forts, lleugers, nets...
- Productes de consum: actualment s'inclouen nanopartícules en productes com cosmètics, protectors solars transparents, tèxtils, tints, farcits, pintures que no s'esquerden, recobriments de les parets que les protegeixen de pintades, etc.

- Alimentació: pot ser que la nanotecnologia permeti millorar l'envasat, la conservació dels aliments i fer-los més resistents a la calor.

Alguns d'aquests productes estan en procés de desenvolupament però n'hi ha d'altres que ja estan al mercat.

Les nanopartícules que he sintetitzat són de plata, per tant, em centraré en casos concrets de les seves aplicacions o investigacions.

- Disminueixen l'efecte de l'etanol en les cèl·lules

L'estudi ha estat liderat per investigadors de la Universitat de Barcelona i també hi ha col·laborat el laboratori de magnetisme i nanotecnologia de la universitat de Santiago de Compostela. L'autor del treball és Gustavo Egea, catedràtic del Departament de Biologia Cel·lular, Immunologia i Neurociències de la Facultat de Medicina de la UB. Els resultats mostren que les nanopartícules de plata oxiden l'etanol de la sang de malalts alcohòlics. L'estudi s'ha basat en aplicar les nanopartícules de plata a astròcits (cèl·lules del sistema nerviós central que acompanyen les neurones) afectats per l'etanol. Els astròcits s'utilitzen molt per a estudis de malalties relacionades amb l'alcohol com el síndrome de l'alcoholisme fetal: malaltia que afecta els nens i nadons de mares alcohòliques. Els nens afectats per aquesta síndrome presenten deficiències neurològiques ja que l'alcohol té un efecte molt nociu sobre aquestes cèl·lules: inicien un procés de mort cel·lular programada i una alteració del citoesquelet d'actina que és el suport de la cèl·lula i també en permet el moviment i la divisió. Els resultats mostren que després d'aplicar les nanopartícules de plata sobre aquestes cèl·lules malaltes, el citoesquelet millora notablement, i s'evita l'apoptosi (mort cel·lular).

- Milloren l'obtenció d'energia elèctrica mitjançant l'energia solar

La Universitat Estatal de Ohio està portant a terme una investigació dirigida per Paul Berger, professor d'enginyeria elèctrica i informàtica d'Ohio, sobre polímers semiconductors amb nanopartícules de plata i el seu ús en la generació d'energia elèctrica a partir d'energia solar. L'objectiu de la investigació és afegir nanopartícules de plata al polímer per augmentar la capacitat de crear energia elèctrica. Aconseguint així formes més econòmiques, flexibles i lleugeres que les cèl·lules solars o panells fotovoltaics. Per comprovar els efectes de les nanopartícules, els investigadors van mesurar la quantitat de corrent elèctric que genera cada centímetre quadrat de dos polímers experimentals, un amb nanopartícules de plata i un altre sense. Els resultats indicaven que el polímer sense nanopartícules generava $6'2\text{mA/cm}^2$ i en canvi amb nanopartícules en generava $7'0\text{mA/cm}^2$, això significava un augment de generació elèctrica del 12%. Els especialistes expliquen que el fet d'afegir aquest metall a mides nanomètriques, permet als polímers absorbir una gamma de longituds d'ona més àmplia.

- Allarguen la conservació dels fruits

Miguel Ángel Aguilar Méndez, doctor en Tecnologia Avançada del Centre d'Investigació en Ciència Aplicada i Tecnologia Avançada (CICATA) va desenvolupar un projecte d'investigació per fer el doctorat basat en l'efecte de les nanopartícules de plata sobre el fong *Colletotrichum gloesporioides*. Aquest fong accelera la maduració de les fruites que com a conseqüència no es conserven gaire temps. El fong estudiat és resistent a condicions extremes de temperatura i humitat, i també és resistent als productes químics, per això s'ha buscat l'alternativa de les nanopartícules. Les nanopartícules de plata tenen un efecte fungistàtic, és a dir, retarden el creixements dels fongs, de manera que es poden aplicar a la fruita juntament amb un recobriment biodegradable. D'aquesta manera, la fruita es conserva fins a tres vegades més temps que actualment.

- Possible tractament contra la sida

Durant la Expo BioMonterrey, Miguel José Yacamán, director del Centre Internacional de Nanotecnologia i Materials Avançats de la Universitat de Texas, va presentar la possibilitat de desenvolupar una crema vaginal a base de nanopartícules de plata per controlar les infeccions de transmissió sexual, sobretot de la sida. Actualment hi ha 4'8 milions de noves infeccions de VIH cada any. Utilitzar microbicides, reduiria notablement el nombre d'infeccions. El grup d'investigació de José Yacamán ha aplicat nanopartícules de plata en diversos bacteris com: *Pseudomona aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* i *Vibrio colerae*, per veure l'efecte bactericida de les nanopartícules. Els resultats mostren que al posar les nanopartícules de plata en un cultiu de bacteris, aquests gairebé no es reproduïen. Han pogut veure per microscopi electrònic que les partícules destrueixen el DNA després d'haver entrat al nucli dels bacteris. El virus de la sida presenta glicoproteïnes¹²⁰ que li permeten penetrar als limfòcits. El que fan les nanopartícules de plata és bloquejar aquesta proteïna i evitar la infecció del limfòcit. No obstant això, encara s'ha d'investigar més sobre la toxicitat de les nanopartícules de plata per poder dur a terme aquest tractament.

3.3 Els riscos de les nanopartícules

Moltes nanopartícules tenen mides semblants a molècules biològiques, poden interactuar amb elles i poden travessar membranes cel·lulars. Si són inhalades i passen a la sang, poden arribar a qualsevol part del cos com el fetge, el cor, cèl·lules sanguínies... S'ha comprovat que en ambients urbans s'inhalen moltes nanopartícules provinents de la contaminació atmosfèrica, sobretot de les emissions del trànsit.

Hi ha nanopartícules que es dissolen fàcilment. Aquestes tenen les mateixes propietats que la mateixa substància en mides més grans. El problema són les que no es dissolen, que es poden acumular al cos i no ser expulsades durant molt de temps.

Actualment hi ha poca recerca sobre la toxicitat de les nanopartícules. La poca informació que es té prové d'estudis sobre nanopartícules inhalades i d'estudis farmacèutics que utilitzen els nanomaterials per millorar l'administració dels fàrmacs. Els estudis sobre el perill dels nanomaterials es centren en tres característiques principals:

- Mida: Gràcies a la seva mida tan petita, les nanopartícules poden travessar les membranes cel·lulars i arribar a la sang i altres òrgans. Però a més a més, en ser més petites, la seva relació superfície/volum és major que la relació de la mateixa substància a mida més gran, això fa que siguin més tòxiques.
- Composició química
- Forma: hi ha poques proves però és probable que la forma dels nanomaterials intervingui en els efectes de les nanopartícules (una nanoesfera pot tenir diferents efectes que un nanotub)

4. Pràctiques al laboratori

4.1 Pràctica 1: Síntesi del lligand 2-picolinat d'isopropil

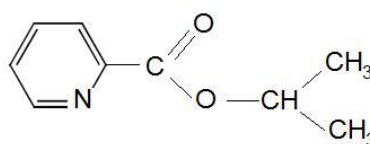
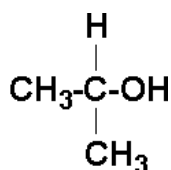
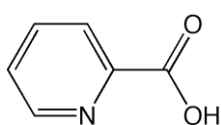
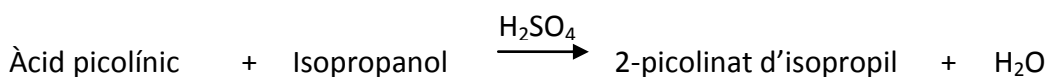
Objectiu

Sintetitzar i aïllar un lligand mitjançant una reacció d'esterificació, a partir de l'àcid picolínic i d'isopropanol.

Reacció:

General: Àcid + alcohol → èster (lligand) + aigua

En el nostre cas: Reacció 1



Material

Balons d'una i dues boques 100 mL

Proveta 100 mL

Espàtula

Agitador magnètic amb calefacció

Nou amb pinces

Nucli d'agitació (mosca)

Taps de goma

Vara de vidre

Vidre de rellotge

Embut Buchner

Matràs Kitasato

Rotavapor

Embut de pressió compensada

Vas de precipitats 100, 250 i 600 mL

Balança

Base amb vara de suport

Gomes

Refrigerant

Recipient de vidre per a bany maria

Paper indicador de pH

Embut simple

Paper de filtre

Bomba de buit

Embut de decantació

Productes químics:

Àcid picolínic (sòlid)

Àcid sulfúric (H_2SO_4)

Aigua i gel

Èter dietílic

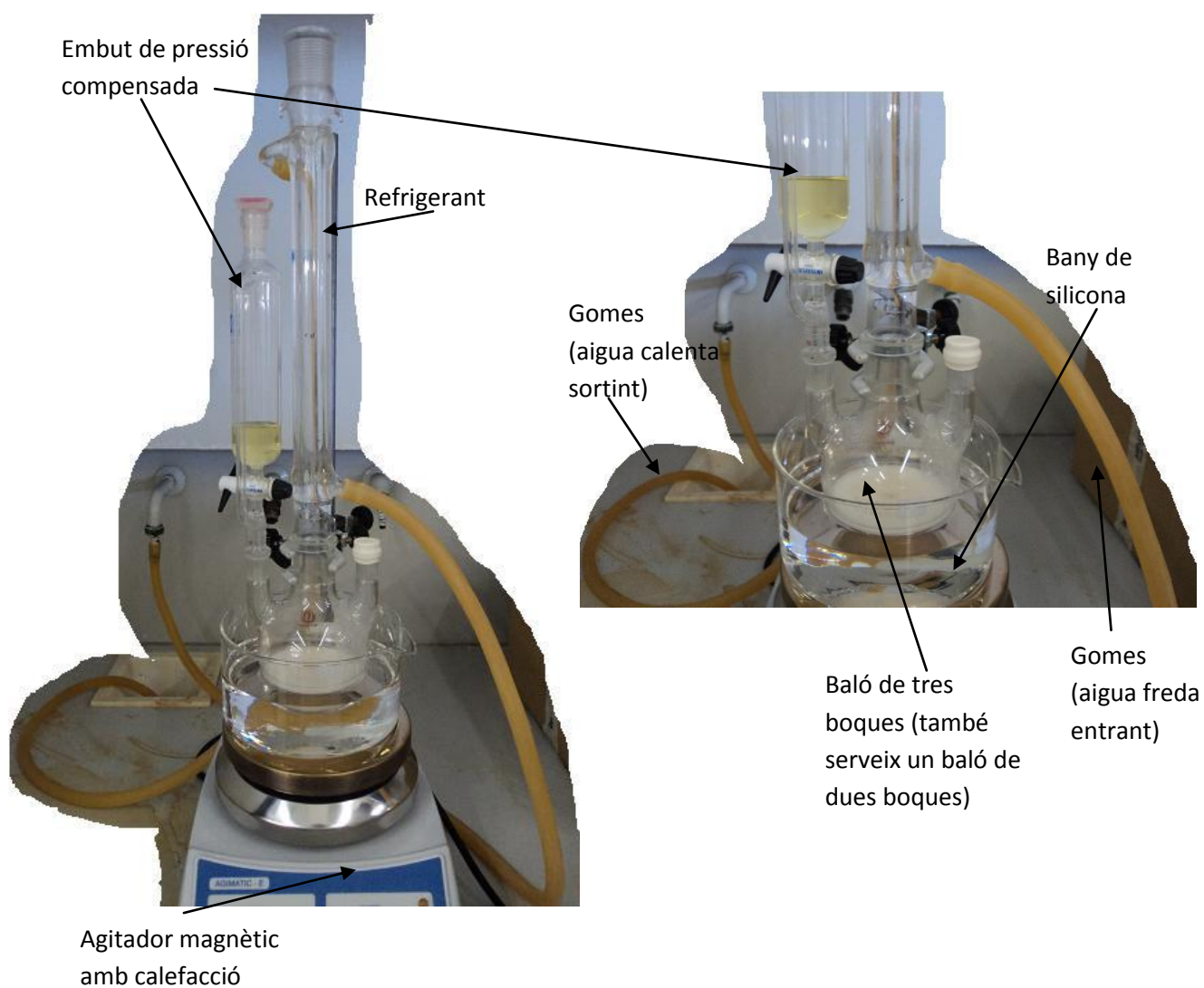
Sulfat sòdic anhidrid (Na_2SO_4)

Isopropanol

Carbonat sòdic (Na_2CO_3)

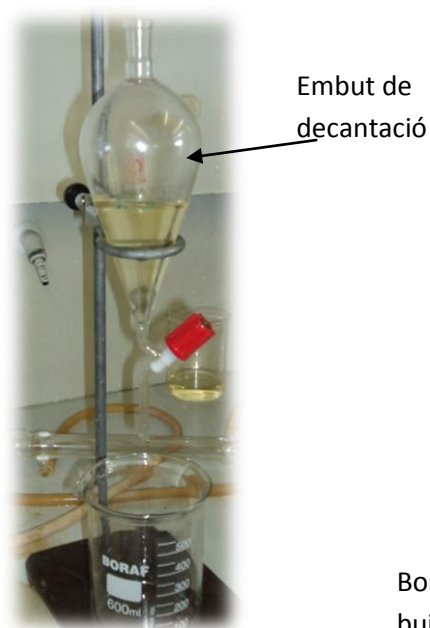
Muntatges:

Reflux:

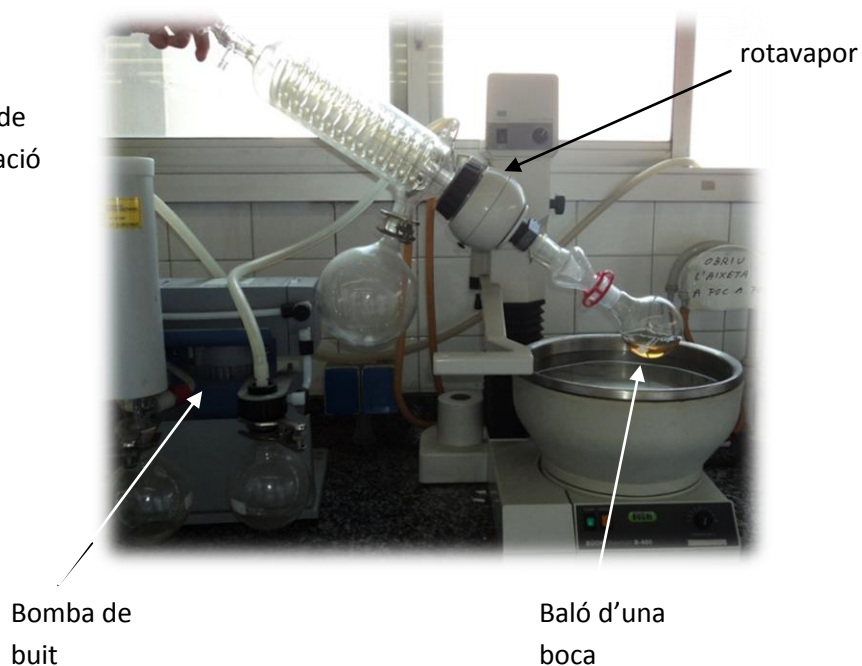


Cada cop que ajuntem dues peces de vidre hem d'afegir silicona a la juntura per assegurar-nos que encaixen bé.

Extracció:



Rotavapor i bomba de buit:



Explicació dels muntatges a la pàgina 52.

Procediment: *Tot procediment es realitza dins la vitrina per evitar que certs gasos es difonguin pel laboratori. Per fer les mesures podem utilitzar provetes i vasos de precipitats donat que no han de ser gaire precises.*

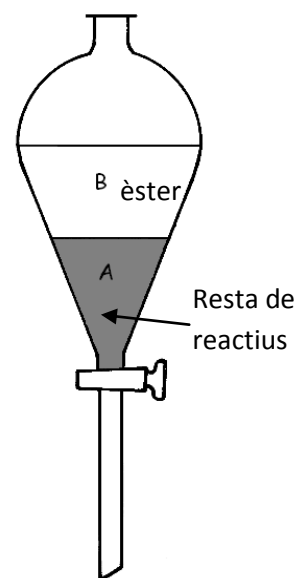
1) Reacció:

- Addicionem 20 grams d'àcid picolínic i 50mL d'isopropanol i un nucli d'agitació al baló de dues boques del reflux.
- Incorporarem 20 mL d'àcid sulfúric a l'embut de pressió compensada. L'embut ha de deixar caure l'àcid gota a gota. Aquest àcid treballa com a catalitzador.
- Durant una hora afegim lentament l'àcid sulfúric concentrat, mantenim la solució en agitació constant.
- Connectem el reflux i la calefacció (a uns 50°C) durant 18 hores. És important que el reflux treballi durant les 18 hores perquè evita pèrdues d'isopropanol per evaporació; el reflux refreda l'isopropanol gasós, aquest es condensa i torna a caure dins del baló.

- A continuació deixem refredar la solució a temperatura ambient.
- Aboquem 180 grams d'aigua i 20 grams de gel en un vas de precipitats, seguidament hi afegim la solució obtinguda. Aquest pas ens serveix per refredar la solució i evitar que en abocar-hi carbonat sòdic s'escalfi massa.
- Dissolem carbonat sòdic a poc a poc a la solució fins arribar a neutralitzar-la (pH 7), anem comprovant el grau d'acidesa de la solució amb paper indicador de pH.

2) Extracció:

- Incorporarem una mica del producte en un embut de decantació i hi afegim una mica d'èter dietílic.
- Sacsegem enèrgicament l'embut amb el tap posat (de tant en tant es treu perquè els gasos no exerceixin massa pressió) i a continuació el deixem reposar fins a distingir-hi dues fases; la superior (la que necessitem: B) està composta per èster dissolt en èter (menys dens que l'aigua) i la inferior (A) per aigua, i les substàncies solubles en aigua.
- Obrim l'embut de decantació i deixem caure lentament la fase inferior en un vas de precipitats (A), la solució superior la guardem en un altre vas de precipitats (B).
- Repetim el procés amb la solució del vas de precipitats A dues vegades més (per millorar el rendiment d'extracció)
- Tornem a repetir el procés d'extracció fins que acabem el producte de la reacció anterior.
- Retirem el vas de precipitats A i ens quedem amb el vas de precipitats B on afegim sulfat sòdic anhidre en abundància (per absorbir possibles restes d'aigua).



3) Filtració al buit:

- Posem l'embut Buchner sobre un matràs Kitasatos i connectem el matràs a la bomba de buit.
- Retallem un cercle de paper de filtre de la mida de l'embut Buchner i el posem dins l'embut.
- Filtrem la solució (B): al matràs hi tenim el producte amb èter i a l'embut sulfat sòdic que podem llençar.

4) Evaporació del dissolvent (èter)

- Aboquem la solució que teníem dins el matràs Kitasatos en un baló d'una boca.
- Posem el baló a rotavaporar fins que no quedi més èter.
- Finalment tenim el lligand al baló sense cap altre producte.

Càlculs i resultats:

Masses molars (g/mol):

Àcid picolínic: 123'11

Isopropanol: 60'1

lligand: 165'1

Primer de tot calculem amb quina proporció treballem:

$$20'053 \text{ g d'àcid picolínic} * x \frac{1 \text{ mol d'àcid p.}}{123'11 \text{ g d'àcid p.}} = \mathbf{0'163 \text{ mols d'àcid p.}}$$

$$50'00 \text{ g d'isopropanol} * x \frac{1 \text{ mol d'isopropanol}}{60'1 \text{ g d'isopropanol}} \\ = \mathbf{0'832 \text{ mols d'isopropanol}}$$

**Els grams amb els que treballem són els que ens indica la pauta de la pràctica.*

Els 0'832 mols d'isopropanol són aproximadament 5 vegades més que els 0'163 mols d'àcid picolínic ($0'832 / 0'163 = 5,104 \approx 5$), per tant la proporció a la que treballem és un mol d'àcid per cada 5 mols d'isopropanol.

En canvi, la proporció real d'aquesta reacció d'esterificació és un mol d'àcid picolínic per cada mol d'isopropanol. (vegeu reacció 1, pàg. 22)

Canviem la proporció perquè l'isopropanol actuï de dissolvent i eviti que el producte i l'àcid precipitin, per tant hi ha isopropanol en excés i l'àcid és el reactiu limitant.

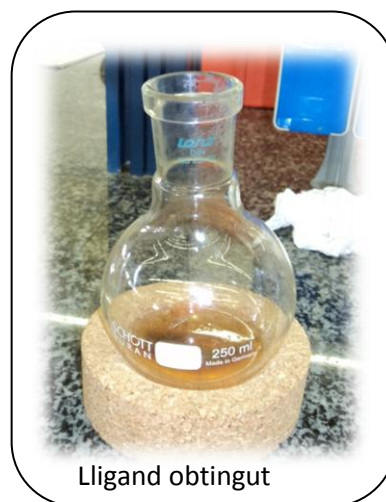
Per fer els càlculs teòrics partim doncs dels grams d'àcid picolínic donat que tenim isopropanol en excés.

- Calculem els grams teòrics de lligand obtingut:

$$0'163 \text{ mols d'àcid p.} \times \frac{1 \text{ mol d'èster}}{1 \text{ mol d'àcid p.}} \times \frac{165'1 \text{ g d'èster}}{1 \text{ mol d'èster}} = \mathbf{26'91 \text{ g d'èster}}$$

En teoria hauríem d'obtenir **26'91 grams de lligand**.

A la pràctica hem obtingut **23'218 grams de lligand**.



A partir d'aquestes dades podem calcular el **rendiment** de la reacció:

$$\eta = \frac{\text{grams experimentals}}{\text{grams teòrics}} \times 100 = \frac{23'218 \text{ g lligand}}{26'91 \text{ g lligand}} \times 100 = \mathbf{86'28\%}$$

Caracterització del lligand:

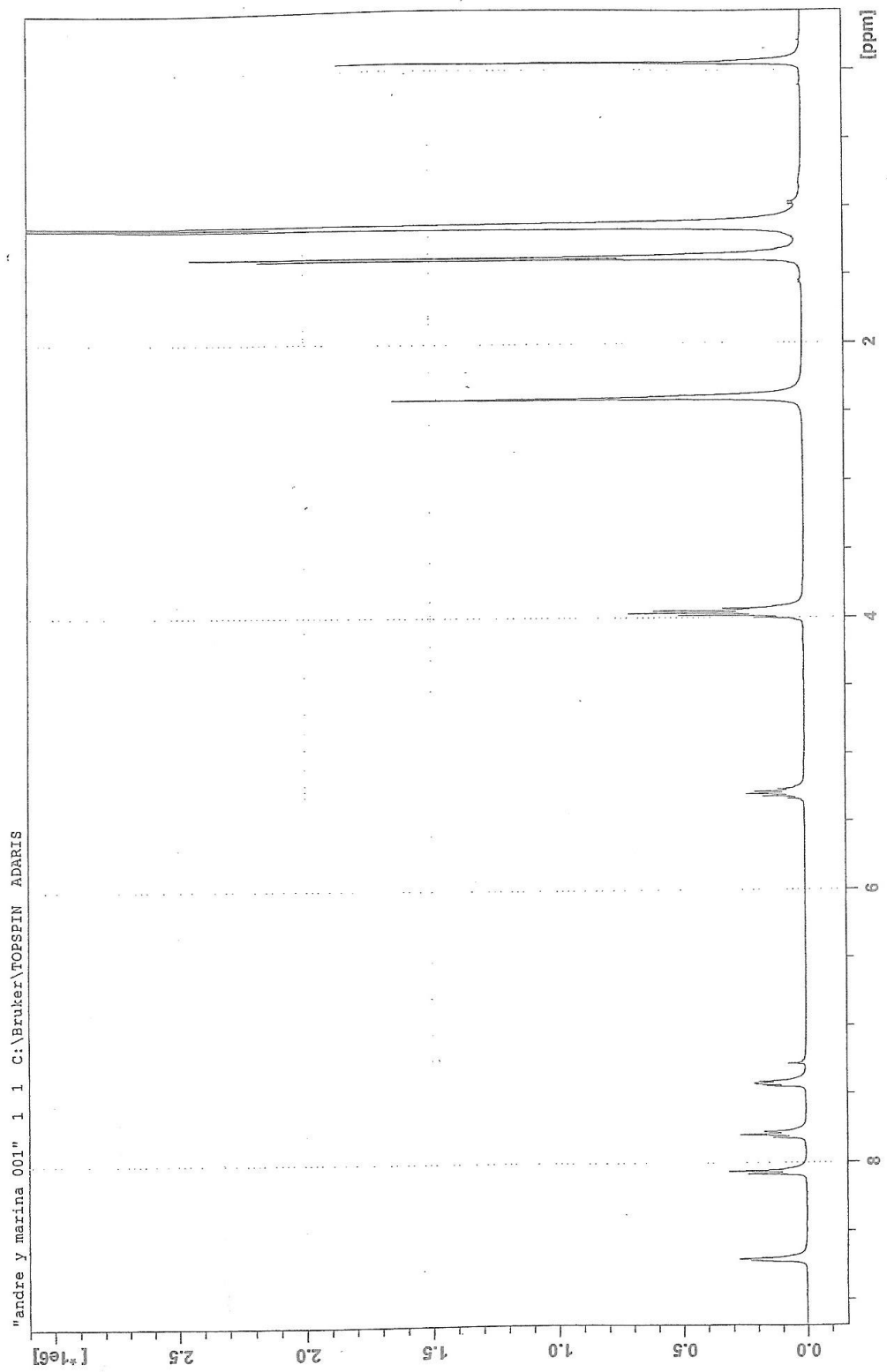
- espectroscòpia d'infraroig: aquesta tècnica es fa servir per identificar molècules analitzant els seus enllaços, cada enllaç vibra a una freqüència determinada quan un fotó travessa la molècula. Per tant ens permetrà saber si realment hem obtingut el que buscàvem.

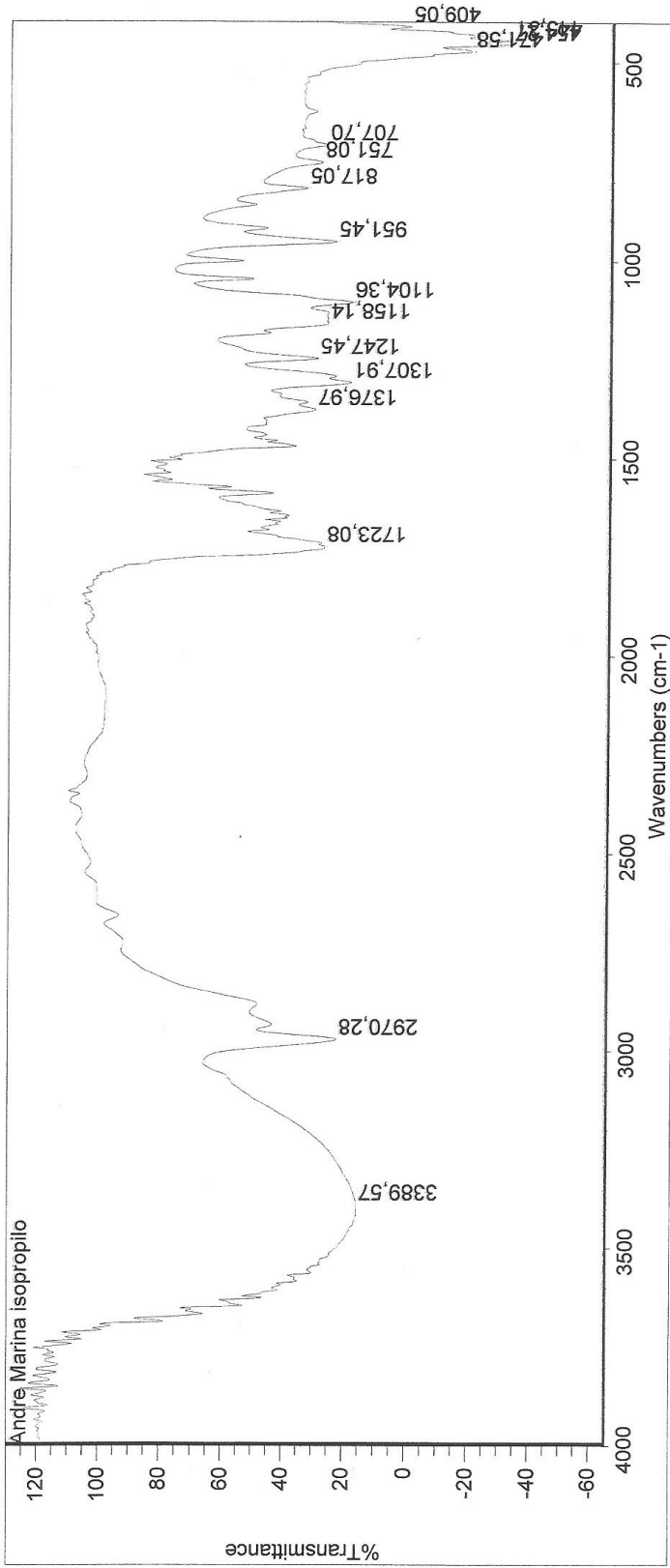
Preparació de la mostra: com que la mostra és líquida es posa una petita quantitat del líquid entre dues plaques ben premsades.

L'espectre del lligand obtingut és a la pàgina 29.



- ressonància magnètica nuclear de protó (RMN H^+): consisteix en aplicar un camp magnètic extern a una mostra. Els nuclis atòmics exposats al camp magnètic absorbeixen radiació electromagnètica, la freqüència d'absorció depèn de l'entorn del nucli (nombre de protons). Per tant, aquesta ressonància també ens permet identificar la molècules. L'espectre és a la pàgina 30.





Tue Jul 06 12:41:53 2010 (GMT+02:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Andre Marina isopropilo

Region: 4000,00 400,00

Absolute threshold: 34,478

Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	Intensity:
2970,28	21,404
951,45	22,815
1158,14	25,264
707,70	25,802
1723,08	26,196
751,08	27,456
1247,45	28,631
1376,97	29,331
817,05	32,272

Position:	Intensity:
443,31	-33,584
454,27	-33,107
471,58	-20,729
409,05	-0,440
3389,57	14,667
1104,36	17,577
1307,91	17,907

Observacions:

Hem de tenir en compte que en fer l'extracció vam perdre una mica de producte perquè vam confondre de dos vasos de precipitats, per tant el rendiment de la reacció hauria de ser una mica més alt.

Conclusions:

Jo no puc interpretar els espectres de RMN H^+ ni de espectroscòpia d'infrarojos, però amb els professors d'allà vam interpretar-los per sobre i la fórmula molecular del lligand sintetitzat sí que corresponia amb els espectres. Per tant hem obtingut el lligand desitjat. També vam veure que hi havia una mica d'aigua a la mostra, per tant no vam extreure l'aigua prou bé. Per treure tota l'aigua hauríem de millorar el procediment d'extracció; haver-hi afegit més sulfat sòdic anhidre perquè absorbís més aigua o tenir-lo més estona al rotavapor.

4.2 Pràctica 2: Síntesi de complexos de diversos metalls

Objectiu:

Obtenir complexos clorats de coure, cobalt i níquel.

Reaccions:

2-picolinat d'isopropil (l·ligand) + Clorur d'un metall hidratat \longrightarrow Complex

Amb cada metall hem treballat amb diferents proporcions l·ligand - metall:

- 1 mol de l·ligand per cada mol de clorur de metall
- 2 mols de l·ligand per cada mol de clorur de metall.

Material:

Vasos de precipitats 50mL

Balança

Agitador

Espàtula

Proveta 10 mL

Nucli d'agitació (mosca)

Rotavapor

Baló d'una boca

Productes químics:

Clorur de coure (II) dihidratat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Etanol

Clorur de cobalt (II) hexahidratat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

L·ligand (2-picolinat d'isopropil)

Clorur de níquel (II) hexahidratat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Procediment:

- Pesem 0'1 grams de lligand i els dissolem en 10mL d'etanol en un vas de precipitats
- Hi afegim un nucli d'agitació i ho posem una estona a l'agitador.
- Pesem 0'052 grams de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i els dissolem en 10mL d'etanol en un vas de precipitats. També hi afegim un nucli d'agitació i ho deixem a l'agitador fins que s'hagi dissolt.
- Afegim la dissolució de clorur de coure sobre la del lligand i ho mantenim a l'agitador durant uns 5-10 minuts, podem treure un dels dos nuclis d'agitació.
- Retirem el nucli d'agitació restant i deixem que s'evapori tot l'etanol; si costa molt, ho posem al rotavapor fins que s'evapori del tot.
- Repetim tot el procediment anterior amb els diferents clorurs de metall i les diferents proporcions. Sempre mesquem 0'1 grams de lligand amb 10mL d'etanol però els grams de clorur de metall varien i els mil·lilitres d'etanol també. Seguim la taula següent (més tard podem veure els càlculs):

Proporció Metalls	2 mols lligand / 1 mol de clorur de metall	1 mol de lligand / 1 mol de clorur de metall
Coure ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0'052 grams en 10 mL etanol	0'1 grams en 5 mL etanol
Cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0'072 grams en 10 mL etanol	0'144 grams en 5 mL etanol
Níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0'072 grams en 10 mL etanol	0'144 grams en 5 mL etanol



Càlculs:

Masses molars (g/mol):

Lligand: 165'1

Clorur de coure (II) dihidratat : 170'44

Clorur de Cobalt (II) hexahidratat: 237'83 Clorur de Níquel (II)hexahidratat:

Càlculs dels grams de clorur de metall que hem d'afegir a cada solució dependent del metall i la proporció lligand / metall:

- 2 mols lligand / 1 mol de clorur de coure (II) dihidratat

$$0'1 \text{ g de lligand} \times \frac{1 \text{ mol ll}}{165'1 \text{ g ll}} \times \frac{1 \text{ mol CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol lligand}} \times \frac{170'44 \text{ g CuCl}_2 \dots}{1 \text{ mol CuCl}_2 \dots}$$
$$= \mathbf{0'052 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

- 1 mol lligand / 1 mol de clorur de coure (II) dihidratat

$$0'1 \text{ gram lligand} \times \frac{1 \text{ mol ll}}{165'1 \text{ g ll}} \times \frac{1 \text{ mol CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol lligand}} \times \frac{170'44 \text{ g CuCl}_2 \dots}{1 \text{ mol CuCl}_2 \dots}$$
$$= \mathbf{0'1 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

- 2 mols lligand / 1 mol de clorur de cobalt (II) hexahidratat

$$0'1 \text{ g lligand} \times \frac{1 \text{ mol ll}}{165'1 \text{ g ll}} \times \frac{1 \text{ mol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mols ll}} \times \frac{237'83 \text{ g CoCl}_2 \dots}{1 \text{ mol CoCl}_2 \dots}$$
$$= \mathbf{0'072 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

- 1 mol lligand / 1 mol de clorur de cobalt (II) hexahidratat

$$0'1g \text{ lligand} \times \frac{1 \text{ mol ll}}{165'1g \text{ ll}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ll}} \times \frac{237'83g \text{ CoCl}_2 \dots}{1 \text{ mol } \text{CoCl}_2 \dots}$$

$$= \mathbf{0'144g \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

- 2 mols lligand / 1 mol de clorur de níquel (II) hexahidratat

$$0'1g \text{ lligand} \times \frac{1 \text{ mol ll}}{165'1g \text{ ll}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol ll}} \times \frac{237'61 g \text{ NiCl}_2 \dots}{1 \text{ mol } \text{NiCl}_2 \dots}$$






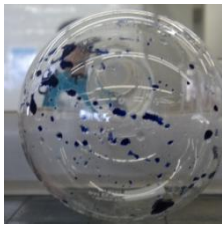




$$= \mathbf{0'072g \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

- 1 mol lligand / 1 mol de clorur de níquel (II) hexahidratat

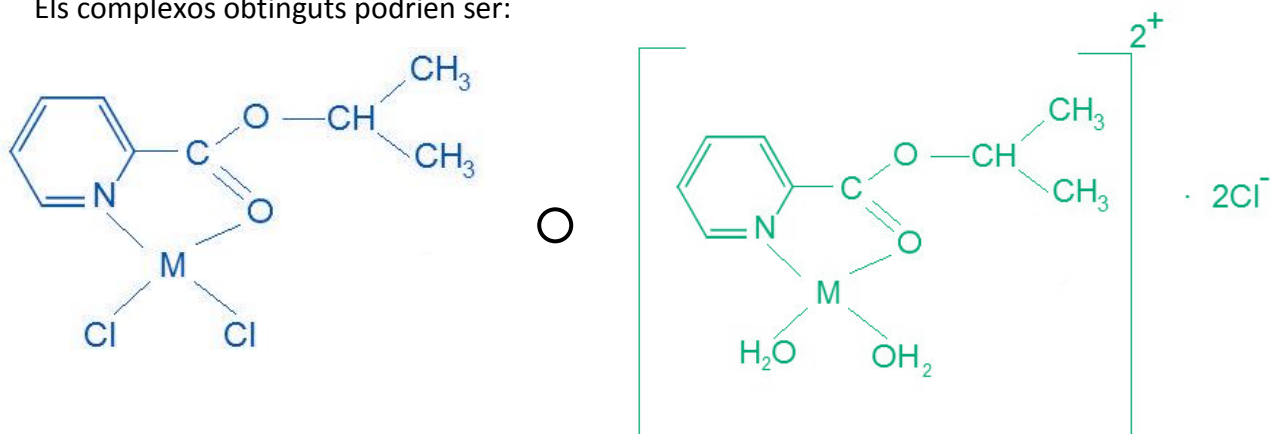
$$0'1g \text{ lligand} \times \frac{1 \text{ mol ll}}{165'1g \text{ ll}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ll}} \times \frac{237'61 g \text{ NiCl}_2 \dots}{1 \text{ mol } \text{NiCl}_2 \dots}$$

$$= \mathbf{0'144g \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

Resultats:

Metall	Proporció (mols lligand-mols clorur de metall)	Producte final	Grams obtinguts	Foto abans de rotavaporar	Foto final
Coure	2-1	Sòlid	0'119		
	1-1	Sòlid	0'208		
Cobalt	2-1	Oli	-		
	1-1	Cristalls	-		
Níquel	2-1	No s'ha evaporat tot	-		-
	1-1	Perdut durant la pràctica	-		-

Els complexos obtinguts podrien ser:



M representa un dels tres metalls (Cu, Co o Ni)

Conclusions:

El metall que dóna millors resultats per a sintetitzar complexos a partir del lligand 2-picolinat d'isopropil és el coure, ja que en la solució els complexos de Cobalt no queden sòlids del tot, queden oliosos. Sobre els complexos de níquel no puc comentar perquè no vam poder acabar de sintetitzar-los.

No puc saber la forma exacta del compost perquè no vam poder fer una espectroscòpia d'infrarojos o una ressonància magnètica nuclear de protó.

4.3 Pràctica 3: Nanopartícules de plata (Ag)

Objectiu:

Sintetitzar i estabilitzar nanopartícules de plata. Per estabilitzar-les utilitzem el lligand sintetitzat a la pràctica 1 (pàg. 22).

Procés:

Tetrahidroborat de sodi + nitrat de plata \longrightarrow nanopartícules de plata

Material:

Agitador	Nuclis d'agitació
Vasos de precipitats	Espàtula
Paper de plata	

Productes químics:

Tetrahidroborat de sodi (NaBH_4)	Nitrat de plata (AgNO_3)
Aigua	Lligand (2-picolinat d'isopropil)

Procediment: *Per treballar amb plata és millor fer-ho amb guants, ja que la plata no és tòxica però deixa taques negres a la pell que no marxen fins al canvi de pell.*

Preparar solucions: prepararem les solucions en matrassos aforats de 50, 100 o 150mL perquè podem enrasar amb aigua destil·lada fàcilment fins a la quantitat desitjada.

- Hem de preparar una solució aquosa de AgNO_3 10^{-3}M i una altra de $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
- Per fer-ho, prepararem 100mL de la més concentrada ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) i a partir d'aquesta en prepararem 50 de la més diluïda.
- Solució concentrada: Si fem els càlculs (escrits seguidament), sabem que hem de pesar 0'084g de AgNO_3 i dissoldre'ls en 100mL per aconseguir una dissolució de la concentració que volem.

- Solució diluïda: fem càlculs per esbrinar quants mil·lilitres de solució concentrada necessitem per preparar la diluïda. S'han de mesurar 10mL de la concentrada i diluir-los amb aigua destil·lada fins aconseguir els 50mL.
- Ara tenim 50mL de dissolució diluïda i 90mL de la concentrada. *És millor cobrir aquestes solucions amb paper de plata perquè la plata reacciona amb la llum i no ens convé.*
- També hem de preparar 250mL d'una solució de NaBH_4 $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Fem càlculs, pesem 0'018g de NaBH_4 i els dissolem en una mica d'aigua destil·lada dins d'un matràs aforat de 250mL, finalment enrasem amb aigua destil·lada. Aquesta solució la conservarem en gel, per mantenir-la freda.



Prova 1: Estabilització de nanopartícules sense el lligand

- A) Mesurem 10mL de la solució diluïda de AgNO_3 que hem preparat anteriorment; els posem en un vas de precipitats; hi afegim 30mL de la solució de NaBH_4 , posem un nucli d'agitació dins el vas de precipitats i el col·loquem en un recipient amb gel i aigua (com un bany maria però en fred. Deixem el recipient amb el vas de precipitats a l'agitador.).
- B) Mesurem 10mL de la solució concentrada i hi afegim 30mL de la solució de NaBH_4 també en un vas de precipitats i també la posem dins d'un recipient amb aigua i gel, ho mantenim a l'agitador.



Prova 2: Estabilització de nanopartícules amb el lligand

- Posem 10mL de la solució concentrada en un vas de precipitats i hi afegim 2 gotes de lligand, posem el vas de precipitats en un recipient amb gel i una mica d'aigua, ho deixem agitar. A aquesta solució hi afegim 30mL de la solució de NaBH₄.

Càlculs:

Càlculs per als grams que hem de dissoldre per a preparar 100mL de solució aquosa de AgNO₃ 5·10⁻³M:

$$100\text{mL solució} \times \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mols AgNO}_3}{1000\text{mL solució}} \times \frac{169,8\text{g AgNO}_3}{1 \text{ mol AgNO}_3} = \mathbf{0,084\text{g AgNO}_3}$$

Per saber el volum de solució concentrada (**V'**) que hem d'utilitzar per a preparar la solució diluïda:

$$\mathbf{M \cdot V = M' \cdot V'}$$

$$\frac{10^{-3} \text{ mols}}{\text{litre}} \times 50\text{mL} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mols}}{\text{litre}} \times \mathbf{V'}$$

$$\mathbf{V' = \frac{10^{-3} \text{ mols/litre} \times 50\text{mL}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ mols/litre}} = 10\text{mL de solució concentrada}}$$


M = molaritat de la solució a preparar (diluïda)

V = volum desitjat de la solució diluïda

M' = molaritat de la solució que disposem

Resultats:

Prova 1:

	Resultat	Foto
A (solució diluïda de nitrat de plata)	La solució agafa un color marronós	
B (solució concentrada de nitrat de plata)	La solució enfosqueix ràpidament	

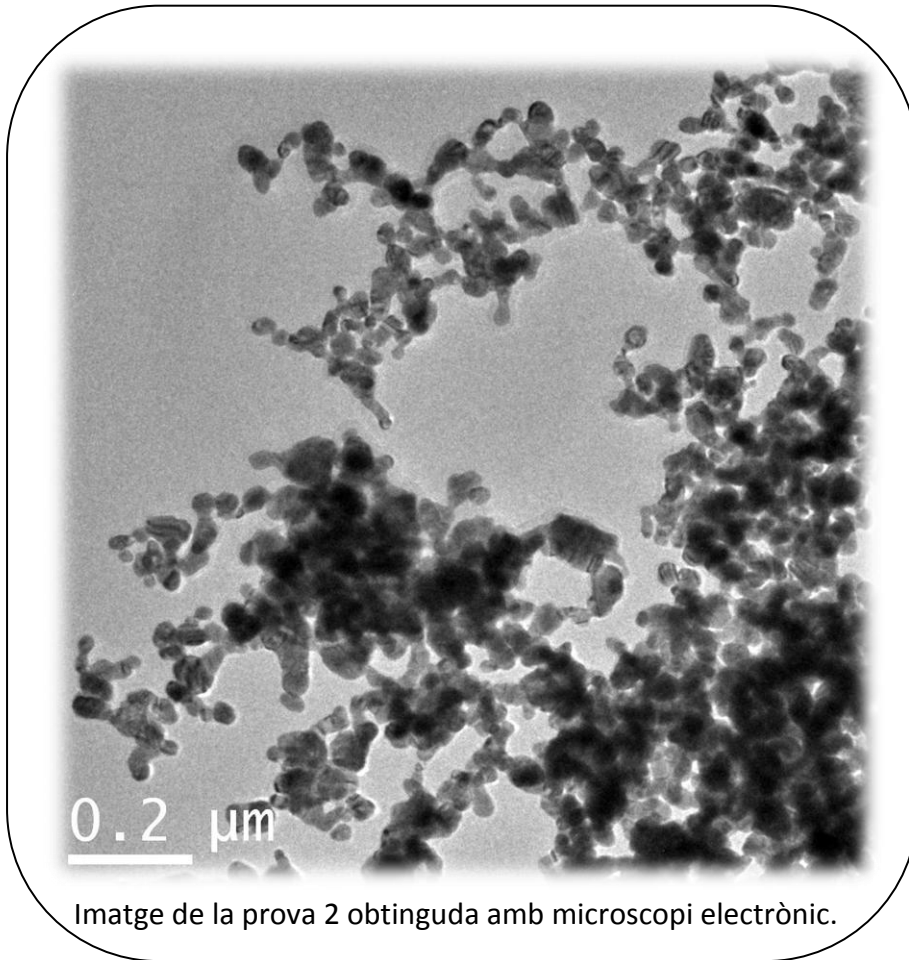
Prova 2:

La solució no varia de color, segueix sent transparent. Al cap d'un temps, dins de la solució, es distingeixen cristallets de color blanc al fons del vas de precipitats.



Observació de nanopartícules:

Preparem una mostra de la solució de la prova 2 per al microscopi electrònic. El microscopi electrònic utilitza electrons en lloc de fotons com ho fan els òptics.



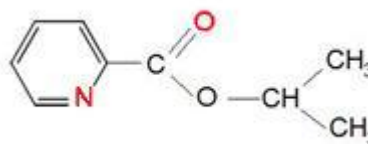
Conclusions:

Les nanopartícules de plata es formen a les dues proves, tant la 1 com la 2. La diferència és que a la prova 1 les nanopartícules han precipitat ja que no hi havia lligand, per això han agafat un color fosc. La solució A és més clara que la B ja que hi hem afegit una dissolució de nitrat de plata més diluïda.

En canvi a la prova 2, el lligand fa que es mantinguin estables i no precipitin les nanopartícules i la solució no varia de color. Sabem del cert que s'han format nanopartícules perquè les hem vist pel microscopi electrònic. A part també s'han format complexos de plata, cosa que no havíem previst. Els cristallets formats de color blanc són complexos de plata.

5. Conclusions

El primer objectiu pràctic era aconseguir sintetitzar un lligand, aquest el vaig aconseguir sense gaires problemes. El lligand sintetitzat és polidentat perquè es pot unir al metall per més d'un punt de coordinació (N i O). I és quelat perquè tots els punts de coordinació s'uneixen al mateix centre metàl·lic. Com he pogut comprovar, el lligand és apte per a sintetitzar nanopartícules i complexos.



El segon objectiu era sintetitzar complexos de coure, cobalt i níquel, cosa que no va sortir tan bé com la primera pràctica.

- Amb els complexos de coure no vam tenir problemes.
- En vam tenir amb els de cobalt: primer vam tenir els complexos dissolts uns quants dies deixant evaporar el dissolvent a temperatura ambient. Com que el dissolvent no s'havia evaporat, els vam tenir unes hores al rotavapor. Tot i així, els complexos de cobalt no van quedar sòlids. El de la solució més concentrada va començar a formar cristallets però el dissolvent tampoc es va acabar d'evaporar.
- Per mala sort, la meua companya de treball i jo vam perdre els complexos de níquel perquè es va bolcar el vas de precipitats envoltat de gel que es va desfer més ràpid del previst a causa de la calor d'aquells dies.

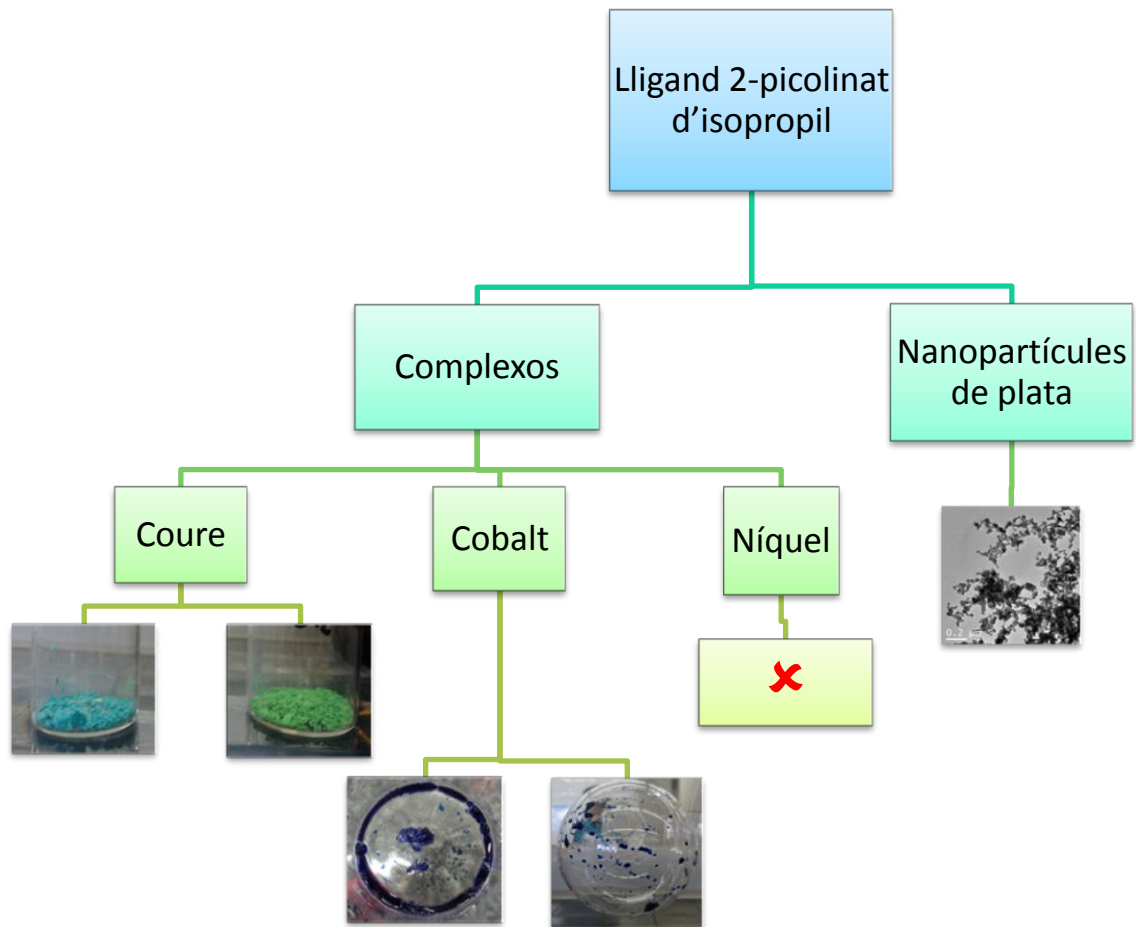
A l'hora de sintetitzar els complexos, ho vaig provar amb diferents proporcions per veure quina era la més adequada. En el cas del coure, la proporció afecta el producte final: en la proporció dos mols de lligand per un de metall, el complex té un color blau turquesa, en canvi, en la proporció 1 a 1, el complex és de color verd. Això vol dir que no és el mateix producte. En el cas del cobalt, la proporció 2 mols de lligand per 1 de metall va donar com a resultat un producte oliós, en canvi la proporció 1 a 1 va donar als resultats alguns cristallets, complexos. Per tant

treballant amb coure, la proporció no varia l'obtenció de complexos o no, però sí el tipus de compostos obtinguts. En canvi, per treballar amb cobalt és millor fer-ho a proporció 1 a 1.

Finalment, l'últim objectiu era sintetitzar nanopartícules de plata amb el lligand obtingut, aquesta pràctica també va sortir com estava previst.

Per fer les nanopartícules primer vam preparar dues dissolucions sense afegir-hi lligand, en aquestes la plata va precipitar ràpidament i va enfosquir les dissolucions. Quan vam preparar la dissolució amb lligand, la solució no es va enfosquir, o sigui que la plata no va precipitar, i les nanopartícules van quedar estables. Per tant el lligand, en la forma d'obtenir nanopartícules que vaig utilitzar, és imprescindible.

Veient la poca complicació que pot tenir crear nanopartícules i totes les malalties que podrien arribar a curar o prevenir, crec que és un camp en el que s'ha de seguir investigant. La possibilitat de tenir nanopartícules per subministrar medicaments a un òrgan o part concreta del cos i no a tot l'organisme, o utilitzar el seu efecte bactericida són avenços molt importants per a la medicina. És clar que s'ha d'investigar més sobre la toxicitat d'aquestes partícules tan petites, però hi ha científics capaços de modificar la seva superfície per tal de canviar-ne els efectes. El problema és que hi ha grups d'investigació amb poc suport econòmic i això impedeix les investigacions sobre els efectes de les nanopartícules sobre els éssers humans. Per altra banda també hem de pensar que no tan sols afecten els éssers humans sinó que també afecten el medi ambient. Per tant, abans de posar un producte al mercat s'ha de vigilar amb els seus efectes.



Esquema dels treballs pràctics realitzats i els resultats obtinguts

6. Bibliografia

Llibres:

- ARIZU, Juan José; BARNECHEA, Jesús María. *Química inorgànica Formulació Nomenclatura*. (Text revisat per Ramon Vicente, del departament de Química inorgànica de la UB.) 1993.
- DICKERSON, Richard; GRAY, Harry; HAIGHT, Gilbert. *Principios de Química* (segona edició). Espanya: Reverté S.A., 1985.
- MONLES, José Vicente; SÁNCHEZ, José Antonio. *Física y Química, Vol III* (temari per la preparació d'oposicions). Espanya: Mad S.L., 2007.
- RAYNER-CANHAM, Geoff. *Química inorgànica descriptiva* (segona edició). Mèxic: Pearson Educación, 2000.
- RIBAS, Joan. *Química de coordinación*. Espanya: Ediciones Omega S.A., 2000.

Webs:

- *Conacyt*. 2008. Consejo nacional de ciencia y tecnologia. 13 desembre 2010
<http://www.conacyt.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>
- *Greenfacts*. 2007. Comité científico de los riesgos sanitarios emergentes y recientemente identificados. 19 desembre 2010
<http://copublications.greenfacts.org/es/nanotecnologias/index.htm#2>
- *Nanotecnología*. 2006. Pedro Hidalgo 13 desembre 2010
<http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2006/10/31/nanoparticulas-metalicas-llega-el-color-a-la-carta>
- *Viquipèdia*. 2001. Viquipèdia. 30 desembre 2010
<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle>
- *Wikia*. 2004. Jimmy Wales i Angela beesley. 28 novembre 2010
http://es.quimica.wikia.com/wiki/Metal_de_transici%C3%B3n

Articles de revistes:

- “Les nanopartícules de plata mitiguen l’efecte nociu de l’etanol en les cèl·lules”. *Revista de la Universitat de Barcelona*, núm. 52 (Octubre de 2010), p.34.
- Roldán M.V.; Frattini A.L.; de Sanctis O.A.; Pellegrini N.S. “Nanopartículas metálicas con formas diversas”. *Anales afa*, núm. 17 (2005)
<http://www.unicen.edu.ar/crecic/analesafa/vol17/j12.pdf>
- “Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas”. *Revista digital universitaria*, núm. 6 (juliol 2005),
<http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/art65-2.htm>

Imatges:

- Extremitats de llibres citats anteriorment
- <https://www.llnl.gov/str/May05/gifs/Satcher1.jpg>
- Fetes per mi

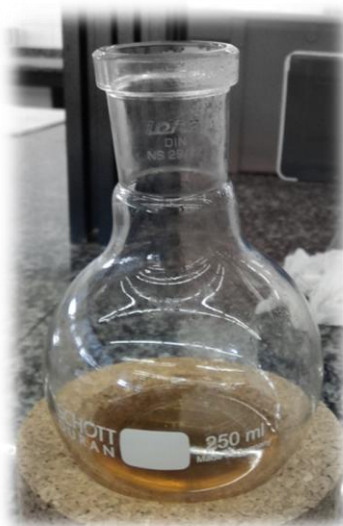
7. Apèndix

Com que vaig fer les pràctiques al laboratori de la Universitat Autònoma de Barcelona, vaig treballar amb material de laboratori que no coneixia i m'ha semblat interessant fer un apartat al treball per aclarir-ne el funcionament o la seva funció. El material més comú com els vasos de precipitats, l'espàtula o la proveta no l'explicaré perquè és molt bàsic.

7.1 Recipients

Baló d'una boca

Sobretot es fan servir per dur a terme reaccions químiques o destil·lacions que necessiten escalfar-se. N'hi ha de diverses capacitats (100mL, 250mL, 500mL...)



Baló de dues o tres boques

Són molt útils per a reaccions en què s'ha d'anar afegint un reactiu a poc a poc i que ha d'estar en reflux per no perdre reactius. A cada boca hi podem col·locar el material que més ens convingui per a fer cada experiment. També n'hi ha de diverses capacitats.



Matràs Kitasato

És igual que el matràs Erlenmeyer però té un tub petit al costat per poder baixar la pressió a l'interior del matràs. Igual que el matràs Erlenmeyer, està graduat. Normalment es fa servir amb un embut de Buchner (vegeu muntatges p.54).



7.2 Embuts

Embut Buchner

És un embut de porcellana amb forats bastant grans, cosa que fa que s'hagi de fer servir amb paper de filtre tallat a la mida exacte de l'embut. Està recobert per la part inferior per un suro o una goma perquè s'acobli millor al matràs Kitasato. Es fa servir per a filtrar a pressions baixes juntament amb el matràs Kitasato (vegeu muntatges pàg. 54)



Embut de pressió compensada

Tenen una clau de pas per controlar el flux de la substància que volem afegir a una reacció, també tenen un tub de vidre que uneix la part superior i la inferior que permet igualar les pressions entre l'embut i el recipient tancat al que està acoblat i evitar que s'aturi el flux de la substància de l'embut.



Embut de decantació

Per la part de dalt té un forat el qual es pot tancar i per la part inferior té una clau de pas per controlar el flux. S'utilitza per a separar líquids immiscibles, primer s'afegeix la mescla a l'embut amb la clau de pas tancada, es tapa i s'agita. Després es deixa reposar una estona fins que els líquids s'ordenen segons les seves densitats (el que té una densitat més alta a baix) i es distingeixen clarament. Després s'obra la clau i es deixa caure sobre un recipient el líquid més dens a poc a poc fins arribar a la línia de separació dels dos líquids.



7.3 Altres

Agitador magnètic amb calefacció i nucli d'agitació

L'agitador magnètic consisteix en un aparell que té una placa amb un camp magnètic rotatori, es pot controlar la intensitat del camp. També pot donar calor a la solució que tenim dins d'un recipient sobre l'aparell. Dins del recipient amb la solució s'hi afegeix un nucli d'agitació o mosca, que consisteix en una barra magnètica recoberta per un plàstic per evitar reaccions químiques entre el nucli d'agitació i la solució. Al posar en funcionament l'agitador, el nucli dona voltes dins la reacció, fent que es barregi.



Nucli d'agitació (mosca)



Refrigerant

Consisteix en un tub dins de un altre. Pel tub de dins passa la substància que ha de refredar-se i pel de fora passa el líquid refrigerant (normalment aigua). El refrigerant entra al tub exterior per la part inferior i surt per la superior per unes mànegues de goma. El refrigerant condensa la substància que passa pel tub interior. Les seves principals aplicacions són el reflux, on es condensen els reactius o dissolvents que s'evaporen de les reaccions i es tornen al recipient inicial, evitant-ne la pèrdua. I condensació en processos de destil·lació.



Rotavapor

És un aparell que s'utilitza per a evaporar els dissolvents d'una mostra a pressions reduïdes. Consisteix en un motor (1) que fa girar el recipient amb la mostra (2), un bany calent (normalment d'aigua) (3) per escalfar la mostra, un mecanisme de buit (4), un tub (5) per on passa el dissolvent evaporat de la mostra, un condensador (6) per liquir el dissolvent evaporat i un recipient per recollir-lo (7).



Taps de goma

Serveixen per tapar obertures de recipients.

7.4 Muntatges

1) Reflux

A la part inferior hi col·loquem un agitador magnètic amb calefacció (1). Just a sobre de l'agitador hi col·loquem un recipient amb silicona (2) per escalfar la solució. Amb unes pinces aguantem un baló de tres boques (3) (en tapem una, un baló de dues boques també serviria). En una de les boques hi ajuntem un tub refrigerant (4) amb les gomes corresponents (5) per l'entrada i sortida d'aigua. En la boca restant hi acoblem un embut de pressió compensada (6).

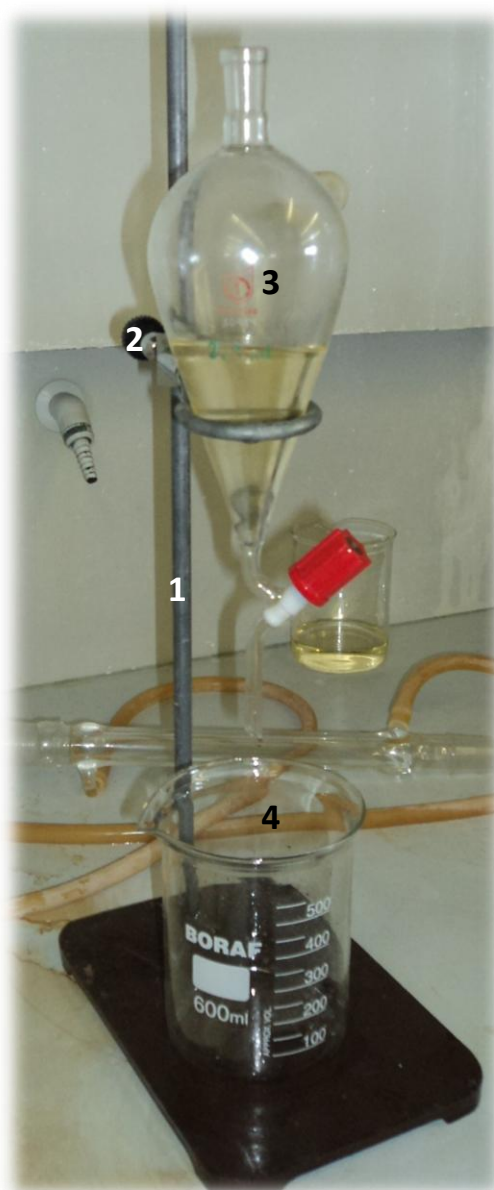


Funcionament: l'agitador tèrmic escalfa el recipient amb la silicona i aquest escalfa la reacció. A part també permet agitar la reacció constantment amb un nucli d'agitació dins del baló de tres boques. El tub refrigerant fa que no perdem reactius, productes o dissolvents evaporats, els condensa i els retorna al baló on es produeix la reacció. I l'embut de pressió condensada ens permet addicionar a la reacció dissolvents, reactius o catalitzadors de mica en mica, si cal gota a gota.

2) Extracció

Amb un suport universal (1) i un cèrcol (2) aguantem un embut de decantació (3). Just a sota hi posem un vas de precipitats (4) per recollir un dels dos líquids.

Funcionament: En posar dos líquids immiscibles de diferents densitats a l'embut de decantació, s'ordenen, col·locant -se el més dens a baix i el menys dens a sobre. L'embut ens permet separar-los obrint la clau de pas i deixant que el líquid de la part inferior caigui sobre el vas de precipitats. Al arribar a la línia de separació (A) dels dos líquids es tanca la clau de pas. Així queda un líquid a l'embut i l'altre al vas de precipitats.



3) Filtració

Sobre un matràs Kitasato (1) es col·loca un embut Buchner (2). Sobre la placa amb forats de l'embut s'hi posa un paper de filtre retallat a la mida exacta de l'embut. Es connecta el matràs a una bomba de buit (3).

Funcionament: Aquest muntatge aconseguirà separar un sòlid d'un líquid més ràpidament gràcies a la bomba de buit que xucla el líquid fent-lo baixar al matràs.

