



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Nové způsoby povrchové modifikace zlatých nanočástic

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Michaela Petržílková**
Vedoucí práce: RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Novel surface modifications of gold nanoparticles

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Michaela Petržílková**
Supervisor: RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michaela Petržílková**
Osobní číslo: **M13000165**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Nové způsoby povrchové modifikace zlatých nanočástic**
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše (modifikace zlatých povrchů, katalýza zlatými nanočásticemi).
2. Příprava a modifikace zlatých nanočástic organokovovými sloučeninami.
3. Studium katalytických vlastností připravených nanočástic.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- Hutchison J. E. et al. Inorg. Synth., 2004, 34, 228.
- Woehrle et al. J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 9979-9981.

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.

Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **1. října 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2016**



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. října 2015

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu mé práce RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D. za čas, který mi s ochotou věnoval, za pomoc a nekonečnou trpělivost a za mnoho užitečných rad, které mi poskytl během vypracovávání bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat též celému kolektivu laboratoře organické chemie pod vedením pana prof. Ing. Ivana Stibora, CSc. za vstřícný přístup, rady a pomoc při experimentech a především za příjemné pracovní prostředí. Mé poděkování patří též skupině prof. Josefa Michla, Ph.D. na ÚOCHB za naměření NMR spekter a pořízení TEM snímků.

V neposlední řadě chci poděkovat mé rodině a přátelům za podporu a trpělivost v průběhu mého studia.

Závěrem děkuji GAČR za finanční podporu projektu 14-02337S, díky kterému má práce vznikla.

Abstrakt

Bakalářská práce pojednává o novém způsobu modifikace povrchu zlatých nanočástic zprostředkovaném přímou vazbou uhlíku alkylového řetězce na Au atomy. Výměnou ligandů byly připraveny nanočástice stabilizované butylovými skupinami. Přenos alkylových řetězců byl uskutečněn z vybraných organokovových sloučenin cínu. Jmenovitě byl použit dibutylcín ditosylát, bis(tributylcín) a dibutylcín maleát a odstupujícím ligandem z povrchu nanočástice byl trifenyfosfin. Experimenty byly vyhodnoceny především pomocí nukleární magnetické rezonance. Potenciál ve využití připravených zlatých nanočástic pro katalýzu byl zkoumán na vybrané oxidační reakci alkoholu se vzdušným kyslíkem. Katalytické vlastnosti takto funkcionalizovaných nanočástic však nebyly v rámci této bakalářské práce prokázány.

Klíčová slova: zlaté nanočástice, funkcionalizace, modifikace povrchu, organokovové sloučeniny, katalýza

Abstract

The bachelor thesis is focused on novel way of gold surface modification through a direct bonding of the carbon from an alkyl chain onto Au atoms. The nanoparticles stabilized by butyl groups were prepared through the ligand exchange. The transfer of the alkyl chains was carried out from three chosen organotin compounds, namely dibutyltin ditosylate, bis(tributyltin) and dibutyltin maleate. The leaving group was triphenylphosphine. Experiments were primarily evaluated by nuclear magnetic resonance. The catalytic potential of prepared gold nanoparticles was investigated through the oxidation reaction of alcohol with air oxygen. However the catalytic properties of such functionalized nanoparticles have not been proven in this thesis.

Key words: gold nanoparticles, functionalization, surface modification, organometallic compounds, catalysis

Obsah

1	Úvod	10
2	Teoretická část	11
2.1	Příprava zlatých nanočástic	11
2.1.1	Chemické metody	11
2.1.2	Fyzikální metody	13
2.2	Vlastnosti zlatých nanočástic	14
2.2.1	Povrchové jevy	14
2.2.2	Optické vlastnosti	15
2.3	Použití zlatých nanočástic	16
2.4	Katalytické vlastnosti zlatých nanočástic	18
2.4.1	Katalyzovaná oxidace alkoholů	20
2.5	Modifikace zlatých povrchů	21
2.5.1	Au-S funkcionalizace	22
2.5.2	Další typy modifikace	23
2.5.3	Přímá vazba Au-C	25
3	Experimentální část	29
3.1	Použité chemikálie	29
3.2	Použité vybavení a přístroje	29
3.3	Pracovní postup	29
3.3.1	Příprava AuNPs modifikovaných trifenyfosfinem	29
3.3.2	Modifikace nanočástic organokovovými sloučeninami	30
3.3.3	Katalyzovaná oxidace alkoholu	30
3.4	Výsledky a diskuze	31
3.4.1	Příprava zlatých nanočástic	31
3.4.1	Modifikace zlatých nanočástic	32
3.4.2	Katalýza	36
4	Závěr	39
5	Seznam literatury	40

Seznam zkratk

AuNPs	zlaté nanočástice (Au nanoparticles)
BJ	metoda přetrhávání spojení (break junction)
CTAB	cetyltrimethylamoniumbromid
dsDNA	dvouřetězcová deoxyribonukleová kyselina (double-stranded deoxyribonucleic acid)
EDS	energieově disperzní spektroskopie
HBA	hydroxybenzylalkohol
hCG	hormon choriový gonadotropin
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma mass spectrometry)
IPA	isopropylalkohol
LSPR	lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance (localised surface plasmon resonance)
NMR	nukleární magnetická rezonance
PAMAM	polyamidoamin
Ph	fenyl (phenyl)
PVP	poly(vinylpyrrolidon)
SAM	samoorganizovaná monovrstva (self-assembled monolayer)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TBAF	tetrabutylamoniumfluorid
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TLC	chromatografie na tenké vrstvě (thin layer chromatography)
TMS	trimethylsilyl
TOAB	tetraoktylamoniumbromid
Ts	<i>p</i> -toluensulfonyl (tosyl)
VdWS	Van der Waalsovy síly

1 Úvod

Zlato bylo již od dávných dob velmi žádaným prvkem v mnoha odvětvích lidské činnosti. Po staletí byl tento vzácný kov využíván v umění, v lékařství či jako platidlo. Taktéž zlaté nanočástice (AuNPs) mají svou historii delší, než by se na první pohled mohlo zdát. Jejich příprava sahá již daleko před počátek našeho letopočtu, kdy byly vyráběny při barvení skla ve starověkém Egyptě, i když si tehdy pravděpodobně lidé neuvědomovali, s čím přesně pracují. Do povědomí široké veřejnosti se nanočástice zlata dostaly až s moderní vědou, kdy se zájem začal ubírat též do světa malých rozměrů s heslem „Tam dole je spousta místa“ (Richard P. Feynman, 29. 12. 1959). Pro své unikátní vlastnosti nacházejí AuNPs uplatnění téměř ve všech vědních odvětvích včetně organické chemie. V současné době probíhá velké množství výzkumů na toto téma ať už z hlediska možností rozšíření aplikací, zefektivnění postupů přípravy a modifikace či optimalizace vlastností nanočástic a jejich kompozitů.

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou zlatých nanočástic modifikovaných alkylovými řetězci prostřednictvím přímé vazby uhlíku na povrch zlata a jejich následným uplatněním jako katalyzátorů. Přímé navázání organických skupin na zlato je v podstatě stále ještě na počátku výzkumu. I když tvorba kovalentní vazby Au-C už byla obecně přijata jako skutečnost, mechanismus není zcela podrobně prozkoumán a stále se objevují nové studie představující další metody vytvoření takovéto interakce. Modifikací AuNPs pomocí organokovových sloučenin za vzniku alkylové vrstvy na povrchu by mělo být docíleno větší stability v oxidačním prostředí, než je tomu v případě běžně používané thiolové funkcionalizace. Jedním z důvodů hledání nových alternativ při výběru stabilizačních ligandů zlatých nanočástic, jako je tato, je rozšíření pole uplatnění v katalýze chemických reakcí.

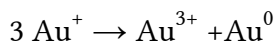
2 Teoretická část

2.1 Příprava zlatých nanočástic

Pro získání částic o rozměrech v nanoměřítku existují obecně dvě cesty. Jedna z nich přešla do povědomí komunity pod označením „bottom up“ a zabývá se, jak již název napovídá, tvorbou nanomateriálů chemickou cestou redukcí iontů ze sloučenin a současnou agregací jednotlivých atomů. Druhá metoda „top down“ využívá fyzikálních metod (mletí, elektrolyza, laserová ablace, litografie a další) k zisku nanostruktur z makroskopického materiálu.¹ K syntéze nanočástic zlata se v současné době využívá velké množství metod chemických i fyzikálních. V následujících dvou podkapitolách je uvedeno několik z nich vybraných.

2.1.1 Chemické metody

Chemické metody se provádějí v různých rozpouštědlech a jsou založené na redukcí kyseliny tetrachlorozlatité ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) nebo jejích solí. Do roztoku rozpuštěné kyseliny se přidává redukční činidlo, čímž dochází ke změně iontů Au^{3+} na Au^+ . Následně dochází k disproportionaci jednomocných kationtů dle rovnice:



Neutrální atomy pak působí jako centra nukleace.² Pro zabránění další agregace nanočástic a regulace jejich velikosti je nutná stabilizace kovového povrchu prostřednictvím interakcí s další látkou.

První historicky významná publikace obsahující popis syntézy AuNPs vyšla roku 1857. M. Faraday v ní uvádí vznik červeného koloidního roztoku redukcí vodného roztoku soli kyseliny tetrachlorozlatité za použití fosforu v sirouhlíku.³

Syntéza ve vodném prostředí

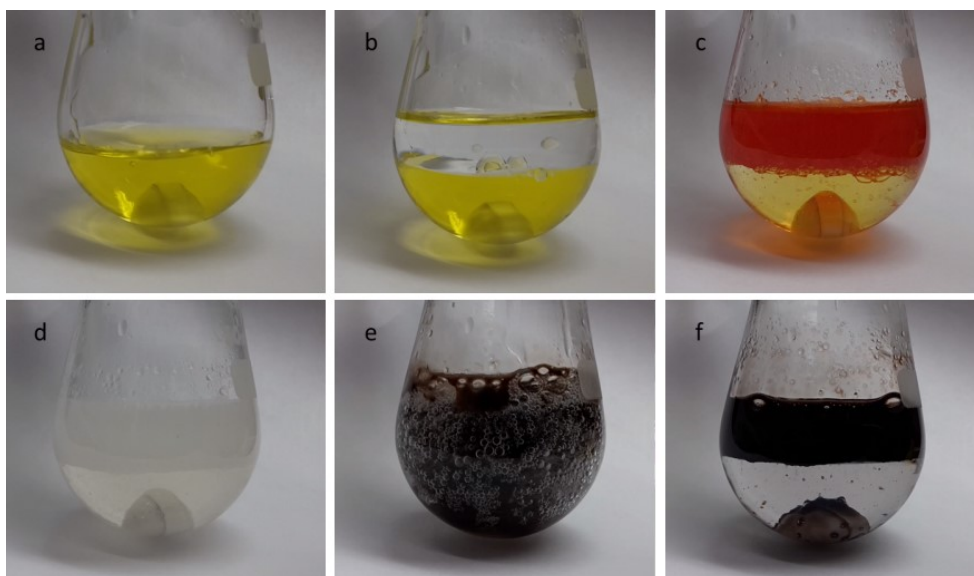
V současné době nejběžněji používané postupy přípravy zlatých nanočástic jsou založené na jednoduché metodě, vynalezené roku 1951 Turkevitchem⁴ a později upravené Frensem.⁵ V těchto metodách se používá citrátu sodného ve vodném roztoku, jakožto redukčního a stabilizačního činidla zároveň. Takto připravené AuNPs jsou sférické a mohou dosahovat velké škály rozměrů v závislosti na množství přidaného citrátu. Některé novodobější upravené postupy využívají hydrochinon jako selektivního redukčního činidla pro tvorbu větších nanočástic a zajištění lepší monodisperzity.^{3,6}

Syntéza v nevodném prostředí

Roku 1981 publikovali Schmid a kol.⁷ postup, kterým byly v organickém rozpouštědle připraveny zlaté klastry o složení stanoveném jako $\text{Au}_{55}[\text{PPh}_3]_{12}\text{Cl}_6$. Uvádí, že tyto trifenylyfosfinem (PPh_3) stabilizované klastry připravené redukcí $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ diboranelem v benzenu byly první, u kterých počet atomů kovu značně převyšoval počet ligandů. Tato metoda však není příliš vhodná vzhledem k striktně anaerobním podmínkám a přítomnosti diboranu.⁸

Dvoufázová metoda

Další populární metodou je Brustův-Schiffrinův dvoufázový (toluen-voda) způsob syntézy AuNPs o průměru 1-6 nm.⁹ Namísto citrátu použitého Turkevitchem se zde používá jako redukční činidlo vodný roztok borohydridu sodného (NaBH_4). Vzhledem k použití dvoufázového systému je nutná přítomnost tetraoktylamoniumbromidu (TOAB) jako katalyzátoru fázového přenosu do toluenu. Součástí syntézy je také thiolátový stabilizační ligand. Brust a kol. též publikovali obdobný jednofázový postup v methanolu.¹⁰ Tento postup otevřel cestu k syntéze AuNPs s použitím nejrozličnějších ligandů se skupinou $-\text{SH}$. Brustova metoda se dále zkoušela i s mnoha jinými ligandy, mezi které patřil i PPh_3 . Při této syntéze (viz obr. 1) jsou použity $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a TOAB v dvoufázovém systému voda-toluen, do něhož je přidán PPh_3 a následně borohydrid sodný. Takto připravené klastry mají vzorec $[\text{Au}_{101}(\text{PPh}_3)_{21}\text{Cl}_5]$.^{3,6}



Obrázek 1: Příprava AuNPs- PPh_3 z vodného roztoku kyseliny tetrachlorozlatité (a), který se po přidání toluenu mění ve dvoufázový systém (b). Přidáním TOAB dochází k výrazné změně zbarvení v organické fázi (c). Po přidavku PPh_3 doprovázeném další změnou barvy (d) následuje přidavek NaBH_4 způsobující tmavě hnědé zbarvení reakční směsi (e). Výsledné ustálené fáze (f) se oddělí a získá se organický roztok s nanočásticemi.

Syntézy šetrné k životnímu prostředí

Poslední dobou zažívá odvětví průmyslu i výzkumu náznak návratu k některým základním hodnotám života na naší planetě. Jednou z nich je ochrana životního prostředí a to nás pomalu vede k používání šetrnějších technologií, které tolik nezatěžují přírodu. Syntéza nanočástic je poměrně energeticky náročný proces při kterém vznikají též toxické odpadní látky. V posledních letech se výzkum částečně přesunul do oblasti mikrobiální¹¹ syntézy a do ještě efektivnější oblasti využívající k výrobě kovových nanočástic rostlinnou fyto syntézu. Populární metodou se stala syntéza AuNPs fytochemikáliemi (látkami nacházejícími se v rostlinných pletivech) obsažených například v lístcích černého čaje (Darjeeling). Fytochemikálie zde působí jako redukční činidlo a zároveň jako stabilizátor vznikajících nanočástic. Vzniklé nanočástice disponují velkou stabilitou uvnitř těla, netoxicitou a značnou afinitou k některým rakovinným buňkám. K této tzv. „zelené“ syntéze (z angl. green synthesis) se používá pouze zlatité soli. Žádné další lidmi syntetizované látky nejsou přítomny.¹²

2.1.2 Fyzikální metody

Principiálně nejjednodušší fyzikální proces vedoucí k získání částic s rozměry v nanometrech je vysokoenergetické mletí makroskopického materiálu. Tento proces je ovšem velmi energeticky náročný a není až tak efektivní. V současnosti existuje mnoho různých mlýnků pracujících na rozličných principech. Často používané jsou například vibrační, kulové, planetární anebo tryskové mlýnky.¹³ Jako běžný výrobní postup pro zlaté nanočástice se však mletí v literatuře příliš často neuvádí.

Jinou metodou „top-down“ přípravy AuNPs, která je v současné době populární je laserová ablace kovového vzorku v tekutině (deionizovaná voda nebo inertní plyn). Tento přístup využívá vysokoenergetický pulzní laser a má velké výhody, jelikož při něm nejsou použita žádná činidla obsahující ionty, které mohou nanočástice znečistit. Interakcí zaostřeného paprsku s materiálem dochází k odpaření a odštěpení molekul ze vzorku. Nevýhody spočívají ve velkých rozměrech a disperzitě částic.¹³ Postupně byly používány různé surfaktanty (povrchově aktivní činidla), které interakcí s částicemi zabránily jejich aglomeraci, čímž bylo dosaženo menších průměrů. Sylvestre a kol.¹⁴ přišli na techniku syntézy AuNPs pomocí femto-sekundové laserové ablace ve vodných roztocích cyklodextrinů, čímž bylo dosaženo monodisperzních částic velikosti kolem 2,5 nm (v případě použití β-cyklodextrinu).

Mezi metody přípravy založené na fyzikálně-chemických principech se řadí elektrolyza. Zlatý drátek nebo plíšek slouží jako anoda v elektrolyzáru, kde je též přítomný vhodný stabilizátor (citrát nebo tetraalkylamonná sůl).¹⁵

2.2 Vlastnosti zlatých nanočástic

Tato rešerše se vztahuje především na AuNPs pravidelných popřípadě jednoduchých tvarů jako jsou sférické částice nebo některé mnohostěny. Do dnešní doby však bylo připraveno nesčetně anizotropních zlatých nanomateriálů, jejichž struktura, příprava, vlastnosti a využití jsou dobře zpracovány v článku od Sajanlala a kol.¹⁶

Je tomu již poměrně dlouho, kdy se Michael Faraday ve svých studiích¹⁷ v 50. letech 19. století začal zajímat o koloidní roztok zlata a jeho optické vlastnosti. Za krátký čas poté rapidně vzrostl zájem o tento směr vědeckého výzkumu v oblasti chemie a fyziky a s ním přišlo i nespočet nových poznatků o chování AuNPs.

Částice zlata v oblasti nanoměřítky vykazují unikátní vlastnosti, které jsou závislé především na jejich velikosti a tvaru. Dále závisí na okolních podmínkách prostředí, se kterým mohou interagovat a na způsobu modifikace jejich povrchu, čemuž se podrobněji věnuje kapitola 2.5.

2.2.1 Povrchové jevy

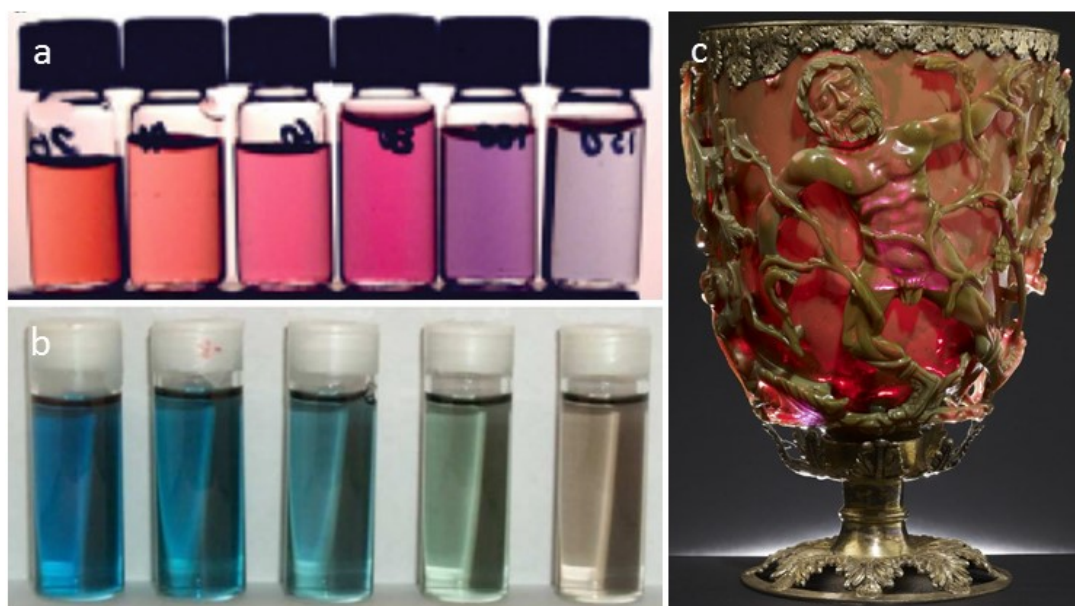
Nanomateriály a objekty (částice, klastry, vlákna, krystaly) o rozměrech od jednoho až do několika set nanometrů vykazují obecně odlišné vlastnosti od materiálů pozorovatelných optickými mikroskopy. Velkou roli zde hraje podíl atomů na povrchu vzhledem k celkovému počtu atomů přítomných v částici. Ten se zvyšuje s klesajícími rozměry objektu. Povrchové atomy mají nižší kohezní energii než atomy uvnitř objektu, což je zapříčiněno omezeným počtem jejich sousedů a neúplnou koordinací. Povrchová monoatomární vrstva tak způsobuje nestabilitu materiálu a tudíž, když se zvýší počet atomů, naroste i celková kohezní energie a částice jsou stabilnější. Zároveň s poměrem povrchových atomů vzrůstá povrchová energie a částice mají větší afinitu k jiným částicím. Z toho vyplývá, že méně stabilní zlaté nanočástice budou reagovat ochotněji, než zlato o větších rozměrech.^{18,19}

AuNPs o velikosti menší než 2 nm se často označují jako klastry, přičemž jedna taková částice se skládá typicky z maximálně 100 atomů kovu. Toto označení přesně nevystihuje význam klastrů, jakožto souboru dvou až několika tisíců molekul nekovalentně vázaných k sobě, ale slouží k rychlé představě o nanočástici. Malé klastry tvoří totiž

pomyslný přechod mezi vlastnostmi větších nanočástic a kvantovým chováním na úrovni atomů. Příkladem takových klastrů jsou Schmidovy $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$.⁶

2.2.2 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti zlatých nanočástic poprvé upoutali pozornost v koloidních roztocích díky výrazným barevným efektům, které AuNPs způsobují. Koloidní zlato je disperzní soustava obsahující částice kovu o velikosti 1 nm až 1 μm rozptýlené v jiné látce, nejčastěji kapalné. Kromě ve fyzice koloidů dobře známého Tyndallova jevu – rozptylu světla na částicích, vykazují AuNPs daleko zajímavější vlastnosti. Interakcí nanočástic se světelným zářením dochází k jevu zvanému lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance (LSPR). Povrchové plasmony, jsou způsobeny rezonancí kmitajících elektronů vázaných na rozhraní mezi vodičem (kovová částice) a izolantem (obklopující médium) s frekvencí viditelného spektra záření.⁶ U monodisperzních částic o průměru kolem 30 nm tak dochází k absorpci modro-zelené části spektra, kdežto červené světlo ($\lambda \sim 700 \text{ nm}$) je odraženo, čímž vznikají specifické červené barvy koloidů. Se zvyšující se velikostí částic, přechází dále zbarvení do fialova (viz obr. 2a).²⁰



Obrázek 2: a) Fotografie různě zbarvených sférických koloidních roztoků zlata v závislosti na jejich průměru (rostoucí zleva doprava). b) Fotografie roztoků zlatých “nanotyčinek” o rozdílných poměrech stran (rostoucí zleva doprava). Převzato z literatury.^{21,22} c) Fotografie Lykurgova poháru současně v odraženém i procházejícím záření. Převzato z www.britishmuseum.org.

U AuNPs s menšími rozměry přechází barva jejich roztoků k hnědým a žlutým odstínům. Optické vlastnosti se dají upravovat též pomocí rozmanitého tvarování nanočástic. Dramatickou změnu zbarvení mohou způsobit anizotropní částice, jako jsou

například: tyčinky (obr. 2b), drátky, “nanoježci/nanohvězdy”, destičky, kostky či klíčky.²² Naprosto odlišných barev či dokonce fluorescence roztoků může být dosaženo další rozmanitou modifikací povrchu AuNPs.

Příkladem výše popsaných specifických optických vlastností je též proslulý Lykurgův pohár (viz obr. 2c) ze 4. století, který v závislosti na umístění světelného zdroje mění svou barvu. V transmitovaném světle se jeví červený, kdežto v reflektovaném má pohár zelenou barvu. Později se ukázalo, že skleněné zdobené obsahuje nanokrystaly ze slitiny zlata a stříbra.²³

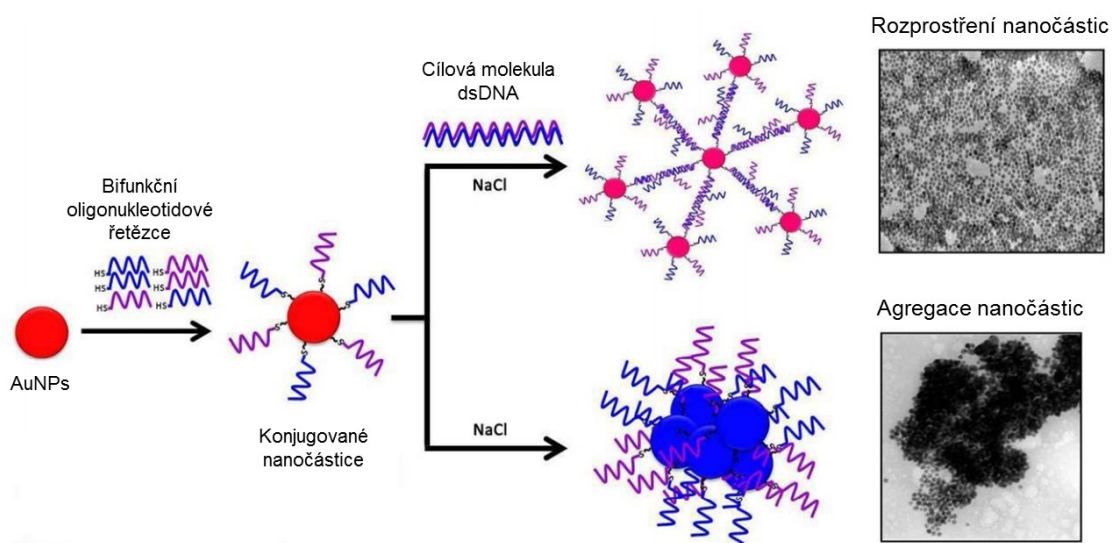
2.3 Použití zlatých nanočástic

Obrovský aplikační potenciál AuNPs pramení především z výhodných optických, elektrických a chemických vlastností, které společně s možností snadné úpravy povrchu vytváří unikátní aparát přizpůsobitelný pro různé specializované obory. Jak bylo již zmíněno, AuNPs se odedávna používaly k barvení skel především pro umělecké účely (kostelní vitráže). I v dnešní době se můžeme setkat s nátěrovými hmotami obsahujícími zlaté nanočástice například v automobilovém průmyslu nebo smaltovaných výrobcích, avšak takové použití je poměrně nákladné. Aktuálně se výzkumy zaměřují na mnohem zajímavější využití těchto nanomateriálů v chemii katalyzátorů, v medicíně a tkáňovém inženýrství, v elektronice, fotonice a senzorové technice a v mnoha dalších disciplínách.

AuNPs hrají důležitou roli například v nelineárních optických zařízeních, kde vystupují jako příměsi do levnějších variant anorganických krystalů, především skleněných matic.³ Dále lze zlaté nanočástice (vedle běžnějších stříbrných) použít pro substráty povrchově zesílené Ramanovy spektroskopie. Silný rozptyl světla způsobený částicemi o rozměru 100 nm může zas sloužit v zobrazovacích technikách (mikroskopie v temném poli) pro vysoký kontrast.⁶ Také v disciplíně zabývající se mikroobvody má nano-rozměrné zlato své postavení. Vzhledem k dobrým elektrickým vlastnostem jsou z nanočástic utvořené miniaturní vodivé tištěné spoje.²⁴

AuNPs se dále dají využít pro senzorické aplikace, kdy slouží k detekci nejrozličnějších chemických a biologických molekul a iontů. Vhodným materiálem k takovému využití jsou především kvůli možnosti navázat širokou škálu detekovaných látek prostřednictvím funkcionalizovaného povrchu. Aby mohla částice fungovat jako senzor, musí být opárena ligandem, který selektivně váže analyt a musí vykazovat změnu v nějaké mě-

řitelné veličině. AuNPs mají výhodu v tom, že mohou sloužit jako kolorimetrické senzory a detekovanou látku oznámit prostřednictvím viditelné barevné změny. Takovéto senzory dokáží detekovat ionty alkalických i těžkých kovů v životním prostředí a pitné vodě či potravinách, anionty ze vzduchu i organické molekuly jako jsou nukleové kyseliny (viz obr. 3) či proteiny. Mohou určit obsah glukosy, cholesterolu a dalších látek v moči a krvi. Další typy senzorů jsou na bázi fluorescence a existují i jiné elektrochemické. Některé senzory jsou schopné detekovat jedovaté a hořlavé plyny, například CO a NO_x.^{15,25}



Obrázek 3. Schematické znázornění kolorimetrické detekce rostlinné virové DNA pomocí AuNPs konjugovaných s oligonukleotidovými řetězci. Neobsahuje-li analyzovaný vzorek molekuly dsDNA, AuNPs se po přidavku soli shluknou a způsobí změnu barvy roztoku z červené na modrou. Převzato z literatury²⁶ a upraveno.

Výhodou pro aplikaci zlatých nanomateriálů pro medicínské účely je jejich nízká toxicita a minimální alergické reakce organismu.¹⁹ V těle mohou AuNPs působit jako kontrastní média a umožnit tak detekci nádorových bujení. Vhodnou biokonjugací protilátek na povrch AuNPs je možné částicemi dopovat pouze rakovinné buňky a lokalizovat napadené orgány. AuNPs mohou dobře sloužit také jako prostředky pro cílenou dopravu léčiv.

V běžné praxi se AuNPs používají například při včasné detekci těhotenství pomocí imunochromatických testů. Těhotenský test slouží k určení koncentrace ženského hormonu choriového gonadotropinu (hCG) přítomného v moči. Testovací proužek obsahuje konjugované AuNPs s anti-hCG protilátkami (např. z myši) označené jako oblast směsi, testovací linii s další anti-hCG protilátkou a kontrolní linii. Poté co se vzo-

rek moči nanese na proužek, je hCG navázán na protilátku obsahující AuNPs a putuje směrem k testovací linii. Tam se biokonjugované nanočástice naváží na druhý typ anti-hCG protilátky a vytvoří protilátka-antigen-protilátka-Au konjugát. Při dostatečné koncentraci hCG se objeví červené zbarvení této linie. Těhotenský test tedy slouží v podstatě jako kolorimetrický senzor.²⁷

2.4 Katalytické vlastnosti zlatých nanočástic

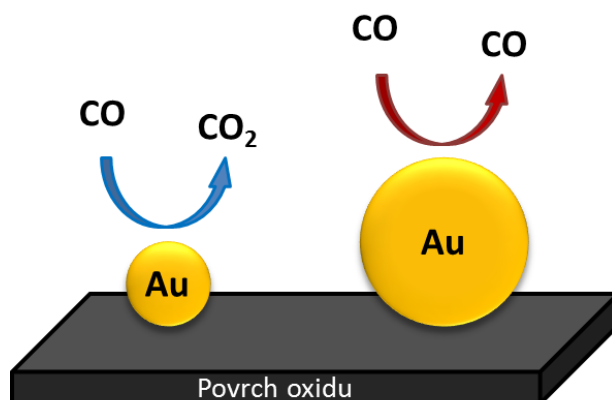
Katalýza se používá ve velkém množství chemických reakcí. Snižováním aktivačních energií těchto procesů za pomoci přidaných látek – katalyzátorů – dochází k jejich urychlování, zvyšování výtěžku produktů, či dokonce vlastnímu umožnění průběhu dané chemické reakce.

Využívání nanočástic jako katalyzátorů se výrazně zvýšilo od doby, kdy byly lépe prozkoumány jejich vlastnosti a principy reakcí, kterých se účastní. Uplatnění rychle našly v homogenní i heterogenní katalýze. Kupříkladu bylo zjištěno, že částice s více ostrými hranami a rohy mají v homogenní katalýze větší reaktivitu než jednoduché tvary, čímž se ukázala závislost funkce nanočástic na tvaru a krystalové struktuře.¹ Za účelem větší čistoty výsledných produktů se však využívá spíše katalýza heterogenní, kde jsou kovové nanočástice vázány na nějaký nosič.

Zlato se řadí mezi chemicky nejodolnější kovy, jelikož s většinou látek nereaguje a nepodléhá ani oxidaci na vzduchu. Pro tyto vlastnosti ušlechtilého kovu, není z makroskopického pohledu vhodným kandidátem pro katalýzu. Postupem času však bylo experimentálně zjištěno, že malé nanočástice zlata, především o velikosti pod 10 nm, jsou katalyticky aktivní. Vysvětlení pro takovéto chování bylo hledáno hned v několika aspektech zahrnujících elektrické vlastnosti, velikost, tvar, krystalovou strukturu, oxidační stav kovu a v případě kombinovaných katalyzátorů i vliv přidaných látek.³⁰ U AuNPs nanesených na nosiči se při katalyzovaných reakcích považuje za aktivní složku kationt (Au^+ nebo Au^{3+}), ovšem mechanismus se hůře popisuje vzhledem k možným vlivům materiálu nosiče. Výhodou je rozložení částic na nosiči a jejich velikost. Obě proměnné se dají dobře kontrolovat při výrobě takovýchto katalyzátorů. Ty pak oproti jiným přechodným kovům vykazují výraznou chemo- a regio-selektivitu.³¹

Důležitým objevem, pro využívání AuNPs jako katalyzátorů, byl nový způsob oxidace oxidu uhelnatého publikovaný roku 1987.³² K oxidaci CO na CO_2 byly použity zlaté

nanočástice v kombinaci s Fe_2O_3 , Co_3O_4 , nebo TiO_2 . I když přesný mechanismus nebyl tehdy znám, výsledky jednoznačně dokázaly, že k vysoké katalytické aktivitě zlatých částic vede zvyšování poměru povrch/objem (viz obr. 4). Na ilustraci jsou znázorněny AuNPs na nosiči tvořící dohromady katalyzátor pro oxidaci CO, přičemž velké nanočástice již oxidaci neumožňují.



Obrázek 4: Katalytické vlastnosti částic zlata s rozdílnou velikostí (vlevo < 5 nm, vpravo > 10 nm) na nosiči z oxidu. Vytvořeno podle literatury.³³

Katalýza za účasti zlatých nanočástic byla do současnosti vyzkoušena a její funkčnost prokázána na mnoha chemických reakcích ať už oxidačních (např. oxidace CO, H_2 , R-OH, cyklohexanu nebo alkenů), redukčních – hydrogenačních (např. redukce R- NO_2 , R-CHO, nenasycených karbonylových skupin – akroleinu a krotonaldehydu, cyklohexenu, eosinu nebo CO_2), nebo i jiných jako například cykloadice, cyklizace nebo hydrochlorace.^{3,31} Jako katalyzátor bylo použito zlato v podobě povrchově modifikovaných nanočástic, bimetalických, nebo již zmiňovaných částic nanesených na povrch nosiče (nejčastěji z oxidu, nebo hydroxidu kovu, případně z uhlíku).

V současné době se výzkum katalytických vlastností zlata posouvá stále dopředu. Použitím kovových katalyzátorů je obtížné při oxidaci CO dosáhnout podmínek s nižšími teplotami, za kterých by reakce proběhla (většinou se pohybují v oblastech nad $200\text{ }^\circ\text{C}$). Zlaté nanočástice oproti tomu mohou fungovat jako katalyzátory za mírných podmínek i při teplotách pod bodem mrazu.³² To je žádoucí pro uplatnění v průmyslu, kde je důležitá co nejmenší energetická, a tudíž i finanční, náročnost. Nejvíce v praxi uplatněných Au katalyzovaných reakcí využívá AuNPs s příměsí jiného kovu nanesených na substrátu. Komerčně se AuNPs používají například při výrobě kyseliny glukonové, která je běžným aditivem řady potravin a nápojů a získává se katalytickou oxidací glukosy. Dále se AuNPs používají při výrobě methylesteru kyseliny glykolové,

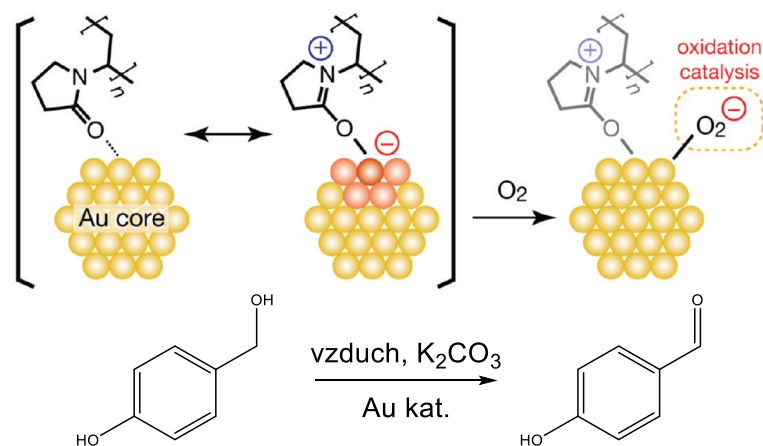
kdy je vysoké čistoty při výrobě dosaženo použitím katalyzátoru z Au-Pd modifikovaných nanočástic na povrchu Al_2O_3 . Methylester kyseliny glykolové se pak používá v kosmetice a k čištění kovů. Některé emulzní barvy a lepidla jsou vyráběna z vinylacetátu. Ten se již delší dobu průmyslově vyrábí z ethenu, kyseliny octové a kyslíku za současného použití nanočástic Au-Pd/ SiO_2 . Výzkumy se též zabývaly použitím palladiem modifikovaných AuNPs do filtrů plynových masek. Zlaté nanočástice na oxidovém substrátu se mohou podílet také na čištění vodíku pro palivové články prostřednictvím katalýzy reakce vodního plynu za pokojové teploty.²⁸ Mezi nejlepší katalyzátory oxidace CO se řadí AuNPs na již zmiňovaném substrátu z oxidu hlinitého. Takovéto katalyzátory dokáží též oxidovat amoniak na N_2 vzdušným kyslíkem za mírných podmínek. Nedávno byla publikovaná studie²⁹ zabývající se zpracováním škodlivých pecních plynů z průmyslové výroby lithno-železnatých fosfátových materiálů. V tomto procesu vzniká současně právě oxid uhelnatý, který je potřeba převést na neškodný CO_2 , a čpavek. Z toho důvodu byly vyvinuty katalyzátory z AuNPs zakotvených na Al_2O_3 s přídavkem železa, které jsou schopné přednostně oxidovat CO za přítomnosti NH_3 .

Kromě AuNPs se objevují studie zabývající se i jinou formou tohoto kovu, která se řadí mezi nanomateriály. Konkrétně se jedná o zlatý nanoporézní materiál, který by měl vykazovat ještě lepší katalytické účinky, díky tomu, že u něj odpadají starosti s agregací částic a působením podpůrných materiálů.³¹

2.4.1 Katalyzovaná oxidace alkoholů

Jednou velice důležitou chemickou reakcí ve výzkumu i v průmyslu je oxidace alkoholů. V literatuře se již objevilo mnoho různých přístupů využívajících zlaté nanočástice ke katalýze takovéto reakce. Vedle katalyzátorů s nosičem s navázanými AuNPs lze k oxidaci použít povrchově modifikované nanočástice.³¹ Takovým příkladem jsou nanočástice stabilizované polyvinylpyrrolidonem (PVP) o velikosti menší než 1,5 nm, které byly připraveny pro aerobní oxidaci *p*-hydroxybenzylalkoholu (*p*-HBA) (viz obr. 5). PVP, navázaný tím způsobem, že části zlatých klastrů zůstanou přístupné pro katalýzu, sám nedisponuje žádnými katalytickými účinky. Pro objasnění mechanismu reakce byla zkoumána nejprve elektronová struktura Au:PVP klastrů, která vychází z předpokladu dřívějších studií o tvorbě aniontových klastrů (Au_n^-) pro aktivaci vzdušného kyslíku. Ve studii předkládají, že PVP na klastrech nevystupuje jen jako stabilizátor, ale nepřímo podporuje katalýzu poskytováním elektronů zlatému jádru

klastru. Zvýšená elektronová hustota na klastru pak vede pravděpodobně ke vzniku superoxo- či peroxo- podobným sloučeninám se vzdušným kyslíkem (viz obr. 5), které následně eliminují beta-vodík z *p*-HBA. Zvýšením poměru PVP/Au se sníží počet přístupných míst a katalýza tak probíhá hůře. Tyto klastry by měly být lepší katalyzátory, než výše zmiňované kationty větších AuNPs.³⁴



Obrázek 5: Nahoře: Mechanismus aktivace kyslíku systémem Au:PVP. Dole: Reakční schéma katalýzy aerobní oxidace *p*-HBA za použití AuNPs stabilizovaných PVP. Převzato z literatury³⁴ a upraveno.

2.5 Modifikace zlatých povrchů

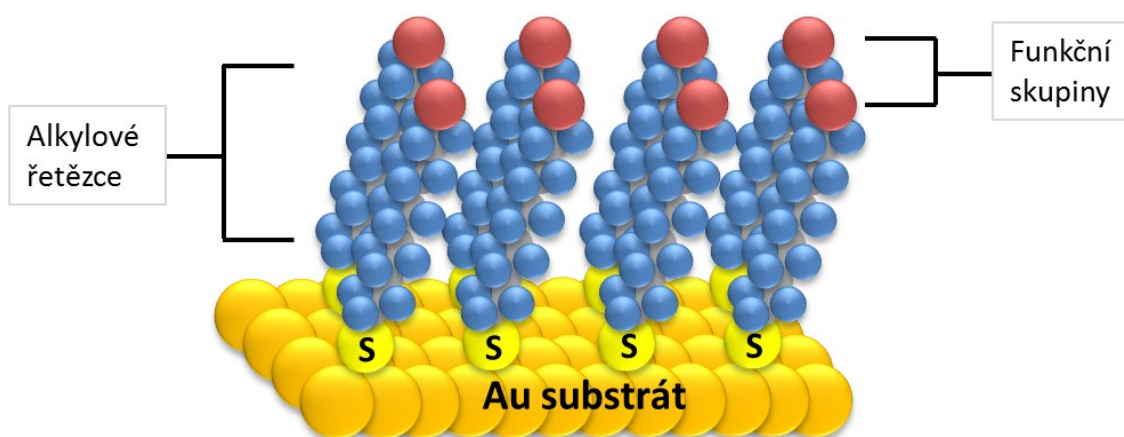
Vzhledem k nestálosti AuNPs a jejich tendenci k agregaci, je jedním z nejdůležitějších kroků syntézy stabilizace částic pomocí povrchové úpravy. Prvním krokem většiny modifikací je funkcionalizace ligandem. Existují obecně dva přístupy jak funkcionalizovat zlatý povrch. První možností je stabilizace přímo vybraným ligandem během syntézy, kdežto druhá alternativa zahrnuje výměnu stabilizačního ligandu za ligand s jinou funkční skupinou až po syntéze AuNPs. Ligandy rozmanitých druhů pak vytvoří buď tenkou vrstvu na rovném povrchu nebo jakousi skořápku kolem nanočástice chránící substrát před nežádoucími vlivy.

Použitím bifunkčních ligandů (např. thioalkyl- kyseliny a aminy) je možná další modifikace povrchu například za účelem biokonjugace. Výběrem vzdálenější funkční skupiny lze řídit další vlastnosti materiálu – rozpustnost ve vodě, schopnost navázání na další látky apod. Opakovaným navazováním bifunkčních ligandů může být dosaženo sofistikovaných struktur.⁶ Ve výsledném měřítku je modifikací povrchu ovlivněna celková funkce takového nanokompozitního materiálu a může tak být upravena například cytotoxicita, fluorescence, reaktivita v různém prostředí a další v praxi potřebné vlastnosti.

Modifikace povrchu může kromě postupného kovalentního navazování molekul s různými funkčními skupinami využívat i jiných interakcí. Jedná se o hydrofobní interakce a různé Van der Waalsovy síly (VdWS). Prostřednictvím VdWS se na zlatý povrch mohou adsorbovat a posloužit jako stabilizátory sloučeniny, které nemají schopnost vytvořit s Au přímo kovalentní vazby. Imobilizovaná látka s povrchem zlata může interagovat i způsobem, kdy se ve vodném prostředí její hydrofobní část snaží dostat do co nejmenšího kontaktu s vodou a „vtěsná“ se mezi řetězce stabilizačních ligandů.

2.5.1 Au-S funkcionalizace

Různé organosírné sloučeniny, jako jsou alkythioly, dialkyl disulfidy, dialkyl sulfidy, dialkylthiokarbamáty a další, tvoří spontánně monovrstvy (SAM) na povrchu ušlechtilého kovu (viz obr. 6). Nejznámější a nejpoužívanější ligandy vázající se na povrch AuNPs nesou funkční skupinu -SH a po chemisorpci tvoří sloučeniny Au^{I} -thiolátů. Vazba Au-S vzniká za současné redukční eliminace vodíku. V případě disulfidů dochází k štěpení vazby S-S. Pevnost vazby Au-S stanovují experimenty na 40-50 kcal/mol.³⁵



Obrázek 6: Bifunkční thiolátová SAM na zlatém povrchu.

Tvorba SAM na rovinných Au filmech byla již předmětem mnoha odborných studií, a proto se stala standardem pro výzkum chování monovrstev na substrátech jiných materiálů či na členitějších površích nanočástic.³⁶ Nejčastěji používaným rozpouštědlem pro přípravu SAM je ethanol, díky svým výhodným vlastnostem (cenová dostupnost, vysoká čistota, schopnost rozpouštět širokou škálu alkythiolů a nízká toxicita). V nepolárních rozpouštědlech se tvoří vrstvy rychleji, ale jsou hůře organizované a nepravidelnější.³⁶ Značnou roli při adsorpci hrají i další podmínky jako teplota koncentrace a čistota výchozích látek.

Dithioly mohou být považované za vhodnější sloučeniny pro tvorbu monovrstev než thioly, díky jejich možnosti dvojnásobného navázání na povrch Au. Avšak tyto molekuly nedostatečně pokrývají povrch nanočástic a v důsledku toho dochází k jejich oxidační desorpci. Některé thiolové ligandy oproti tomu mohou vydržet naadsorbované na zlatém povrchu velmi dlouhou dobu.¹⁸

I když tvorba SAM na AuNPs probíhá velmi podobně jako na rovinném zlatém povrchu, zakřivení částic způsobuje jisté rozdíly. Konce monovrstvy vzdálenější od substrátu nemohou být tak hustě uspořádané a jsou prostupnější. Z toho důvodu mají plochému Au povrchu více podobné vlastnosti větší částice, u kterých není zakřivení tak velké. Například u osmistěnnů velikosti nad 4 nm směřuje chemisorpce thiolových skupin spíše na rovné plochy než na hrany a rohy. Thioly se obvykle používají ke stabilizaci částic menších jak 5 nm protože zabraňují dalšímu růstu.

Kinetické studie adsorpce alkylthiolů na zlatý povrch poukázaly na dvě odlišné fáze reakce. První část reakce proběhne velice rychle (během několika minut) a za tu dobu se stihne vytvořit 80-90 % výsledné tloušťky a téměř finální kontaktní úhly monovrstvy. Druhý krok kinetiky adsorpce je oproti prvnímu mnohonásobně pomalejší (v rozmezí hodin) a na jeho konci je dosaženo již výsledných parametrů vzniklé SAM. Bylo zjištěno, že reakční rychlost přímo závisí na koncentraci thiolů a délce alkylového řetězce. Kinetika druhého kroku navíc souvisí s vadami řetězce ligandu a molekulárními vazebnými interakcemi mezi nimi.³⁵

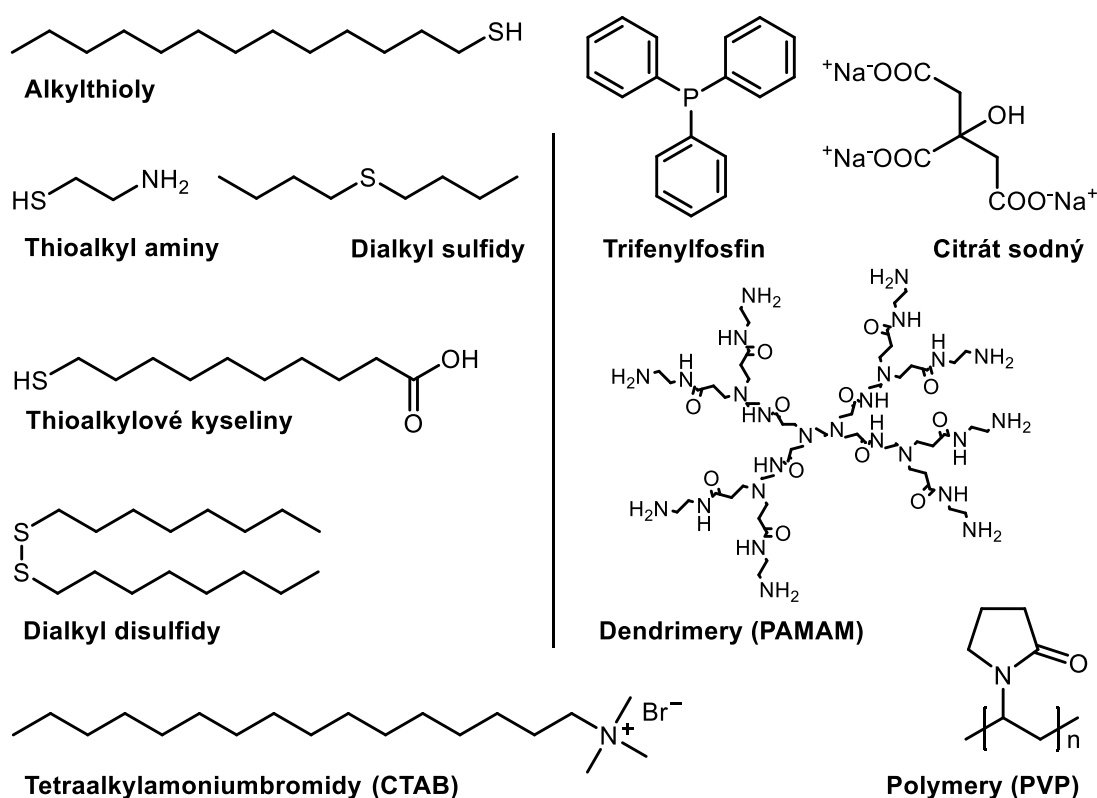
Prostřednictvím thiolové (a jiné síru obsahující) skupiny se na zlatý povrch mohou vázat nejrůznější látky od výše zmiňovaných přes syntetické polymery a dendrimery až po biomolekuly (fosfolipidy, peptidy, oligonukleotidy, proteiny).²⁵

2.5.2 Další typy modifikace

Kromě SAM tvořících thiolátových ligandů, lze na povrch zlata navázat i další ligandy neobsahující síru. Jedním takovým je již dříve zmíněný trifenyfosfin (Schmidova a Brustova syntéza). Vzniklé částice $\text{Au}_{55}[\text{PPh}_3]_{12}\text{Cl}_6$ jsou na vzduchu stabilní, ale při zahřívání se rozkládají na kovové zlato a AuClPPh_3 .⁸ Fosfinem stabilizované AuNPs jsou velmi dobrými prekurzory pro širokou škálu modifikovaných nanočástic, vytvořených prostřednictvím ligandové výměny. Například při reakci s thiolovými ligandy je po výměně docíleno větší stability a užšího rozptylu velikosti AuNPs s průměrem 1,4 nm. Trifenyfosfin není samozřejmě jediný z této třídy sloučenin, kterým lze stabi-

lizovat AuNPs, a v literatuře jsou zmíněny též například trioktylfosfinem a tricyklohexylfosfinem stabilizované klastry s podobnými vlastnostmi.³⁷

Mezi první a dodnes používané stabilizační ligandy patří v syntéze AuNPs citrát sodný, který v reakci funguje i jako redukční činidlo. K povrchu se však váže slaběji (elektrostaticky), a proto se používá pouze jako přechodný stabilizátor, který je většinou bezprostředně po syntéze nahrazen jiným ligandem. Jeho dvojí funkce v syntéze je však obrovskou výhodou. Na stejném principu lze využít k elektrostatické stabilizaci aminokyselinu lysin, což může mít výhodu pro biologické aplikace.³⁸



Obrázek 7: Vybrané ligandy stabilizující AuNPs.

Kvartérní amoniové soli jsou kationtové povrchově aktivní látky, které vytváří na povrchu AuNPs (nanotyčinek) dvojvrstvu. Nejčastějším příkladem je cetyltrimethylamoniumbromid (CTAB), který se adsorbuje na povrch zlata prostřednictvím bromidu a podporuje dále růst částic jedním směrem za současné tvorby nanotyček.¹⁸ Tímto způsobem je možná i CTAB stabilizace sférických Au nanočástic za podmínek potlačujících jednosměrný růst.³⁸

Samostatnou kapitolou modifikace AuNPs jsou polymery. Již roku 1718 Helcher ve své studii údajně naznačoval stabilizaci ve vodě rozpuštěného zlata škrobem.³ Mezi nej-

běžněji uváděné polymery v literatuře týkající se AuNPs patří PVP, polyethylenimin, polyallylamin, polyethylenglykol a mezi dendrimery řadí se polyamidoamin (PAMAM). Některé jsou adsorbovány přímo na povrch a některé se váží prostřednictvím thiolové skupiny.

Modifikace zlatého povrchu pomocí polymeru se obvykle dosahuje postupem někdy též označovaným jako roubování. Jsou popsány obvykle tři způsoby roubování – „z povrchu AuNPs“, „na povrch AuNPs“ a „po aktivaci zlatého substrátu“. V prvním případě polymerní řetězec postupně roste z předem naneseného iniciátoru na stabilizované nanočástici. Výhodou této metody je velká hustota řetězců kolem nanočástice a schopnost řídit molekulární hmotnost při polymerizaci. Druhou cestou je přímá syntéza AuNPs v roztoku s polymerní matricí redukcí z rozpuštěných solí kovu, případně odpařováním kovu na nahřátou matici. Polymer je opatřen funkčními skupinami schopnými se rovnou navázat na povrch AuNPs (např. prostřednictvím atomů síry) a metoda se tak vyznačuje svou nenáročností. U vybraných polymerů (např. polyethylenglykol, polyethylenimin atd.) a biopolymerů nedochází k tvorbě kovalentní vazby, ale vlivem VdWS k fyzikální adsorpci na povrch AuNPs, a kvůli tomu není dosaženo velké stability. Třetí možnost zavedení polymeru na povrch nanočástic zahrnuje oddělené přípravy polymeru a nanočástic. Již hotové AuNPs tak reagují s polymerem opět obsahujícím funkční skupiny (nejčastěji thiolové). Nevýhoda spočívá v nízké efektivitě navázání polymerních řetězců a interakci funkčních skupin v rámci polymeru.¹⁸ Například dobrou a častou volbou pro stabilizaci AuNPs při syntéze ve vodném prostředí je PVP.³ Monodisperzní nanočástice Au:PVP menší než 1,5 nm se osvědčily jako dobré katalyzátory některých oxidačních reakcí.³⁴ Vhodnou formou stabilizace zlatých nanoklastrů je zas druhá či čtvrtá generace PAMAM dendrimery.⁶

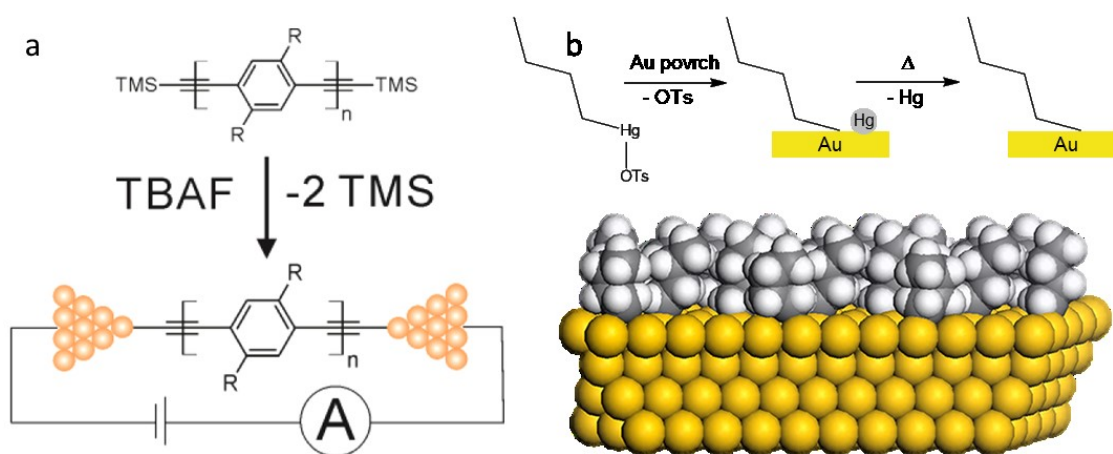
2.5.3 Přímá vazba Au-C

Jak dokazují nedávné studie, velké výhody tvorby SAM prostřednictvím thiolátů a jiných síru obsahujících skupin jsou doprovázeny některými nedostatky. Kromě horší tepelné stability a dále zmiňované poměrně nízké elektrické vodivosti trpí vazba Au-S náchylností na oxidaci vlivem okolních podmínek. Nejlépe pozorovatelná degradace SAM je způsobena ozonem, ale dochází k ní i při volném vystavení vzorku na vzduchu.³⁹ Tato skutečnost s sebou může nést jisté komplikace v některých aplikacích AuNPs, a proto je zde otevřená cesta pro další alternativy, které by mohly thiolátové SAM v nepříznivých podmínkách nahradit.

Před několika lety se objevily první výzkumy naznačující možnost tvorby přímé vazby mezi zlatem a uhlíkem některých organických sloučenin. Chen a kol.⁴⁰ ve své publikaci z roku 2011 pojednávají o Au-C sigma vazbách vytvořených mezi organickými sloučeninami a zlatými elektrodami. Autoři se zabývali měřením elektrické vodivosti metodou vyvinutou prostřednictvím skenovací tunelovací mikroskopie s anglickým označením „break junction“ (BJ). Technika BJ spočívá ve vytvoření velmi slabého můstku o několika atomech Au, který je napojen na elektrický obvod. Přetržením takového můstku v roztoku měřené látky dojde k navázání jediné organické molekuly mezi vzniklé elektrody. Následným opakovaným přetrháváním a spojováním vazby mezi elektrodami a molekulou lze měřit elektrické vlastnosti dané organické sloučeniny.⁴¹ Pro měření byl vybrán prekurzor tvořící konjugovaný π -systém (*p*-xylen nebo oligofenyly) s koncovými skupinami trimethylcínu. Spojení mezi methylovou skupinou na benzenu a atomy zlaté elektrody (Au-*p*-xylen-Au) bylo uskutečněno za současného odstoupení koncové skupiny. Dle výsledků vazba vykazovala větší vodivost než dříve zkoumané molekuly, u kterých bylo spojení se zlatým povrchem zprostředkované skrze klasické koncové skupiny (autoři udávají o řád větší hodnoty než v případě thiolátu). Již podle předchozí studie ze stejného roku byl vytvořen navázáním alkylových řetězců se 4-12 atomy uhlíku na povrch zlatých elektrod monomolekulární můstek vykazující vodivost cca 100 krát větší. Vodivost těchto spojení dále klesala exponenciálně s délkou alkylového řetězce. Díky překvapivým vysokým hodnotám vodivosti se dospělo k předpokladu, že vznikající spojení Au-C musí mít charakter pevné kovalentní vazby.⁴² Na stejné téma navazující další studie se zabývá jinými typy sloučenin, které lze připevnit mezi zlaté elektrody, a důkazem vazby prostřednictvím Ramanovy spektroskopie. V případě publikace Honga a kol.⁴³ je odstupující skupinou prekurzoru trimethylsilyl ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Tato skupina navázaná na alkynylové sloučenině je přímo v roztoku za přítomnosti zásady heterolyticky odštěpena a umožní navázání na AuNP (viz obr. 8).

Od metody BJ se studie dále přesunuly k tvorbě monovrstev adsorbovaných na Au (111) površích nebo na AuNPs skrze přímou Au-C vazbu. Zkoumán byl především charakter modifikovaných povrchů za účelem praktického využití. V současné době je již ověřeno několik typů sloučenin, prostřednictvím kterých se dají vazby vytvořit. Zmiňovány jsou především alkyny, diazoniové soli, ale také jednoduché alkylové řetězce. Vytvoření *n*-alkylových monovrstev může být zajištěno pomocí vybraných organokovových sloučenin. Organokovové sloučeniny rtuti obsahující alkylový řetězec a

tosylátovou skupinu (*n*-butylHgOTs, *n*-oktadecylHgOTs) tvoří tepelně a chemicky značně stabilní vrstvy. Při jednoduché přípravě dochází k odstoupení -OTs skupiny a navázání alkyly přímou vazbou na zlato za současného přenesení elementární rtuti na povrch. Atomy rtuti, které se shromažďují v poměrně velkém počtu mezi navázanými řetězci, jsou v následujícím kroku odstraněny termickým žháním (na 95 °C), přičemž monovrstva zůstane neporušena. Odstranit rtuť lze případně i elektrochemicky. Výsledná SAM je poměrně hustá, ale neuspořádaná (viz obr. 8b). To však nemusí být nutně nevýhoda, naopak snadněji proniknutelná vrstva může být výhodou například při katalýze. Velkým problémem této přípravy však zůstává vysoká toxicita rtuti a jejích sloučenin, což zamezuje většímu praktickému využití.⁴⁴



Obrázek 8: a) Schéma vytvoření jednomolekulárního můstku prostřednictvím Au-C vazby. b) Schéma vytvoření alkylové SAM na zlatém povrchu prostřednictvím *n*-C₄H₉HgOTs a následným žháním a výsledná neuspořádaná vrstva. Převzato z literatury.^{43,44}

Nedávný výzkum se zaměřil na *n*-alkylové vrstvy vytvořené různými organocínitými sloučeninami obsahujícími kratší alkylové řetězce. Zde je shrnutí zatím dosažených výsledků ze současného studia přípravy a chování tímto způsobem upraveného zlatého povrchu. Podle některých již dříve zmiňovaných publikací, mohou být na zlato snadno navázány delší alkylové řetězce z prekursorů, které měli alespoň na jednom konci odstupující skupinu. Vzniklá monovrstva odstupující skupinu neobsahuje, ta zůstává v jisté formě v roztoku. SAM lze vytvořit také použitím roztoku tetraalkylstannanů nesoucích dvě odlišné skupiny methylových až butylových řetězců v různém poměru (4 stejné skupiny na cín, 2 dvojice různých skupin nebo 1 od ostatních odlišná skupina). Původ alkylových skupin byl dokázán použitím deuterovaných sloučenin a tvorba vrstvy z okolních nečistot je tím pádem vyloučena. Původní poznatky vyplývající z použití stannanů k vytvoření přímé vazby Au-C předpokládaly,

že současně s alkyly se na povrch zlata váže i zbylá trialkylstanylová skupina. Tento předpoklad byl vyvrácen zjištěním, že namísto toho, se na povrchu nanočástic shromažďují oxidy cínu (SnO_x) v nezanedbatelném množství. Pravděpodobné vysvětlení vzniku oxidové vrstvy spočívá v navrhovaném mechanismu reakce, který je podobný redukční eliminaci. Při ztrátě alkylové skupiny se cín stává náchylným k oxidaci vzdušným kyslíkem a reaguje na oxid. Při použití tetramethylstannanu dochází pouze k tvorbě oxidu a methylové skupiny na povrch přeneseny nejsou. Ethylové skupiny jsou převáděny jen velmi pomalu. Reakční kinetika dokládá, že proces přenosu alkylů z tetraalkylstannanů na zlato je v závislosti na koncentraci prekursoru v roztoku menší než prvního řádu, což naznačuje pravděpodobné odštěpení více alkylových zbytků ze stejného atomu Sn. I když přesný mechanismus vzniku vazby Au-C není stále objasněn, bylo prokázáno, že dochází k určitému kovalentnímu spojení mezi atomy Au a alkylovou skupinou. Otázkou však zůstává, jestli se do vazby zapojuje pouze jeden atom uhlíku a jeden či několik atomů zlata, nebo zda-li nedochází ke složitějšímu způsobu zahrnujícímu například odštěpení vodíků z několika atomů uhlíku. Výsledné alkylové monovrstvy jsou podobné jako v případě organortuti velmi neuspořádané a mají tak nižší hustotu než jejich thiolové obdoby. Navzdory tomu jsou překvapivě poměrně stabilní vůči většině činidel (avšak méně než RS-Au), ale především vykazují větší odolnost proti oxidantům a tepelné desorpci. Ze všech typů tetraalkylstannanů vznikají téměř identické vrstvy, s rozdílem v obsahu oxidu cínu, jehož bližší rozmístění nebylo vyšetřeno.⁴⁵

Proces tvorby přímé vazby mezi alifatickými sloučeninami a zlatem zůstává zahalen spoustou neobjasněných doprovodných mechanismů. Předmětem další studie by měl v nejbližší době být, kromě struktury samotné Au-C vazby, detailní mechanismus přenosu alkylů z organokovových sloučenin a funkce zbylé alkylstanylové skupiny (např. trimethylstannyl) v celém procesu. Chemisorpce výše popsané alkylové monovrstvy byla popsána pouze pro ultratenký zlatý film na podpůrném substrátu a zda mechanismus funguje obdobně i na zlatých nanočásticích nebylo zatím ověřeno.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Veškerá zde uvedená rozpouštědla pocházejí od firmy Ing. Petr Švec – Penta, ostatní použité chemikálie jsou až na výjimky dodané firmou Sigma-Aldrich. Dibutylcín ditosylát byl připraven na ÚOCHB AV ČR. Pro gelovou filtraci byl použit Sephadex LH-20 od společnosti GE Healthcare.

3.2 Použité vybavení a přístroje

Filtrace byly prováděny prostřednictvím aparatury k filtraci za sníženého tlaku přes nálevku s fritou (porozita S3, S4). Pro gelovou filtraci byla použita chromatografická kolona s fritou délky 16 cm a průměrem 1,5 cm. Stříkačkové filtry s velikostí pórů 0,22 μm byly použity k filtraci vzorku před nanesením na kolonu.

Pro rychlou analýzu produktů při oxidacích alkoholů bylo využito metody chromatografie na tenké vrstvě (TLC) přičemž jako stacionární fáze byla použita hliníková destička s naneseným silikagelem 60 F₂₅₄ od společnosti Merck KGaA. Pečlivější analýza byla provedena na NMR spektrometru Scientific picoSpin 80, který vlastní přímo laboratoř organické chemie na TUL.

Pro zobrazení a analýzu připravených nanočástic byly použity následující přístroje:

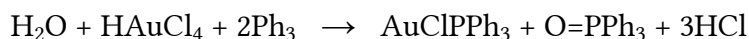
- NMR: BrukerBioSpin GmbH 400 MHz (¹H při 401,00 MHz), ÚOCHB
- TEM: JEOL JEM-1011, ÚOCHB
- EDS-SEM: FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus, TUL
- ICP-MS: NexIONTM 300D (Perkin Elmer), TUL

3.3 Pracovní postup

3.3.1 Příprava AuNPs modifikovaných trifenyfosfinem

Příprava zlatých nanočástic o velikosti cca 1,4 nm byla provedena podle literatury.⁴⁶ V 200 ml baňce bylo rozpuštěno 0,5 g trihydrátu kyseliny tetrachlorozlatité v 30 ml destilované vody. K žlutému roztoku bylo přilito 30 ml toluenu a následně přidáno 0,7 g tetraoktylamoniumbromidu. Po přidavku 1,15 g trifenyfosfinu byl roztok intenzivně míchán po dobu 10 minut. K reakční směsi byl následně přidán 1 g borohydridu sodného rozpuštěný v 5 ml destilované H₂O a reakční směs byla míchána další 3 h.

Fáze byly odděleny v dělicí nálevce s přidavkem nasyceného roztoku NaCl ve vodě. Organická fáze byla zfiltrována od nečistot a odpařena. Pevný produkt byl v Erlenmeyerově baňce rozpuštěn ve 20 ml chloroformu (čerstvě přefiltrovaném přes bazickou aluminu) a následně vysrážen pomalým přidáváním 150 ml pentanu. Reakce probíhala dle rovnic:



Produkt byl zfiltrován přes fritu a následně několikrát střídavě promýván 50 ml hexanu, 50 ml methanolu s vodou (nejprve v poměru 2 : 3, poté 1 : 1) a znovu 50 ml hexanu k odstranění TOAB. Dále byly nanočástice promývány 75 ml směsí pentan : chloroform postupně v poměrech 3 : 1, 2 : 1 a 1 : 1 k odstranění (PPh₃)AuCl. Nejlepší dosažený výtěžek činil po promývání 226,5 mg PPh₃-AuNPs.

3.3.2 Modifikace nanočástic organokovovými sloučeninami

Obecný postup byl převzat z literatury⁴⁷ a přizpůsoben experimentu. Ve 100 ml baňce bylo 10 mg připravených nanočástic Au-PPh₃ rozpuštěno v 30 ml toluenu (pomocí ultrazvukové lázně). Do roztoku bylo přidáno 45 μmol organocínicí sloučeniny a vše bylo následně mícháno při 55°C po dobu cca 24 h. Produkt byl vysušen na odparce, rozpuštěn v malém množství (2-4 ml) isopropylalkoholu (IPA) pomocí ultrazvukové lázně a zfiltrován přes stříkačkový filtr pro eliminaci nerozpustných vedlejších produktů a větších částic. Filtrát byl přímo nanesen na kolonu obsahující Sephadex LH-20 (5 g) a čištěn gelovou chromatografií (IPA jako mobilní fáze). Výsledný produkt byl zachycen do několika vialek a vzduchem vysušen od rozpouštědla. Maximální výtěžky se zde pohybovaly kolem 70%.

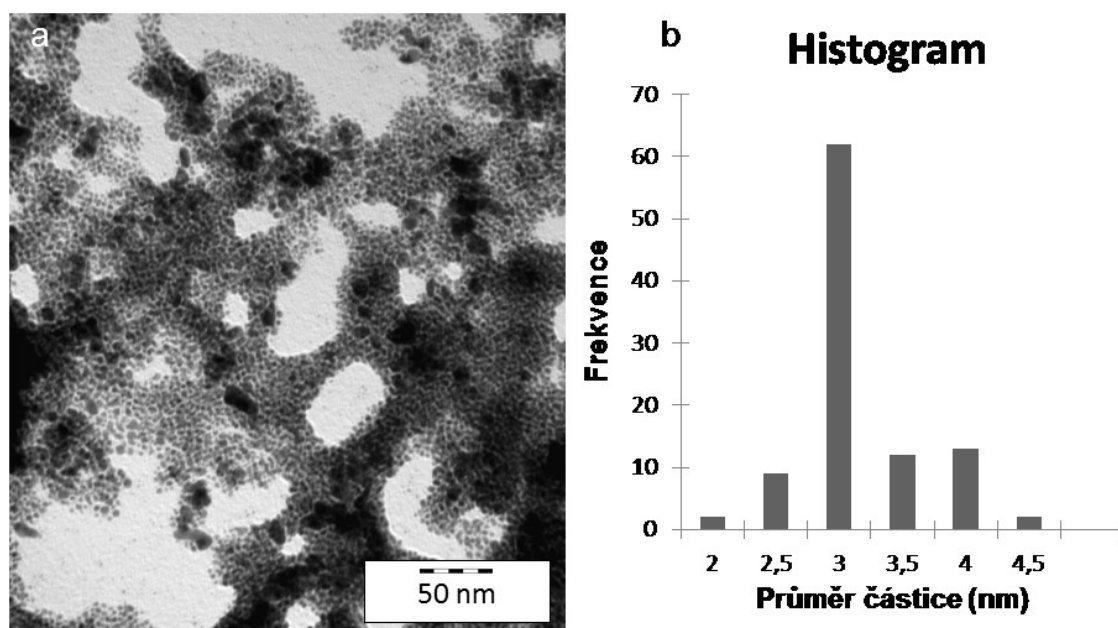
3.3.3 Katalyzovaná oxidace alkoholu

Postup pro aerobní oxidaci alkoholu byl inspirován literaturou.³⁴ 104 mg K₂CO₃ a 31 mg *p*-HBA (případně benzylalkoholu) bylo rozpuštěno v 10 ml acetonu (případně toluenu). Následně byl přidán 1 mg alkylem funkcionalizovaných AuNPs a reakce se nechala probíhat za přístupu kyslíku 18–24 hodin (do následujícího dne) nejprve za laboratorní teploty, v dalších experimentech pak za zvýšené teploty (60 °C) pod zpětným chladičem. Výsledný produkt byl zkoumán pomocí TLC s detekcí UV lampou. Jako mobilní fáze byla zvolena směs chloroformu a metanolu v poměru 20 : 1.

3.4 Výsledky a diskuze

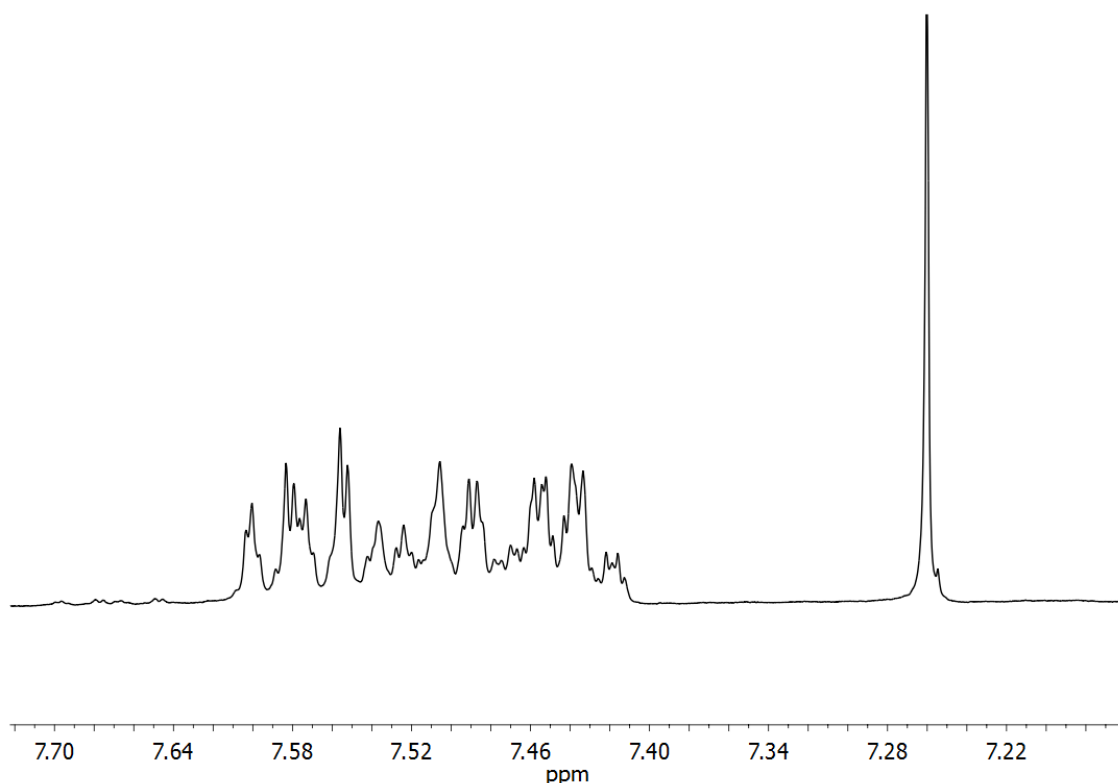
3.4.1 Příprava zlatých nanočástic

Charakter připravených AuNPs stabilizovaných PPh_3 ligandem byl zkoumán pomocí TEM. Z obrázku 9 je patrné, že ačkoli jsou částice poněkud větší (cca 3 nm), než udává literatura, jsou poměrně monodisperzní.



Obrázek 9: a) TEM snímek AuNPs stabilizovaných pomocí PPh_3 . b) Distribuce velikosti zlatých nanočástic.

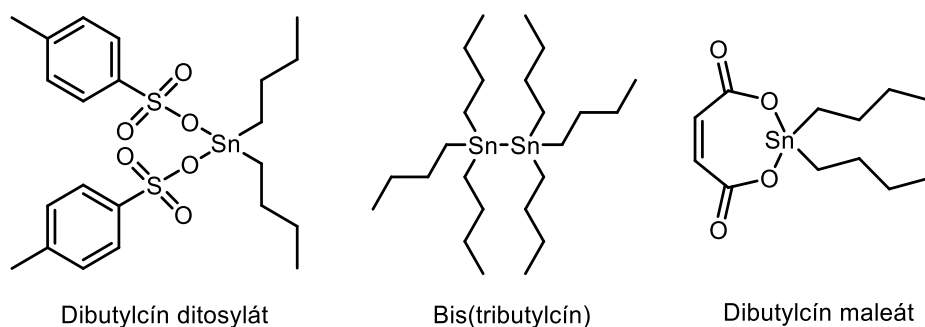
Prvková analýza vzorku (SEM-EDS, viz obr. 14b) velmi hrubě vypovídá o správnosti stanoveného vzorce nanočástic jako $\text{Au}_{101}(\text{PPh}_3)_{21}\text{Cl}_5$. Z NMR spekter bylo zjištěno, že připravené nanočástice jsou znečištěny zbylým meziproduktem $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$, který způsobil signál u 7,5 ppm a TOAB způsobujícím posun kolem 3,4 ppm. Bylo žádoucí získání čistějšího produktu pro účely další modifikace, a proto byl proveden znovu proces důkladného promývání směsí chloroformu s pentanem 1 : 1, hexanem a směsí methanolu s vodou 1 : 1. Signály v aromatické oblasti spektra (chemický posun mezi 6 až 8 ppm) nicméně dokazují, že došlo k navázání PPh_3 ligandu na povrch AuNPs (viz obr. 10). Použitá metoda přípravy AuNPs byla vybrána především proto, že trifenylfosfinové ligandy jsou snadnou odstupující skupinou pro další úpravu povrchu nanočástic a v NMR spektru jsou snadno odlišitelné od alifatických butylových řetězců.



Obrázek 10: ^1H -NMR spektrum AuNPs stabilizovaných trifenylofosfinem.

3.4.1 Modifikace zlatých nanočástic

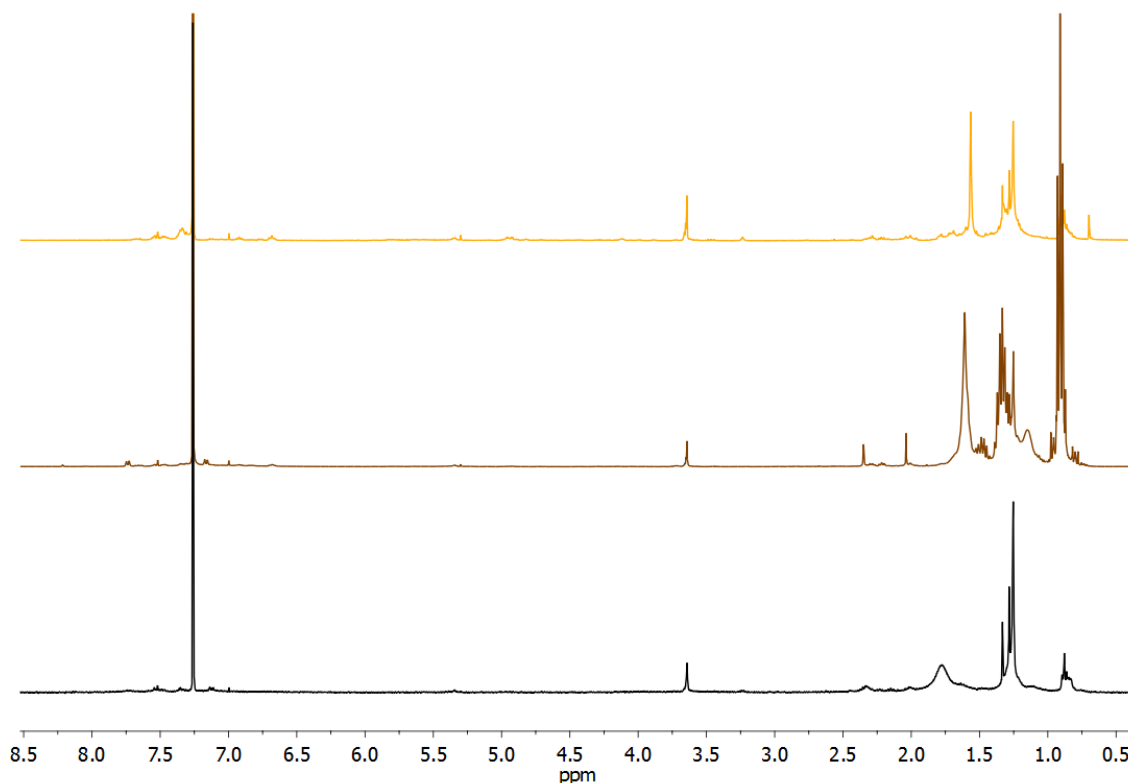
Modifikace AuNPs byla vyzkoušena se třemi různými organickými sloučeninami cínu (viz obr. 11) vybranými v návaznosti na výsledky zmiňované studie⁴⁵, která se ovšem zabývala rovinným povrchem tenké vrstvy Au (111) a nikoli nanočásticemi. Dle literární rešerše nebyla ani jedna z těchto sloučenin zatím použita k navázání alkylů na povrch zlatých nanočástic a vytvoření vazby Au-C.



Obrázek 11: Vybrané organocíníčitě sloučeniny.

Bylo provedeno opakovaně několik experimentů pro každou z vybraných sloučenin a analýzou prostřednictvím TEM, EDS a NMR byly produkty jednotlivých funkcionalizací porovnány. Všechny tři sloučeniny poskytly přibližně stejný výsledek přenosu

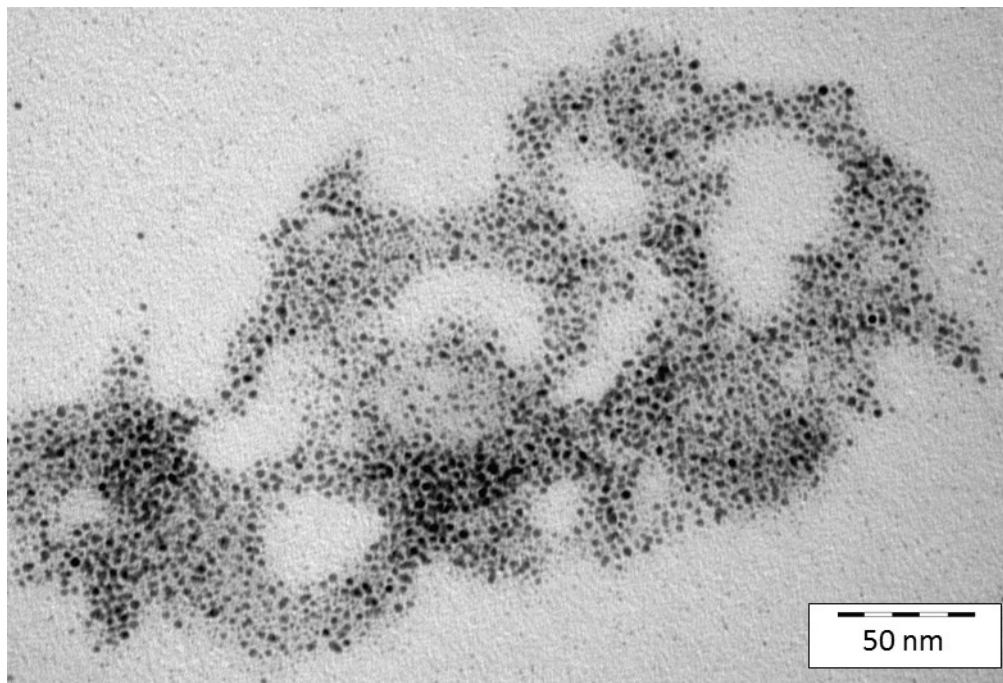
alkylové skupiny na povrch AuNPs (viz obr. 12). V případě bis(tributylcínu) se (oproti ostatním prekurzorům) vycházelo vzhledem k jeho struktuře z polovičního množství. Byla ovšem vyzkoušena též reakce z jedné čtvrtiny původního množství udávaného v postupu. Z dostupných dat nebyla pozorována žádná výrazná změna při použití odlišných koncentrací a lze tak spekulovat o výše zmiňovaném (viz kapitola 2.5.3) přenosu více alkylových řetězců z jedné molekuly prekurzoru. Tato data však nejsou podložena detailnějším studiem struktury vznikající alkylové monovrstvy na povrchu.



Obrázek 12: NMR spektra modifikovaných AuNPs přenosem butylových řetězců z dibutylcín ditosylátu (černé), bis(tributylcínu) (hnědé) a dibutylcín maleátu (zlaté).

Ze snímku TEM (viz obr.13) je patrné, že AuNPs funkcionizované butylovými skupinami jsou rozprostřené na substrátu a nemají tendenci agregovat. To by mělo značit jejich stabilitu danou funkcionizací butylovými skupinami oproti PPh_3 -AuNPs, které se musejí uchovávat v suchém stavu při $-20\text{ }^\circ\text{C}$, jinak podléhají degradaci. Monodisperzita nanočástic však byla pravděpodobně podpořena několikanásobnou filtrací produktu. Problémem při postupu čištění získaného produktu funkcionizace bylo pozorované zanesení stříkačkového nanoporézního filtru a v některých případech i zanesení kolony naplněné Sephadexem. To by ovšem naznačovalo, že při výměně ligandů vznikají zároveň též velké částice, které nebyly eliminovány ani v ultrazvukové lázni. To se potvrdilo při jednom pokusu, ve kterém byla k oddělení AuNPs od nečistot

použita centrifuga. Poměrně rychle došlo k oddělení velkých částic, které odhadem z nepříliš kvalitních TEM snímků měly rozměry ve stovkách nanometrů. Zároveň bylo zjištěno, že pro účely zisku nanočástic o rozměrech v řádu jednotek nanometrů byl výkon centrifugy nepostačující a od této metody čištění produktu bylo odstoupeno.



Obrázek 13: TEM snímek AuNPs modifikovaných prostřednictvím bis(tributylcínu).

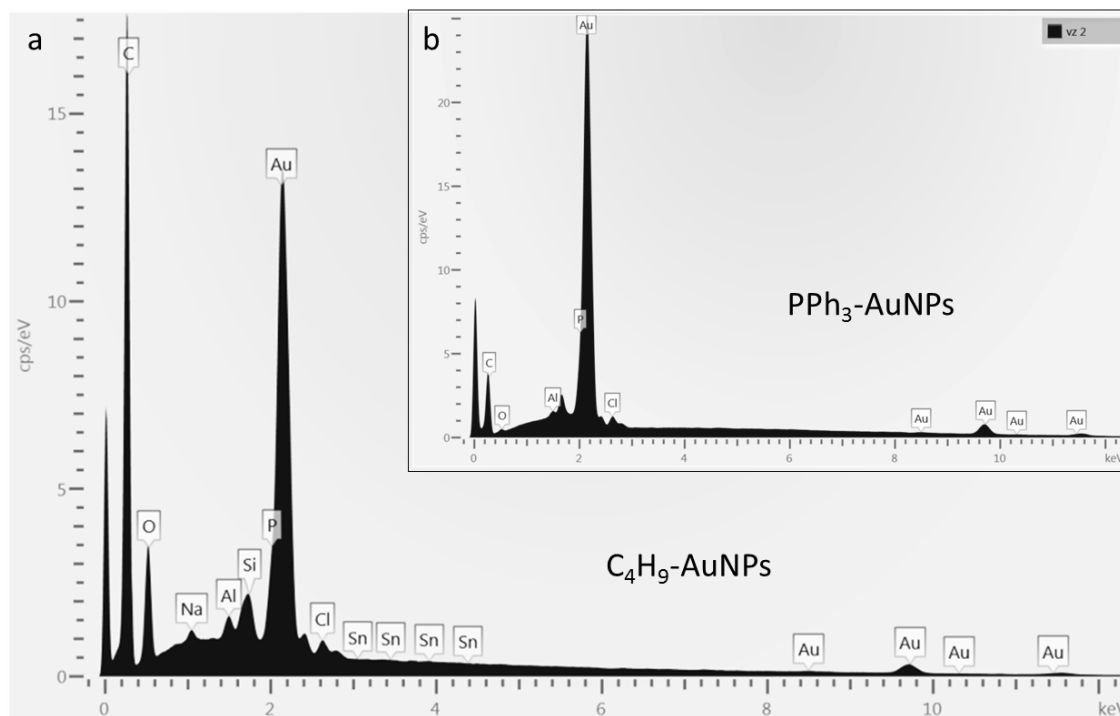
I po gelové filtraci obsahovaly připravené nanočástice dle EDS a ICP-MS značné procento hmotnosti cínu. Zároveň obsah kyslíku z analýzy AuNPs pomocí EDS (viz obr. 14a) by společně s cínem mohl naznačovat vznik oxidové vrstvy při zlatém povrchu zmiňovaný literaturou⁴⁵ uvedenou v teoretické části. Opakovaným čištěním roztoku modifikovaných nanočástic na koloně bylo docíleno značného snížení obsahu cínu již po druhém promytí (viz tab. 1).

gelová filtrace	Au [mg/l]	Sn [mg/l]	Au : Sn [%]
1 promytí	6,348	4,458	58,7 : 41,3
2 promytí	4,45	1,87	70,4 : 29,6

Tabulka 1: ICP-MS data o obsahu atomů cínu v produktu reakce PPh_3 -AuNPs s bis(tributylcínem) po 1. a 2. gelové filtraci na koloně.

Fakt, že dochází k vymývání cínu z nanočástic, svědčí spíše o dalších zatím nepopsaných vedlejších produktech obsahujících cín, než o teoretickém vymytí oxidové vrstvy. Nebylo totiž docíleno odstranění atomů Sn bezzbytků a navíc Kaletová a kol.⁴⁵ hovoří ve své práci o SnO_x vrstvách již při hodnotách koncentračního zlomku Sn/Au

pro alkylbutylstannany maximálně do 0,18 (pro rovinný zlatý povrch), kdežto zde nebylo dosaženo hodnoty nižší než 0,42. Obrázek 14 ukazuje prvkové složení připravených nanočástic. Kromě nečistot z okolí v podobě dalších kovů, je dobře patrná již poměrně nízká koncentrace prvku Sn ve vzorku po opakovaném čištění.



Obrázek 14: Prvková analýza EDS modifikovaných AuNPs s butylovými skupinami (a) a pro srovnání se skupinami trifenyfosfinovými (b).

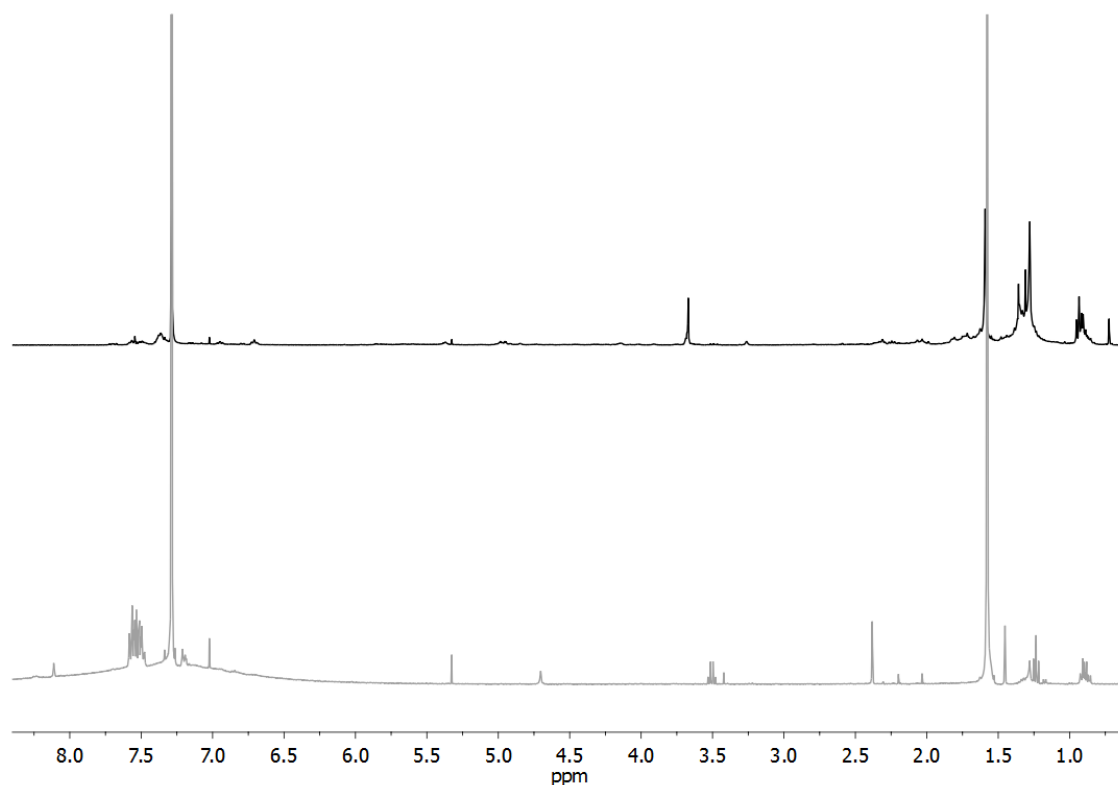
Navázání butylových skupin za současného odstoupení PPh_3 ligandů je podloženo obrázkem 15. Porovnáním NMR spekter AuNPs funkcionalizovaných PPh_3 a C_4H_9 skupinami bylo zjištěno, že signály od vodíků pocházejících z aromatických skupin v PPh_3 po reakci s organocínčitými sloučeninami téměř kompletně vymizí a objeví se signály značící přítomnost alkylového řetězce. Pro hrubý přehled významu jednotlivých signálů, je přiložena tabulka chemických posunů (viz tab. 2). Většina referenčních hodnot pochází z literatury.⁴⁸

skupina	$CHCl_3$	H_2O	$(PPh_3)AuCl$	PPh_3 -AuNPs	TOAB	C_4H_{10}	
δ [ppm]	7,26	1,56	7,5	6-8	3,4	0.88	1,35
multiplicita	singlet	singlet	multiplet	-	multiplet	triplet	multiplet

Tabulka 2: Přehled vybraných chemických posunů pro 1H NMR spektra.

Jak je možné si všimnout, jisté signály v pravé části spektra jsou patrné i u trifenyfosfinem stabilizovaných částic. To je způsobeno snadnou kontaminací vzorku alifatic-

kými sloučeninami z okolí (tuky), a proto je též poměrně obtížný přesnější rozbor těchto píků. V rámci této práce je však postačující důkaz změna signálu v oblasti výskytu aromatických sloučenin oproti oblasti zahrnující posuny pro alkanové řetězce.

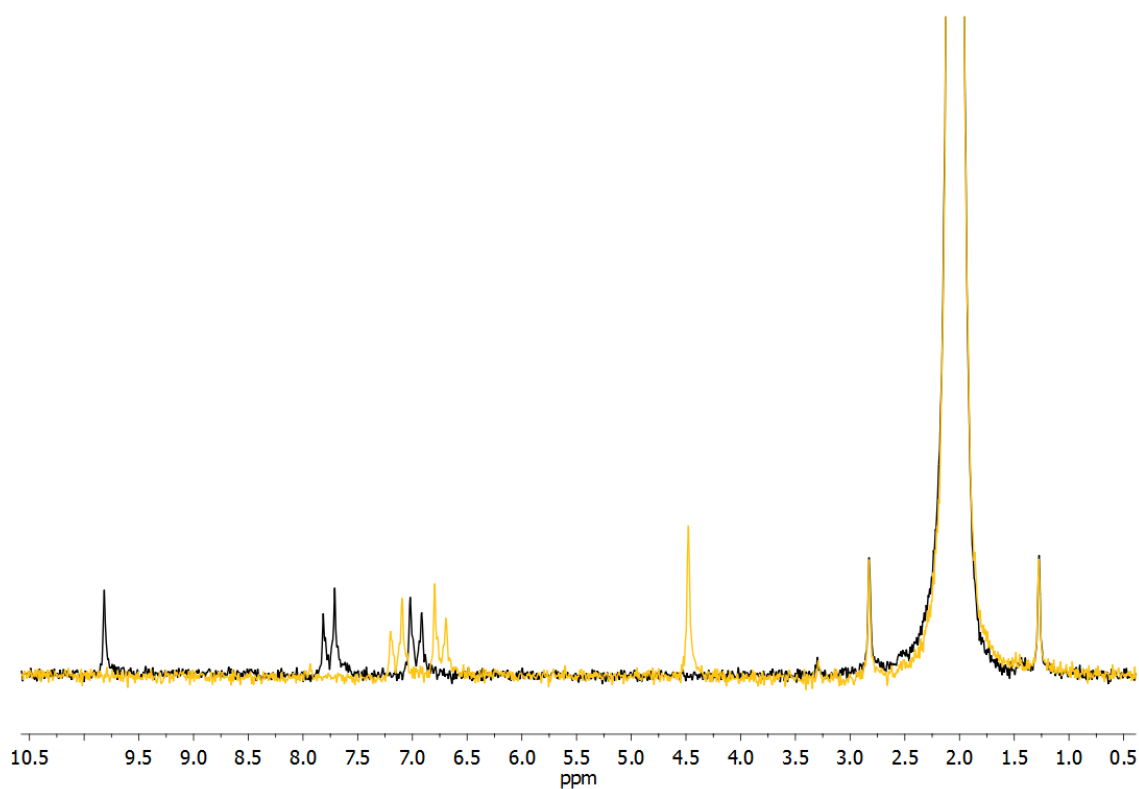


Obrázek 15: Porovnání NMR spekter před (dole) a po (nahore) funkcionalizaci butylovými skupinami.

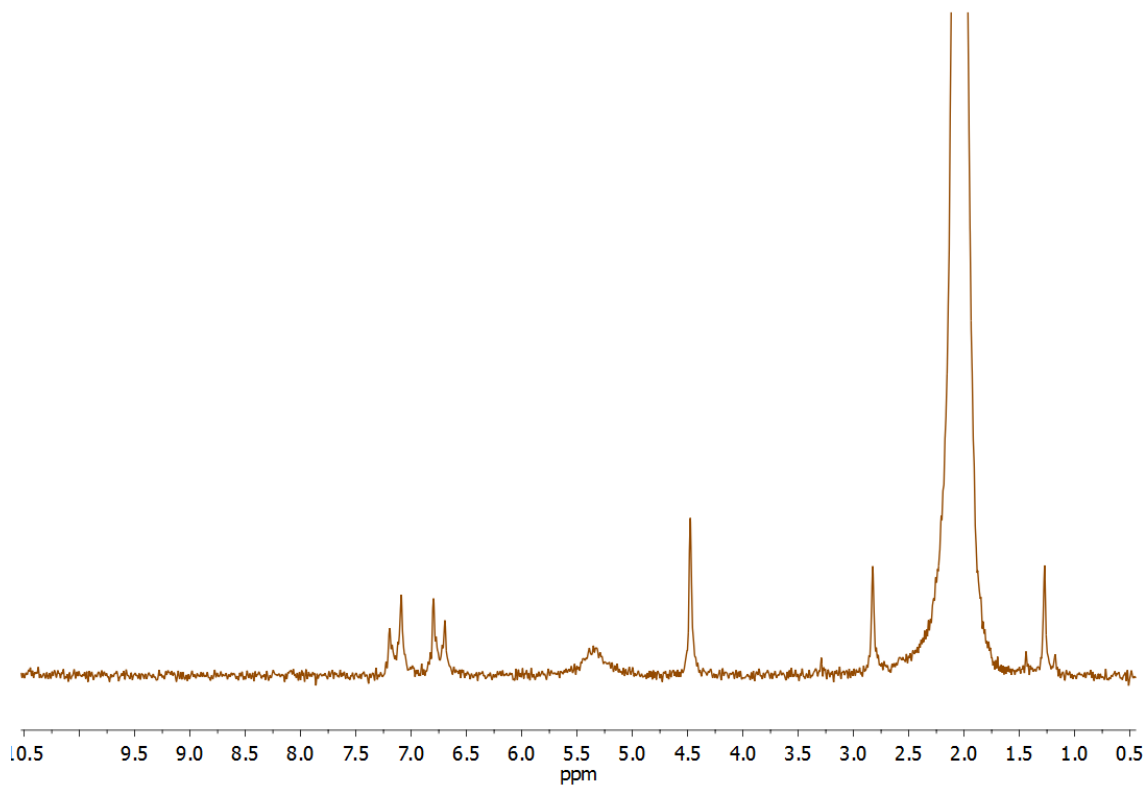
3.4.2 Katalýza

Pro studium katalytických vlastností připravených AuNPs s navázanými alkylovými řetězci byla vybrána oxidační reakce alkoholu. Tato reakce je v literatuře běžným příkladem pro použití katalyzátoru ve formě zlatých nanočástic. Pro nejčastěji uváděnou katalýzu oxidace CO na CO₂ nebylo k dispozici potřebné vybavení.

Byly použity dvě podobné sloučeniny se skupinou -OH. Katalýza byla vyzkoušena za různých podmínek na oxidaci *p*-HBA a benzylalkoholu. Jako první byla provedena pilotní studie ve dvoufázovém systému za použití PPh₃-AuNPs a dokonce i C₁₈H₃₇S-AuNPs, avšak vzhledem k rozpustnostem komponent nebyl výsledek uspokojivý a od tohoto postupu bylo odstoupeno. Následně již byly všechny experimenty prováděny s C₄H₉-AuNPs připravenými z dibutylcín ditosylátu.



Obrázek 16: ^1H -NMR referenční spektra *p*-HBA (zlaté) a *p*-hydroxybenzylaldehydu (černé) v acetonu.



Obrázek 17: NMR spektrum produktu reakce *p*-HBA a $\text{C}_4\text{H}_9\text{-AuNPs}$ v acetonu za přístupu vzduchu.

Nejprve byla vytvořena referenční data pro analýzu produktu katalyzované reakce. NMR spektra *p*-HBA a *p*-hydroxybenzylaldehydu jsou zobrazena na obrázku 16, přičemž identifikačním prostředkem jsou především signály chemických posunů protonů ze skupin -OH ($\delta \sim 4,5$ ppm) a -CHO ($\delta \sim 9,8$ ppm).

Při první reakci v acetonu byl roztok *p*-HBA s AuNPs přímo „proubláván“ proudem vzduchu. Vzhledem k negativnímu výsledku z dat NMR byla dále prováděna pro zjednodušení vždy nejprve TLC ze vzorku. Vzhledem k rychlému odpařování rozpouštědla byl též vyzkoušen průběh reakce pouze v otevřené baňce za přístupu vzduchu. Jelikož ani zde TLC nepotvrdila přítomnost aldehydu (skvrna vzorku detekovaná pod UV lampou byla ve stejné výšce jako standard *p*-HBA), bylo přistoupeno ke zvýšení reakční teploty na 60 °C. Porovnáním obrázků 16 a 17 lze snadno vyhodnotit, že výslednou sloučeninou, kterou obsahoval produkt aerobní oxidace je alkohol.

Vzhledem k předchozím neúspěšným reakcím byla vyměněna výchozí látka za nesubstituovaný benzylalkohol. Tato změna, a ani výměna rozpouštědla za toluen při současném zvýšení teploty, bohužel nevedla k přítomnosti benzaldehydu v reakční směsi, což bylo opět dokázáno pomocí TLC a ^1H NMR.

Stejných výsledků bylo tedy dosaženo ve všech experimentech, z čehož vyplývá, že k požadované reakci nedochází. Příčina může být hledána v mnoha aspektech, především v pravděpodobně špatně zvolených podmínkách katalytické reakce. Dále se Tsunoyama a kol.³⁴ zmiňují o tom, že u jimi připravených PVP-AuNPs navázaný polymer hraje značnou roli v aktivaci zlata pro umožnění průběhu katalýzy, což by mohlo naznačovat, že alkylový ligand takovouto funkci neplní. Pro obecnější výsledky by však byla nutná další rozsáhlejší studie katalytických vlastností alkylem stabilizovaných AuNPs prostřednictvím různých metod a chemických reakcí, která však přesahuje rámec této bakalářské práce.

4 Závěr

Teoretická část předkládané bakalářské práce se zabývá přípravou, vlastnostmi a aplikacemi zlatých nanočástic. Hlavní část literární rešerše je zaměřena na současné poznatky o povrchové modifikaci zlata, především na poměrně aktuální studie zabývající se navázáním organických sloučenin prostřednictvím přímé vazby Au-C. Zdůrazněny jsou též katalytické schopnosti těchto materiálů v mnoha běžných i složitějších chemických reakcích.

Cílem praktické části práce bylo připravit zlaté nanočástice funkcionalizované alkylovými řetězci s možností jejich použití v katalytických reakcích. Nejprve byly připraveny AuNPs stabilizované trifenylofosfinem. Tyto nanočástice byly následně modifikovány ligandovou výměnou za butylové skupiny pocházející z jednoho ze tří použitých organokovových prekurzorů – dibutylcín ditosylátu, bis(tributylcínu) nebo dibutylcín maleátu. Úspěšná modifikace zlatých nanočástic byla podložena změnami signálů v ^1H NMR spektru.

Pro studium katalytických vlastností AuNPs byla vybrána aerobní oxidace alkoholů. Bylo provedeno několik pokusů o převedení *p*-hydroxibenzylalkoholu a benzylalkoholu na příslušné aldehydy za pomoci připravených katalyzátorů na bázi AuNPs. Katalytické schopnosti alkylem modifikovaných AuNPs nebyly na této reakci potvrzeny, nicméně vzhledem k úzkému zaměření pouze na konkrétní příklad katalýzy nelze vyvrátit případnou katalytickou aktivitu v jiných reakcích (např. homocoupling⁴⁹ atp.).

5 Seznam literatury

- (1) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (3), 209–217.
- (2) *Wikipedia, the free encyclopedia*; 2016 (cit. 26.3.2016). Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Colloidal_gold&oldid=702135342
- (3) Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (1), 293–346.
- (4) Turkevich, J.; Stevenson, P.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55–75.
- (5) Frens, G. *Nat.-Phys. Sci.* **1973**, 241 (105), 20–22.
- (6) Sapsford, K. E.; Algar, W. R.; Berti, L.; Gemmill, K. B.; Casey, B. J.; Oh, E.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (3), 1904–2074.
- (7) Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G.; Vandervelden, W. *Chem. Berichte-Recl.* **1981**, 114 (11), 3634–3642.
- (8) Schmid, G.; Alexander, B. D.; Barthelmes, J.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H. V: *Inorganic Syntheses*, Ginsberg, A. P., ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1990, 214–218.
- (9) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 7, 801–802.
- (10) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D.; Kiely, C. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, (16), 1655–1656.
- (11) Narayanan, K. B.; Sakthivel, N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, 156 (1–2), 1–13.
- (12) Nune, S. K.; Chanda, N.; Shukla, R.; Katti, K.; Kulkarni, R. R.; Thilakavathy, S.; Mekapothula, S.; Kannan, R.; Katti, K. V. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (19), 2912–2920.
- (13) Baláž, P. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*; Springer Science & Business Media, **2008**.
- (14) Sylvestre, J. P.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (23), 7176–7177.
- (15) Alex, S.; Tiwari, A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 15 (3), 1869–1894.
- (16) Sajanalal, P. R.; Sreeprasad, T. S.; Samal, A. K.; Pradeep, T. *Nano Rev* **2011**, 2 (5883) (cit. 22.4.2016). Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3215190/>
- (17) Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, 147, 145–181.
- (18) Řezníčková, A.; Novotná, Z.; Kolská, Z.; Ulbrich, P.; Švorčík, V. *Chem. Listy* **2014**, 108 (9), 865–874.
- (19) Siegel, J.; Staszek, M.; Švorčík, V. *Chem. Listy* **2014**, 108, 1102–1112.
- (20) Gold Nanoparticles: Properties and Applications (cit. 19.3.2016). Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>
- (21) Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (17), 1870–1901.
- (22) Chanana, M.; Mateo, C.; Salgueirino, V.; Correa-Duarte, D. M. A. V: *Encyclopedia of Nanotechnology*, Bhushan, P. B., ed.; Springer Netherlands, 2012; 2621–2630.
- (23) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. *Gold Bull.* **2007**, 40 (4), 270–277.
- (24) Horikoshi, S.; Serpone, N. V: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*; Horikoshi, S., Serpone, N., ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013; 1–24 (cit. 13.5.2016). Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527648122.ch1/pdf>
- (25) Nguyen, D. T.; Kim, D.-J.; Kim, K.-S. *Micron* **2011**, 42 (3), 207–227.

- (26) Dharanivasan, G.; Riyaz, S. U. M.; Jesse, D. M. I.; Muthuramalingam, T. R.; Rajendran, G.; Kathiravan, K. *RSC Adv.* **2016**, 6 (14), 11773–11785.
- (27) Yeh, C.-H.; Zhao, Z.-Q.; Shen, P.-L.; Lin, Y.-C. *Sensors* **2014**, 14 (9), 16148–16158.
- (28) Thompson, D. T. *Nano Today* **2007**, 2 (4), 40–43.
- (29) Kirichenko, O. A.; Dayshan, N. A.; Redina, E. A.; Kapustin, G. I.; Mishin, I. V.; Tkachenko, O. P.; Kucherov, A. V.; Kustov, L. M. *Chem. Eng. J.* **2016**, 292, 62–71.
- (30) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Science* **2004**, 306 (5694), 252–255.
- (31) Takale, B. S.; Bao, M.; Yamamoto, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12 (13), 2005–2027.
- (32) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 2, 405–408.
- (33) Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Chem. – Eur. J.* **2002**, 8 (1), 28–35.
- (34) Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (20), 7086–7093.
- (35) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96 (4), 1533–1554.
- (36) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (4), 1103–1169.
- (37) Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (51), 12890–12891.
- (38) Jimenez-Ruiz, A.; Perez-Tejeda, P.; Grueso, E.; Castillo, P. M.; Prado-Gotor, R. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (27), 9596–9609.
- (39) Willey, T. M.; Vance, A. L.; van Buuren, T.; Bostedt, C.; Terminello, L. J.; Fadley, C. S. *Surf. Sci.* **2005**, 576 (1–3), 188–196.
- (40) Chen, W.; Widawsky, J. R.; Vázquez, H.; Schneebeil, S. T.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (43), 17160–17163.
- (41) Příbyl, V.; Break Junction, aneb jak změřit vodivost organické molekuly (cit. 28.4.2016). Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2014_08_jun.php
- (42) Cheng, Z.-L.; Skouta, R.; Vazquez, H.; Widawsky, J. R.; Schneebeil, S.; Chen, W.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6 (6), 353–357.
- (43) Hong, W.; Li, H.; Liu, S.-X.; Fu, Y.; Li, J.; Kaliginedi, V.; Decurtins, S.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (47), 19425–19431.
- (44) Scholz, F.; Kaletová, E.; Stensrud, E. S.; Ford, W. E.; Kohutová, A.; Mucha, M.; Stibor, I.; Michl, J.; von Wrochem, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4 (16), 2624–2629.
- (45) Kaletová, E.; Kohutová, A.; Hajduch, J.; Kaleta, J.; Bastl, Z.; Pospíšil, L.; Stibor, I.; Magnera, T. F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (37), 12086–12099.
- (46) Hutchison, J. E.; Foster, E. W.; Warner, M. G.; Reed, S. M.; Weare, W. W.; Buhro, W.; Yu, H. V. *Inorganic Syntheses*; Shapley, J. R., ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2004; 34, 228–232.
- (47) Woehrle, G. H.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (39), 9979–9981.
- (48) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (21), 7512–7515.
- (49) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Ichikuni, N.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Langmuir* **2004**, 20 (26), 11293–11296.