



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**OBTENCIÓN DE COMPÓSITOS: NANOPARTÍCULAS DE Ru(0)-DENDRONES PPH Y SUS
PROPIEDADES CATALÍTICAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA
M. en C. Nidia Guadalupe García Peña

TUTOR: Ma. del Rocío Redón de la Fuente
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, DISTRITO FEDERAL, OCTUBRE DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

- A los sinodales, Dra. Lena Ruiz Azuara, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Ronan Marie Le Lagadec, Dr. Hugo Morales Rojas y Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, por sus valiosos comentarios.
- A mi asesora, Dra. Ma. del Rocío Redón de la Fuente, por su guía, sus conocimientos, su paciencia, su amistad. Este trabajo le pertenece.
- A mi comité tutorial, Dra. Lioudmila Fomina y Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro, que han supervisado y aportado tanto a este trabajo.
- A CONACyT, por la beca otorgada para mis estudios de Doctorado (número de becario 216110; número de beca 315670). Así como la beca mixta de Movilidad en el extranjero, para una estancia doctoral en el Laboratorio de Química de Coordinación, LCC-CNRS, en Toulouse, Francia (número de beca 290674).
- A CONACyT, por el financiamiento para la realización de este proyecto (número de proyecto 167356).
- A PAPIIT, por el financiamiento para la realización de este proyecto (números de proyecto IN116411 y IN117514).
- A la Dra. Ana Leticia Fernández, por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de difracción de Rayos X (XRD) de polvos cristalinos, en la Facultad de Estudios Superiores campus Cuautitlán (FES-Cuautitlán), de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Al Dr. Alberto Herrera, por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de espectroscopia por fotones emitidos por Rayos X (XPS), en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), campus Juriquilla, Querétaro.
- A la Dra. Mariela Bravo Sánchez y el Dr. Gustavo Gómez Sosa, por su pericia al realizar los análisis de XPS.
- A la Dra. Anne-Marie CAMINADE, *directrice de recherche 1ère classe* del grupo *Dendrimères et Hétérochimie* del *Laboratoire de Chimie de Coordination du Centre National de Recherche Scientifique*, UPR 8241, (LCC-CNRS), en Toulouse, Francia, por la oportunidad para realizar una estancia doctoral en su laboratorio.
- Al Dr. Cédric Olivier TURIN, *chargé de recherche de 1ère classe* del grupo *Dendrimères et Hétérochimie* del *Laboratoire de Chimie de Coordination du Centre National de Recherche Scientifique*, UPR 8241, (LCC-CNRS), por su guía y conocimientos durante mi estancia doctoral en Toulouse.
- Al Dr. Pedro Blas González Pérez, por su conocimiento, su tiempo, su guía y, sobre todo, por su amistad. Gracias por acoger a una mexicana perdida en el sur de Francia. Gracias a Nieves.
- A mis amig@s, que la amistad que empezó con la Facultad dure para siempre.
- A los chic@s con los que compartí laboratorio, gracias por todo. No los olvidaré.
- A mi padre, quien es la causa de este doctorado.
- A mi familia, mis hermanas, mi madre, mi tío, mis perros, a los cuales quiero con toda el alma.
- A mi esposo, el hombre de mi vida.

Realización de la investigación

La presente investigación se llevó a cabo en el Laboratorio del Materiales y Nanotecnología, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico perteneciente a la UNAM (CCADET-UNAM), ubicado en Ciudad Universitaria, bajo la supervisión de la Dra. María del Rocío Redón de la Fuente.

Adicionalmente, la parte orgánica de ésta se realizó en el grupo *Dendrimères et Hétérochimie* del *Laboratoire de Chimie de Coordination du Centre National de Recherche Scientifique* (UPR 8241, LCC-CNRS), en Toulouse, Francia, durante una estancia doctoral de un año. Esta parte de la investigación fue dirigida por el Dr. Cédric-Olivier TURRIN, *chargé de recherche de 1ère classe* (CR1), y bajo la responsabilidad de la Dra. Anne-Marie CAMINADE, *directrice de recherche 1ère classe*.

Artículo y presentación en congresos

Como resultado de la presente investigación se generó un artículo con referencia:

N.G. García-Peña, R. Redón, A. Herrera-Gomez, A.L. Fernández-Osorio, M. Bravo-Sanchez, G. Gomez-Sosa. Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *340*, 25-34.

Así mismo, parte de la investigación fue presentada en el congreso internacional “5th International Conference NANOCON 2013” bajo la modalidad de poster, cuyo título fue: “Green Solventless Synthesis of Ruthenium(0) nanoparticles”. Este congreso se llevó a cabo en el Hotel Voronez I, Brno, República Checa, durante las fechas 16-18 de octubre de 2013.

Al hombre que ya no está, pero que siempre estará. A mi compañero de vida, mi razón, mi motivo. A mi madre y mis hermanas, que saben que siempre estaré allí. A mi tío, a mis hermanos del alma.

Tabla de abreviaturas

Ar = Argón

EDS = espectroscopia de dispersión de energía

HR-TEM = microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

L = litro

M = molar

MAS-NMR = resonancia magnética nuclear en estado sólido con giro al ángulo mágico

mg = miligramos

mL = mililitros

μL = microlitros

nm = nanómetros

NMR = resonancia magnética nuclear

np = nanopartículas

ppm = partes por millón

RMN = resonancia magnética nuclear

Ru = rutenio

THF = tetrahidrofurano

Uv-vis = ultravioleta y visible

XPS = espectroscopia de electrones fotoemitidos por Rayos X

XRD = Difracción de rayos X de polvos cristalinos

Índice

Agradecimientos	
Dedicatoria	
Tabla de abreviaturas	
Índice.....	9
Índice de Figuras y Tablas.....	15
1. Resumen.....	23
2. Antecedentes	
2.1. Nanopartículas.....	25
2.1.1. Nanopartículas antes de la nanociencia.....	25
2.1.2. Primeros estudios científicos sobre nanopartículas y nacimiento de la nanociencia.....	27
2.1.3. Definición y propiedades.....	29
2.1.4. Métodos de síntesis y estabilización.....	33
2.2. Mecanoquímica.....	35
2.3. Nanopartículas de metales nobles.....	39
Rutenio.....	40
2.4. Dendrímeros.....	42
2.4.1. Concepción de la estructura dendrímica.....	42
2.4.2. Definición y propiedades.....	46
2.4.3. Síntesis de dendrímeros.....	49
2.5. Compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles.....	51
3. Planteamiento del problema	
3.1. Objetivos.....	57
3.1.1. Objetivo general.....	57
3.1.2. Objetivos particulares.....	57
3.2. Hipótesis.....	58
4. Procedimiento experimental	
4.1. Reactivos y disolventes usados.....	59
4.2. Instrumentos.....	60
4.3. Software especializado.....	61
4.4. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes.....	61
4.4.1. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método mecanoquímica.....	61
4.4.2. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método solvotérmico coloidal.....	62

4.4.3. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por uso de borohidruro de sodio en medio coloidal.....	62
4.5. Síntesis de dendrones fosforados.....	63
- 4-(dodeciloxi)yodobenceno (1)	63
- 4-(hexadeciloxi)yodobenceno (2)	64
- Difenilfosfina (3)	64
- N'-metil-N-(diclorotiofosforil)hidracina (4)	65
- 4-(dodeciloxi)benzaldehído (5)	66
- 4-(hexadeciloxi)benzaldehído (6)	66
- 4-(difenilfosfino)fenol (7)	67
4.5.1. Síntesis de dendrones fosforados de generación cero.....	68
4.5.1.1. C ₁₂ G0.....	68
4.5.1.2. C ₁₆ G0.....	69
4.5.2. Síntesis de dendrones fosforados de primera generación.....	70
4.5.2.1. C ₁₂ G1.....	70
- Síntesis de compuesto 8.....	70
- Síntesis de C ₁₂ G1.....	70
4.5.2.2. C ₁₆ G1.....	71
- Síntesis de compuesto 9.....	71
- Síntesis de C ₁₆ G1.....	72
4.5.3. Síntesis de dendrones fosforados de segunda generación.....	73
4.5.3.1. C ₁₂ G2.....	73
- Síntesis de compuesto 10.....	73
- Síntesis de compuesto 11.....	74
- C ₁₂ G2.....	75
4.5.3.2. C ₁₆ G2.....	77
- Síntesis de compuesto 12.....	77
- Síntesis de compuesto 13.....	78
- Síntesis de C ₁₆ G2.....	79
4.6. Síntesis de compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio cerovalente.....	80
4.6.1. Síntesis de compósitos de generación cero-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C _x G0)	80
- Ru ⁰ -C ₁₂ G0.....	80
- Ru ⁰ -C ₁₆ G0.....	80
4.6.2. Síntesis de compósitos dendrón de primera generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C _x G1)	80
- Ru ⁰ -C ₁₂ G1.....	80

- Ru ⁰ -C ₁₆ G1.....	81
4.6.3. Síntesis de compósitos dendrón de segunda generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C _x G2).....	81
- Ru ⁰ -C ₁₂ G2.....	81
- Ru ⁰ -C ₁₆ G2.....	81
4.6.4. Pruebas de oxidación del dendrón C ₁₂ G2 para identificar la señal en 26-27 ppm detectada en ³¹ P MAS NMR.....	81
4.6.5. Síntesis de compósito dendrón de primera generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C ₁₂ G1) sintetizando primero las nanopartículas y posteriormente suspendiendo en una disolución de dendrón C ₁₂ G1.....	82
4.7. Aplicación catalítica: Hidrogenación de estireno.....	82
4.7.1. Elaboración de las curvas de calibración.....	83
4.7.2. Pruebas catalíticas.....	84
4.7.3. Reciclaje de compósitos.....	85
5. Resultados	
5.1. Síntesis de nanopartículas cerovalentes.....	87
5.1.1. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método mecanoquímica..	87
5.1.2. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método solvotérmico coloidal.....	101
5.1.3. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por uso de borohidruro de sodio en medio coloidal.....	107
5.2. Síntesis de dendrones fosforados.....	112
5.2.1. Síntesis de dendrones fosforados de generación cero (C ₁₂ G0 y C ₁₆ G0).....	112
5.2.2. Síntesis de dendrones fosforados de primera generación (C ₁₂ G1 y C ₁₆ G1).....	113
5.2.3. Síntesis de dendrones fosforados de segunda generación(C ₁₂ G2 y C ₁₆ G2).....	113
5.3. Síntesis de compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio cerovalente.....	113
5.3.1. Síntesis de compósitos de dendrón de generación cero-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C _x G0)	115
5.3.2. Síntesis de compósitos dendrón de primera generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C _x G1)	129
5.3.3. Síntesis de compósitos dendrón de segunda generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru ⁰ -C _x G2)	134
5.3.4. Pruebas de oxidación del dendrón C ₁₂ G2 para identificar la señal en 26-27 ppm detectada en ³¹ P MAS NMR.....	143
5.4. Aplicación catalítica: Hidrogenación de estireno.....	147
5.4.1. Optimización de condiciones de reacción.....	147
5.4.2. Pruebas catalíticas con dispersiones en tolueno.....	148
5.4.3. Pruebas catalíticas con dispersiones en tetrahidrofurano (THF).....	150
5.4.4. Aspectos de los compósitos después de catálisis.....	154

-Ru ⁰ -C _x G0.....	154
-Ru ⁰ -C _x G1.....	155
-Ru ⁰ -C _x G2.....	156
6. Conclusiones.....	159
7. Bibliografía.....	161
8. Anexo A. Curvas de calibración en cromatografía de gases.....	171
9. Anexo B. Espectros de dispersión de energía (EDS).....	177
10. Anexo C. Pruebas catalíticas de hidrogenación de estireno realizadas sobre los compósitos Ru ⁰ -C _x GY.....	187
11. Anexo D. Series de espectros.....	189
11.1. Espectro 01. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido del compuesto 4-(dodeciloxi)yodobenceno (1)	
11.2. Espectro 02. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido del compuesto 4-(hexadeciloxi)yodobenceno (2)	
11.3. Espectro 03. Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en estado líquido del compuesto Difenilfosfina (3)	
11.4. Espectro 04. Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en estado líquido del compuesto N'-metil-N-(diclorotiofosforil)hidracina (4)	
11.5. Espectro 05. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido del compuesto 4-(dodeciloxi)benzaldehído (5)	
11.6. Espectro 06. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido del compuesto 4-(hexadeciloxi)benzaldehído (6)	
11.7. Espectros 07. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto 4-(difenilfosfino)fenol (7)	
11.8. Espectros 08. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del dendrón C ₁₂ G0	
11.9. Espectros 09. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del dendrón C ₁₆ G0	
11.10. Espectros 10. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto 8	
11.11. Espectros 11. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del dendrón C ₁₂ G1	
11.12. Espectros 12. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto 9	
11.13. Espectros 13. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del dendrón C ₁₆ G1	
11.14. Espectros 14. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto 10	
11.15. Espectros 15. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto 11	
11.16. Espectros 16. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del dendrón C ₁₂ G2	

- 11.17. **Espectros 17.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto **12**
- 11.18. **Espectros 18.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del compuesto **13**
- 11.19. **Espectros 19.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado líquido del dendrón C₁₆G2
- 11.20. **Espectros 20.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del compósito Ru⁰-C₁₂G0
- 11.21. **Espectros 21.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del compósito Ru⁰-C₁₆G0
- 11.22. **Espectros 22.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del compósito Ru⁰-C₁₂G1
- 11.23. **Espectros 23.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del compósito Ru⁰-C₁₆G1
- 11.24. **Espectros 24.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del compósito Ru⁰-C₁₂G2
- 11.25. **Espectros 25.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del compósito Ru⁰-C₁₆G2
- 11.26. **Espectros 26.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido del dendrón C₁₆G2
12. Artículo publicado.....251

Índice de tablas y figuras

Capítulo 2:

- **Figura 2.01.** La copa de Licurgo (Roma, siglo IV a.C.), uno de los primeros ejemplos del uso de nanopartículas en materiales sintetizados por el hombre.
- **Figura 2.02.** (a) Vidrio de Murano, región del Véneto, Italia; y (b) vidrio de Bohemia, República Checa.
- **Figura 2.03.** Mural de la ciudad maya de Bonampak, Chiapas, donde se puede observar al pigmento azul maya.
- **Figura 2.04.** Primer ejemplo de una fotografía conservado, obtenido por el francés Joseph Nicéphore Niépce en 1827, en Saône-et-Loire.
- **Figura 2.05.** Coloides de oro sintetizados por Faraday.
- **Figura 2.06.** Ultramicroscopio desarrollado por Richard Adolf Zsigmondy y Henry Siedentopf.
- **Figura 2.07.** Fotografía del célebre físico estadounidense Richard Feynman.
- **Figura 2.08.** Niveles energéticos en (a) un material macrocristalino, (b) un material nanocristalino en un régimen de confinamiento débil y (c) un material nanocristalino en un régimen de confinamiento fuerte.
- **Figura 2.09.** Fluorescencia de coloides de nanopartículas “core-shell” de CdSe-CdS.
- **Figura 2.10.** Fronteras de grano en materiales nanoestructurados.
- **Figura 2.11.** Diferencia en la esfera de coordinación de un átomo en la superficie (sombreado) y un átomo dentro del sólido (en blanco).
- **Figura 2.12.** Crecimiento en el área superficial de un cubo de 1 cm de arista, al ser dividido en pequeños cubos de hasta 1 nm de arista.
- **Figura 2.13.** Gráfica de tamaño de nanopartícula contra temperatura de fusión de una serie de nanopartículas de indio sintetizadas en una matriz de vycor y CPG (controlled-pore glass).
- **Figura 2.14.** Estabilización electrostática de las nanopartículas.
- **Figura 2.15.** Estabilización estérica de las nanopartículas.
- **Figura 2.16.** Fotografía de Wilhelm Ostwald.
- **Figura 2.17.** Efectos causados por la activación mecánica: (a) Defectos; (b) Dislocaciones; (c) Nuevas superficies de contacto; (d) y Modificación de longitudes de enlace.
- **Figura 2.18.** Diseños de molinos utilizados en mecanoquímica: (a) Molino de bolas, (b) molino planetario, (c) molino de vibración, (d) molino de agitación de bolas, (e) molino de giro, (f) molino de rodillos.
- **Figura 2.19.** Fases de rutenio metálico.
- **Tabla 2.1.** Entalpías normales de formación de algunas especies de rutenio.
- **Figura 2.20.** Especies de P(V) usadas como estabilizantes de partículas de rutenio(0).
- **Figura 2.21.** Estructura del polímero hiperramificado, reportado por Flory en 1949.
- **Figura 2.22.** *Moléculas pulpo*, sintetizadas en 1974 por el grupo de Vögtle.
- **Figura 2.23.** Síntesis iterativa del dendrímero PAMAM (poli(amidoamina)).

- **Figura 2.24.** Síntesis de sistemas arborol.
- **Figura 2.25.** Dendrímeros poli(aril éter), sintetizados por método convergente por Fréchet.
- **Figura 2.26.** Dendrímeros aromáticos, sintetizados por estrategia convergente.
- **Figura 2.27.** Dendrímeros fosforados sintetizados por el grupo de Caminade y Majoral. (a) Dendrímero sintetizado inicialmente y (b) dendrímero fosforado con centro ciclotrifosfaceno, con crecimiento acelerado.
- **Figura 2.28.** Ruta sintética usada para obtener los dendrímeros fosforados de Caminade.
- **Figura 2.29.** Estructura general de una molécula dendrímica: centro, generaciones y grupos funcionales terminales o periferia.
- **Figura 2.30.** Comportamiento de la viscosidad de una serie de disoluciones de dendrímeros de generaciones distintas, en comparación a un polímero de tamaño similar.
- **Figura 2.31.** Cambios estructurales que sufren los dendrímeros de generaciones pequeñas al ser sometidos a diferentes condiciones del medio.
- **Figura 2.32.** Contraste entre las estructuras blanda (a) y dura (b) en las moléculas dendrímicas de generaciones pequeñas y grandes.
- **Figura 2.33.** Estrategia divergente de síntesis de dendrímeros. La molécula se construye desde el interior hacia el exterior de la molécula.
- **Figura 2.34.** Estrategia convergente de síntesis de dendrímeros. Se sintetizan inicialmente las ramas de dendrímero, para después acoplarlas al centro.
- **Figura 2.35.** Ruta sintética ortogonal para la obtención de dendrímeros.
- **Figura 2.36.** Estructuras de los dos tipos de compósitos dendrímero-nanopartícula
- **Figura 2.37.** Síntesis de compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles, de acuerdo por el método popularizado por Crooks.
- **Figura 2.38.** Síntesis de compósitos dendrímero-nanopartículas por desplazamiento galvánico.
- **Figura 2.39.** Síntesis de nanopartículas bimetálicas por los métodos desarrollados por Crooks.
- **Figura 2.40.** Recuperación de dendrímeros de compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles.
- **Figura 2.41.** Métodos de recuperación usados para el reciclaje de compósitos nanopartícula-dendrímero
- **Figura 2.42.** Depósitos de nanopartículas en materiales homogéneos mediados por compósitos dendrímero-nanopartículas.
- **Figura 2.43.** Método, por osmosis, de purificación de compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles.

Capítulo 4:

- **Tabla 4.01.** Adiciones de borohidruro de sodio, de acuerdo a las variaciones de relaciones estequiométricas establecidas.
- **Figura 4.01.** Síntesis de 4-(dodeciloxi)yodobenceno (1).
- **Figura 4.02.** Síntesis de 4-(hexadeciloxi)yodobenceno (2).

- **Figura 4.03.** Síntesis de difenilfosfina (3).
- **Figura 4.04.** Síntesis de tiofosforilhidrazida (4).
- **Figura 4.05.** Síntesis de 4-(dodeciloxi)benzaldehído (5).
- **Figura 4.06.** Síntesis de 4-(hexadeciloxi)benzaldehído (6).
- **Figura 4.07.** Síntesis de 4-(difenilfosfino)fenol (7).
- **Figura 4.08.** Síntesis de $C_{12}G0$.
- **Figura 4.09.** Síntesis de $C_{16}G0$.
- **Figura 4.10.** Síntesis de compuesto 8.
- **Figura 4.11.** Síntesis de $C_{12}G1$.
- **Figura 4.12.** Síntesis de compuesto 9.
- **Figura 4.13.** Síntesis de $C_{16}G1$.
- **Figura 4.14.** Síntesis de compuesto 10.
- **Figura 4.15.** Síntesis de compuesto 11.
- **Figura 4.16.** Síntesis de $C_{12}G2$.
- **Figura 4.17.** Síntesis de compuesto 12.
- **Figura 4.18.** Síntesis de compuesto 13.
- **Figura 4.19.** Síntesis de $C_{16}G2$.
- **Figura 4.20.** Hidrogenación de estireno y sus posibles productos de reacción.
- **Tabla 4.02.** Condiciones utilizadas en la reacción de hidrogenación de estireno, usando el compósito $Ru^0-C_{12}G1$
- **Tabla 4.03.** Masas empleadas en la curva de calibración del estireno (1) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones (inyectadas tres veces cada una) de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas.
- **Tabla 4.04.** Programa de calentamiento utilizada para el cromatógrafo de gases.
- **Tabla 4.05.** Condiciones de reacción empleadas para pruebas catalíticas.

Capítulo 5:

- **Figura 5.001.** Algunas especies de Rutenio presentes en el cloruro de rutenio comercial ($RuCl_3 \cdot nH_2O$).
- **Figura 5.002.** Reacciones de desplazamiento de iones cloruro y moléculas de agua, en una especie de cloruro de rutenio comercial.
- **Figura 5.003.** Difractograma de nanopartículas obtenidas por método mecanoquímica, previo a lavados.
- **Figura 5.004.** Difractograma de rayos X de la muestra de cloruro de rutenio/borohidruro de sodio con relación 1:2.75.
- **Figura 5.005.** Difractograma de rayos X de la muestra de cloruro de rutenio comercial/borohidruro de sodio con relación 1:0.75.

- **Figura 5.006.** Estudios de difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos de todas muestras de nanopartículas de rutenio cerovalente sintetizadas por método en ausencia de disolventes.
- **Figura 5.007.** Difractogramas de una muestra de nanopartículas de rutenio(0) calentada a diferentes temperaturas (de 100 a 700 °C), bajo atmósfera inerte (N₂).
- **Figura 5.008.** Micrografías de transmisión electrónica de nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes.
- **Figura 5.009.** Micrografías de alta resolución de nanopartículas de rutenio cerovalente sintetizado por método mecanoquímico y relación 1:7.75 (Ruⁿ⁺:BH₄⁻).
- **Figura 5.010.** Espectro de dispersión de energía electrónica de la muestra de nanopartículas de rutenio sintetizadas en ausencia de disolventes enviada a estudios de microscopia electrónica de transmisión.
- **Figura 5.011.** Espectro de dispersión Raman de una muestra de nanopartículas de Ru⁰ sintetizadas en ausencia de disolvente, con relación 1:7.75 (Ruⁿ⁺:BH₄⁻).
- **Figura 5.012.** Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X de la muestra de nanopartículas de rutenio sintetizadas por método mecanoquímico, usando una relación 1:7.75, Ruⁿ⁺/BH₄⁻.
- **Figura 5.013.** Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por rayos X en la zona de la señal de Ru 3d.
- **Figura 5.014.** Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por rayos X en la zona de la señal de O 1s.
- **Figura 5.015.** Difractograma de Rayos X de polvos de una muestra de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por método mecanoquímico y posteriormente calentada a 850 °C, durante 24 h, en aire.
- **Figura 5.016.** Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X, de una muestra de óxido de rutenio(IV) sintetizado mediante el calentamiento de nanopartículas de rutenio(0) a 850 °C, bajo condiciones ambientales durante 24 h.
- **Figura 5.017.** Espectro de electrones fotoemitido por Rayos X en la región de Ru 3d, para una muestra de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes y posteriormente calentadas a 850 °C, durante 24 h.
- **Figura 5.018.** Espectro alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X en la región de O 1s, para una muestra de óxido de rutenio(IV) obtenido calentando Ru(0) a 850 °C, 24 h, en aire.
- **Figura 5.019.** Espectro de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible para la formación de nanopartículas de rutenio(0) por método solvotérmico.
- **Figura 5.020.** Difractograma de Rayos X de nanopartículas de Ru(0) obtenidas por medio solvotérmico coloidal.
- **Figura 5.021.** (a) Micrografías electrónicas de transmisión del coloide de nanopartículas de rutenio(0) obtenido por método solvotérmico.
- **Figura 5.022.** Espectro de dispersión de energía de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por método solvotérmico.
- **Figura 5.023.** Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X de las nanopartículas de rutenio sintetizadas por método solvotérmico.

- **Figura 5.024.** Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X en la región de Ru 3d (línea punteada gris), de nanopartículas de Ru(0) sintetizadas por método solvotérmico.
- **Figura 5.025.** Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X de nanopartículas de rutenio(0) sintetizado por método solvotérmico en etilenglicol. Se detectan cuatro especies, entre ellas hidróxidos.
- **Figura 5.026.** Espectro de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible para la formación de nanopartículas de rutenio(0) por reducción con borohidruro en medio coloidal.
- **Figura 5.027.** Difractograma de rayos X de nanopartículas de rutenio sintetizadas en medio coloidal, por reducción con borohidruro de sodio (NaBH₄).
- **Figura 5.028.** Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de una muestra de nanopartículas de Ru(0) sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro.
- **Figura 5.029.** Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X, de las nanopartículas sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio en medio coloidal.
- **Figura 5.030.** Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS) en la región de Ru 3d, de las nanopartículas de rutenio sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio.
- **Figura 5.031.** Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS) en la región de O 1s, de las nanopartículas de rutenio sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio.
- **Figura 5.032.** (a) Nanopartículas de rutenio(0) que fueron intentadas suspender con el dendrón C₁₂G1, en tolueno recién destilado, donde únicamente pueden observarse aglomeraciones; (b) Micrografías de alta resolución de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes y suspendidas en tolueno recién destilado, en presencia del dendrón C₁₂G1 y su correspondiente convolución para obtener la difracción electrónica de los nanocristales observados.
- **Figura 5.033.** Difractograma de polvos del compuesto Ru-C₁₂G0 (rojo), comparado con un difractograma de partículas de rutenio cerivalentes (negro) y partículas de óxido de rutenio(IV) (azul). El difractograma indica la presencia de un producto distinto a los usados como comparación.
- **Figura 5.034.** Identificación de halita (cloruro de sodio, PDF#: 75-0306) en el difractograma obtenido para el compuesto Ru-C₁₂G0. Aunque no es el producto principal, sí es el más fácil detectado.
- **Figura 5.035.** Difractograma de compuesto Ru-C₁₂G0 (negro), una vez que ha sido exitosamente lavado, donde se observa una sola banda ancha, que parece ser el envoltorio de tres las difracciones de rutenio cerivalente informadas en esta región (PDF#: 06-0663, en rojo).
- **Figura 5.036. (a)** Micrografía electrónica de transmisión del compuesto Ru-C₁₂G0, dispersado en tolueno recién destilado, donde prácticamente no se observan aglomeraciones; con su correspondiente histograma de distribución de tamaño (b), a partir del cual se calcula un tamaño promedio de 2.20±0.37 nm.
- **Figura 5.037. (a)** Micrografía electrónica de transmisión del compuesto Ru-C₁₂G0, dispersado en THF seco, donde prácticamente no se observan aglomeraciones; con su correspondiente histograma de distribución de tamaño (b), a partir del cual se calcula un tamaño promedio de 1.99±0.27 nm.

- **Figura 5.038.** Espectro de fotones emitidos por Rayos X en toda la ventana espectral del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$, sintetizado en ausencia de disolventes.
- **Figura 5.039.** Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (a) en sólido del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$ y (b) en disolución del dendrón $\text{C}_{12}\text{G0}$ (disolvente CDCl_3).
- **Figura 5.040.** Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en estado sólido con giro al ángulo mágico (^{31}P solid-state MAS RMN) del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$.
- **Figura 5.041.** (a) Micrografía de transmisión del coloide $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$ en tolueno, donde se observa que las nanopartículas sintetizadas se encuentran bien dispersadas; (b) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula, con el que se determina un tamaño promedio de 1.98 ± 0.31 nm.
- **Figura 5.042.** (a) Micrografía de transmisión del coloide $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$ en THF seco, donde se observa que las nanopartículas se encuentran bien dispersas; (b) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula, con el que se determina un tamaño promedio de 2.09 ± 0.30 nm.
- **Figura 5.043.** Espectro de fotones emitidos por Rayos X de una muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$.
- **Figura 5.044.** Espectros de resonancia nuclear de carbono-13 (a) en sólido del compuesto $\text{Ru}\text{-C}_{16}\text{G0}$ y (b) en disolución del dendrón $\text{C}_{16}\text{G0}$ (CDCl_3).
- **Figura 5.045.** Espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido de fósforo-31 (^{31}P MAS NMR) del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$.
- **Figura 5.046.** (a y c) Micrografía de transmisión de los coloides $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ en tolueno, donde se observa que las nanopartículas sintetizadas se encuentran bien dispersadas, no obstante son evidentes algunas aglomeraciones; (b y d) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula de cada compuesto, con el que se determina un tamaño promedio de 2.24 ± 0.22 nm y 2.27 ± 0.29 nm, respectivamente.
- **Figura 5.047.** (a y c) Micrografía de transmisión de los coloides $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ en THF, donde se observa que las nanopartículas sintetizadas se encuentran bien dispersadas con algunas aglomeraciones; (b y d) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula de cada compuesto, con el que se determina un tamaño promedio de 2.10 ± 0.33 nm y 2.06 ± 0.33 nm, respectivamente.
- **Figura 5.048.** Patrón de difracción de rayos X de polvos nanocristalinos del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$.
- **Figura 5.049.** Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 en estado sólido de los compuestos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ (c), en comparación con los respectivos dendrones en disolución (CDCl_3) de los dendrones $\text{C}_{12}\text{G1}$ (b) y $\text{C}_{16}\text{G1}$ (d).
- **Figura 5.050.** Espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en estado sólido (^{31}P MAS NMR) de los compuestos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ (b).
- **Figura 5.051.** Micrografía electrónica de transmisión de los compuestos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ (b) dispersados, donde se muestran redes de nanopartículas; histogramas de dispersión de tamaño de nanopartícula a partir de los cuales se calcularon tamaños promedio de 2.66 ± 0.29 nm (c) y 2.84 ± 0.40 nm (d), respectivamente.
- **Figura 5.052.** Micrografía electrónica de transmisión de los compuestos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ (b) dispersados en THF, donde se muestran redes de nanopartículas; histogramas de dispersión de tamaño de nanopartícula a partir de los cuales se calcularon tamaños promedio de 2.44 ± 0.26 nm (c) y 2.81 ± 0.41 nm (d), respectivamente.

- **Figura 5.053.** Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 en estado sólido de los compósito Ru⁰-C₁₂G2 (a) y Ru⁰-C₁₆G2 (c); y en disolución de los dendrones C₁₂G2 (b) y C₁₆G2 (d), en CDCl₃ y CD₂Cl₂ respectivamente.
- **Figura 5.054.** Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido de fósforo-31 (³¹P MAS NMR) de dos muestra de los compósitos Ru⁰-C₁₂G2 (a) y Ru⁰-C₁₆G2 (b).
- **Figura 5.055.** Espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido del núcleo fósforo-31 (³¹P MAS NMR) de una muestra del dendrón C₁₆G2 puro.
- **Tabla 5.01.** Resumen de tamaños de nanopartícula determinados para los seis compósitos, dispersados en tolueno y en THF.
- **Figura 5.056.** Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución de fósforo-31 (³¹P NMR, THF-d₈) de una mezcla de cloruro de rutenio comercial con el dendrón C₁₂G2 1 h después de permanecer en agitación.
- **Figura 5.057.** Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución de fósforo-31 (³¹P NMR, THF-d₈) de una muestra de cloruro de rutenio comercial y el dendrón C₁₂G2, después de 72 horas.
- **Figura 5.058.** Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución del núcleo fósforo-31 (³¹P NMR, THF-d₈) de una muestra de cloruro comercial y el dendrón C₁₂G2, después de reducir con borohidruro de sodio.
- **Figura 5.059.** Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución (³¹P NMR, THF-d₈) de una muestra del dendrón C₁₂G2, después de agregar un pequeño exceso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂).
- **Tabla 5.02.** Resultados obtenidos para la hidrogenación catalítica de estireno mediada por los compósitos NPs de Ru⁰-dendrón PPH
- **Figura 5.060.** Gráficas de conversión y rendimiento de la hidrogenación de estireno catalizada por los compósitos Ru-dendrón PPH obtenidos en la presente investigación.
- **Tabla 5.03.** Resultados promedio calculados para las pruebas de hidrogenación catalítica de estireno, usando a los compósitos Ru⁰-C_xG_x.
- **Figura 5.061.** Gráficos de rendimiento para etilciclohexano, **2** (azul), rendimiento para etilbenceno, **1** (rojo) y conversión de estireno (verde).
- **Figura 5.062.** Estructuras que se propone adoptan los compósitos de generación cero, primera y segunda.
- **Figura 5.063.** Micrografías de los compósitos Ru⁰-C₁₂G0 (a) y Ru⁰-C₁₆G0 (b) antes y después de catálisis.
- **Figura 5.064.** Micrografías de los compósitos Ru⁰-C₁₂G1 (a) y Ru⁰-C₁₆G1 (b) antes y después de catálisis.
- **Figura 5.065.** Micrografías de los compósitos Ru⁰-C₁₂G2 (a) y Ru⁰-C₁₆G2 (b) antes y después de catálisis.
- **Tabla 5.04.** Tamaños promedio de partícula determinados para cada sistema dendrón-nanopartícula de rutenio(0) después de un ciclo de catálisis de hidrogenación de estireno. En todos los casos se observa un incremento en los tamaño antes de catálisis.

1. Resumen

El presente trabajo informa los esfuerzos realizados en la síntesis de manera sencilla, rápida, barata y limpia para obtener compósitos dendrón-nanopartículas de Ru(0) utilizando una ruta mecanoquímica. A través de este método, por demás conocido desde la antigüedad, ha sido posible la obtención de nanopartículas muy pequeñas, libres de óxidos, y libres de los subproductos usualmente formados en este tipo de reacciones de formación de nanopartículas. Así mismo, la síntesis de ha podido realizarse de manera muy rápida (hasta 2.5 horas, incluido el tiempo de purificación); con la utilización de menores cantidades de agente reductor, comparada con los métodos de síntesis más usuales; que permite la implementación de un sencillo método de purificación; y prescindiendo de reactivos en exceso caros o difíciles de manejar, como hidrógeno molecular.

Estas nanopartículas fueron caracterizadas por medio de difracción de Rayos X de polvos cristalinos (XRD), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopia Raman y espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X (XPS), el método de síntesis que nos permitió elucidar de forma inequívoca el estado de oxidación de las nanopartículas, así como comprobar la pureza de las nanopartículas.

Como complemento, el método de síntesis fue comparado con dos de los métodos de síntesis más utilizados en la literatura, la síntesis en medio coloidal utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y la síntesis en medio coloidal por método solvotérmico. Ambos demostraron dar resultados menos alentadores que el método mecanoquímico.

No obstante, la gran desventaja en la utilización de este método es la obtención de nanopartículas muy aglomeradas, por lo que se implementó el uso de una serie de seis dendrones (PPH), con un esqueleto tiofosforilhidrazina, desarrollados originalmente por el grupo de Caminade, en Toulouse, Francia. Estos dendrones fueron sintetizados, purificados y caracterizados durante la presente investigación, en el laboratorio de la Dra. Caminade. Los métodos de caracterización para estas moléculas orgánicas fueron: resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones de los núcleos fósforo-31, carbono-13 y protón (^{31}P , ^{13}C , ^1H RMN); análisis elemental; y espectrometría de masas.

Una vez obtenidos los dendrones PPH de generación cero ($\text{C}_{12}\text{G0}$ y $\text{C}_{16}\text{G0}$), uno ($\text{C}_{12}\text{G1}$ y $\text{C}_{16}\text{G1}$) y dos ($\text{C}_{12}\text{G2}$ y $\text{C}_{16}\text{G2}$), estos se utilizaron durante la síntesis de las nanopartículas de Ru(0), usando también el método en ausencia de disolventes, implementando un par de modificaciones, como es el caso del tiempo de reacción y el disolvente utilizado en los lavados del producto. Estos nuevos compósitos fueron sintetizados en 3 horas aproximadamente, incluyendo el tiempo de reacción, purificación y secado, lo cual conlleva un ahorro en tiempos de energía, tiempo y consumo de reactivos.

Los compósitos de generación cero ($\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$), uno ($\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$) y dos ($\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$), fueron caracterizados por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), a través del cual se pudo observar la morfología y tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas, así como el estado de oxidación de éstas; difracción de Rayos X de polvos cristalinos (XRD), no obstante este método únicamente sugirió una posible estructura cristalina; espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X (XPS), la cual no fue tan útil como en la primera parte de la investigación; y espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido con giro al ángulo mágico de los núcleos protón, carbono-13 y fósforo-31 (^1H , ^{13}C y ^{31}P MAS NMR), a través de la cual se pudo sugerir de manera muy sólida la existencia de una interacción dendrón-nanopartícula, así como la sobrevivencia de los dendrones con una estructura razonablemente intacta.

Para finalizar, los seis compósitos ya caracterizados y suspendidos en tolueno, fueron utilizados como catalizadores en la hidrogenación de estireno. Inicialmente, se buscaron condiciones óptimas, de tal manera que se pudieran encontrar condiciones “suaves” y competitivas con otras

nanopartículas informadas en la literatura. Después de una serie de experimentos con el compósito de primera generación, se establecieron las condiciones finales: Concentración total de Ru, 1.1 mmol de estireno, 3 bar de H₂, 3.5 h, 40 °C. Las mezclas de reacción fueron analizadas y cuantificadas por medio de cromatografía de gases, utilizando 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno.

Cada compósito fue evaluado tres veces para poder demostrar una reproducibilidad en los resultados obtenidos. No obstante esto último no fue posible. Por lo que se volvieron a preparar los sistemas dendrón-nanopartícula y, esta vez, se suspendieron en THF recién destilado y se mantuvieron en una atmósfera controlada. Con esta modificación en las condiciones de almacenamiento, se pudo obtener una regularidad en los resultados obtenidos.

De los dos posibles productos de reacción, etilbenceno y etilciclohexano, el primero se encontró mayoritariamente el primero. En tanto, el porcentaje de rendimiento para el segundo producto, nunca rebasó el 1.6%

Se observaron resultados ligeramente menores para los compósitos de generación cero (Ru⁰-C_xG0), con menor selectividad por el producto mayoritario (etilbenceno). Para los sistemas de primera (Ru⁰-C_xG1) y segunda generación (Ru⁰-C_xG2), por el contrario se observaron resultados similares. No obstante, únicamente el compósito de segunda generación (Ru⁰-C₁₂G2) pudo ser reciclado. Así mismo, el compósito de segunda generación Ru⁰-C₁₂G2 demostró ser catalíticamente activo aún a 0.1% de Ru total. Estas dos última pruebas descritas, dan una ventaja a los catalizadores de segunda generación sobre sus análogos de primera.

Una vez finalizadas las pruebas de catálisis, se tomaron muestras de los medios de reacción de cada compósito y se analizaron por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), para poder observar cambios en la morfología. Una vez más, se observó que los compósitos de primera (Ru⁰-C_xG1) y segunda generación (Ru⁰-C_xG2), tienen crecimientos menores, encontrándose que los últimos nunca rebasan 0.29 nm en el tamaño promedio determinado para las nanopartículas después de catálisis.

2. Antecedentes

2.1. Nanopartículas

2.1.1. Nanopartículas antes de la nanociencia

En los últimos años, el término nanopartícula ha surgido como uno de los temas más investigados en prácticamente todas las disciplinas de la ciencia (172,424 publicaciones únicamente en los últimos diez años [1]), sin embargo, las nanopartículas y su síntesis han coexistido con la humanidad desde tiempos muy antiguos.

Uno de los ejemplos más antiguos y mejor documentados sobre el uso de nanopartículas en artículos elaborados por civilizaciones antiguas, es la copa de Licurgo. Este objeto, fabricado en Roma en el siglo IV a.C., está constituido por nanopartículas de una aleación de oro y plata en una matriz de vidrio de sosa y cal [2] y es conocido por poseer la característica de cambiar de color (dicroísmo), dependiendo de la luz con la cual se le ilumine: un haz de luz difractada le otorga un color verde (iluminación desde el exterior), en tanto un haz transmitido (iluminación desde el interior) le confiere tonos rojos [3,4], como se puede observar en la *Figura 2.01*.



Figura 2.01. La copa de Licurgo (Roma, siglo IV a.C.), uno de los primeros ejemplos del uso de nanopartículas en materiales sintetizados por el hombre. Este objeto presenta la característica de cambiar de color dependiendo del tipo de luz que se haga incidir: luz difractada (verde) o luz transmitida (rojo).

Esta copa es un ejemplo sobresaliente del empleo de manera regular del vidrio rojo rubí en la fabricación de distintos materiales, los cuales resultaban muy vistosos debido al color tan vívido que se obtenía, por la civilización romana. Dicha coloración tan atrayente se obtiene debido a la fabricación de nanopartículas de oro, con tamaños menores a 100 nm atrapadas en matrices de vidrios artesanales [4]. No obstante, el método de síntesis empleado por la civilización romana se perdió, hasta que fue redescubierto por un alquimista alemán, Johann Knuckle, alrededor de 1670, a partir del libro *L'arte Vertraria*, escrito por el vidriero italiano Antonio Neri. A partir de este trabajo, se extendió el uso de coloides como supuestos elixires de la vida [3].

En este mismo uso, como colorantes de vidrio, son también destacados los trabajos en la elaboración de vidrios de distintos colores, inicialmente en la región del Véneto, en Italia, y posteriormente en la región de Bohemia, en república Checa, desde donde se extendió a toda Europa, durante la edad media y el renacimiento. Todos estos colores se deben a una multitud de nanopartículas óxidos de metales de transición, así como de metales nobles [2]. Dos ejemplos de este tipo de vidrios se muestran en la *Figura 2.02*.



Figura 2.02. (a) Vidrio de Murano (región del Véneto, Italia) y (b) vidrio de Bohemia. Ambos son ejemplos de nanopartículas de óxidos de metales de transición sintetizados en matrices de vidrios.

En América también existen ejemplos sobre usos tempranos de nanopartículas por civilizaciones mesoamericanas durante la época precolombina. El más sobresaliente proviene del pigmento usado en murales de distintas ciudades mayas, conocido actualmente como azul maya. Dicho pigmento, de un hermoso color turquesa como se puede observar en la *Figura 2.03*, donde se ilustra un mural de la ciudad maya de Bonampak, Chiapas, está compuesto de nanopartículas de óxidos y carbonatos de calcio y magnesio, de hierro, titanio y manganeso, atrapados en una matriz de paligorskita (filosilicato de magnesio y aluminio, $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)\cdot 4H_2O$) [5]. Es sobresaliente debido al tiempo que ha sobrevivido sin sufrir degradación, a pesar de las condiciones ambientales típicas de la zona maya.



Figura 2.03. Mural de la ciudad maya de Bonampak, Chiapas, donde se puede observar al pigmento azul maya.

Otras civilizaciones, como la china o la india, también son conocidas por haber usado pigmentos de óxidos de metales de transición en vidrios, porcelana y cerámica [6].

Así mismo, durante los siglos XII al XVIII, los aceros toleantinos y de damasco fueron muy conocidos por su dureza, durabilidad y resistencia a la ruptura. Esto se debe a que, durante las condiciones usadas para la formación de la aleación de acero, ahora también perdida, se forman pequeñas cantidades de nanotubos de carbono, así como nano alambres de cementita (carburo de hierro, Fe_3C) [7].

Otro ejemplo sobresaliente lo constituye el Daguerrotipo, antecedente de la fotografía, desarrollado a principios del siglo XIX. Este método de inmovilización de imágenes sin la necesidad de pintarlas, consiste en emulsiones de halogenuros de plata en matrices poliméricas, las cuales se reducen hasta obtener nanopartículas de plata que forman la imagen final. El primer ejemplo documentado, obtenido por Joseph Nicéphore Niépce en 1827, se muestra en la *Figura 2.04*.



Figura 2.04. Primer ejemplo de una fotografía conservado, obtenido por el francés Joseph Nicéphore Niépce en 1827, en Saône-et-Loire. Claro ejemplo del uso de nanopartículas de plata.

2.1.2. Primeros estudios científicos sobre nanopartículas y nacimiento de la nanociencia

Sin embargo, a pesar de todos los usos inadvertidos que se le había dado a las nanopartículas a lo largo de la historia, no es sino hasta 1957 cuando Michael Faraday [8,9] publicó una disertación en la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society*, titulada *Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light* [10]. En este trabajo se basó en observaciones propias realizadas sobre los vitrales de iglesias y catedrales, así como en la síntesis de coloides de oro (un ejemplo de estos coloides obtenidos por Faraday se muestra en la *Figura 2.05*) para explicar que el color de estas disoluciones se debe al tamaño de las nanopartículas presentes.



Figura 2.05. Coloides de oro sintetizados por Faraday.

Faraday usó un microscopio de proyección para demostrar una transformación en el color rojo inicial de los coloides sintetizados a azul simplemente al agregar sal [10]. A pesar de que no pudo explicar la razón de el cambio en el color, consideró que este efecto era una indicación de que *“la mera variación en el tamaño de las partículas provocaban una serie de colores distintos”* Y pese a no tener una idea acerca del tamaño real de las partículas causantes de la coloración, supuso que las ondas de luz eran *“grandes comparadas con las dimensiones de las partículas”*.

Posteriormente, en 1861, el término “coloide” fue introducido por primera vez, por Graham para describir la sedimentación extremadamente lenta y el estado no cristalino, dos aparentes características de disoluciones acuosas hechas de compuestos bien conocidos por ser insolubles in

agua, como el oro o la plata [11]. En su definición inicial, el término implicaba la suspensión de una fase (sólida o líquida), en una segunda fase, y era usado para suspensiones que no floculaban o sufrían depósitos espontáneos. Estas propiedades llevaron a Graham a postular que estas partículas coloidales deberían ser lo suficientemente grandes (tamaños mayores a 1 nm) y de tamaños relativamente pequeños para no precipitar (menores a 1 μm)

En 1899 Richard Adolf Zsigmondy logró preparar coloides de oro en dispersiones aún más pequeñas que las obtenidas por Faraday a partir de cloruro de oro, formaldehído y fósforo, como agente reductor. Con estos coloides, este químico y el físico Henry Siedentopf, lograron inventar un microscopio que logró sobrepasar los límites de resolución presentes en aquel tiempo [10] (*Figura 2.06*). Gracias a esta nueva invención, la cual les valió el premio Nobel de Química en 1925, fue posible iniciar la observación de partículas de oro tan pequeñas como 4 nm. Algunos autores aseguran que con este invento nació la nanociencia.

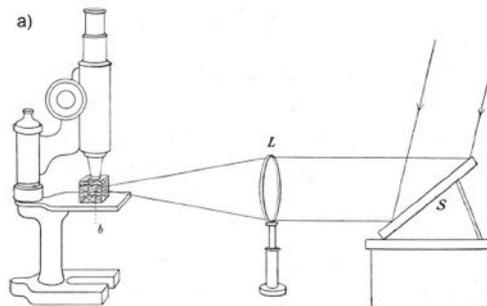


Figura 2.06. Ultramicroscopio desarrollado por Richard Adolf Zsigmondy y Henry Siedentopf.

En esta misma línea, de investigación, en 1936, Erwin Müller, quien trabajaba en el Laboratorio de Investigación Siemens, inventó el microscopio de emisión de campo (FEM), lo cual permitió obtener resoluciones aún mayores, casi atómicas, de los materiales [7].

No obstante estos primeros pasos en el desarrollo de la nanociencia, no fue sino hasta 1959 durante una reunión de la Sociedad Americana de Física [2] en Pasadena, California, que el ya famoso físico estadounidense, premio Nobel de Física de 1965, Richard Feynman, presentó una conferencia visionaria y profética titulada "*There is plenty of room at the bottom*" [2,6,7] (hay suficiente espacio en el fondo). En dicha conferencia, Feynman (*Figura 2.07*) hablaba sobre la posibilidad de controlar la síntesis de nuevos materiales hasta escalas atómicas. Así mismo, trataba sobre la necesidad de desarrollar instrumentos para hacer esto posible. Lo cual tendría consecuencias tecnológicas enormes para el futuro.

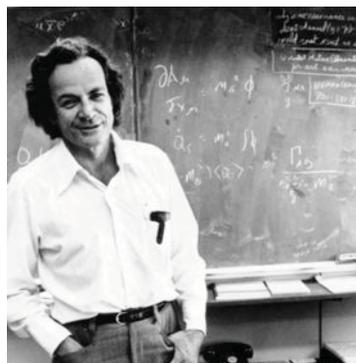


Figura 2.07. Fotografía del célebre físico estadounidense Richard Feynman.

Más de veinte años más tarde, en 1981, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, en el laboratorio de Zurich de IBM, inventaron el microscopio de escaneo por efecto túnel (STM), abriendo la puerta a la posibilidad de “observar” átomos individuales por primera vez [7]. Por este avance, ambos investigadores recibieron el premio nobel de física en 1986.

En 1986, Gerd Binnig en colaboración con Calvin Quate y Christoph Gerber, inventaron el microscopio de fuerza atómica (AFM), el cual posee la habilidad de ver, medir y manipular materiales a nivel atómico [6,7].

Con todas estas nuevas invenciones capaces de caracterizar materiales a nivel atómico, a partir de la década de 1980 se abrió la puerta a la investigación a nivel nano.

2.1.3. Definición y propiedades

Actualmente, el término nanopartícula es dado en muchos de los artículos y libros escritos acerca del tema de investigación. La mayoría de las definiciones dadas hacen referencia a los diámetros y longitudes que deben poseer para ser considerados como nanomateriales [12,13,14], en tanto otros toman en cuenta las propiedades que presentan para clasificar a los materiales como *nano* o macrocristalino. Sin embargo, la más completa de ellas mezcla a las dos anteriores para enunciar que una nanopartícula es “un agregado de átomos o moléculas entre 1 y 100 nm y de dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno” [2,15,16]. Lo cual implica que no es suficiente con que una estructura sea pequeña, también este tamaño sea menor, de tal manera que alguna de sus propiedades sea distinta a su contraparte macrocristalina.

Las nanopartículas, debido a las dimensiones que presentan, se encuentran en la frontera entre los materiales macrocristalino y los átomos y moléculas [17]. Por esta razón, exhiben propiedades que difieren de ambos tipos.

Entre las principales propiedades se destacan:

a) Confinamiento cuántico. En un sólido macrocristalino, no existe diferenciación en los niveles energéticos, ya que estos forman bandas continuas de energía [2,18], como se puede observar en la *Figura 2.08.a*. Sin embargo, cuando los electrones dentro de un material se encuentran restringidos a moverse en un espacio muy pequeño, debido a la disminución de tamaño de dicho material, se dice que están confinados. Y cuando esta región es tan pequeña, comparable a la longitud de onda asociada al electrón (conocida como longitud de De Broglie [2]), el comportamiento de los niveles energéticos cambian y se empiezan a diferenciar entre ellos, apareciendo bandas de energía y brechas donde no hay bandas, conocidas como brechas prohibidas (En la *Figura 2.08.b* se puede observar la aparición de bandas bien diferenciadas de valencia –inferior– y de conducción –superior–). Esto es denominado “comportamiento cuántico” en las nanopartículas. Aún más, si la disminución en el tamaño continúa, la diferenciación entre las bandas se hace más marcada y comienzan a asemejarse a los niveles energéticos presentes en escalas atómicas (En la *Figura 2.08.c* se percibe como las bandas de valencia y de conducción se han separado aún más).

Un efecto tangible en el cambio de las propiedades electrónicas en las nanopartículas se puede observar en las nanopartículas semiconductoras y sus propiedades ópticas. En la *Figura 2.09*, se muestran una serie de coloides *core-shell* de CdSe-CdS bajo luz ultravioleta, de tal manera que su fluorescencia es visible. El primer matraz contiene nanopartículas con tamaño promedio de 1.7 nm, en tanto el último tiene un tamaño de 6 nm, mientras los matraces intermedios poseen tamaños intermedios crecientes. El cambio en la coloración de la fluorescencia es reflejo del cambio en las bandas de energía y la brecha brecha prohibida que se presenta entre ellas [19].

El confinamiento cuántico en las nanopartículas y las nanoestructuras modifica, de la misma manera, las propiedades magnéticas de sólidos [20] normalmente no magnéticos o ferromagnéticos, al llegar a convertirlos en paramagnéticos o hasta superparamagnéticos, dependiendo de los

tamaños que tengan.

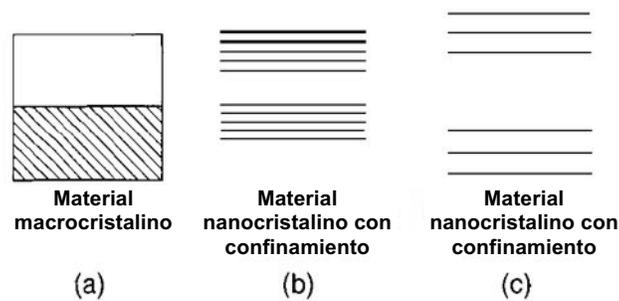


Figura 2.08. Niveles energéticos en (a) un material macrocristalino, (b) un material nanocristalino en un régimen de confinamiento débil y (c) un material nanocristalino en un régimen de confinamiento fuerte. En el último caso, la separación en los niveles energéticos empieza a asemejar al del material a nivel atómico.

También es el responsable en el cambio de las propiedades conductoras, no conductoras o semiconductoras de las nanopartículas, al existir una separación mayor entre las bandas de conducción y de valencia. Esto es muy evidente en las nanopartículas de metales, los cuales bajo condiciones macrocristalinas son conductoras, ya que las bandas de conducción y valencia están traslapadas. No obstante, al presentarse un efecto cuántico en las nanopartículas, las bandas de conducción y valencia se separan y presentan propiedades semiconductoras. Si se disminuye aún más el tamaño, las nanopartículas de metales pueden convertirse en no conductoras, como es el caso del oro nanoparticulado con tamaños menores a 1 nm [19]. Otro ejemplo claro de esto son el oro y cobre fotoluminiscente [21].



Figura 2.09. Fluorescencia de coloides de nanopartículas “core-shell” de CdSe-CdS. El color indica un tamaño promedio creciente, ya que el primer matraz (en azul), contiene nanopartículas con tamaños promedio de 1.7 nm, en tanto las últimas tienen un tamaño de 6 nm (rojo).

b) Propiedades mecánicas avanzadas. Se sabe que las propiedades mecánicas dependen de la densidad de defectos en su red cristalina, dislocaciones, relación superficie-volumen, así como tamaño de grano. Una disminución en el tamaño de grano afecta de manera significativa la dureza de dichos sólidos [22], ya que, si la fractura de los materiales tiende a ocurrir de manera preferencial por ciertos planos cristalinos, la presencia de una cantidad mucho mayor de fronteras (como se observa en la *Figura 2.10*), detiene la fractura del material completo [16]. De la misma manera, en las fronteras de grano pueden ocurrir desplazamientos, debido a los átomos con esferas de coordinación insaturadas y susceptibles de desplazarse, lo cual le otorga propiedades de superplasticidad, la habilidad de un material policristalino a sufrir deformaciones de tensión sin sufrir deformación

irreversible o fractura, a los materiales nanoestructurados.

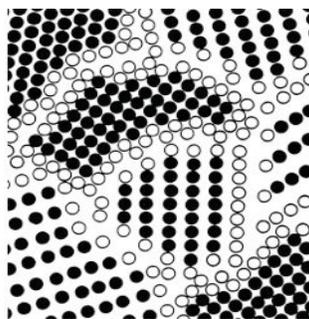


Figura 2.10. Fronteras de grano en materiales nanoestructurados. Estas fronteras de grano son las responsables del mejoramiento en las propiedades mecánicas en nanoestructuras.

c) Aumento en áreas superficiales. Normalmente, los átomos o moléculas en una superficie sólida no tienen sus esferas de coordinación completamente saturadas [6], a diferencia de lo que sucede con los átomos dentro de la estructura de los materiales, como se puede observar en la *Figura 2.11*, y es a través de estos sitios vacantes donde pueden ocurrir reacciones.

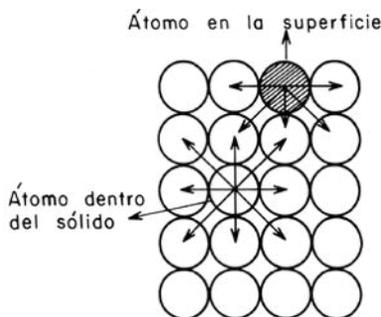


Figura 2.11. Diferencia en la esfera de coordinación de un átomo en la superficie (sombreado) y un átomo dentro del sólido (en blanco). Esta diferencia es la responsable de la alta reactividad en las nanopartículas.

Esto ocurre normalmente en todos los sólidos, sin embargo en los materiales macrocristalinos la relación átomos superficiales:átomos en el interior del material es tan pequeña que los átomos superficiales “inestables” no influyen significativamente en el comportamiento de los sólidos macrocristalinos. Sin embargo, cuando un sólido es finamente dividido, el área superficial crece, como se puede observar en la *Figura 2.12.*, de tal manera que una fracción importante de los átomos se encuentran en la superficie y comienzan a gobernar el comportamiento de las partículas [19]. Esto cambia el comportamiento de las nanopartículas y las hace útiles como catalizadores.

Es importante hacer notar que entre menos saturada esté la esfera de coordinación de un átomo, como es el caso de aquellos en la esquina del cubo ilustrado en la *Figura 2.11*, su reactividad será mucho mayor. Por lo cual, las nanopartículas con una mayor cantidad de átomos en esquinas y/o escalones tenderán a ser más reactivas [19].

No obstante, en esta reactividad mejorada también tiene una gran desventaja, convierte a las nanopartículas en especies termodinámicamente inestables [9,11], ya que todos estos átomos buscarán una manera de reaccionar y llenar su esfera de coordinación. Es esta la razón por la cual

las nanopartículas tienden a aglomerarse y precipitar de los medios en los que se encuentran. Por lo cual, se deben buscar métodos alternativos para estabilizar su superficie y evitar estas aglomeraciones.

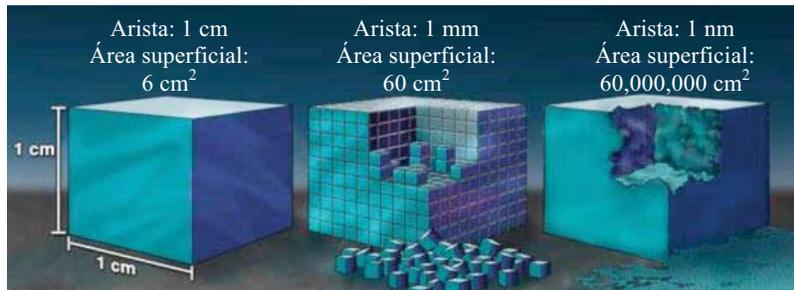


Figura 2.12. Crecimiento en el área superficial de un cubo de 1 cm de arista, al ser dividido en pequeños cubos de hasta 1 nm de arista. Se observa como el área superficial crece hasta 60 millones de cm^2 .

d) Cambio en las propiedades termodinámicas. Las transiciones de fase son un fenómeno colectivo [19]. Ya que las nanopartículas tienen pequeñas cantidades de átomos, comparadas con los materiales macrocristalinos, las transiciones de fase están menos definidas. A cierta temperatura, un grupo de nanopartículas pequeñas pueden diferir entre sí en cuanto a la fase en la que se encuentran; en tanto unas pueden ser sólidas, otras deben comportarse como fluidos. Ya que no se puede definir una fase en estas nanopartículas, la regla de las fases Gibbs pierde su sentido.

Una muestra sobre el cambio en las propiedades termodinámicas en materiales nanoparticulados se presenta en la disminución dramática en las temperaturas de fusión de estos, comparados con sus análogos macrocristalinos [19,20]. Este fenómeno está relacionado con la mayor cantidad de átomos superficiales, los cuales son inestables ya que no tienen esferas de coordinación saturadas, por lo cual tienen a sufrir un cambio de fase de manera más rápida y a menores temperaturas. En la *Figura 2.13*, se muestra una gráfica de tamaño de nanopartícula contra temperatura de fusión de una serie de nanopartículas de indio sintetizadas en una matriz de vycor [23]. Se hace evidente que al disminuir el tamaño de nanopartícula, desde 141 nm hasta 5 nm, la temperatura de fusión también disminuye hasta 382 K, en comparación con los 430 K de la temperatura de fusión en indio macrocristalino.

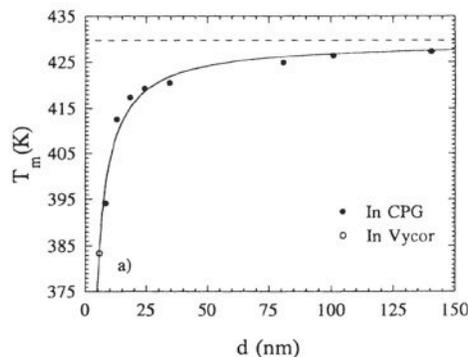


Figura 2.13. Gráfica de tamaño de nanopartícula contra temperatura de fusión de una serie de nanopartículas de indio sintetizadas en una matriz de vycor y CPG (controlled-pore glass). Se puede ver como al disminuir el tamaño de partícula, disminuye la temperatura de fusión, comparada con la temperatura de fusión presentada en indio macrocristalino (430 K).

2.1.4. Métodos de síntesis y estabilización

Métodos de síntesis

Entre las múltiples clasificaciones que existen para los tipos de síntesis de nanopartículas, la más popular involucra dos acercamientos:

- a) Métodos *bottom-up*. Este método, traducido como de abajo hacia arriba, también conocido como métodos de síntesis químicos, inicia con átomos, iones o moléculas, las cuales son usadas como bloques de construcción que se ensamblan para formar aglomerados de tamaños nanométricos o macrocristalinos con arreglos nanoestructurados [24].

Este conjunto de métodos, debido a que se sintetizan por métodos generalmente más suaves y controlables, poseen la ventaja de producir aglomerados con menores defectos, así como tamaños, mayor homogeneidad en su estructura y en la superficie, composiciones químicas mejor definidas y mayores ordenamientos a corto y largo alcance (mayor cristalinidad) [6].

Entre este conjunto de métodos de síntesis se encuentran métodos clásicos como reducción [25,26] y oxidación de sales precursoras [27], descomposición solvotérmica [28,29], descomposición sonoquímica [30], reacciones de desplazamiento [6], métodos sol-gel [31], depósitos químicos de vapores (CVD) [32], síntesis en estado sólido [33], pirólisis de precursores organometálicos [6], depósitos electroquímicos [6], etc.

- b) Métodos *top-down*. Traducido como de arriba hacia abajo, son también conocidos como métodos físicos. Inician desde materiales macrocristalinos, los cuales son pulverizados por varias técnicas hasta obtener una nanoestructura [24].

En esta estrategia se incluyen: litografía [6], “*reactive sputtering*” [34], molienda de óxidos metálicos, aleaciones y otros cerámicos [15], depósitos físicos de vapores (PVD) [6], plasma de radiofrecuencia [2], etc. Este tipo de método de fabricación de nanoestructuras han sido los métodos elegidos para la producción de nanoestructuras con patrones en la industria de la microelectrónica. De estos, el método tradicional es la litografía óptica (con uso de luz ultravioleta), la cual se usa ampliamente para la producción de circuitos integrados [24].

Entre las desventajas de estos métodos se encuentran la imperfección de las superficies de las nanopartículas obtenidas (rugosidad), impurezas, estrés y defectos estructurales, polidispersidad y gran tamaño de las nanopartículas [20].

Métodos de estabilización

Como se había mencionado en la sección anterior (*sección 2.1.3*), las nanopartículas son inestables con respecto a su existencia, resultado de la inestabilidad termodinámica de los átomos superficiales [9,11] los cuales se encuentran en altas relaciones con respecto a los átomos en el interior de los materiales. Por esta razón, es crucial el uso de otros agentes que, por métodos cinéticos, eviten la aglomeración de las nanopartículas y les permitan permanecer estables en el medio coloidal.

Para que una especie pueda estabilizar efectivamente nanopartículas en dispersión son necesarios cinco criterios [35]:

- 1) El agente de estabilización debe poseer un alto control cinético durante la reacción de formación de las nanopartículas, lo cual se traduce en que debe permitir una rápida formación de núcleos de nanopartículas, al tiempo que inhibe el crecimiento apresurado de las mismas.
- 2) Los agentes de estabilización deben ser capaces de producir nanopartículas con distribución de tamaño estrecha.
- 3) Estos permitir la producción de nanopartículas que puedan ser precipitadas de la

- dispersión, aisladas, almacenadas y reusadas tiempo después.
- 4) En el caso de nanopartículas de interés catalítico, las nanopartículas producidas con estos agentes estabilizantes y posteriormente reusadas deben ser catalíticamente activas.
 - 5) Una vez que las nanopartículas sintetizadas con el agente estabilizante son reusadas, el tiempo de catálisis del ciclo de reciclaje no debe ser mucho mayor al tiempo del primer ciclo catalítico.

Esta estabilización se puede lograr por dos acercamientos básicos:

- a) Estabilización electrostática. Por este método, se usan agentes iónicos (sales) que recubran la superficie de las nanopartículas de una capa doble de contraiones que actúe como una fuerza repulsiva que evite que las nanopartículas se acerquen más allá de una distancia permitida por la energía de repulsión electrostática, como se muestra en la *Figura 2.14*.

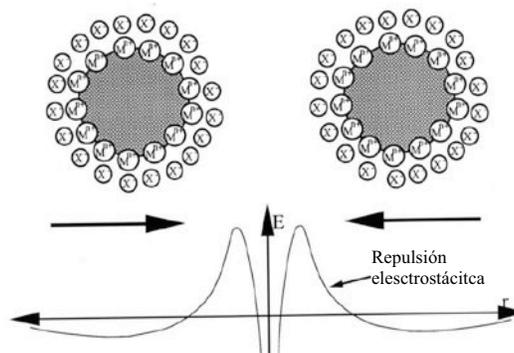


Figura 2.14. Estabilización electrostática de las nanopartículas. Una capa doble de contraiones evita que las nanopartículas se acerquen más allá de una distancia permitida por la repulsión electrostática entre las capas iónicas.

Existe una distancia interpartícula establecida entre las energías potenciales de las capas iónicas en un equilibrio que hace posible la existencia de partículas estables en dispersión. Sin embargo, este equilibrio es fácilmente perturbado por efectos del medio, aún a temperaturas normales. Por este motivo, es necesario que el potencial eléctrico asociado a la doble capa sea lo suficientemente alto para prevenir aglomeración de partículas [36].

- b) Estabilización estérica. También es conocida como estabilización polimérica o con ligantes. En este método están involucradas moléculas estéricamente demandantes, como es el caso de polímeros, surfactantes o ligantes, que interaccionen con la superficie de las nanopartículas formando una capa protectora que evita el acercamiento, aglomeración y precipitación de las nanopartículas [6] (*Figura 2.15*); permite la precipitación y resuspensión de las nanopartículas, una vez que han precipitado del medio; puede ser utilizada en una amplia gama de concentraciones; y no es sensible a la presencia de iones [35].

Para que una especie pueda estabilizar correctamente a las nanopartículas, debe cumplir con dos condiciones básicas: es necesario que pueda coordinarse a las nanopartículas, por lo cual debe poseer grupos funcionales coordinantes a las superficies de las nanopartículas; pero también es básico que ésta sea adecuadamente soluble en el medio líquido [36], ya que de esta manera se favorece la interacción de las nanopartículas con el medio.

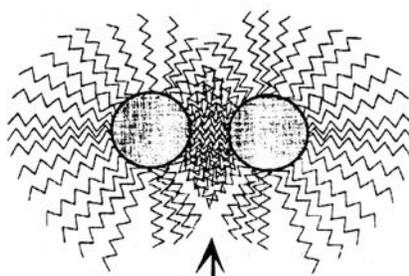
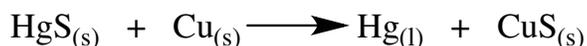


Figura 2.15. Estabilización estérica de las nanopartículas. Las nanopartículas están cubiertas de capas de moléculas que no permiten su acercamiento más allá de una distancia mínima.

2.2. Mecanoquímica

De acuerdo a la IUPAC, el término reacción mecanoquímica hace referencia a una “reacción química que es inducida por la absorción directa de energía mecánica” [37]. Uno de los ejemplos más claros, en indeseados para un químico de este tipo de reacciones, es la reacción de una muestra que se desea analizar por espectroscopia vibracional en la región del infrarrojo cercano (IR), al diluirla en bromuro de potasio (KBr).

Este método de reacción es conocido desde la antigüedad, cuando los hombres antiguos molían hierbas o producían pigmentos. No obstante, uno de los primeros ejemplos documentados sobre reacciones mecanoquímicas está escrito en el libro *De Lapidibus* (Sobre piedras), escrito por Theofrasto de Eresus (371-286 a.C), quien fue estudiante y sucesor de Aristóteles en el Liceo de Atenas. Este autor escribió: “El cinabrio nativo fue frotado con vinagre en un mortero de cobre con un pistilo de cobre, lo cual produjo al metal líquido” [38]. Esta reacción sigue la ecuación:



La cual es una reacción de óxido reducción, donde la adición del vinagre pudo haber sido para evitar los efectos secundarios que acompañan a la molienda seca en aire.

Existen algunos ejemplos publicados en la edad media, relacionados con minería y operaciones metalúrgicas usando procedimientos mecánicos [38].

Sin embargo, el primer científico en hacer estudios formales sobre procesos mecanoquímicos fue Michael Faraday y a quien se le puede considerar como uno de los padres de la mecanoquímica [39]. En 1827 realizó una serie estudios donde describió la aceleración en la deshidratación de hidratos cristalinos por efecto de tratamientos mecánicos. Adicionalmente, realizó investigaciones acerca de reacciones inducidas por fuerza mecánica entre halogenuros de plata y metales.

Posteriormente, durante la segunda mitad del siglo XIX, el término mecanoquímica fue introducido por vez primera por Wilhelm Ostwald, quien estaba comprometido con la sistematización de la ciencia química desde el punto de vista energético. Este científico, mostrado en la *Figura 2.16*, entendió a la mecanoquímica como otra rama de la química física, con la misma importancia que la termoquímica, la electroquímica o la fotoquímica [38].

Al final del siglo XIX, algunas de las primeras publicaciones sobre mecanoquímica se le atribuyen a Carey Lea. En 1894 [39] publicó una serie de trabajos sobre la descomposición mecánica de halogenuros de plata y halogenuros de mercurio [40]. En estos trabajos hizo una diferenciación entre procesos inducidos por energía mecánica y aquellos llevado a cabo a través de energía térmica.

Aproximadamente en al mismo tiempo, en 1893, se tiene la primera aplicación documentada sobre estimulación mecánica aplicada para inducir reacciones químicas en sistemas orgánicos [41].

Ésta fue realizada por Ling y Baker, al preparar derivados halogenados de quinhidrona por distintos métodos, entre los cuales se menciona la trituración de mezclas secas y en presencia de agua o petroleum como disolvente.



Figura 2.16. Fotografía de Wilhelm Ostwald.

Para la mitad del siglo veinte, la mecanoquímica estaba bien establecida, no obstante, se practicaba principalmente en la Unión Soviética [39], donde se ponía un especial interés en la aplicación de la mecanoquímica con enfoque hacia la erosión, descoposición y síntesis química, catálisis y procesos de tratamiento mineral. Sin embargo, en la década de 1970, se tienen los primeros reportes sobre la aplicación de fuerzas mecánicas a sistemas farmacéuticos [39].

En la actualidad, el estudio en la síntesis mecanoquímica se ha consolidado hasta tal nivel que en años recientes se han reportado estudios sobre la síntesis de compuestos organometálicos supramoleculares, compuestos de inclusión de coordinación a través de molienda y fricción [42], o de compuestos orgánicos asimétricos [43], así como funcionalización de fullerenos [44]. Más aún, muchas de estas síntesis no requieren el uso de grandes equipos de molienda con altos consumos de energía, ya que se reporta que estos compuestos pueden ser obtenidos con altos rendimientos a través de molienda manual (morteros) [39]. Y más sobresaliente aún, se ha informado que constantemente la síntesis por métodos mecanoquímicos requieren tiempos considerablemente más cortos que aquellos utilizados clásicamente [45]. Estas propiedades coloca a la mecanoquímica como una alternativa barata, rápida y más benigna con el medio ambiente, una de las vertientes hacia donde se encamina la ciencia actual.

Actualmente se acepta a la definición de Heinicke [38] como la mejor definición para la mecanoquímica, la cual se entiende que es “una rama de la química que trata sobre transformaciones químicas y físicoquímicas de sustancias en todos los estados de agregación producidos por el efecto de energía mecánica”.

Esto último es debido a que la mecanoquímica entre productos sólidos es la más popular y que más atención ha recibido en los últimos años a causa de la aplicación potencial de estas reacciones en tecnología, en particular, para el desarrollo de los procesos secos, los cuales son ambientalmente más amigables y con mayor relación eficiencia-costo que las tecnologías actualmente usadas [39]. No obstante, no es la única modalidad de síntesis, ya que también existen reacciones sólido-líquido, sólido-gaseoso, e incluso procesos líquido-líquido.

Existe una diferenciación entre activación mecánica y procesos mecanoquímicos. La activación mecánica significa que un tratamiento mecánico (generalmente previo) facilita una reacción térmica o fotoquímica; esta facilitación en una posterior reacción generalmente está asociada a

cambios estables dentro de la estructura sólida [38]. Por el contrario, en un proceso mecanoquímico el cambio está inducido por la energía mecánica por sí misma [38,39].

Como se observa en la Figura 2.17, la acción mecánica afecta una reacción a través del mejoramiento de la difusión al:

- generar tensión, la cual causa defectos iónicos, electrónicos o estructurales (*Figura 2.17.a.*), así como dislocaciones (*Figura 2.17.b.*);
- disminuir el tamaño de partícula y, consecuentemente, crear superficies nuevas para el contacto (*Figura 2.17.c.*);
- crear pulsos de presión y temperatura, los cuales, combinados con los factores anteriores, rompen o modifican la longitud de los enlaces químicos directamente (*Figura 2.17.d.*) [39].

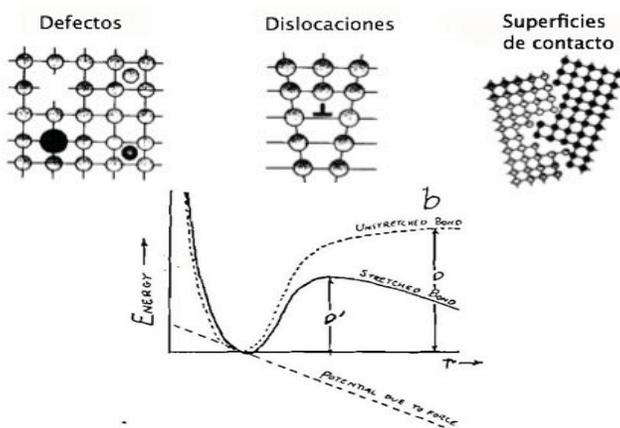


Figura 2.17. Efectos causados por la activación mecánica: (a) Defectos; (b) Dislocaciones; (c) Nuevas superficies de contacto; (d) y Modificación de longitudes de enlace.

Aún más, el proceso de molienda está controlado cinéticamente, por lo que es posible obtener fases metaestables, las cuales, en algunas ocasiones, pueden ser preservadas aún después de que el tratamiento mecánico ha finalizado [39]. Un ejemplo claro de este tipo de productos metaestables es la síntesis de aleaciones en relaciones que bajo condiciones líquidas sería difícil o imposible de obtener [46]; otro ejemplo está dado por la obtención mecanoquímica de dióxido de cromo(IV) (CrO_2) [47], el cual es el único material de cromo ferromagnético con propiedades útiles para tecnologías futuras, sin embargo es metaestable bajo condiciones ambientales y su síntesis clásica requiere condiciones de temperatura. Así mismo, la acción mecánica puede inducir transiciones de fase. Con la consecuencia de que aquellas fases polimorfas formadas durante la molienda no son necesariamente aquellas usualmente formadas a altas presiones [39].

Se han realizados esfuerzos para determinar la cinética de este tipo de procesos mecanoquímicos, muchos de ellos tomando como modelo los procesos anteriormente descritos (difusiones, tensiones, elongaciones de las estructuras sólidas) [38]. Sin embargo, existen muy pocos esfuerzos en esta área, la mayoría de ellos alemanes y rusos.

En la *Figura 2.18*, se muestran algunos diseños de molinos usados en mecanoquímica, entre los cuales destacan los molinos de bolas, planetarios, de vibración, de agitación de bolas, de giro y de rodillos [48]. Aunque no debe olvidarse la importancia y sencillez que poseen los morteros manuales, ya que minimizan el uso de reactivos y no requieren ser usados durante largos intervalos de tiempo.

Otra propiedad que posee este tipo de proceso, el proceso mecanoquímico, es que aunque existe una dispersión en tamaño de partícula obtenido, esta no tiende a ser demasiado amplia

conforme aumenta el tiempo de molienda, ya que las nanopartículas más grandes tienden a fracturarse con mayor facilidad, lo cual homogeniza los tamaños de partícula [15].

Es importante hacer notar que generalmente este método se usa para sintetizar óxidos [40] así como sulfuros [38], en el caso de productos inorgánicos. Y, a pesar de que desde su concepción ha podido comprobar su habilidad para obtener metales cerivalentes, como el caso inicial de la obtención del mercurio metálico [38]. En general, la reducción de óxidos y cloruros de metales a metales cerivalentes, así como la aleación de metales que son fácilmente oxidables, requiere condiciones especiales de reacción, como atmósfera no oxidante y controlada, en específico argón (Ar) o helio (He) [15]. Se aconseja no usar atmósfera de nitrógeno, ya que se ha encontrado que este gas tiende a reaccionar con los polvos, por lo que está contraindicado a menos que se deseen sintetizar nitruros.

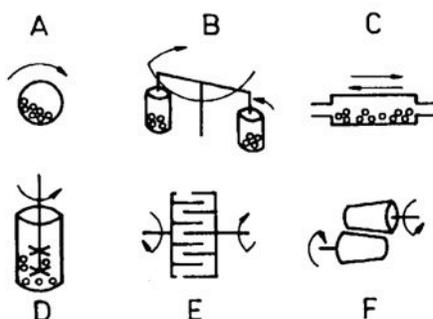


Figura 2.18. Diseños de molinos utilizados en mecanoquímica: (a) Molino de bolas, (b) molino planetario, (c) molino de vibración, (d) molino de agitación de bolas, (e) molino de giro, (f) molino de rodillos.

Durante los estudios que se han realizado en la formación de metales cerivalentes, los cuales generalmente son de tipo reacciones de desplazamiento entre un óxido de metal (MO) y un metal más reactivo (R) [15]:



Con este procedimiento, y el uso de reductores como: aluminio (Al), calcio (Ca), sodio (Na), zinc (Zn), carbono (C), hierro (Fe), magnesio (Mg), manganeso (Mn), níquel (Ni), silicio (Si) o titanio (Ti). Se ha logrado la reducción de metales como: Plata (Ag), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr) y cobre (Cu). Sin embargo, la mayoría de estos productos no se pudieron obtener de manera pura, por el contrario, se reportaron síntesis de óxidos mixtos como CaFeO_3 , los cuales no son de fácil purificación.

Existen investigaciones previas sobre la utilización de reactivos orgánicos, como benceno, polietilenglicol, parafina, ácido estéarico, etc. como agentes controladores de la reacción, los cuales crean un equilibrio entre fractura de reactivo y formación de nuevas superficies a través de la adsorción de estos reactivos en las superficies, lo cual evita aglomeraciones [15,49], de manera análoga a como sucede en la síntesis coloidal. De la misma manera, se ha observado que estos controladores de reacción tienden a disminuir los tiempos de reacción, al tiempo que producen tamaños de partícula menores.

Así mismo, cuando se usan catalizadores sintetizados de manera mecanoquímica [50], se han realizados algunos estudios los cuales parecen sugerir que el método de síntesis de dicho catalizador sí influye en la actividad así como en las selectividades específicas de éstos, sin embargo los estudios son pocos y se requiere de más de ellos para poder concluir un comportamiento. Es muy posible que una actividad aumentada así como la selectividad específica se deba a la cantidad de

defectos que tienden a formarse de manera preferente al sintetizar los catalizadores por medio de molienda.

2.3. Nanopartículas de metales nobles

Desde el punto de vista de la física fundamental, las nanopartículas cerovalente de metales son importantes modelos para explorar los efectos del confinamiento cuántico en propiedades ópticas, electrónicas o magnéticas; por el contrario, la química de estas nanopartículas está enfocada en el efecto que tienen el tamaño y forma de las nanopartículas sobre su reactividad [51], sobre todo la reactividad relacionada con catálisis heterogénea. Debido a la gran cantidad de área superficial que estas nanopartículas de metales nobles poseen, son catalíticamente comparables a sus contrapartes homogéneas [52], por lo que se colocan en el límite entre los catalizadores organometálicos y los catalizadores heterogéneos, en algunos casos combinando las ventajas de ambos tipos de especies [53]: la reactividad superior y la facilidad en recuperación.

Los primeros reportes sobre síntesis de este tipo de nanopartículas forman parte de la historia enumerada brevemente en la sección 2.1, por lo que son sistemas que tienen una larga tradición. Y aunque se han realizado notables esfuerzos en la síntesis física de estas nanopartículas, el método químico (*bottom-up*) y bajo condiciones más blandas de reacción es el preferido aún ahora [36].

Las nanopartículas de metales han sido tradicionalmente preparadas por la reducción de sales precursoras de los metales. Este método ha demostrado ser extremadamente exitoso en la obtención de nanopartículas de metales nobles o semi-nobles, como es el caso de nanopartículas de oro, plata o platino. Sin embargo, los metales más reactivos (no nobles) como hierro, cobre o cobalto, no pueden ser obtenidos por reducción sencilla de sales precursoras [18].

En sistemas acuosos, el agente reductor debe ser agregado o ser generado *in situ*, pero en sistemas no acuosos el disolvente y el agente reductor pueden ser el mismo [36]. Este es el caso de los disolventes fácilmente oxidables, como los alcoholes, que pueden funcionar como medios coloidales y agentes reductores al mismo tiempo por un proceso ampliamente utilizado y conocido como *método poliol* o de *reducción solvotérmica* [54].

Otro método, consistente en la adición de un hidruro reductor, generalmente NaBH_4 , a una sal reductora precursora como ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) o tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4), en presencia de un agente estabilizante como un tiol o una sal de amonio, produce nanopartículas de metales nobles con tamaños promedio pequeños y distribuciones de tamaño estrechas [55]. Pero tienen la desventaja de que las nanopartículas sufren de contaminación por boratos en la superficie de las mismas [54].

En el caso de los coloides de metales que no son fácilmente sintetizables por métodos comunes, se han implementado una serie de métodos de descomposición de precursores organometálicos, en disolventes de alto punto de ebullición y en presencia de moléculas protectoras, como fosfinas estéricamente impedidas [18,56].

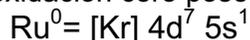
Sin embargo, independientemente del método químico de síntesis que se emplee, es crucial el control en el tamaño de partícula, en la morfología, así como en la composición de los coloides obtenidos [36]. Siendo uno de los mayores desafíos el lograr nanopartículas con tamaños menores a 10 nm, prácticamente monodispersas, con formas bien definidas y procedimientos reproducibles que impidan aglomeraciones futuras [53].

No obstante el control superior alcanzado en los métodos de síntesis usados hasta ahora, exceptuando los cúmulos de metales encontrados en estado gaseoso los cuales consisten en algunas decenas de átomos, generalmente las nanopartículas de metales no se encuentran en estado puro ni aisladas, por el contrario se pueden encontrar en formas coloidales y estabilizadas por moléculas de disolventes, polímeros, microemulsiones, sol-geles o arcillas. Estas presencias adicionales hacen muy difícil la determinación estructural de dichas partículas [51].

Es importante mencionar que las nanopartículas de los metales preciosos cobre, plata y oro pueden presentar un espectro de absorción en la zona del visible y que asemeja a las bandas de absorción de los coloides de nanopartículas semiconductoras [36]. Sin embargo, mientras en el último tipo de partículas el espectro de absorción se debe a transiciones electrónicas entre las bandas de conducción y de valencia, en el caso de las nanopartículas de metales nobles se debe a modos colectivos de oscilación de las nubes electrónicas que son excitados por incidencia de la lámpara del equipo y se les conoce como *plasmones superficiales* [57].

Rutenio

Es un metal noble de la segunda serie transicional, en el grupo 8 de la tabla periódica; tiene el número atómico 44; una masa atómica: 101.07 g/mol; una electronegatividad de Pauling de 2.2; un radio metálico de 134 pm; en estado de oxidación cero posee la configuración electrónica:



No obstante, puede adoptar los estados de oxidación: 8+, 7+, 6+, 5+, 4+, 3+, 2+, 1+, 0, 1- y 2-. De los cuales, únicamente los estados 2+, 3+ y 4+ son estables bajo condiciones ambientales [58,59].

Es raro en la corteza terrestre (existen únicamente 10⁻³ miligramos por kilogramo de corteza terrestre [60]), no obstante, esto no disminuye el interés en su estudio, ya que encuentra aplicaciones en áreas e la ciencia tan diversas como agente en terapias anticancerígenas [61], agente antibiótico [62],

El rutenio metálico no reacciona a temperatura ambiente con el oxígeno ambiental. Sin embargo, si se calienta por encima de 800 °C, tiende a formar RuO₂ [58]. También es insoluble en agua regia, pero si se agrega a perclorato de potasio y ácido clorhídrico comercial, reacciona de forma explosiva.

Existen cuatro posibles formas alotrópicas, de las cuales únicamente la forma α , la cual presenta un empaquetamiento de celda unitaria hexagonal compacta, es estable a temperatura y presión ambientales. Las demás formas se pueden observar al calentar α -Ru por encima de 1035 °C, como se muestra en la *Figura 2.19* [58].

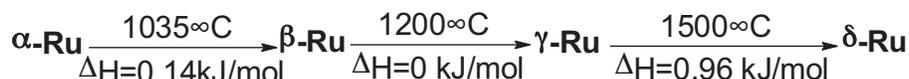


Figura 2.19. Fases de rutenio metálico.

Algunas entalpías de formación normales para algunas de las especies más usuales, y de interés para la presente investigación, se muestran en la *Tabla 2.1*.

La mayor importancia del rutenio se encuentra en su utilidad como catalizador, tanto homogéneo como heterogéneo.

En el caso de rutenio nanoparticulado, estos coloides encuentran su mayor beneficio en hidrogenación catalítica de enlaces insaturados como: alquenos [63], anillos aromáticos [63,64] y de compuestos carbonílicos [79,65]. Aunque también existen informes sobre su utilidad en: síntesis de amoníaco [66], catálisis tipo Fischer-Tropsch [67], reducción de compuestos nitro [68], electrooxidación de metanol [69], oxidación de alcoholes y aminas [70], hidroxilación [71], así como en acoplamiento cruzado C-C [72]. Lo que lo convierte en uno de los metales más versátiles, al lado del rodio y el paladio, pero con precios significativamente menores. Sin embargo, la síntesis de coloides de este metal es comparativamente más difícil que otros metales como el paladio, oro o platino, por lo que ha sido menos estudiada [54]. Y se sabe que, de la misma manera que sucede con

los demás coloides de metales preciosos, las nanopartículas de rutenio cerovalentes requieren del uso de agentes estabilizantes que las ayuden a permanecer estables en dispersión.

Tabla 2.1. Entalpías normales de formación de algunas especies de rutenio.

Especie	Síntesis	ΔH_f° (kJ/mol)
$\alpha\text{-RuCl}_3$	$\beta\text{-RuCl}_3 \rightarrow \alpha\text{-RuCl}_3$	12.5 ³⁹
$\beta\text{-RuCl}_3$	$\text{Ru}_{(s)} + 3/2 \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \beta\text{-RuCl}_{3(s)}$	240 ⁴⁰
Ru^0	$\alpha\text{-RuCl}_3 \rightarrow \text{Ru}_{(s)} + 3/2 \text{Cl}_{2(g)}$	-253 ³⁹
RuO_2	$\text{Ru}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{RuO}_{2(s)}$	-302 ³⁹

Existen pocos estudios sobre la síntesis de nanopartículas de rutenio en estabilización con dendrímeros [52,73,74], generalmente se usan nanopartículas de paladio, platino, plata u oro. Por el contrario, existen un amplio número de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en presencia de polímeros como poli(vinilpirrolidona) (PVP) [75,76,77], así como el uso de líquidos iónicos [78].

Anteriormente se había informado sobre la síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalente en presencia de especies de P(V) de entre las cuales, sobresale la síntesis de dichas partículas en presencia de poliorganofosfacenos, informada por el grupo de Pertici [79]. Sin embargo, estas especies son poliméricas también, $-(\text{N-PR}_2)_n$ (Figura 2.20), y el método de síntesis de las nanopartículas, reducción con hidrógeno molecular, hace necesario el empleo de equipos caros y un exceso de 25 veces para estabilizar dichas partículas.

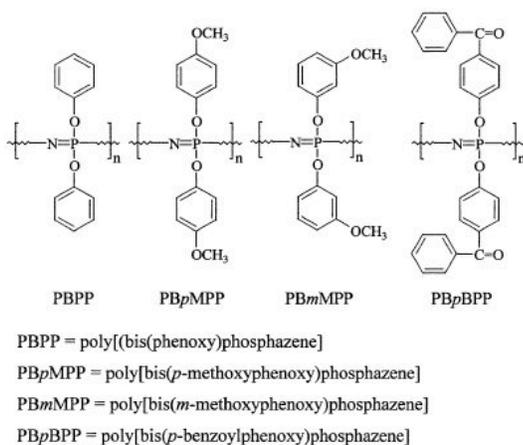


Figura 2.20. Especies de P(V) usadas como estabilizantes de partículas de rutenio(0).

A pesar de que se sabe que las nanopartículas de metales son generalmente altamente reactivas y tienden a oxidarse en contacto con el aire [80], se han reportado nanopartículas de rutenio cerovalente estables bajo condiciones ambientales [81]. Aun más, estudios teóricos avalan estos resultados, acerca de la estabilidad de las nanopartículas de rutenio a la oxidación. Por ejemplo, con NO₂ como fuente de oxígeno atómico, la superficie Ru (0 0 0 1) puede acomodar grandes cantidades de oxígeno (equivalente de 20 a 30 monocapas) de oxígeno sin formación de óxido superficial, aún después de que la superficie rica en oxígeno ha sido calentada a temperaturas elevadas [82]. Esta observación implica que el rutenio puede almacenar grandes cantidades de oxígeno [83].

2.4. Dendrimeros

2.4.1. Concepción de la estructura dendrímica

El término *polímeros hiperramificados* describe una clase de polímeros obtenidos a través de la polimerización incoherente de monómeros del tipo AB_n ($n \geq 2$), los cuales normalmente se obtienen por medio de reacciones en un paso [84] y tienden a ser polidispersos. Los dendrímeros, al tener una estructura bien definida y finita, son una clase especial de polímeros hiperramificados, son generalmente clasificados como la evolución de los primeros o como polímeros de alta tecnología.

La concepción de moléculas que crecen periféricamente de manera infinita a través de crecimientos radiales, puede rastrearse hasta el año 1941, cuando Flory diseminó evidencia teórica y experimental sobre la formación de macromoléculas encadenadas y ramificadas, con estructura tridimensional [85]. En sus investigaciones durante los años siguientes, Flory examinó las propiedades de “escalamiento” polimérico existente en moléculas polifuncionalizadas. En 1949, reportó la preparación de un polímero altamente ramificado sin la existencia de una formación de un gel insoluble, empleando una ramificación $1 \rightarrow 2$ con un monómero AB_2 , el cual generó la estructura mostrada en la *Figura 2.21*.

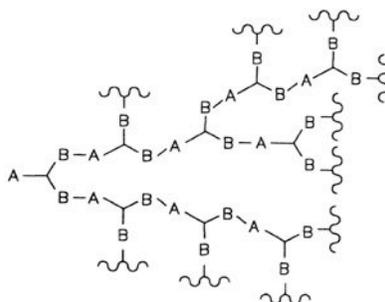


Figura 2.21. Estructura del polímero hiperramificado, reportado por Flory en 1949. Se observa un crecimiento tipo $1 \rightarrow 2$, usando el monómero AB_2 .

Sin embargo, el primer antecedente acerca de la obtención experimental de moléculas orgánicas del tipo arborescente data de 1974 [86]. El grupo de Fritz Vögtle describió una serie de moléculas con múltiples brazos, si bien no con estructura dendrítica, conocidos como “*moléculas pulpo*” (*Figura 2.22*), de las cuales sus brazos fueron usados como ligantes de cationes [87]. Este tipo de moléculas pueden ser antecedentes de las moléculas propilenamina, ya que demostraron la utilidad de moléculas con muchos brazos, debido a la posibilidad de funcionar como moléculas hospederas de otras especies más pequeñas.

Años después, en 1978, Vögtle *et al.* describieron el primer método de síntesis de lo que llamaron “moléculas cascada”, como los primeros representantes tangibles de compuestos que pueden, en principio, exhibir ramificación perpetua [84,86]. No obstante, el desarrollo de este tipo de moléculas fue muy lento durante los siguientes años, debido a la dificultad en su síntesis y en su análisis.

En 1981, el grupo de Denkenwalter describió en una patente [85,88] un método sintético para obtener dendrímeros de polilisina, por medio de una síntesis divergente.

Sin embargo, no fue hasta 1985 que el grupo de Tomalia, quien trabajaba en *Dow Chemicals*, desarrolló el grupo de macromoléculas ramificadas conocidas como *poli(amidoamina)* (PAMAM), las cuales también fueron nombradas “*dendrímeros estrellados*”, del cual se popularizó el término *dendrímero* (del griego *dendron* = árbol y *meros* = parte) [84,86]. Como había sucedido con la primera síntesis tipo cascada informada, la ruta sintética de los PAMAM comprenden el uso de adiciones de

Michael, en este caso de acrilato de metilo a amoniaco; el éster resultante se convierte en una triamina primaria por la reacción de un exceso de etilendiamina (*Figura 2.23*). La repetición de la secuencia de reacción (iteración), de manera análoga a la síntesis en cascada, hace posible la síntesis de dendrímeros hasta la décima generación [89]. De las cuales, si el dendrón termina en grupo éster, es conocida como generación intermedia (Gn.5); en tanto las terminaciones amina, corresponden a generaciones enteras ($n=1,2,3,\dots$).

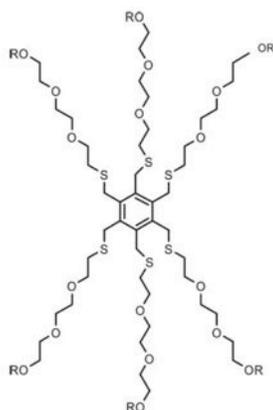


Figura 2.22. Moléculas pulpo, sintetizadas en 1974 por el grupo de Vögtle.

No obstante, la gran desventaja de este tipo de síntesis consiste en que con cada nueva generación se observa un decremento en la pureza del producto resultante debido a la aparición de defectos en algunas ramas de las moléculas [86].

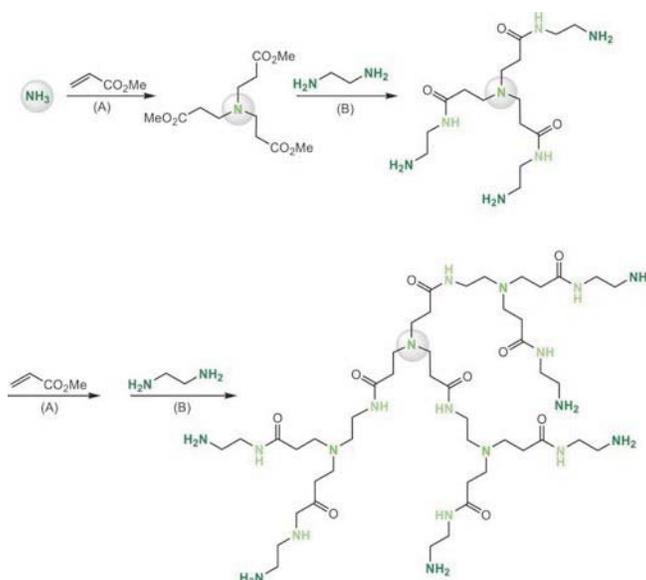


Figura 2.23. Síntesis iterativa del dendrímero PAMAM (poli(amidoamina)).

En el mismo año, en 1985, Newkome *et al.* publicó un método de síntesis divergente para sintetizar “sistemas arborol” (del latín *arbor* = árbol) altamente ramificados (con crecimientos ramificados $1\rightarrow 3$), así como con grupos terminales hidroxilo [90]. La síntesis se muestra en la *Figura 2.24*.

Durante los años siguientes, el término *dendrímero* se popularizó gracias a Tomalia, quien publicó una revisión exhaustiva con múltiples ilustraciones [86], a manera de divulgación de la ciencia.

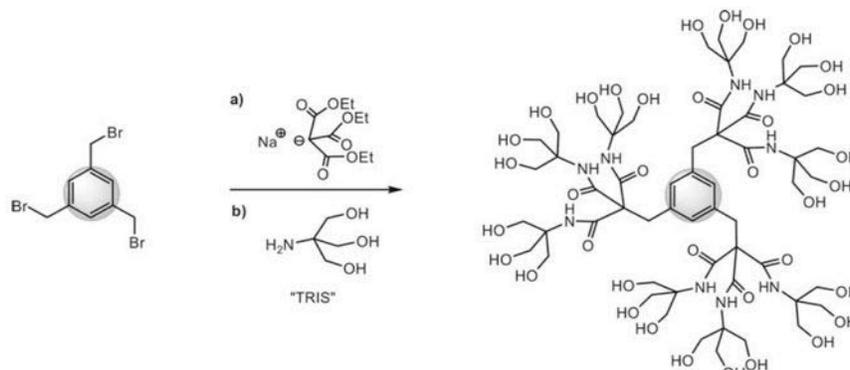


Figura 2.24. Síntesis de sistemas arborol. Estos dendrímeros siguen una ramificación del tipo 1→3, por lo que son altamente ramificados.

Sin embargo, debido a los problemas que presentaban las rutas sintéticas divergentes, en 1990, Hawker y Fréchet presentaron otra ruta sintética desde la periferia al centro, bautizada como divergente, para obtener arquitecturas poly(aril éter) [91], cuya estructura se muestra en la *Figura 2.25*.

Su método de síntesis incluía, como parte primordial de la investigación, el uso de fenóxidos para provocar el desplazamiento de bromuros bencílicos. Este procedimiento, con variaciones, sería parte fundamental en investigaciones posteriores sobre síntesis de otras familias de dendrímeros [85].

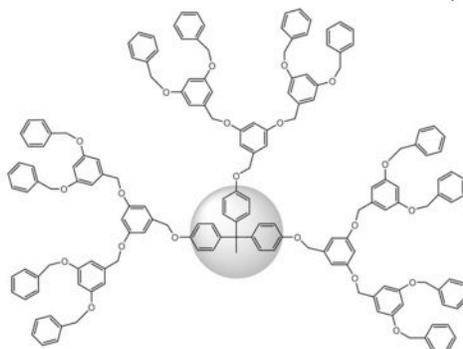


Figura 2.25. Dendrímeros poli(aril éter), sintetizados por método convergente por Fréchet.

El mismo año que Fréchet y compañía, Miller y Neenan, lograron la síntesis de dendrímeros puramente compuestos de hidrógeno y carbono, basados en unidades arilo, utilizando una estrategia de síntesis convergente [86], el cual se muestra en la *Figura 2.26*. Es importante mencionar que esta familia de macromoléculas es inherentemente rígida [85], por lo cual algunas de las propiedades de los dendrímeros no se cumplen con estas moléculas.

En 1994, el grupo de Caminade y Majoral reportaron por primera vez la síntesis de la familia de dendrones tiofosforilhidrazina [92,93,94]. El método inicial parte del centro trifuncionalizado

tricloruro de tiofosforilo en acoplamiento con la sal de sodio de (4-hidroxi)benzaldehído, como se muestra en la *Figura 2.27.a*.

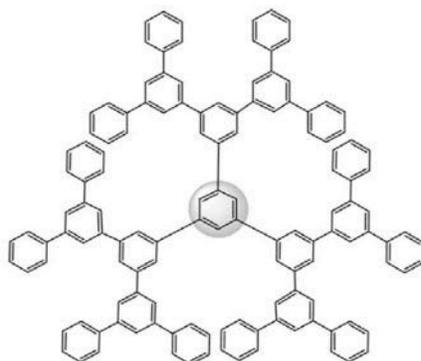


Figura 2.26. Dendrímeros aromáticos, sintetizados por estrategia convergente.

Esta familia de dendrímeros fosforados pudieron ser sintetizados hasta la doceava generación, con una excepcional pureza [95], ya que el proceso de síntesis puede ser monitoreada a través de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 (^{31}P NMR), técnica especialmente sensible, en la cual es posible observar la señal del fósforo central hasta la sexta generación, así como la adición de los fósforos de las diferentes generaciones los cuales son sensibles a la sustitución o sustitución parcial de los grupos funcionales [96].

Posteriormente, Caminade *et al.* fueron capaces de utilizar al centro hexafuncionalizado hexaclorociclotrifosfaceno para sintetizar el dendrímero fosforado clásico, mostrado en la *Figura 2.27.b*, usando el mismo método en dos pasos descrito para el dendrímero anterior. Esta familia de dendrímeros fosforados fueron sintetizados hasta la octava generación, nuevamente con una puerza superior y con óptima solubilidad en todos los disolventes orgánicos medianamente polares, como tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, dioxano, etc [95].

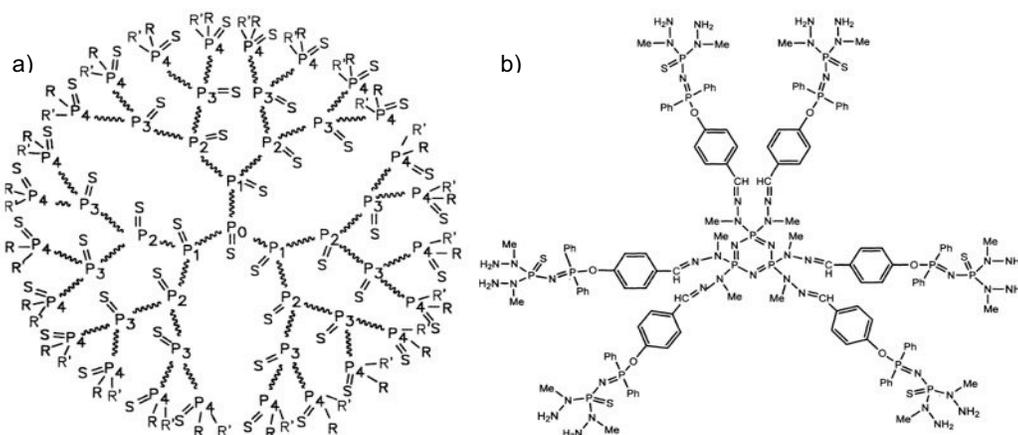


Figura 2.27. Dendrímeros fosforados sintetizados por el grupo de Caminade y Majoral. (a) Dendrímero sintetizado inicialmente y (b) dendrímero fosforado con centro ciclotrifosfaceno, con crecimiento acelerado.

Ambas familias de dendrímeros siguen una síntesis divergente en dos pasos (mostrado en la *Figura 2.28*, los cuales son repetidos hasta obtener la generación deseada. Ambos pasos son prácticamente cuantitativos y requieren únicamente de un pequeño exceso de reactivo (1-3%), el cual

puede ser removido a través de lavados con pentano/dietiléter. En adición, los únicos productos secundarios formados con cloruro de sodio y agua.

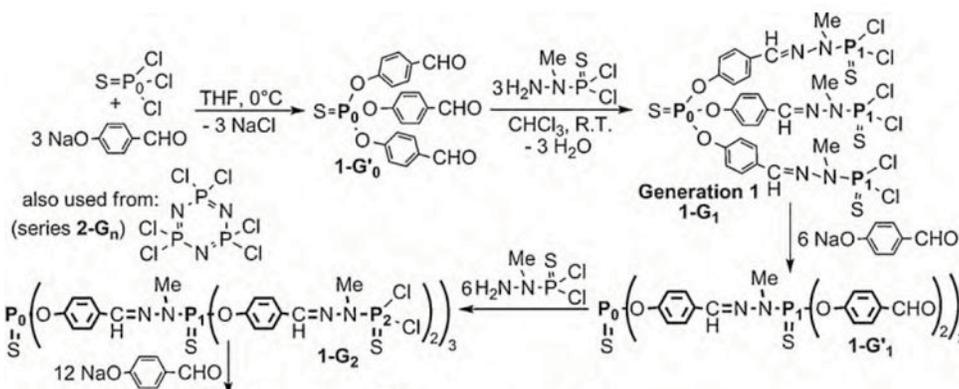


Figura 2.28. Ruta sintética usada para obtener los dendrímeros fosforados de Caminade.

En la actualidad esta familia de dendrímeros posee una química rica, ya que pueden ser funcionalizados en la superficie con una multitud de grupos funcionales [97], así mismo pueden ser funcionalizados en el centro [98] o en las ramas [99].

2.4.2. Definición y propiedades

Actualmente, el término *dendrímico*, el cual ha desplazado casi por completo al término originalmente acuñado por Vögtle, *moléculas cascada*, se deriva de las palabras griegas *dendron* y *meros*, en alusión a la estructura ramificada, en analogía a un árbol. Son macromoléculas con estructura de fractales, es decir que tienen repetición autosimilar a diferentes escalas, con tamaños y número de grupos terminales bien definidos [86].

Los dendrones, son fracciones de moléculas dendriméricas, sin un centro, a partir del cual se pueden sintetizar dendrímeros al ensamblar dos o más de estas moléculas.

La estructura general de los dendrímeros, la cual está esquematizada en la *Figura 2.29*, inicia con un centro o “core” multifuncionalizado, el cual en ocasiones es conocido como generación cero ya que no hay puntos focales [100], el cual se ramifica a través del acomplamiento con otros monómeros también multifuncionalizados (AB_x) para formar capas o generaciones, las cuales crecen alrededor de centro en forma de una cebolla, hasta la capa final de monómeros, conocidos como grupos funcionales terminales, los cuales se localizan en la superficie formal de la molécula dendrimérica, la cual también se conoce como periferia [86]. Se sabe que las propiedades como solubilidad, viscosidad, estabilidad, reactividad o selectividad, dependen mayormente de los grupos funcionales terminales [97].

Probablemente la mayor propiedad que tienen estas moléculas es su posibilidad de ser funcionalizadas [85,97,98,99], en ocasiones incluso en el interior de la estructura [101], de tal manera que sea posible usarlas en campos tan diferentes de la ciencia como materiales [102] o biología [84,103,104]

Una propiedad exclusiva de los dendrímeros es la menor viscosidad de los dendrímeros con respecto a moléculas análogas con menos ramificación [86]. Adicionalmente, a diferencia de cómo sucede con los polímeros convencionales, en disoluciones de generaciones distintas, la viscosidad no tiende a aumentar de manera lineal, como sucede con los polímeros con números de monómeros mayores. Por el contrario, tiende a alcanzar un máximo, y a partir de cierta generación a continuación disminuir, como se observa en la *Figura 2.30*.

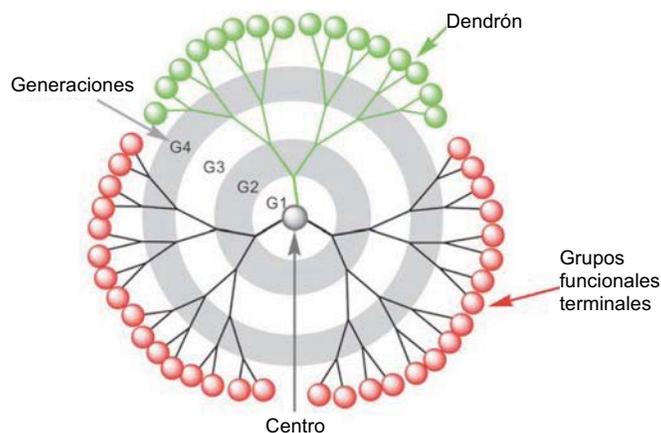


Figura 2.29. Estructura general de una molécula dendrímica: centro, generaciones y grupos funcionales terminales o periferia.

Entre otras propiedades que poseen destaca el comportamiento de las distintas familias dendrímicas, de generaciones pequeñas, ante diferentes medios. Así, se ha observado que familias con grupos funcionales sensibles de ser protonados o desprotonados, como los dendrímeros PPI o PAMAM, comportamientos distintos conforme se someten a distintos pH en el medio [85]. Dependiendo de la generación bajo estudio, se han observado grupos amina (en el caso del PPI) y amida (en el caso del PAMAM), que son más resistentes a protonación si se encuentran en el interior de la estructura dendrímica, comparados con sus contrapartes localizadas en el exterior de la misma. Así mismo, se observa que al disminuir el pH, las estructuras dendrímicas tienden a expandir sus estructuras, como resultado de la mayor solubilidad de los grupos funcionales en agua (Figura 2.31).

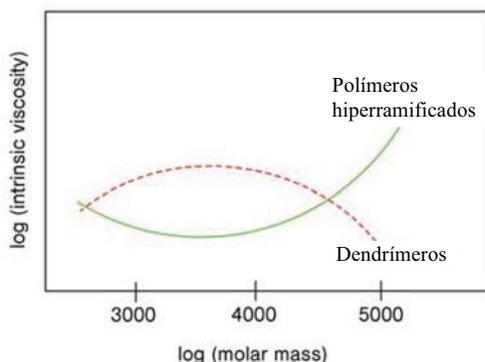


Figura 2.30. Comportamiento de la viscosidad de una serie de disoluciones de dendrímeros de generaciones distintas, en comparación a un polímero de tamaño similar.

Otro comportamiento susceptible de ser explotado, es el cambio estructural que sufren las moléculas dendrímicas de generaciones pequeñas al ser sometidas a distintas concentraciones iónicas [85]. Se ha podido determinar que a bajas concentraciones iónicas, en agua, éstas adoptan una estructura expandida; en tanto, a altas concentraciones, adquieren una estructura colapsada y globular, como se muestra en la Figura 2.31.

Adicionalmente, existen estudios teóricos [85] de acuerdo a los cuales, en las generaciones pequeñas (hasta cuarta generación), los segmentos sucesivos de las generaciones están organizadas en una dirección radial, es decir desplazándose lejos del centro, conforme la generación aumenta dentro de este intervalo de generaciones (generaciones 1-4). En tanto, el retraimiento de la estructura se observa a partir de la quinta generación, de tal manera que para la octava generación, los nuevos segmentos agregados a la molécula están distribuidos de forma regular en toda la estructura de la molécula. Es decir que en dendrímeros grandes, los grupos funcionales terminales no se encuentran en la periferia de la estructura, sino sepultados en toda la estructura del mismo.

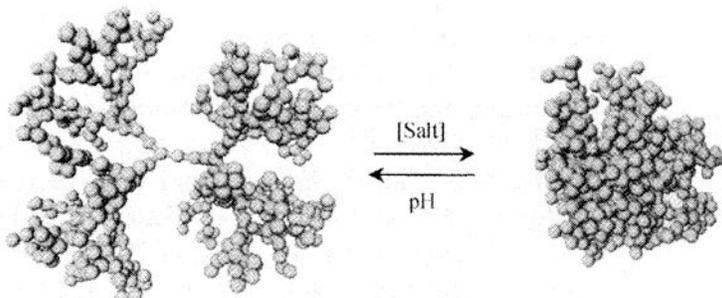


Figura 2.31. Cambios estructurales que sufren los dendrímeros de generaciones pequeñas al ser sometidos a diferentes condiciones del medio.

Esto se traduce en una estructura blanda y porosa, cuando se tienen dendrímeros de generaciones pequeñas; en tanto se tienden a obtener moléculas duras, impermeables y esféricas, con grupos funcionales contraídos en el interior de la estructura molecular, para dendrímeros de generaciones grandes [86], como se muestra en la *Figura 2.32*.

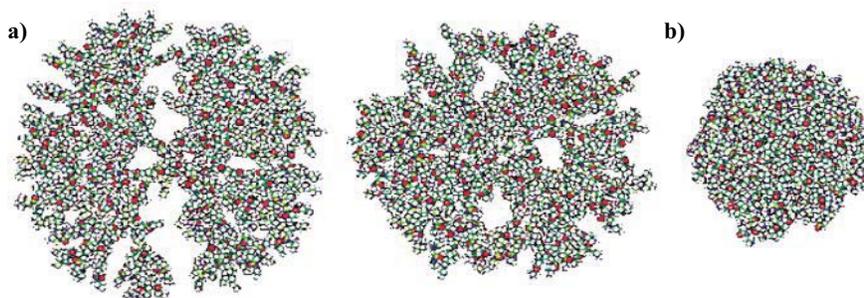


Figura 2.32. Contraste entre las estructuras blanda (a) y dura (b) en las moléculas dendriméricas de generaciones pequeñas y grandes.

Estos comportamientos son válidos, por supuesto, para dendrímeros con ramas flexibles. Por el contrario, los dendrímeros con estructura rígida, como es el caso de los dendrímeros compuestos enteramente por grupos arilo, no existe forma en que las ramas cambien su conformación [86].

En cuanto al comportamiento mecánico, está informado que la estabilidad mecánica de estas moléculas depende de la flexibilidad/rigidez de las unidades de ramificación y de los grupos funcionales terminales. Así, la modificación en las unidades de ramificación, llevan a un cambio en la densidad del interior de las moléculas dendriméricas [85,86]. Esto es importante cuando se desean usar como moléculas hospederas de otras especies, aplicación que requiere que exista poca rigidez en el interior de los dendrímeros.

2.4.3. Síntesis de dendrímeros

Existen dos métodos principales de síntesis:

- a) Síntesis divergente. Es el método de síntesis desarrollado durante los primeros tiempos en la investigación dendrímica y de la cual, los dos mayores exponentes son los dendrímeros PAMAN y PPI (poli(propilenimina)). Por esta estrategia la construcción del dendrímero se lleva a cabo desde el centro de la molécula, paso a paso construyendo una nueva capa externa a través de reacciones iterativas, hacia el exterior de la misma [84,85,86]. Para lograr esto se usan dos operaciones básicas: acoplamiento del monómero (que formará la capa) y la desprotección, activación o transformación del final del monómero para hacer posible una nueva reacción de acoplamiento, la cual para que ocurra se debe agregar un exceso del monómero [85]. El proceso se muestra en la *Figura 2.33*.

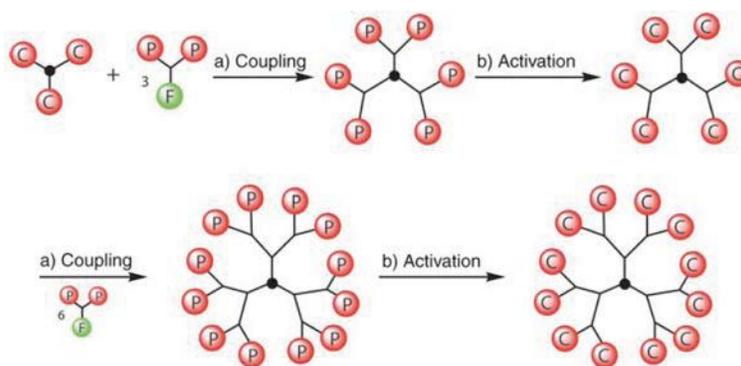


Figura 2.33. Estrategia divergente de síntesis de dendrímeros. La molécula se construye desde el interior hacia el exterior de la molécula.

Una ventaja de este método es la obtención exitosa de macromoléculas, así como la posibilidad de escalar el método de síntesis, debido a la facilidad e automatización del proceso [86]. Por esta última razón, esta estrategia es la usada para la síntesis de los dendrímeros comerciales PAMAM y PPI.

Sin embargo, también tiene desventajas como el incremento exponencial de los grupos funcionales terminales, lo cual conlleva que cada paso de reacción en dendrímeros de generaciones grandes no siempre puedan reaccionar de forma cuantitativa, lo que da como resultado el incremento en defectos estructurales [84]. Aún más, la separación de los dendrímeros estructuralmente puros de aquellos con defectos es problemática y, en ocasiones, imposible, debido a los tamaños y propiedades tan parecidos entre las diferentes estructuras.

En el caso específico de la pureza de un dendrímero PPI de segunda generación, sintetizado normalmente por la vía divergente, se ha detectado la presencia de productos secundarios, así como reactivos, dendrímeros con defectos estructurales, brazos ciclados y dímeros [85]. Algo similar se detectó en un dendrímero PAMAM de cuarta generación.

- b) Síntesis convergente. El método de síntesis convergente sigue la dirección opuesta a la del método previamente descrito, es decir que la estrategia se lleva a cabo desde la periferia de las moléculas hacia el interior [84,85,86]. Se sintetizan inicialmente los grupos funcionales terminales, los cuales son acoplados a una molécula AB_2 protegida por la parte A, para formar la última generación. A continuación, se desprotege esta nueva molécula, para volver a acoplar a otra especie AB_2 protegida. Estos pasos se repiten hasta obtener un dendrón del

tamaño deseado, el cual es finalmente sustituido en el centro del dendrímico (el proceso es mostrado en la *Figura 2.34*) [105]. De esta manera, el número de sitios reactivos durante el proceso de proliferación (crecimiento del dendrón) permanece al mínimo, lo que lleva a velocidades de reacción mayores y, por consecuencia, a mejores rendimientos [84].

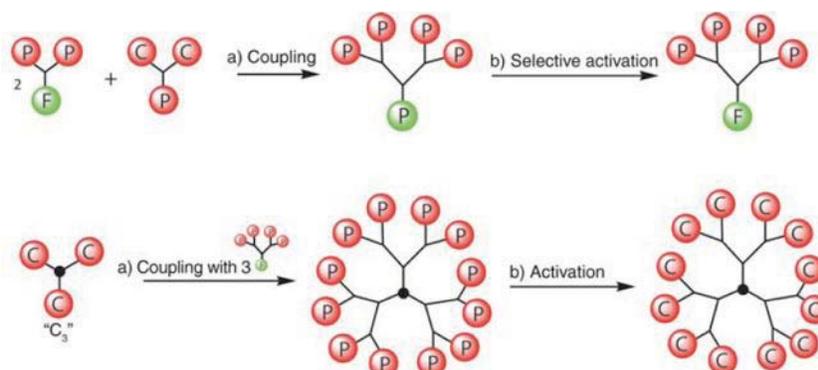


Figura 2.34. Estrategia convergente de síntesis de dendrimeros. Se sintetizan inicialmente las ramas de dendrímico, para después acoplarlas al centro.

Esta pequeña cantidad de puntos reactivos, conlleva la muy baja o nula producción de defectos estructurales, usualmente observados en el caso de la ruta divergente [86]. Así mismo, no hace necesario el empleo de excesos de reactivos, lo cual facilita el proceso de síntesis.

Esta ruta sintética está indicada para lograr la síntesis de dendrones asimétricos, conocidos como dendrimeros “*Janus*” [84,106].

Una de las mayores ventajas de esta estrategia de síntesis es la gran diferencia molecular entre el producto deseado y los reactivos, así como la posibilidad de dimerización entre los productos, lo cual facilita la separación y purificación de los primeros.

A través de métodos de espectrometría de masas MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization*), se ha podido demostrar que los dendrimeros producidos por la estrategia convergente tiende a producir dendrimeros con menos defectos, virtualmente puros [85]. Esto es debido al uso de un limitado uso de reacciones, aunado al hecho que durante los pasos de purificación es más fácil separar al producto puro de sus impurezas, debido a la diferencia de tamaño entre éstas y dendrón deseado.

No obstante, el crecimiento de las moléculas finales está limitado por el impedimento estérico al momento de acoplar los dendrones sobre el centro del dendrímico. Razón por la cual esta ruta de síntesis está indicada únicamente para generaciones pequeñas de dendrimeros [86].

Una mención especial la merece una técnica moderna de síntesis, la síntesis ortogonal. Esta nueva metodología requiere dos unidades monoméricas distintas usadas de forma alternada y que prescinde del proceso de activación. Es un requisito que los reactivos elegidos, así como los productos de acoplamiento sean inertes con respecto a las condiciones de reacción subsecuentes [86,107]. El término ortogonal indica que las funcionalizaciones son inicialmente inertes con respecto a las condiciones de reacción, pero que pueden ser activados *in situ* para la reacción subsecuente o acoplamiento (*Figura 2.35*).

No obstante, el método de síntesis no está muy extendido debido a que cada uno de los bloques de síntesis deben cumplir condiciones muy estrictas.

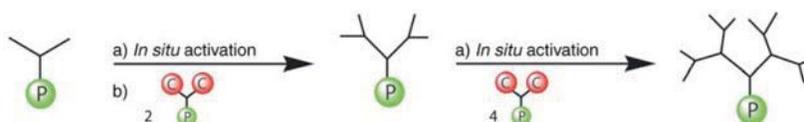


Figura 2.35. Ruta sintética ortogonal para la obtención de dendrímeros.

Otros métodos de síntesis, como el uso de hipermonómeros (AB_5), química “click” o síntesis doble convergente, no se mencionan, ya que són modalidades especiales de las primeras dos estrategias.

2.5. Compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles

En los últimos treinta años, se han comprobado con creces las ventajas de utilizar dendrímeros en la síntesis de nanopartículas de metales nobles. Ya que estas macromoléculas, pueden ser utilizadas como plantillas, de tal manera que es posible obtener nanopartículas más pequeñas (con tamaños menores a 5 nm), con menores dispersiones de tamaño, con morfología más regular y menores defectos estructurales, al mismo tiempo que evita la aglomeración de las nanopartículas, su floculación y final precipitación del medio líquido [108].

Los compósitos dendrímeros nanopartículas-dendrímeros PAMAM (poly(amidoamina)) fueron sintetizados por primera vez en 1985 por tres grupos, los grupos de Crooks [109], Tomalia [110] y Esumi [111], por una ruta eminentemente coloidal. Desde entonces, se han logrado sintetizar nanopartículas de cobre [109], paladio [112], oro [113], plata [114], cobalto [115], platino [116,117] o rodio [118], tanto mono como bimetalicas [118].

De acuerdo al tipo de síntesis desarrollado por cada grupo, se sabe que los grupos de Crooks y Tomalia sintetizaron nanopartículas encapsuladas en el interior de las moléculas dendríméricas (DEN, por su nombre en inglés: *Dendrimer Encapsulated Nanoparticles*, Figura 2.36.b); en tanto el grupo de Esumi obtuvo nanopartículas estabilizadas por dendrímeros (DSN, por su nombre en inglés: *Dendrimer Stabilized Nanoparticles*, Figura 2.36.a) [119]. Mientras los primeros tienden a poseer tamaños menores a 5 nm [108], presentan menor sensibilidad a la naturaleza del reductor con respecto a los tamaños obtenidos, y se sintetizan en el interior de dendrímeros con tamaños iguales o mayores a una cuarta generación del dendrímero PAMAM [119]; el segundo tipo de compósitos son obtenidos con dendrímeros más pequeños, los cuales son sensibles a las condiciones de reacción con respecto al tamaño de partícula obtenido y, a pesar de que es posible obtenerlos con tamaños de 2-3 nm [119], presentan tamaños generalmente mayores a 5 nm.

De estos tres, el método descrito por Crooks, es el más popular [109]. En dicho estudio se suele usar una disolución de dendrímero PAMAM (poly(amidoamina)) de la generación deseada y con los grupos funcionales apropiados para lograr la coordinación a las ramas de los dendrímeros y con grupos funcionales inertes e incapaces de coordinarse con el catión precursor [108], a la cual se le agrega otra disolución de la sal precursora del metal noble el cual se quieren obtener nanopartículas cerivalentes. Esta mezcla se deja reaccionar durante el tiempo necesario, en algunas ocasiones horas, en otras días, para que ocurra la coordinación de los cationes de metales a las ramas del dendrímero. Una vez transcurrido este tiempo, se agrega el agente reductor, generalmente borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y se deja más tiempo para que ocurra la reducción y la coalescencia de los átomos de metales en nanopartículas bien definidas y con tamaños regulares [108,118]. Un esquema de síntesis se muestra en la Figura 2.37.

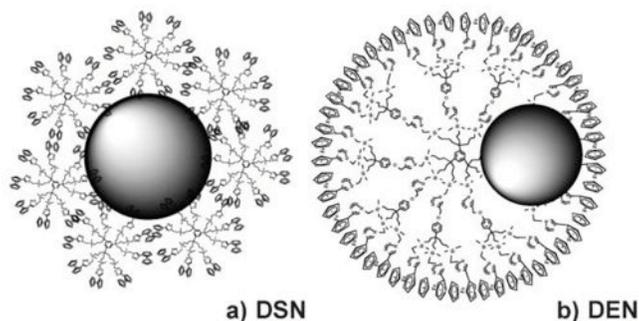


Figura 2.36. Estructuras de los dos tipos de compósitos dendrímero-nanopartícula: a) Nanopartículas estabilizadas por dendrímeros (DSN, por su nombre en inglés, *dendrimer stabilized nanoparticles*); y b) DEN (DEN, por su nombre en inglés, *dendrimer encapsulated nanoparticles*).

Este método de síntesis tiene, entre otros beneficios la posibilidad de sintetizar nanopartículas muy pequeñas, menores a 5 nm, en el caso de nanopartículas encapsuladas por dendrímeros [108,118], altamente regulares con dispersiones de tamaños muy estrechas, con estructuras bien definidas, que resisten a la precipitación en una variedad de condiciones, como es natural en las nanopartículas sintetizadas. No obstante, algunas de sus mayores desventajas radican en la cantidad de disolventes necesarios para la síntesis en medio coloidal, el tiempo de reacción y, como se verá más adelante, la necesidad de purificación.



Figura 2.37. Síntesis de compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles, de acuerdo por el método popularizado por Crooks.

Más adelante, el mismo Grupo de Crooks reportó una nueva forma de síntesis de compósitos de metales nobles, conocido como desplazamiento galvánico, el cual consiste en sintetizar inicialmente un catión de un metal con un potencial redox menor, generalmente cobre, el cual se reduce de la manera usual, para posteriormente agregar otro catión de otro metal con un potencial redox mayor, generalmente platino u oro, el cual se reduce a costa de la oxidación del primero [108,120], *Figura 2.38*.

En el caso de los compósitos de nanopartículas bimetálicas, se pueden sintetizar por dos métodos:

- a) Por reducción secuencial, el cual consiste en agregar en tiempos distintos los cationes de ambos metales, de esta manera logrando nanopartículas “*core@shell*” [121] (*Figura 2.39.b*).
- b) O simplemente por co-coordinación, agregando al mismo tiempo ambas sales precursoras, para a continuación realizar la reducción simultánea de ambos metales, gracias a lo cual es posible obtener nanopartículas de aleaciones (*Figura 2.39.a*).

Una de las mayores ventajas de la utilización de dendrímeros para sintetizar nanopartículas, en adición a los resultado previamente mencionados, es la posibilidad de, con un mismo tipo de dendrímero, lograr la dispersión de las nanopartículas en una gran variedad de disolventes, tanto polares como no polares o un medio acuoso. Algo que es raramente posible en el caso de otros métodos de síntesis con otros agentes estabilizantes. Esto debido a la posibilidad de cambiar la los grupos funcionales terminales de las moléculas dendriméricas, así como las propiedades ácido-base, de respuesta a los disolventes, etc., de este tipo de moléculas (ver *Sección 2.4.2.*).

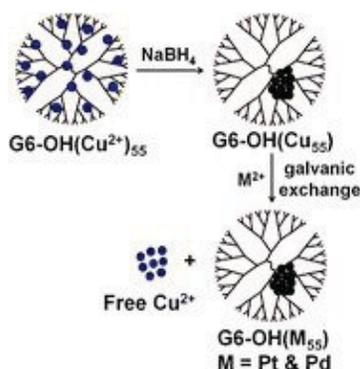


Figura 2.38. Síntesis de compósitos dendrímero-nanopartículas por desplazamiento galvánico.

Aún más, Crooks ha informado sobre la posibilidad de reciclar las moléculas dendriméricas, una de las mayores ventajas en este método de síntesis, mediante la extracción de nanopartículas por medio de extracción líquido-líquido [121]. Esto como resultado de la necesidad de reutilizar un material tan caro y difícil de sintetizar como son los dendrímeros. Para realizar esto, una vez que se tienen sintetizadas las nanopartículas en el interior de las moléculas en un medio acuoso, se agrega otra disolución en un disolvente no polar con un tiol de cadena larga y, al agitar, se logra la extracción de las nanopartículas, las cuales permanecen en el disolvente no polar, cubiertas por cadenas del tiol. En tanto las moléculas dendriméricas permanecen en el medio acuoso, listas para ser reutilizadas. Este proceso se muestra en la *Figura 2.40.*

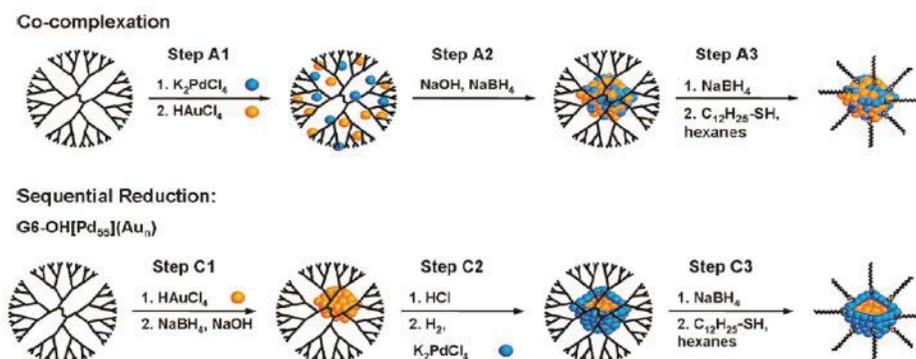


Figura 2.39. Síntesis de nanopartículas bimetálicas por los métodos desarrollados por Crooks.

Cuando se usan como catalizadores, poseen la característica de funcionar como puertas selectivas que únicamente deja interactuar a un tipo de sustrato, en tanto otros permanecen inertes [118,119,121]. Así mismo, una de las mayores ventajas en el uso de estos compósitos como

catalizadores se encuentra en la posibilidad de recuperar los compósitos una vez que el ciclo catalítico ha concluido.

Para realizar esto se ha propuesto la utilización de nanofiltración [121], como se muestra en la *Figura 2.41.a*. Otra técnica de recuperación propuesta, combina la formación de depósitos de compósitos sobre materiales heterogéneos, pero para este fin los materiales heterogéneos deben ser magnéticos. Así, una vez que finaliza la catálisis, los sistemas dendrímero-nanopartícula pueden ser recuperados con un magnéto [108], de la manera en que se muestra en la *Figura 2.41.b*.

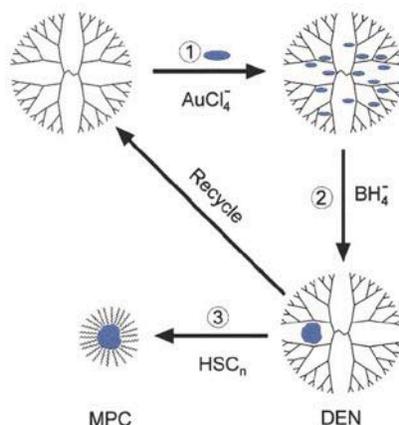


Figura 2.40. Recuperación de dendrímeros de compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles.

Otra forma de recuperación, combina también la formación de depósitos en las estructuras porosas de materiales mesoporosos, como la sílica SBA-15 (*Figura 2.41.c*). Con esta técnica, los materiales mesoporosos cargados con los compósitos se agregan de forma heterogénea para llevar a cabo la catálisis deseada y, una vez que finaliza, se recupera por simple filtración [108].

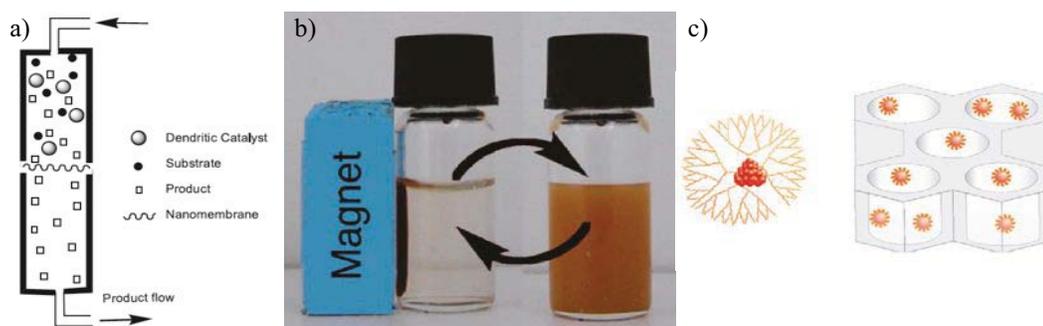


Figura 2.41. Métodos de recuperación usados para el reciclaje de compósitos nanopartícula-dendrímero: (a) nanofiltración, (b) recuperación magnética, (c) depósitos en el interior de estructuras mesoporosas.

Estas posibilidades de purificación son difíciles de lograr sin la presencia de las moléculas dendríméricas como agentes estabilizadores.

Así mismo, los compósitos dendrímoro-nanopartícula pueden ser utilizados para obtener nanopartículas metálicas depositadas en materiales heterogéneos de maneras más efectivas, con morfología más homogénea, mejor conocimiento en la composición de las nanopartículas, con tamaños más pequeños, menores distribuciones de tamaños, y menores aglomeraciones [122], todas las desventajas presentadas al realizar nanopartículas metálicas soportadas por otras técnicas [123]; al tiempo que, permite la fijación más efectiva de las nanopartículas a través de los grupos funcionales terminales de los dendrímeros.

Una vez realizado el depósito, existe la posibilidad de eliminar a las macromoléculas orgánicas, por medio de una activación con plasmas de hidrógeno/oxígeno o con calentamiento en vacío, para poder obtener a las nanopartículas superficialmente más puras y presumiblemente más activas catalíticamente. El proceso se muestra en la *Figura 2.42*.

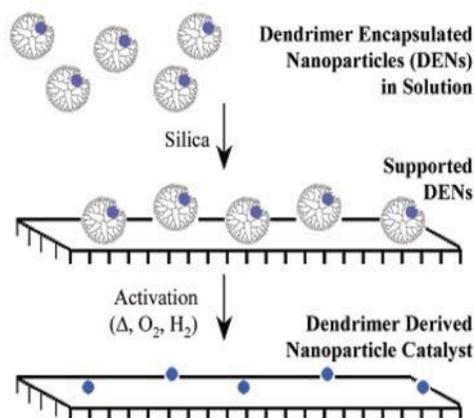


Figura 2.42. Depósitos de nanopartículas en materiales homogéneos meditados por compósitos dendrímoro-nanopartículas.

No obstante, el método de síntesis desarrollado por Crooks hace necesario un paso de purificación adicional a la síntesis, debido a la formación de productos secundarios, como sales [108,121], productos que en algunas ocasiones interfieren con los usos subsecuentes que se les quiera dar a las nanopartículas. Para lograr esto, generalmente se recurre al uso de materiales de filtración osmótica o diálisis, como el que se muestra en la *Figura 2.43*. Sin embargo, este método requiere de largos tiempos de purificación, el uso de membranas específicas para cada tipo y tamaño de dendrímoro (en cuanto a tamaños de poros), así como grandes cantidades de disolución hipotónica, para lograr la completa purificación de los compósitos.

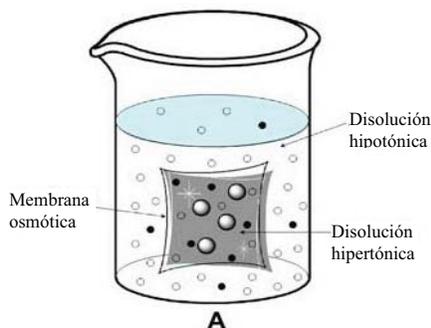


Figura 2.43. Método, por osmosis, de purificación de compósitos dendrímoro-nanopartículas de metales nobles.

3. Planteamiento del problema

Desde que los compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles fueron descritos por primera vez por los grupos de Crooks, Tomalia y Esumi, éstos han encontrado gran utilidad en la floreciente rama de la catálisis semihomogénea, o nanocatálisis. En algunos casos se ha encontrado que estos pueden presentar desempeños comparables a los catalizadores homogéneos, con ventajas añadidas como mayor resistencia a condiciones de reacción o reciclaje facilitado. Así como la posibilidad de obtener nanopartículas de tamaños muy pequeños (menores a 5 nm), formas regulares, dispersiones de tamaño estrechas, con composiciones bien definidas, resistentes a precipitación.

No obstante, la síntesis generalmente conlleva largos tiempos de reacción, uso de grandes cantidades de disolventes, así como el uso de equipos complicados para su purificación. Por tal motivo, se ha buscado un método de síntesis más fácil, rápido y barato, que permitiera conservar las características generales de los compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles, es decir: obtener compósitos con nanopartículas bien dispersadas, tamaños pequeños y con dispersiones de tamaño estrechas, con largos tiempos de estabilidad coloidal y que puedan ser purificados para ser posteriormente usados en catálisis. Aún más, se desea facilitar el método de purificación, para evitar la utilización de herramientas caras (membranas osmóticas) y/o grandes cantidades de disolventes adicionales.

Así mismo, se deseaba disponer de un medio que permitiera un mejor estudio de la interacción que se establece entre la superficie de las nanopartículas y las moléculas dendriméricas utilizadas como agentes estabilizantes. Esto representa un gran avance, ya que hasta el momento existen muy pocos esfuerzos por comprender de qué manera ocurren las interacciones.

Este método ha resultado ser a través de un aceramamiento mecanoquímico, que a pesar de ser conocido durante miles de años, ha sido infravalorado por muchos científicos.

3.1. Objetivos

3.1.1. Objetivo general

Sintetizar compósitos de nanopartículas de rutenio cerovalente-dendrones de generación pequeña con base tiofosforilhidrazida y grupos superficiales trifenilfosfina y estudiar sus propiedades catalíticas

3.1.2. Objetivos particulares

- Sintetizar y optimizar la síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalente en ausencia de disolventes, mediante el método mecanoquímico.
- Sintetizar una serie dendrones con base tiofosforilhidrazina, y trifenilfosfina en la superficie (*PPH*).
- Obtener sistemas de nanopartículas de rutenio cerovalente-dendrones con base tiofosforilhidrazina en ausencia de disolventes, para posteriormente poder purificar y suspender en disolventes orgánicos.
- Evaluar la actividad catalítica de los compósitos de nanopartículas de rutenio cerovalente-dendrones de generación pequeña con base tiofosforilhidrazina en hidrogenación catalítica de estireno.

3.2. Hipótesis

La síntesis actual de nanopartículas de metales nobles con posteriores aplicaciones en catálisis implica un especial cuidado en los pasos de síntesis y purificación, situación que se ve reflejada en el comportamiento catalítico de éstas. Por lo que en el presente trabajo se propone que es posible sintetizar una serie de compósitos de dendrones de generación pequeña-nanopartículas de rutenio cerivalente mediante el empleo del método mecanoquímico, el cual permitirá obtener sistemas libres de subproductos, poca variación de tamaño y estabilidad en dispersión. Estos compósitos, una vez dispersados en medios no acuosos, serán útiles como catalizadores en hidrogenación de enlaces insaturados, con una selectividad y reproducibilidad específica.

4. Procedimiento experimental

4.1. Reactivos y disolventes usados

- Acetato de etilo, $C_4H_8O_2$ (99.8%, Sigma-Aldrich).
- Acetato de paladio, $Pd(C_2H_3O_2)_2$, (98%, Sigma-Aldrich).
- Acetato de potasio, $K_2C_4H_6O_4$, ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich).
- Agua tridestilada, H_2O .
- Borohidruro de sodio, $NaBH_4$ (99%, Sigma-Aldrich).
- 1-bromododecano, $C_{12}H_{25}Br$, (97%, Sigma-Aldrich).
- Carbonato de cesio, Cs_2CO_3 , (99%, Alfa-Aesar).
- Carbonato de potasio, K_2CO_3 , (99%, Sigma-Aldrich).
- Cloroformo, $CHCl_3$ ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich).
- Cloruro de rutenio(III) trihidratado, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (98%, Pressure Chemicals Co.).
- Cloruro de sodio, $NaCl$, ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich).
- Cloruro de tiofosforilo, $P(S)Cl_3$, (98%, Sigma-Aldrich).
- Diclorometano, CH_2Cl_2 , ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich).
- Dimetilacetamida (DMA), C_3H_7ON , ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich).
- Dimetilcetona, C_3H_6O ($\geq 99.8\%$, Sigma-Aldrich).
- Dimetilcetona, C_3H_6O ($\geq 99.5\%$, Reactivos Química Meyer).
- Etanol, C_2H_6O , ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich).
- Etilenglicol, $C_2H_6O_2$, (99.8%, Sigma-Aldrich).
- Hexano, C_6H_{14} (95%, Sigma-Aldrich).
- 4-hidroxibenzaldehído, $C_7H_6O_2$, (98%, Sigma-Aldrich).
- Litio, Li , (99.8%, Strem Chemicals).
- Metanol, CH_4O , (99.8%, Sigma-Aldrich).
- Monometilhidrazina, MMH, ($\geq 98\%$, Fluka).
- Silica gel (Pore size 60Å, 60-100 mesh particle size, Sigma-Aldrich).
- Sulfato de magnesio, $MgSO_4$, (99%, Sigma-Aldrich).
- Tolueno, C_7H_8 (99.8%, Sigma-Aldrich).
- Trifenilfosfina, $C_{18}H_{15}P$, ($\geq 98.5\%$, Sigma-Aldrich).
- 4-yodofenol, C_6H_5OI , (99%, Sigma-Aldrich).
- 1-yodoheptadecano, $C_{16}H_{33}I$, (95%, Sigma-Aldrich).
- Yoduro de potasio, KI , ($\geq 99.0\%$, Fluka).

4.2. Instrumentos

- Espectrómetro de absorción electrónica en la región del ultravioleta y visible, *Ocean Optics USB200 miniature fiberglass optics*. Usado en la caracterización de nanopartículas y seguimiento en la síntesis de las mismas en dispersiones coloidales.
- Espectroscopio vibracional Raman Nicolet Almega XR, equipado con un microscopio óptico Olympus y un láser de Nd:YVO₄, con una longitud de onda de 532 nm. Empleado en la determinación de la presencia de óxidos de rutenio superficiales.
- Difractómetro de rayos X de polvos Siemens D5000, utilizando una radiación Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å), en el intervalo 2θ de 10°-70°.
- Microscopio electrónico de alta resolución (HR-TEM), *JEOL 2000F*, operado a 200 kV. Utilizado en la caracterización de nanopartículas de rutenio(0).
- Microscopio electrónico de alta resolución (HR-TEM), *JEOL 2000*, operado a 200 kV. Utilizado en la caracterización de compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio(0).
- Centrifugadora EBA 20 Hettich Zentrifugen, operada a 4000 RPM. Usada para purificar nanopartículas de rutenio(0)
- Centrifugadora Eppendorf 5810 Centrifuge, con control de temperatura, operada a 12,000 RPM, a 10 °C. Utilizada para purificar dendrones y compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio (0).
- Horno tubular Carbolite furnaces, con atmósfera controlada, en el intervalo de 100 °C a 700 °C. Utilizado para calentar nanopartículas de rutenio cerivalentes.
- Equipo de espectroscopia electrones fotoemitidos por rayos X (XPS) Thermo Fisher-VG Instruments, equipado con una fuente monocromática de Al K α (1486.7 eV) y un analizador electrónico semiesférico con siete Channeltrons. Para optimizar la resolución, la energía de paso empleada fue de 10 eV. La presión utilizada durante la adquisición de los espectros fue de 10⁻⁹ Torr.
- Equipo de resonancia magnética nuclear AV 300 Bruker para muestras líquidas. Usado para obtener espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo-31, protón-1 y/o carbono-13 (³¹P RMN, ¹H RMN, ¹³C RMN), mono y bidimensionales, de los compuestos orgánicos e híbridos (compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio).
- Equipo de resonancia magnética nuclear DPX 300 Bruker para muestras líquidas. Empleado para obtener espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo-31, protón-1 y/o carbono-13 (³¹P RMN, ¹H RMN, ¹³C RMN), mono y bidimensionales, de los compuestos orgánicos e híbridos (compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio).
- Equipo de resonancia magnética nuclear AV 400 Bruker para muestras líquidas. Utilizado para obtener espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo-31, protón-1 y/o carbono-13 (³¹P RMN, ¹H RMN, ¹³C RMN), mono y bidimensionales, de los compuestos orgánicos e híbridos (compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio).
- Equipo de resonancia magnética nuclear AV 400WB Bruker para muestras sólidas. Utilizado para obtener espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos con giro al ángulo mágico (MAS-NMR) de los núcleos fósforo-31, protón-1 y carbono-13 de los compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio cerivalentes.
- Espectrógrafo de masas Finniganmat TSQ 7000. Empleado para obtener espectros de masas de cada uno de los compuestos orgánicos sintetizados.
- Cromatógrafo de gases (GC) Shimadzu GC-2010 Plus AF, con una columna capilar apolar HPS-MS 30 m x 0.25 mm. Utilizado para caracterizar las mezclas de reacción resultantes de las pruebas catalíticas.

4.3. Software especializado

- Programa AAnalyzer®, Versión 1.2 [124,125]. Utilizado para determinar la deconvolución de los espectros de XPS en sus varios componentes, usando un programa de mínimos cuadrados interactivo.
- Digital Micrograph™, Versión 3.7.0 para GMS 1.2, de Gatan. Utilizado para analizar las micrografías electrónicas de transmisión obtenidas.
- MestreNova. Version 8.0.2. Utilizado para análisis de espectros de resonancia magnética nuclear.

4.4. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes

4.4.1. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método mecanoquímica

El inicio del proyecto, se enfoca en encontrar la estequiometría que produzca los tamaños de partículas menores.

En un mortero de ágata, se mezclan 100 mg (0.38 mmol) cloruro de rutenio(III) trihidratado y la cantidad apropiada de borohidruro de sodio, de acuerdo a la *Tabla 4.01*.

Tabla 4.01. Adiciones de borohidruro de sodio, de acuerdo a las variaciones de relaciones estequiométricas establecidas.

Cambio en la relación estequiométrica $Ru^{n+}:NaBH_4$ (1:x)	$NaBH_4$ (g, mmol)
0.75	0.011, 0.287
1.75	0.025, 0.669
2.75	0.040, 1.052
3.75	0.054, 1.434
4.75	0.069, 1.817
5.75	0.083, 2.199
6.75	0.098, 2.582
7.75	0.112, 2.964
8.75	0.127, 3.346
9.75	0.141, 3.729

Cada mezcla se tritura durante 5 minutos en un mortero de ágata con un pistilo del mismo material. A continuación, el sólido negro se lavó con etanol, 2x10 mL, agua, 2x10 mL, y finalmente etanol, 10 mL, con ciclos de centrifugado a 3500 rpm durante 5 minutos. El polvo negro resultante se dejó secar al vacío durante 2 horas. En el caso de las nanopartículas con relaciones 1:6.75, 1:7.75 y 1:8.75, una vez finalizado el tiempo de secado, se mantuvieron bajo atmósfera de nitrógeno, para evitar problemas de reacción violenta, al estar en contacto con el medio ambiente.

Se les realizaron estudios de difracción de rayos X de policristal, espectrofotometría de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible, espectroscopia vibracional Raman.

Para todos los análisis de caracterización, excepto el primero, se resuspendieron las nanopartículas en etilenglicol por medio de agitación simple, hasta obtener una dispersión coloidal con una concentración aproximada $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Con ayuda de difracción de rayos X de polvos, se obtuvo un tamaño promedio de nanopartícula. La muestra que produjo nanopartículas más pequeñas, aquella con relación 1:7.75 de acuerdo a lo calculado por método de Scherrer [126,127], fue usada en adelante como método de síntesis.

A esta muestra se le realizó estudios de microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) y espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X.

A continuación, y dado que el difractograma de rayos X no era claro para ningunos de los productos obtenidos, se produjeron 7 muestras más con relación 1:77.7, las cuales fueron sometidas a calentamiento de 100 °C hasta 700 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. De esta manera fue posible observar de manera definitiva el patrón de difracción de rayos X perteneciente al producto principal. Y comprobar la posible presencia de productos secundarios.

Adicionalmente, durante la fase de caracterización, fue necesario obtener una muestra de óxido de rutenio(IV), para poder localizar de manera inequívoca la señal de XPS correspondiente al enlace Ru-O. Por esta razón, se tomó una muestra de nanopartículas de rutenio(0), sintetizadas por el método anteriormente descrito y con relación de reactivos 1:7.75 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$) (~100 mg, 0.99 mmol), y se calentó a 800 °C, durante 24 h bajo atmósfera ambiental.

El polvo negro resultante fue caracterizado por difracción de Rayos X de policristal y espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X.

4.4.2. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método solvotérmico coloidal

Se preparan 100 mL de una disolución 10^{-4} M (2.61 mg, 0.01 mmol), en etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Y se transfieren a un matraz acoplado a una columna de destilación vigreux, la cual se conecta a un recirculador con agua a 5° C. A continuación, se calienta lentamente hasta alcanzar la temperatura de ebullición del etilenglicol.

Una vez que se inicia la ebullición del disolvente, se detiene el calentamiento y el matraz se sumerge rápidamente en un baño de hielo-sal para evitar la precipitación de un polvo negro.

La formación de nanopartículas de rutenio, se monitorea a través de espectrofotometría electrónica de absorción, tomando muestras cada 5 minutos. Este coloide, una vez formado, es enviado a microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

Adicionalmente, se preparó otra dispersión de rutenio cerovalente, con la misma concentración y se precipitó con alícuotas de acetona (aproximadamente 100 mL), tras lo cual se centrifugó (3500 rpm, durante 5 minutos). Se decantó y el polvo negro resultante se lavó con etanol (3x10 mL) y agua (10 mL), de la misma manera que las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolvente; se secó al vacío y se envió a difracción de rayos X de policristal (EDX) y espectroscopia de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS).

4.4.3. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por uso de borohidruro de sodio en medio coloidal

La concentración de la disolución inicial se fijó en 10^{-4} M, para poder seguir la formación de nanopartículas de rutenio(0) a través de espectrofotometría electrónica de absorción y, al mismo tiempo, obtener nanopartículas de dimensiones lo suficientemente pequeñas para poder tenerlas en suspensión durante, al menos, una semana.

Inicialmente se preparó una disolución estándar 10^{-3} M. Se agregaron 2.61 mg (0.010 mmol) de cloruro de rutenio(III) trihidratado hasta un aforo de 10 mL de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). De esta

disolución, se tomó una alícuota (1 mL) y se diluyó en etilenglicol hasta un aforo de 10 mL, para obtener una concentración final 10^{-4} M.

A continuación, se agregó un exceso (1 mg, 0.026 mmol) de borohidruro de sodio y se dejó agitando durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, se agregó otro exceso de borohidruro de sodio (1 mg, 0.026 mmol).

La formación de las nanopartículas de rutenio(0), se verificaron a través de espectrometría electrónica de absorción, realizando espectros cada 3 minutos.

A las nanopartículas obtenidas se les realizaron estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), difracción de rayos X de policristal (EDX) y espectroscopia de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS). Para las dos últimas técnicas, debido a la cantidad de muestra necesaria para llevarlas a cabo, se preparó una dispersión de 2 L de rutenio cerovalente, con la misma concentración, y se precipitó con ayuda de acetona (aproximadamente 100 mL), tras lo cual se centrifugó (3500 rpm, durante 5 minutos). Finalmente se lavaron con etanol (3x10 mL) y agua (10 mL), de la misma forma usada para las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes.

4.5. Síntesis de dendrones fosforados

La síntesis se realizó en varios pasos, desde la obtención de los precursores comunes de reacción:

- 4-(dodeciloxi)yodobenceno (1)

Una mezcla de 1-bromododecano (1.2 mL, 5 mmol), 4-yodofenol (1 g, 4.54 mmol), carbonato de potasio (8.28 g, 60 mmol), yoduro de potasio (754.5 mg, 4.54 mmol) y acetona (20 mL), fue agitada y calentada a reflujo durante 12 h. La reacción realizada se muestra en la *Figura 4.01*.

Una vez transcurrido este tiempo, el disolvente fue evaporado y la mezcla fue disuelta en agua. El producto deseado fue extraído con diclorometano. La fase orgánica resultante fue lavada sucesivamente con una disolución 10% de carbonato de potasio y otra disolución concentrada de cloruro de sodio. Posteriormente, fue secada con sulfato de magnesio, filtrada por gravedad y evaporada a sequedad. El producto crudo fue purificado por medio de cromatografía en columna de silica gel (20 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando hexano como eluyente. Se obtuvo un polvo blanco.

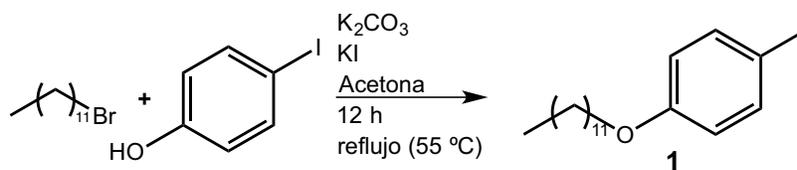
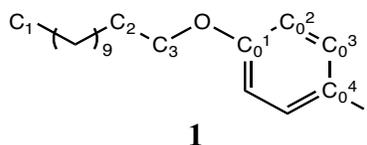


Figura 4.01. Síntesis de 4-(dodeciloxi)yodobenceno (1).

Ya que este compuesto ha sido sintetizado anteriormente en la literatura [176], para propósitos de esta investigación, únicamente se caracterizó a través de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN, *Serie de espectros 01*).

Las señales localizadas y asignadas son:



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 Hz): δ = 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, C_1H), 1.29 (br s, 16H, CH_2), 1.42-1.52 (m, 2H, CH_2), 1.78 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 2H, C_2H), 3.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, C_3H), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 2H, C_0^2H), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 2H, C_0^3H) ppm. Rendimiento: 1.61 g, 92%

- 4-(hexadeciloxi)yodobenceno (**2**)

Una mezcla de 1-yodohexadecano (5.3 mL, 15 mmol), 4-yodofenol (3 g, 13.64 mmol), carbonato de potasio (4.8 g, 13.64 mmol) y acetona (50 mL) fue calentada a reflujo durante 12 h. La síntesis del producto se muestra en la *Figura 4.02*.

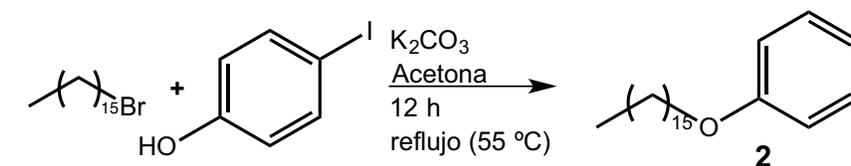
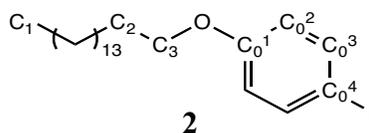


Figura 4.02. Síntesis de 4-(hexadeciloxi)yodobenceno (**2**).

A continuación, la mezcla fue evaporada a sequedad, disuelta en agua y el producto deseado fue extraído con diclorometano. Se recuperó la fase orgánica, la cual fue lavada sucesivamente con una disolución 10% de carbonato de potasio y otra disolución saturada de cloruro de sodio. Posteriormente, se secó con sulfato de magnesio, se filtró por gravedad y se llevó a sequedad. El producto, ligeramente amarillo, se purificó con por medio de cromatografía en columna de silica gel (18 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando hexano como eluyente. Se obtuvo un polvo blanco.

De la misma manera que el compuesto **1**, este producto ha sido previamente sintetizado y caracterizado [177], por lo que de nuevo, únicamente se realizó resonancia magnética nuclear de protón para verificar que se obtuvo y que se encuentra lo suficientemente puro para ser usado en subsecuentes reacciones (*Serie de espectros 02*).

Las señales localizadas y asignadas son:



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 Hz): δ = 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 3H, C_1H), 1.31 (br s, 24H, CH_2), 1.42-1.52 (m, 2H, CH_2), 1.78 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 2H, C_2H), 3.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, C_3H), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.9 Hz, 2H, C_0^2H), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.9 Hz, 2H, C_0^3H) ppm. Rendimiento: 5.71 g, 93%.

- Difenilfosfina (**3**)

El presente producto fue sintetizado como un producto de la descomposición del compuesto difenilfosfinilitio y todo el procedimiento fue realizado bajo atmósfera de argón con cada uno de los disolventes utilizados para extraer y/o lavar fueron desgasificados previamente mediante el burbujeo de gas argón durante un promedio de 40 minutos.

A una disolución de trifenilfosfina (15 g, 57.19 mmol) en THF (50 mL) seco y en argón, se agregó litio en trozos pequeños y limpios (0.855 g, 123.2 mmol) y se dejó bajo agitación durante 18 h, a temperatura ambiente. El diagrama de síntesis se muestra en la *Figura 4.03*.

A continuación, se agregó, muy lentamente y en un baño de hielo, agua tridestilada (aproximadamente 50 mL). Posteriormente se extrajo el producto con dietiléter (3x50 mL), para después lavar la fase orgánica con una disolución 1:6 de ácido clorhídrico (aproximadamente 50 mL),

también degasificados. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio previamente degasificado, se filtró por cánula y se evaporó a sequedad.

La purificación del producto se realizó por medio de destilación al vacío.

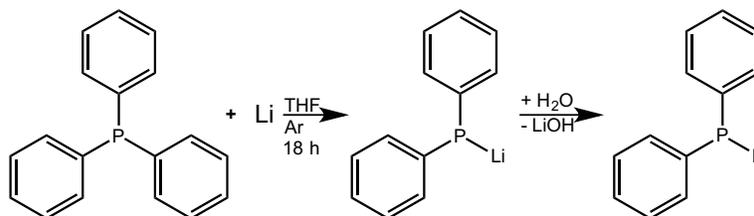


Figura 4.03. Síntesis de difenilfosfina (3).

Ya que este compuesto es bien conocido y se encuentra bien caracterizado [178], para poder utilizarlo, únicamente fue caracterizado a través de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 (^{31}P RMN). El espectro característico se encuentra en *Espectro 03*. ^{31}P { ^1H } NMR (CDCl_3 , 121.51 Hz): δ = -40.40 (s, P') ppm. Rendimiento: 8.4 mL, 81.42%

- *N*'-metil-*N*-(diclorotiofosforil)hidrazina (4)

A una disolución de 10 mL (98.5 mmol) de cloruro de tiofosforilo en 470 mL de cloroformo, se agregó lentamente una disolución de 10 mL de monometilhidrazina (189.9 mmol) en 22 mL de cloroformo. La adición duró aproximadamente 4 horas, bajo una corriente continua de argón, a una temperatura promedio de -63 °C. El esquema de reacción se muestra en la *Figura 4.04*.

Una vez concluida la adición de la monometilhidrazina, se dejó reposando la mezcla de reacción hasta que alcanzó temperatura ambiente, perfectamente sellada y bajo argón, durante dos días. A continuación, se tomó una muestra, se filtró, y se analizó por medio de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 (^{31}P RMN).

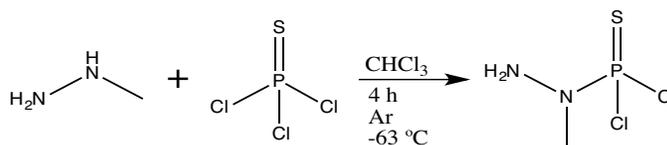


Figura 4.04. Síntesis de tiofosforilhidrazida (4).

La metildiclorotiofosforilhidrazida (4), monómero básico de los dendrímeros fosforados tipo A.M. Caminade y J.P. Majoral, se sintetizó de acuerdo a lo informado ya [92,95], por lo que únicamente se verificó tres días después, mediante resonancia magnética nuclear de fósforo 31 (^{31}P RMN), la presencia de dos picos singulete en: 30.1 ppm, perteneciente a cloruro de tiofosforilo sin sustituir, y 70.4 ppm, perteneciente a la monosustitución de cloruro por metilhidrazina. Si se presentan otras señales en ≈ 80 ppm o ≈ 60 ppm, la síntesis no ha sido exitosa y se debe repetir, ya que estos picos indican la presencia de di- o trisustitución de cloruros. Ejemplos de las señales correctas, se muestran en el *Espectro 04*.

Si el producto se ha sintetizado de forma exitosa, sin presencia de productos di- o trisustituidos, se filtra por cánula, en atmósfera inerte, y se almacena en un frasco con atmósfera controlada, a baja temperatura, para posterior uso. La concentración final aproximada es de 0.18 M.

- 4-(dodeciloxi)benzaldehído (5)

Una mezcla de 1-bromododecano (6.8 mL, 33 mmol), 4-hidroxibenzaldehído (3.67 g, 30 mmol), carbonato de potasio (8.28 g, 60 mmol), yoduro de potasio (4.98 g, 30 mmol) y acetona (75 mL) fue agitada bajo reflujo durante 12 horas. La reacción se muestra en la *Figura 4.05*.

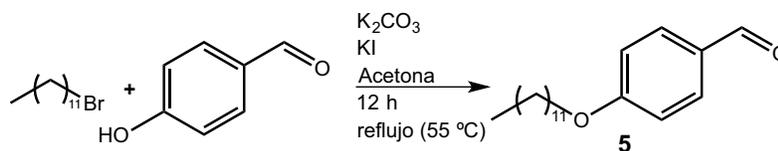


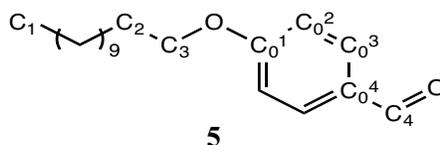
Figura 4.05. Síntesis de 4-(dodeciloxi)benzaldehído (5).

Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción fue llevada a sequedad y disuelta en agua (aproximadamente 100 mL), para posteriormente extraer el producto deseado con diclorometano (aproximadamente 125 mL). La fase orgánica fue lavada sucesivamente con una disolución 10% de carbonato de potasio y otra disolución saturada de cloruro de sodio. Hecho esto, se secó con sulfato de magnesio, se filtró por gravedad y se llevó a sequedad.

La purificación del producto se realizó con cromatografía en columna de sílica (20 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando una mezcla de hexano/diclorometano, 1:1, como eluyente. Se obtuvo un polvo amarillo que por arriba de 25 °C tendía a fundir.

Este producto fue sintetizado de acuerdo a Goel et al. [179], por lo que únicamente se caracterizó a través de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN, *Espectro 05*) y espectrometría de masas.

Las señales localizadas y asignadas son:



^1H NMR (CDCl_3 , 300.15 Hz): δ = 0.90 (*t*, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 3H, C_1H), 1.32 (br s, 16H, CH_2), 1.41-1.51 (m, 2H, CH_2), 1.83 (*q*, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, C_2H), 4.06 (*t*, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 2H, C_3H), 7.01 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.7 Hz, 2H, C_0^2H), 7.84 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 11.2 Hz, 2H, C_0^3H), 9.90 (s, 1H) ppm. DCI-MS (NH_3): m/z = 308 [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$, 291 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. Rendimiento: 7.36 g, 84.49%

- 4-(hexadeciloxi)benzaldehído (6)

Una mezcla de 1-yodohexadecano (10.4 mL, 33 mmol), 4-hidroxibenzaldehído (3.67 g, 30 mmol), carbonato de potasio (8.28 g, 60 mmol) y acetona (50 mL) fue agitada bajo reflujo durante 12 horas. La reacción se puede observar en la *Figura 4.06*.

A continuación, la mezcla de reacción fue llevada a sequedad y disuelta en agua, para extraer el producto deseado con diclorometano. La fase orgánica fue lavada sucesivamente con una disolución 10% de carbonato de potasio y otra disolución saturada de cloruro de sodio. Hecho esto, se secó con sulfato de magnesio y se llevó a sequedad.

La purificación del producto se realizó con cromatografía en columna de sílica (20 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando una mezcla hexano/diclorometano, 3:1, como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo que por arriba de 25 °C tendía a fundir.

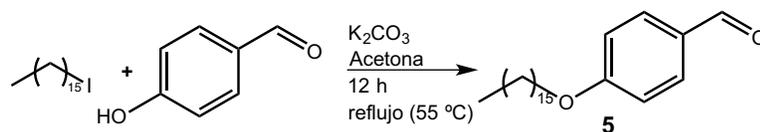
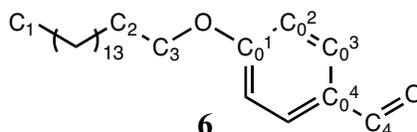


Figura 4.06. Síntesis de 4-(hexadeciloxi)benzaldehído (6).

De la misma manera que **5**, este producto fue sintetizado de acuerdo a lo informado por Goel et al. [179], por lo que únicamente se caracterizó por medio de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN, *Espectro 06*).

Las señales localizadas y asignadas son:



^1H NMR (CDCl_3 , 300.15 Hz): δ = 0.90 (*t*, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 3H, C_1H), 1.29 (br s, 24H, CH_2), 1.42-1.52 (m, 2H, CH_2), 1.83 (*q*, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 2H, C_2H), 4.06 (*t*, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 2H, C_3H), 7.01 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 2H, C_0^1H), 7.84 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2H, C_0^3H), 9.90 (s, 1H) ppm. Rendimiento: 8.89 g, 85.48%

- 4-(difenilfosfino)fenol (**7**)

Para llevar a cabo esta reacción, todos los disolventes fueron desgasificados previa manipulación y el procedimiento transcurrió bajo atmósfera inerte (argón) en todo momento. En un tubo de Schlenk de 25 mL, se colocaron dimetilacetamida (DMA, 20 mL) perfectamente desgasificada, 4-yodofenol (4.4 g, 20 mmol), acetato de potasio (2.4 g, 24.4 mmol) y acetato de paladio (4.5 mg, 0.02 mmol). Esta mezcla fue desgasificada una vez más, para, posteriormente, agregar, gota a gota, difenilfosfina (**3**, 3.5 mL, 20 mmol). El tubo se volvió a colocar bajo atmósfera inerte, se tapó y se calentó a 130 °C, durante 12 h. La reacción se ilustra en la *Figura 4.07*.

Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se disolvió en agua (aproximadamente 40 mL) y el producto se extrajo con diclorometano (aproximadamente 70 mL). La fase orgánica se lavó sucesivamente con agua y una disolución saturada de cloruro de sodio y se secó con sulfato de magnesio perfectamente desgasificado, tras lo cual se filtró por gravedad. El disolvente se evaporó para obtener un sólido amarillo oscuro.

El producto fue purificado realizando una cromatografía en columna de sílica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando cloroformo como eluyente, resultando un polvo blanco con el olor propio de la trifenilfosfina.

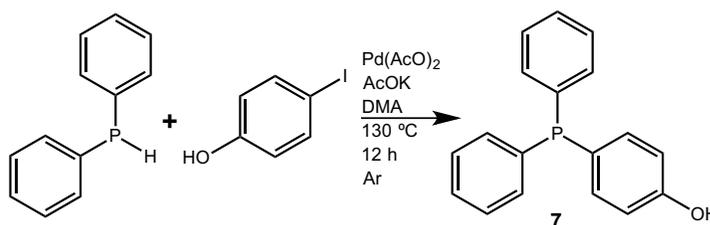


Figura 4.07. Síntesis de 4-(difenilfosfino)fenol (**7**).

El compuesto es sintetizado de acuerdo a Herd et al. [180] y ya que estos autores caracterizaron previamente a través de ^{31}P RMN y ^{13}C RMN, para poder utilizar este compuesto durante la presente investigación, únicamente fue caracterizado por medio de resonancia magnética

nuclear de protón (^1H RMN) y de fósforo (^{31}P RMN). Los espectros se encuentran en *Serie de espectros 07*.

Las señales localizadas y asignadas son:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.51 Hz): $\delta = -6.91$ (s, P'); ^1H NMR (CDCl_3 , 300.15 Hz): $\delta = 5.02$ (s, 1H, -OH), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, C_0^2H), 7.20-7.35 (m) ppm. Rendimiento: 4.16 g, 74.72%

4.5.1. Síntesis de dendrones fosforados de generación cero

4.5.1.1. $\text{C}_{12}\text{G0}$

Para llevar a cabo esta síntesis, todos los disolventes fueron desgasificados, previo empleo y todo el procedimiento transcurrió bajo atmósfera inerte (argón).

En un matraz de Schlenk con tapa rosca de 50 mL se agregaron 15 mL de dimetilacetamida (DMA), el compuesto **1** (1.0 g, 2.57 mmol), acetato de potasio (363.9 mg, 3.09 mmol) y acetato de paladio (0.69 mg, 3.57 μmol). Esta mezcla fue desgasificada de nuevo y se agregó, gota a gota, difenilfosfina (**3**, 0.45 mL, 2.57 mmol). El matraz, perfectamente sellado y bajo atmósfera inerte, fue calentado a 130 °C durante 12 h. La síntesis se muestra en la *Figura 4.08*.

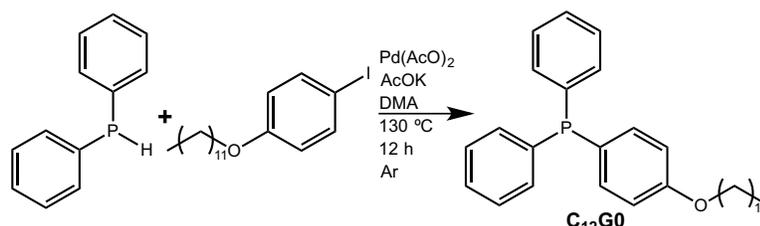


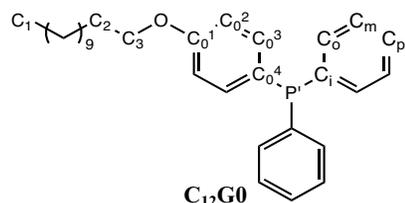
Figura 4.08. Síntesis de $\text{C}_{12}\text{G0}$.

Después del tiempo de reacción, la mezcla se disolvió en agua (aproximadamente 20 mL) y se extrajo en diclorometano (aproximadamente 40 mL). La fase orgánica fue lavada con agua (3x20 mL), para posteriormente secar con sulfato de magnesio desgasificado. A continuación se llevó a sequedad, para obtenerse un líquido café-morado oscuro.

El producto fue finalmente purificado por medio de cromatografía en columna de silica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), bajo atmósfera inerte, usando una mezcla hexano/cloroforno, 8:2, para obtener un sólido blanco con olor típico a trifenilfosfina.

Una vez purificado, fue caracterizado por medio de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en *Serie de espectros 08*.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.99 MHz): $\delta = -6.98$ (s, P'); ^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 0.92$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, C_1H), 1.30 (br s, 12H, CH_2), 1.34-1.40 (m, 4H, CH_2), 1.43-1.48 (m, 2H, CH_2), 1.81

(q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, C₂H), 3.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, C₃H), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, C₀²H), 7.20-7.40 (m); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): $\delta = 14.16$ (s, C₁), 22.73 (s, CH₂), 26.09 (s, CH₂), 29.27-29.70 (m, CH₂), 29.26 (s, C₂), 31.95 (s, CH₂), 67.97 (s, C₃), 114.79 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C₀²), 127.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, C₀⁴), 128.43 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, C_m), 128.51 (s, C_p), 133.44 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.0$ Hz, C_o), 135.63 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.4$ Hz, C₀³), 137.83 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, C_i), 160.07 (s, C₀¹) ppm. DCI-MS (NH₃) m/z = 447 [M+H]⁺. Rendimiento: 0.88 g, 76.52%

4.5.1.2. C₁₆G0

Para sintetizar este producto, todos los disolventes fueron desgasificados, previo empleo, y cada paso del procedimiento transcurrió bajo atmósfera inerte (argón).

En un matraz de Schlenk de 50 mL se agregaron 15 mL de dimetilacetamida (DMA), el compuesto **2** (1.14 g, 2.57 mmol), acetato de potasio (363.9 mg, 3.09 mmol) y acetato de paladio (0.69 mg, 3.57 μmol). Esta mezcla fue desgasificada una vez más y se agregó, gota a gota, difenilfosfina (**3**, 0.45 mL, 2.57 mmol). El matraz, perfectamente sellado y bajo atmósfera inerte, fue calentado a 130 °C durante 12 h. La síntesis se muestra en la Figura 4.09.

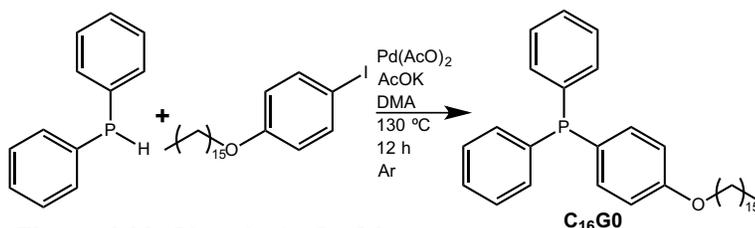


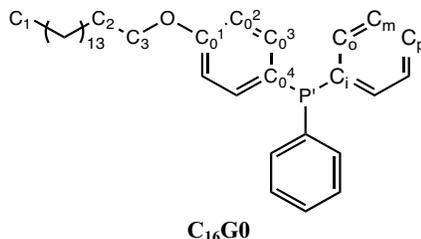
Figura 4.09. Síntesis de C₁₆G0.

Después de este tiempo, la mezcla se disolvió en agua (aproximadamente 20 mL) y el producto se extrajo con diclorometano (aproximadamente 50 mL). Se recuperó la fase orgánica, la cual fue lavada con agua, filtrada por cánula y posteriormente secada con sulfato de magnesio. Después de eliminar el disolvente, se obtuvo una mezcla café oscura.

La purificación se llevó a cabo por medio de cromatografía en columna de silica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando una mezcla hexano/cloroforno, 7:3, para obtener un sólido blanco.

Una vez purificado, fue caracterizado por medio de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^31\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en *Serie de espectros 09*.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 121.51 MHz): $\delta = -6.95$ (s, P'); ^1H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): $\delta = 0.91$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, C₁H), 1.29 (br s, 20H, CH₂), 1.33-1.39 (m, 4H, CH₂), 1.42-1.52 (m, 2H, CH₂), 1.80 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, C₂H), 3.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, C₃H), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, C₅H), 7.20-7.40

(m); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz): $\delta = 14.15$ (s, C_1), 22.73 (s, CH_2), 26.08 (s, CH_2), 29.26-29.72 (m, CH_2), 29.26 (s, C_2), 31.96 (s, CH_2), 67.96 (s, C_3), 114.77 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, C_0^2), 127.25 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, C_0^4), 128.45 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, C_m), 128.54 (s, C_p), 133.42 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.0$ Hz, C_o), 135.62 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.5$ Hz, C_0^3), 137.99 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C_i), 160.02 (s, C_0^1) ppm. DCI-MS (NH_3): $m/z = 503$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Rendimiento: 0.87 g, 67.63%

4.5.2. Síntesis de dendrones fosforados de primera generación

4.5.2.1. $\text{C}_{12}\text{G1}$

El presente dendrón fue obtenido en dos pasos:

- Síntesis de compuesto **8** (Figura 4.10)

A una disolución de 4-(dodeciloxi)benzaldehído (**5**, 3 g, 10.3 mmol) en cloroformo (40 mL) se agregó una disolución de metildiclorotiofosforilhidrazida (**4**, 62.94 mL, 0.18 M) gota a gota, en un baño de hielo. Una vez que la adición finalizó, se retiró el baño de hielo y se permitió que alcanzara temperatura ambiente, tras lo cual se dejó en agitación, bajo atmósfera inerte (argón) durante 12 horas. Ya que se comprobó, por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H , que la reacción transcurrió por completo, se evaporó a sequedad.

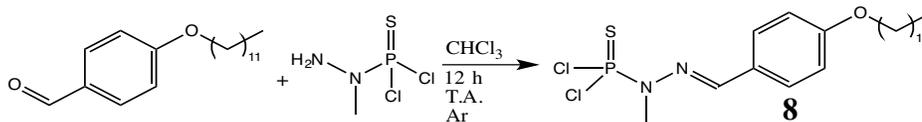
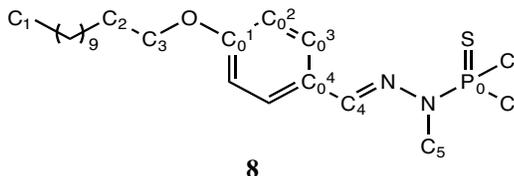


Figura 4.10. Síntesis de compuesto **8**.

El sólido blanco resultante se purificó por medio de cromatografía en columna de silica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando una mezcla diclorometano/hexano, 2:1, como eluyente.

El producto fue caracterizado por las mismas técnicas: resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la Serie de espectros 10.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121.50 MHz): $\delta = 63.18$ (s, P_0); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.92$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, C_1H), 1.31 (br s, 12H, CH_2), 1.34-1.42 (m, 4H, CH_2), 1.45-1.55 (m, 2H, CH_2), 1.82 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, C_2H), 3.50 (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.5$ Hz, 3H, C_5H), 4.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, C_3H), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, C_0^2H), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, C_0^3H), 7.74 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 1H, C_4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 13.88$ (s, C_1), 22.70 (s, CH_2), 25.98 (s, CH_2), 29.19-29.66 (m, CH_2), 31.74 (s, C_5), 31.93 (s, CH_2), 68.23 (s, C_3), 114.74 (s, C_0^2), 126.64 (s, C_0^4), 128.84 (s, C_0^3), 142.37 (s, C_4), 161.03 (s, C_0^1) ppm. ESI-MS: $m/z = 451$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Rendimiento: 4.17 g, 89.68%

- Síntesis de $\text{C}_{12}\text{G1}$ (Figura 4.11)

Para esta reacción, todos los disolventes fueron desgasificados previo empleo. Así mismo, todo el proceso se llevó a cabo en atmósfera inerte (argón).

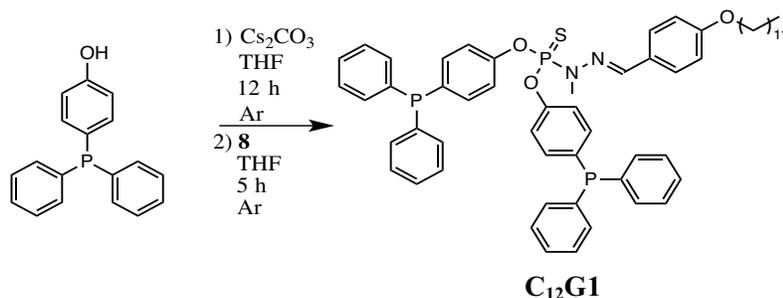
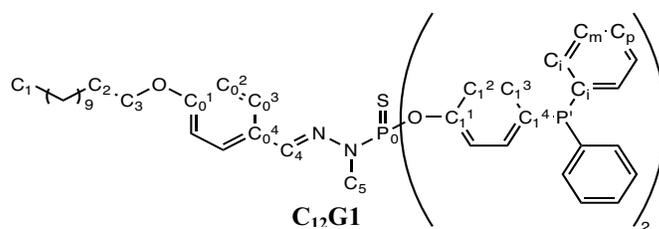


Figura 4.11. Síntesis de C₁₂G1.

Doce horas antes de la síntesis, se dejó agitando una mezcla de carbonato de cesio (736 mg, 2.26 mmol) y el compuesto 4-(difenilfosfino)fenol (**7**, 407 mg, 1.46 mmol), en THF (20 mL) recién destilado bajo atmósfera inerte. A continuación, se agregó el compuesto **8** (336 mg, 0.664 mmol) y se dejó en agitación por 5 horas adicionales. El final de la reacción de comprueba por medio de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 (³¹P RMN). Una vez que esto ha ocurrido, la mezcla fue centrifugada (12,000 rpm, 20 min, 10 °C), filtrada por cánula y evaporada a sequedad para obtener el producto como un sólido blanco y con olor dulzón.

Este dendrón de primera generación fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado (¹H{³¹P} RMN) y acoplado con fósforo 31 (¹H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 (³¹P{¹H} RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 (¹³C{¹H} RMN) y fósforo 31 (¹³C{¹H, ³¹P} RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en *la Serie de espectros 11*.

Las señales localizadas y asignadas son:



³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.99 MHz): δ = 61.68 (s, P₀), -6.39 (s, P'); ¹H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.91 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, C₁H), 1.30 (br s, 12H, CH₂), 1.34-1.40 (m, 4H, CH₂), 1.44-1.53 (m, 2H, CH₂), 1.83 (q, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, C₂H), 3.37 (d, ³J_{HP} = 10.8 Hz, 3H, C₅H), 3.99 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, C₃H), 6.90 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, C₀²H), 7.2-7.38 (m), 7.60 (s, C₄H), 7.61 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, C₀³H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): δ = 14.16 (s, C₁), 22.72 (s, CH₂), 26.06 (s, CH₂), 29.23-29.69 (m, CH₂), 31.94 (s, CH₂), 32.92 (d, ²J_{CP} = 13.3 Hz, C₅), 68.16 (s, C₃), 114.72 (s, C₀²), 121.55 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, C₁²), 127.33 (s, C₀⁴), 128.43 (s, C₀³), 128.53 (d, ³J_{CP} = 6.9 Hz, C_m), 128.79 (s, C_p), 133.36 (d, ¹J_{CP} = 19.14 Hz, C₁⁴), 133.68 (d, ²J_{CP} = 18.6 Hz, C₀), 135.00 (d, ²J_{CP} = 19.5 Hz, C₁³), 137.03 (s, C_i), 139.79 (d, ³J_{CP} = 13.7 Hz, C₄), 151.35 (d, ²J_{CP} = 7.4 Hz, C₁¹), 160.40 (s, C₀¹) ppm. ESI-MS: m/z = 935 [M]⁺. Rendimiento: 0.51 g, 82.71%

4.5.2.2. C₁₆G1

El dendrón C₁₆G1 fue sintetizado en dos pasos, de manera análoga al dendrón anterior (C₁₂G1):

- Síntesis de compuesto **9** (Figura 4.12)

A una disolución de 4-(hexadeciloxi)benzaldehído (**6**, 3.57 g, 10.3 mmol) en cloroformo, se agregó la disolución de metildiclorotiofosforilhidrazida (**4**, 62.94 mL, 0.18 M) gota a gota, con ayuda de un baño de hielo. Una vez finalizada la adición, se permitió que la reacción alcanzara temperatura ambiente y se dejó agitando durante 12 horas adicionales, bajo una atmósfera de argón. A continuación, se evaporó a sequedad, hasta obtener un sólido ligeramente amarillo.

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo a través de cromatografía en columna de silica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), utilizando una mezcla diclorometano/hexano, 2:1, para obtener un sólido blanco.

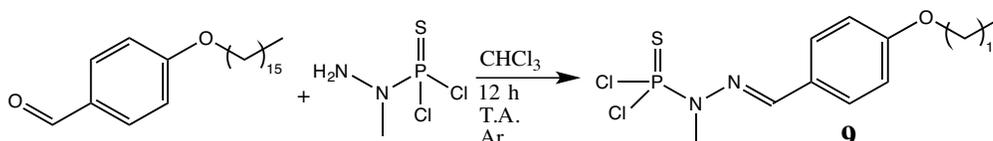
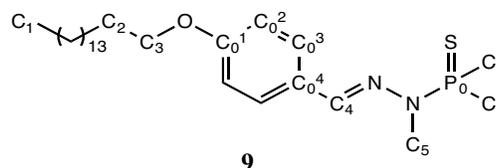


Figura 4.12. Síntesis de compuesto **9**.

Este intermediario, fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 12*.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121.50 MHz): δ = 63.17 (s, P₀); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, C₁H), 1.31 (br s, 20H, CH₂), 1.36-1.42 (m, 4H, CH₂), 1.45-1.55 (m, 2H, CH₂), 1.83 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, C₂H), 3.50 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 14.2 Hz, 3H, C₅H), 4.03 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, C₃H), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 2H, C₀²H), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 2H, C₀³H), 7.74 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.9 Hz, 1H, C₄H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): δ = 13.88 (s, C₁), 22.70 (s, CH₂), 25.98 (s, CH₂), 29.19-29.70 (m, CH₂), 31.74 (s, C₅), 31.93 (s, CH₂), 68.24 (s, C₃), 114.74 (s, C₀²), 126.63 (s, C₀⁴), 128.84 (s, C₀³), 142.37 (s, C₄), 161.03 (s, C₀¹) ppm. ESI-MS: m/z = 507 [M+H]⁺. Rendimiento: 4.62 g, 88.34%

- Síntesis de C₁₆G1 (Figura 4.13)

De la misma manera que en las reacciones anteriores, en las cuales está involucrada la funcionalización de los dendrones con trifenilfosfina, cada uno de los pasos se realizó bajo atmósfera inerte (argón) y los disolventes empleados fueron desgasificados previo uso.

Una mezcla de carbonato de cesio (736 mg, 2.26 mmol) y 4-(difenilfosfino)fenol (**7**, 407 mg, 1.46 mmol) en THF recién destilado (20 mL), fue puesta en agitación durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se agregó el compuesto **9** (336 mg, 0.664 mmol) y se dejó que la mezcla continuara en agitación durante 5 horas adicionales.

Para cerciorarse de que la reacción ha finalizado, se tomó una muestra, se filtró, se evaporó y se llevó a resonancia magnética nuclear de fósforo-31 (^{31}P RMN).

El producto se purifica por centrifugado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C), se filtra por cánula y se evapora el disolvente hasta obtener un sólido traslúcido que por encima de 25 °C funde.

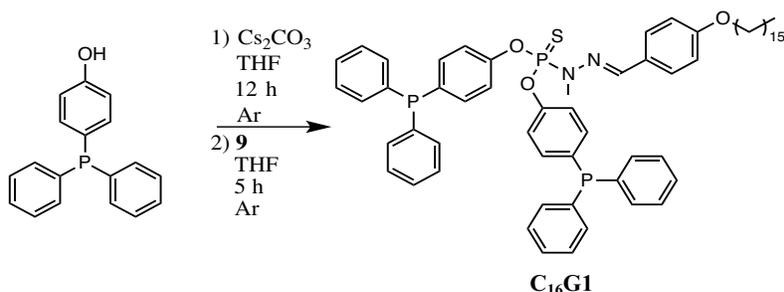
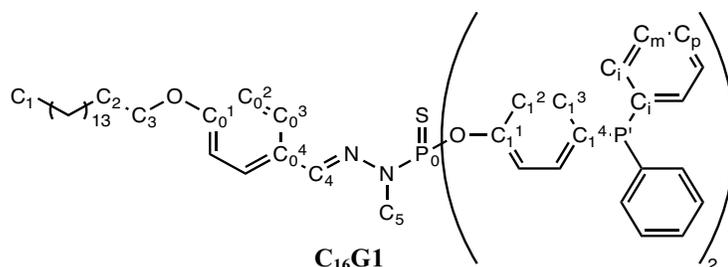


Figura 4.13. Síntesis de C₁₆G1.

Este dendrón de primera generación fue caracterizado por medio de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado (¹H{³¹P} RMN) y acoplado con fósforo 31 (¹H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 (³¹P{¹H} RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 (¹³C{¹H} RMN) y fósforo 31 (¹³C{¹H, ³¹P} RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de Espectros 13*.



Las señales localizadas y asignadas son:

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.50 MHz): δ = 61.69 (s, P₀), -6.39 (s, P'); ¹H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.92 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3H, C₁H), 1.30 (br s, 20H, CH₂), 1.34-1.41 (m, 4H, CH₂), 1.44-1.54 (m, 2H, CH₂), 1.82 (q, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, C₂H), 3.37 (d, ³J_{HP} = 10.8 Hz, 3H, C₅H), 3.99 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, C₃H), 6.91 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H, C₀²H), 7.2-7.4 (m), 7.61 (s, C₄H), 7.62 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, C₀³H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): δ = 14.17 (s, C₁), 22.73 (s, CH₂), 26.07 (s, CH₂), 29.25-29.74 (m, CH₂), 31.97 (s, CH₂), 32.92 (d, ²J_{CP} = 13.3 Hz, C₅), 68.17 (s, C₃), 114.74 (s, C₀²), 121.56 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, C₁²), 127.34 (s, C₀⁴), 128.45 (s, C₀³), 128.54 (d, ³J_{CP} = 7.0 Hz, C_m), 128.81 (s, C_p), 133.37 (d, ¹J_{CP} = 19.0 Hz, C₁⁴), 133.69 (d, ²J_{CP} = 20.5 Hz, C₀), 135.00 (d, ²J_{CP} = 19.8 Hz, C₁³), 137.04 (s, C_i), 139.80 (d, ³J_{CP} = 13.7 Hz, C₄), 151.36 (d, ²J_{CP} = 7.4 Hz, C₁¹), 160.41 (s, C₀¹) ppm. ESI-MS: m/z = 991 [M]⁺. Rendimiento: 0.56 g, 85.00%

4.5.3. Síntesis de dendrones fosforados de segunda generación

4.5.3.1. C₁₂G2

El presente dendrón fue sintetizado en tres pasos sucesivos:

- Síntesis de compuesto **10** (Figura 4.14)

Se deja agitando una mezcla de 4-hidroxibenzaldehído (2.11 g, 17.2 mmol) y carbonato de cesio (8.44 g, 62.2 mmol) en THF (80 mL) recién destilado durante 12 h, bajo atmósfera inerte (argón). Una vez transcurrido este tiempo, se agregó el producto **8** (3.23 g, 7.16 mmol) y se dejó en las mismas condiciones durante 4 horas adicionales. Una vez que la reacción ha concluido, se secó al vacío, para

después disolver en agua destilada (70 mL aproximadamente). El producto deseado se extrajo de la mezcla con diclorometano (120 mL aproximadamente), el cual fue posteriormente lavado con una disolución 10% de carbonato de potasio y otra disolución saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio, se filtró por gravedad y el producto impuro se extrajo secando al vacío.

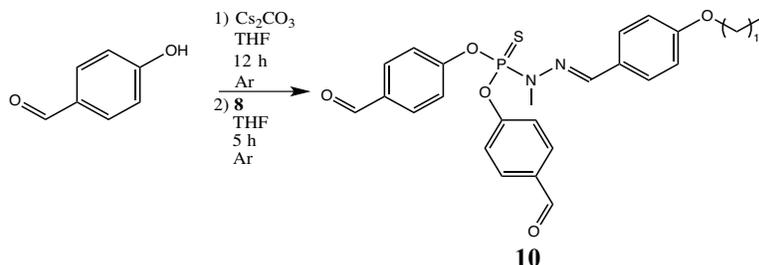
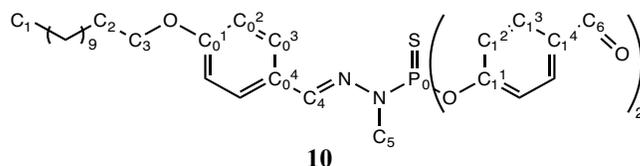


Figura 4.14. Síntesis de compuesto 10.

La purificación se realizó por medio de cromatografía en columna de silica gel (20 cm de alto, 3 cm de diámetro), utilizando una mezcla diclorometano/acetato de etilo, 8:2, para obtener un sólido blanco.

Este dendrón fue caracterizado por medio de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 13*.

Las señales localizadas y asignadas son:



10

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.99 MHz): $\delta = 60.65$ (s, P'); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): $\delta = 0.92$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3H, C₁-H), 1.32(br s, 12H, CH₂), 1.33-1.44 (m, 4H, CH₂), 1.44 (m, 2H, CH₂), 1.82 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, C₂-H), 3.42 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11.1$ Hz, 3H, C₅-H), 4.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, C₃-H), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, C₀²-H), 7.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, 4H, C₁²-H), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, C₀³-H), 7.70 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, 1H, C₄-H), 7.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 4H, C₁³-H), 9.99 (s, 2H, C₆-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 100.62 MHz): $\delta = 13.87$ (s, C₁), 22.69 (s, CH₂), 25.98 (s, CH₂), 29.19 (s, CH₂), 29.34-29.66 (m, CH₂), 31.92 (s, CH₂), 32.70 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, C₅), 68.21 (s, C₃), 114.70 (s, C₀²), 122.01 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, C₁²), 126.99 (s, C₀⁴), 128.42 (s, C₀³), 131.26 (s, C₁³), 133.77 (s, C₁⁴), 140.96 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, C₄), 155.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, C₁¹), 160.67 (s, C₀¹), 190.64 (s, C₆) ppm. DCI-MS: m/z = 623 [M+H]⁺. Rendimiento: 3.76 g, 84.30%

- Síntesis de compuesto 11 (Figura 4.15)

Se disolvió el compuesto 10 (1.5 g, 2.41 mmol) en cloroformo (10 mL), para a continuación, bajo atmósfera inerte, agregar muy lentamente una disolución de metildiclorotiofosforilhidrazida (4, 29 mL, 0.18 M). Una vez que finalizó dicha adición, se dejó la mezcla agitando durante 24 horas, bajo atmósfera de argón. Posteriormente, se lleva a sequedad.

El crudo, ligeramente amarillo, se purifica a través de cromatografía en columna de silica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando una mezcla diclorometano/hexano, 1:1, para obtener un sólido traslúcido que por encima de 30 °C tendía a fundir.

Este precursor, fue caracterizado a través de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 15*.

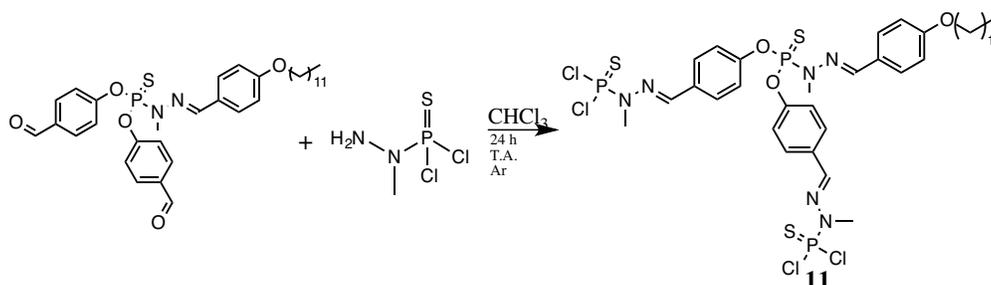
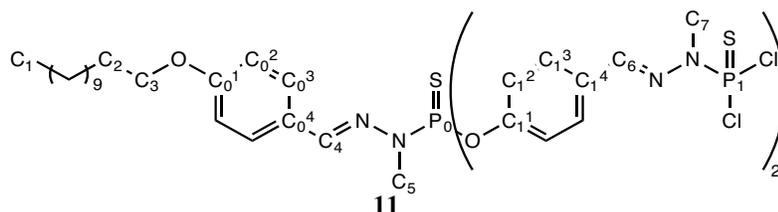


Figura 4.15. Síntesis de compuesto 11.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.99 MHz): δ = 62.22 (s, P_0), 63.17 (s, P_1); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.47 Hz, 3H, C_1H), 1.32 (br s, 12H, CH_2), 1.36-1.42 (m, 4H, CH_2), 1.45-1.55 (m, 2H, CH_2), 1.83 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 2H, C_2H), 3.41 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 10.9 Hz, 3H, C_5H), 3.51 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 14.1 Hz, 6H, C_7H), 4.03 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, C_3H), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 2H, C_0^2H), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 4H, C_1^2H), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 2H, C_0^3H), 7.71 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 1.8 Hz, 1H, C_4H), 7.75 (d, 2H, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.7 Hz, C_6H), 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 4H, C_1^3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): δ = 13.93 (s, C_1), 22.72 (s, CH_2), 26.01 (s, CH_2), 29.23-29.68 (m, CH_2), 31.94 (s, CH_2), 31.82 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, C_7), 32.84 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, C_5), 68.22 (s, C_3), 114.71 (s, C_0^2), 121.93 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.9 Hz, C_1^2), 127.24 (s, C_0^4), 128.41 (s, C_0^3), 128.61 (s, C_1^3), 131.54 (s, C_1^4), 140.47 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.7 Hz, C_4), 141.05 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 18.8 Hz, C_6), 152.05 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.2 Hz, C_1^1), 160.59 (s, C_0^1) ppm. ESI-MS: m/z = 945 $[\text{M}]^+$. Rendimiento: 2.02 g, 88.60%

- Síntesis de **C₁₂G2** (Figura 4.16)

Una vez más, cada uno de los disolventes usados durante la presente síntesis, fueron desgasificados previo uso; así como cada uno de los pasos de síntesis y purificación, se llevó a cabo bajo atmósfera inerte (argón).

Una mezcla de carbonato de cesio (1.41 g, 4.33 mmol) y 4-(difenilfosfino)fenol (**7**, 770 mg, 2.77 mmol) en THF recién destilado (50 mL), fue puesta en agitación durante 12 horas. A continuación, se agregó el compuesto 11 (600 mg, 0.635 mol) y se dejó bajo las mismas condiciones durante 5 horas adicionales.

Ya que la reacción ha finalizado (comprobado a través de resonancia magnética nuclear de fósforo-31, ^{31}P RMN), se centrifugó (12,000 rpm, 20 min, 10 °C), decantó y se llevó a sequedad. Se obtiene un sólido blanco y con un ligeramente dulce.

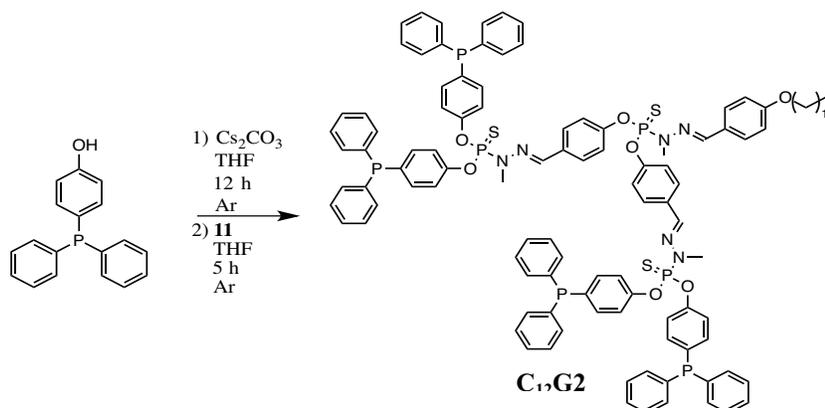
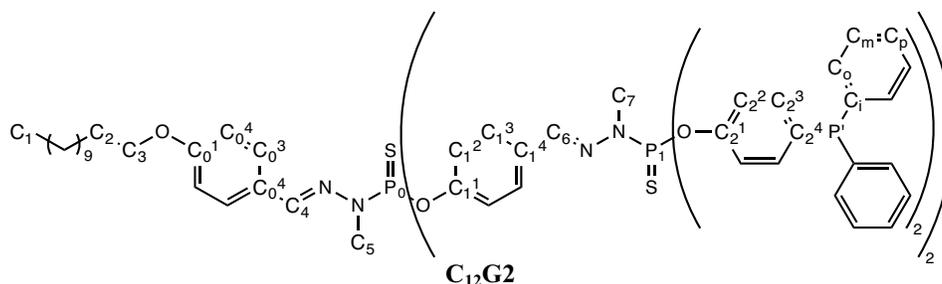


Figura 4.16. Síntesis de $\text{C}_{12}\text{G2}$.

El presente dendrón de segunda generación, con cadena alquílica C_{12} , fue caracterizada por medio de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 16*.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.50 MHz): $\delta = -6.44$ (s, P'), 61.47 (s, P_1), 62.50 (s, P_0); ^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 0.91$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, C_1H), 1.30 (br s, 12H, CH_2), 1.33-1.41 (m, 4H, CH_2), 1.44-1.54 (m, 2H, CH_2), 1.82 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, C_2H), 3.35 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz, 3H, C_5H), 3.39 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz, 6H, C_7H), 3.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, C_3H), 6.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, C_0^2H), 7.18-7.69 (m, 9H, H_{arom}), 7.55-7.68 (m, 9H, H_{arom}); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz): $\delta = 14.15$ (s, C_1), 22.73 (s, CH_2), 26.08 (s, CH_2), 29.27-29.70 (m, CH_2), 31.95 (s, CH_2), 31.93 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_7), 32.99 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, C_5), 68.19 (s, C_3), 114.77 (s, C_0^2), 121.45 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, C_2^2), 121.73 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C_1^2), 127.28 (s, C_0^1), 128.19 (s, C_1^3), 128.38 (s, C_0^3), 128.50 (s, C_1^3), 128.56 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, C_m), 128.83 (s, C_p), 132.04 (s, C_1^4), 133.67 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, C_0), 135.04 (d, $^2J_{\text{CP}} = 26.4$ Hz, C_2^3), 136.98 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C_i), 138.84 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, C_6), 140.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, C_4), 151.23 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, C_2^1), 151.49 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, C_1^1), 160.49 (s, C_0^1) ppm. MALDI-MS: $m/z = 1912$ [M] $^+$. Rendimiento: 0.91 g, 75.28%

4.5.3.2. C₁₆G2

De la misma manera que el dendrón C₁₂G2, este dendrón fue sintetizado en tres pasos sucesivos, purificando los productos intermediarios entre cada paso.

- Síntesis de compuesto **12** (Figura 4.17)

Se dejó agitando una mezcla de 4-hidroxibenzaldehído (2.11 g, 17.2 mmol) y carbonato de cesio (8.44 g, 62.2 mmol) en THF recién destilado (100 mL) durante 12 horas a temperatura ambiente y bajo una atmósfera inerte (argón).

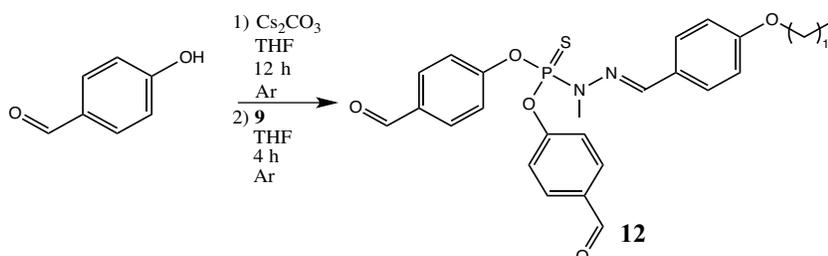


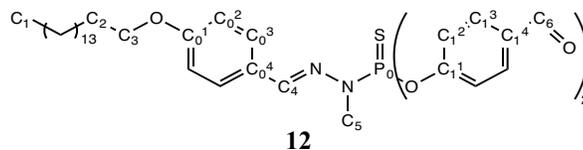
Figura 4.17. Síntesis de compuesto **12**.

Una vez que finalizaron las 12 horas, se agregó el compuesto **9** (3.63 g, 7,17 mmol) y se dejó bajo las mismas condiciones durante 4 horas adicionales. A continuación, se llevó a sequedad y se disolvió con agua destilada (aproximadamente 70 mL). El producto deseado fue extraído con diclorometano (aproximadamente 120 mL), el cuál fue posteriormente lavado con una disolución 10% de carbonato de potasio y otra disolución saturada de cloruro de sodio. Esta fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio, filtrada por gravedad y evaporada a sequedad.

El producto fue purificado por medio de cromatografía en columna de silica gel (20 cm de alto, 3 cm de diámetro), empleando una mezcla diclorometano/acetato de etilo, 9:1, para obtener un sólido blanco.

Este precursor fue caracterizado a través de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado (¹H{³¹P} RMN) y acoplado con fósforo 31 (¹H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 (³¹P{¹H} RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 (¹³C{¹H} RMN) y fósforo 31 (¹³C{¹H, ³¹P} RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 17*.

Las señales localizadas y asignadas son:



³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 121.50 MHz): δ = 60.65 (s, P¹); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.92 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, C₁H), 1.30 (br s, 20H, CH₂), 1.36-1.42 (m, 4H, CH₂), 1.45-1.54 (m, 2H, CH₂), 1.82 (q, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, C₂H), 3.42 (d, ³J_{HP} = 11.1 Hz, 3H, C₅H), 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, C₃H), 6.94 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, C₀²H), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, C₀³H), 7.44 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, C₁²H), 7.70 (d, ⁴J_{HP} = 1.7 Hz, 1H, C₄H), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H, C₁³H), 9.99 (s, 2H, C₆H); ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 13.88 (s, C₁), 22.70 (s, CH₂), 26.00 (s, CH₂), 29.20-29.69 (m, CH₂), 31.93 (s, CH₂), 32.71 (d, ²J_{CP} = 13.4 Hz, C₅), 68.22 (s, C₃), 114.69 (s, C₀²), 121.98 (d, ³J_{CP} = 5.0 Hz, C₁²), 127.01 (s, C₀⁴), 128.43 (s, C₀³), 131.27 (s, C₁³), 133.78 (s, C₁⁴), 140.96 (d, ³J_{CP} = 13.9 Hz, C₄), 155.22 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, C₁¹), 160.68 (s, C₀¹), 190.65 (s, C₆) ppm. DCI-MS: m/z = 679 [M+H]⁺. Rendimiento: 4.37 g, 85.63%

- Síntesis de compuesto **13** (Figura 4.18)

Al compuesto **12** (1.63 g, 2.41 mmol), disuelto en cloroformo (10 mL), se agregó una disolución de metildiclorotiofosforilhidrazida (29 mL, 0,18 M) gota a gota, bajo una atmósfera inerte (argón) y en un baño de hielo. Ya que finalizó la adición, se dejó la mezcla agitando durante 24 horas, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte.

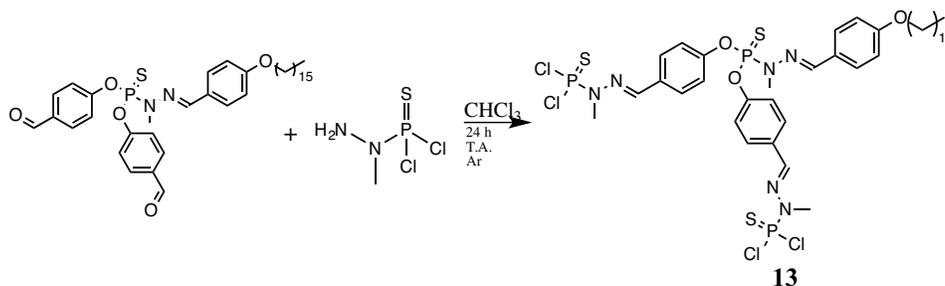
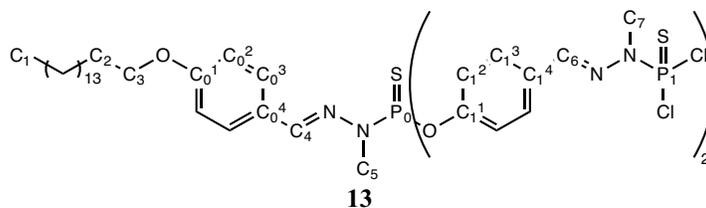


Figura 4.18. Síntesis de compuesto **13**.

Transcurrido este tiempo, se evaporó todo el disolvente y se purificó por medio de cromatografía en columna de silica gel (15 cm de alto, 3 cm de diámetro), usando una mezcla diclorometano/hexano, 1:1, como eluyente. Se obtuvo un sólido traslúcido que por encima de 30 °C tendía a fundir.

Este intermediario fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 18*.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121.51 MHz): δ = 62.23 (s, P_0), 63.01 (s, P_1); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, C_1H), 1.31 (br s, 20H, CH_2), 1.36-1.42 (m, 4H, CH_2), 1.45-1.54 (m, 2H, CH_2), 1.82 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, C_2H), 3.40 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.9$ Hz, 3H, C_5H), 3.51 (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.1$ Hz, 6H, C_7H), 4.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, C_3H), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, C_0^2H), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, C_1^2H), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, C_0^3H), 7.70 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz, 1H, C_4H), 7.75 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.7$ Hz, 2H, C_6H), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 4H, C_1^3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): δ = 13.91 (s, C_1), 22.71 (s, CH_2), 26.01 (s, CH_2), 29.23-29.71 (m, CH_2), 31.94 (s, CH_2), 31.82 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_7), 32.83 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_5), 68.22 (s, C_3), 114.70 (s, C_0^2), 121.93 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C_1^2), 127.24 (s, C_0^4), 128.41 (s, C_1^3), 128.61 (s, C_0^3), 131.54 (s, C_1^4), 140.46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, C_4), 141.04 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.6$ Hz, C_6), 152.05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, C_1^1), 160.58 (s, C_0^1) ppm. ESI-MS: $m/z = 1001$ $[\text{M}]^+$. Rendimiento: 2.25 g, 93.23%

- Síntesis de **C₁₆G2** (Figura 4.19)

Para realizar este producto, cada uno de los disolventes empleados fueron desgasificados previo empleo y cada uno de los pasos se llevó a cabo bajo atmósfera inerte (argón).

A THF recién destilado (20 mL), se agregó carbonato de cesio (1.41 g, 4.33 mmol) y 4-(difenilfosfino)fenol (**7**, 770 mg, 2.77 mmol), y se dejó agitando a temperatura ambiente, durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se añadió el compuesto **13** (635 mg, 0.635 mmol) y se mantuvo la mezcla bajo las mismas condiciones por 5 horas más.

El producto deseado se purificó por medio de centrifugado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C) y evaporado al vacío, para obtener un sólido blanco con olor dulzón.

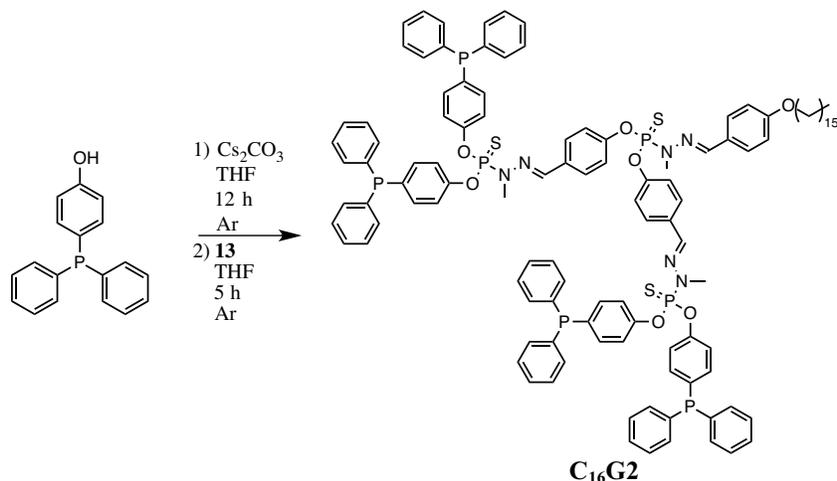
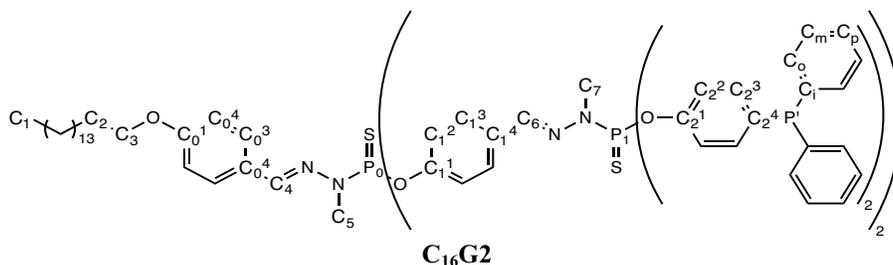


Figura 4.19. Síntesis de **C₁₆G2**.

El dendrón fue caracterizado con ayuda de resonancia magnética nuclear de protón 1 desacoplado ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN) y acoplado con fósforo 31 (^1H RMN), fósforo 31 desacoplado con H1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) y carbono 13 desacoplado con protón 1 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) y fósforo 31 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ RMN). Para realizar la asignación de señales, se obtuvieron espectros 2D HMQC, HMBC y COSY. Cada espectro se encuentra en la *Serie de espectros 19*.

Las señales localizadas y asignadas son:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121.50 MHz): δ = -6.58 (s, P'), 61.64 (s, P₁), 62.45 (s, P₀); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 3H, C₁H), 1.32 (br s, 20H, CH₂), 1.36-1.42 (m, 4H, CH₂), 1.45-1.55 (m, 2H, CH₂), 1.82 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2H, C₂H), 3.37 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 4.6 Hz, 3H, C₅H), 3.41 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 4.4 Hz, 6H, C₇H), 4.01 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 2H, C₃H), 6.80 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, 2H, C₀²H), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.7 Hz, 4H, C₁²H), 7.20-7.70 (m); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): δ = 13.92 (s, C₁), 22.72 (s, CH₂), 26.03 (s, CH₂), 29.26-29.72 (m, CH₂), 31.95 (s, CH₂), 32.89 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, C₇), 32.84 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.2 Hz, C₅), 68.23 (s, C₃), 114.70 (s, C₀²), 121.41 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.0 Hz, C₂²), 121.83 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.8

Hz, C_1^2), 127.30 (s, C_0^4), 128.14 (s, C_1^3), 128.31 (s, C_0^3), 128.55 (d, $^3J_{CP} = 6.9$ Hz, C_m), 128.83 (s, C_p), 132.19 (s, C_1^4), 133.26 (d, $^2J_{CP} = 19.1$ Hz, C_o), 135.02 (d, $^2J_{CP} = 20.4$ Hz, C_2^3), 137.12 (d, $^1J_{CP} = 11.3$ Hz, C_i), 139.12 (d, $^3J_{CP} = 13.7$ Hz, C_6), 140.44 (d, $^3J_{CP} = 13.9$ Hz, C_4), 151.24 (d, $^2J_{CP} = 7.2$ Hz, C_2^1), 151.50 (d, $^2J_{CP} = 7.1$ Hz, C_1^1), 160.56 (s, C_0^1) ppm. MALDI-MS: $m/z = 1968$ $[M]^+$. Rendimiento: 0.93 g, 74.18%

4.6. Síntesis de compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio cerovalente

4.6.1. Síntesis de compósitos dendrón de generación cero-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru^0-C_xG0)

- $Ru^0-C_{12}G0$

Se molieron una mezcla de cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol), borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y la molécula $C_{12}G0$ (169.58 mg, 0.38 mmol), en un mortero de ágata y bajo condiciones ambientales, durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla se ha convertido en un polvo muy fino color gris. Dicho polvo fue lavado con metanol (2x10 mL), agua (10 mL) y finalmente metanol (10 mL); entre cada lavado, se centrifugó la mezcla para separar del sobrenadante (12,000 rpm, 20 min, 10 °C). El producto resultante fue secado al vacío durante 2 horas.

Una vez seco, se obtuvo un sólido muy compacto pegado al fondo del matraz que fue inmediatamente suspendido en tolueno recién destilado (aforado a 100 mL), al inicio del desarrollo, y después, una vez que se demostró que esto causaba problemas, cambiado a THF recién destilado (aforado a 100 mL), hasta una concentración teórica aproximada 1.52 mmol/L de Ru_{Total} .

- $Ru^0-C_{16}G0$

Una mezcla de cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol), borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y la molécula $C_{16}G0$ (190.08 mg, 0.38 mmol) fueron molidos durante 20 minutos en un mortero de ágata, bajo condiciones ambientales. Ya que la mezcla se había convertido en un polvo gris, ésta fue lavada con metanol (2x10 mL), agua (10 mL) y finalmente metanol (10 mL); para separar el producto deseado, se centrifugó la mezcla entre cada lavado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C). El producto resultante fue secado al vacío durante 2 horas.

Una vez más, se obtuvo un sólido pegado al fondo del matraz que inicialmente fue suspendido en tolueno recién destilado (aforado a 100 mL) y después en THF (aforado a 100 mL), hasta obtener una concentración teórica aproximada 1.52 mmol/L de Ru_{Total} .

4.6.2. Síntesis de compósitos dendrón de primera generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru^0-C_xG1)

- $Ru^0-C_{12}G1$

Se realizó la molienda de una mezcla de cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol), borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y la molécula $C_{12}G1$ (177.50 mg, 0.19 mmol) en un mortero de ágata, durante 25 minutos. Después de la molienda, se obtuvo un sólido café muy oscuro, el cual fue lavado con el mismo procedimiento descrito para los dos compósitos anteriores: metanol (2x10 mL), agua (10 mL) y de nuevo metanol (10 mL), con centrifugado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C) entre cada lavado. Posteriormente, se secó al vacío durante 2 horas.

El sólido obtenido, el cual formaba una película al fondo del matraz, fue suspendido, una vez más, en tolueno recién destilado (100 mL), inicialmente, y posteriormente en THF recién destilado (100 mL), hasta obtener una concentración teórica aproximada 1.52 mmol/L de Ru_{Total} .

- Ru⁰-C₁₆G1

Una mezcla de cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol), borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y **C₁₆G1** (188.32 mg, 0.19 mmol), fue molida en un mortero de ágata durante 25 minutos. Pasado este tiempo, se obtuvo un sólido café oscuro, el cual fue lavado con el procedimiento ya establecido para estos compósitos: metanol (2x10 mL), agua (10 mL) y de nuevo metanol (10 mL), con centrifugado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C) entre cada lavado. Y se secó al vacío durante dos horas.

El sólido obtenido, el cual forma una película al fondo del matraz de reacción, fue suspendido en tolueno recién destilado (100 mL) y posteriormente en THF recién destilado (100 mL), hasta obtener una concentración teórica aproximada 1.52 mmol/L de Ru_{Total}.

4.6.3. Síntesis de compósitos dendrón de segunda generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru⁰-C_xG2)

- Ru⁰-C₁₂G2

Se molieron en un mortero de ágata cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol), borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y **C₁₂G2** (181.64 mg, 0.095 mmol) durante 20 minutos, para obtener un polvo gris. A continuación, se lavó con metanol (2x10 mL), agua (10 mL) y de nuevo metanol (10 mL), con centrifugado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C) entre cada lavado; y se secó al vacío durante dos horas.

Se obtuvo un sólido negro menos propenso a adherirse al fondo del matraz el cual fue suspendido en tolueno recién destilado (100 mL) y posteriormente en THF recién destilado (100 mL), hasta obtener una concentración teórica aproximada 1.52 mmol/L de Ru_{Total}.

Es importante hacer notar que de los tres compósitos sintetizados, este posee el menor tiempo de estabilidad en dispersión. Ya que transcurrido dos meses, se observan sedimentos al fondo de los matraces Schlenk en los que se almacenan. Sin embargo, una vez que son vueltos a agitar, éstos vuelven a suspenderse por dos semanas, antes de volver a precipitar.

- Ru⁰-C₁₆G2

Una mezcla de cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol), borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y **C₁₆G2** (186.97 mg, 0.095 mmol) fue molida en un mortero de ágata durante 20 minutos. El polvo gris oscuro fue lavado con el mismo procedimiento antes descrito: metanol (2x10 mL), agua (10 mL) y de nuevo metanol (10 mL), con centrifugado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C) entre cada lavado; y se secó al vacío durante dos horas.

La pasta negra resultante fue suspendida, una vez más en tolueno recién destilado (cbp 100 mL), inicialmente, y posteriormente, durante la repetición del experimento, en THF recién destilado (cbp 100 mL), hasta obtener una concentración teórica aproximada 1.52 mmol/L de Ru_T.

El mismo comportamiento de estabilidad en suspensión que el caso del compósito *Ru-C₁₂G2* se observó para este coloide.

4.6.4. Pruebas de oxidación del dendrón C₁₂G2 para identificar la señal en 26-27 ppm detectada en ³¹P MAS NMR

Para tener una evidencia adicional sobre la identidad de las señales obtenidas a través de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en sólido con giro al ángulo mágico (MAS ³¹P NMR), se realizaron dos experimentos análogos a la síntesis del compósito *Ru-C₁₂G2*, pero en estado líquido, usando tetrahidrofurano como medio de reacción.

En el primer experimento, se mezclaron cloruro de rutenio comercial (100 mg, 0.38 mmol) y el dendrón **C₁₂G2** (181.64 mg, 0.095 mmol) en 5 mL de THF. La mezcla se dejó en agitación durante una hora, tras lo cual se tomó una muestra (~1 mL) y se llevó a evaporación. El sólido color café se disolvió en THF-d₈ y se llevó a resonancia magnética nuclear de fósforo-31. Posteriormente se dejó durante 72 h adicionales, tras lo cual se volvió a tomar otra muestra, la cual fue evaporada y disuelta en THF-d₈, para llevarse una vez más a resonancia magnética nuclear de fósforo-31. Finalmente se agregó borohidruro de sodio (122 mg, 2.94 mmol) y se llevó a análisis por ³¹P NMR por última vez.

En un segundo experimento, se disolvió el dendrón **C₁₂G2** (181.64 mg, 0.095 mmol) en 5 mL de THF, para posteriormente agregar una disolución de peróxido de hidrógeno (0.5 mL, 30% p/p, 4.4 mmol). Se dejó en agitación durante una hora, para, a continuación, tomar una muestra (1 mL), evaporar al vacío y re-disolver en THF-d₈. Dicha muestra se envió a resonancia magnética nuclear de fósforo-31, para poder caracterizar al óxido de la fosfina.

4.6.5. Síntesis de compuesto dendrón de primera generación-nanopartículas de rutenio cerovalente (**Ru⁰-C₁₂G1**) sintetizando primero las nanopartículas y posteriormente suspendiendo en una disolución de dendrón **C₁₂G1**.

Esta síntesis se llevó a cabo para demostrar que era necesario agregar los dendrones durante el paso de síntesis de las nanopartículas, ya que si se sintetizaban primero y después se intentaban suspender en disoluciones del dendrón apropiado, la reactividad inicial de la superficie de las nanopartículas recién sintetizadas con el medio ambiente impediría la posterior interacción efectiva de los dendrones con las nanopartículas. Lo cual conlleva la imposibilidad de formar coloides que puedan ser utilizados como catalizadores.

La obtención inicial de las nanopartículas de rutenio cerovalente se realizó como se indica en la sección 4.1, con la relación RuCl₃-NaBH₄ de 1:7.75. A continuación, se dejó secando durante 2 horas al vacío; tras lo cual, se agregó a una disolución del dendrón **C₁₂G1**, con una concentración inicial [**C₁₂G1**]=1.52 mM. Estas suspensiones fueron enviadas a Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), para observar las dispersiones logradas y compararlas con las obtenidas agregando el dendrón durante el paso de síntesis de nanopartículas.

4.7. Aplicación catalítica: Hidrogenación de estireno

La prueba catalítica elegida fue una reacción modelo, a partir de la cual se puede evaluar la habilidad catalítica de los seis distintos compósitos obtenidos; ésta fue la hidrogenación de estireno. Es útil ya que esta molécula posee dos tipos distintos de enlaces insaturados, enlaces aromáticos y un enlace doble, ambos susceptibles de ser reducidos catalíticamente. Dicha reacción se muestra en la *Figura 4.20*.

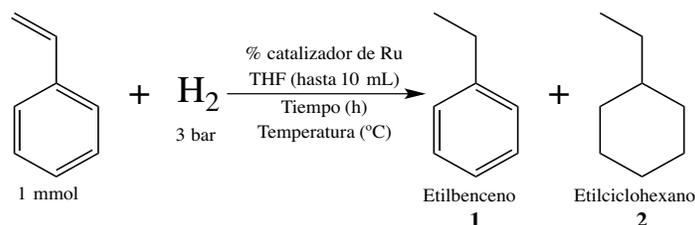


Figura 4.20. Hidrogenación de estireno y sus posibles productos de reacción.

El primer objetivo de esta parte de la investigación, fue encontrar condiciones de reacción bajo las cuales se pudieran probar todos los sistemas catalíticos recién sintetizados. Previo al uso de cada uno de los compósitos como catalizadores, fue necesario que se evaporara primero el disolvente

(tolueno) al vacío durante toda una noche, ya que este disolvente podría interferir y funcionar como reactivo durante la hidrogenación del estireno. Una vez que se evaporaron, los compósitos fueron resuspendidos en tetrahidrofurano (THF) recién destilado con un volumen igual al evaporado.

De los seis sistemas dendrón-nanopartícula de Ru, previamente suspendidos en tolueno, el compósito Ru⁰-C₁₂G1, fue usado para encontrar las condiciones de reacción límites.

El método general de las pruebas catalíticas fue: Tres tubos de reacción para altas temperaturas y presiones, Fisher-Porter de 100 mL, son introducidos en una estufa a 100 °C dos horas antes del inicio del procedimiento. Una vez transcurrido este tiempo, se sacan y se tapan rápidamente, tras lo cual se evacúan durante 5 minutos, durante su enfriamiento; a continuación, se llenan con argón y se repite el procedimiento tres veces; en seguida se carga con el reactivo (126 µL, 1,1 mmol), disolvente (THF cbp 10 mL) y catalizador (en las cantidades adecuadas); finalmente, se llenan con hidrógeno molecular a 3 bar de presión. Los matraces son colocados en un baño de aceite de silicón, previamente calentado a la temperatura elegida, y son dejados bajo agitación magnética durante el tiempo requerido..

Transcurrido este tiempo, se dejaron enfriar durante media hora y se eliminó el hidrógeno. Se abrieron los matraces, se agregó el estándar interno (1,3,5-trihidroxibenceno) y las mezclas de reacción fueron pasadas por una columna de celita (0.5 cm diámetro, 10 cm alto), para eliminar el catalizador. Finalmente fueron diluidas 1:40, con diclorometano.

Las variaciones realizadas fueron: Tiempo de reacción, concentración del catalizador y temperatura de calentamiento. Éstas se muestran en la *Tabla 4.02*.

Tabla 4.02. Condiciones utilizadas en la reacción de hidrogenación de estireno, usando el compósito Ru⁰-C₁₂G1.

Tiempo	72 h	24 h	15 h	3.5 h
Temperatura	100 °C	70 °C	40 °C	
% catalizador	1.0 %	0.5 %	0.35 %	0.1 %

El primer factor a variar, fue el tiempo de reacción (la concentración de catalizador se fijó inicialmente en 0.5% y la temperatura como 100 °C). Se disminuyó el tiempo de calentamiento hasta que éste fue establecido como 3.5 h.

A continuación, se probaron tres temperaturas de reacción, ya establecido el tiempo antes mencionado. En todos los casos se detectó un consumo total de estireno, monitoreado por la desaparición del pico de estireno en cromatografía de gases, por lo que se estableció la temperatura como 40 °C.

Finalmente, se pusieron reacciones variando la concentración del catalizador de 1.0% a 0.1%. Ya que se observaban rendimientos bajos y era necesario emplear más tiempo de reacción, cuando se trabajaba con concentraciones 0.35% y 0.1% de catalizador, se optó por trabajar con una concentración 0.5% de compósito.

4.7.1. Elaboración de las curvas de calibración

La cuantificación de las pruebas catalíticas se realizó por medio de cromatografía de gases, usando un estándar interno (1,3,5-trihidroxibenceno). Para poder utilizar este método fue necesario que se realizaran curvas de calibración del reactivo (estireno), o productos (etilbenceno y etilciclohexano) contra el estándar interno.

La curva de calibración se realizó elaborando seis disoluciones con seis masas conocidas y variables del reactivo y producto, en cada curva de calibración, así como otra masa fija del estándar.

Estas disoluciones, mostradas en la *Tabla 4.03* con su masa y área resultante medidas, se inyectaron tres veces cada una, para poder calcular un promedio de cada masa y área medida.

Con las áreas medidas de cada cromatograma obtenido en cada inyección realizada, se elaboró una gráfica de $\text{masa}_{\text{reactivo}}/\text{masa}_{\text{estándar}}$ vs. $\text{área}_{\text{reactivo}}/\text{área}_{\text{estándar}}$. A partir de la recta resultante se obtuvo su ecuación, de la cual se calcularon las concentraciones de los productos y reactivos obtenidos en las pruebas catalíticas.

Tabla 4.03. Masas empleadas en la curva de calibración del estireno (1) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones (inyectadas tres veces cada una) de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas.

Disolución	Masa estireno, mg (m_1)	Masa etilbenceno, mg (m_2)	Masa etilciclohexano mg (m_3)	Masa estándar, mg (m_0)
1	24.6	24.4	22.8	168.5
2	43.5	43.8	41.8	168.1
3	63	64.9	65.5	168.1
4	85.9	85.9	89	168.4
5	104.5	108.6	112	169.1
6	127.2	129.8	132	168.3

Los resultados de las curvas de calibración se muestran en el *Anexo A: Curvas de calibración de cromatografía de gases*.

Finalmente las condiciones usadas en el cromatógrafo de gases para correr todas las muestras se muestran en la *Tabla 4.04*.

Tabla 4.04. Programa de calentamiento utilizada para el cromatógrafo de gases.

Temperatura inicial	50 °C
Tiempo inicial	2 min
Velocidad de calentamiento	40 °C/min
Temperatura final	230 °C
Tiempo final	3 min

4.7.2. Pruebas catalíticas

Es importante mencionar que en esta fase del proyecto se realizaron dos conjuntos de experimentos, ya que durante el primero de éstos, se terminó que el usar tolueno recién destilado como medio inicial de suspensión de los compósitos, provocaba resultados no reproducibles durante las pruebas catalíticas.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de reacción como se muestra en la *Tabla 4.05*, se siguieron los mismos procedimientos previamente desarrollados para las pruebas catalíticas: Tres tubos de reacción para altas temperaturas y presiones, Fisher-Porter de 100 mL, son introducidos en una estufa a 100 °C dos horas antes del inicio del procedimiento. Una vez transcurrido este tiempo, se sacan y se tapan rápidamente, tras lo cual se evacúan durante 5 minutos, durante su enfriamiento; a continuación, se llenan con argón y se repite el procedimiento tres veces; en seguida se carga con el reactivo (126 µL, 1,1 mmol), disolvente (THF cbp 10 mL) y catalizador (en las cantidades adecuadas); finalmente, se llenan con hidrógeno molecular a 3 bar de presión. Lo matraces son colocados en un baño de aceite de silicón, previamente calentado a la temperatura elegida, y son dejados bajo agitación magnética durante el tiempo requerido..

Transcurrido este tiempo, se dejaron enfriar durante media hora y se eliminó el hidrógeno. Se abrieron los matraces, se agregó el estándar interno (1,3,5-trihidroxibenceno) y las mezclas de reacción fueron pasadas por una columna de celita (0.5 cm diámetro, 10 cm alto), para eliminar el catalizador. Finalmente fueron diluidas 1:40, con diclorometano.

Tabla 4.05. Condiciones de reacción empleadas para pruebas catalíticas.

Temperatura	40 °C
Presión de H₂	3 bar
Tiempo de reacción	3.5 h
% catalizador^a	0.5%, 2 mL, 1.52 mmol/L Ru
% catalizador^b	0.5 %, 3.6 mL, 1.52 mmol/L Ru
Reactivo	126 µL, 1,1 mmol
Disolvente^a	7.9 mL
Disolvente^b	6.3 mL

^a Porcentaje de catalizador y disolvente usados durante el primer conjunto de experimentos, con los compósitos inicialmente disueltos en tolueno recién destilado.

^b Porcentaje de catalizador y disolvente usados durante el segundo conjunto de experimentos, con los compósitos disueltos en THF recién destilado.

Una vez que se repitió la síntesis de los compósitos, se suspendieron en THF recién destilado y se mantuvieron en atmósfera inerte (argón) en todo momento, fue posible obtener resultados reproducibles.

4.7.3. Reciclaje de compósitos

Como paso final en las pruebas de catálisis, se buscó saber si era posible la recuperación y posterior reciclaje de los compósitos usados como catalizadores. Con este objetivo, se agregó pentano (5 mL) a una serie de pruebas catalíticas con cada uno de los sistemas con cadena alifática C₁₂; esto con el objetivo de lograr la precipitación de los compósitos dendrón-nanopartícula. Sin embargo, se observó que sólo en el caso del sistema de segunda generación (**Ru⁰-C₁₂G2**) se logró el comportamiento deseado.

El polvo negro precipitado por acción del pentano fue centrifugado (12,000 rpm, 10 °C, 20 min), decantado, vuelto a lavar con pentano (2x10 mL) y secado al vacío durante 2 h. Finalmente, dicho compósito se resuspendió en THF recién destilado (cbp 10 mL), tras lo cual se volvió a agregar al matraz de Fischer-Porter, junto con el reactivo (126 µL, 1.1 mmol), y se presurizó con H₂ (3 bar).

5. Resultados

5.1. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes

5.1.1. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método mecanoquímica

La variación en la cantidad de agente reductor agregado, se basó en el hecho de que, a pesar de que es bien conocido que el cloruro de rutenio comercial en realidad no es una sola especie, sino una mezcla de distintas especies diméricas, triméricas u oligoméricas de cloruro, oxo-, hidroxi-, acuo-, puente y no puente [58,59], algunas de ellas con estados de oxidación 2+ o 4+, como las que se muestran en la *Figura 5.001*, se entiende comúnmente que el número de oxidación de estas especies varía alrededor de 3+.

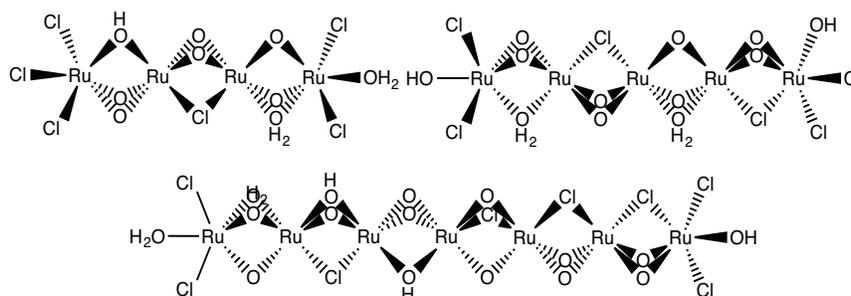


Figura 5.001. Algunas especies de Rutenio presentes en el cloruro de rutenio comercial ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Adicionalmente, la presencia de moléculas de agua en la estructura de los oligomeros de cloruro de rutenio comercial, provocan reacciones de desplazamiento entre los iones cloruro y dichas moléculas, como se muestra en la *Figura 5.002*. La rapidez de desplazamiento de los iones cloruro decrece, conforme se sustituyen más especies, esto debido a un mayor efecto *trans*- por parte de los iones cloruro, comparados con las moléculas de agua [59,128].

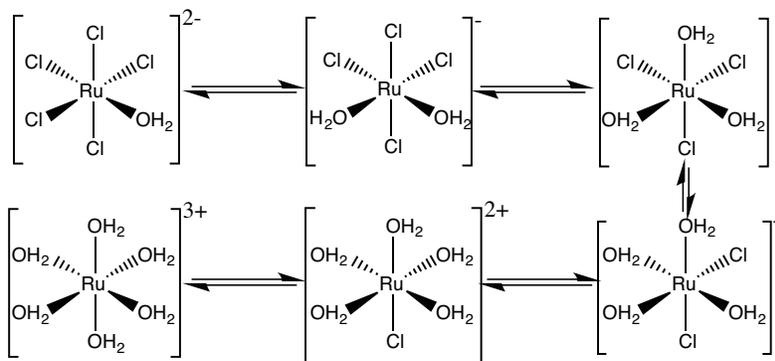
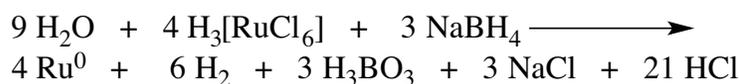
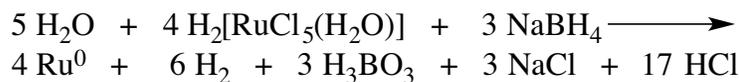
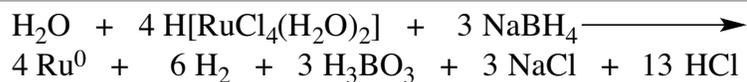
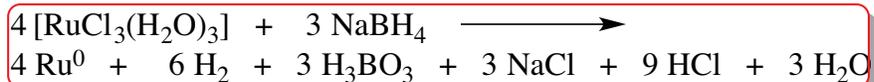
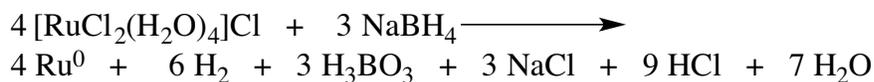
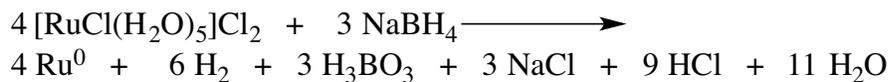
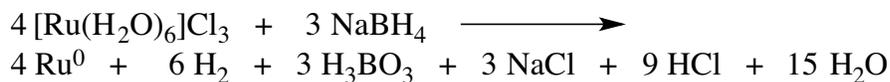


Figura 5.002. Reacciones de desplazamiento de iones cloruro y moléculas de agua, en una especie de cloruro de rutenio comercial.

Si se toman en cuenta las especies mencionadas con anterioridad, las ecuaciones de reducción de cada una de las especies anteriores de rutenio por acción del agente reductor borohidruro de sodio, el agente reductor más utilizado en la literatura para la obtención de nanopartículas de metales nobles [129,130,131,132,133], tienen la forma aproximada:



De acuerdo a estas ecuaciones, de las cuales la cuarta ecuación (enmarcada en rojo) corresponde a la forma usualmente supuesta para el cloruro de rutenio comercial, se obtienen predominantemente los subproductos cloruro de sodio (NaCl) y ácido bórico (H_3BO_3), así como las especies solvatadas H^+ y Cl^- , en adición al producto deseado, rutenio cerovalente.

Es importante hacer notar que a pesar de la variación en la estructura de las especies de rutenio, la relación estequiométrica, $\text{Ru}^{n+}:\text{BH}_4^-$, 4:3, se conserva como resultado del número de oxidación (3+). Por esta razón, los incrementos estequiométricos elegidos variaron de 1:0.75 a una relación 1:9.75, $\text{Ru}^{n+}:\text{BH}_4^-$.

La formación de la especie de rutenio cerovalente, a pesar de no ser la especie termodinámicamente más estable, si se compara con el óxido de rutenio (IV) (ver Sección 2.3), debe estar dirigida termodinámicamente por la formación secundaria del cloruro de sodio [134], así como debido a la reacción del borohidruro de sodio (oxidación de los iones hidruro), resultado de su poca estabilidad [135,136]. Estos dos factores, aunados a la estabilidad intrínseca de las nanopartículas de rutenio cerovalente ante la oxidación [128], hizo posible la obtención de dichas nanopartículas por un método en estado sólido y bajo condiciones ambientales.

La caracterización del producto, una vez molido, inició por medio de difracción de rayos X de polvos nanocristalinos. El primer difractograma obtenido se puede observar en la *Figura 5.003*. En éste se puede detectar únicamente uno de los productos secundarios obtenidos, cloruro de sodio en estructura halita (PDF# 5-0628), y fácilmente observable si no realizan los lavados pertinentes.

Por esta razón, se realizaron lavados con etanol y agua. Así mismo, esta técnica de análisis se tomó como la primera prueba de la pureza de las nanopartículas obtenidas, ya que cuando éstos no son lavados o no se lavan adecuadamente, se pueden observar restos de productos secundarios, que interfieren con la observación de los picos de difracción indicados.

El primer difractograma obtenido de las nanopartículas de rutenio(0), con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663) y grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ y parámetros de red $a=2.705\text{Å}$ y $c=2.281\text{Å}$, se puede observar en la *Figura 5.004*. Éste corresponde a las nanopartículas sintetizadas con la relación 1:2.75, $\text{Ru}^{n+}/\text{BH}_4^-$.

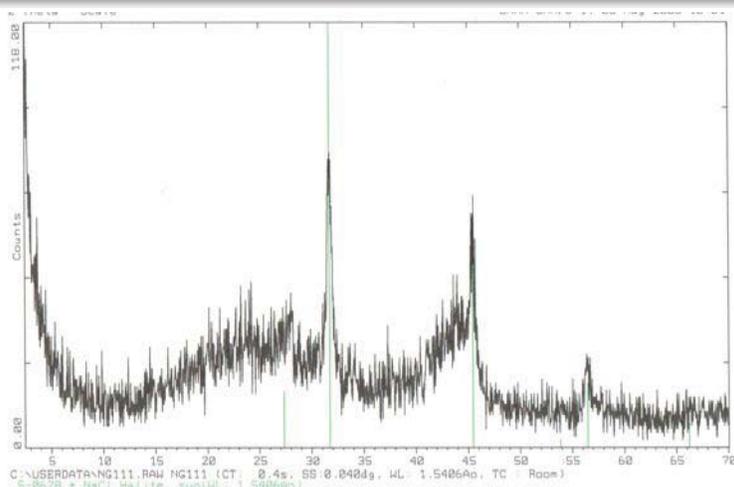


Figura 5.003. Difractograma de nanopartículas obtenidas por método mecanoquímica, previo a lavados. Se detectaron subproductos, únicamente.

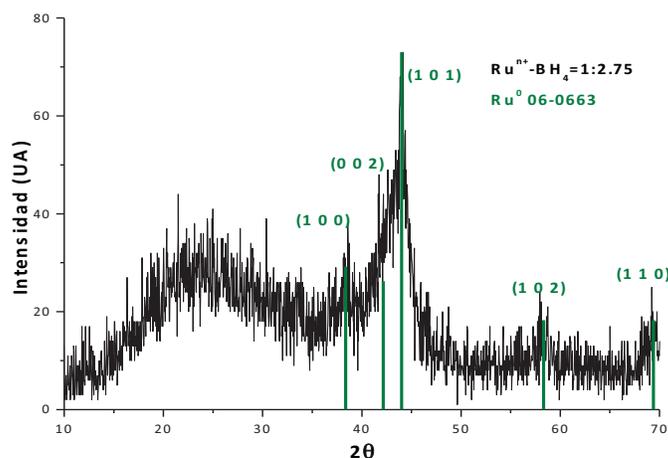


Figura 5.004. Difractograma de rayos X de la muestra de cloruro de rutenio/borohidruro de sodio con relación 1:2.75. Se detecta, por primera vez la obtención de nanopartículas de rutenio cerovalente.

Por el contrario, al analizar las muestras sintetizadas con cantidades menores de borohidruro de sodio (1:0.75 y 0:1.75), no se detectó la especie deseada, como se muestra en la *Figura 5.005*, la cual corresponde a una muestra sintetizada con relación sal precursora:agente reductor, 1:0.75. Lo único que se detecta es una banda muy ancha con un máximo en 26 2θ , que corresponde al soporte de vidrio [137,138].

Esta ausencia de especies detectables se puede deber a que, a pesar de los reactivos se encuentran en cantidades suficientes como para producir al menos una pequeña fracción de rutenio cerovalente, la formación inicial de borano (BH_3), el cual es una especie gaseosa e inestable [139] así como la formación de otras especies igualmente gaseosas [140] impide que el borohidruro pueda ser empleado en cantidades estequiométricas. Siempre es necesario un pequeño exceso, de acuerdo a la literatura [141].

Por el contrario, a partir de la relación 1:2.75 fue posible sintetizar nanopartículas cerovalentes de rutenio. En la *Figura 5.006* se pueden observar todos los difractogramas de los productos obtenidos con las sucesivas relaciones obtenidas, así como los tamaños de partícula calculados con ayuda de la ecuación de Scherrer [126,127]. En todos los casos se encuentran nanopartículas de

rutenio cerivalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663), con grupo espacial $P6_3/mmc$ y parámetros de red $a=2.705\text{Å}$ y $c=2.281\text{Å}$.

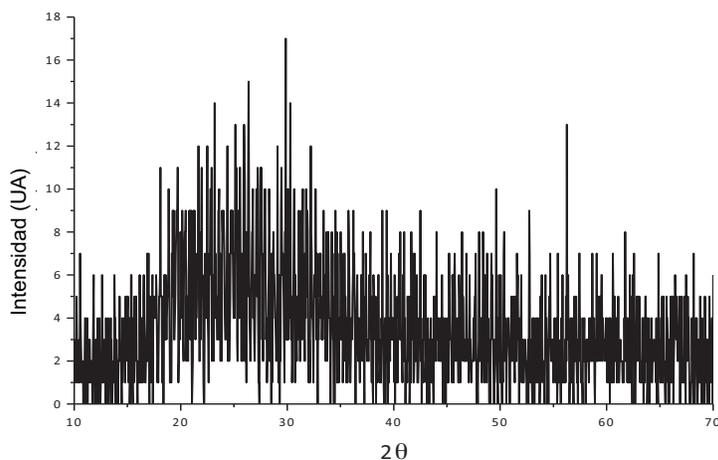


Figura 5.005. Diffractograma de rayos X de la muestra de cloruro de rutenio comercial/borhidruro de sodio con relación 1:0.75. No se detecta una sola especie, únicamente el vidrio del soporte usado.

Como resultado se encontró que los tamaños de nanopartícula calculados se encuentran entre 9.2 nm y 17.9 nm, esto dependiente de la relación sal precursora:agente reductor agregado. A relaciones pequeñas (1:2.75) se obtuvieron nanopartículas con tamaño promedio 17.9 nm; sin embargo, al aumentar la cantidad de borohidruro de sodio, el tamaño disminuye, hasta alcanzar un mínimo de 9.2 nm con la relación 1:7.75. Al continuar aumentando la relación, se observa de nuevo un incremento de tamaño de partícula. Se propone que esto sucede debido a que los tamaños de nanopartículas de metales nobles obtenidos dependen en gran medida de la cantidad de exceso que se agrega al medio [9,35,54,72,193], ya que una determinada cantidad de agente reductor estimula la formación de núcleos de nanopartículas de forma rápida, al tiempo que su presencia en las superficies recién formadas frena la aglomeración de éstas. La cantidad de agente reductor necesario para lograr obtener nanopartículas lo más pequeñas posibles, generalmente depende de una variedad de factores, por lo que generalmente se debe determinar experimentalmente en cada caso particular.

Es importante mencionar que para las muestras de nanopartículas sintetizadas con las relaciones 1:6.75, 1:7.75 y 1:8.75 (las más pequeñas, de acuerdo a lo calculado por la ecuación de Scherrer), éstas no pudieron ser manipuladas en condiciones atmosféricas, ya que si se movían, reaccionaban violentamente (explotaban) rompiendo el envase que las contenía. Esto, posiblemente como respuesta a la gran cantidad de superficie relativamente limpia y altamente reactiva, inversamente proporcional a los tamaños, que poseían las nanopartículas recién sintetizadas. Estas superficies es posible que fueran tan reactivas como para aprovechar cualquier estímulo para disminuir su área superficial y, por lo tanto, la energía superficial aumentada [18,19,20,36]. También es posible que óxido molecular adsorbido en la superficie de las nanopartículas únicamente necesitara de un pequeño estímulo como para reaccionar formando el óxido de rutenio (IV). Por este motivo, se decidió mantener a las nanopartículas en un ambiente controlado (N_2), hasta su empleo o análisis.

Con base en estos resultados y dado que lo que se deseaba era obtener el tamaño de nanopartícula más pequeño, se decidió utilizar durante el resto de la investigación la relación 1:7.75, $RuCl_3:NaBH_4$ para obtener las nanopartículas por método en ausencia de disolventes, en presencia o ausencia de dendrones.

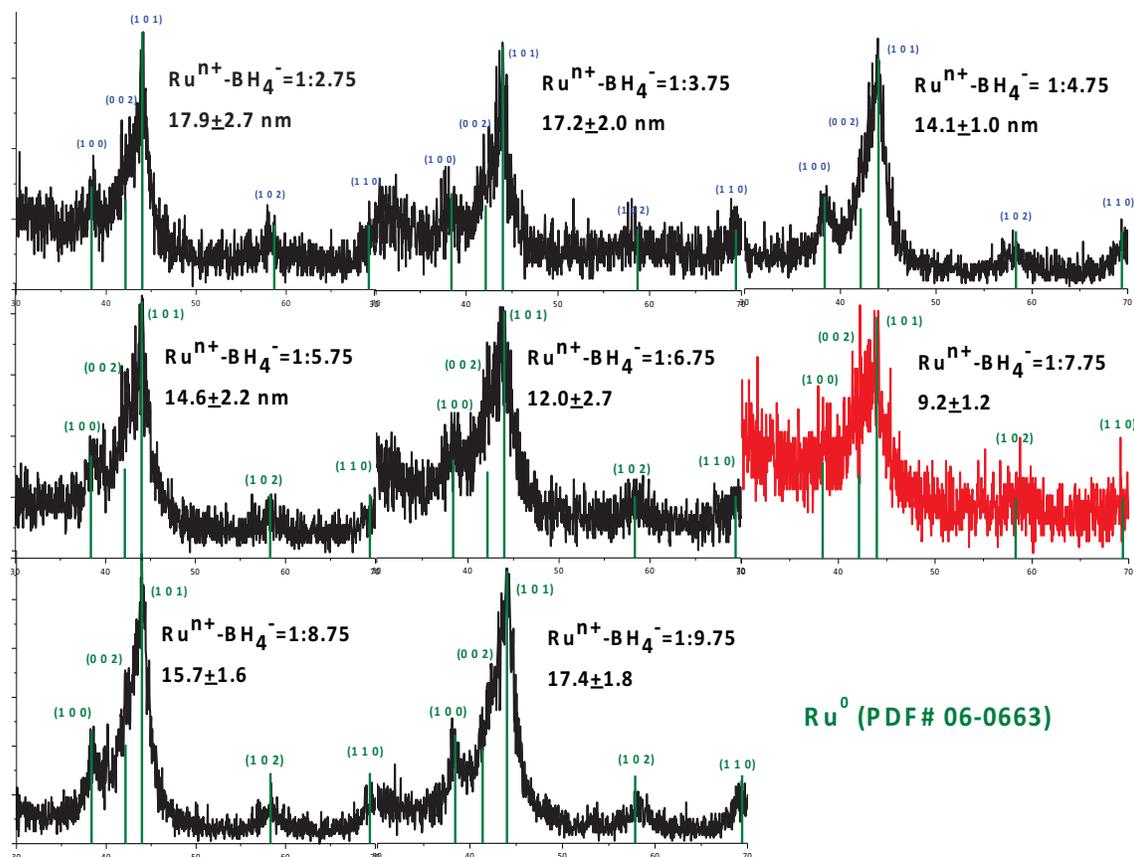


Figura 5.006. Estudios de difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos de todas muestras de nanopartículas de rutenio cerovalente sintetizadas por método en ausencia de disolventes. En cada difractograma se indica la relación de equivalentes usados y el tamaño de nanopartícula promedio calculado utilizando ecuación de Scherrer. El difractograma en rojo indica la muestra con el menor tamaño promedio de nanopartícula calculado.

No obstante, como se ha mostrado en la *Figura 5.006*, el difractograma obtenido para dichas nanopartículas no posee señales bien definidas. Así mismo, era posible que especies formadas, sin embargo amorfas, se encontraran presentes en la muestra, razón por la cual no podrían ser detectadas. Debido a estos factores, se decidió calentar una muestra de nanopartículas de rutenio(0), desde 100 °C hasta 700 °C, bajo una atmósfera inerte (nitrógeno seco y purificado), para así lograr el crecimiento de los cristales de rutenio(0) y favorecer la cristalización de posibles subproductos. Una vez enfriados los polvos, fueron enviados a difracción de Rayos X de policristales. Los resultados de dicho estudio se muestra en la *Figura 5.007*.

A temperaturas por debajo de 500 °C, únicamente se observan dos bandas anchas, alrededor de 38 y 43 2θ, de las cuales la última parece ser el envoltorio de dos bandas informadas para Ru⁰ hexagonal compacto, en 42.1 y 44 2θ, las familias de planos (0 0 2) y (1 0 1), respectivamente; en tanto la primera corresponde a los planos (1 0 0). Sin embargo, por encima de 500 °C, los planos (0 0 2) y (1 0 1) se definen y se hacen evidentes los planos (1 0 2) y (1 1 0), de tal manera que a 700 °C, son ya claros y asignables. Se decidió no continuar el calentamiento por encima de esta temperatura ya que esta informado que a 800 °C se produce óxido de rutenio(IV) [59], y a pesar de que se controló la atmósfera de calentamiento para evitar esto, no se quiso agregar otro posible factor de error.

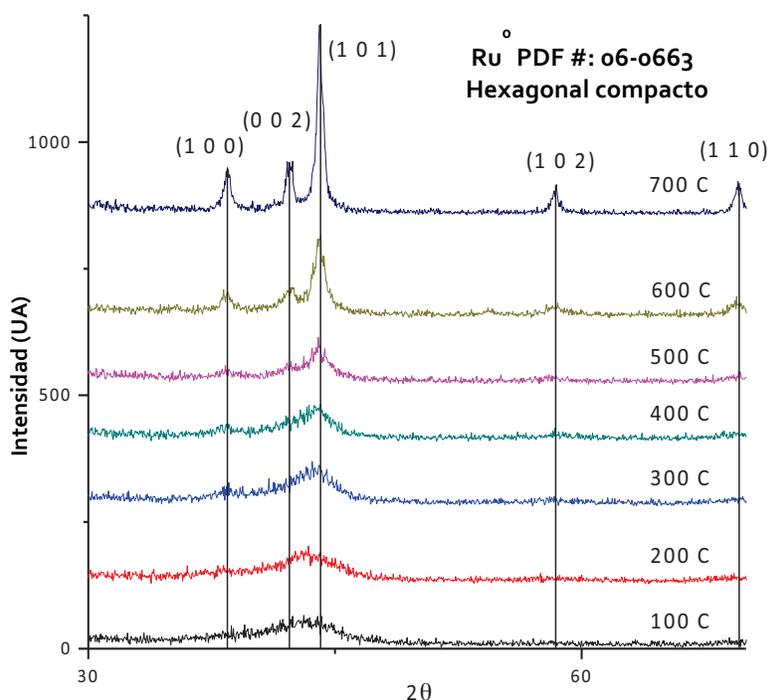


Figura 5.007. Difractogramas de una muestra de nanopartículas de rutenio(0) calentada a diferentes temperaturas (de 100 a 700 °C), bajo atmósfera inerte (N₂). Después del calentamiento a 700 °C, son evidentes todas las difracciones correspondientes a Ru⁰ con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Ya que se decidió que las nanopartículas de rutenio(0) eran las más pequeñas obtenidas y que se encontraban razonablemente puras, se tomó una muestra de estas nanopartículas y se enviaron a microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). En la *Figura 5.008*, se muestran dos micrografías obtenidas de estos resultados. En éstas es posible observar que las nanopartículas se encuentran muy aglomeradas, con tamaños de cúmulos mayores a 100 nm.

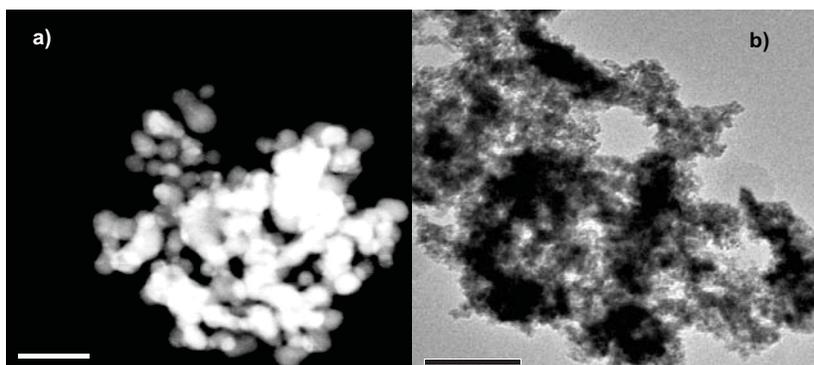


Figura 5.008. Micrografías de transmisión electrónica de nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes. Se detectó un gran número de aglomeraciones. Tamaño de barra: 50 nm.

No obstante, si se realizan acercamientos a dichos cúmulos, se puede observar que éstos se componen de nanopartículas muy pequeñas, con tamaños promedio de 5 nm, como se puede observar en la *Figura 5.009*. Es importante mencionar que se decidió no realizar una estadística de tamaño de partícula promedio con base en estas micrografías debido al gran número de

aglomeraciones, que harían poco confiables dichos tamaños calculados. Estos cúmulos de nanopartículas también son un factor importante en la diferencia de tamaño observada en las micrografías y el tamaño promedio calculado usando los difractogramas (9.2 nm).

Aún más, si se le aplica una transformada de Fourier a las micrografías de nanocristales detectados (inciso b, *Figura 5.009*), es posible obtener el difractograma de electrones teórico para dichos nanocristales. Así, se confirmó que estos cristales son de rutenio en estado de oxidación cero y con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663), resultado que ratifica los resultados arrojados por los estudios de difracción de Rayos X de polvos nanocristalinos.

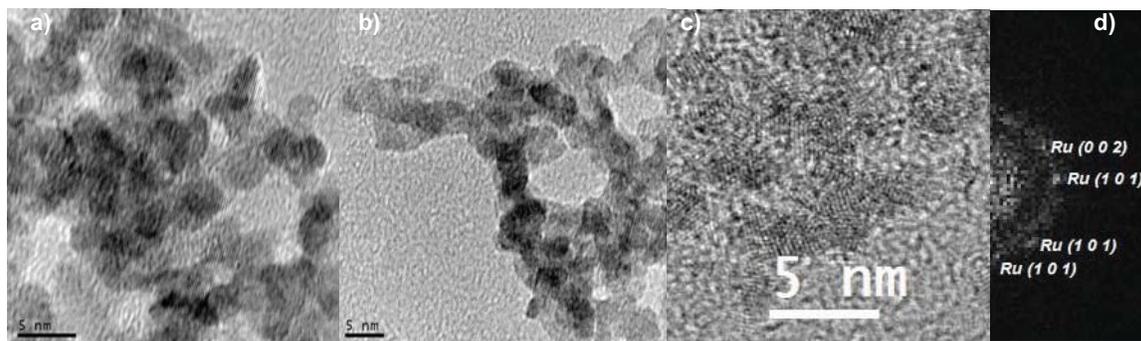


Figura 5.009. Micrografías de alta resolución de nanopartículas de rutenio cerovalente sintetizado por método mecanoquímico y relación 1:7.75 ($\text{Ru}^{\text{II+}}:\text{BH}_4^-$). A pesar de las aglomeraciones detectadas, es posible observar que estas aglomeraciones están compuestas por nanopartículas con tamaños alrededor de 5 nm. Así mismo, al realizar la transformada de Fourier de los nanocristales obtenidos (c) se puede concluir que dichos cristales son de rutenio(0) (PDF# 06-0663).

Finalmente, por medio de un espectro de dispersión de energía electrónica (EDS) realizado durante los estudios de microscopía electrónica, mostró que en la muestra únicamente se detectan rutenio y oxígeno, adicionalmente a la presencia de los elementos característicos de la rejilla de microscopía (*Figura 5.010*). Con este resultado se puede inferir que el método de lavado es efectivo para eliminar los subproductos de la superficie de las nanopartículas.

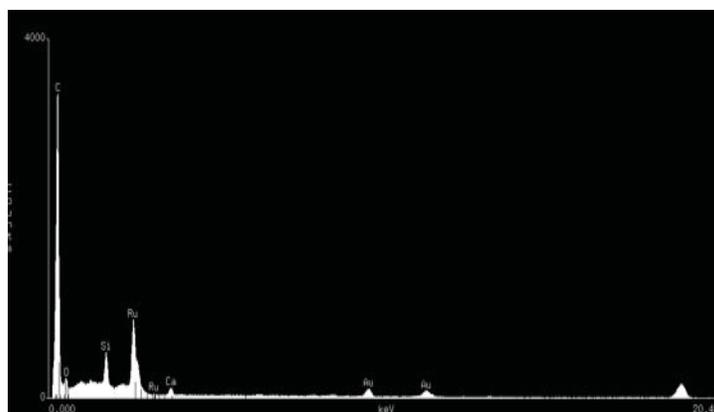


Figura 5.010. Espectro de dispersión de energía (EDS) de la muestra de nanopartículas de rutenio sintetizadas en ausencia de disolventes enviada a estudios de microscopía electrónica de transmisión. En éste, se puede determinar que, fuera de los elementos característicos de la rejilla, únicamente se tiene rutenio y oxígeno.

Otra técnica utilizada para poder confirmar o refutar los resultados obtenidos por difracción de Rayos X de policristales, fue espectroscopia por dispersión Raman. Mediante esta técnica de caracterización se podrían detectar especies presentes en la superficie de la muestra, mismas que, por las otras dos técnicas utilizadas no serían caracterizadas. Sin embargo, dicho análisis no se pudo llevar a cabo para las muestras con relación 1:7.75 ($\text{Ru}^{n+}:\text{BH}_4^-$), ya que al hacer incidir el láser del equipo, estas reaccionaron de forma violenta, es decir una vez más explotaron.

Este resultado confirma la suposición de que las nanopartículas únicamente requieren de un pequeño estímulo, en este caso fotofísico, para reaccionar rápidamente, ya sea para disminuir su área superficial y, por lo tanto, su energía superficial o para formar óxido de rutenio (IV).

Por esta razón, se decidió tomar una de las muestras calentadas a 200 °C, las cuales, de acuerdo a los estudios de difracción de rayos X no muestran una diferencia significativa entre éstas y aquellas que no han sido calentadas. Por lo cual, se tomaron una serie de 4 espectros en una zona de la muestra, ya que previamente se había observado que conforme pasaba más tiempo, la señal resultante se modificaba un poco. Los espectros resultantes, al inicio del tiempo de incidencia del haz (en línea azul) y al final (en línea roja), comparado con una muestra de óxido de rutenio(IV) sintetizada con expresos motivos comparativos (en línea negra), se muestran en la *Figura 5.011*. En el espectro en negro, se detectan fácilmente las señales características del enlace Ru-O, B_{2g} , A_{1g} y E_g , en 716, 646 y 528 cm^{-1} , respectivamente [34,142,143]. Por el contrario, en el espectro en azul, al inicio de la incidencia del haz sobre la sonda de medición, no se observa algo más que ruido en la señal, por lo que se propone que no existe prácticamente RuO_2 , únicamente rutenio cerovalente, ya que este producto no presenta señales en espectroscopia Raman [143]. No obstante, al final de la serie de mediciones, es interesante observar como las señales características del enlace Ru-O empieza a aparecer en el espectro Raman, si bien es verdad que se presenta un ligero desplazamiento de todas las señales a mayores energías (menores frecuencias), esto debido a los efectos de contracción de la celda cristalina, lo cual es resultado de los tamaños nanométricos presentes en el producto [2].

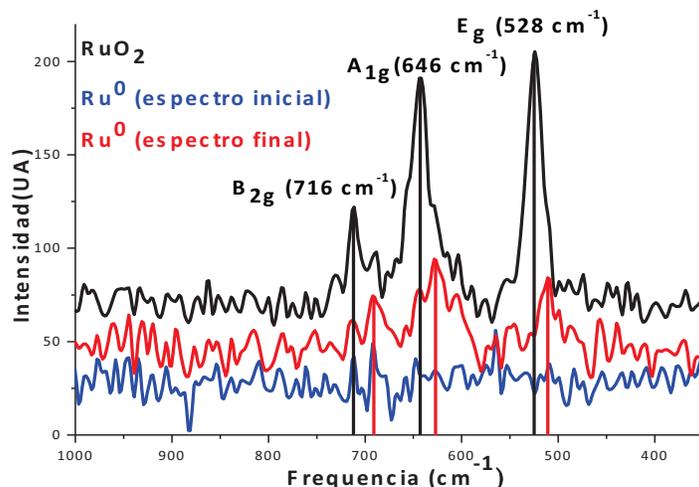


Figura 5.011. Espectro de dispersión Raman de una muestra de nanopartículas de Ru^0 sintetizadas en ausencia de disolvente, con relación 1:7.75 ($\text{Ru}^{n+}:\text{BH}_4^-$); en negro, comparación con una muestra de óxido de rutenio(IV) sintetizada calentando otra muestra de nanopartículas calentada a 800 °C, durante 24 h.

La presencia de las señales características del enlace Ru-O parece confirmar la existencia de cantidades apreciables de óxido de rutenio. Sin embargo, es importante hacer notar que se ha informado con anterioridad que es posible la formación de especies oxidadas de rutenio al hacer

incidir un láser de un equipo Raman sobre nanopartículas de rutenio(0) [144]. Este antecedente parecer corresponder a lo que sucede en la presente muestra, ya que al inicio de las mediciones, no se detectaba alguna señal, sin embargo, al final de ~5 minutos de incidencia del haz sobre la zona, aparecen las señales del enlace Ru-O. Por esta razón, se decidió no volver a recurrir a esta técnica de análisis como recurso de caracterización de nanopartículas de Ru⁰.

Debido a que se sabe que las técnicas descritas anteriormente poseen limitaciones (difracción de Rayos X se limita a la detección de muestras cristalinas, microscopía electrónica de transmisión es extremadamente puntual y la espectroscopia Raman conlleva la incidencia de un haz de luz monocromático que puede modificar la superficie de la muestra), se recurrió al análisis de la muestra de nanopartículas de rutenio con relación 1:7.75, Ruⁿ⁺/BH₄⁻, a través de espectroscopia de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS), para confirmar o descartar la presencia de óxido de rutenio(IV) en cantidades considerables. Una técnica por medio de la cual es posible detectar estados de oxidación presentes en superficie y posee una penetración promedio de 10 nm [145], lo cual facilita, en el caso de nuestras muestras, la posibilidad de detectar especies en el interior de las partículas también. Por lo cual se debería tener un panorama razonablemente claro de las principales especies de rutenio, así como las impurezas, presentes en la muestra.

Inicialmente se obtuvo el espectro de fotoemisión a lo largo de toda la ventana espectral para un haz monocromado de aluminio (0 a 1200 eV), el cual es mostrado en la *Figura 5.012*. En este espectro, análogo a un análisis elemental en la zona de incidencia de la muestra, se pueden observar únicamente la señales informadas para el elemento rutenio (Ru 3d, Ru 3p, Ru 4p, Ru 4s, Ru 3s y las señales Auger, por encima de 900 eV), en adición a las señales correspondientes a oxígeno y carbono (O 1s y C 1s) [146,147].

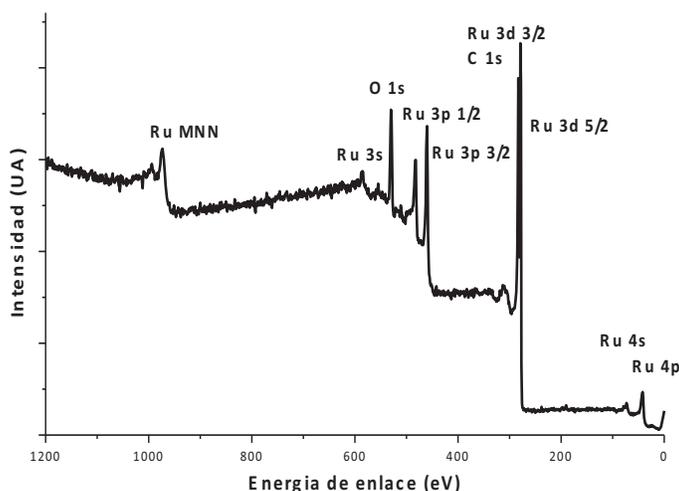


Figura 5.012. Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X de la muestra de nanopartículas de rutenio sintetizadas por método mecanoquímico, usando una relación 1:7.75, Ruⁿ⁺/BH₄⁻. Únicamente se observan los elementos rutenio (núcleos 3d, 3p, 4p, 3s y 4s), oxígeno (1s) y muy pequeñas cantidades de carbono (1s). No se detectan otros elementos, lo cual implica la pureza de la muestra.

Dicho resultado indica que, como se había vislumbrado en el espectro de dispersión de energía (*Figura 5.010*), no existen subproductos en la superficie de las nanopartículas. No se detecta la presencia de cloruro de sodio o boratos, con lo cual se puede llegar a la conclusión de que el método de síntesis y lavado, rápido y fácil, ha sido muy efectivo para obtener nanopartículas libres de

productos secundarios, aptas para su posterior aplicación en catálisis, de acuerdo al proyecto desarrollado durante la presente investigación.

A pesar de que se ha descartado la presencia de subproductos, debido a que se detectó oxígeno en la superficie de la muestra, es posible que se presenten productos secundarios en forma de óxidos de rutenio (RuO_x), ya que la reacción se ha llevado a cabo en condiciones ambientales. De todos los posibles óxidos de rutenio, está informado que los más estables son óxido de rutenio(VIII) (RuO_4) y óxido de rutenio(IV) (RuO_2) [58,59]. Sin embargo, el primero es un óxido muy volátil, de manera análoga al óxido de osmio(VIII) (OsO_4) [59,148]. Por lo que el único óxido susceptible de ser detectado en las nanopartículas sintetizadas por método mecanoquímico es el RuO_2 .

Para poder descartar la existencia de este producto secundario, se recurrió al análisis de gran resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X en la zona de la señal Ru 3d. Dicha señal es un doblete con dos subpicos, Ru 3d 3/2 y Ru 3d 5/2, con relación 0.66 debido al acoplamiento espín-órbita de los electrones presentes en el orbital 3d [146,147]. En la *Figura 5.013*, se muestra el espectro experimental (en una línea punteada gris) obtenido para nuestras nanopartículas.

A este espectro experimental se le realizó un ajuste de la señal (mostrado en la *Figura 5.013* en la línea roja), usando el programa AAnalyzer [124,125], a partir del cual se pudo obtener únicamente una señal, con máximos en 279.45 y 283.70 eV (en una línea azul, en la *Figura 5.013*). Dichos máximos corresponden, de acuerdo a la literatura [149,150], a las señales correspondientes a rutenio cerovalente (Ru^0), como se había detectado por medio de difracción de Rayos X de policristal, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución e, indirectamente, espectroscopia Raman. Adicional a dicho doblete, se detecta una banda en 284.59 eV, correspondiente a carbono adsorbido en la muestra [151] (línea verde en la *Figura 5.013*). Es importante hacer notar que estas dos señales son las únicas obtenidas para el ajuste realizado sobre el espectro experimental obtenido. Así, se descarta la presencia de cantidades apreciables de óxidos de rutenio (RuO_x), especialmente RuO_2 .

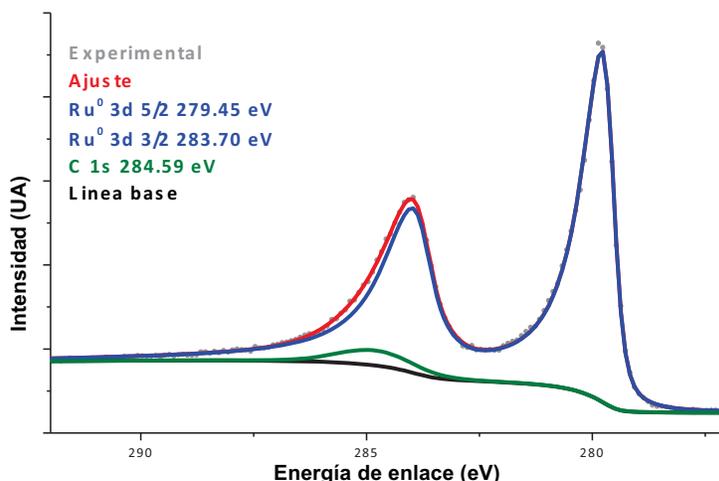


Figura 5.013. Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por rayos X en la zona de la señal de Ru 3d. Una vez que se realizó el ajuste (rojo) a partir de los datos experimentales (puntos grises), se detectó únicamente la especie rutenio cerovalente (azul) y pequeñas cantidades de carbono (verde).

Posteriormente, para poder corroborar dicho resultado, se realizó el análisis de alta resolución de fotoemisión por Rayos X ahora en la zona de la señal O 1s. En esta área se debe confirmar la ausencia de una señal correspondiente a dicho producto secundario. El espectro experimental

obtenido se muestra en la *Figura 5.014*, en una línea punteada gris. En esta señal únicamente se presenta un pico, debido a que no existe un acoplamiento espín-orbita electrónicos [146,147].

De la misma manera en que se realizó un ajuste para la señal Ru 3d, se elaboró otro para esta región. El ajuste resultante se muestra en la *Figura 5.014*, en una línea roja. Dicho ajuste se compone de dos señales, una en 529.9 eV, correspondiente a oxígeno molecular quimisorbido en la superficie de rutenio(0) [152,153,154] (en una línea azul en la *Figura 5.014*), y otra a 531.8 eV (mayoritario, en una línea verde, en la *Figura 5.014*), el cual pertenece a oxígeno molecular con menor interacción con la superficie de rutenio(0), es decir fisisorción [155]. Aunque con la primera señal se puede establecer una cierta interacción (quimisorción) entre la superficie de rutenio y el oxígeno, esta energía no es lo suficientemente fuerte como para determinar la formación de un enlace $\text{Ru}^{4+}\text{-O}^{2-}$.

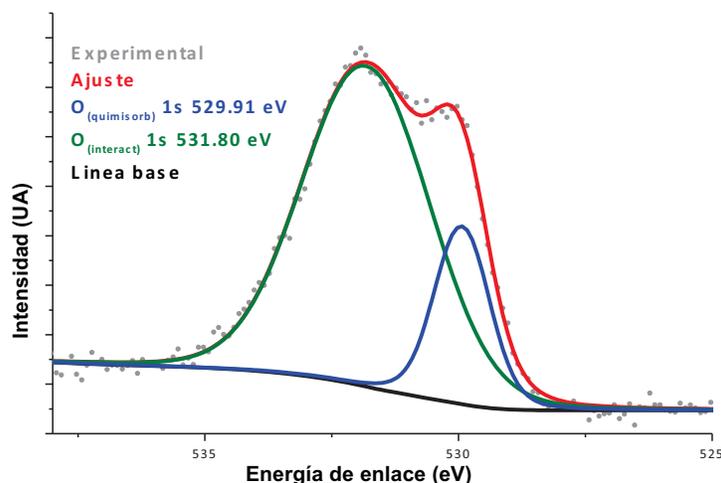


Figura 5.014. Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por rayos X en la zona de la señal de O 1s. No se detecta una señal correspondiente a óxido de rutenio(IV).

El último resultado motivó la necesidad de determinar más allá de una duda razonable la existencia de cantidades apreciables de óxido de rutenio durante la formación de las nanopartículas de rutenio por método mecanoquímico, aunado al hecho de que la señal de rutenio cerovalente se informa a diferentes energías de enlace, en diferentes investigaciones [155,156,157,158,159]. Por lo tanto, se decidió sintetizar una muestra adicional de óxido de rutenio, a partir del calentamiento de una muestra cerovalente a 850° C durante 20 horas en aire. De esta manera, se podría localizar de manera inequívoca la señal correspondiente al enlace Ru-O.

En la *Figura 5.015*, se puede observar el primer método de caracterización, difracción de Rayos X de polvos nanocristalinos, utilizado para una muestra de nanopartículas de rutenio cerovalente calentadas a 800 °C durante 24 h en atmosfera ambiental. En el difractograma mostrado, es posible detectar todas las difracciones de las familias de planos informadas para el óxido de rutenio(IV) (RuO_2), con celda de cristalización tetragonal (PDF# 71-2273), grupo espacial $P4_2/mnm$ y parámetros de red $a=4.4919 \text{ \AA}$ y $c=3.1066 \text{ \AA}$.

Esta técnica únicamente tuvo la finalidad de caracterización del producto deseado. Así mismo, es importante hacer notar que por difracción de Rayos X, únicamente se detecta un producto, el producto cristalino.

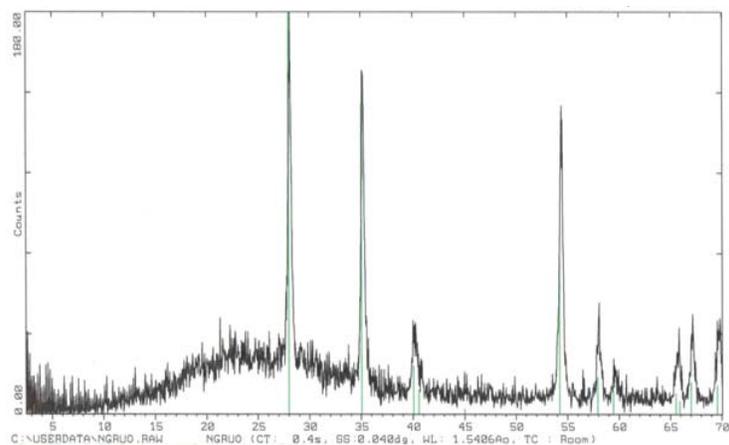


Figura 5.015. Difractograma de Rayos X de polvos de una muestra de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por método mecanoquímico y posteriormente calentada a 850 °C, durante 24 h, en aire. En éste, se observan todas las difracciones correspondientes a óxido de rutenio(IV) (RuO_2 , PDF# 71-2273).

Posteriormente, se tomó la misma muestra de óxido de rutenio(IV) y se envió a caracterización por espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X (XPS), con fines de comparación con las nanopartículas cerivalentes sintetizadas. En la *Figura 5.016* se muestra el espectro a lo largo de toda la ventana espectral resultante. En este análisis, equivalente a un análisis elemental de la zona de la muestra analizada, confirma una vez más la pureza de la muestra y la efectividad de los lavados implementados, ya que sólo se observan las señales correspondientes a rutenio (Ru 3d, Ru 3p, Ru 4p, Ru 4s, Ru 3s) y las señales Auger, por encima de 900 eV, adicionalmente a las señales correspondientes a oxígeno y carbono (O 1s y C 1s) [146,147]. De forma notable, se puede observar que la relación entre las señales de Ru 3d y O 1s, es menor, por lo cual se puede inferir que las especies con oxígeno son más que en el espectro de las nanopartículas de Ru(0) (*Figura 5.012*).

Para continuar con la localización de las señales características en XPS del óxido de rutenio(IV), se obtuvo el espectro de fotones emitidos por Rayos X en la región de Ru 3d. Este espectro, mostrado en una línea punteada gris, en la *Figura 5.017*, tiene una clara diferencia con respecto al espectro de las nanopartículas de rutenio sin calentamiento, se observa una banda adicional, alejada casi 2 eV de la banda principal.

Una vez que se realizó el ajuste (en una línea roja, en la *Figura 5.017*), se obtuvieron 2 señales con dos subpicos claramente discernibles, dada la separación de ambas: Un doblete en 280.84 t 285.70 eV (en línea rosa, para Ru 3d 5/2 y Ru 3d 3/2, respectivamente), los cuales, de acuerdo a la literatura corresponden a la presencia de óxido de rutenio(IV) [149,150,155]. Este espectro era esperado, ya que se sabía que al calentar las nanopartículas en presencia de oxígeno, se oxidaría la superficie de las nanopartículas cerivalentes. No obstante, se pudo detectar otra señal no esperada a menor energía de enlace, correspondiente a una especie menos deficiente de electrones. Dicha señal se encontró en 279.11 y 283.40 eV (en una línea azul en la *Figura 5.017*, para Ru 3d 5/2 y Ru 3d 3/2, respectivamente), son asignables a rutenio en estado de oxidación cero, como ya se había hecho previamente [149,150]. Finalmente, se encontró una señal adicional en 284.50 eV, ya establecido como carbono ambiental, de acuerdo a lo informado [151].

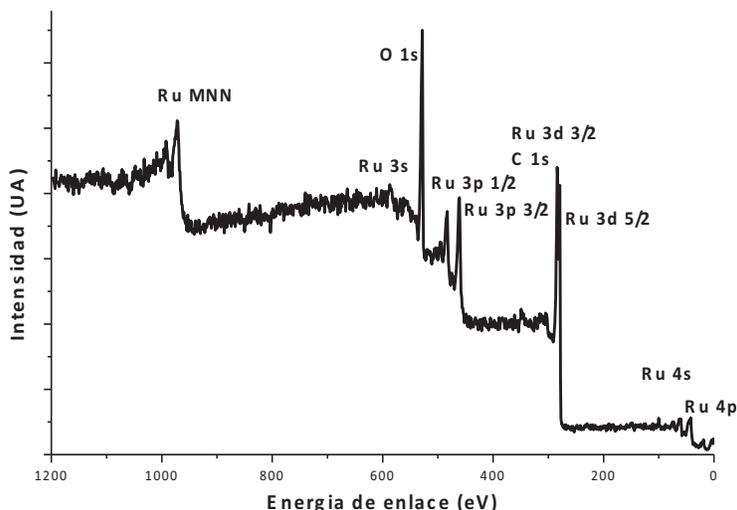


Figura 5.016. Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X, de una muestra de óxido de rutenio(IV) sintetizado mediante el calentamiento de nanopartículas de rutenio(0) a 850 °C, bajo condiciones ambientales durante 24 h. Únicamente se detectan los elementos rutenio, oxígeno y carbono.

La última señal correspondiente a rutenio cero resultó muy sorprendente, ya que se esperaba que toda la muestra se oxidaría debido a una combinación de mayor reactividad característica de los sistemas nanoparticulados, con el tiempo y la temperatura de reacción. Esto permite inferir que a pesar de que la oxidación de superficies de rutenio(0) está favorecida por mecanismos termodinámicos ya que la entalpía de formación estándar del Ru(0) es menos negativa (-253 kJ/mol) que la entalpía de formación del RuO₂ (-302 kJ/mol) [58]; cinéticamente no está favorecida la oxidación de Ru(0), ya que la reacción debe ser muy lenta [160]. Así mismo, se sabe que las capas superficiales de óxido de rutenio(IV) actúan de manera similar a la formación de capas de óxido de aluminio en Al(0), ya que ambas son estáticas debido a la baja o nula difusión del oxígeno en la estructura del óxido formado, lo cual no favorece el aumento del grosor de dichas capas [148].

El anterior resultado se confirmó por medio del espectro de alta resolución de fotones emitidos por Rayos X en la región de O 1s (mostrado en la *Figura 5.018*), mostrado en una línea punteada en gris, al cual le fue realizado un ajuste teórico (una línea en rojo, en la *Figura 5.018*), el cual dio como resultado cuatro señales correspondientes a cuatro especies distintas de oxígeno en la superficie de las nanopartículas. La primera señal, en azul en la *Figura 5.018*, se presentó en 528.33 eV y pertenece a la señal de óxido de rutenio(IV), de acuerdo a la literatura [160,161]; a continuación se presenta otra señal en 528.93 eV (en rosa), la cual no pudo ser caracterizada como una especie, sin embargo corresponde oxígenos muy electronegativos, debido a la energía de enlace a la que aparece; la señal a 530.28 eV, mostrada en una línea azul claro, por el contrario, fue identificada como hidróxidos de rutenio(IV), especie esperada ya que se sabe que el óxido de rutenio(IV) es higroscópico [162]; finalmente, la señal a 531.80 eV, en verde en la *Figura 5.018*, se atribuye a las especies de oxígeno molecular en interacción con la superficie de rutenio cerovalente [155].

A pesar de la permanencia de una fracción de rutenio cerovalente en la muestra, este resultado nos permitió caracterizar de manera más convincente ambos productos, ya que se encuentran en el mismo sólido y se puede identificar en qué zona del espectro se encuentra cada uno.

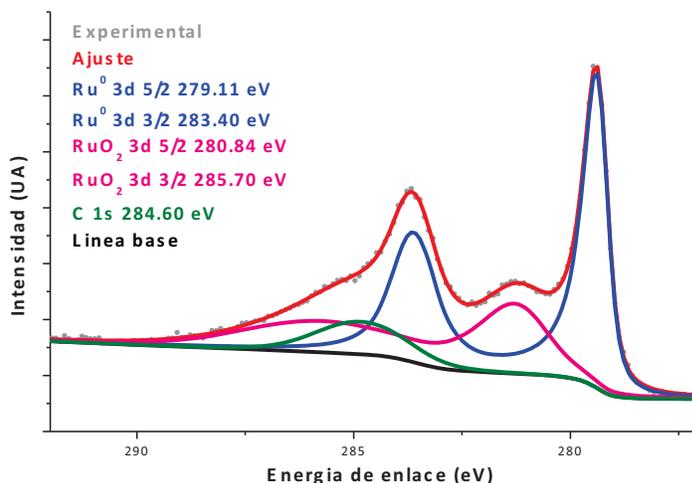


Figura 5.017. Espectro de electrones fotoemitido por Rayos X en la región de Ru 3d, para una muestra de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes y posteriormente calentadas a 850 °C, durante 24 h. Son evidentes dos señales, la primera correspondiente a óxido de rutenio(IV) (en rosa) y la segunda correspondiente a rutenio(0) (en azul). Adicionalmente se detecta carbono (en verde).

Es importante hacer notar que a pesar de que los dos espectros anteriormente mostrados tienen muy buena calidad y, debido a la correcta calibración del equipo, es posible hacer una caracterización cuantitativa de las muestras, no se realizó esto ya que dicho procedimiento es idóneo cuando se poseen capas regulares. En el presente caso, con nanopartículas pequeñas y distribuciones distintas, no se puede saber si se está analizando principalmente el interior de la nanopartícula o la superficie, lo cual puede conducirnos a equívocos en la composición de las nanopartículas sintetizadas.

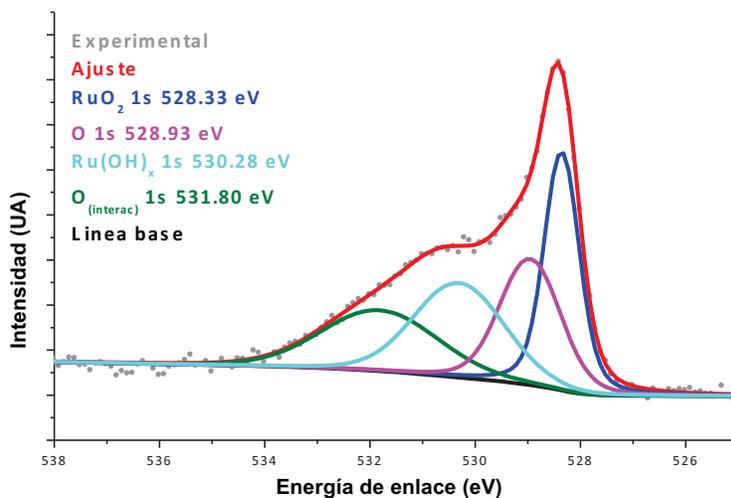


Figura 5.018. Espectro alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X en la región de O 1s, para una muestra de óxido de rutenio(IV) obtenido calentando Ru(0) a 850 °C, 24 h, en aire. Se presentan 4 señales, la de mayor energía perteneciente a RuO₂, a 528.33 eV (en azul).

Como se había mencionado anteriormente, para la muestra de nanopartículas de Ru(0) sintetizadas en ausencia de disolventes fue posible detectar un poco de oxígeno molecular quimisorbido, el cual es un paso previo para la formación de óxido de rutenio(IV). Sin embargo, el proceso requerido para que dicho oxígeno quimisorbido pueda disociarse e iniciar la formación de RuO_x, es un proceso muy lento, y son necesarias grandes cantidades de oxígeno molecular a presiones altas [160]. Esta explicación, dada en la literatura, explica los resultados obtenidos en el presente trabajo, donde, a pesar de la oxidación intencional de las nanopartículas de rutenio cero a condiciones altas de temperatura (800 °C) en aire, se detecta la permanencia de una cierta cantidad de Ru(0).

5.1.2. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por método solvotérmico coloidal

Se deseaba demostrar que la síntesis de nanopartículas de rutenio cerovalentes por un método en ausencia de disolventes es competitiva con una de las técnicas más comunes de síntesis de nanopartículas de Ru(0), por lo cual se decidió sintetizar un lote de nanopartículas por el método solvotérmico coloidal [29,163] en etilenglicol, uno de los métodos más exitosos y fáciles y limpios, para posteriormente poder comparar éstas con las obtenidas por el procedimiento desarrollado en la presente investigación.

Dicho método se ha estudiado ampliamente y la formación de las nanopartículas en el medio coloidal es seguida usualmente por medio de espectroscopia electrónica en la región del ultravioleta-visible, a través de la desaparición de las bandas características del cloruro de rutenio comercial en aproximadamente 400 nm, asignable a una banda de transferencia de carga de ligantes cloruro al centro metálico, y 240 nm, asignable a otra banda de transferencia de carga de ligantes hidróxido al centro metálico [58], así como al incremento monotónico de la línea base del espectro, asociado con la formación de aglomerados en el medio [2].

En la *Figura 5.019* se pueden observar los espectros correspondientes a la disolución inicial en etilenglicol (en azul), con sus bandas características de transferencia de carga de ligante a centro metálico y un color café claro; la cual evoluciona conforme aumenta la temperatura a una disolución color amarillo claro, con una banda en 342 nm, característica de la coordinación del átomo metálico con grupos hidroxilo (en una línea rosa, en la *Figura 5.019*) [73]; justo antes del inicio de la ebullición de la disolución (195 °C), se observa la formación de las nanopartículas, al aparecer una coloración gris en el seno de la reacción, la desaparición de señales en el espectro de absorción electrónica, excepto por el disolvente, y la presencia del incremento monotónico de la línea base (espectro mostrado en verde, en la *Figura 5.019*), para este método de síntesis dicho incremento no es demasiado elevado, debido a la limitada cantidad e aglomeraciones presentes en el medio, como se verá más adelante en microscopia (*Figura 5.021.a*).

Una vez que se formaron las nanopartículas, se tomó al coloide y se sumergió rápidamente en un baño de hielo-sal para así evitar la precipitación de las nanopartículas, con lo cual es posible tener a las nanopartículas suspendidas en el medio por un máximo de 2 semanas, antes de la completa precipitación.

Es importante hacer notar que para lograr la síntesis de producto suficiente como para caracterizar a través de difracción de rayos X de polvos nanocristalinos, el cual es el método de caracterización inicial de los polvos obtenidos, se prepararon dos lotes adicionales de disoluciones en etilenglicol con una concentración inicial $[Ru]_T \approx 10^{-4}$ M en 2 L, la cual precipita en el fondo del matraz para formar un polvo negro apenas iniciada la ebullición de la reacción, si no se sumerge en el baño de hielo antes mencionado. Esto era esperado ya que dicho procedimiento es más apropiado cuando se usan agentes estabilizantes adicionales en un gran exceso [29].

Para lograr la precipitación de las nanopartículas, evitando, en lo posible aglomeraciones irreversibles, se agregó acetona al medio (~100 mL) y se centrifugó por partes a 3500 rpm, durante 10 minutos, tras lo cual las nanopartículas se lavaron con el mismo procedimiento empleado etanol (3x10 mL) agua (1x10 mL) y etanol (1x10 mL), para finalmente secar durante 2 horas al vacío y guardar bajo atmósfera de nitrógeno hasta su análisis.

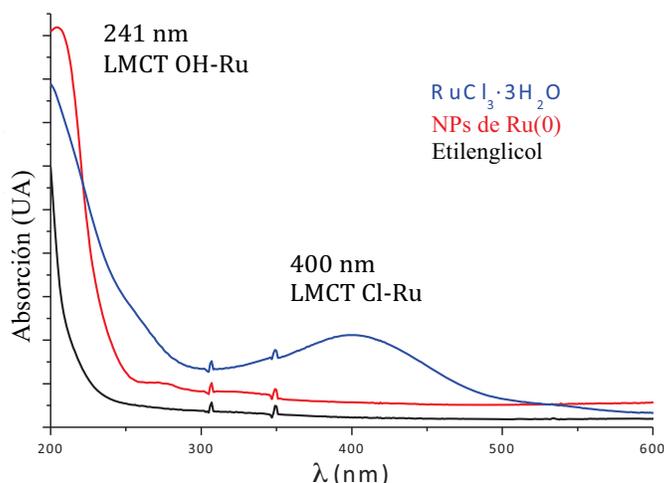


Figura 5.019. Espectro de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible para la formación de nanopartículas de rutenio(0) por método solvotérmico. La formación es seguida por la desaparición de las señales características del compuesto de rutenio precursor.

El difractograma de Rayos X obtenido para el polvo negro resultante, se puede observar en la *Figura 5.020*, donde se determinó que el producto corresponde a rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663), de la misma manera que ha sucedido con las nanopartículas en ausencia de disolventes. Sin embargo, en esta ocasión el difractograma se observa más definido y al calcular el tamaño promedio de las nanopartículas con ayuda de la ecuación de Scherrer, se obtuvo una cifra de 16 nm.

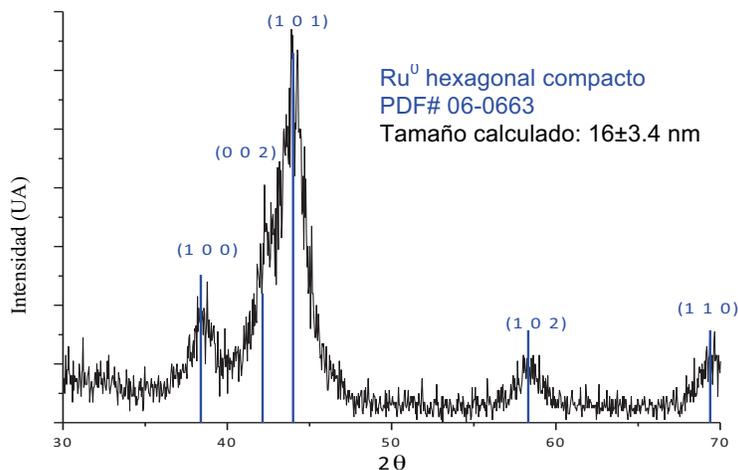


Figura 5.020. Difractograma de Rayos X de nanopartículas de Ru(0) obtenidas por medio solvotérmico coloidal. Se observa la única presencia de la especie rutenio(0), con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Más aún, al enviar una muestra del coloide a microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se observaron nanopartículas esféricas, bien definidas y poco aglomeradas, como se muestra en la *Figura 5.021.a*. Debido a la baja aglomeración, fue posible realizar un cálculo de tamaño promedio al contar 100 nanopartículas, con una cifra de 11.45 ± 1.1 nm, como se puede observar en la *Figura 5.021.b*. La escasa presencia de cúmulos de nanopartículas es notable, sin embargo, esto obedece al hecho de que las nanopartículas son significativamente más grandes de las obtenida en el método de síntesis mecanoquímico, donde las nanopartículas parecen tener tamaños promedio de alrededor de 5 nm. Dicho aumento en el tamaño se traduce en menor área superficial, lo cual estabiliza termodinámicamente las partículas y es posible mantenerlas aisladas, en contraparte a las nanopartículas más pequeñas, que tienden a aglomerarse rápidamente.

Adicionalmente, a través del histograma mostrado en la *Figura 5.021 (b)*, es posible establecer que el tamaño promedio es polidisperso, esto debido a que la dispersión de tamaño no sigue el comportamiento de una función gaussiana y la distribución de tamaño no es angosta, ya que se pudieron medir nanopartículas con tamaños que varían entre 9 y 14 nm

Debido a la estabilidad de las nanopartículas, fue posible adquirir micrografías de alta resolución de nanocristales aislados, observable en la *Figura 5.021.c*. A esta imagen se le aplicó una transformada de Fourier para poder obtener el difractograma de electrones teórico del cristal, con el que se pudo determinar que éste y los demás cristales obtenidos son de rutenio cerovalente con una celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663). De esta manera, se confirma la presencia del producto deseado.

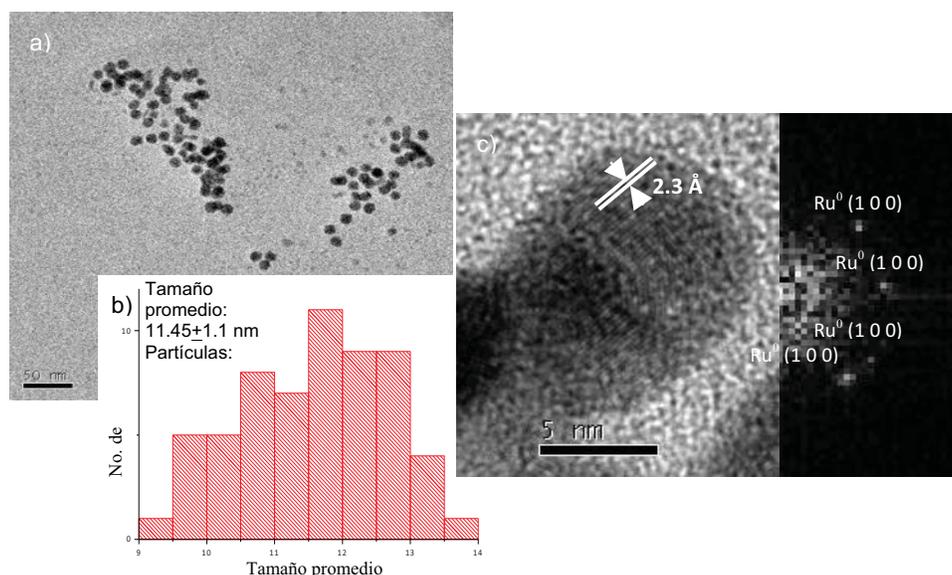


Figura 5.021. (a) Micrografías electrónicas de transmisión del coloide de nanopartículas de rutenio(0) obtenido por método solvotérmico. Dado que se pudieron observar nanopartículas aisladas, fue posible realizar una estadística de tamaño promedio, como se observa en el histograma (b), con un resultado de 11.45 ± 1.1 nm. (c) Nanocristal aislado de rutenio(0) con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Finalmente, el estudio de microscopía electrónica de transmisión permitió obtener un análisis de espectroscopia por dispersión de energía electrónica, mostrado en la *Figura 5.022*, el cual se puede tomar como un análogo de un análisis elemental de la zona bajo estudio. En dicho espectro es posible detectar al elemento cloro en la superficie de la muestra, adicionalmente al rutenio y a los elementos propios de la rejilla de microscopía, por lo que se puede inferir que el procedimiento de lavado no ha sido suficientemente efectivo como para eliminar residuos de los subproductos.

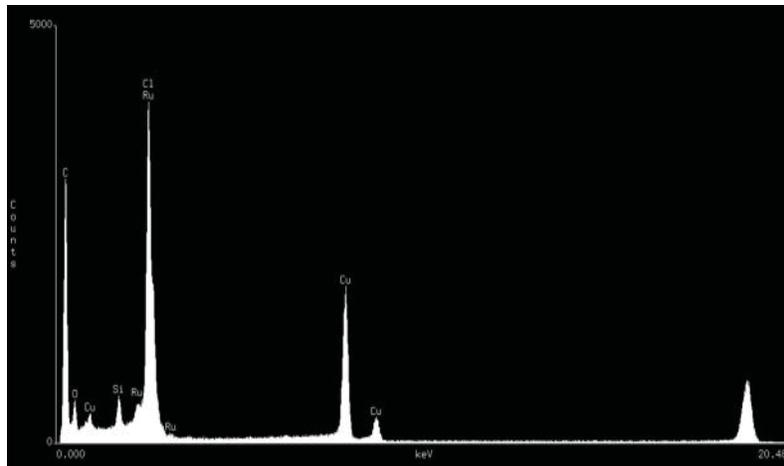


Figura 5.022. Espectro de dispersión de energía de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por método solvotérmico. En el espectro se detectó la presencia de cloro en la muestra, por lo que se puede inferir que las nanopartículas no se encuentran completamente limpias.

El análisis que permitió la comparación directa entre las nanopartículas sintetizadas por método solvotérmico y aquellas obtenidas por la vía más rápida, limpia y barata en ausencia de disolventes, fue la espectroscopia por electrones fotoemitidos por Rayos X. El espectro inicial, a lo largo de toda la ventana espectral (usando un haz monocromado de Al), se muestra en la *Figura 5.023*. En este espectro fue posible detectar los mismos elementos presentes que en el caso de las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes: rutenio (señales de las capas internas Ru 3d, Ru 3p, Ru 4p, Ru 4s, Ru 3s y las señales de electrones Auger, por encima de 900 eV), además de las señales correspondientes a oxígeno y carbono (O 1s y C 1s) [146,147]. Sin embargo, se detectó un elemento adicional, el cloro (2p), el cual debe encontrarse en la superficie de las nanopartículas en forma de cloruros, un subproducto de la reacción.

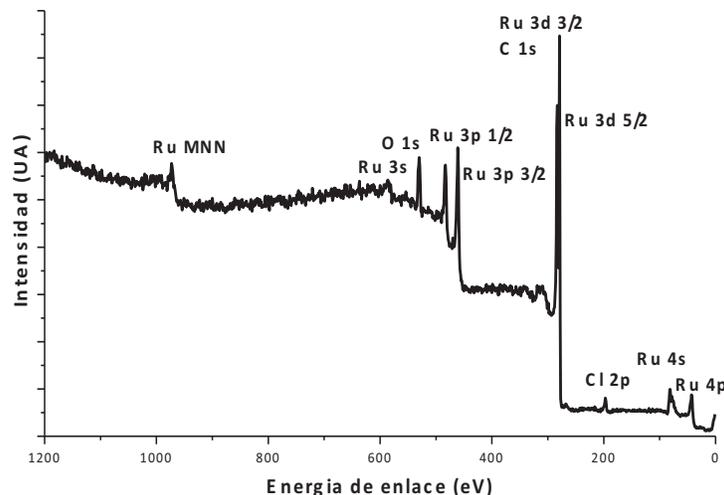


Figura 5.023. Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X de las nanopartículas de rutenio sintetizadas por método solvotérmico. Adicionalmente a los elementos rutenio, oxígeno y carbono, se detectó el elemento cloro.

Una vez más se hace evidente que el método de lavado utilizado no es suficiente como para eliminar cloruros en la superficie. No obstante, dado que el procedimiento de lavado fue el mismo para ambos casos, es razonable pensar que la presencia de subproductos remanentes en la superficie de las nanopartículas se debe al método de síntesis.

A continuación, se tomó el espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X en la región de Ru 3d (*Figura 5.024*, en una línea punteada gris). Como es habitual, a dicho espectro se le realizó un ajuste para poder establecer si existe más de una señal correspondiente, cada cual correspondiente a una especie química distinta (ajuste mostrado en la *Figura 5.024*, en rojo). Al finalizar el ajuste, se determinó que únicamente existe una especie, con dos subpicos (Ru 3d 5/2 y Ru 3d 3/2) en 279.64 y 283.89 eV, asociados a la presencia de rutenio cerovalente (en azul) [149,150]. En adición, se detectó la presencia de pequeñas cantidades de carbono remanente, a través de la señal en 284.6 eV, asignable a la señal del orbital interno C 1s [151] (en verde).

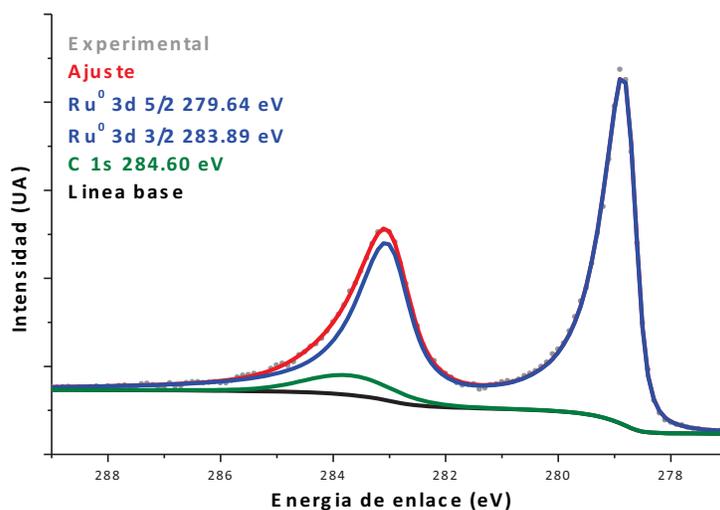


Figura 5.024. Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X en la región de Ru 3d (línea punteada gris), de nanopartículas de Ru(0) sintetizadas por método solvotérmico. Una vez que se realizó el ajuste (rojo), se determinó la existencia de únicamente una especie, el rutenio cerovalente (azul).

Este resultado es prácticamente idéntico al obtenido para las nanopartículas de rutenio sintetizadas en ausencia de disolventes (dos subpicos en 279.45 y 283.70 eV, en la *Figura 5.013*), con lo cual se puede decir que es una técnica también apropiada para obtener nanopartículas de rutenio cerovalente. No obstante, las nanopartículas sintetizadas son más grandes (aproximadamente el doble de tamaño) y con el subproducto cloruro en la superficie. Ambos factores, tamaño y subproductos presentes, pueden ser importantes cuando se desean emplear como catalizadores [164], por lo que se puede decir que el método de síntesis en ausencia de disolventes tiene ventaja sobre este método coloidal.

Adicionalmente, como era esperado, se detectaron pequeñas cantidades de carbono (en línea verde). La presencia tan limitada de carbono en la superficie de las nanopartículas es notable, ya que usualmente este método de síntesis reporta grandes cantidades de distintas especies de carbono [156,165,166], hecho que dificulta la determinación del estado de oxidación de las nanopartículas. Sin embargo, en las nanopartículas obtenidas, se observa muy poco carbono, lo cual es resultado de la ausencia de especies estabilizantes orgánicas, por lo que se puede proponer que la estabilización en dispersión obedece más a los iones de los subproductos que rodean y estabilizan a la nanopartícula, razón por la cual se pudo detectar cloruros.

La confirmación de la ausencia de óxidos de rutenio se debe realizar en el espectro de alta resolución de XPS del pico O 1s (*Figura 5.025*), donde no debe existir una especie en 528 eV, como sí apareció en el espectro del óxido de rutenio(IV) (*Figura 5.018*).

Por el contrario, la primer señal ajustada, se encuentra en 529.32 eV (en azul, en la *Figura 5.025*), más de un eV alejado del óxido, que corresponde a oxígeno quimisorbido [152,153,154], aunque se encuentra a mayores energías de enlace, con respecto a la energía determinada para el oxígeno quimisorbido en las nanopartículas sintetizadas en la ausencia de disolventes, por lo que se propone que la interacción es ligeramente más débil. La siguiente señal, a 530.6 eV (en rosa, en la *Figura 5.025*), que se asigna a hidróxidos superficiales [76], posiblemente como resultado del procedimiento de lavado, aunque no parece estar formando un enlace con la superficie de rutenio, razón por la cual aparece a una energía de enlace ligeramente mayor. A continuación, se presenta la señal, en 531.8 eV (en verde, en la *Figura 5.025*) correspondiente a la molécula de oxígeno en fisisorbida en las nanopartículas [155]. Finalmente, fue posible detectar una especie orgánica (a mayores energías de enlace del oxígeno fisisorbido), en 532.4 eV (en azul claro, en la *Figura 5.025*), que se propone como un alcohol [167], posiblemente el medio de reacción (etilenglicol) y parece corresponder con las pequeñas cantidades carbono presente en el espectro de Ru 3d (*Figura 5.024*).

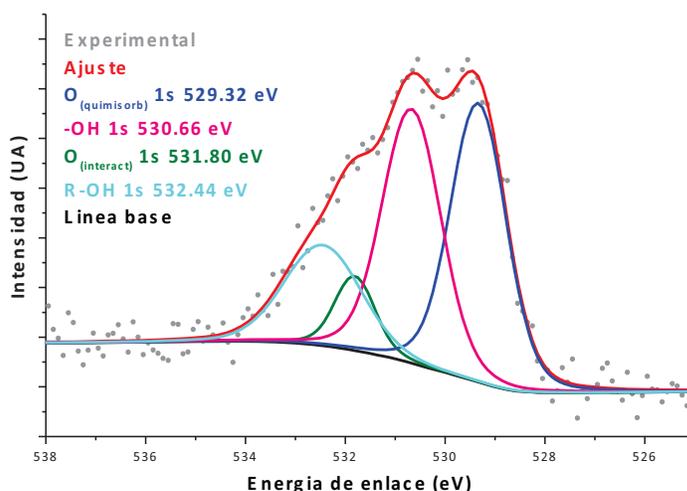


Figura 5.025. Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X de nanopartículas de rutenio(0) sintetizado por método solvotérmico en etilenglicol. Se detectan cuatro especies, entre ellas hidróxidos.

La propuesta de que el oxígeno quimisorbido parece tener una interacción más débil obedece a la presencia de las especies cloruro e hidróxido, las cuales deben estabilizar la superficie de rutenio y dificultar la subsecuente interacción con moléculas de oxígeno. Así mismo, la determinación de la presencia adicional de hidróxidos y cloruros en la superficie del rutenio nanoparticulado parece corroborar la idea de que las nanopartículas obtenidas por este método se estabilizan por iones superficiales [64]. Dichas especies químicas pueden interferir en el posterior uso de las nanopartículas en catálisis, por lo que se puede concluir que a pesar de que por el método coloidal en etilenglicol (solvotérmico) es posible obtener nanopartículas cerivalentes, la síntesis de ausencia de disolventes posee ventajas sobre la primera síntesis, ya que esta última presenta una menor variedad de especies en la superficie de las nanopartículas, en adición a la menor cantidad de disolvente, tiempo y energía empleados durante el proceso.

5.1.3. Síntesis de nanopartículas de rutenio cerivalentes por uso de borohidruro de sodio en medio coloidal

Adicionalmente, para continuar con la evaluación de la idoneidad del empleo de mecano-síntesis en la obtención de nanopartículas de rutenio cerivalentes, se eligió el método de síntesis más parecido y ampliamente difundido en la literatura [159,168,169]: La síntesis de nanopartículas metálicas por reducción con borohidruro de sodio en medio coloidal (etilenglicol).

Para poder obtener producto suficiente como para analizarlo por las distintas técnicas aquí empleadas, fue necesario realizar dos disoluciones iniciales en etilenglicol con concentración $[Ru]_T \approx 10^{-4}$ M en 2 L. Este hecho, el excesivo uso de disolvente, presenta un primer contraste con respecto al método de síntesis por mecanoquímica, de la misma manera que ocurrió con el otro método coloidal. Ya que en el primer caso no fue necesario utilizar grandes cantidades de disolvente. Y se emplearon únicamente durante el proceso de purificado de los productos.

La síntesis coloidal presenta la ventaja, una vez más, de poder observar la formación de las nanopartículas a través de la desaparición de las bandas características del cloruro de rutenio comercial por espectroscopia de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible [58], como ya se demostró con el caso de las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por el método solvotérmico (*Figura 5.019*). Los espectros de la formación de nanopartículas por reducción con borohidruro de sodio en medio coloidal se muestra en la *Figura 5.026*, donde se observa prácticamente el mismo comportamiento: El espectro inicial (en azul), que presentaba las bandas características de la sal precursora, en 400 y 241 nm asignables a bandas de transferencia de ligante a centro metálico, evoluciona rápidamente al espectro en rojo, el cual ya presenta el incremento monótono, característico de aglomeraciones en el medio de reacción.

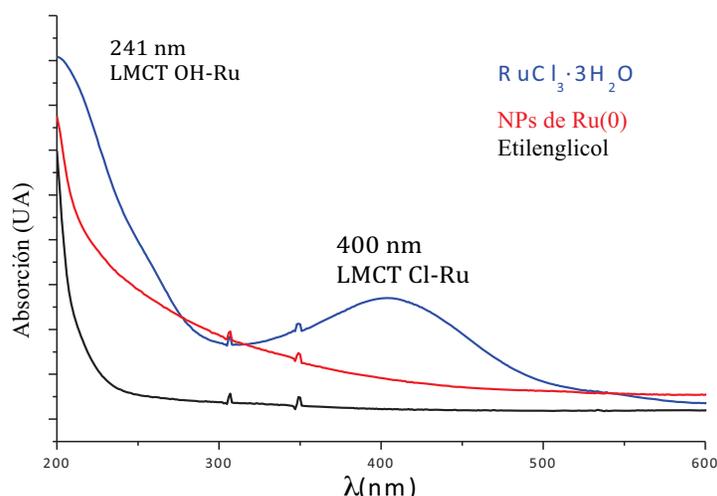


Figura 5.026. Espectro de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible para la formación de nanopartículas de rutenio(0) por reducción con borohidruro en medio coloidal. La formación es seguida por la desaparición de las señales características del compuesto de rutenio precursor.

Al comparar los espectros finales de ambos coloides: por método solvotérmico (*Figura 5.019*) y por método por reducción con borohidruro en medio coloidal, se puede intuir algo que sería más evidente posteriormente, al realizar los estudios de microscopia electrónica de transmisión. Se puede observar que el incremento monótono es más marcado en el último caso, lo cual implica que existe una mayor cantidad de aglomeraciones de nanopartículas, con respecto al primer caso, donde apenas se observan aglomeraciones.

Una vez que se obtuvieron los coloides, se agregó una cantidad aproximada de 100 mL de acetona, para lograr la precipitación de las nanopartículas. A continuación, se centrifugó por partes (3500 rpm, 5 min), hasta obtener un polvo negro que posteriormente fue lavado con el mismo procedimiento utilizado para las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes: etanol (3x10 mL), agua (1x10 mL) y etanol (1x10 mL). Posteriormente, se puso a secar durante 2 horas en vacío y se guardó bajo atmósfera de nitrógeno hasta su análisis.

El primer estudio realizado de identificación de la fase resultante, fue difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos. El difractograma resultante se muestra en la *Figura 5.027*. En este análisis se hace evidente que aunque, debido al tamaño de los nanocristales presentes en el producto, el difractograma obtenido muestra difracciones muy anchas y poco definidas, de la misma forma que sucede en el difractograma obtenido para las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes (*Figura 5.003*), en efecto se ha obtenido rutenio cerovalente, con celda de cristalización hexagonal compacta (PDF# 06-0663), al igual que con los otros dos métodos de síntesis de nanopartículas.

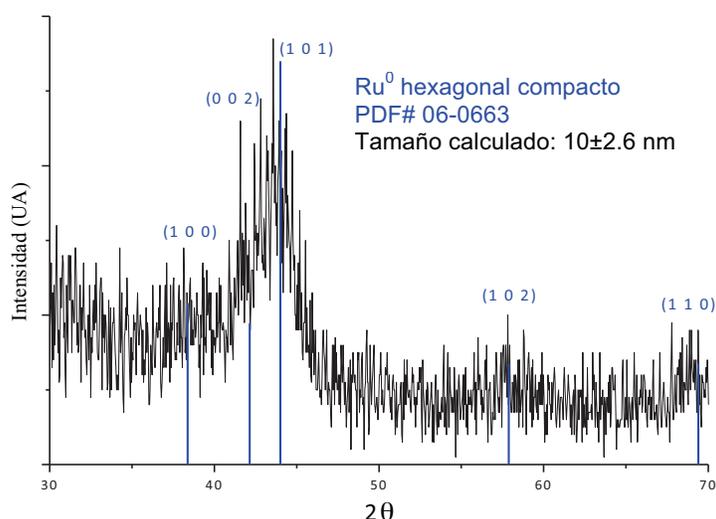


Figura 5.027. Difractograma de rayos X de nanopartículas de rutenio sintetizadas en medio coloidal, por reducción con borohidruro de sodio (NaBH_4). Se comprueba la presencia de $\text{Ru}(0)$ en el producto, con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663),

Aún más, se usó el presente difractograma y se intentó obtener un promedio de tamaño de partícula utilizando la ecuación de Scherrer [126, 127]. Dicho tamaño promedio fue calculado como 10 ± 2.6 nm, y es muy cercano al tamaño promedio calculado para las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes (9.2 ± 1.2 nm). Una vez más, este dato no es demasiado confiable o exacto, pero ha servido para estimar un tamaño promedio de las nanopartículas y poder compararlo con las obtenidas en la investigación.

Una vez confirmada la presencia del producto deseado (Ru^0), se tomó una muestra del coloide inicial y se envió a estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, para poder observar las formas, tamaños y aglomeraciones presentes en la suspensión original. Las micrografías obtenidas se muestran en la *Figura 5.028*.

En la primera micrografía es posible observar una gran aglomeración de nanopartículas (*Figura 5.028.a*), característica común con la mayoría de las micrografías obtenidas para esta muestra. Estas aglomeraciones asemejan mucho a las nanopartículas obtenidas con el método de síntesis en ausencia de disolventes y presentan un contraste con respecto a las nanopartículas

sintetizadas por el método solvotérmico coloidal. Dado que las nanopartículas con aglomeraciones semejantes poseen en común el mismo agente reductor, se puede asumir que, como se afirma en la literatura, el agente reductor borohidruro de sodio tiende a formar nanopartículas de metales más pequeñas y con formas más esféricas debido a su mayor poder reductor [168,170], independientemente del medio coloidal o en sólido esto es válido. Este tamaño reducido es el responsable de la gran cantidad de cúmulos de nanopartículas, lo cual se debe a la baja estabilidad termodinámica que provoca la aglomeración para estabilizar un poco la superficie.

Debido a la gran cantidad de cúmulos de nanopartículas, se decidió no realizar un cálculo de tamaño de nanopartícula promedio con ayuda del análisis por microscopía electrónica, ya que, al igual que sucede con las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes, las grandes aglomeraciones dificultan conocer los bordes exactos de cada una de las nanopartículas, factor que introduce una gran inexactitud en el dato finalmente calculado.

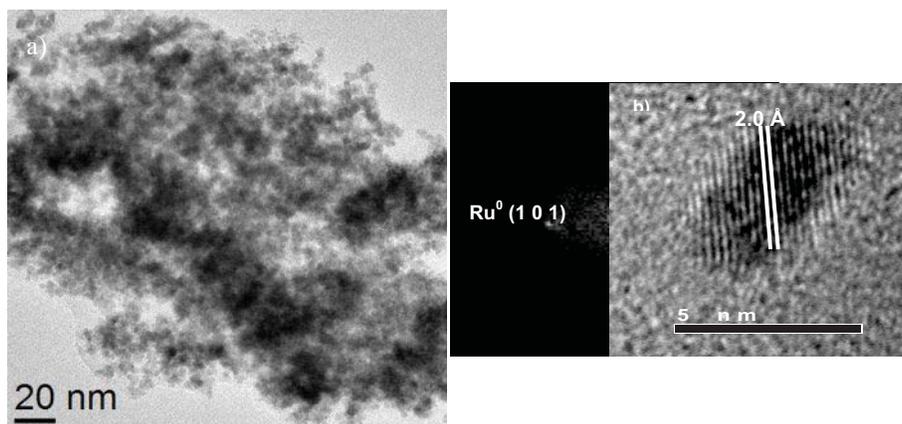


Figura 5.028. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de una muestra de nanopartículas de Ru(0) sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro. Se presenta una gran cantidad de aglomeraciones (a); sin embargo, una pequeña cantidad de nanopartículas aisladas fueron localizadas (b), a las cuales se les realizó una transformada de Fourier, para poder obtener el difractograma de electrones teórico, a partir del cual se confirma la presencia de rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Adicionalmente, con las pocas nanopartículas aisladas que fueron localizadas (*Figura 5.028.b*), se pudo confirmar el estado de oxidación de estos cristales como rutenio cerovalente con celda de cristalización hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Finalmente, se realizó el mismo estudio de espectroscopia de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS) para estas nanopartículas, lo cual permitiría una comparación más directa de las diferentes muestras sintetizadas por los tres métodos distintos.

El espectro inicial de XPS de toda la ventana espectral (usando un haz monocromático de Al), se muestra en la *Figura 5.029*. De la misma manera que ha sucedido para las demás muestras de rutenio analizadas, se detectan todas las señales características de los elementos: rutenio (señales de las capas internas Ru 3d, Ru 3p, Ru 4p, Ru 4s, Ru 3s y las señales de electrones Auger, por encima de 900 eV), además de las señales correspondientes a oxígeno y carbono (O 1s y C 1s) [146,147]. Pero en esta ocasión se pudo detectar la presencia del elemento sodio (Na), el cual parece corresponder a una especie catiónica en la superficie de las nanopartículas de rutenio.

Este hallazgo confirma, una vez más la ventaja de la síntesis en ausencia de disolventes, en contraparte a las síntesis en líquido, las cuales hasta ahora han arrojado productos secundarios presentes en la superficie de las nanopartículas (hidróxidos y cloruros, en el caso del método solvotérmico, y cationes de sodio, en el caso de la reducción coloidal con borohidruro). Es probable

que el mayor tiempo que debe transcurrir durante el proceso de síntesis de las nanopartículas por métodos coloidales (de 40 minutos a 1 h en el medio líquido), permita la mayor interacción de los subproductos con las superficies recién formadas, a través de equilibrios en disolución, lo cual haría posible adsorciones fuertes (quimisorciones) o incluso formación de enlaces que impiden la posterior eliminación de dichos suprodutos. Razón por la cual, a pesar de que se aplicó el mismo método de lavado, ha sido posible detectar otras especies no presentes en las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes, donde no es posible que ocurran tantos equilibrios en disolución.

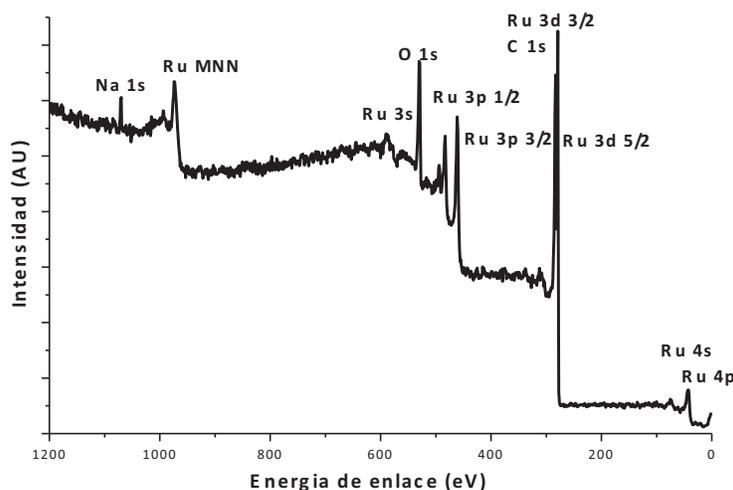


Figura 5.029. Espectro de electrones fotoemitidos por Rayos X, de las nanopartículas sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio en medio coloidal. Adicionalmente a los elementos antes detectados (rutenio, oxígeno y carbono), se detectó sodio en la superficie de las nanopartículas.

Posteriormente, se llevó a cabo el análisis de espectroscopia de alta resolución de fotones emitidos por Rayos X, de las nanopartículas sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio en la región del Ru 3d. El espectro obtenido se muestra en la *Figura 5.030*, en una línea punteada gris. A dicho espectro, una vez más se le realiza un ajuste teórico, para poder obtener las posibles señales englobadas en la señal experimental (línea roja). Una vez finalizado dicho ajuste, se pudo determinar que existen dos señales, pertenecientes a dos especies distintas. El primero es un singulete (en línea verde) en 284.59 eV, asignable a una señal del orbital interno 1s de carbono remanente [151]. El segundo, más importante, es un doblete con máximos en 280.51 y 284.80 eV, los cuales no es posible asignar a rutenio cerovalente, ya que este se encuentra más de 1 eV alejado (289 eV), pero tampoco es posible relacionar a óxido de rutenio(IV), debido a que éste se encuentra también 1 eV alejado de dicha señal (281 eV). Esta señales fueron finalmente asignadas, de acuerdo a la literatura [171], a hidróxidos no estequiométricos de rutenio.

Dicho resultado es muy sorprendente, ya que a través de difracción de Rayos X de polvos nanocrystalinos se había detectado la presencia primordial de rutenio cerovalente. Sin embargo, por esta técnica (XPS), no se detecta una cantidad apreciable. Es posible que esta señal, aquella perteneciente a Ru(0), sí se encuentre presente en la muestra, sin embargo sea minoritaria, razón por la cual no se detecta claramente en el espectro de XPS, el cual es finalmente un envolvente de señales. No obstante, este componente minoritario debe ser cristalino, por lo que sí se detectó a través de difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos; difractograma que, además, se obtuvo muy ruidoso (*Figura 5.027*), indicativo de posibles especies no cristalinas.

La presencia de hidróxidos no estequiométricos de rutenio, se confirmó por medio del espectro de alta resolución de fotones emitidos por Rayos X en la zona de O 1s (línea gris punteada, en la Figura 5.031). Dicha especie apareció como un singulete en 530.70 eV (en línea azul) [162].

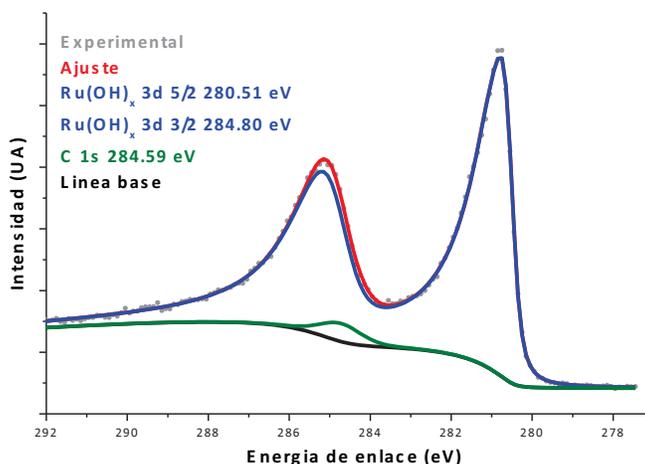


Figura 5.030. Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS) en la región de Ru 3d, de las nanopartículas de rutenio sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio. No se detecta rutenio cerovalente, sino hidróxidos no estequiométricos de rutenio.

Adicionalmente, se detectaron dos especies más de oxígeno: uno en 531.79 eV, el cual corresponde al oxígeno molecular fisisorbido en la superficie de rutenio [155]; y el otro a energías de enlace mayores, en 533.75 eV, el cual se asignó a una especie orgánica de oxígeno, un carbonilo, posiblemente [172].

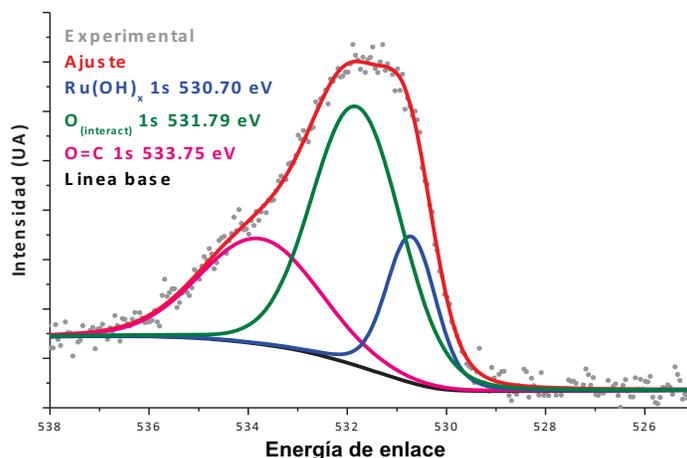


Figura 5.031. Espectro de alta resolución de electrones fotoemitidos por Rayos X (XPS) en la región de O 1s, de las nanopartículas de rutenio sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio. Se confirma la presencia de hidróxidos no estequiométricos de rutenio (en línea azul).

Una vez más, se han detectado productos adicionales en la superficie de las nanopartículas sintetizadas por reducción coloidal con borohidruro de sodio (el catión sodio). Además, por este método se ha determinado que los productos obtenidos no son de rutenio cerovalente, sino de especies no estequiométricas de hidróxidos de rutenio, lo cual presenta una desventaja aún mayor con respecto al método de síntesis desarrollado en la presente investigación, ya que se deseaban obtener nanopartículas de rutenio cero, con la menor cantidad de especies adicionales en la superficie de las nanopartículas.

La presencia de hidróxidos no estequiométricos de rutenio pueden obedecer al medio de reacción, etilenglicol, así como el proceso de lavado.

Así, se demostró que las nanopartículas obtenidas por el método mecanoquímica, en ausencia de disolventes, es un método más rápido, barato y efectivo para obtener nanopartículas pequeñas y libres de subproductos, si se compara con dos de las técnicas de síntesis coloidal más recurridas en la literatura [29,159,163,168,169]. Sin embargo, presenta grandes cantidades de aglomeraciones y es prácticamente imposible tenerlas aisladas, lo cual representa una gran desventaja para la presente investigación ya que se desea emplear a las nanopartículas como catalizadores en la hidrogenación de enlaces insaturados, y para esto se requiere que las partículas dispongan de toda la superficie libre posible. Por este motivo se decidió buscar una forma de mantener a las nanopartículas aisladas, una vez que se tienen en dispersión coloidal.

5.2. Síntesis de dendrones fosforados

Ya que se sabía que la síntesis de compósitos dendrímero-nanopartículas de metales nobles tienen una serie de propiedades muy útiles en nanocatálisis [96,121,173,174], como es la obtención de nanopartículas con tamaños menores a 5 nm, bien definidas, resistentes a coalescencia, con mayor estabilidad bajo diferentes condiciones de reacción catalítica, con dispersiones de tamaño estrechas, así como selectividad entre sustratos; se decidió emplear estas moléculas simétricas para obtener las nanopartículas de rutenio cerovalente.

Cada uno de los precursores fue sintetizado con rendimientos altos (81 a 93%), a pesar del empleo de cromatografía en columna de silica gel para la purificación de cada precursor. Así mismo, los tiempos de reacción no rebasaron las 18 horas, en algunas ocasiones apenas 4 horas, no obstante las condiciones de síntesis fueron suaves y sin la necesidad del uso de condiciones especiales de reacción.

La excepción la respresentó la obtención del precursor 4-(difenilfosfino)fenol (**7**), ya que se hizo necesario el empleo de atmósfera inerte (Ar) y técnicas Schlenk, incluso durante el paso de purificación por columna de silica gel. Se decidió sintetizar la difenilfosfina (**3**), en lugar de comprarla, ya que era más barato sintetizarlo y el producto formado es más puro que el producto comercial.

Adicionalmente, el paso crítico en la síntesis de los dendrones fosforados del tipo Caminade-Majoral, lo constituye la síntesis de la tiofosforilhidrazina, ya que para conseguir la monosustitución es necesario realizar la adición de la monometilhidrazina con mucha lentitud y en un intervalo de temperatura muy estrecho (de -63 °C a -61 °C), así como a concentraciones bajas de ambos reactivos. Ya que de otra manera se obtienen di- o trisustituciones, difíciles de eliminar y que representarán una fuente de imperfecciones durante la síntesis posterior del dendrímero. Por esta razón, se repitió la síntesis dos veces, hasta que se obtuvo el producto deseado.

5.2.1. Síntesis de dendrones fosforados de generación cero (C_xG_0)

Estas moléculas fueron sintetizadas en todo momento bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar), empleando una reacción catalítica de acomplamiento cruzado C-P con paladio. Debido a capacidad de coordinación de la difenilfosfina con el paladio y las posibilidades de homoacomplamiento C-C y P-

P, los rendimientos fueron los menores para estas moléculas (76% y 67%, para las moléculas C₁₂G0 y C₁₆G0, respectivamente).

5.2.2. Síntesis de dendrones fosforados de primera generación (C_xG1)

La purificación de los dendrímeros fosforados tipo Caminade-Majoral se lleva a cabo normalmente sólo por métodos de precipitación en mezclas variables pentano-dietiléter; sin embargo, ya que los dendrones sintetizados durante la presente investigación son solubles en disolventes poco polares, incluidos el pentano y el dietiléter, no fue posible realizar este procedimiento. En cambio, se debió purificar cada uno de los precursores por medio de cromatografía en columna de silica gel, razón por la cual los rendimientos fueron un poco más bajos a los esperados, entre 82% y 89%.

En el último paso, la sustitución nucleofílica del precursor 4-(difenilfosfino)fenol (**7**) sobre el fósforo pentavalente (P=S), se hizo imposible purificar más allá del proceso de centrifugado. Y un pequeño pico en 6.8 ppm, es visible en el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H en disolución (¹H NMR), como resultado del exceso del compuesto **7** sin reaccionar. No obstante, de acuerdo al mismo espectro, la pureza de los productos obtenidos es mayor al 95%, por lo que se decidió no continuar con una purificación más extensa. Tomando en cuenta estas purezas, se calcularon los rendimientos finales (85% y 75%, para las moléculas C₁₂G1 y C₁₆G1, respectivamente).

5.2.3. Síntesis de dendrones fosforados de segunda generación (C_xG2)

El mismo caso a los dendrones de generación uno, se presentó con los dendrones de generación dos: Durante la purificación de los intermediarios de reacción, fue necesario el empleo de cromatografía en columna de silica gel, lo cual mantuvo los rendimientos relativamente bueno (entre 84% y 93%).

Y durante el paso final de sustitución nucleofílica del precursor 4-(difenilfosfino)fenol (**7**) sobre el fósforo pentavalente (P=S), una vez más fue imposible purificar el producto más allá del proceso de centrifugado. No obstante, la pureza fue alta de nuevo, por lo que se decidió usar los compuestos tal y como estaban.

Los rendimientos fueron ligeramente más bajos (75% y 74%, para las moléculas C₁₂G2 y C₁₆G2, respectivamente).

5.3. Síntesis de compósitos dendrón-nanopartículas de rutenio cerovalente

El ejercicio inicial para la obtención de estos compósitos, fue obtener uno de ellos primero sintetizando las nanopartículas como se ha informado con anterioridad (ver Sección 5.1.1) y a continuación mezclar éstas con dendrones en un disolvente no polar (tolueno recién destilado). La concentración final aproximada fue [Ru]_T=1.52 mmol/L, haciendo uso del dendrón de primera generación y cadena alquílica C₁₂, en una concentración [C₁₂G1]=0.76 mmol/L.

La primera indicación de que no se ha logrado una dispersión, se observa casi inmediatamente, ya que, después de dos horas no fue posible suspender todo el polvo de rutenio en la disolución de dendrón. Y lo que es posible suspender, precipita apenas el día siguiente a la obtención del compósito, mismo comportamiento observado cuando las nanopartículas son suspendidas con disolvente únicamente.

A continuación, durante los estudios de microscopia electrónica de baja resolución (Figura 5.032.a.) se observaron aglomeraciones similares a las obtenidas en ausencia del dendrón empleado. Debido a la aglomeración de estas nanopartículas, no fue posible realizar un conteo de nanopartículas, medición de éstas y una estadística para poder obtener el tamaño de partícula

promedio de la suspensión, ya que, una vez más, la dificultad en la determinación de los bordes exactos de cada nanopartícula, introduciría mucha inexactitud en el calculo obtenido.

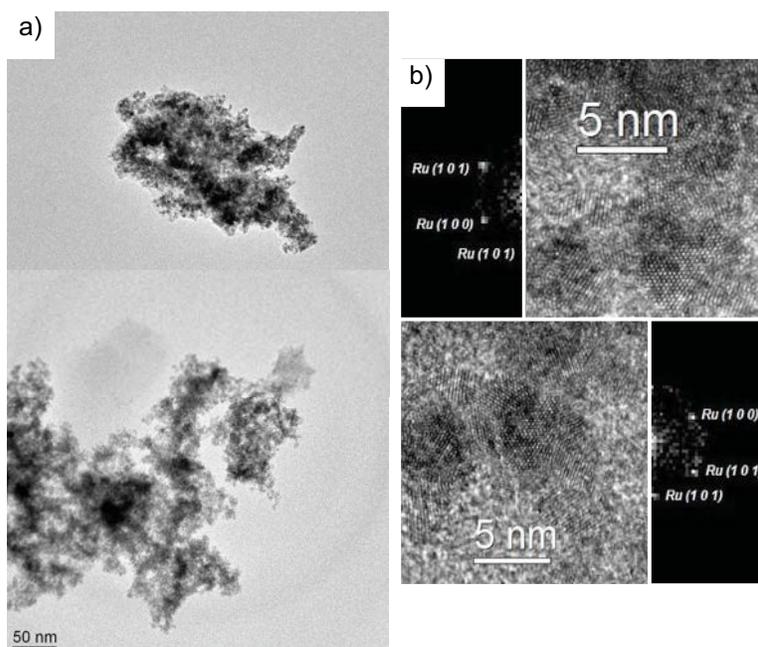


Figura 5.032. (a) Nanopartículas de rutenio(0) que fueron intentadas suspender con el dendrón $C_{12}G1$, en tolueno recién destilado, donde únicamente pueden observarse aglomeraciones; (b) Micrografías de alta resolución de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes y suspendidas en tolueno recién destilado, en presencia del dendrón $C_{12}G1$ y su correspondiente convolución para obtener la difracción electrónica de los nanocristales observados. En todos los casos se determina Ru(0) con celda hexagonal compacta (PDF#:06-0663).

No obstante, al igual que sucede con las nanopartículas de rutenio cerovalente sintetizadas en ausencia de disolventes, a pesar de los grandes cúmulos que se presentan, fue posible obtener algunos nanocristales, a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, y aplicar una transformada de Fourier para poder obtener el difractograma de electrones. Dos ejemplos de estas micrografías y sus correspondientes patrones de difracción, se muestran en la *Figura 5.032.b*. En todos los casos se observan difracciones correspondientes a Ru(0), con celda hexagonal compacta (PDF#:06-0663).

Para complementar el análisis, a la muestra se le realizó un estudio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El espectro resultante se muestra en la *Figura B.01*, en el anexo B. Espectros de dispersión de energía. A través de este estudio fue posible detectar la presencia del dendrón de primera generación en la superficie de las nanopartículas, ya que se detectan todos los elementos presentes en dicho dendrón: carbono, oxígeno, fósforo y azufre; adicionalmente al rutenio y cobre (presente en la rejilla). Sin embargo, aunque las nanopartículas están recubiertas con los dendrones, esto no necesariamente indica que exista una interacción efectiva entre las nanopartículas y los dendrones para permitir la suspensión de las primeras por acción de las segundas.

Es evidente que es necesario agregar los dendrones antes de la formación de las aglomeraciones, para poder obtener coloides.

Descartado el método anterior, se recurrió a la síntesis de las nanopartículas en presencia de los dendrones (*in situ*), es decir, se agregó el dendrón al mismo tiempo que la sal precursora y el agente reductor, para evitar la aglomeración de las nanopartículas desde su formación.

5.3.1. Síntesis de compósitos dendrón de generación cero-nanopartículas de rutenio cerovalente (Ru^0-C_xG0)

- $Ru^0-C_{12}G0$

Una vez que se obtuvieron cada uno de los dendrones propuestos, así como sus intermediarios de reacción, se sintetizaron los compósitos.

Para este tipo de compósitos, no existe en la literatura antecedentes sobre el uso de esta clase de dendrones como estabilizantes de superficies para nanopartículas; de la misma manera, tampoco existen ejemplos sobre la síntesis de compósitos nanopartículas-dendrones fosforados por técnica mecanoquímica, por lo que se usó el mismo método, ligeramente modificado, usado para la síntesis de las nanopartículas de rutenio(0) informadas anteriormente (Sección 1.1).

El primer paso que se modificó fue el tiempo de reacción. Se observó que con apenas 5 minutos de reacción, no era suficiente, y que la mezcla, cuando está en el mortero, se vuelve ligeramente pastosa durante los primeros minutos de reacción, lo que dificulta la molienda. Esto provocó que se tuviera que alargar el tiempo de reacción hasta 20 minutos, cuando la mezcla se observaba un polvo muy fino y de color gris. A continuación, se lavó como se tenía anteriormente establecido: lavado inicial con etanol (2x10 mL), a continuación agua (10 mL) y, de nuevo, se usó etanol (2x10 mL) para secar el producto más rápidamente, con ciclos de centrifugado entre cada ciclo de lavado (12,000 rpm, 20 min, 10 °C).

No se esperaba que el dendrón fuera soluble en etanol, y en general en disolventes muy polares, debido a la cadena alifática unida al dendrón, así como a los grupos trifenilo de la trifenilfosfina. Y en efecto, el sólido negro permanece en el fondo de los tubos de centrifugado. Por el contrario, al suspender en disolventes poco polares o no polares, como tolueno, THF o dietiléter, el sólido se disuelve con facilidad.

Una vez que transcurren las dos horas de secado, se pudo observar una película negra adherida al fondo del matraz en el que se secó el producto, por lo que se raspó y se envió a difracción de rayos X de policristales. El difractograma resultante se puede observar en la *Figura 5.033*.

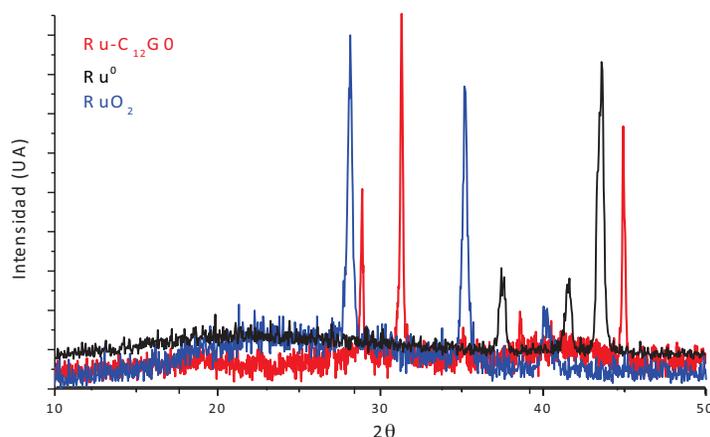


Figura 5.033. Difractograma de polvos del compuesto $Ru-C_{12}G0$ (rojo), comparado con un difractograma de partículas de rutenio cerovalentes (negro) y partículas de óxido de rutenio(IV) (azul). El difractograma indica la presencia de un producto distinto a los usados como comparación.

Únicamente se esperaban difracciones correspondientes a la obtención de rutenio cerovalente nanoparticulado, como era el caso de la síntesis de nanopartículas de rutenio por método mecanoquímica, anteriormente descrito (ver *Sección 5.1.1.*). Sin embargo, no se observó esto, por lo que se realizó un cotejo del difractograma obtenido con otros posibles productos. La primera búsqueda dio como conclusión que dicho difractograma no indica la presencia de especies de rutenio (rutenio cerovalente u óxido de rutenio), como se puede observar en la *Figura 5.033*, donde se compara al difractograma obtenido con muestras de óxido de rutenio (IV) (en azul), así como rutenio cerovalente (en negro).

Sin embargo, al comparar con la tarjeta de cloruro de sodio (halita, PDF#: 75-0306), el cual es el producto secundario más común, varias de las difracciones, corresponden a este subproducto (*Figura 5.034*), por lo que se concluye que el producto en realidad es un sólido impuro. Es evidente que los lavados realizados no son suficiente para eliminar los productos secundarios, ya que el dendrón, al no ser soluble en disolventes muy polares, parece inhibir la limpieza del compósito. Las difracciones de los productos secundarios al ser más intensas, debido a una mayor cristalinidad, enmascaran al producto deseado y no es posible observar especies de rutenio en la muestra.

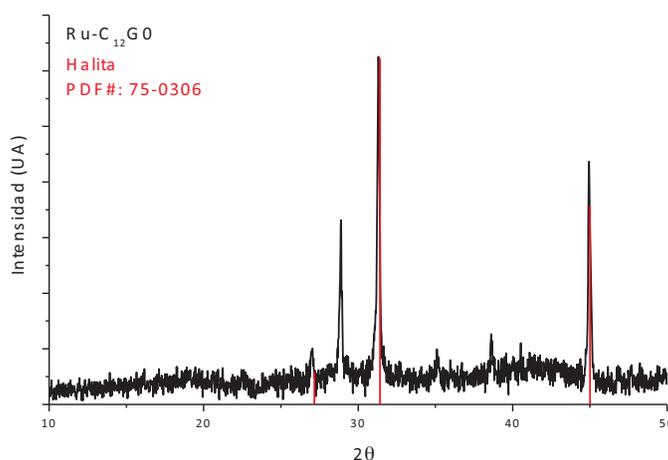


Figura 5.034. Identificación de halita (cloruro de sodio, PDF#: 75-0306) en el difractograma obtenido para el compósito Ru-C₁₂G₀. Aunque no es el producto principal, sí es el más fácil detectado.

Por este motivo, se abandonó el uso de etanol para lavar la muestra, y en su lugar se usó metanol, un disolvente en el cual el cloruro de sodio es más soluble [181] y es lo suficientemente volátil como para eliminarse efectivamente, al mismo tiempo que no solubiliza al compósito y posibilita la recuperación de éste al finalizar el proceso de lavado.

Se repitió la síntesis del compósito con el mismo procedimiento, pero sustituyendo el disolvente. Al finalizar dicho proceso, se volvió a obtener una capa que fue raspada del fondo del matraz y enviada a difracción de rayos X de polvos cristalinos. El difractograma resultante se muestra en la *Figura 5.035*.

En esta ocasión, ya no se detectan las difracciones correspondientes a los productos secundarios (difractograma mostrado en negro, en la *Figura 5.035*), por lo que el metanol se utilizó en adelante como disolvente para limpiar estos compósitos. Únicamente se observa una banda, muy ancha, lo cual no es concluyente; sin embargo, al cotejar con una muestra de nanopartículas de rutenio(0) (líneas azules en *Figura 5.035*), esta banda parece corresponder a un envoltorio, resultado de las tres difracciones informadas para el rutenio cerovalente con celda unitaria hexagonal compacta (PDF#: 06-0663).

Adicionalmente, se decidió implementar la misma estrategia de calentamiento de la muestra del compósito Ru⁰-C₁₂G0, en atmósfera controlada (Ar) a 400 °C, para poder ver si era posible definir un poco las difracciones indicadas para rutenio cerovalente, de la misma manera que se hizo con las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes y ausencia de agentes estabilizantes. Sin embargo, aunque se calentó hasta 400 °C, esto no sucedió, como se puede observar en la difracción en color rojo, en la *Figura 5.035*. Sólo se observó una ligera disminución en el ruido de la línea base. Se decidió no continuar con el calentamiento de la muestra, ya que en anteriores análisis se investigó las temperaturas a las cuales distintos dendrones, con distintos grupos funcionales, empiezan a descomponerse [174] y en todos los casos, por encima de 400 °C, éstos ya no son estables.

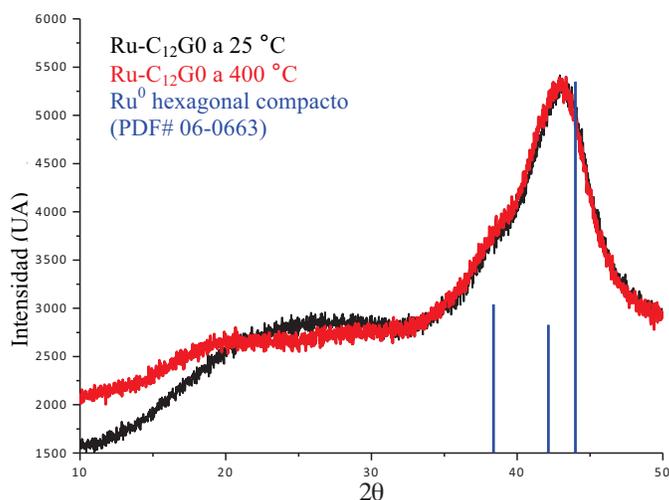


Figura 5.035. Difractograma de compósito Ru-C₁₂G0 (negro), una vez que ha sido exitosamente lavado, donde se observa una sola banda ancha, que parece ser el envoltorio de tres las difracciones de rutenio cerovalente informadas en esta región (PDF#: 06-0663, en rojo). Y calentamiento a 400 °C, para observar si se puede definir un poco más la fase presente (en rojo).

No obstante, este resultado es congruente con la obtención de otros sistemas de nanopartículas de rutenio(0) estabilizadas por compuestos orgánicos [182]. Dichos compuestos son lo suficientemente efectivos como para evitar aglomeración y crecimiento de nanopartículas, por lo que los nanocristales obtenidos apenas pueden ser detectados a través de difracción de rayos X de polvos cristalinos y se observan estas señales muy anchas y poco definidas. El dendrón utilizado parece hacer lo mismo que lo descrito en dispersión, pero en sólido, en el presente caso.

A continuación, se repitió la síntesis y, una vez que se tuvo la misma película en el fondo del matraz, al finalizar el tiempo de secado, se suspendió el compósito en tolueno recién destilado, hasta una concentración final aproximada $[Ru]_T = [C_{12}G0] = 1.52 \text{ mmol/L}$.

Una vez que se obtuvo la dispersión, la cual asemeja a una tinta negra, se tomó una gota de ésta, se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta con polímero colodión, se dejó secar bajo condiciones ambientales y, el siguiente día se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de baja y alta resolución (TEM y HR-TEM).

Micrografías del primer análisis (TEM) se muestran en la *Figura 5.036.a*. En ésta y todas las micrografías obtenidas, se observan nanopartículas dispersas; prácticamente no se localizaron aglomeraciones. Adicionalmente, este coloide demostró ser perfectamente dispersable en el disolvente (tolueno) y tener una estabilidad en dispersión mayor a tres meses, sin presentar en algún momento precipitación, a pesar de ser almacenado en frascos en atmósfera y condiciones ambientales.

Ya que, en gran contraste a lo que ocurre con las nanopartículas sintetizadas sin la presencia del dendrón $C_{12}G0$ (Figura 5.008, Figura 5.009 y Figura 5.032), en este compósito no existen prácticamente aglomeraciones y en cada una de las micrografías es posible contar una gran cantidad de nanopartículas, se realizó una estadística del tamaño promedio de éstas (el histograma resultante se muestra en la Figura 5.036.b). El tamaño promedio calculado fue de 2.20 nm, con una desviación estándar de 0.37 nm, para un conteo de 200 nanopartículas.

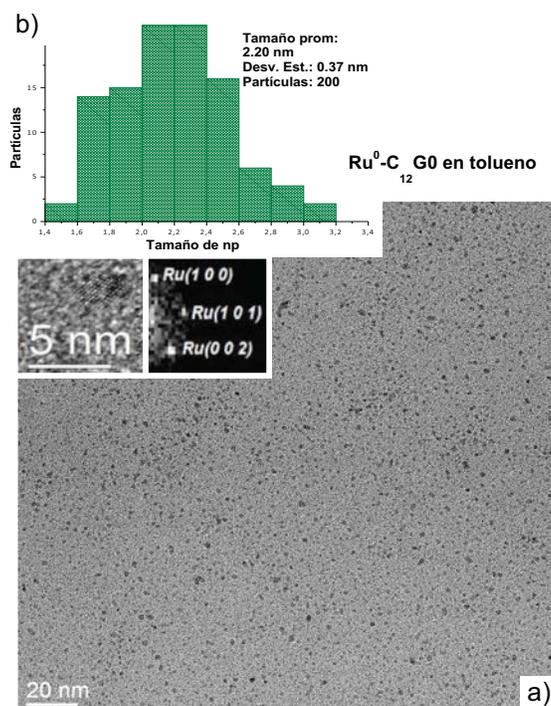


Figura 5.036. (a) Micrografía electrónica de transmisión del compósito $Ru-C_{12}G0$, dispersado en tolueno recién destilado, donde prácticamente no se observan aglomeraciones; con su correspondiente histograma de distribución de tamaño (b), a partir del cual se calcula un tamaño promedio de 2.20 ± 0.37 nm. En el recuadro, se puede ver una nanopartícula aislada a la que se le aplica la transformada de Fourier para poder determinar que es un cristal de rutenio(0) (PDF#06-0663).

El tamaño promedio de nanopartícula obtenido es significativamente menor a aquellos que se habían estado obteniendo por todos los demás métodos en ausencia de agentes estabilizantes, independientemente de si se realizó en ausencia de disolventes (Figura 5.009 y Figura 5.033) o en medios líquidos (Figura 5.021 y Figura 5.028). Esto parece responder al hecho de que, independientemente del medio de reacción, los agentes estabilizantes funcionan, además de estabilizar a las superficies durante la suspensión en medios líquidos, como moléculas que moldean y frenan el crecimiento acelerado durante la formación de las nanopartículas; una ventaja ya informada para la utilización de dendrones durante la síntesis nanopartículas de metales nobles [121,173].

Así mismo, como se puede ver en el recuadro de la Figura 5.036, fue posible obtener micrografías de alta resolución de nanopartículas aisladas. A éstas, se les aplicó la transformada de Fourier para poder obtener su difractograma electrónico. De manera similar, en cada uno de los nanocristales con la suficiente calidad de micrografía como para obtener convoluciones se determinó que existía $Ru(0)$ con celda hexagonal compacta (PDF#:06-0663).

De la misma manera, a través de estos cristales aislados, fue posible determinar que la mayoría de ellos poseen tamaños similares a los determinados estadísticamente (2.20 ± 0.37 nm), por

lo que se concluye que el coloide es prácticamente monodisperso, independientemente del método de síntesis elegido y posiblemente debido al uso de los dendrones.

Adicionalmente, se obtuvo el espectro de energía dispersiva de la muestra enviada a microscopia (espectro mostrado en la *Figura B.02, Anexo B*). Una vez más, se comprueba la presencia del dendrón C₁₂G0 sobre la superficie de las nanopartículas, ya que se detecta la presencia de carbono, oxígeno y fósforo, adicional a la presencia de rutenio y cobre. Aunque en esta ocasión parecen existir algún tipo de interacción con la superficie del rutenio, ya que el coloide es perceptiblemente estable.

Posteriormente, durante la evaluación catalítica de cada uno los dendrones en hidrogenación de estireno, fue necesario que los dendrones se volvieran a sintetizar y suspender, ahora en THF seco, ya que se sospechó que el tolueno pudiera estar interfiriendo con el proceso de catálisis. Sin embargo, ya que el THF es altamente higroscópico y tiende a disolver altas concentraciones de oxígeno, los coloides resultantes se mantuvieron bajo atmósfera inerte (argón).

A estos nuevos coloides se les realizaron los mismos procedimientos de caracterización que a los coloides en tolueno, excepto difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos. Los resultados se muestran en la *Figura 5.037*.

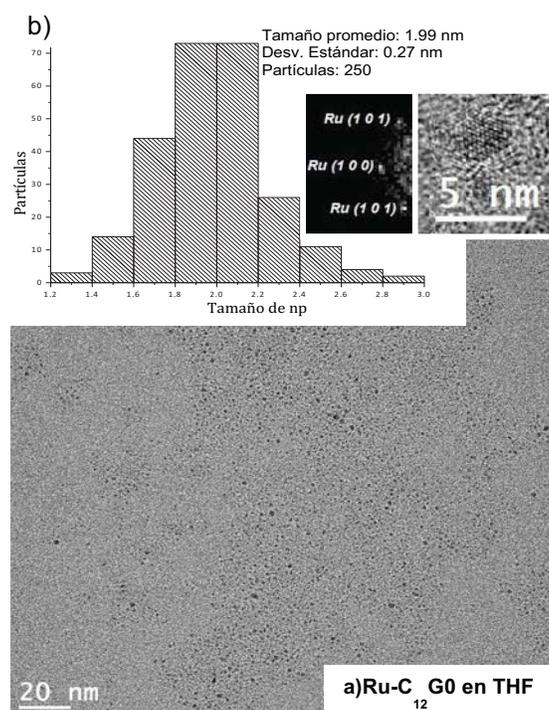


Figura 5.037. (a) Micrografía electrónica de transmisión del compuesto Ru-C₁₂G0, dispersado en THF seco, donde prácticamente no se observan aglomeraciones; con su correspondiente histograma de distribución de tamaño (b), a partir del cual se calcula un tamaño promedio de 1.99±0.27 nm. En el recuadro, se puede ver una nanopartícula aislada a la que se le aplica la transformada de Fourier para poder determinar que es un cristal de rutenio(0) (PDF#06-0663).

En ésta, se observa que, al igual que con el compuesto suspendido en tolueno, no se observan aglomeraciones y sí nanopartículas bien dispersadas a lo largo de toda la celda de microscopia. Por lo que se puede afirmar que en tanto el dendrón sea soluble en el medio, el sistema híbrido tendrá el mismo aspecto en cualquiera de los disolventes usados.

Para confirmar esto último, se realizó, también, una estadística de tamaño promedio de partícula, sobre la micrografía que se encuentran en la *Figura 5.037.b*. A partir del cual un tamaño promedio se determinó como 1.99 nm, con una desviación estándar de 0.27 nm. Dicho promedio es ligeramente menor al determinado para mismo compuesto dispersado en tolueno recién destilado (2.20 nm), no obstante, se encuentra dentro de la desviación estándar determinada para este primer coloide (0.37 nm), por lo cual se puede afirmar que los tamaños de partícula son reproducibles en cada síntesis y que el tamaño de las nanopartículas obtenidas no es influenciado, de ninguna manera, por el tipo de disolvente que se usa.

Finalmente, en el recuadro de la *Figura 5.037* se observa una micrografía de alta resolución de una nanocrystal aislado al cual se le aplicó su transformada de Fourier para poder obtener el patrón de difracción de electrones teórico, a partir del cual fue posible determinar que la imagen corresponde a un nanocrystal de rutenio cerovalente con celda cristalina hexagonal compacta (PDF#: 06-0663).

Como complemento, se realizó el estudio de espectroscopia por dispersión de energía (EDS), sobre esta última muestra. El espectro obtenido se muestra en la *Figura B.03*. En este análisis es posible ver que el dendrón (con fórmula elemental $C_{30}H_{39}OP$) se encuentra en la superficie de las nanopartículas, una vez más, ya que es posible detectar la presencia de fósforo, carbono y oxígeno, presentes en la estructura de esta molécula.

En el caso de las nanopartículas sintetizadas en ausencia de las moléculas estabilizantes (dendrones fosforados), uno de los métodos de caracterización utilizados más importantes fue la espectroscopia por fotones emitidos por Rayos X (XPS), por lo que se decidió realizar el mismo análisis sobre estos compósitos.

En la *Figura 5.038*, se muestra el espectro en toda la ventana espectral (usando un haz monocromado de Al) para una muestra del sistema $Ru^0-C_{12}G0$. En este estudio, análogo a un análisis elemental de la zona de la muestra en la que recae el haz, lo primero que se hace evidente es que únicamente se detectan los elementos: Carbono (señal del orbital interno 1s), fósforo (señales de los orbitales internos 2p y 2s) y oxígeno (señales del orbital interno 1s y señales de electrones Auger) [146,147], los cuales son característicos del dendrón que se usó como estabilizante de las nanopartículas. Adicionalmente, se detectó al elemento silicio (señales de los orbitales internos 2p y 2s) [146,147], el cual se detectó debido a que es el componente principal del soporte usado para analizar al compuesto, ya que dicha muestra fue depositada en una superficie de cuarzo previamente limpiada por el método "RCA clean"[183].

Este resultado indica que, a pesar de los lavados, los dendrones se encuentran en la superficie de las nanopartículas de rutenio, con lo cual se confirman los resultados obtenidos por medio de espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y permite inferir que existen interacciones fuertes que anclan a los dendrones a la superficie de Ru. Así mismo, demuestra que los lavados implementados sí han sido efectivos como para eliminar los subproductos obtenidos, y que las nanopartículas sí se encuentran libres de éstos, una de las ventajas de la síntesis en ausencia de disolventes.

Sin embargo, la presencia del carbono inhibe el análisis más profundo de la zona entre 278-292 eV, correspondiente a la señal del orbital interno Ru 3d, el cual fue fundamental en la identificación del estado de oxidación del rutenio. Por lo que se decidió no usar más como método de caracterización

Para finalizar la caracterización de este compuesto, y dado que no fue posible obtener espectros de alta resolución de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS), se realizaron estudios de espectroscopia de resonancia magnética nuclear en sólido con giro al ángulo mágico (Solid State MAS NMR) para los núcleos protón-1, fósforo-31 y carbono-13 (1H , ^{31}P , ^{13}C MAS NMR). Todos los espectros obtenidos para el compuesto $Ru^0-C_{12}G0$, se pueden observar en la *Serie de espectros 20*.

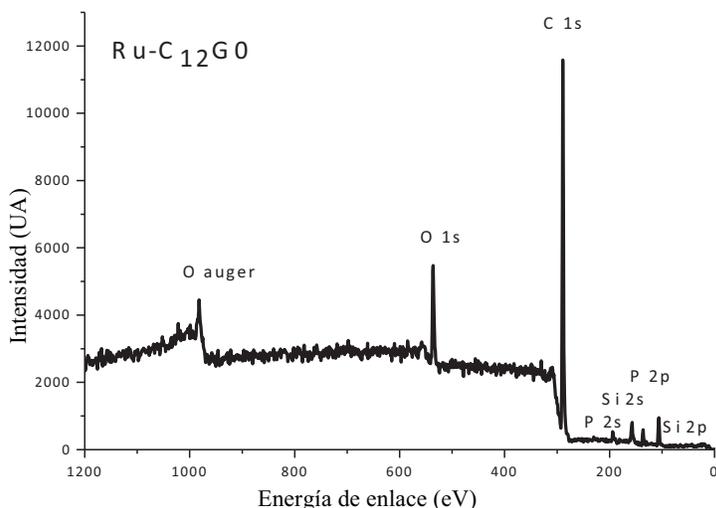


Figura 5.038. Espectro de fotones emitidos por Rayos X en toda la ventana espectral del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$, sintetizado en ausencia de disolventes. Únicamente se detectaron los elementos presentes en el dendrón y silicio, del soporte usado para el mismo.

Antes de analizar los espectros de resonancia en sólido resultantes, es importante mencionar que la calidad de un espectro de este tipo está íntimamente relacionada con la cristalinidad de la muestra; así mismo, las multiplicidades resultantes están sujetas a las posibles interacciones intramoleculares que puedan existir en el sólido. Y dado que las muestras obtenidas en la presente investigación no son cristalinas y existen múltiples interacciones orgánicas, de coordinación y organometálicas posibles, los espectros, en todos los casos, tienen señales anchas y, en ocasiones, poco definidas.

En el caso del espectro de protón-1 (^1H RMN) únicamente se pudieron observar señales muy anchas en las regiones:

^1H MAS NMR: $\delta = 0.62\text{-}2.04$ (*m*), $3.15\text{-}4.80$ (*m*), 7.26 (*br s*) ppm.

Por lo cual, es poco lo que se puede determinar de este espectro, únicamente que esta serie de señales se encuentran en las mismas regiones en las cuales se informaron previamente las señales para el dendrón $\text{C}_{12}\text{G0}$ en el espectro de ^1H RMN (*Serie de espectros 20*), por lo cual es razonable asumir que el dendrón no se ha descompuesto durante la síntesis del compuesto.

El espectro de carbono-13 (^{13}C RMN), presenta, una vez más múltiples señales, aunque un poco más definidas que para el caso del espectro de ^1H y algunas incluso pueden ser identificadas con la estructura del dendrón $\text{C}_{12}\text{G0}$ (*Serie de espectros 08*). A pesar de que en la literatura existen estudios sobre degradaciones de cadenas alquílicas alargadas que pueden lograrse por efecto de fuerzas mecánicas [39], se observó que éstas se localizan en las mismas regiones de las señales identificadas para el mismo dendrón, como se observa en la *Figura 5.039* donde se tiene el espectro en sólido de ^{13}C MAS NMR sobrepuesto en el espectro en líquido de ^{13}C NMR del dendrón $\text{C}_{12}\text{G0}$ y se puede ver que cada señal bien definida en resonancia en disolución (CDCl_3), se corresponde con señales en estado sólido y que los multipletes que no pueden ser identificados como carbonos específicos en la estructura del dendrón (*Serie de espectros 08*), son en realidad envolventes de las fracciones alifática (multiplete en $22.91\text{-}32.14$ ppm) y aromática (multiplete en $128.74\text{-}131.68$ ppm) del mismo.

Por lo que se refuerza la idea de que el dendrón se encuentra razonablemente intacto en las muestras analizadas. Las señales localizadas son:

^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.16$ (*br s*, C_1), 21.91-32.14 (*m*), 66.46-68.41 (*m*, C_3), 110.90 (*br s*, C_0^2), 128.74-131.68 (*m*), 177.79 (*br s*, C_0^1) ppm.

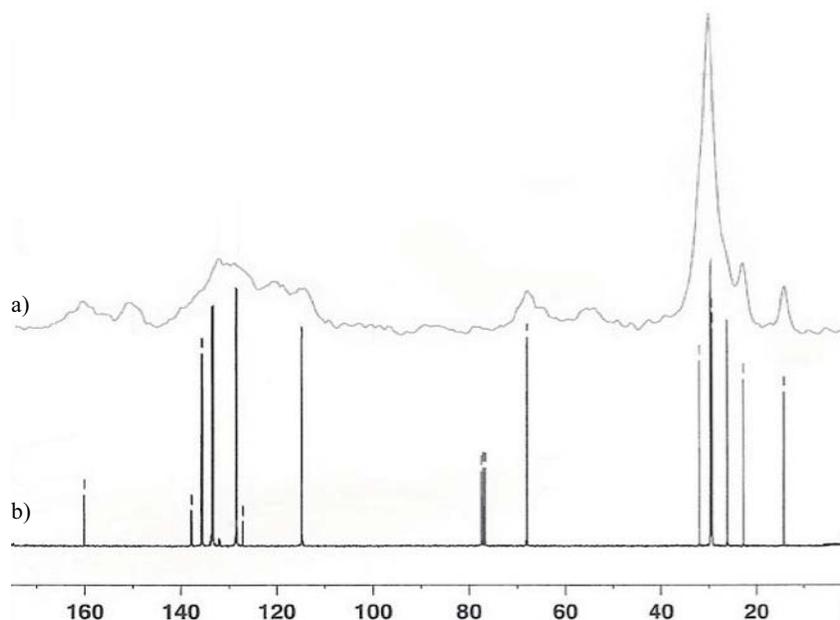


Figura 5.039. Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (a) en sólido del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$ y (b) en disolución del dendrón $\text{C}_{12}\text{G0}$ (disolvente CDCl_3). El perfil del espectro en sólido del compuesto es muy similar al espectro del dendrón puro.

Finalmente, el espectro resonancia de fósforo-31 en estado sólido (^{31}P RMN), mostrada en la *Figura 5.040*, únicamente presenta una señal, el cual debe corresponder al dendrón. La señal determinada es:

^{31}P MAS NMR: $\delta = 29.16$ (*br s*, P') ppm.

Esta señal se encuentra desplazada 36.14 ppm hacia campo bajo con respecto a la señal determinada para el dendrón solo (Serie de espectros 20). Es difícil asignar una identidad al tipo de enlace que produce este desplazamiento químico, ya que la señal se encuentra tanto en la región de los enlaces Ru-P como P=O [184].

Es muy probable que el mencionado desplazamiento ocurra como consecuencia de la formación del enlace de coordinación P-Ru, en la superficie de las nanopartículas formadas, ya que dicho enlace se informa entre 35 y 15 ppm, dependiendo de la geometría y vecindad del grupo trifenilfosfina, de acuerdo a Leyva et al. [74], y Bedford et al. [185]. El estado de oxidación del átomo de rutenio tienen poca influencia en el desplazamiento de la señal de fósforo-31, de acuerdo a Bedford [185]. La formación de este enlace debe causar un desplazamiento a campos bajos (mayores ppm) debido a la disminución de la electronegatividad sobre el núcleo de fósforo [184]. Desafortunadamente, se hace difícil obtener una predicción del desplazamiento químico de estas posibles especies ya que el enorme número de factores que afectan el valor a obtener, tales como número de especies, ángulos de formación de enlaces o estados de oxidación de cada átomo [184], no pueden ser contabilizados en estas muestras. Sin embargo, es muy razonable asumir que la existencia de estos enlaces son la razón por la cual las nanopartículas permanecen en dispersión y tienen bastante estabilidad en el medio líquido, así mismo, estos enlaces explicarían la posterior utilización de los compósitos como catalizadores.

No obstante, también es posible que, debido a las condiciones de reacción que se manejan durante la síntesis de los compósitos, y a pesar de la estabilidad de la trifenilfosfina [186], ésta sufra

oxidación debido al oxígeno ambiental o las especies de oxígeno presentes en la sal precursora del rutenio, durante el proceso de síntesis. Con lo cual, el desplazamiento químico obtenido (29.16 ppm), podría corresponder a la especie óxido de trifenilfosfina ($P(O)Ph_3$), la cual se informa que aparece en 28 ppm [184], que también podría formar un enlace de coordinación, aunque más débil, con la superficie de las nanopartículas, razón por la cual aparece cerca del valor informado.

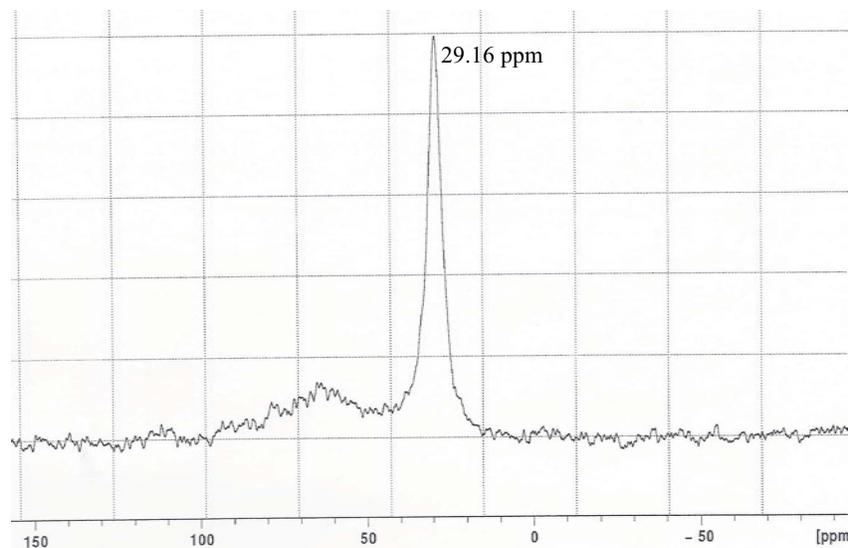


Figura 5.040. Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en estado sólido con giro al ángulo mágico (^{31}P solid-state MAS RMN) del compuesto $Ru^0-C_{12}G0$, donde únicamente se detecta una señal, en 29.16 ppm, el cual se puede asignar al grupo trifenilfosfina, en interacción con la superficie de rutenio(0).

Para poder elucidar con un poco más de claridad la identidad de la señal en 29.16 ppm, más adelante se muestra un experimento adicional realizado para lograr este objetivo (ver sección 5.3.4). Este experimento dio una idea sobre la estabilidad de la formación de los enlaces de coordinación fósforo-rutenio.

- $Ru^0-C_{16}G0$

Es importante mencionar que este coloide resultó sumamente estable, al igual que el compuesto de generación cero anterior, asemejando una tinta negra, que no sufre de precipitación aún después de tres meses en dispersión y manteniéndose en todo momento en atmósfera ambiental.

Los estudios iniciales de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre una muestra del coloide resultante, se muestran en la *Figura 5.041*. En esta micrografía, se observa que, al igual que sucede con el compuesto $Ru-C_{12}G0$, las nanopartículas presentes se encuentran perfectamente bien dispersas. Apenas se presentan aglomeraciones en las muestras.

Dado que en todas las micrografías que fueron adquiridas contenían nanopartículas altamente dispersas, se pudo realizar un conteo y medición del tamaño de 250 nanopartículas para poder realizar cálculo de tamaño promedio del coloide obtenido. Dicho estudio se presenta en la *Figura 5.041.b.*, donde se puede observar que el resultado fue de 1.98 nm, con una desviación estándar de 0.31 nm. Este cálculo de tamaño promedio es ligeramente menor al obtenido para el compuesto $Ru^0-C_{12}G0$ (2.20 ± 0.37 nm, *Figura 5.036*) dispersado en tolueno, sin embargo, dado que el cálculo para el actual compuesto, $Ru^0-C_{16}G0$, se encuentra dentro de la desviación estándar del primero, se puede asumir que no hay una diferencia real de tamaños. Este hecho indica que la cadena alifática no

participa de manera significativa en la formación y estabilización de las nanopartículas más allá de hacer posible la suspensión de estas en un medio nada o poco polar, como es el caso del tolueno y tetrahidrofurano, más adelante usado para este compósito también. O, por el contrario, la diferencia en longitud no es lo suficientemente grande como para detectar un comportamiento distinto.

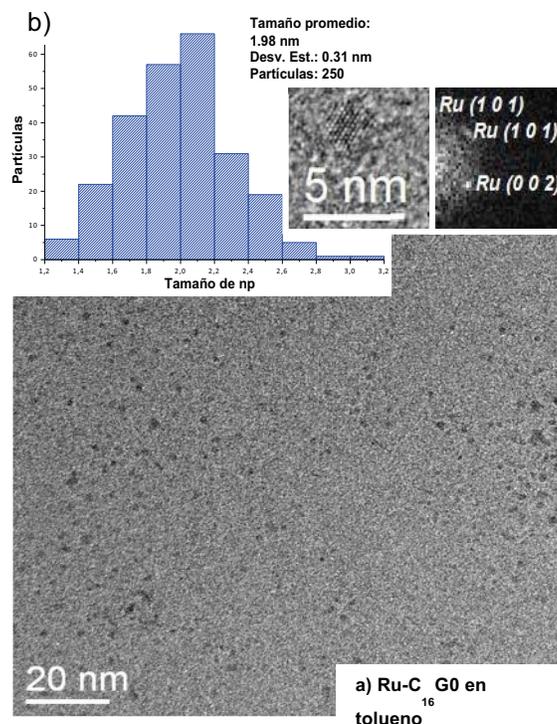


Figura 5.041. (a) Micrografía de transmisión del coloide Ru⁰-C₁₆G0 en tolueno, donde se observa que las nanopartículas sintetizadas se encuentran bien dispersadas; (b) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula, con el que se determina un tamaño promedio de 1.98 ± 0.31 nm. En el recuadro se observa un nanocristal al cual al aplicarse una deconvolución, se obtiene el difractograma de electrones teórico, que confirma la presencia de rutenio cerovalente, con una celda unitaria hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Así mismo, se pudo observar un nanocristal aislado, mostrado en el recuadro de la *Figura 5.041*. Al cual se le aplicó la transformada de Fourier para obtener el patrón de difracción de electrones y así determinar que la partícula aislada corresponde a rutenio cerovalente, con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663), como ha estado ocurriendo en los productos hasta ahora sintetizados.

También se obtuvo el espectro de dispersión de energía electrónica (EDS), análogo a un análisis elemental sobre el área de estudio (*Figura B.04*). En éste, se detectaron los elementos característicos del dendrón de generación cero: carbono, oxígeno y fósforo, en adición al rutenio y a los elementos característicos de la rejilla, razón por la cual se intuye que el dendrón se encuentra en la superficie de las nanopartículas observadas.

Este estudio confirma la validez del uso de metanol como disolvente para lavado, ya que no se han detectado elementos de los productos secundarios, de la misma forma que sucede para el compósito Ru⁰-C₁₂G0. Así mismo, corrobora que el método de síntesis elegido es útil para obtener nanopartículas más puras y de forma más rápida, independientemente de si éstas se sintetizan en

ausencia o presencia de un agente estabilizante, como son los dendrones de generación cero usados aquí.

Más adelante, cuando se volvieron a sintetizar los compósitos, debido a la falta de reproducibilidad en los resultados catalíticos, y se suspendieron en THF seco, se realizaron estudios de HR-TEM para poder confirmar que los sistemas tienen la misma forma, independientemente del medio en que se dispersan. Los resultados se muestran en la *Figura 5.042*.

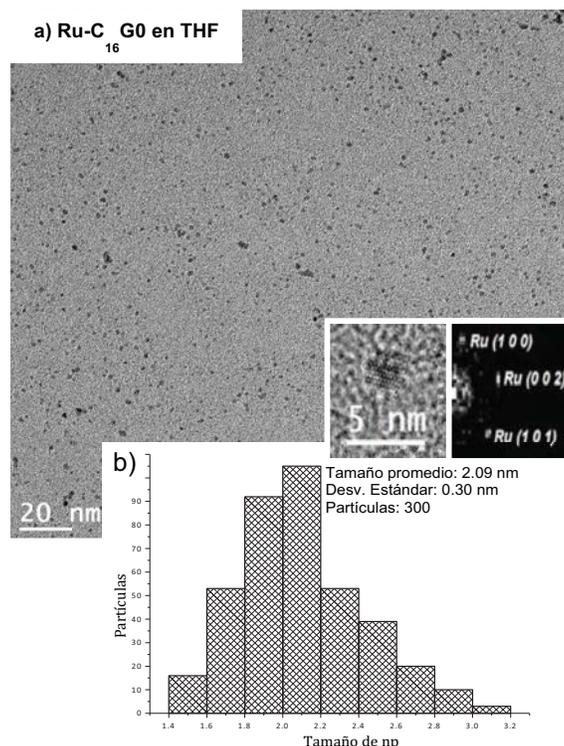


Figura 5.042. (a) Micrografía de transmisión del coloide Ru⁰-C₁₆G0 en THF seco, donde se observa que las nanopartículas se encuentran bien dispersas; (b) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula, con el que se determina un tamaño promedio de 2.09±0.30 nm. En el recuadro se observa un nanocrystal al cual al aplicarse una deconvolución, se obtiene el difractograma de electrones teórico, que confirma la presencia de rutenio cerovalente, con una celda unitaria hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Como ha sucedido con el otro compuesto de generación cero (Ru⁰-C₁₂G0), las nanopartículas del presente se observan bien dispersadas en el medio. Prácticamente ninguna aglomeración está presente. Es importante mencionar que para estos coloides tampoco se presenta alguna precipitación del medio, aún tres meses después de sintetizados y suspendidos. Más aún, al realizar un cálculo de tamaño promedio de nanopartícula, al contar y medir 300 partículas en las micrografías obtenidas, se obtiene un resultado de 2.09 nm, con una desviación estándar de 0.32 nm (histograma mostrado en la *Figura 5.042.b*). Resultado que es prácticamente similar al compuesto anterior.

Así mismo, se pudieron localizar algunos nanocristales en con buena resolución, de los cuales uno se muestra en el recuadro de la *Figura 5.42*. De éste se pudo obtener el patrón de difracción de electrones, al aplicar una transformada de Fourier, con lo que se pudo confirmar que dichos nanocristales tienen una estructura de rutenio verovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663), igual que ha ocurrido con todos los productos antes obtenidos.

Como parte de los estudios de microscopia electrónica de transmisión, se obtuvo el espectro de dispersión de energía electrónica (EDS) sobre el área de estudio. Dicho espectro se puede observar en la *Figura B.05*. En este espectro se pueden observar, al igual que con el espectro de dispersión de energía electrónica obtenido para el compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$ suspendido en tolueno se presentan los elementos: oxígeno, carbono y fósforo, característicos del dendrón $\text{C}_{16}\text{G0}$, por lo que se puede suponer que el dendrón también se encuentra en la superficie de las nanopartículas, el THF no lo rompe la coordinación de la fosfina al rutenio(0).

El mismo resultado se obtiene al enviar una muestra de este compuesto, $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$, a espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X (XPS), donde inicialmente se realizó un espectro sobre toda la ventana espectral del equipo (usando un haz monocromado de aluminio). Este espectro se presenta en la *Figura 5.043*, a través del cual se puede determinar que se encuentran todas las señales de los orbitales internos indicadas en la literatura [146,147] para los elementos: Carbono (señal del orbital interno 1s), fósforo (señales de los orbitales internos 2p y 2s) y oxígeno (señales del orbital interno 1s y señales de electrones Auger), elementos todos presentes en el dendrón utilizado como estabilizante.

Una vez más no ha sido posible caracterizar de forma más profunda a las nanopartículas de rutenio resultantes, a través de esta técnica, ya que la presencia de grandes cantidades de carbono inhiben la detección más exacta de la señal más grande de Ru (la señal del orbital interno 3d) y, en consecuencia, el posterior análisis y deconvolución de esta señal.

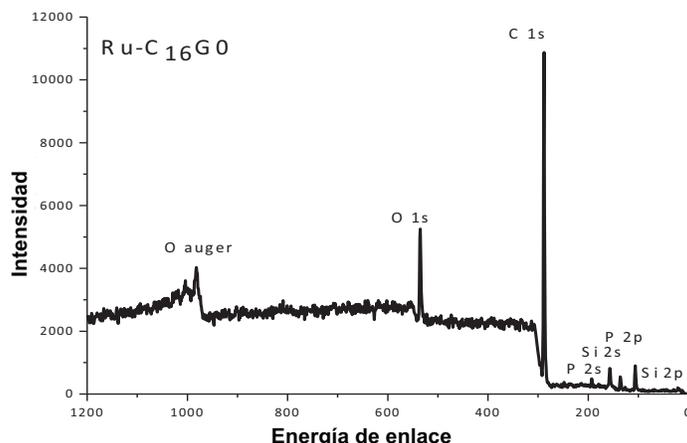


Figura 5.043. Espectro de fotones emitidos por Rayos X de una muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$. De la misma manera que pasa con el sistema $\text{Ru-C}_{12}\text{G0}$, sólo los elementos característicos del dendrón, fósforo (2p y 2s) oxígeno (1s) y carbono (1s), y el silicio (2s y 2p) del soporte son detectados.

Finalmente, dado que se desea tener más información sobre la forma en que los dendrones interactúan con las nanopartículas, los compósitos fueron enviados a resonancia magnética nuclear en estado sólido con giro al ángulo mágico (MAS-NMR), para obtener estos espectros. Todos los espectros obtenidos se pueden ver en la *Serie de espectros 21*.

El primero de ellos fue de protón (^1H MAS NMR, mostrado en la *serie de Espectros 21*), donde no hay alguna información clara, ya que se observa únicamente dos señales anchas en:

$$^1\text{H MAS NMR: } \delta = 0.0\text{-}2.5 \text{ (m)}, 6.72 \text{ (br s) ppm.}$$

De las cuales, la última banda apenas se puede caracterizar como señal, ya que es muy ancha y aplanada.

En contraste, en espectro de carbono-13 en sólido (observable en la *serie de Espectros 21*, así como en la *Figura 5.044.a*), se tienen señales más definidas, pero todavía anchas, localizadas en:

^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.16$ (*br s*, C_1), 22.93-34.10 (*m*), 67.10 (*br s*, C_3), 115.55 (*br s*, C_0^2), 122.05-136.43 (*m*), 161.66 (*br s*, C_0^1) ppm.

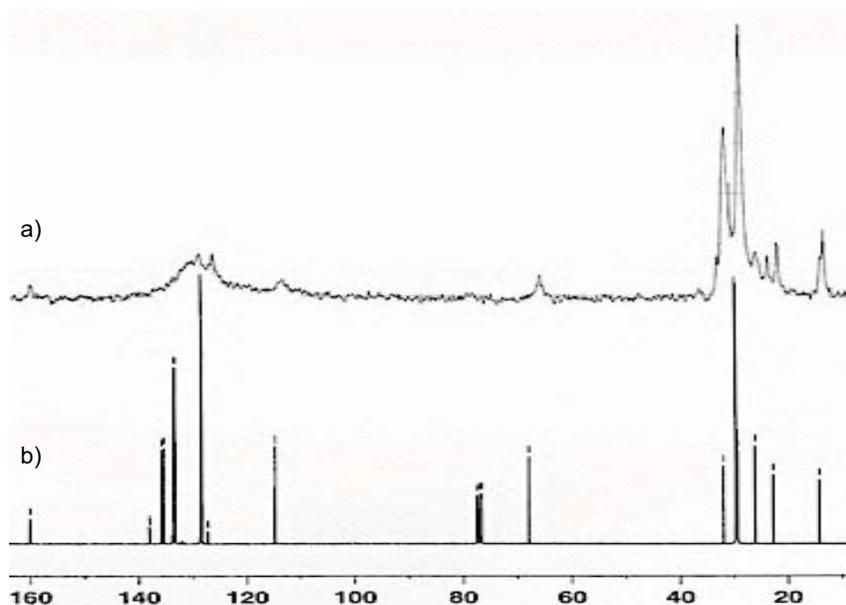


Figura 5.044. Espectros de resonancia nuclear de carbono-13 (a) en sólido del compósito Ru- $\text{C}_{16}\text{G0}$ y (b) en disolución del dendrón $\text{C}_{16}\text{G0}$ (CDCl_3). Se puede observar que el perfil del espectro en sólido del compósito es prácticamente el mismo que el dendrón, por lo que se puede concluir que el dendrón se encuentra razonablemente intacto en la superficie de la nanopartícula.

Una vez más, aunque el espectro tiene señales anchas que no pueden ser caracterizadas indudablemente, al realizar un cotejo de este espectro (*Figura 5.044.a*) con el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 en disolución del dendrón $\text{C}_{16}\text{G0}$ en CDCl_3 (*Figura 5.044.b*), es posible observar que cada una de las señales anchas en el espectro en estado sólido del compósito corresponden a envoltentes de las fracciones alifática (multiplete en 22.93-34.10 ppm) y aromática (multiplete en 122.05-136.43 ppm) del dendrón. Por este motivo, se puede llegar a la conclusión de que las moléculas del dendrón $\text{C}_{16}\text{G0}$ se encuentran en la superficie de las nanopartículas y que conservan razonablemente intacta su estructura, que la molienda de 20 minutos no ha logrado la fragmentación de éste.

Finalmente, el espectro resonancia de fósforo-31 en estado sólido (^{31}P RMN), mostrada en la *Figura 5.045*, únicamente presenta una señal, al parecer en forma de doblete, el cual debe corresponder al dendrón. La señal determinada es:

^{31}P MAS NMR: $\delta = 26.56$ (*d*, P') ppm.

Debido a que esta señal es la única que aparece en el espectro, se puede asumir que pertenece al grupo funcional fosfina, en el dendrón de generación cero $\text{C}_{16}\text{G0}$. Y ya que se ha desplazado 33.5 ppm, es razonable asumir que el dendrón, a través de los grupos funcionales trifenilfosfina, interacciona con la superficie de las nanopartículas de rutenio formadas. Esto explicaría la dispersión de las nanopartículas en un medio líquido, a diferencia de lo que ocurre cuando las nanopartículas no se sintetizan en presencia del dendrón, así como la permanencia de los dendrones en el producto, a pesar de los lavados a los que se somete el compósito.

Así mismo, se debe señalar la presencia de otras “señales” presentes en el espectro, en 41 y 94 ppm, los cuales en realidad son satélites de la señal más grande, debidos a la velocidad de giro a la cual se debe realizar el estudio, en orden de eliminar/disminuir los problemas de anisotropía en la muestra propios del estado sólido [187]. Estos satélites pueden ser diferenciados de señales auténticas, al modificar la velocidad de giro y localizar los picos que se modifican en el espectro (satélites) y los que se mantienen con el mismo desplazamiento químico (señales de resonancia). Un ejemplo de cómo ocurre esto, se muestra más adelante (ver sección 3.3. $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$).

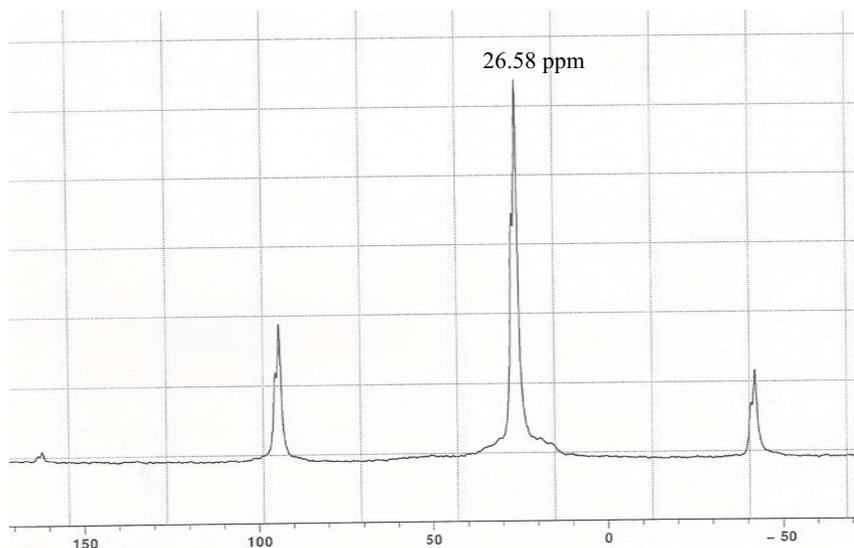


Figura 5.045. Espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido de fósforo-31 (^{31}P MAS NMR) del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$. Una señal, con un doblete, centrada en 26.56 ppm, que parece corresponder al grupo trifenilfosfina del dendrón de generación cero en interacción con la superficie de rutenio.

Es de llamar la atención que la señal detectada sea un doblete. En este aspecto, existen dos posibilidades igualmente válidas: el doblete en realidad son dos señales de dos especies de trifenilfosfina distintas, pero con un entorno químico muy parecido, lo cual provoca que presenten un desplazamiento químico muy similar pero discernible, una posibilidad muy lógica y real en sistema que se está estudiando; o que la señal en realidad sí sea un doblete, perteneciente a tipo de especie química, pero que dicha especie presente acoplamiento con otra especie, del tipo de acoplamientos informados para fosfinas *trans*- a centros metálicos [184], dicho escenario explicaría la presencia de otra pequeña señal en 19.24 ppm, observable también en el espectro de la *Figura 5.045*.

Independientemente de las dos posibilidades, más aquella que no se puede descartar y contempla la formación del óxido de la trifenilfosfina, la cual también puede interaccionar con la superficie de las nanopartículas, con este estudio puede dar una clara idea sobre la forma en la cual el dendrón estabiliza a las nanopartículas de rutenio(0): a través de la formación de enlaces de coordinación P(III)-Ru(0). Con lo cual se confirmaría la estabilización de las nanopartículas de rutenio con los grupos superficiales de las moléculas dendriméricas.

5.3.2. Síntesis de compósitos dendrón de primera generación-nanopartículas de rutenio cerovalente ($\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$)

Para ambos compósitos de primera generación dispersados en tolueno recién, los cuales tienen un comportamiento paralelo, el primer análisis al cual se recurrió para la caracterización de estos sistemas, fue microscopía electrónica de transmisión de gran resolución (HR-TEM), del cual los

resultados se muestran en la Figura 5.046. En ambos casos (compósitos Ru⁰-C₁₂G1 y Ru⁰-C₁₆G1), se observa que las nanopartículas permanecen aisladas, aunque algunas aglomeraciones se pudieron detectar. De cualquier manera, se contaron y midieron 200 y 250 partículas, respectivamente, en todas las micrografías obtenidas, a partir del cual se realizó un histograma de distribución de tamaño como se muestra en la Figura 5.046.b. y Figura 5.046.d., con lo que se determinó que el coloide posee nanopartículas con un tamaño promedio de 2.24±0.22 nm y 2.27±0.29 nm, respectivamente.

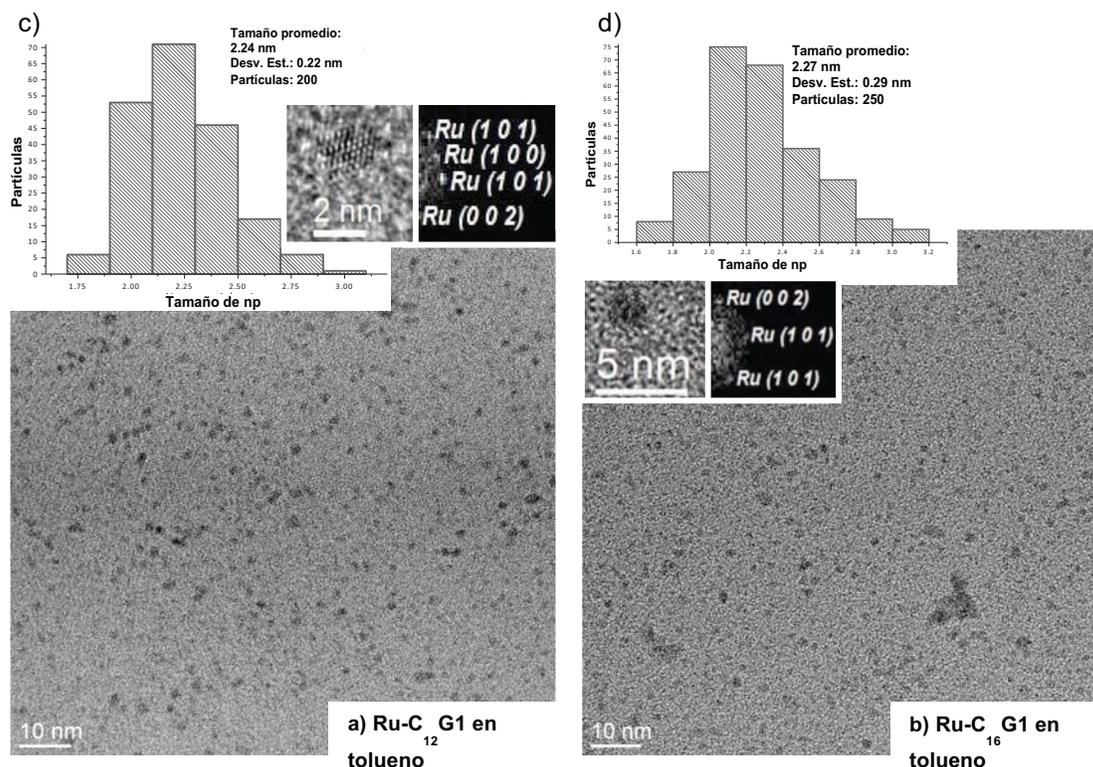


Figura 5.046. (a y c) Micrografía de transmisión de los coloides Ru⁰-C₁₂G1 y Ru⁰-C₁₆G1 en tolueno, donde se observa que las nanopartículas sintetizadas se encuentran bien dispersadas, no obstante son evidentes algunas aglomeraciones; (b y d) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula de cada compósito, con el que se determina un tamaño promedio de 2.24±0.22 nm y 2.27±0.29 nm, respectivamente. En el recuadro se observa un nanocristal al cual se aplica la transformada de Fourier para obtener el difractograma de electrones teórico, que confirma la presencia de rutenio cerovalente, con una celda unitaria hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Este tamaño sigue siendo prácticamente el mismo al calculado para los compósitos de generación cero, Ru⁰-C₁₂G0 (Figura 5.037) y Ru⁰-C₁₆G0 (Figura 5.040) dispersados en tolueno, por lo que se puede inferir que no hay una diferencia sustancial entre usar una generación 0 o una generación 1. No obstante, el inicio de apariciones de cúmulos pueden ser un indicativo de diferencias.

Así mismo, en los recuadros de la Figura 5.046, se pueden observar dos micrografías de gran resolución de una partícula aislada de cada compósito, a las cuales se les aplicó una transformada de Fourier para así obtener el patrón de difracción de electrones (mostrado también en el recuadro), con el cual se pudo determinar que estos nanocristales aislados son de rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Como ya se había visto anteriormente, la presencia de los dendrones no parece impedir la formación de las nanopartículas cerovalentes, únicamente les provee formas esféricas y limita su

crecimiento, como se ha informado sobre la presencia de moléculas orgánicas durante la formación de nanopartículas por métodos mecanoquímicos [15,49]; y posteriormente, al ser suspendidas en un medio líquido, les otorga protección contra aglomeración y permite la dispersión efectiva de las nanopartículas en el medio. Esto último fue comprobado ya que transcurridos tres meses, no se observó alguna aglomeración al fondo del matraz.

Para complementar el análisis de microscopía electrónica de transmisión, se tomó el espectro de dispersión de energía electrónica de una zona de la muestra. Este espectro se puede observar en la *Figura B.06* y *Figura B.07*, del Anexo B. En éstos, se puede detectar la presencia de los elementos: Carbono, oxígeno y fósforo, característicos del dendrón, pero en esta ocasión, se pudo observar azufre, ya que ambos dendrones de primera generación ($C_{12}G1$ y $C_{16}G1$) tiene a este elemento en su esqueleto; adicionalmente, se detectó al rutenio de las nanopartículas formadas, y los elementos característicos de la rejilla de microscopía (Cu, Si y C). Así, se confirma una vez más, la pureza de los compósitos obtenidos y la idoneidad del método de síntesis para obtener nanopartículas pequeñas y puras.

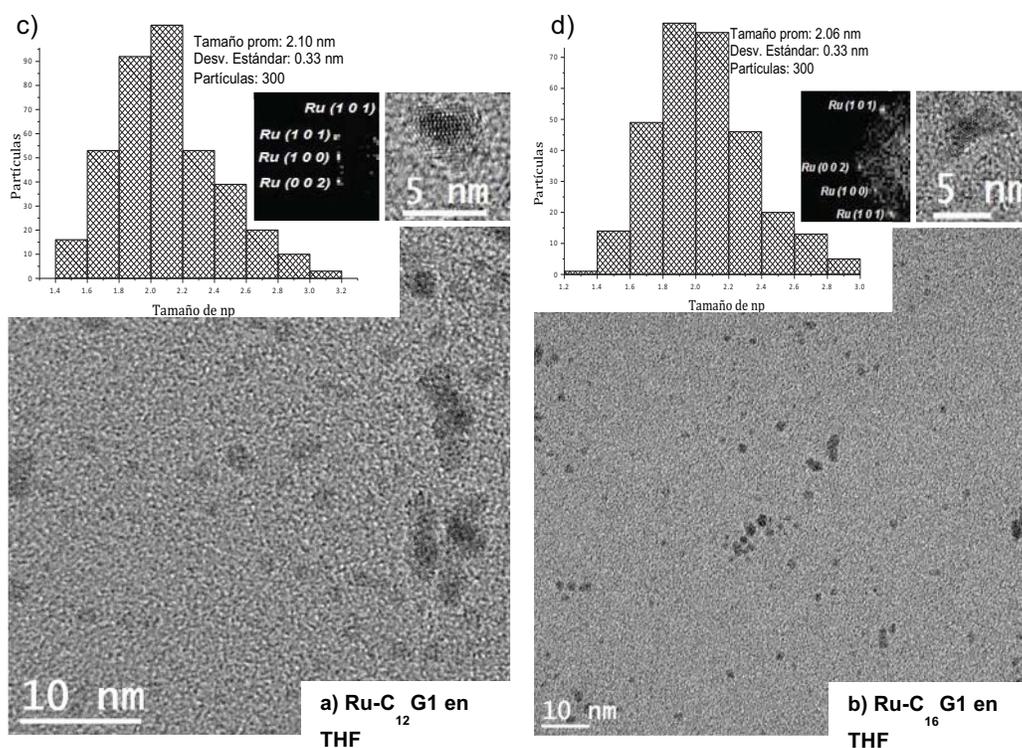


Figura 5.047. (a y c) Micrografía de transmisión de los coloides $Ru^0-C_{12}G1$ y $Ru^0-C_{16}G1$ en THF, donde se observa que las nanopartículas sintetizadas se encuentran bien dispersadas con algunas aglomeraciones; (b y d) histograma de distribución de tamaño de nanopartícula de cada compósito, con el que se determina un tamaño promedio de 2.10 ± 0.33 nm y 2.06 ± 0.33 nm, respectivamente. En el recuadro se observa un nanocrystal al cual se aplica la transformada de Fourier para obtener el difractograma de electrones teórico, que confirma la presencia de rutenio cerovalente, con una celda unitaria hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Se decidió no volver a utilizar el método de caracterización de espectroscopia de fotones emitido por Rayos X, ya que se ha demostrado en los compósitos de generación cero, $Ru^0-C_{12}G0$ (*Figura 5.038*) y $Ru^0-C_{16}G0$ (*Figura 5.042*), que no es útil para la identificación del estado de oxidación del rutenio.

Posteriormente, cuando se repitió la síntesis de los compósitos y se suspendieron en THF recién destilado, se volvieron a tomar micrografías para verificar el aspecto de los coloides. Los estudios se muestran en la *Figura 5.047*.

Para ambos casos, fue posible contar 300 nanopartículas para poder realizar un histograma de tamaño de partícula (observables en las *Figura 5.047.b* y *Figura 5.047.d*), a partir del cual se determinó que los tamaños promedio son de 2.10 ± 0.33 nm y 2.06 ± 0.33 nm, respectivamente. Estos tamaños son ligeramente menores que los determinados para los mismos compósitos dispersados en tolueno, sin embargo, todavía se encuentran dentro del intervalo de la desviación estándar calculada para cada coloide, por lo que se considera que

Así mismo, adjunto a los estudios de HR-TEM, se realizaron estudios de espectroscopia de dispersión de energía para ambos compósitos de primera generación (*Figura B.08* y *Figura B.09*), donde se observa la permanencia, una vez más, del dendrón en la superficie de las nanopartículas.

Adicionalmente, para el caso del compósito Ru⁰-C₁₂G1, fue posible obtener un patrón de difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos, el cual se muestra en la *Figura 5.048*. El estudio se realizó en dos tiempos, sobre la muestra original enviada a 25 °C (en negro), y después de calentar la misma muestra a 400 °C (en rojo), para conseguir un crecimiento de las nanopartículas y, por lo tanto, una mejor definición de los planos de difracción.

Como se observa en la *Figura 5.048*, con el difractograma en rojo, se puede ver que después del calentamiento a 400 °C, la muestra presenta dos bandas anchas alrededor de 38 y 58 2θ grados, los cuales corresponden a los planos (1 0 0) y (1 0 2), respectivamente, de la tarjeta de difracción 06-0663, correspondiente a Ru⁰ con celda hexagonal compacta. Si bien el difractograma no está completamente definido, sí es posible concluir que la muestra está compuesta de rutenio cerovalente.

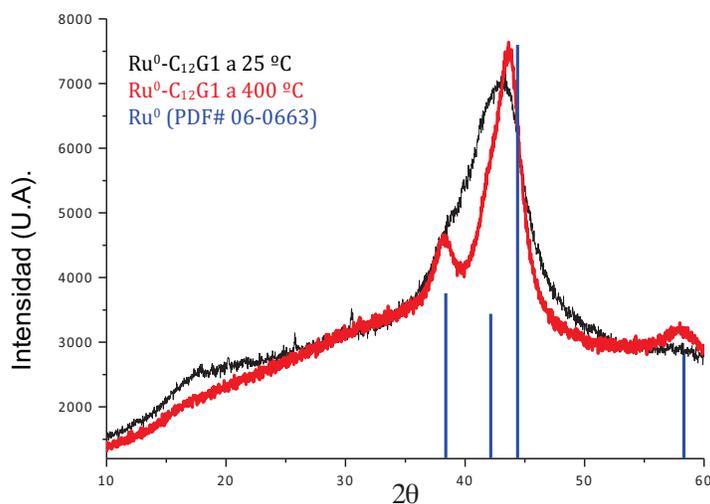


Figura 5.048. Patrón de difracción de rayos X de polvos nanocrystalinos del compósito Ru⁰-C₁₂G1. El patrón, una vez que se han calentado las nanopartículas a 400 °C (en rojo), guarda una mayor semejanza con el patrón de difracción informado (en azul) para el rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

En cuanto a los estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido de los compósitos Ru⁰-C₁₂G1 y Ru⁰-C₁₆G1 (MAS NMR), todos los espectros obtenidos se pueden observar en la *Serie de espectros 22* y la *Serie de espectros 23*.

El primer análisis en ambos casos, el espectro de protón (^1H MAS NMR), tampoco brinda demasiada información (*Serie de Espectros 22* y *Serie de Espectros 23*), ya que presenta señales anchas y nada definidas con localización en:

^1H MAS NMR: $\delta = 0.0\text{-}2.5$ (m), 6.92 (s br) ppm.

Para el compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$.

Y:

^1H MAS NMR: $\delta = 0.0\text{-}2.6$ (m), 6.75 (s br) ppm.

Para el compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$.

Y, a pesar de que se puede proponer que estas señales son envolventes que engloban todas las señales indicadas para los dendrones de generación 1, $\text{C}_{12}\text{G1}$ y $\text{C}_{16}\text{G1}$, en realidad no se observa un perfil claro de esto. Sólo es posible asumir que los multipletes a campo alto (0.0-2.5 ppm) se deben a la fracción alifática del dendrón $\text{C}_{16}\text{G1}$, mientras las señales muy anchas centradas en 6.92-6.75 ppm deberían envolver a las fracciones aromáticas de los mismos.

Por el contrario, en el espectro de resonancia de carbono-13 en estado sólido, mostrado en la *serie de Espectros 22* y *serie de Espectros 23* y en las *Figura 5.048.a* y *Figura 5.48.c*, se observan señales anchas pero más definidas en:

^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.21$ (br s, C_1), 22.84-32.41 (m), 67.81 (br s, C_3), 110.00-131.57 (m), 153.28 (br s, C_1^1), 161.66 (br s, C_0^1) ppm.

Para el compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$. Y:

^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.27$ (br s, C_1), 22.89-32.18 (m), 68 (br s, C_3), 113.81-131.44 (m), 153.01 (br s, C_1^1), 160.09 (br s, C_0^1) ppm.

Para el compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$.

Si se comparan los espectros en sólido de los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ con los espectros en disolución de los dendrones respectivos en CDCl_3 (*Figura 5.049*), es posible inferir que los multipletes presentes en los espectros en sólido son en realidad envolventes de las fracciones alifática (22.8-32 ppm) y aromática (110-131 ppm) de los mismos. Estos resultados son congruentes con los obtenidos para los anteriores compósitos de generación cero, por lo cual también se llega a la conclusión de que las moléculas del dendrón están razonablemente intactas en la superficie de las nanopartículas.

Por otro lado, en los espectros de fósforo-31 de los compósitos de generación 1, en contraste con los espectros obtenidos para los compósitos de generación cero (*Figura 5.039* y *Figura 5.044*), se pudieron observar dos señales (espectros mostrados en la *Figura 5.050*). Estas dos señales, muy visibles en los dos espectros en sólido, corresponden a los dos fósforos presentes en el esqueleto de los dendrones de generación 1, de los cuales, el primero, un fósforo en estado de oxidación 5+, es fácilmente asignable, ya que se encuentra en exactamente la misma zona en la cual se localiza en estado líquido (61-62 ppm). El hecho de éste que aparezca en ambos espectros en el mismo desplazamiento químico, indica que no es probable que este átomo esté interactuando con la superficie de la nanopartícula. El segundo, localizado en 26 ppm, por el contrario es menos evidente, ya que se ha desplazado 33 ppm a campo bajo de ambos espectros, y dado que el otro fósforo sólo puede el fósforo de la trifenilfosfina, este desplazamiento químico, indicativo de la disminución en la electronegatividad en el átomo de fósforo [184], se debería a la interacción de la superficie de rutenio con este grupo funcional de los dendrones de primera generación en forma de un enlace de coordinación P-Ru.

Por supuesto, no se puede descartar por completo la posibilidad de oxidación de la fosfina; sin embargo, una vez más, la coordinación del fósforo presente en los grupos funcionales trifenilfosfina con los átomos de rutenio superficiales, explica los resultados de estabilidad coloidal de los compósito

obtenidos ($\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$), por lo cual se asume que la señal en 26.68 ppm, es debido a esta coordinación.

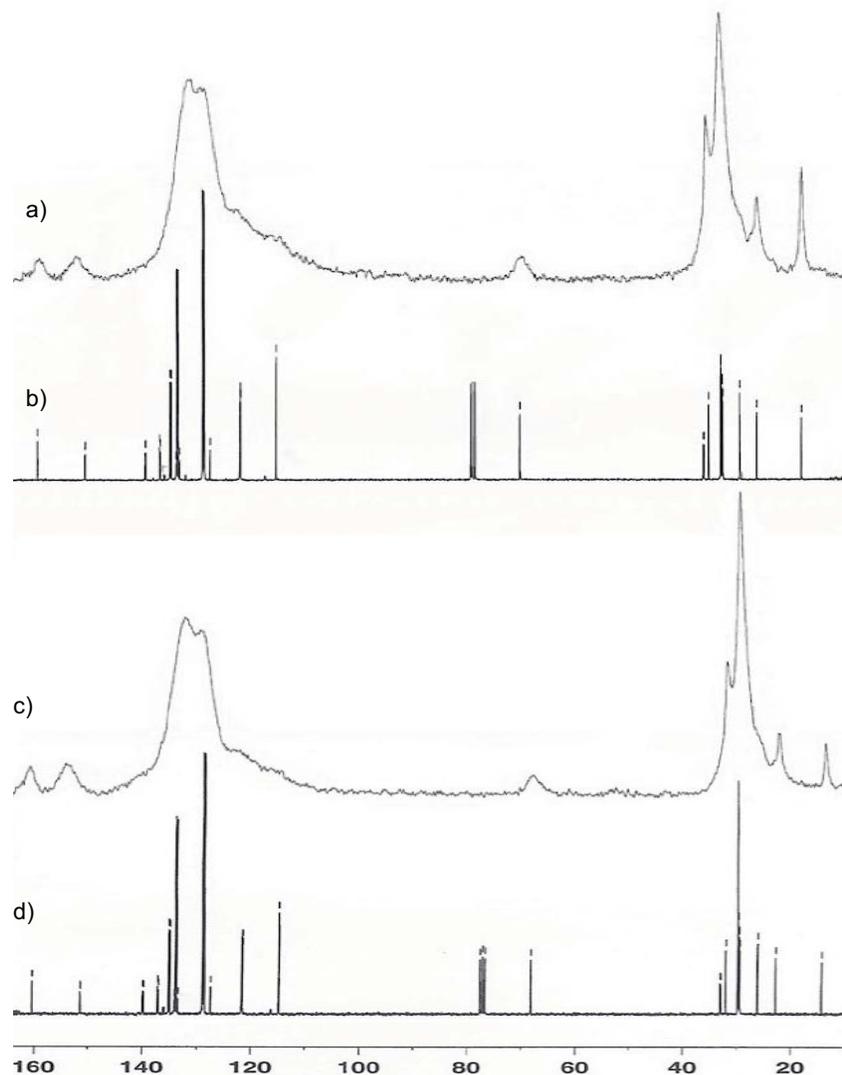


Figura 5.049. Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 en estado sólido de los compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ (c), en comparación con los respectivos dendrones en disolución (CDCl_3) de los dendrón $\text{C}_{12}\text{G1}$ (b) y $\text{C}_{16}\text{G1}$ (d). El perfil del espectro de ambos compósitos es similar al correspondiente espectro del dendrón de generación uno, $\text{C}_{12}\text{G1}$ y $\text{C}_{16}\text{G1}$, por lo que se puede concluir que los dendrones de primera generación, a pesar de la molienda, se encuentran en la superficie de la nanopartícula razonablemente intactos.

Las señales se informan en:

^{31}P MAS NMR: $\delta = 26.68$ (*br s*, P'), 62.69 (*br s*, P_0) ppm.

Para el sistema $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$.

Y en:

^{31}P MAS NMR: $\delta = 26.82$ (*br s*, P'), 62.57 (*br s*, P_0) ppm.

Para el sistema $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$.

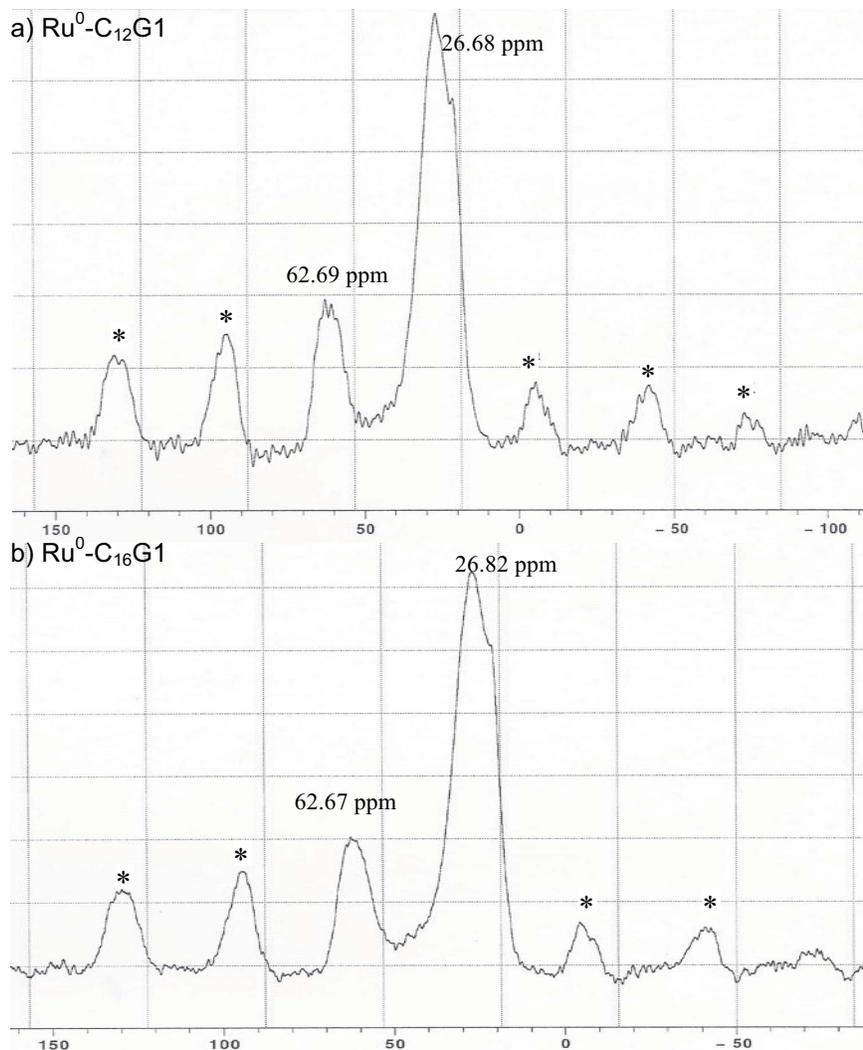


Figura 5.050. Espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 en estado sólido (^{31}P MAS NMR) de los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ (b). Las dos señales localizadas en 26 y 62 ppm, parecen indicar que estos dendrones de generación 1, se coordinan por la fracción trifenilfosfina presente.

Lo ancho de las señales no permite descartar por completo la coexistencia de dos o más especies, como el óxido de la fosfina y el enlace de coordinación Ru-P. Sin embargo, es posible que ambas especies sean las responsables de la estabilización de las nanopartículas.

Es importante mencionar que las señales adicionales, marcadas con un asterisco, visibles en el espectro, corresponden, de nuevo a los satélites de giro, los cuales fueron identificados al hacer girar el porta muestras a diferente velocidad.

5.3.3. Síntesis de compósitos dendrón de segunda generación-nanopartículas de rutenio cerovalente ($\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$)

Al iniciar la molienda de ambos compósitos de segunda generación se tuvieron algunos problemas y se debió alargar el tiempo de reacción hasta 25 minutos, ya que al inicio de la molienda

la mezcla adquirió una consistencia de líquido muy espeso. No obstante, transcurridos los primeros ~5 minutos de reacción, se obtuvo un polvo muy fino que pudo ser molido.

Es importante mencionar que los productos resultantes, no tenía el mismo aspecto que en el caso de los compósitos de generaciones más pequeñas ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G1}$), ya que no quedaba una tinta al fondo del matraz, sino que el producto se desprendía fácilmente y podía formar un polvo. No obstante esta diferencia, el producto pudo ser dispersado con facilidad en tolueno. Así mismo, el tiempo de permanencia del compósito en suspensión coloidal fue ligeramente menor a tres meses, antes de que se presentaran algunos precipitados negros al fondo del matraz. No obstante, sólo fue necesario que se agitaran para poder resuspender estos sistemas durante un par de meses más.

Una vez más, el primer análisis realizado sobre ambos compósitos fue microscopía electrónica de transmisión de gran resolución (HR-TEM). Las micrografías resultantes, usando tolueno como medio de dispersión, se muestran en la *Figura 5.051*.

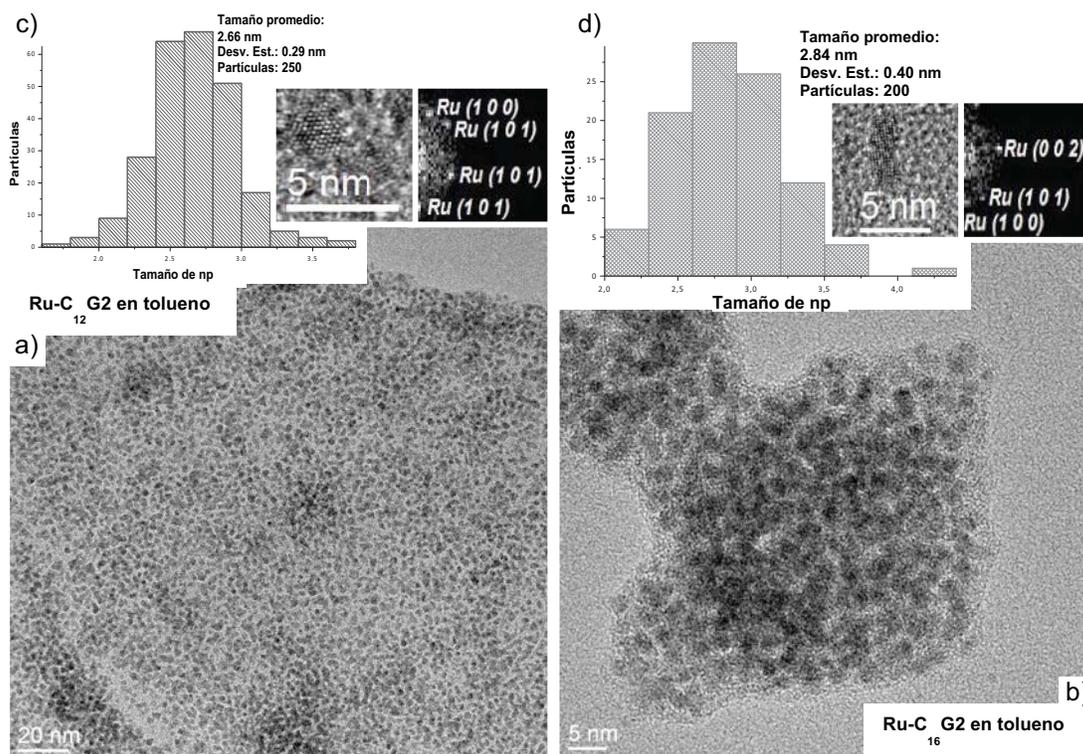


Figura 5.051. Micrografía electrónica de transmisión de los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ (b) dispersados, donde se muestran redes de nanopartículas; histogramas de dispersión de tamaño de nanopartícula a partir de los cuales se calcularon tamaños promedio de 2.66 ± 0.29 nm (c) y 2.84 ± 0.40 nm (d), respectivamente. En ambos recuadros se pueden ver dos cristales aislados de los compósitos de segunda generación, a los cuales se les aplicó la transformada de Fourier para obtener el difractograma de electrones correspondiente, también presentados en los recuadros, con los que se confirma la presencia de rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Fue muy sorprendente observar que las micrografías obtenidas para ambos sistemas de segunda generación no son iguales a las obtenidas para los demás compósitos. A diferencia de lo que sucede con los compósitos de generación más pequeña ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G1}$), en esta ocasión no se pudieron observar nanopartículas perfectamente aisladas unas de otras, con sólo algunas aglomeraciones. Por el contrario, se pueden detectar grandes arreglos de nanopartículas cercanas, como si fueran películas de nanopartículas en toda el área de la rejilla de difracción. Inclusive, en

algunas partes de las películas formadas por el compuesto, se pueden detectar zonas de mayor densidad, como si se acercaran mucho, pero no pudieran hacerlo por lo completo.

La diferencia en la dispersión de los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G}_2$, podría deberse a la menor relación de cadena alifática con respecto a grupo funcional trifenilfosfina presente en la estructura del dendrón C_{12}G_2 (1:4). Esto debido a que se ha observado que conforme disminuye la relación cadena alifática:unidad fosfina, se pueden detectar mayor cercanía entre las nanopartículas, la aparición de algunas aglomeraciones y menor dispersión, así como menor aislamiento de las nanopartículas. Por lo que es razonable asumir que el factor que evite que las nanopartículas se aglomeren por completo, sean los dendrones, los cuales interactúan con la superficie del rutenio por los grupos funcionales trifenilfosfina, en tanto las cadenas alifáticas, debido a la menor densidad por unidad de fosfina (1:4), estén interactuando entre sí de tal manera que se puedan formar estas “redes” de nanopartículas.

No obstante la cercanía observada entre las nanopartículas, muy pocas de ellas se pueden ver realmente aglomeradas, la mayoría guarda algún espacio con las otras, por lo que se pudo realizar una estadística de tamaño y distribución (presentados en la *Figura 5.051.c* y *Figura 5.051.d*). Después de contar 250 y 200 partículas, respectivamente, se determinó que el coloide posee un tamaño promedio del coloide $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G}_2$ es de 2.66 ± 0.29 nm y 2.84 ± 0.40 nm, para el coloide $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G}_2$. Así como una distribución normal en el tamaño de ambos compósitos. Ambos tamaños promedio son ligeramente mayores a los calculado para el resto de los compósitos dendrón-nanopartícula de Ru^0 , aún si se toma en cuenta la desviación estándar de cada uno de los compósitos. Esto se puede deber a la mayor cercanía entre las nanopartículas, permitida por los dendrones, que estimula una mayor migración de los átomos de nanopartículas más pequeñas a las más grandes, en un proceso conocido como “maduración de Ostwald” (*Ostwald Ripening*) [189].

Al obtener micrografías de alta resolución de algunas nanopartículas aisladas, como se puede observar en los recuadros de la *Figura 5.051*, se pudo determinar a través de la aplicación de la transformada de Fourier sobre las imágenes que las nanopartículas corresponden a nanocristales de rutenio(0), con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Se complementó el estudio de microscopia electrónica de transmisión, con la obtención del espectro de dispersión de energía (EDS, visible en la *Figura B.10* y *Figura B.11*), donde se pudieron detectar a los elementos: carbono, oxígeno, fósforo y azufre, los indicativos de la presencia de los dendrones C_{12}G_2 y C_{16}G_2 ; rutenio, debido a las nanopartículas de rutenio; y los elementos característicos de la rejilla de microscopia. Éstos son los mismos resultados obtenidos para los demás coloides, con lo que se confirma la presencia de los dendrones en la superficie de las nanopartículas de rutenio(0), los responsables de la estabilidad de las últimas

Más adelante, cuando se debió repetir la síntesis de los compuesto de segunda generación para suspender en THF seco, se observó el mismo comportamiento para los dos compósitos: la formación de islas de nanopartículas cercanas. Los estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se muestran en la *Figura 5.052*.

Es importante mencionar que estos coloides de segunda generación, a pesar de mantenerse bajo atmósfera inerte (Ar), también tienen un tiempo de permanencia en suspensión menor a los observados en los compósitos de generación de dendrón más pequeña, ligeramente menor a tres meses. Ya que transcurrido este tiempo, se presenta un poco de polvo al fondo del matraz de almacenamiento. No obstante, esta situación se remedia al volver a agitar los coloides, tras lo cual permanece en suspensión durante más de dos meses.

De nuevo se realizaron estadísticas de tamaño promedio para ambos compósitos, sobre 250 y 200 partículas, respectivamente (mostradas en las *Figura 5.052.c* y *Figura 5.052.d*), a partir de las cuales se determinó que el tamaño promedio de es 2.44 ± 0.26 nm y 2.81 ± 0.44 nm, para los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G}_2$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G}_2$. Estos tamaños también son ligeramente mayores a los calculados para los mismos compósitos dispersados en tolueno. Sin embargo, si se toman en cuenta las desviaciones estándar, este ligero cambio en los tamaños promedio no es significativo.

En el presente estudio de microscopía electrónica de transmisión sobre ambos compósitos de segunda generación también hizo posible obtener imágenes de alta resolución de cristales, a los cuales se les aplicó la transformada de Fourier (mostrados en los recuadros de la *Figura 5.052*), para poder determinar que dichos nanocristales corresponden a rutenio cerovalente, con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

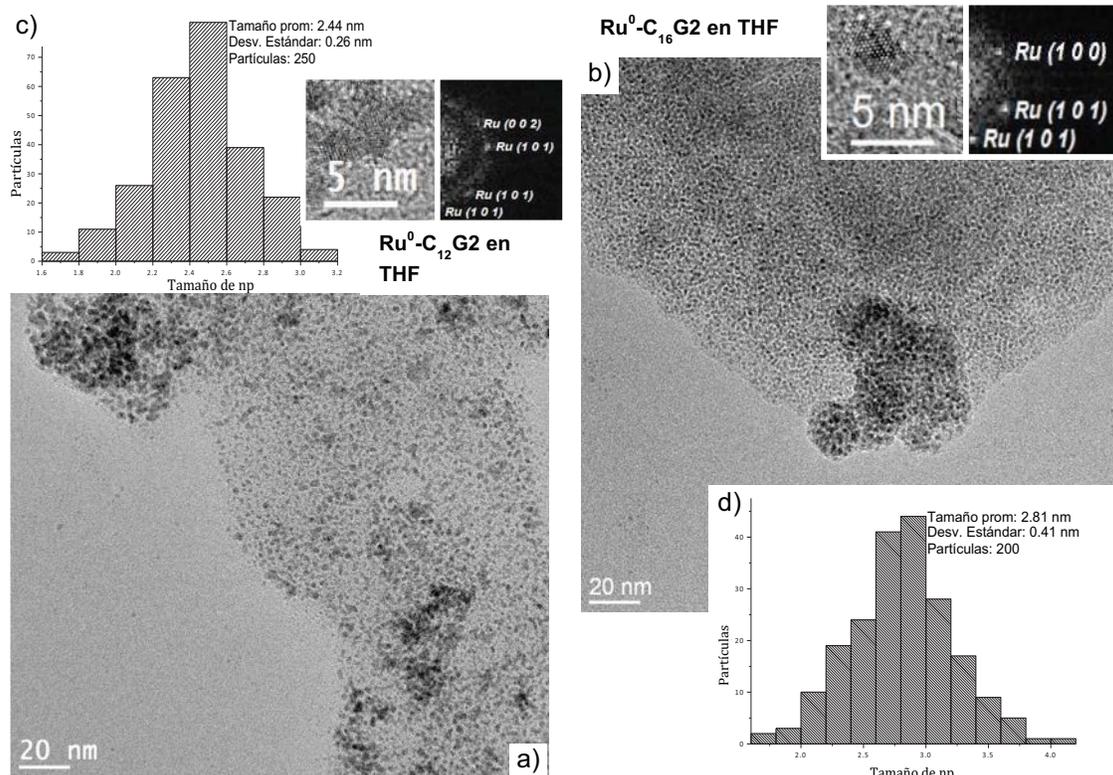


Figura 5.052. Micrografía electrónica de transmisión de los compósitos Ru⁰-C₁₂G2 (a) y Ru⁰-C₁₆G2 (b) dispersados en THF, donde se muestran redes de nanopartículas; histogramas de dispersión de tamaño de nanopartícula a partir de los cuales se calcularon tamaños promedio de 2.44 ± 0.26 nm (c) y 2.81 ± 0.41 nm (d), respectivamente. En ambos recuadros se pueden ver dos cristales aislados de los compósitos de segunda generación, a los cuales se les aplicó la transformada de Fourier para obtener el difractograma de electrones correspondiente, también presentados en los recuadros, con los que se confirma la presencia de rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Finalmente, e los espectros de dispersión de energía (*Figura B.12* y *Figura B.13*), suplementarios a HR-TEM, determina que las nanopartículas se encuentran libres de subproductos, al detectar únicamente a los elementos presentes en la estructura de los dendrones de segunda generación (carbono, oxígeno, carbono y azufre), así como el rutenio de las nanopartículas y los elementos de la rejilla de microscopía.

Uno de los estudios que brindó más información sobre la estructura de los compósito fue la espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido de los núcleos protón, carbono-13 y fósforo-31 del compósito (¹H, ¹³C y ³¹P MAS NMR), por lo cual se realizaron los mismos estudios para los compósitos de segunda generación (mostrados en las *Serie de Espectros 24* y *Serie de Espectros 25*).

En los espectros de resonancia de protón fue posible extraer muy poca información, ya que, de nuevo, únicamente se detectaron dos bandas muy anchas en:

^1H MAS NMR: $\delta = 0.3\text{-}3.2$ (*m*), 7.1 (*s br*) ppm.

Para el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$.

Y en:

^1H MAS NMR: $\delta = 0.2\text{-}3.59$ (*m*), 6.92 (*s br*) ppm.

Para el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$.

De las cuales, a pesar de que se pueden llegar a relacionar con las fracciones alifática (0.2-3 ppm) y aromática (centrada en ≈ 7 ppm) de los dendrones $\text{C}_{12}\text{G2}$ y $\text{C}_{16}\text{G2}$ (*Espectros 16* y *Serie de Espectros 19*), en realidad no son lo suficientemente claras como para asegurarlo con alguna certidumbre.

Por el contrario, y al igual que ha pasado con los compósitos anteriores, en el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (*Figura 5.053.a* y *Figura 5.053.b*) las señales detectadas en:

^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.59$ (*br s*, C_1), 23.23-32.49 (*m*), 68.17 (*br s*, C_3), 111.31-140 (*m*), 161.51 (*br s*, C_0^1) ppm.

Para el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$.

Y en:

^{13}C MAS NMR: $\delta = 14.20$ (*br s*, C_1), 22.54-32.43 (*m*), 67.54 (*br s*, C_3), 115-143 (*m*), 152.03 (*br s*, C_1^1 , C_2^1) 160.31 (*br s*, C_0^1) ppm.

Para el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$.

De estos carbonos, la mayoría pueden ser asignados indudablemente a carbonos en las estructuras de los dendrones de segunda generación $\text{C}_{12}\text{G2}$ y $\text{C}_{16}\text{G2}$ (ver espectro en la *Serie de espectros 16* y *Serie de Espectros 19*). Las demás señales, anchas y menos definidas, ya antes observadas en los otros espectros de resonancia en sólido de carbono-13, parecen corresponder a las fracciones alifática (22-32 ppm) y aromática (111-143 ppm) de las mismas moléculas orgánicas.

Aún más, si se comparan los espectro de resonancia en estado sólido de ambos compósitos, $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ (*Figura 5.053.a* y *Figura 5.053.c*), con los espectros de resonancia en disolución de los dendrones (CDCl_3 y CD_2Cl_2 , respectivamente, en *Figura 5.053.b* y *Figura 5.053.d*), se puede ver que el perfil, más ancho y menos definido de los espectros de los compósitos corresponden a los espectros definidos de los dendrones de segunda generación.

Con este resultado, se puede asumir con razonable confianza que los dendrones de segunda generación se encuentran en la superficie de las nanopartículas de rutenio(0) y que sus estructuras se están razonablemente intactas, a pesar del tiempo de molienda.

En cuanto a los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido de fósforo-31 (^{31}P MAS NMR) de los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ (*Figura 5.054*), se pudieron detectar dos grupos de señales:

Las señales localizadas son:

^{31}P MAS NMR: $\delta = 27.21$ (*br s*, P'), 76.88 (*br s*, P_0 , P_1) ppm.

En adición a un satélite de giro, en -20 ppm, para el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$.

Y en:

^{31}P MAS NMR: $\delta = -5.93$ (*br s*, P'_{libre}), 25.76 (*br s*, P'), 63.01 (*br s*, P_0 , P_1) ppm.

Para el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$.

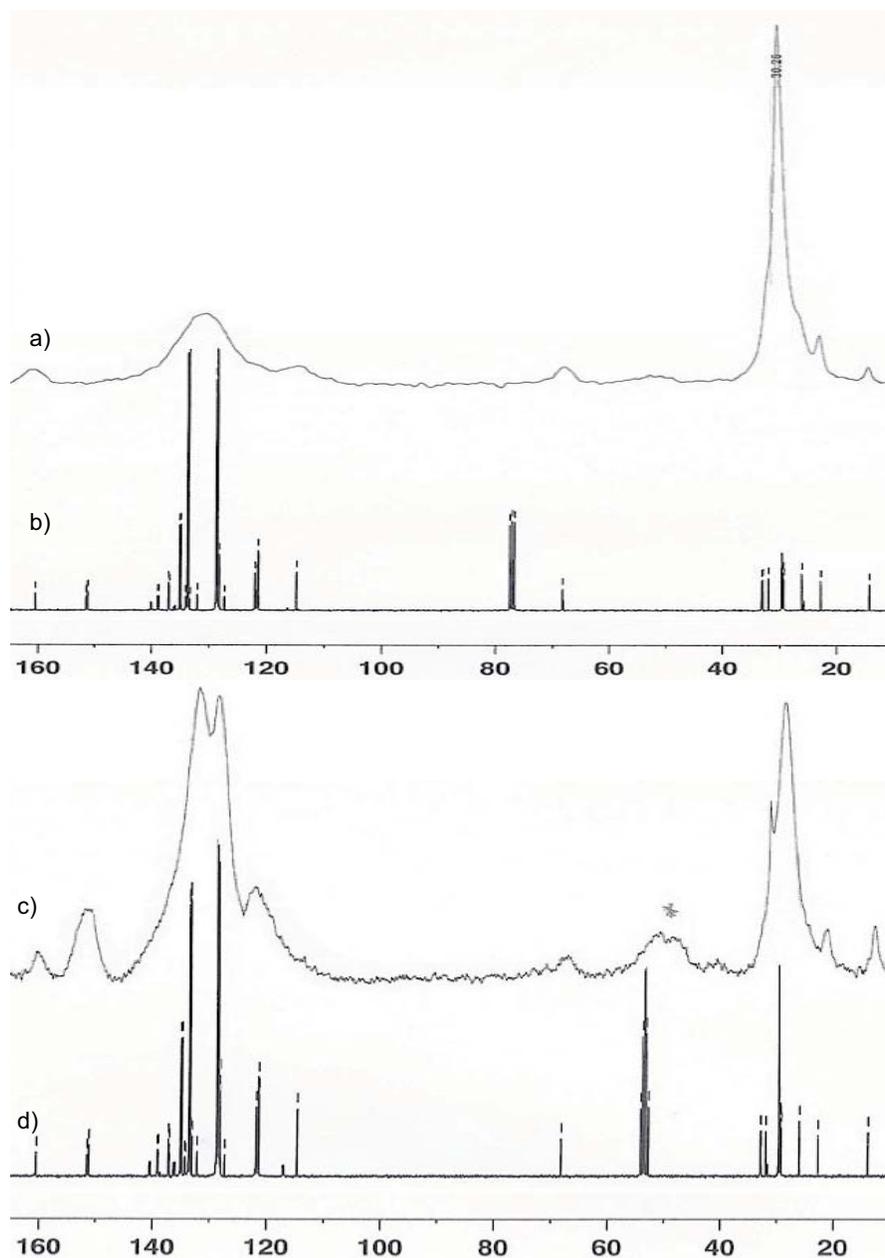


Figura 5.053. Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 en estado sólido de los compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G}_2$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G}_2$ (c); y en disolución de los dendrones C_{12}G_2 (b) y C_{16}G_2 (d), en CDCl_3 y CD_2Cl_2 respectivamente. Los espectros en estado sólido de los compósitos parecen corresponder a los espectros de los dendrones de segunda generación en disolución.

La primera señal del compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G}_2$ se localiza a 76.88 ppm, 10 ppm a campo más bajo de lo que se ha observado anteriormente, parece pertenecer a una especie de fósforos con poca electronegatividad. Como ha estado ocurriendo con los dendrones de generaciones más pequeñas, probablemente se deba a los dos fósforos(V) en la estructura del dendrón (P_0 y P_1). Estos aparecen como un singulete debido a la gran similitud entre los entornos químicos de ambos fósforos, los cuales no pueden ser diferenciados por esta técnica. El hecho de que aparezcan 10 ppm a campo más alto con respecto a los demás fósforos(V) antes observados, se puede deber a que se encuentra

cerca de un satélite de giro. Esto causa que la señal sea más ancha y desplazada con respecto a la señal en ausencia del satélite.

Por el contrario, en el caso del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ se presentó una señal en 63 ppm, en concordancia con los espectros de resonancia de sólidos de los demás compósitos, por lo que se pueden asignar a los fósforos (P=S) en la estructura de los dendrones $\text{C}_{16}\text{G2}$.

El otro conjunto de señales, localizadas entre 27-25 ppm, pueden ser fácilmente asignadas a los fósforos presentes en los grupos funcionales trifenílfosfina del dendrón en interacción (enlace de coordinación) con la superficie de las nanopartículas de rutenio.

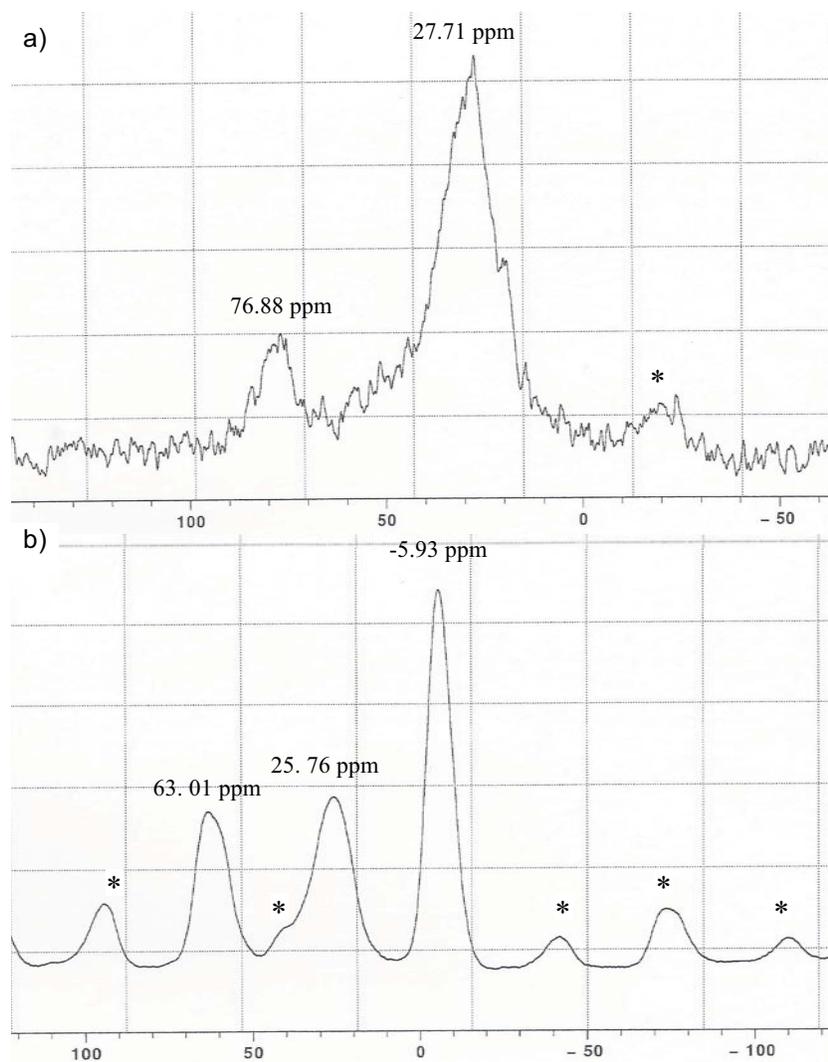


Figura 5.054. Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido de fósforo-31 (^{31}P MAS NMR) de dos muestra de los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ (a) y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$ (b).

Así mismo, para el caso del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$, si se consultan todos los espectros obtenidos para esta muestra en estado sólido, en la *Serie de espectros 26*, se puede observar otro espectro de fósforo-31 (^{31}P MAS NMR), realizado a otra velocidad de giro, a 10 kHz. Si se compara con el presente espectro, obtenido girando el portamuestras a 8 kHz (*Figura 5.054.b*), se puede ilustrar muy claramente el efecto de los satélites de giro y cómo es que se localizan: Se puede

percibir que las señales en -77, -56, -35, 15, 43, 113 y 165 ppm, todas marcadas con (*) en la *Figura 5.096* desaparecen y en su lugar aparecen otras señales en -64, -125 y -194 ppm. Por el contrario, las señales de resonancia permanecen en la misma zona.

Finalmente, llamó la atención la presencia de una señal en -5.9 ppm, para el compósito Ru⁰-C₁₆G2, por lo que se decidió correr una muestra del dendrón C₁₆G2 en resonancia de sólidos. El espectro resultante se muestra en la *Figura 5.055*. En él, se pueden observar dos señales, en:

³¹P MAS NMR: $\delta = -6.24$ (*br s*, P'), 63.66 (*br s*, P₀, P₁) ppm.

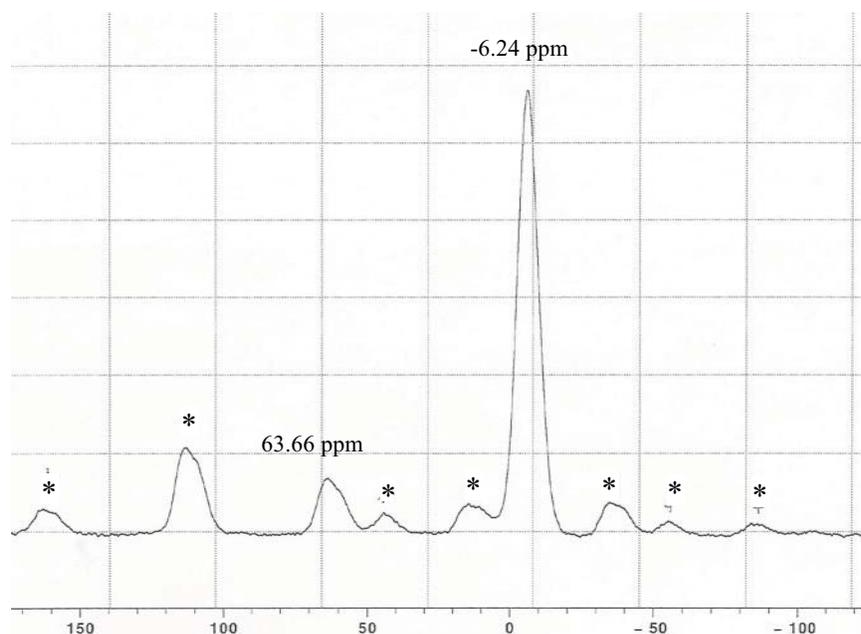


Figura 5.055. Espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido del núcleo fósforo-31 (³¹P MAS NMR) de una muestra del dendrón C₁₆G2 puro. En adición a seis satélites de giro (*), se detectaron dos señales en 63.66 y en -6.24 ppm. La primera señal corresponde a los fósforos(V) en la estructura del dendrón; en tanto la última señal corresponde al fósforo(III) de la trifenilfosfina libre.

Ambas señales son claramente asignables a el fragmento trifenilfosfina del dendrón (-6.24 ppm) y a los fósforos (P=S) en el esqueleto de las moléculas dendriméricas.

Así, se puede asumir que la señal a -5.93 ppm en el espectro de resonancia de sólidos del compósito Ru⁰-C₁₆G2 se deba a la presencia de grupos funcionales trifenilfosfina libres de interacción (coordinación) con la superficie de las nanopartículas.

Es posible que la presencia de esta señal en -5.93 ppm, sea también el responsable del tamaño promedio de partícula sensiblemente mayor a los tamaños promedio observados en los demás compósitos. Ya que no todas las moléculas de dendrón de segunda generación, C₁₆G2, están en interacción con la superficie de las nanopartículas recién formadas, éstas han podido crecer más, ya sea durante su formación, mediante la menor limitación en su crecimiento por menor presencia del dendrón en superficies recién formadas; o una vez que se han suspendido en el medio líquido (tolueno o THF), debido a procesos de crecimiento y estabilización de nanopartículas más grandes a expensas de la destrucción de nanopartículas pequeñas (*Ostwald ripening* [189]).

Todos los compósitos son estables como coloides, ya que tienen un tiempo de permanencia en dispersión mayor a dos meses, en el caso del menos estable, aumentando conforme disminuye la generación del dendrón, de tal manera que con las generaciones cero ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$), se obtienen tintas negras que no precipitan, antes se evapora el disolvente en el que se encuentran y quedan películas al fondo del matraz de almacenamiento. Estas películas, no obstante, pudieron ser resuspendida sin problemas, tanto en tolueno como en THF secos. Para los compósitos de primera generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G1}$), ocurre algo similar, existe un tiempo de permanencia mayor a tres meses para ambos; no obstante, pasado este tiempo se presentan algunos precipitados negros al fondo del matraz, que pueden ser resuspendidos al agitar. Con los dendrones de segunda generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G2}$), el tiempo de permanencia en dispersión fue inferior a tres meses; sin embargo, al agitar, los precipitados se pudieron resuspender durante dos meses más.

En cuanto a las aglomeraciones presentadas, los compósitos de generación cero ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$), presentan prácticamente nulas aglomeraciones, en concordancia con la estabilidad de las dispersiones. Al aumentar la generación, se presentan algunas aglomeraciones, como se hizo evidente en las distintas micrografías de los dendrones de primer y segunda generación, aumentando conforme disminuía la estabilidad en dispersión. De tal manera que para los compósitos de segunda generación, con películas de partículas muy cercanas las unas a las otras, el tiempo de permanencia en dispersión es de dos meses

En todos los casos, como se pudo determinar por medio de espectroscopia por energía dispersiva de Rayos X (EDS) no se han detectado productos secundarios (boratos, cloruros o cationes sodio). Estos resultados fueron confirmados a través de espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X (XPS), realizados sobre los compósitos de generación 0 ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$). Por lo cual, se confirma que el método de síntesis es efectivo y elimina impurezas en el medio.

Así mismo, como se puede ver en la *Tabla 5.01*, todos los sistemas dendrón-nanopartícula presentan tamaños de partícula promedio entre 2 y 3 nm. En las dos primeras generaciones, los tamaños son prácticamente el mismos, con desviaciones estándar parecidas. Por el contrario, en los compósitos de segunda generación se calcularon tamaños mayores, siendo el dendrón $\text{C}_{16}\text{G2}$, el que permitió el mayor crecimiento de nanopartícula.

Se propone que el aumento en el tamaño se debe a que conforme aumenta la generación de las moléculas dendríméricas la relación cadena alifática:grupo funcional trifenilfosfina disminuye (1:1, 1:2 y 1:4, para las generaciones cero, primera y segunda, respectivamente), lo cual hace posible una mayor cercanía entre las nanopartículas. Lo que a su vez conduce a un fenómeno conocido como "madurado de Ostwald" (*Ostwald ripening*) caracterizado por la migración de átomos de la superficie de las nanopartículas, provocando el crecimiento de nanopartículas grandes a costa de las pequeñas.

Tabla 5.01. Resumen de tamaños de nanopartícula determinados para los seis compósitos, dispersados en tolueno y en THF.

Disolvente	Tolueno		THF	
	Tamaño (nm)	Desv.Est. (\pm nm)	Tamaño (nm)	Desv.Est. (\pm nm)
$\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$	2.20	0.37	1.99	0.27
$\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$	1.98	0.31	2.09	0.32
$\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$	2.24	0.22	2.10	0.33
$\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$	2.27	0.29	2.06	0.33
$\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$	2.66	0.29	2.44	0.26
$\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$	2.84	0.40	2.81	0.41

En cuanto a la determinación del estado de oxidación de las nanopartículas de rutenio sintetizadas en presencia de dendrones fosforados, éste ha sido confirmado a través de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y los patrones de difracción electrónica

calculados a partir de las micrografías obtenidas. En todos los casos obtenidos, se confirmó que los cristales eran de rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663). No obstante, al intentar utilizar la espectroscopia que anteriormente había demostrado ser más efectiva para lograr este objetivo, se presentó el problema de la utilización de moléculas orgánicas que interfieren con la caracterización de nanopartículas de rutenio que provocó un traslape entre la señal de carbono (1s) con la señal más útil del rutenio (3d). Esto ha inhibido el análisis. Sin embargo, ya que se había comprobado la pureza de las nanopartículas en ausencia de los dendrones, dado que se sabe que es más difícil obtener nanopartículas en ausencia de estabilizantes ya que son más reactivas, es razonable asumir que los compósitos obtenidos por los mismos medios también están compuestos por nanopartículas cerovalentes.

Así mismo, esta suposición se ha visto reforzada por el análisis del compósito Ru⁰-C₁₂G1, por medio de difracción de rayos X de polvos nanocristalinos (XRD), donde se pudieron observar algunas de las familias de difracción, (1 0 0) y una banda que engloba a las familias (0 0 2) y (1 0 1), correspondientes a rutenio cerovalente con celda hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Finalmente, a pesar de que ha sido claro que todos los compósitos presentan partículas esféricas y pequeñas en interacción con los dendrones de las tres generaciones, esto mostrado a través de resonancia magnética nuclear en estado sólido; en adición al aspecto poco aglomerado de las nanopartículas, como se ha mostrado a través de estudios de microscopia electrónica de transmisión, ha permanecido la duda sobre el tipo de interacción que posee, ya que la señal que da más información sobre el tipo de interacción presentada, en resonancia de fósforo-31, entre 25-29 ppm, puede deberse a dos especies:

a) Interacción, por medio de enlaces de coordinación, entre las fracciones trifenilfosfina de los dendrones con la superficie de las nanopartículas de rutenio sintetizadas

b) Oxidación completa de los grupos funcionales trifenilfosfina, los cuales también pueden interaccionar con las superficies de las nanopartículas. No obstante, la reacción es menos efectiva.

Para poder elucidar entre estas dos opciones, se realizó el estudio presentado en la siguiente sección.

5.3.4. Pruebas de oxidación del dendrón C₁₂G2 para identificar la señal en 26-27 ppm detectada en ³¹P MAS NMR

El primer experimento consistió en mezclar cloruro de rutenio comercial con el dendrón C₁₂G2 en THF. Esta mezcla, color café oscuro, se dejó agitando bajo condiciones experimentales, para tomar una muestra, la cual fue evaporada a sequedad y posteriormente redisuelta en tetrahydrofurano deuterado (THF-d₈), para poder obtener un espectro de resonancia de fósforo-31 una hora después de realizada la mezcla. Este espectro se muestra en la *Figura 5.056*.

En este espectro se observan tres señales en:

³¹P{¹H} NMR (THF-d₈, 121.50 MHz): $\delta = 21.31$ (s, P¹), 58.63 (s, P₁), 60.28 (s, P₀)

Las primeras dos, en 60.28 y 58.63 ppm, son claramente asignables a las especies de fósforo(V), P₀ y P₁, presentes en la estructura del dendrón (sección 2.3.1.C₁₂G2), como se ha caracterizado previamente. Así mismo, son fácilmente discernibles por la diferencia en la intensidad de ambas señales, congruentes, aunque aproximadas, con la relación 1:2, debido a que existen un fósforo P₀ por dos fósforos P₁ en la estructura del dendrón.

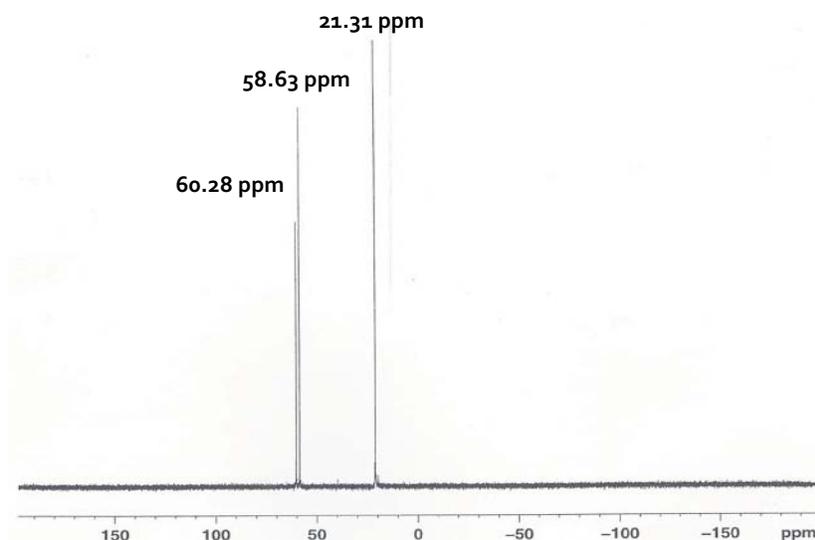


Figura 5.056. Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución de fósforo-31 (^{31}P NMR, THF- d_8) de una mezcla de cloruro de rutenio comercial con el dendrón $\text{C}_{12}\text{G2}$ 1 h después de permanecer en agitación. El pico original, en -6.44 ppm, de las fracciones trifenilfosfina del dendrón, se ha desplazado a 21.31 ppm.

La tercera señal, que no aparecía previamente en el espectro de resonancia del dendrón puro, aparece en 21.31 ppm. Este puede ser asignado a: a) la coordinación entre los grupos funcionales trifenilfosfina del dendrón o, b) el óxido de la trifenilfosfina. Ya que se sabe que ambas especies aparecen en una zona similar [184].

La mezcla de reacción de dejó en agitación bajo condiciones ambientales durante 48 horas adicionales, hasta cumplir tres días de reacción. El aspecto de la disolución cambió a un rojo ladrillo, durante este tiempo.

A continuación, se tomó otra muestra y se volvió a evaporar a sequedad, para redissolver en THF deuterado y tomar un espectro de resonancia de fósforo-31 72 horas después de iniciada la síntesis (mostrado en la *Figura 5.057*), y detectar si existen nuevas señales que indiquen nuevas especies. Una de las especies más esperadas en la formación de óxido de trifenilfosfina, si no se formó durante la fase inicial, el cual se había observado que se forma lentamente al manipular a los dendrones en ambientes no controlados (disolvente desgasificado).

En este espectro se pueden ver, una vez más tres señales localizadas en:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 121.50 MHz): $\delta = 21.73$ (s, P'), 58.59 (s, P_1), 60.23 (s, P_0)

Estas señales son prácticamente las mismas a las observadas en el espectro anterior (*Figura 5.056*), por lo que se hace evidente que la especie formada durante la hora transcurrida después de la adición de la sal precursora de rutenio al dendrón de segunda generación, con señal característica en 21 ppm es bastante estable y se formó rápidamente.

Después de transcurridas 72 horas, se decidió agregar al agente reductor, borohidruro de sodio (NaBH_4), de forma análoga a como se realiza la síntesis coloidal desarrollada por el grupo de Crooks [109,173]. La disolución originalmente rojo oscuro, cambió casi inmediatamente a un color negro. De esta dispersión, se tomó otra muestra, se evaporó y volvió a suspender en THF deuterado (THF- d_8). El espectro de resonancia en líquido de fósforo-31 tomado a esta muestra, se puede observar en la *Figura 5.057*.

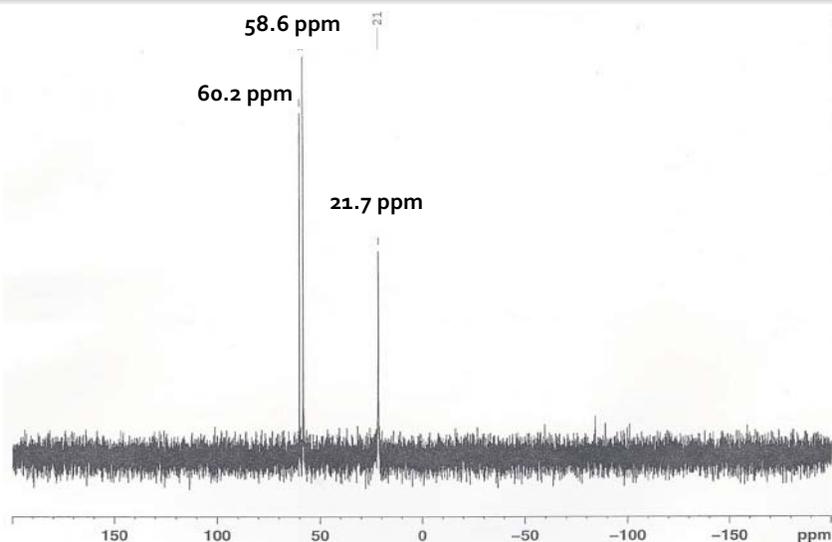


Figura 5.057. Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución de fósforo-31 (^{31}P NMR, THF-d_8) de una muestra de cloruro de rutenio comercial y el dendrón C_{12}G_2 , después de 72 horas. No existe una diferencia entre los picos detectados en el experimento una hora después de reacción y este espectro.

Una vez más, se observan tres señales en:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d_8 , 121.50 MHz): $\delta = 23.11$ (s, P'), 60.82 (s, P_1), 62.14 (s, P_0)

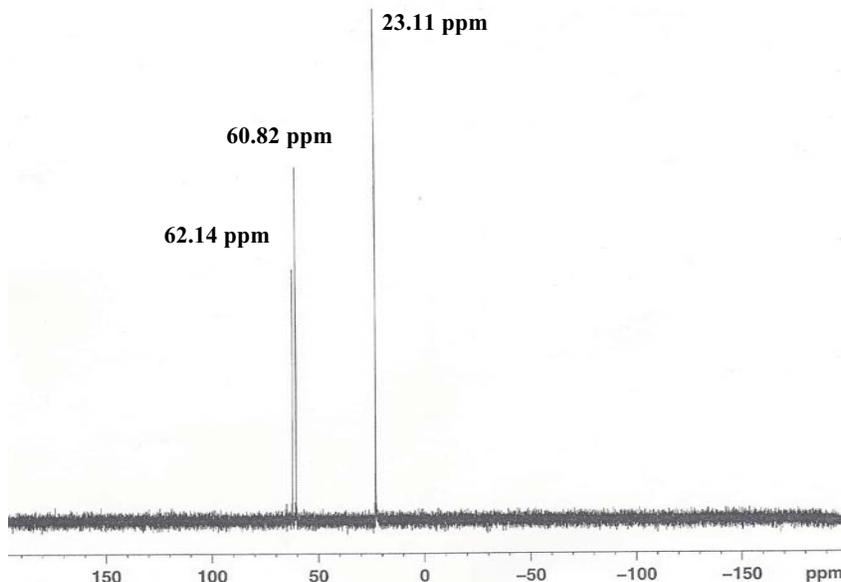


Figura 5.058. Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución del núcleo fósforo-31 (^{31}P NMR, THF-d_8) de una muestra de cloruro comercial y el dendrón C_{12}G_2 , después de reducir con borohidruro de sodio. Tampoco parece haber una diferencia sustancial entre este espectro y el obtenido antes de agregar el borohidruro.

Son prácticamente las mismas señales. El desplazamiento de 21.7 a 23.11 ppm, podría ser indicativo del cambio de estado de oxidación del rutenio. No obstante, se podría deber también a que

el anclaje de la señal del disolvente deuterado, usado como estándar interno, pudo no ser muy buena y se pudo haber desplazado 2 ppm todo el espectro. Esto explicaría que las otras dos señales se encuentren también 2 ppm alejadas de las señales presentadas en los espectros anteriores (*Figura 5.056* y *Figura 5.057*).

No obstante, se puede ver una vez más que la señal en 21-23 ppm se mantiene. Con lo cual se puede asumir que los esqueletos de los dendrones se mantienen razonablemente intactos y que la interacción entre el rutenio y las moléculas dendriméricas debe ocurrir a través de los grupos funcionales trifenilfosfina, presumiblemente por la formación de un enlace de coordinación Ru-P.

Para probar la identidad de la misma se realizó el segundo experimento. Éste, consistió en agregar un pequeño exceso de un oxidante fuerte (H_2O_2) a una disolución del dendrón $C_{12}G_2$ en THF; para posteriormente, tomar una muestra de la mezcla, evaporar a sequedad, redissolver en tetrahidrofurano deuterado (THF- d_8) y obtener el espectro de resonancia magnética nuclear en estado líquido de fósforo-31 (^{31}P MAS NMR). El espectro resultante se puede ver en la *Figura 5.059*.

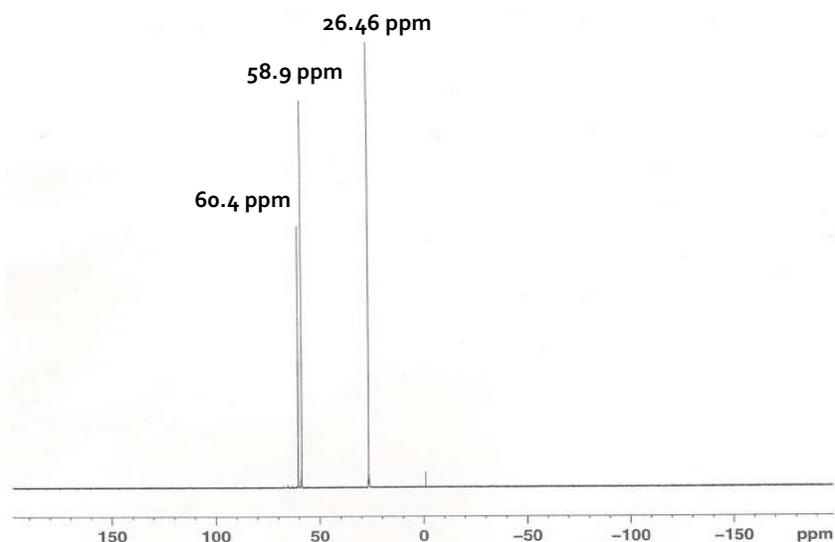


Figura 5.059. Espectro de resonancia magnética nuclear en disolución (^{31}P NMR, THF- d_8) de una muestra del dendrón $C_{12}G_2$, después de agregar un pequeño exceso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se observa la formación del óxido de los grupos funcionales trifenilfosfina (26.46 ppm) y la parcial destrucción del dendrón (0 ppm).

Al hacer este experimento se deseaba caracterizar al óxido de las fracciones trifenilfosfina del dendrón $C_{12}G_2$. Y, en efecto, al observar el espectro de carbono-13, se puede ver que la señal originalmente ubicada en -6.44 ppm (sección 2.3.1. $C_{12}G_2$), correspondiente a la trifenilfosfina, ha desaparecido. En su lugar, ha aparecido otra señal, a 26.5 ppm, que se puede asignar sin duda alguna al óxido de la trifenilfosfina.

Las otras dos señales, en 58.9 y 60.4 ppm, son debidas a las especies de fósforo(V) presentes en el esqueleto del dendrón, $C_{12}G_2$, como ya se había visto durante la caracterización del mismo (sección 2.3.1. $C_{12}G_2$).

Adicionalmente a estas tres señales, se presenta una cuarta, en 0 ppm. Esta se debe a un producto de descomposición del dendrón debido a las condiciones oxidantes tan fuertes. Este puede ser un fosfato [184].

Como ya se había dicho antes, ambas señales, tanto la señal correspondiente a la trifenilfosfina coordinada a rutenio como la señal del óxido de la trifenilfosfina, aparecen en una zona

muy cercana (20-30 ppm). Sin embargo, a través de resonancia magnética nuclear en disolución, sí es posible discernir entre ambas señales. Ya que la primera aparece en 32.11 ppm, en tanto la segunda aparece a 3.35 ppm, a 26.46 ppm. Si bien esta no es una diferencia grande, sí es suficiente como para diferenciar entre ambas especies.

Con esto, se concluye que la señal observada en 21-23 ppm, se debe a la formación de un compuesto de coordinación entre el átomo de Ru y las fracciones trifenilfosfina del dendrón.

En consecuencia, al analizar por medio de resonancia en disolución, y observar que el primer experimento muestra que está favorecida la formación del enlace de coordinación por encima de la formación del óxido, aún a pesar de que se trabajó bajo condiciones ambientales y con un disolvente no desgasificado, y la subsecuente no formación del óxido durante los tres siguientes días, no obstante su permanencia bajo condiciones ambientales, da una idea más clara acerca de la identidad de la señal que se ha estado detectando en resonancia magnética nuclear de los compósitos sintetizados. Se puede ver que es más rápida la formación de enlaces de coordinación entre trifenilfosfina y rutenio, por encima de la oxidación de la especie de fósforo(III).

Más aún, al analizar más de cerca las *Figura 5.056*, *Figura 5.057* y *Figuras 5.058* es claro que no se detecta otra señal en 26-27 ppm, indicativa de óxido, a pesar de se trabajó sin atmósfera controlada, con lo cual se establece que la presencia del catión Ru^{n+} inhiben la formación de óxidos. Algo que sucede usualmente y de forma lenta, al trabajar en ausencia de atmósfera controlada. Esto prueba lo que ya se sabe en la literatura, que la formación de enlaces de coordinación estabiliza y evita la oxidación de las fosfinas [187].

Con lo cual, al trabajar en medio sólido, empleando una técnica de síntesis mecanoquímica, que acelera los procesos mediante la molienda de reactivos, es de esperarse que se favorezca aún más la interacción y formación de enlaces entre el dendrón de segunda generación y las especies de rutenio. De esta manera, evitando la subsecuente oxidación de las fracciones trifenilfosfina en la molécula orgánica.

Se debe tomar en cuenta también, la existencia de especies libres del dendrón, al sintetizar el compósito $Ru^0-C_{16}G2$ (sección 3.3. $Ru^0-C_{16}G2$). Esta evidencia muestra que el proceso de oxidación es lento, ya que este dendrón libre no sufrió oxidación durante los 25 minutos de molienda.

Como nota adicional, se debe mencionar que, a pesar de que la reacción de formación de las nanopartículas ocurre en presencia de oxígeno, y esto puede provocar la presencia de cierta fracción de óxido de fosfina, se debe tomar en cuenta también, al agente reductor que participa en la reacción y de manera más efectiva, ya que ha inhibido la formación de óxidos en la superficie de las nanopartículas.

Por tales motivos, es racional asumir que las señales que se detectan a través de resonancia magnética nuclear en sólido del núcleo fósforo-31 para los compósitos nanopartículas de rutenio-dendrón (en 25-30 ppm), pertenezcan mayoritariamente a la interacción rutenio-dendrón. Y en menor grado, a óxidos del dendrón.

Cualquiera que sea el caso, es claro que son los dendrones, a través de los grupos funcionales trifenilfosfina ya sean oxidados o en su estado inicial, los que estabilizan la superficie de las nanopartículas, haciéndolas menos propensas a aglomeración y precipitación. Se asume que esta estabilización ocurre por medio de un enlace de coordinación.

5.4. Aplicación catalítica: Hidrogenación de estireno

5.4.1. Optimización de condiciones de reacción

Para poder realizar las pruebas de catálisis, fue necesario eliminar el disolvente en el cual se dispersaron los coloides de los compósitos (tolueno). Esto se realizó evaporando al vacío cada una de las dispersiones durante toda la noche, tras lo cual se re-suspendieron los compósitos en THF y se usaron como catalizadores.

Para realizar las pruebas de optimización, se utilizó el compósito $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$.

Lo primero que se hizo fue variar las condiciones de temperatura, iniciando desde 100 °C durante 24 h, a una concentración de catalizador de Ru 1.0 %. El primer parámetro de medición de la efectividad del catalizador fue el consumo de estireno. Durante este ensayo se observó, a través de cromatografía de gases, que el estireno se consumía por completo con estas condiciones de reacción, se cambiaron a 100 °C durante 15 h, 0.5% de catalizador.

Ya que se observó el mismo comportamiento, el consumo total del reactivo, las condiciones se cambiaron a 100 °C, 15 h, 0.5%

Una vez más se observó el consumo cuantitativo del estireno, por lo que se disminuyó el tiempo de reacción a 3.5 h, 70 °C, 0.5% de catalizador.

Ya que el anterior ensayo mostró una vez más un consumo total del reactivo, se establecieron las condiciones finales como 3.5 h, 40 °C, 0.5% de catalizador.

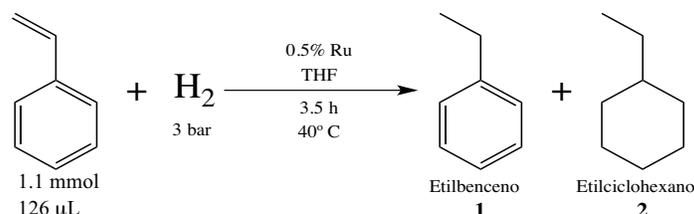
Se decidió no disminuir aún más la última variable, la concentración del catalizador, ya que debido a que el cálculo de la concentración del catalizador está basada en cálculo teóricos más que en mediciones exactas, ya que para saber la cantidad de catalizador utilizado, se debe hacer un cálculo teórico sobre el tamaño de nanopartícula promedio en cada caso, así como la cantidad de átomos de rutenio superficial libres de dendrones y disponibles para catalizar la reacción. Debido a esto una disminución mayor en la concentración de rutenio, podría acarrear problemas de reproducibilidad posteriores.

Así mismo, no se disminuyó aún más la temperatura de calentamiento, ya que como las pruebas se realizaron en verano, el disminuir más la temperatura podría conllevar algunas inexactitudes en la medición de ésta.

De la misma manera, se decidió no disminuir más los tiempos de reacción, ya que se sabe que en muchos casos donde se utilizan nanopartículas como catalizadores, éstas necesitan algún tiempo de inducción para que puedan iniciar el proceso de catálisis [141]. Y si se disminuían demasiado los tiempos de reacción, los resultados obtenidos podrían responder más a efectos de inducción de la reacción, más que a la actividad del catalizador.

5.4.2. Pruebas catalíticas con dispersiones en tolueno

Una vez realizadas las curvas de calibración para obtener una cuantificación en los resultados, se usaron las condiciones ya antes establecidas:



Los resultados obtenidos para cada tipo de compósito utilizado como catalizador se muestran en la *Tabla 5.02*. Excepto en un caso (con el compósito de segunda generación $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$), cada reacción se realizó por triplicado con el objetivo de confirmar una reproducibilidad en las pruebas catalíticas.

El catalizador fue utilizado con una concentración teórica de 0.5%. No obstante, en dos reacciones, por el contrario se realizaron con una concentración menor (0.1%) con el objetivo de determinar si a menor concentración los compósitos eran todavía buenos catalizadores.

Es importante mencionar que la aparente disparidad entre los resultados de conversión y rendimiento, siendo la conversión generalmente mayor, se debe a que tanto el reactivo como el

producto son muy volátiles, aún bajo condiciones ambientales, por lo cual en ocasiones ocurrió una pérdida de estireno o etilbenceno antes de que éstos pudieran medirse.

Tabla 5.02. Resultados obtenidos para la hidrogenación catalítica de estireno mediada por los compósitos NPs de Ru⁰-dendrán PPH. Condiciones de reacción: 1.1 mmol estireno, 3 bar H₂, 0.35% Ru cat, 3.5 h, 40 °C; ^b 1.1 mmol estireno, 3 bar H₂, 0.1% Ru cat, 3.5 h.

Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento 1 (%)	Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento 1 (%)
Ru-C ₁₂ G0	54.40	43.18	Ru-C ₁₆ G0	97.69	97.69
Ru-C ₁₂ G0	14.55	2.86	Ru-C ₁₆ G0	13.65	2.22
Ru-C ₁₂ G0	97.67	94.07	Ru-C ₁₆ G0	6.67	2.10
Ru-C ₁₂ G1	14.89	2.06	Ru-C ₁₆ G1	15.81	17.20
Ru-C ₁₂ G1	95.38	91.07	Ru-C ₁₆ G1	94.06	96.76
Ru-C ₁₂ G1	16.82	11.37	Ru-C ₁₆ G1 ^b	22.02	8.90
Ru-C ₁₂ G2	94.44	90.14	Ru-C ₁₆ G2	97.45	94.71
Ru-C ₁₂ G2	97.47	93.25	Ru-C ₁₆ G2	97.73	96.73
Ru-C ₁₂ G2	88.54	83.53	Ru-C ₁₆ G2 ^b	93.62	92.83

^b Catalizador: 0.1%

Al observar los resultados obtenidos, se hace evidente que las conversiones varían entre 6-97%; en tanto los rendimientos cubren un intervalo entre 2-97%. En la *Figura 5.060*, se ilustra mejor la falta de reproducibilidad entre las repeticiones de las pruebas catalíticas, ya que el mismo día, con el mismo catalizador empleado, en un mismo lote de reacciones, bajo las mismas condiciones, se pueden observar resultado tan dispares como el caso de los compósitos Ru⁰-C₁₂G0 (en azul en la *Figura 5.060.a*) o Ru⁰-C₁₆G1 (en rojo en la *Figura 5.060.b*), donde se obtuvieron rendimientos de 94% y 2%, para el primer caso, y 96% y 17%, para el segundo caso.

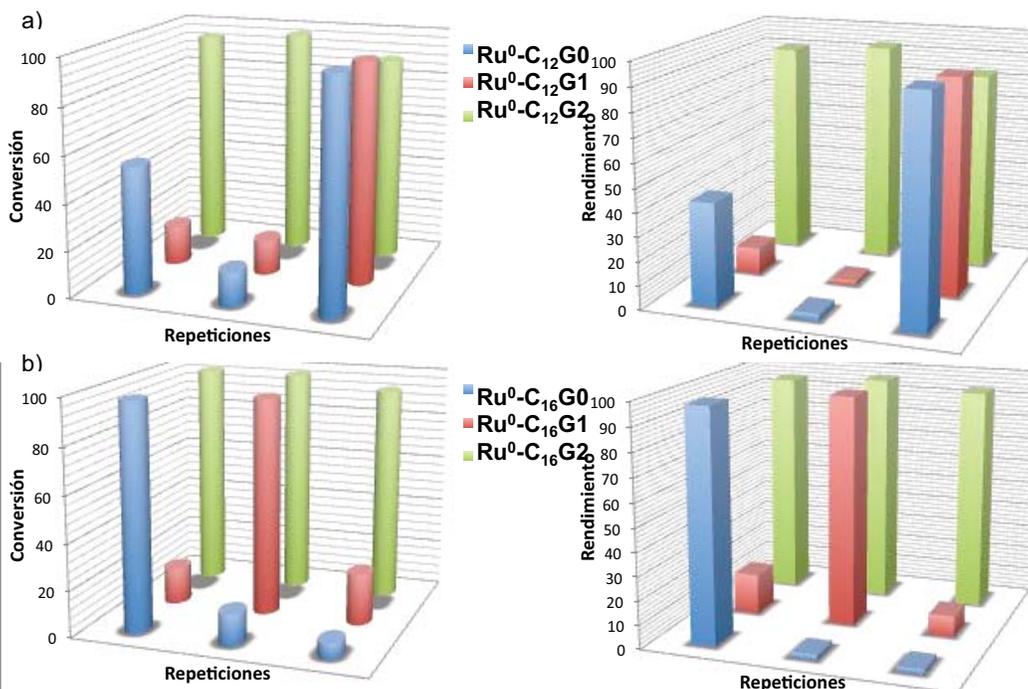


Figura 5.059. Gráficas de conversión y rendimiento de la hidrogenación de estireno catalizada por los compósitos Ru-dendrán PPH obtenidos en la presente investigación. Se observa claramente la falta de reproducibilidad en las pruebas con el mismo catalizador.

No obstante este comportamiento observado para los compósitos de generación cero ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$) y primera generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G1}$), las variaciones en un mismo catalizador no ocurren para los compósitos de segunda generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G2}$), como se ve una vez más en la *Figura 5.060* (barras en verde). Para estos compósitos, por el contrario, las conversiones varían entre 88-93%; en tanto los rendimientos son ligeramente menores, con un intervalo entre 83-96%.

Aún más, se probó que al disminuir la concentración teórica de los compósitos, siguió arrojando resultados altos, tanto en conversión como en rendimiento, como se puede ver en el último experimento enlistado en la *Tabla 5.02* ($\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$). Donde se observa que al usar una concentración de 0.1% en la reacción de catálisis, se obtuvieron 93% de consumo de estireno, con un 92% de rendimiento en la formación de etilbenceno.

Se intentó probar si la presencia de fugas en los matraces de alta presión Fisher Porter utilizados para llevar a cabo las reacciones, eran las responsables en la falta de reproducibilidad. Sin embargo, después de una serie de experimentos, se determinó que los matraces de reacción no eran los responsables.

Se propone que los compósitos de generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$) y primera generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$), no son lo suficientemente estables y, al evaporarse el disolvente en el cual se suspendió originalmente, tolueno, y resuspender en tetrahidrofurano, estos compósitos cambian de tal manera que se pierde su reactividad.

También es posible que algunas moléculas del disolvente permanezcan en la superficie de las nanopartículas de rutenio a través de la formación de compuestos organometálicos, del tipo metalocenos [190]. La formación de estas especies podrían ser las responsables de la reactividad disminuida o inhibida por completo en la superficie de las nanopartículas.

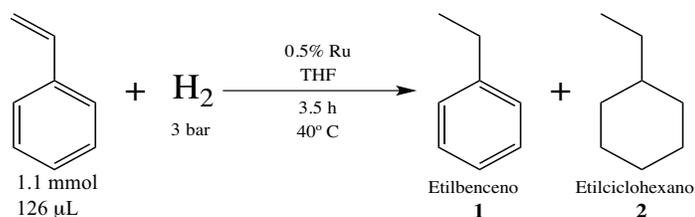
Una tercera opción la representa también el disolvente, pero en este caso, las moléculas residuales del disolvente en el que estaban suspendidos los compósitos (tolueno), funcionarían como sustratos durante el proceso de catálisis. Esto sin embargo, no parece tan probable, ya que la hidrogenación del tolueno es análoga a la hidrogenación del etilbenceno (se requieren energías de activación similares), proceso que no se observó en algún momento durante los análisis de cromatografía de gases.

Cualquiera de estas posibilidades implica que los compósitos de segunda generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G2}$), por el contrario, son mas reactivos y/o estables, ya que bajo las mismas condiciones éstos presentant consumos mayores al 90% y rendimientos ligeramente menores.

No obstante, no se han tomado en cuenta estos últimos resultados, ya que se desean comparar todos los compósitos bajo las mismas condiciones, por lo que se volvieron a sintetizar los compósitos, suspendiéndolos esta vez en THF.

5.4.3. Pruebas catalíticas con dispersiones en tetrahidrofurano (THF)

Ya que se habían realizados los estudios de optimización de condiciones de reacción se decidió utilizar los mismos valores de las condiciones previamente encontradas para realizar las nuevas pruebas de catálisis con los coloides ahora dispersados en tetrahidrofurano recién destilado; esto porque se habían obtenido con estas condiciones resultados reproducibles para los compósitos de segunda generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G2}$). Por lo cual, se usaron las siguientes condiciones de reacción:



Los resultados de las pruebas catalíticas en la hidrogenación de estireno, utilizando los seis compósitos sintetizados durante la presente investigación como catalizadores, se muestran en la *Tabla D.01 (Anexo D)*. A diferencia de lo que sucedió en la serie de pruebas catalíticas anteriores, todos las conversiones obtenidas demuestran ser mayores 93%. En tanto los rendimientos para el producto principal (**1**) son iguales o mayores al 87%.

Debido a que los resultados son congruentes, se pudo realizar una serie de tres experimentos por cada catalizador, como se observó en la *Tabla D.01*, para poder calcular las desviaciones estándar de cada experimento y determinar si los experimentos tienen reproducibilidad. Los cálculos se determinan en la *Tabla 5.03*. Con estos resultados, es posible comparar el comportamiento de cada catalizador.

En esta ocasión, fue posible también el cálculo de rendimientos para la formación del producto minoritario, etilciclohexano (**2**), así como para la formación del producto mayoritario, etilbenceno (**1**). Por este motivo, fue posible determinar la selectividad que poseen los compósitos para la formación del producto principal, como se observa en la última columna de la *Tabla 5.03*.

Tabla 5.03. Resultados promedio calculados para las pruebas de hidrogenación catalítica de estireno, usando a los compósitos Ru⁰-C_xG_x. Para esta serie de ensayos, fue posible determinar los rendimientos para ambos productos posibles, así como la selectividad para el producto mayoritario. Condiciones de reacción: 1.1 mmol estireno, 3 bar H₂, 0.5% Ru cat, 3.5 h, 40 °C; ^b 1.1 mmol estireno, 3 bar H₂, 0.1% Ru cat, 3.5 h.

Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento 1 (%)	Rendimiento 2 (%)	Rendimiento total (%)	Selectividad 1 (%)
Ru ⁰ -C ₁₂ G0	99.9±0.1	90.3±2.6	0.4±0.0	90.7±2.5	90.3±2.5
Ru ⁰ -C ₁₆ G0	99.6±0.7	92.9±1.0	1.6±0.2	94.5±0.7	93.3±0.4
Ru ⁰ -C ₁₂ G1	>99.9±0.0	92.8±4.8	0.1±0.0	92.9±4.8	92.8±4.8
Ru ⁰ -C ₁₆ G1	97.4±2.9	92.9±5.5	0.00	92.9±5.5	95.4±4.1
Ru ⁰ -C ₁₂ G2	98.9±1.9	93.2±4.9	0.2±0.1	93.4±5.1	94.2±3.2
Ru ⁰ -C ₁₆ G2	97.4±2.1	94.1±1.8	0.0±0.1	94.2±1.9	94.2±1.7
Ru ⁰ -C ₁₂ G2 ^b	99.87	92.62	0.24	92.86	92.75
Ru ⁰ -C ₁₂ G2 ^c	>99.99	80.82	0.00	80.82	80.82
NPs Ru ⁰	2.69	---	---	---	---

^b 72 h, 100° C

^c reciclaje: 3.5 h, 40°C, 3 bar H₂

Así mismo, para probar que esta selectividad es inherente a los compósitos y no producto del corto tiempo de reacción, se usó a uno de los productos que ya había demostrado ser más activo en la serie de pruebas catalíticas anteriores y en la serie de repetición actual, el compósito Ru⁰-C₁₂G2. Este compósito se sometió durante 72 horas a 100°C, 3 bar de presión de H₂, con 1.1 mmol de estireno y 0.5% de catalizador, tras lo cual se analizó por medio de cromatografía de gases, para poder determinar si se forma más producto minoritario. El resultado de este experimento se muestra en la antepenúltima fila de la *Tabla 5.03*. Con este ensayo se pudo establecer que, a pesar del tiempo y la temperatura de reacción, no se observa una formación mayor de etilbenceno (0.24%). Por lo que es posible concluir que los compósitos sí son selectivos a la hidrogenación del doble enlace y no del anillo aromático. Por el contrario, al investigar en la literatura reciente, se sabe que otros compósitos

de rutenio similares [130,191,192], utilizados bajo condiciones similares a las empleadas en la presente investigación, pero sintetizados de maneras más caras, tardadas y bajo condiciones de temperatura y presión más altas, no lo son.

La penúltima fila en la *Tabla 5.03*, corresponde a los resultados obtenidos de un ensayo de reciclaje que se realizó sobre el compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$. Para realizar este reciclaje se buscó que no únicamente se pudieran retirar los productos y el reactivo del catalizador, sino que éste se pudiera lavar y recuperar del medio, para observar que tan válido es para nuestros sistemas una de las ventajas más mencionadas para los compósitos de nanopartículas, la recuperación de dichos sistemas y su posibilidad de reutilización.

Cabe mencionar que todos los compósitos $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{GX}$ se intentaron reciclar, sin embargo, al intentar precipitar y retirar del medio, para lavar posteriormente, únicamente el sistema $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ pudo ser precipitado. Esto se propone que haya ocurrido debido a que es el que tiene en el esqueleto del dendrón ($\text{C}_{12}\text{G2}$) una fracción mayor del dendrón fosforado clásico sintetizado por Caminade y su grupo [92,95], el cual es típicamente purificado al precipitar del medio de reacción con pentano. Por este motivo, al tener una mayor fracción de dendrón clásico, el compuesto se volvió insoluble en pentano y pudo ser recuperado así, situación que no ocurrió con los compósitos de generación más pequeña y menor fracción de dendrón fosforado.

Con este reciclaje, se pudo concluir que el compuesto de segunda generación $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$, y probablemente el otro compuesto de segunda generación, podrían ser reciclados y reutilizados en una serie de distintas hidrogenaciones catalíticas. Se decidió no continuar probando más ciclos de reciclaje ya que el objetivo era determinar si podía ser aislado, conservando sus propiedades catalíticas.

Finalmente, se intentó llevar a cabo la hidrogenación de estireno utilizando únicamente las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes, utilizando el método mecanoquímico (Sección 5.1.1.). El resultado obtenido se muestra en la última fila de la *Tabla 5.03*. Como se hace evidente aquí, en ausencia de los dendrones, las nanopartículas no son activas ante esta reacción. Por lo que se hace evidente que los dendrones son muy necesarios para activar a las nanopartículas, probablemente debido a que evitan la aglomeración excesiva de las nanopartículas, lo cual les permite tener mayor cantidad de superficie disponible para reaccionar.

En la *Figura 5.061*, se presentan los rendimientos, así como las conversiones promedio obtenidos para los seis compósitos.

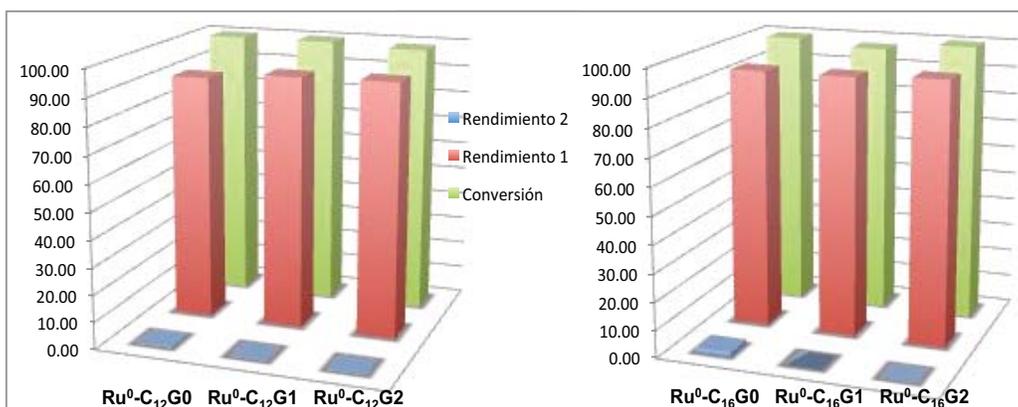


Figura 5.061. Gráficos de rendimiento para etilciclohexano, **2** (azul), rendimiento para etilbenceno, **1** (rojo) y conversión de estireno (verde). Se observan las altas conversiones, independientemente del catalizador usado. En cuanto a los rendimientos para etilbenceno, **1**, se puede visualizar cómo aumentan conforme se incrementa la generación de dendrón. El rendimiento para etilciclohexano, **2**, presenta el comportamiento contrario.

Inicialmente, es evidente que las conversiones son muy altas para todos los sistemas Ru⁰-dendron PPH, prácticamente cuantitativas (todos son mayores al 97%). Por lo que no se observa una diferencia apreciable entre los catalizadores.

En cuanto a los rendimientos obtenidos para los dos posibles productos, se puede ver en todos los casos una alta selectividad para el producto de hidrogenación del alqueno, etilbenceno (**1**), con producción minoritaria del producto de hidrogenación del anillo aromático, etilciclohexano (**2**). Sin embargo, se pueden encontrar algunos comportamientos entre los compósitos de distintas generaciones:

Para los compósitos de generación cero (Ru⁰-C_xG0) se observa el mayor rendimiento para el producto minoritario, etilciclohexano (**2**), con 0.4% y 1.6%, para los compósitos Ru⁰-C₁₂G0 y Ru⁰-C₁₆G0, respectivamente. Por lo que se puede concluir que son menos selectivos que el resto de los compósitos. No obstante, la selectividad para el producto mayoritario, etilbenceno (**1**), es todavía muy alta, con resultados de 90.3% y 93.3%, para cada catalizador.

Para los compósitos de primera (Ru⁰-C_xG1) y segunda generación (Ru⁰-C_xG2), los rendimientos para el mismo producto (**2**), son aún más bajos; con variaciones entre 0.0-0.1%, lo cual representa una producción prácticamente nula de éste. Esto implica un incremento en la selectividad para estos cuatro sistemas.

En el sentido contrario, el rendimiento para el producto mayoritario, etilbenceno (**1**), es mayor en el caso de los compósitos de segunda generación (Ru⁰-C_xG2), con valores de 93.2% y 94.1%. Lo cual implica una mayor selectividad por este producto.

Para los compósitos de primera generación (Ru⁰-C_xG1), los rendimientos para el compuesto mayoritario (**1**), son ligeramente mayores, aunque similares.

Así mismo, los rendimientos totales son altos (entre 90.3% y 95.4%), no obstante todavía no son cuantitativos, por lo que se supone que en todos los casos hubo pérdida de reactivo. Esto no es de sorprenderse, ya que para poder iniciar la reacción, cada matraz ya cargado con estireno, tuvo que someterse a tres ciclos de purga vacío/ hidrógeno, antes de iniciar la reacción.

Los experimentos de selectividad y de reciclaje, se han reproducido en la *Tabla 5.03*, para poder ilustrar estas dos características del compósito Ru⁰-C₁₂G2, y, así poder concluir que los compósitos de segunda generación (Ru⁰-C_xG2) son selectivos y pueden ser reciclados. Una ventaja fundamental que poseen por sobre los análogos de primera generación (Ru⁰-C_xG1), a pesar de los rendimientos y selectividades similares.

Se propone que este comportamiento de selectividad se debe a la estructura de los dendrones de diferentes generaciones, que a su vez se arreglan de distintas formas en la superficie de las nanopartículas de rutenio. La estructura de los dendrones (a) y la de los compósitos resultantes (b) se muestran en la *Figura 5.62*.

En el caso de los compósitos de generación cero (Ru⁰-C_xG0), con moléculas dendríméricas alargadas y sin ramas, presentan una menor cantidad de grupos funcionales trifenílfosfina formando enlaces de coordinación con la superficie de las nanopartículas, lo cual puede disminuir la selectividad de las nanopartículas como catalizadores. En tanto estos sistemas presentan la mayor cantidad de cadenas alifáticas envolviendo a las partículas, lo que explicaría la ausencia de aglomeraciones en los coloides y la estabilidad aumentada de estos.

En el caso de los compósitos de primera generación (Ru⁰-C_xG1), la cantidad de grupos funcionales por molécula dendrímica aumenta, por lo que se incrementa ligeramente la selectividad de las partículas. Por otro lado, los coloides presentaban algunas aglomeraciones, probablemente como respuesta a la menor cantidad de cadenas alifáticas envolviendo a las nanopartículas. Estos compósitos presentan la relación grupo funcional terminal:cadena alifática intermedia, lo cual podría explicar el comportamiento intermedio de selectividad-estabilidad de los coloides formados.

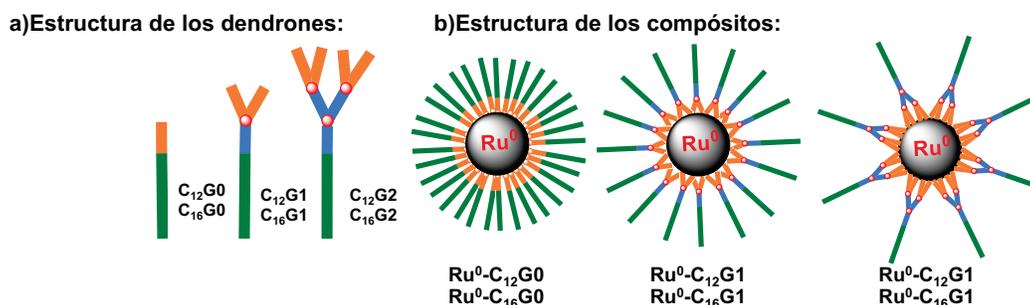


Figura 5.62. Estructuras que se propone adoptan los compósitos de generación cero, primera y segunda. Se puede ver que en la generación cero de compósitos presentan un mayor número de cadenas alifáticas rodeando a las nanopartículas, situación que disminuye conforme aumentan las generaciones. Por el contrario, se propone que las nanopartículas con dendrones de generaciones más grandes tienen mayores números de grupos funcionales cubriendo la superficie.

En el otro extremo se encuentran los compósitos de segunda generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G}_2$), los cuales poseen una mayor cantidad de grupos funcionales trifenilfosfina formando enlaces de coordinación con la superficie de las nanopartículas, lo que explicaría la mayor selectividad de los compósitos por la formación del producto mayoritario (etilbenceno, **1**). En tanto, la menor presencia de grupos alifáticos envolviendo a las nanopartículas, justificaría la presencia de grupos de partículas muy cercanas; así como la disminución en la estabilidad de los coloides.

5.4.4. Aspecto de los compósitos después de catálisis

Para verificar si los compósitos han sobrevivido después de las condiciones de catálisis utilizadas, así como el aspecto y tamaño de nanopartícula que presentan, una vez que las reacciones han finalizado, se ha tomado una muestra de la mezcla de reacción, con un compósito distinto cada vez, y se depositó en una rejilla para microscopía electrónica de transmisión. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

- $\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G}_0$

Anteriormente se había determinado que en ambos compósitos de generación cero existían nanopartículas con tamaño promedio 1.99 ± 0.27 nm y 2.09 nm, bien definidas y nada aglomeradas. Por el contrario, una vez que finalizaron las pruebas de catálisis, fue posible observar nanopartículas formando grandes aglomeraciones, en tanto otras permanecen sin aglomerar, pero en cercanía a las otras. Micrografías de este tipo se puede observar en la *Figura 5.63.a.* y *Figura 5.63.b.*

Debido a esto, la presencia de tantas aglomeraciones, fue un poco más difícil contar y medir nanopartículas para poder obtener un tamaño promedio. No obstante, fue posible realizar este análisis. El resultado se puede observar en la *Figura 5.63.c* y *Figura 5.63.d.* El tamaño promedio se calculó en 2.4 nm, en ambos casos, lo cual representa un aumento de tamaño con respecto al tamaño promedio calculado antes de catálisis. Sin embargo, este tamaño, es apenas 0.2-0.3 nm mayor.

Se puede asumir que el crecimiento en el tamaño de partícula se debe al tiempo que han pasado las nanopartículas en dispersión. Pero, dado que la diferencia de tiempo entre la síntesis y análisis previo a catálisis y las pruebas catalíticas y análisis posterior a este es de apenas 8 días, es más razonable asumir que este cambio en los tamaños promedio se debe más a las condiciones de reacción que al tiempo que han pasado en dispersión. En concordancia, las distribuciones de tamaño para cada compósito se amplió hasta un intervalo de 1.2 nm a 4.4 nm.

Así mismo, fue posible detectar algunos nanocristales en micrografías de alta resolución para ambos sistemas. Y a pesar de que muchos de ellos se encontraban muy cercanos unos de otros, todavía fue posible determinar que eran cristales de rutenio cerovalente con celda unitaria hexagonal compacta (PDF# 06-0663), de la misma manera que antes de catálisis (los nanocristales para ambos coloides se muestran en los recuadros de la *Figura 5.63*). Este resultado, la detección de rutenio(0) era esperado, ya que la catálisis se llevó a cabo bajo condiciones muy reductoras, por lo que no era muy probable que ocurriera la oxidación de las nanopartículas de rutenio.

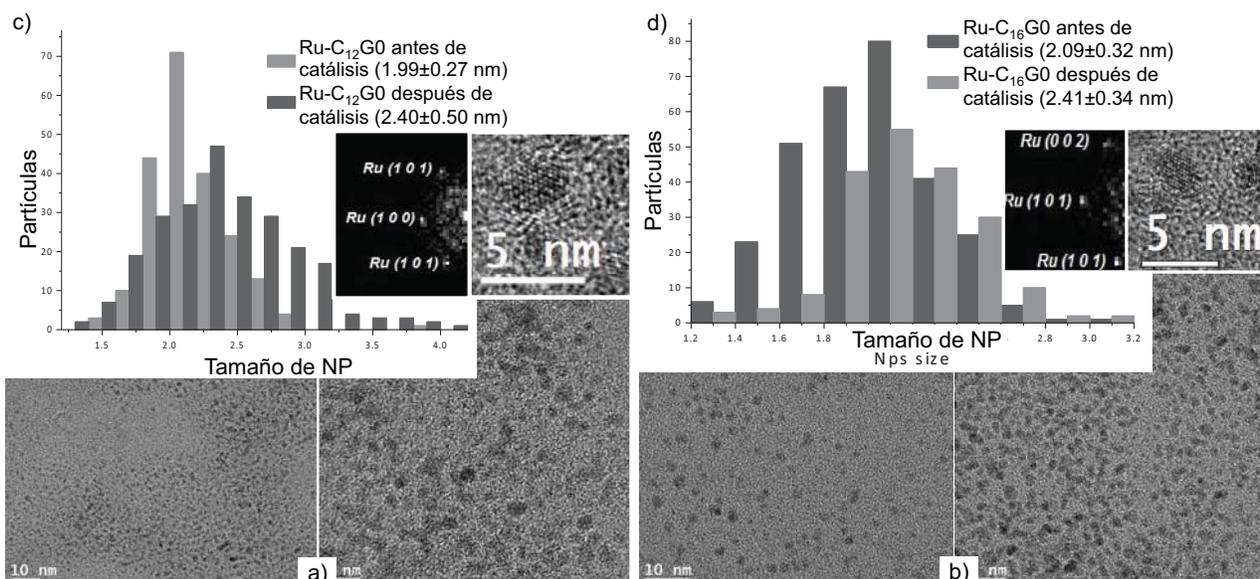


Figura 5.63. Micrografías de los compósitos Ru⁰-C₁₂G0 (a) y Ru⁰-C₁₆G0 (b) antes y después de catálisis. En todos los casos se observan algunas aglomeraciones después de catálisis. Así mismo, al realizar histogramas de tamaño de partícula y compararlos con los obtenidos antes de catálisis (c) y (d), se puede determinar un aumento de tamaño y una ampliación en la distribución de tamaño.

Finalmente, los espectros de dispersión de energía (EDS), tomados durante el mismo estudio de microscopía se muestran en la *Figura B.14* y *Figura B.15*. Estos análisis revelaron que los dendrones de generación cero (Ru⁰-C_xG0) todavía se encuentra en la superficie de las nanopartículas después de catálisis, no obstante las condiciones utilizadas. Se cree esto debido a que en ambos espectros se detectaron los elementos: carbono, oxígeno y fósforo, característicos del dendrón; en adición al rutenio de las nanopartículas y los elementos de la rejilla de microscopía.

- Ru⁰-C_xG1

El aspecto de los compósitos de generación uno es distinto al observado para los compósitos de generación cero (Ru⁰-C_xG0), ya que no se observa la cercanía entre muchas nanopartículas. Por el contrario, la mayoría de ellas se observan bien dispersadas y alejadas una de otras; en tanto las pocas aglomeraciones presentes, son muy pequeñas, de algunas nanopartículas, y se encuentran, igualmente lejanas unas de otras, como se puede ver en las *Figura 5.64.a* y *Figura 5.64.b*.

Por este motivo fue fácil realizar estadísticas de tamaño de nanopartícula para ambos sistemas. El resultado, los histogramas de distribución de tamaño, se pueden ver en las *Figura 5.64.c* y *Figura 5.64.d*. Los tamaños promedio se establecieron en 2.30 y 2.45 nm. Estos tamaños calculados para los compósitos Ru⁰-C_xG1 después de catálisis, son apenas mayores a los obtenidos antes de catálisis (un incremento de 0.20 nm), muy pequeño. Este limitado crecimiento parece ser un reflejo del dendrón de primera generación en la superficie de las nanopartículas, probablemente a la

relación 2:1 de grupos funcionales trifenilfosfina:cadena alifática, presente en este dendrón de primera generación, como se había dicho anteriormente.

No obstante, la desviación estándar se incrementó un 75.7%, lo cual implica que hay un número mayor de nanopartículas más grandes y más pequeñas, como se puede ver en los histogramas de distribución de tamaño (*Figura 5.64.c* y *Figura 5.64.d*), donde se consigna que fue posible detectar nanopartículas de 1 nm, así como nanopartículas mayores a 4.3 nm. Una vez más, es razonable asumir que estos crecimientos, así como la mayor distribución de tamaño encontrada, obedecen más a las condiciones de reacción a las que fueron sometidas las nanopartículas durante el proceso de catálisis, que al tiempo que pasaron estas en dispersión, ya que transcurrió poco tiempo entre la síntesis y el uso de las nanopartículas (máximo una semana). Aunque no se puede descartar una mezcla de ambos factores.

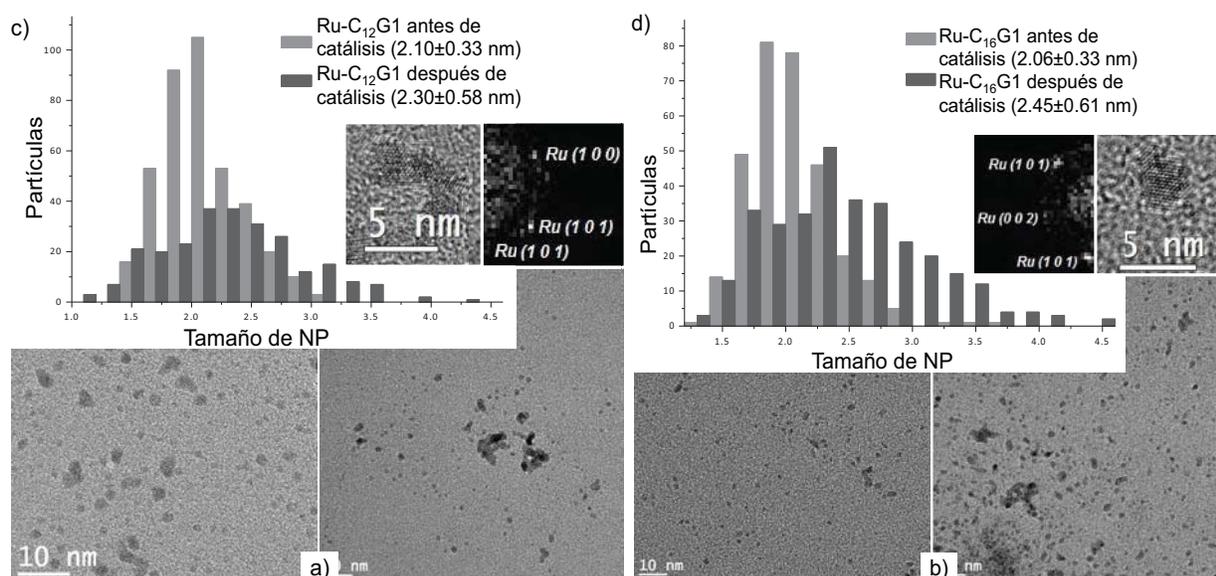


Figura 5.64. Micrografías de los compósitos Ru⁰-C₁₂G1 (a) y Ru⁰-C₁₆G1 (b) antes y después de catálisis. En todos los casos se observan algunas aglomeraciones después de catálisis. Así mismo, al realizar histogramas de tamaño de partícula y compararlos con los obtenidos antes de catálisis (c) y (d), se puede determinar un aumento de tamaño y una ampliación en la distribución de tamaño.

Debido a las pocas aglomeraciones, fue posible localizar algunos nanocristales aislados, como los que se muestran en los recuadros de la *Figura 5.64*. A estas micrografías de alta resolución fue posible aplicarles la transformada de Fourier, para poder obtener el patrón de difracción electrónico de la nanopartícula. Con esto, una vez más, fue posible determinar que estos cristales aislados o semiaislados, son todos de rutenio cerovalente, con celda unitaria hexagonal compacta (PDF# 06-0663).

Finalmente a través de los espectros de dispersión de energía (EDS) tomados a las muestras de los compósitos Ru⁰-C_xG1 después de catálisis (*Figura B.16* y *Figura B.17*, en *Anexo B*), muestran que las moléculas de los dendrones C_xG1 han permanecido en la superficie de las nanopartículas, ya que fue posible detectar a los elementos carbono, oxígeno, fósforo y azufre, componentes de dicho dendrón. En adición, se detectó al rutenio y a los elementos característicos de la rejilla de microscopía.

- Ru⁰-C_xG2

El contraste entre los compósitos de segunda generación y los demás compósitos de generaciones menores es marcado. Antes de catálisis se presentaban grandes grupos de nanopartículas formando coágulos o islas que permanecían muy juntas unas de las otras, como se puede ver en la *Figura 5.052*. Y al finalizar la catálisis, se puede ver como esas islas se mantuvieron, respetando la estructura inicial de los sistemas. Por supuesto, en algunas zonas si se observó la destrucción de dichos conglomerados, no obstante estas regiones no eran representativas del estudio.

No obstante las aglomeraciones, una vez más fue posible realizar estadísticas de tamaño promedio de partícula, como se puede observar en las *Figura 5.065.c* y *Figura 5.065.d*. En ambos casos se puede observar un crecimiento de 0.22 y 0.29 nm, para los compósitos Ru⁰-C₁₂G2 y Ru⁰-C₁₆G2, respectivamente. Menor que los compósitos de generación cero y similar a los compósitos de primera generación.

Con esto se comprueba que una vez más, los dendrones de segunda generación han sido efectivos al limitar el crecimiento de las nanopartículas en los sistemas, probablemente, una vez más debido a la mayor presencia de fracciones trifenilfosfina, por cadena alifática (4:1), presentes en la estructura de los dendrones de segunda generación. Así mismo, han demostrado ser efectivos al mantener la estructura de los coloides.

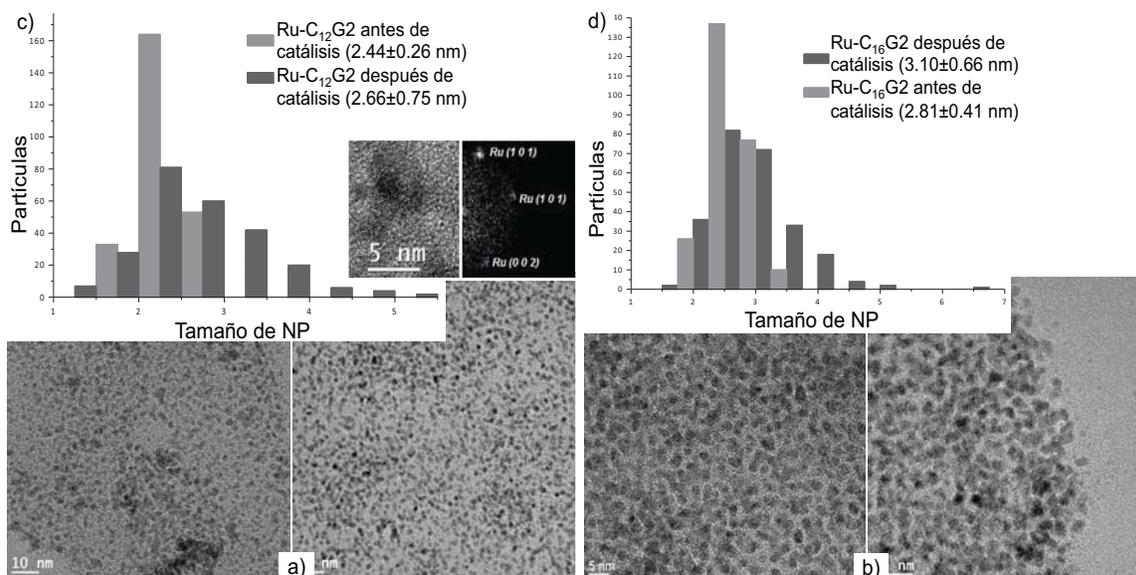


Figura 5.065. Micrografías de los compósitos Ru⁰-C₁₂G2 (a) y Ru⁰-C₁₆G2 (b) antes y después de catálisis. En todos los casos se observan algunas aglomeraciones después de catálisis. Así mismo, al realizar histogramas de tamaño de partícula y compararlos con los obtenidos antes de catálisis (c) y (d), se puede determinar un aumento de tamaño y una ampliación en la distribución de tamaño.

Por el contrario, el aumento tan pronunciado en las desviaciones estándar de ambos compósitos, acompañado de la ampliación de las distribuciones de tamaño (con nanopartículas localizadas con tamaños de 1.5 nm hasta 6 nm), son congruentes con las aglomeraciones localizadas, situación que dificulta la medición más exacta de los tamaños de cada nanopartícula.

Al realizar el estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se pudieron observar, también, algunos nanocristales (dos de ellos se observan en los recuadros de la *Figura 5.065*), a los cuales se les aplicó la transformada de Fourier, para obtener el patrón de difracción electrónica y determinar que dichos nanocristales son de rutenio cerivalente, con celda unitaria

hexagona compacta (PDF# 06-0663). Una vez más, no se observó un cambio en el estado de oxidación de las nanopartículas, después de catálisis.

Finalmente, al igual que sucedió con los demás compósitos, una vez que se obtuvieron los espectros de energía dispersiva (EDS) de ambos compósitos, se determinó que los dendrones permanecieron en la superficie de las nanopartículas, aún después del proceso catalítico. Esto al determinar que los elementos carbono, oxígeno, fósforo y azufre en el espectro, como se puede ver en la *Figura B.18* y *Figura B.19* del *Anexo B*.

El crecimiento en los tamaños de nanopartícula (comparados en la *Tabla 5.04*), por otro lado, es mayor para los compósitos de generación cero ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G0}$), con 0.40 y 0.32 nm, para $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G0}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G0}$, respectivamente; y uno de los sistemas de primera generación, $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ (0.39 nm). Todos tienen incrementos por encima de 0.3 nm. En tanto para los compósitos de segunda generación, el incremento se encuentra por debajo de este nivel (0.22 y 0.29 nm, para $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ y $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G2}$, respectivamente). Lo mismo sucede para el compósito de primera generación, $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ (0.20 nm).

A pesar de que el incremento menor es para este compósito de primera generación, $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ (0.20 nm), el hecho de que el otro sistema de primera generación tenga un crecimiento de tamaño promedio de partícula mayor, hace que los compósitos de segunda generación ($\text{Ru}^0\text{-C}_x\text{G2}$) crezcan en promedio menos que los demás.

Por esto mismo, se puede concluir que los dendrones de segunda generación tienen ventajas sobre los otros dendrones, ya que forman compósitos con nanopartículas de rutenio activos catalíticamente, reciclables, selectivos para la formación etilbenceno durante las pruebas catalíticas de hidrogenación de estireno, más estables y con menor crecimiento de nanopartícula.

Tabla 5.04. Tamaños promedio de partícula determinados para cada sistema dendrón-nanopartícula de rutenio(0) después de un ciclo de catálisis de hidrogenación de estireno. En todos los casos se observa un incremento en los tamaños antes de catálisis.

Sistema	Tamaño (nm)	Desv.Estándar (nm)	Incremento (nm) ^a
$\text{Ru-C}_{12}\text{G0}$	2.40	0.50	0.40
$\text{Ru-C}_{16}\text{G0}$	2.41	0.34	0.32
$\text{Ru-C}_{12}\text{G1}$	2.30	0.58	0.20
$\text{Ru-C}_{16}\text{G1}$	2.45	0.61	0.39
$\text{Ru-C}_{12}\text{G2}$	2.66	0.75	0.22
$\text{Ru-C}_{16}\text{G2}$	3.10	0.66	0.29

^aComparado con *Tabla 5.01* (Sección 5.3.3. de Resultados), columna THF.

6. Conclusiones

El método de síntesis en ausencia de disolventes, empleando una sal precursora y un agente reductor, ha demostrado ser más efectivo en cuanto a la obtención de nanopartículas de rutenio cerovalente en tiempos menores, muy baja o nula producción de otros productos de rutenio al deseado, menor empleo de productos (disolventes y/o agente reductor), así como en cuanto a pureza. Esto último se comprobó ya que después de la obtención de 12 espectros de dispersión de energía (EDS), en adición a dos espectros de espectroscopia de fotones emitidos por Rayos X, se puede concluir que el método de lavado es efectivo, debido a que no se han podido detectar elementos característicos de los subproductos cloruro de sodio o ácido bórico.

No obstante esta superioridad, la mayor desventaja en esta ruta sintética fue la obtención de grandes aglomeraciones y posterior inactividad catalítica de las suspensiones, presumiblemente debido a dichas aglomeraciones que inhiben la mejor interacción entre los reactivos y la superficie del catalizador. Misma razón por la cual no son estables en dispersión y tienden a precipitar en menos de una semana.

Por este motivo, el empleo de los dendrones fosforados PPH fue exitosa, ya que al mismo tiempo que hizo posible la mayor interacción entre las nanopartículas y el entrono líquido en el que se suspendieron, comprobable por la estabilidad de los coloides obtenidos, la presencia de los seis dendrones les confirió una actividad catalítica reproducible.

No se puede saber con seguridad el tipo de interacción que se presenta en los compósitos nanopartículas de Ru(0)-dendrones PPH, ya que la complejidad del sistema inhibe un análisis irrefutable. No obstante, con ayuda de los estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido del núcleo fósforo-31, se puede presumir con razonable confianza que esta interacción ocurre por medio de la coordinación de los átomos de fósforo de los grupos trifenilfosfina del extremo de los dendrones PPH y la superficie de las nanopartículas de rutenio(0) recién sintetizadas.

En cuanto a la actividad catalítica en hidrogenación de estireno que presentan los seis compósitos sintetizados, todos tienen actividades y selectividades comparables, aunque para los compósitos de generación cero (C_xG_0) éstas son ligeramente menores. No obstante, la posibilidad de recuperación en el caso de los compósitos de segunda generación (G_xG_2) les confiere mayor efectividad, ya que estos dendrones PPH cumplen con todas las propiedades necesarias como para ser estabilizadores de superficie, de acuerdo a Finke [35] ya que: a) han controlado la formación de las nanopartículas, razón por la cual los tamaños promedio obtenidos para todos los compósitos son sensiblemente menores a los tamaños obtenidos en ausencia de dichas moléculas; b) las distribuciones de tamaño son estrechas, con desviaciones estándar menores a 0.5 nm en todos los casos; c) es posible recuperar y redissolver a las nanopartículas de diferentes medios líquidos; d) después de un ciclo catalítico, precipitación y lavado de los compósitos, estas nanopartículas todavía son catalíticamente activas; y e) los tiempos y rendimientos de catálisis son comparables, aunque ligeramente menores, cuando se reusaron las nanopartículas.

De la misma manera, se puede ver que los crecimientos en los tamaños de partícula de los compósitos de segunda generación son ligeramente menores que para los demás compósitos. Esto soporta la idea de que el uso de los dendrones PPH de segunda generación en la estabilización de las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por método en ausencia de disolventes, es más efectiva ya que tienen rendimientos altos, con alta selectividad por la hidrogenación del enlace doble en condiciones de reacción relativamente suaves, es posible recuperar los compósitos y reutilizarlos, y se presentan crecimientos limitados en el tamaño de nanopartícula.

Finalmente, se presentó el problema de inhibición de la actividad catalítica por acción del disolvente inicialmente empleado como medio de dispersión. Y aunque no se sabe con seguridad el motivo de dicha inhibición ni se tiene pruebas de ello, se podría llegar a sospechar que es debido a la presencia de moléculas de disolvente en la superficie de las nanopartículas que se coordinen

fuertemente e impidan la interacción efectiva entre los átomos de rutenio superficiales y los reactivos. Se puede suponer esto ya que únicamente con el cambio del disolvente a tetrahidrofurano, se ha podido ver cómo las nanopartículas son catalíticamente activas.

7. Bibliografía

1. Fuente: Web of science™, consultado el día 29-mayo-2015
2. C.P. Poole Jr., F. Owens, editores. *Introducción a la Nanotecnología*. Ed. Reverté, Barcelona, España: 2007. ISBN: 978-84-291-7971-2
3. A. Moores, F. Goettman. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.* **2006**, 30, 1121-1132. doi:10.1039/B604038C
4. J. Ueda, M. Samusawa, K. Kumagai, A. Ishida, S. Tanabe. Recreating the Lycurgus effect from silver nanoparticles in solutions and in silica gel. *J. Mater Sci.* **2014**, 49, 3299-3304. doi:10.1007/s10853-014-8047-0
5. M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche. Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science* **1996**, 273, 223-225.
6. G. Cao, editor. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. 2nd ed. Ed. Imperial College Press, London, UK: 2006. ISBN: 978-981-4322-50-8
7. <http://www.nano.gov/timeline>, visitado el 3 de junio de 2015.
8. M. Shah, V.D. Badwaik, R. Dakshinamurthy. Biological Applications of Gold Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechno.* **2014**, 14, 344-362. doi:10.1166/jnn.2014.8900
9. D.L. Feldheim, C.A. Foss Jr., editors. *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications*. Ed. Marcel Dekker AG., New York, USA: 2002. ISBN: 0824706048
10. T. Mappes, N. Jahr, A. Csaki, N. Vogler, Jürgen Popp, W. Fritzsche. The Invention of Immersion Ultramicroscopy in 1912-The Birth of Nanotechnology? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 57, 11208-11212. doi:10.1002/anie.201204688
11. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757-3778. doi:10.1021/cr010350j
12. G.A. Ozin, A.C. Arsenault, editores. *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK: 2005. ISBN: 978-1-84755-895-4
13. S.P. Gubia, N.A. Kataeva. Coordination Chemistry of Nanoparticles. *Russ. J. Coord. Chem.* **2006**, 32, No. 12, 849-857. doi:10.1134/S1070328406120013
14. M.G. Lines. Nanomaterials for practical functional uses. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 449, 242-245. doi:10.1016/j.jallcom.2006.02.082
15. C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 1-184.
16. Z.L. Wang, editor. *Characterization of Nanophase Materials. Part I. Technical Approaches*. Ed Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim:2000. ISBN: 3-527-29837-1
17. K. Philippot, B. Chaudret. Nanoparticles. Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1019-1034. doi:10.1016/j.crci.2003.07.010
18. C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, editors. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim:2004. ISBN: 3-527-30686-2.
19. E. Roduner. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 583-592. doi:10.1039/b502142c
20. K.J. Klabunde, editor. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, New York, USA: 2001. ISBN: 9780471383956
21. A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Phys. Lett. Rev.* **1969**, 22, 185-187.
22. R. Ricceri, P. Mateáis. A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechanosynthesis. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2004**, 379, 341-346. doi:10.1016/j.msea.2004.02.064

23. K.M. Unruh, T.E. Huber, C.A. Huber. Melting and freezing behavior of indium metal in porous glasses. *Phys. Rev.-B* **1993**, *48*, 9021-9027. Doi:10.1103/PhysRevB.48.9021
24. C.C. Koch. Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, *5*, 91-99.
25. A. Gaul, M.R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, S. Castillon, C. Claver. Diphosphite ligands derived from carbohydrates as stabilizers for ruthenium nanoparticles: promising catalytic systems in arene hydrogenation. *Chem. Commun.* **2008**, 2759-2761. doi:10.1039/B802316F
26. W. Chen, D. Ghosh, J. Sun, M.C. Tong, F. Deng, S. Chen. Dithiocarbamate-protected ruthenium nanoparticles: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and STM studies. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1150-1156. doi:10.1016/j.matlet.2007.07.038
27. A. Salomonsson, S. Roy, C. Aulin, J. Cerdà, P.-L. Käll, L. Ojamäe, M. Strand, M. Sanati, A. Lloyd Spetz. Nanoparticles for long-term stable, more selective MISiCFET gas sensors. *Sens. Actuator. B-Chem.* **2005**, *107*, 831-838. doi:10.1016/j.snb.2004.12.024
28. Y. Chen, K. Yong Liew, J. Li. Size-controlled synthesis of Ru nanoparticles by ethylene glycol reduction. *Mat. Lett.* **2008**, *62*, 1018-1021. doi:10.1016/j.matlet.2007.07.038
29. R. Harpeness, Z. Peng, X. Liu, V.G. Pol. Controlling the agglomeration of anisotropic Ru nanoparticles by the microwave-polyol process. *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, *287*, 678-684. doi:10.1016/2005.02.020
30. Z. Liu, B. Guo, S.H. Chan, Sien Hwa, E.H. Tang, L. Hong. Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *J. Power Sources* **2008**, *176*, 306-311. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.114
31. E.R. Payró, J. Llorens Llacuna. Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition. *J. Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 2220-2225. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.030.001
32. H. Wang, R.G. Gordon, R. Alvis, R.M. Ulfig. Atomic layer deposition of Ruthenium Thin Films from an Anidinate Precursor. *Chem. Vap. Deposition* **2009**, *15*, 312-319. doi:10.1002/cvde.200906789
33. D. Wostek-Wojciechowska, J.K. Jeszka, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante. The solid-state synthesis of metal nanoparticles from organometallic precursors. *J. Colloid. Inter. Sci.* **2005**, *287*, 107-113. doi:10.1016/j.jcis.2005.01.109
34. A. Korotcov, H.P. Hsu, Y.S. Huang, P.C. Liao, D.S. Tsai, K.K. Tiong. Deposition and characterization of 1D RuO₂ nanocrystals by reactive sputtering. *J. Alloy. Compd.* **2007**, *442*, 310-312. doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.163
35. L.S. Ott, B.J. Hornstein, R.G. Finke. A test of the Transition-Metal Nanocluster Formation and Stabilization Ability of the Most Common Polymeric Stabilizer, Poly(vinylpyrrolidone), as Well as Four Other Polymeric Protectants. *Langmuir* **2006**, *22*, 9357-9367. doi:10.1021/la060934m
36. G. Schmid, editor. Nanoparticles. From Theory to Application. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim:2004. ISBN:3-527-30507-6
37. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. Mc Naught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected versión: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.MT07141
38. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571-7637. doi:10.1039/C3CS35468G
39. E. Boldyreva. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7719-7738. doi:10.1039/c3cs60052a
40. V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K.-D. Becker, P. Heitjans. Mechanochemical reactions and syntheses of oxides. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7507-7520. doi:10.1039/c2cs35462d
41. L. Takacs. The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649-7659. doi:10.1039/c2cs35442j

42. A.N. Sokolov, D.-K. Bučar, J. Baltrusaitis, S. X. Gu, L.R. MacGillivray, Supramolecular catalysis in the organic solid state through dry grinding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4273–4277. doi:10.1002/anie.201000874
43. J. Yu, Z. Li, K. Jia, Z. Jiang, M. Liu, W. Su. Fast, solvent-free asymmetric alkynylation of prochiral sp³ C-H bonds in a ball mill for the preparation of optically active tetrahydroisoquinoline derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2006-2009. doi:10.1016/j.tetlet.2013.02.007
44. S.-E. Zhu, F. Li, G.-W. Wang. Mechanochemistry of fullerenes and related materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7535-7570. doi:10.1039/c3cs3549f
45. A.L. Garay, A. Pichon, S.L. James. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 846-855. doi:10.1039/b600363j
46. V.V. Boldyrev and E.V. Boldyreva, Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Part II, in *Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry*, ed. G. Mulas and F. Delogu, Transworld research network, Kerala, 2010. ISBN:8178954540
47. Q. Zhang, F. Saito. A review on mechanochemical syntheses of functional materials. *Ad. Powder Technol.* **2012**, *23*, 523-531. doi: 10.1016/j.appt.2012.05.002
48. M.K. Beyer, H. Clausen-Schaumann. Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921-2948. doi:10.1021/cr030697h
49. J. Huot, D.B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, T.R. Jensen. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 30-75. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.07.001
50. V.V. Molchanov, R.A. Buyanov. Mechanochemistry of catalysts. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 435-450. doi:10.1070/RC2000v069n05ABEH000555
51. F. Viñes, J.R.B. Gomes, F. Illas. Understanding the reactivity of metallic nanoparticles: beyond the extended surface model for catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4922-4939. doi:10.1039/c3cs60421g
52. E.A. Karakhanov, A.L. Maksimov, A.V. Zolotukhina, S.V. Kardashev. Design of Dendrimer-Based Nanostructured Catalyst Systems and Their Catalytic Activity in Hydrogenation: Synthesis of Ruthenium Nanoparticles Immobilized in Dendrimer Networks. *Pet. Chem.* **2010**, *50*, 290-297. doi:10.1134/S0965544110040067
53. M.J.L. Tschan, O. Diebolt, P.W.N.M. van Leeuwen. Ruthenium metal nanoparticles in hydrogenation: Influence of Phosphorous-Ligands. *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1054-1065. doi:10.1007/s11244-014-0270-z
54. Y. Zhang, J. Yu, H. Niu, H. Liu. Synthesis of PVP-stabilized ruthenium colloids with low point alcohols. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *313*, 503-510. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.005
55. D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872. doi:10.1002/anie.200500766
56. M. Green. Organometallic based strategies for metal nanocrystal synthesis. *Chem. Commun.* **2005**, 3002-3011. doi:10.1039/b501835h
57. J.A. Creighton, D.G. Eadon. Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881-3891. doi:10.1039/FT9918703881
58. E.A. Seddon, K.R. Seddon. *The chemistry of Ruthenium*. Ed. Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, **1984**. ISBN:978-0-444-42375-7
59. W. P. Griffith. *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals*. Ed. Interscience, UK, **1967**. ISBN:0470327774
60. <http://education.jlab.org/itselemental/ele044.html>, visitado el día 11-mayo-2015.
61. L. Leyva, C. Sirlin, L. Rubio, C. Franco, R. Le Lagadec, J. Spencer, P. Bischoff, C. Gaiddon, J.-P. Loeffler, M. Pfeffer. Synthesis of Cycloruthenated Compounds as Potential Anticancer Agents. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3055-3066. doi:10.1002/ejic200601149

62. S.V. Kumar, W.K.C. Lo, H.J.L. Brooks, J.D. Crowley. Synthesis, structure, stability and antimicrobial activity of a ruthenium(II) helicate derived from a bis-dentate "click" pyridil-1,2,3-triazole ligand. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 425, 1-6. doi:10.1016/j.ca.2014.10.011
63. A. Denicourt-Nowicki, A. Ponchel, E. Monflier, A. Roucoux. Methylated cyclodextrins: an efficient protective agent in water for zerovalent ruthenium nanoparticles and a supramolecular shuttle in alkene and arene hydrogenation. *Dalton Trans.* **2007**, 5714-5719. doi:10.1039/b713989f
64. F. Su, L. Lv, F.Y. Lee, T. Liu, A.I. Cooper, X.S. Shao. Thermally Reduced Ruthenium Nanoparticles as a Highly Active Heterogeneous Catalysts for Hydrogenation of Monoaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14213-14223. doi:10.1021/ja072697v
65. M. Lakshmi, R.S. Reddy, U. Pal, B. Sreedhar, S. Bhargava. Transfer hydrogenation of Carbonyl Compounds Catalyzed by Ruthenium Nanoparticles Stabilized on Nanocrystalline Magnesium Oxide by Ionic Liquids. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2231-2235. doi:10.1002/adsc.200800342
66. Y.V. Larichev, B.L. Moroz, V.I. Zaikovskii, S.M. Yunusov, E.S. Kalyuzhnaya, V.B. Shur, V.I. Bukhtiyarov. XPS and TEM Studies on the Role of the Support and Alkali Promoter in Ru/MgO and Ru-Cs⁺/MgO Catalysts for Ammonia Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9427-9436. doi:10.1021/jp066970b
67. J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang. Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Selective Conversion of Synthesis Gas to Diesel Fuel. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2565-2568. doi:10.1002/anie.200805715
68. M. Pietrowski, M. Zieliński, M. Wojciechowska. Selective Reduction of Chloronitrobenzene to Chloroaniline on Ru/MgF₂ Catalysts. *Catal. Lett.* **2009**, 128, 31-35. doi:10.1007/s10562-008-9702-3
69. H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Kolytyn, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken. Ultrasound-Assisted Polyol Method for the Preparation of SBA-15-Supported Ruthenium Nanoparticles and the Study of Their Catalytic Activity on the Partial Oxidation of Methane. *Langmuir* **2004**, 20, 8352-8356. doi:10.1021/la049290d
70. B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, Y. Yu, X. Zhang, J. Chen. High dispersion of platinum-ruthenium nanoparticles in the 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid-functionalized carbon nanotubes for methanol electrooxidation. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5253-5255. doi:10.1039/C1CC10480B
71. C.M. Ho, W.Y. Yu, C.M. Che. Ruthenium Nanoparticles Supported on Hydroxyapatite as an Efficient and Recyclable Catalyst for *cis*-Dihydroxylation and Oxidative Cleavage of Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3303-3307. doi:10.1002/anie.2004453703
72. Y. Na, S. Park, S.B. Han, H. Han, S. Ko, S. Chang. Ruthenium-Catalyzed Heck-Type Olefination and Suzuki Coupling Reactions: Studies on the Nature of Catalytic Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 250-258. doi:10.1021/ja038742q
73. G. Lafaye, C.T. Williams, M.D. Amiridis. Synthesis and microscopic characterization of dendrimer-derived Ru/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Lett.* **2004**, 96, 43-47. doi: 10.1023/B%3ACATL.0000029527.72413.e1
74. N.C. Antonels, R. Meijboom. Preparation of Well-Defined Dendrimer Encapsulated Ruthenium Nanoparticles and Their Evaluation in the Reduction of 4-Nitrophenol according to the Langmuir-Hinshelwood Approach. *Langmuir* **2013**, 29, 13433-13442. doi:10.1021/la402885k
75. J. Shen, H. Ziaei-Azad, N. Semagina. Is it always necessary to remove a metal nanoparticle stabilizer before catalysis? *J. Mol. Cat. A* **2014**, 391, 36-40. doi:10.1016/j.mol.cata.2014.03.027
76. M. Rakap. Hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane in the presence of highly efficient poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected platinum-ruthenium nanoparticles. *Appl. Catal.-A* **2014**, 478, 15-20. doi:10.1016/j.apcata.2014.03.022
77. M. Harada, S. Takahashi. Synthesis of ruthenium nanoparticles by photoreduction in polymer solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 325, 1-6. doi:10.1016/j.cis.2008.05.049
78. J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak. Use of Ionic Liquids for the Synthesis of Iron, Ruthenium, and Osmium Nanoparticles from Their Metal Carbonyl Precursor. *Organometallics* **2008**, 27, 1976-1978. doi:10.1021/om800056z

79. A. Spitaleri, P. Pertici, N. Scalera, G. Vitulli, M. Hang, T.W. Turney, M. Gleria. Supported ruthenium nanoparticles on polyorganophosphazenes: preparation, structural and catalytic studies. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 61-71. doi:10.1016/S0020-1693(03)00141-5
80. A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. Magnetic nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244. doi:10.1002/anie.200602866
81. M. Guerrero, A. Roucoux, A. Denicourt-Nowicki, H. Bricout, E. Monflier, V. Collière, K. Fajerweg, K. Philippot. Alkyl sulfonated diphosphines-stabilized ruthenium nanoparticles as efficient nanocatalysts in hydrogenation reactions in biphasic media. *Catal. Today* **2012**, *183*, 34-41. doi:10.1016/j.cattod.2011.09.012
82. Y. D. Kim, H. Over, G. Krabbes, G. Ertl. Identification of RuO₂ as the active phase in CO oxidation on oxygen-rich ruthenium surfaces. *Top. Catal.* **2001**, *14*, 95-100. doi:10.1023/A:1009063201555
83. H. Over, et al. Oxidation of Metal Surfaces. *Science* **2002**, *297*, 2003-2005. doi:10.1126/science.1077063
84. U. Boas, J.B. Christensen, P.M.H. Heegaard. *Dendrimers in Medicine and Biotechnology. New Molecular Tools*. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge: 2006. ISBN: 978-0-85404-852-6
85. G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle. *Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Applications*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim: 2002. ISBN: 3-527-29997-1
86. F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner. *Dendrimer Chemistry. Concepts, Synthesis, Properties, Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 2009. ISBN: 978-3-527-32066-0
87. F. Vögtle, E. Weber. Octopus molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 814-816. doi:10.1002/anie.197408141
88. R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, en US Pat. 4.289.872, 1981
89. D.A. Tomalia H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466-2468. doi:10.1021/ma00163a029
90. G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V.K. Gupta. Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A-[27]-arborol. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004. doi:10.1021/jo00211a052
91. C. Hawker, J. M. J. Fréchet. A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013. doi:10.1039/C39900001010
92. N. Launay, A.-M. Caminade, R. Lahana, J.-P. Majoral. A General Synthetic Strategy for Neutral Phosphorous-Containing Dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1589-1592. doi:10.1002/anie.1994.199415891
93. M. Slany, M. Bardají, M.-J. Casanove, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret. Dendrimer Surface Chemistry. Facile Route to Polyphosphines and Their Gold Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9764-9765. doi:10.1021/ja00143a023
94. C. Larré, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral. Chemoselective Polyalkylation of Phosphorous-Containing Dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 595-599. doi:10.1002/anie.199705961
95. N. Launay, A.-M. Caminade, J.P. Majoral. Synthesis of bowl-shaped dendrimers from generation 1 to generation 8. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 51-58. doi: 10.1016/S0022-328X(96)06293-6
96. A.-M. Caminade, R. Laurent, C.-O. Turrin, C. Rebut, B. Delavaux-Nicot, A. Ouali, M. Zablocka, J.-P. Majoral. Phosphorous dendrimers as viewed by ³¹P NMR spectroscopy: synthesis and characterization. *C.R. Chimie* **2010**, *13*, 1006-1027. doi:10.1016/j.crci.2010.03.008
97. A.-M. Caminade, R. Laurent, M. Zablocka, J.-P. Majoral. Organophosphorous Chemistry for the Synthesis of Dendrimers. *Molecules* **2012**, *17*, 13605-13621. doi:10.3390/molecules171113605
98. A. Angurell, C.-O. Turrin, R. Laurent, V. Maraval, P. Servin, O. Rossel, M. Seco, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral. Decorating step-by-step and independently the surface and the core of dendrons. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1928-1939. doi:10.1016/j.organchem.2007.01.001

99. M. Séverac, J. Leclaire, P. Sutra, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral. A new way for the internal functionalization of dendrimers. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3019-3022. doi:10.1016/j.tetlet.2004.02.120
100. U. Boas, P.M.H. Heegaard. Dendrimers in drug research. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43-63. doi:10.1039/b309043b
101. C. Larré, B. Donnadiou, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral. Phosphorus-Containing Dendrimers: Functionalization of Internal Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4029-4030. doi:S0002-7863(97)03994-2
102. A.-M. Caminade, J.-P. Majoral. Phosphorous dendrimers for the controlled elaboration of organic-inorganic materials. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3643-3649. doi:10.1039/b504179a
103. T. Wasiak, M. Ionov, K. Nieznanski, H. Nieznanska, O. Klementieva, M. Granell, J. Cladera, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, B. Klaknert. Phosphorous Dendrimers Affect Alzheimer's (A β ₁₋₂₈) Peptide and MAP-Tau Protein Aggregation. *Mol. Pharmaceutics* **2012**, *9*, 458-469. doi:10.1021/mp2005627
104. A. Pérez-Anes, G. Spataro, Y. Coppel, C. Moog, M. Blanzat, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade, I. Rico-Lattes, J.-P. Majoral. Phosphonate terminated PPH dendrimers: influence of pendant alkyl chains on the in vitro anti-HIV-1 properties. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3491-3498. doi:10.1039/b908352a
105. S.M. Grayson, J.M. Fréchet. Convergent Dendrons and Dendrimers: From Synthesis to Applications. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867. doi:10.1021/cr990116h
106. A.-M. Caminade, R. Laurent, B. Delavaux-Nicot, J.-P. Majoral. "Janus" dendrimers: syntheses and properties. *New. J. Chem.* **2012**, *36*, 217-226. doi:10.1039/c1nj20458k
107. F. Zeng, S.C. Zimmerman. Rapid Synthesis of Dendrimers by an Orthogonal Coupling Strategy. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5326-5327. doi:10.1021/ja960317s
108. L.M. Bronstein, Z.B. Shifrina. Dendrimers as Encapsulation, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5301-5344. doi:10.1021/cr2000724
109. M. Zhao, L. Sun, R.M. Crooks. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877-4878. doi:10.1021/ja980438n
110. L. Balogh, D.A. Tomalia. Poly(amidoamine) Dendrimer-Templated Nanocomposites. 1. Synthesis of Zerovalent Copper Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355-7356. doi:10.1021/ja980861w
111. K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, N. Torigoe. Preparation of Gold Colloids with UV Irradiation Using Dendrimers as Stabilizers. *Langmuir* **1998**, *14*, 3157-3159. doi:10.1021/la980162x
112. H. Tanaka, T. Hashimoto, S. Koizumi, H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo. Control of Self-Assembling Processes of Polyamidoamine Dendrimers and Pd Nanoparticles. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1815-1824. doi:10.1021/ma702034x
113. R. Guo, H. Wang, C. Peng, M. Shen, M. Pan, X. Cao, G. Zhang, X. Shi. X-ray Attenuation Property of Dendrimer-Entrapped Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 50-56. doi:10.1021/jp9078986
114. A. Castonguay, A.K. Kakkar. Dendrimer templated construction of silver nanoparticles. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2010**, *160*, 76-87. doi:10.1016/j.cis.2010.07.006
115. H. Xia, C.-X. Zhang, L. Jin, H. Yang, S.-P. Yang. Preparation and magnetic properties of cobalt nanoparticles with dendrimers as templates. *Mat. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 342-348. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.01.049
116. Y.G. Borodko, P.A. Ercius, V.V. Pushkarev, C.M. Thompson, G.A. Somorjai. From single Pt atoms to Pt nanocrystals: Photoreduction of Pt²⁺ inside of a PAMAM dendrimer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 236-241. doi:10.1021/jz201599u
117. S.V. Myers, A.I. Frenkel, R.M. Crooks. In situ structural characterization of platinum dendrimer-encapsulated oxygen reduction electrocatalysts. *Langmuir* **2012**, *28*, 1596-1603. doi:10.1021/la203756z
118. L.H. Gade, editor. *Dendrimer Catalysis*. Ed Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin:2006. doi:10.1007/11603788
119. C. Ornelas, L. Salmon, J. Ruiz Aranzaes, D. Astruc. Catalytically efficient palladium nanoparticles stabilized by "click" ferrocenyl dendrimers. *Chem. Commun.* **2007**, 4946-4948. doi:10.1039/b710925c

120. S. Pande, M.G. Weir, B.A. Zacco, R.M. Crooks. Synthesis, characterization, and electrocatalysis using Pt and Pd dendrimer-encapsulated nanoparticles prepared by galvanic exchange. *New J. Chem.* **2011**, 35, 2054-2060. doi:10.1039/c1nj20083f
121. V.S. Myers, M.G. Weir, E.V. Carino, D.F. Yancey, S. Pande, R.M. Crooks. Dendrimer-encapsulated nanoparticles: New synthetic and characterization methods and catalytic applications. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1632-1646. doi:10.1039/C1S00256B
122. H. Lang, R.A. May, B.L. Iversen, B.D. Chandler. Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles Precursors to Supported Platinum Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14832-14836. doi:10.1021/ja0364120
123. D.S. Deutsch, G. Lafaye, D. Liu, B. Chandler, C.T. Williams, M.D. Amiridis. Decomposition and activation of Pt-dendrimer nanocomposites on a silica support. *Catal. Lett.* **2004**, 97, 139-143. doi:10.111-372X/04/0900-0139/0
124. AAnalyzer® (rdataa.com/aanalyzer).
125. A. Herrera-Gomez, N.Y. Woodbury. Chemical depth profile of ultrathin nitride SiO₂ films *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1014-1016. doi:10.1063/1.1494121
126. A.L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, 56, 978-982. doi:10.1103/PhysRev.56.978
127. G.S. Thomas, P.V. Kamath. Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder. *J. Chem. Sci.* **2006**, 118, 127-133. doi:10.1007/BF02708774
128. W.P. Griffith. *Platinum Metals Rev.* **1975**, 19, 60-62.
129. W. Yu, M. Liu, H. Liu, X. Ma, Z. Liu. Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Polymer-Stabilized Ruthenium Colloids. *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, 208, 439-444. doi:10.1006/jcis.1998.5829
130. A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, F. Wyrwalski, N. Kania, E. Monflier, A. Ponchel. Carbon-Supported Ruthenium Nanoparticles Stabilized by Methylated Cyclodextrins: A New Family of Heterogeneous Catalysts for the Gas-Phase Hydrogenation of Arenes. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8090-8093. doi:10.1002/chem.200801323
131. M. Zahmakiran, Y. Tonbul, S. Özkar. Ruthenium(0) Nanoclusters Stabilized by a Nanozeolite Framework: Isolable, Reusable, and Green Catalyst for the Hydrogenation of Neat Aromatics under Mild Conditions with the Unprecedented Catalytic Activity and Lifetime. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6541-6549. doi:10.1021/ja101602d
132. D. Kumar Mishra, A. Ashraf Dabbawala, J.-S. Hwang. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2013**, 376, 63-70. doi:10.1016/j.molcata.2013.04.011
133. C. Nath Roy, D. Ghosh, S. Mondal, A. Saha. Reductant Control on Particle Size, Size Distribution and Morphology in the Process of Surface Enhanced Raman Spectroscopy Active Silver Colloid Synthesis. *J. Nanosci. Nanotech.* **2015**, 15, 1771-1779. doi:10.1166/jnn.2015.9511
134. I.P. Parkin. Solvent free reactions in the solid state: Solid state metathesis. *Transit. Met. Chem.* **2002**, 27, 569-573. doi:10.1023/A:1019885916386
135. R.E. Davis, E. Bromels, C. Kibby. Boron Hydrides III. Hydrolysis of Sodium Borohydride in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 88-892.
136. N. Stepanov, V. Uvarov, I. Popov, Y. Sasson. Study of by-product of NaBH₄ hydrolysis and its behavior at a room temperature. *Int J. Hydrogen Energ.* **2008**, 33, 7378-7384. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.052
137. B.E. Warren. X-Ray Determination for the Structure of Glass. Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio, February 14, **1934**.
138. B.E. Warren. X-Ray Diffraction study of the structure of glass. Symposium of X-Ray Studies of Substances of High Molecular Weight, Boston, Massachusetts, September **1939**.
139. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. 3rd edition. Pearson Prentice Hall, London, 2008. ISBN: 978-0-13-175553-6

140. A. D'Ulivo. Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes: towards the clarification of most controversial aspects. *Spectrochim. Acta B*. **2010**, *65*, 360-375. doi:10.1016/j.sab.2010.04.010
141. P. Liu, M. Zhao. Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP). *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3989-3993. doi:10.1016/j.apsusc.2008.10.094
142. S.Y. Mar, C.S. Chen, Y.S. Huang, K.K. Tiong. Characterization of RuO₂ thin films by Raman spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **1995**, *90*, 497-504. doi:10.1016/0169-4332(95)00177-8
143. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd ed., Ed. John Wiley & Sons. USA:1978. ISBN:9780471743392
144. I. Favier, E. Teuma, M. Gómez. Palladium and Ruthenium nanoparticles: Reactivity and coordination at the metallic surface. *C.R. Chimie*, **2009**, *12*, 533-545. doi:10.1016/j.crci.2008.10.017
145. J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, ed. *Surface Analysis. The principal Techniques*. Second Edition. John Wiley & Sons, Chichester: 2009. ISBN: 978-0-470-01763-0
146. D. Briggs and M.P. Search. *Practical Surface Analysis*. 2nd Ed. Ed John Wiley & Sons, USA:1993. ISBN:0471-928081-9
147. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed. Perkin Elmer Corporation, Minnesota:1978. doi:10.1002/sia.740030412
148. J.C. Chaston. Reactions of Oxygen with the Platinum Metals. II-Oxidation of Ruthenium, Rhodium, Iridium, and Osmium. *Platinum Metals Rev.* **1965**, *9*, 51-56.
149. V. Mazzieri, N. Figoli, F.C. Pascual, P. L'Argentière. Effect of the support on the selective hydrogenation of benzene over ruthenium catalysts. 1.Al₂O₃ and SiO₂. *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 79-82. doi:10.1007/s10562-005-5206-6
150. G.P. Rachiero, U.B. Demirci, P. Miele. Facile synthesis by polyol method of a ruthenium catalyst supported on g-Al₂O₃ for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Catal. Today* **2011**, *170* 85-92. doi:10.1016/j.cattlod.2011.01.040
151. A. Yeşildağ, D. Ekinçi. Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7000-7009. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.020
152. M. Ayyoob, M.S. Hedge. Electron spectroscopic studies of formic acid adsorption and oxidation on Cu and Ag doses with barium. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, *82*, 1651-1662. doi:10.1039/F19868201651
153. Y.M. Wu, R.M. Nix. Growth of TiO_x overlayers by chemical vapour deposition on a single-crystal copper substrate. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1403-1407. doi:10.1039/JM9940401403
154. A.S. Lim, A. Atrens. ESCA Studies of Nitrogen-Containing Stainless Steels. *Appl. Phys. A* **1990**, *51*, 411-418. doi:10.1007/BF00348382
155. H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver. High-Pressure Oxidation of Ruthenium as Probed by Surface-Enhanced Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopies. *J. Catal.* **1997**, *172*, 336-345. doi:10.1006/jcat.1997.1841
156. C. Yu, P. Zhao, G. Chen, B. Hu. Al₂O₃ supported Ru catalysts prepared by thermolysis of Ru₃(CO)₁₂ for catalytic wet air oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 7727-7731. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.017
157. J. Okal, M. Zawadzki, W. Tylus. Microstructure characterization and propane oxidation over supported Ru nanoparticles synthesized by the microwave-polyol method. *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, *101*, 548-559. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.028.
158. X. Kang, N.B. Zuckerman, J.P. Konopelski, S. Chen. Alkyne-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Manipulation of Intraparticle Charge Delocalization by Nanoparticle Charge States. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9496-9499. doi:10.1002/anie.20104967
159. K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, Y.-E. Sung, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1869-1877. doi:10.1021/jp013168v

160. J. Hrbek, D.G. van Campen, I.J. Malik. The early stages of ruthenium oxidation. *J. Vacuum Sci. Tech. A* **1995**, 13, 1409-1412. doi:10.1116/1.579573
161. D.D. Sarma, C.N.R. Rao. XPS studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths. *J. Electron Spectrosc.* **1980**, 20, 25-45. doi:10.1016/0368-2048(80)85003-1
162. C. Mun, J.J. Ehrhardt, J. Lambert, C. Madic. XPS investigations of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 7613-7621. doi:10.1016/j.apsusc.2007.03.071
163. J. Yang, T.C. Deivaraj, H.P. Too, J.Y. Lee. Acetate Stabilization of Metal Nanoparticles and Its Role in the Preparation of Metal Nanoparticles in Ethylene Glycol. *Langmuir* **2004**, 20, 4241-4245. doi:10.1021/la0361159
164. M.B. Thathagar, P.J. Kooyman, R. Boerleider, E. Jansen, C.J. Elsevier, G. Rothberg. Palladium Nanoclusters in Sonogashira Cross-Coupling: A True Catalytic Species? *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1965-1968. doi:10.1002/adsc.200505229
165. J.Y. Wu, C.X. Zhou, Q.W. Zhu, E.R. Li, G. Dai, L. Ba, Y.H. Huang, J. Mei. Composite silicone rubber for high piezoresistance repeatability filled with nanoparticles. *Sci. China Ser. E-Tech. Sci.* **2009**, 52, 3497-3503. doi:10.1007/s11431-0318-7
166. J.J. Jow, H.H. Lai, H.R. Chen, C.C. Wang, M.S. Wu, T.R. Ling. On the pH dependence of electroactivity of poly(methylene blue) films. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 2793-2798. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.062
167. M.K. Weldon, P. Uvdal, C.M. Friend, J.G. Serafin. Decoupling of vibrational modes as a structural tool: Coverage-induced reorientation of methoxide on Mo(110). *J. Chem. Phys.* **2005**, 103, 5075-5084. doi:10.1063/1.470594
168. Bonamali Pal, Sonia Rana, Rupinder Kaur. Influence of Different Reducing Agents on the Ag Nanostructures and Their Electrokinetic and Catalytic Properties. *J. Nanosc. Nanotech.* **2015**, 15, 2753-2760. doi:10.1166/jnn.2015.9222
169. J. Yang, J.Y. Lee, T.C. Deivaraj, H.P. Too. Preparation and Characterization of positively charged ruthenium nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, 271, 308-312. doi:10.1016/j.jcis.2003.10.041
170. K. Nouneh, M. Oyama, R. Diaz, M. Abd-Lefdil, I.V. Kityk, M. Bousmina. Nanoscale Synthesis and Optical Features of Metallic Nickel Nanoparticles by Wet Chemical Approaches. *J. Alloy. Compd.* **2011**, 19, 5882-5886. doi:10.1016/j.allcom.2011.02.164
171. V.V. Costa, M.J. Jacinto, L.M. Rossi, R. Landers, E.V. Gusevskaya. Aerobic oxidation of monoterpene alcohols catalyzed by ruthenium hydroxide supported on silica-coated magnetic nanoparticles. *J. Catal.* **2011**, 282, 209-214. doi:10.1016/j.cat.2011.06.014
172. J. Russat. Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from spin-deposited polyamic acid. *Surf. Interface Anal.* **1988**, 11, 414-420. doi:10.1002/sia.740110803
173. Yanhui Niu, Richard M. Crooks. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1049-1059. doi:10.1016/j.crci.2003.08.001
174. C.-O. Turrin, V. Maraval, J. Leclair, E. Dantras, C. Lacabanne, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral. Surface, core, and structure modifications on phosphorous containing dendrimers. Influence on the thermal stability. *Tetrahedron* **2003**, 59, 3965-3973. doi: 10.1016/S0040-4020(03)00465-4
175. N.C. Antonels, R. Meijboom. Preparation of well-defined dendrimer encapsulated ruthenium nanoparticles and their application as catalyst and enhancement of activity when utilised as SCILL catalysts in the hydrogenation of citral. *Catal. Commun.* **2014**, 57, 148-152. doi:10.1016/j.catcom.2014.08.012
176. L.-B. Xing, B. Yang, X.-J. Wang, J.-J. Wang, B. Chen, Q. Wu, H.-X. Peng, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu. Reversible Sol-to-Gel Transformation of Uracil Gelators: Specific Colorimetric and Fluorimetric Sensor of Fluoride Ions. *Langmuir* **2013**, 29, 2843-2848. doi:10.1021/la304920j
177. A.R. Borges, M. Hyacinth, M. Lum, C.M. Dingle, P.L. Hamilton, M. Chruszcz, L. Pu, M. Sabat, K.L. Caran. Self-Assembled Thermoreversible Gels of Nonpolar Liquids by Racemic Propargylic Alcohols

- with Fluorinated and Nonfluorinated Aromatic Rings. *Langmuir* **2008**, *24*, 7421-7431. doi:10.1021/la800201d
178. Sigma-Aldrich difenilfosfina. <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR004449.PDF>, visitado el día 29 de abril de 2015.
179. M. Goel, M. Jayakannan. Supramolecular Liquid Crystalline π -Conjugates: The Role of Aromatic π -Stacking and van der Waals Forces on the molecular Self-Assembly of Oligophenylene Vinylenes. *J. Phys. Chem B* **2010**, *114*, 12508-12519. doi:10.1021/jp105839f
180. O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer. Water soluble phosphines VIII. Palladium-catalyzed P-C cross coupling reactions between primary or secondary phosphines and functional aryl iodides – A novel synthetic route to water soluble phosphines. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69-76. doi:10.1016/0022-328X(96)06136-0
181. S.P. Pinho, E.A. Macedo. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Sixed Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 29-32. doi:10.1021/je049922y
182. G. Viau, R. Brayer, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet. Ruthenium Nanoparticles: Size, Shape, and Self-Assemblies. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 486-494. doi:10.1021/cm0212109
183. <http://www.ece.gatech.edu/research/labs/vc/processes/rcaClean.html>. Visitado el 18 de mayo de 2014.
184. O. Kühl. Phosphorous-31 NMR Spectroscopy. A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist. Springer-Verlag, Berlin, 2008. ISBN:978-3-540-79118-8
185. R.B. Bedford, M. Betham, M.E. Blake, S.J. Coles, S.M. Draper, M.B. Hursthouse, P.N. Scully. Ruthenium PCP-bis(phosphinite) pincer complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1870-1878. doi:10.1016/j.ica.2005.07.050
186. F.R. Hartley. The chemistry of Organophosphorous Compounds. Volume 1. Ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester:1990. ISBN: 0-471-92607-8
187. P. Robustelli, A. Cavalli, M. Vendruscolo. Determination of Protein Structures in the Solid State from NMR Chemical Shifts. *Structure* **2008**, *16*, 1764-1769. doi:10.1016/j.str.2008.10.016
188. J.B. Lambert, E.P. Mazzola. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. An introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods. Ed. Pearson Education Inc., New Jersey: 2003. ISBN: 978-0130890665
189. T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans. Formation and stability of nano-emulsions. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *108-109*, 303-318. doi:10.1016/j.cis.2003.10.023
190. N.Á. Espinosa-Jalapa, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, R. Le Lagadec. Facile synthesis of heterobimetallic compounds from the cyclopentadienyl-ruthenium moiety and group 10 POCOP pincer complexes. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 103-109. doi:10.1016/j.orgchem.2012.06.011
191. F. Novio, D. Monahan, Y. Coppel, G. Antorrena, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret. Surface Chemistry on Small Ruthenium Nanoparticles: Evidence for Site Selective Reactions and Influence of Ligands. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1287-1297. doi:10.1002/chem.201303935
192. I. Favier, P. Lavendan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez. Hydrogenation Processes at the Surface of Ruthenium Nanoparticles: A NMR Study. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1253-1261. doi:10.1007/s11244-013-0092-4
193. J.E. Mondloch, E. Bayram, R.G. Finke. A review of the kinetic and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. *J. Mol Catal-A:Chem.* **2012**, *355*, 1-38.

Anexo A. Curvas de calibración en cromatografía de gases

Para la el primer conjunto de evaluaciones catalíticas de los tres compósitos previamente dispersados en tolueno, se realizaron una primera serie de curvas de calibración, tomando en cuenta únicamente al etilbenceno como posible producto, ya que no se detectó inicialmente.

Se realizó una curva del calibración para estireno y otra para etilbenceno, utilizando como estándar interno al 1,3,5-trimetoxibenceno. La primera para poder calcular la conversión de la reacción, y la segunda para poder obtener un rendimiento.

Las curvas de calibración, utilizando al estándar interno 1,3,5-trimetoxibenceno y los reactivo (estireno, 1) y producto (etilbenceno, 2), en cada ocasión, se realizaron elaborando seis disoluciones con seis masas conocidas y variables del reactivo y producto, en cada curva de calibración, así como otra masa fija del estándar. Estas disoluciones, mostradas en la *Tabla A.01* con su masa y área resultante medidas, se inyectaron tres veces cada una, para poder calcular un promedio de cada masa y área medida.

Tabla A.01. Resultados de la curva de calibración del estireno (1) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas. Para graficar (m_1/m_0) vs. (A_1/A_0).

Disolución	Masa estireno, mg (m_1)	Área estireno (A_1)	Masa estándar, mg (m_0)	Área estándar (A_0)	m_1/m_0	A_1/A_0
1	22.6	257079	159.5	938560.3330	0.14170	0.2739
2	34.8	360154.333	159.2	817932.3330	0.21860	0.4403
3	61.9	676498	160.6	849114	0.38540	0.7967
4	84.9	1009039.33	160.6	911365.3330	0.52861	1.072
5	109.6	928243	159.1	636505	0.68891	1.4583
6	129.8	1625261	159.2	943218.6670	0.81531	1.7231

Con estos promedios, se calcularon los valores de (m_1/m_0) y (A_1/A_0), como se muestra en la misma *Tabla A.01*. Con éstos nuevos datos, se realizó una gráfica de (m_1/m_0) vs. (A_1/A_0), observable la *Figura A.01*, a partir de la que se obtuvo una ecuación, con la cual se cuantificó posteriormente la conversión de los resultados de evaluación catalítica de los compósitos.

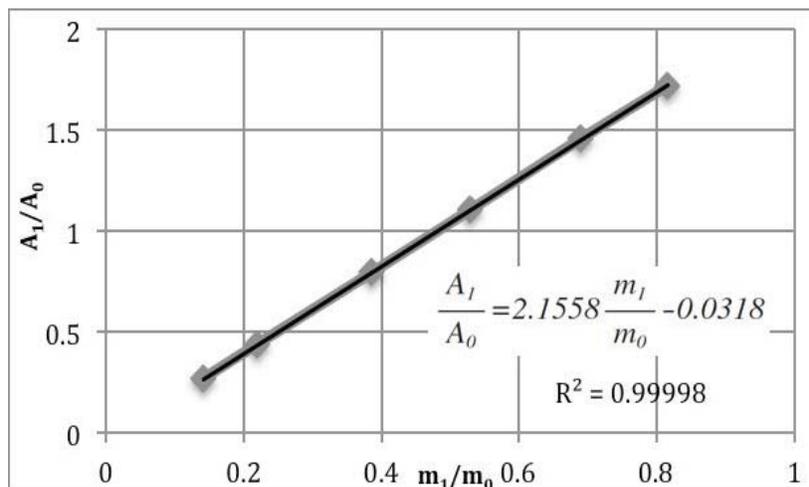


Figura A.01. Gráfica y ecuación resultante de la curva de calibración obtenida para poder cuantificar la conversión de las pruebas catalíticas de los compósitos dispersados en tolueno.

De la misma forma, los resultados promedio para la curva de calibración para el etilbenceno (2) y el estándar interno (1,3,5-trimetoxibenceno), se pueden ver en la *Tabla A.02*, así como la gráfica resultante de estos datos, a partir de la que se obtuvo una ecuación con la cual se pudo cuantificar el rendimiento de la reacción (mostrada en la *Figura A.02*).

Tabla A.02. Resultados de la curva de calibración del etilbenceno (2) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas. Se graficará (m_2/m_0) vs. (A_2/A_0).

Disolución	Masa etilbenceno, mg (m_2)	Área etilbenceno, (A_2)	Masa Estándar, mg (m_0)	Área estándar, (A_0)	m_2/m_0	A_2/A_0
1	25.2	294951.333	159.5	938560.333	0.15800	0.3142
2	43.2	456973.667	159.2	817932.333	0.27140	0.5687
3	65.6	703844.667	160.6	849114	0.40840	0.8290
4	86.6	1021269.33	160.6	911365.33	0.53921	1.206
5	107.8	905563.667	159.1	636505	0.67761	1.4227
6	130.3	1629235	159.2	943218.66	0.81841	1.7273

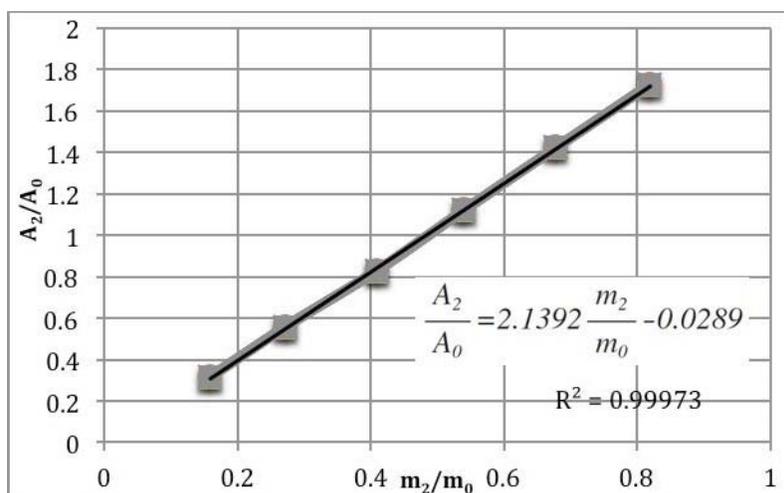


Figura A.02. Gráfica y ecuación resultante de la curva de calibración obtenida para poder cuantificar el rendimiento de las pruebas catalíticas.

Segunda serie de pruebas: Para poder cuantificar los resultados obtenidos para estos ensayos de hidrogenación catalítica de estireno, de nuevo se realizaron curvas de calibración. Sin embargo, en este caso sí se detectó un pico adicional en los cromatogramas, el cual correspondía a la presencia de etilciclohexano en cantidades pequeñas, por lo que se decidió realizar tres curvas, en lugar de dos, como en el ejercicio pasado.

Así pues, la primer curva de calibración de estándar interno 1,3,5-trimetoxibenceno y los reactivo (estireno, 1) se realizó elaborando seis disoluciones con seis masas conocidas y variables del reactivo, así como otra masa fija del estándar. Estas disoluciones, mostradas en la *Tabla A.03* con su masa y área resultante medidas, se inyectaron tres veces cada una, para poder calcular un promedio de cada masa y área medida.

Con estos promedios, se calcularon los valores normalizados de ($masa_1/masa_0$) y ($área_1/área_0$), como se muestra en la misma *Tabla A.03*. Con éstos nuevos datos, se realizó una curva de calibración de ($masa_1/masa_0$) vs. ($área_1/área_0$), observable la *Figura A.03*, a partir de la que

se obtuvo una ecuación, con la cual se cuantificó posteriormente la conversión de los resultados de evaluación catalítica de los compósitos.

Tabla A.03. Resultados obtenidos para la nueva curva de calibración del estireno (1) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas. Se graficó (m_1/m_0) vs. (A_1/A_0).

Disolución	Masa estireno, mg (m_1)	Área estireno (A_1)	Masa estándar, mg (m_0)	Área estándar (A_0)	m_1/m_0	A_1/A_0
1	24.6	148041	168.5	472246.6667	0.1460	0.3135
2	43.5	322002.666	168.1	591337.3333	0.2588	0.5445
3	63	594591.666	168.1	747759.3333	0.3748	0.7952
4	85.9	818680.666	168.4	751068.3333	0.5101	1.0900
5	104.5	1974807.66	169.1	1487785	0.6180	1.3273
6	127.2	1208833	168.3	743556.3333	0.7558	1.6257

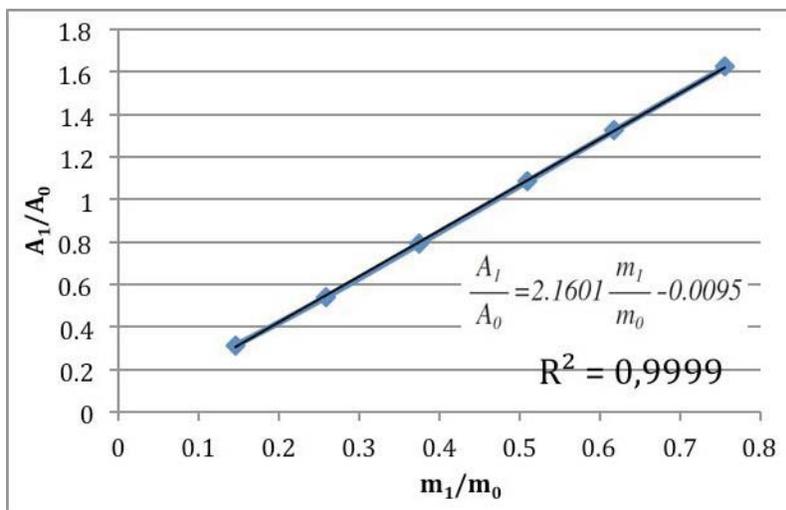


Figura A.03. Gráfica y ecuación resultantes de la curva de calibración obtenida para poder cuantificar la conversión de las nuevas pruebas catalíticas.

De la misma manera se calculó la curva de calibración de estándar interno y el producto detectado (etilbenceno, 2), al preparar seis disoluciones con seis masas conocidas y variables del reactivo, así como otra masa conocida y fija del estándar. Estas disoluciones, mostradas en la *Tabla A.04* con su masa y área resultante medidas, se inyectaron tres veces cada una, para poder calcular un promedio de cada masa y área medida.

Con estos promedios, se calcularon los valores normalizados de (m_2/m_0) y (A_2/A_0), como se muestra en la misma *Tabla A.04*. Con éstos nuevos datos, se realizó una gráfica de (m_2/m_0) vs. (A_2/A_0), observable la *Figura A.04*, a partir de la que se obtuvo una ecuación, con la cual se cuantificó posteriormente el rendimiento del producto mayoritario de los resultados de evaluación catalítica de los compósitos.

Tabla A.04. Resultados de la nueva curva de calibración del etilbenceno (2) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones (inyectadas tres veces cada una) de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas. Se graficará (masa 2/masa 0) vs. (área 2/área 0).

Disolución	Masa etilbenceno, mg (m_2)	Área etilbenceno (A_2)	Masa Estándar, mg (m_0)	Área estándar (A_0)	m_2/m_0	A_2/A_0
1	24.4	145059.666	168.5	472246.666	0.1448	0.3072
2	43.8	322079.666	168.1	591337.333	0.2606	0.5447
3	64.9	614436.333	168.1	747759.333	0.3861	0.8217
4	85.9	811688.666	168.4	751068.333	0.5101	1.0807
5	108.6	2047563.333	169.1	1487785	0.642261	1.3762
6	129.8	1231417.333	168.3	743556.333	0.7712	1.6561

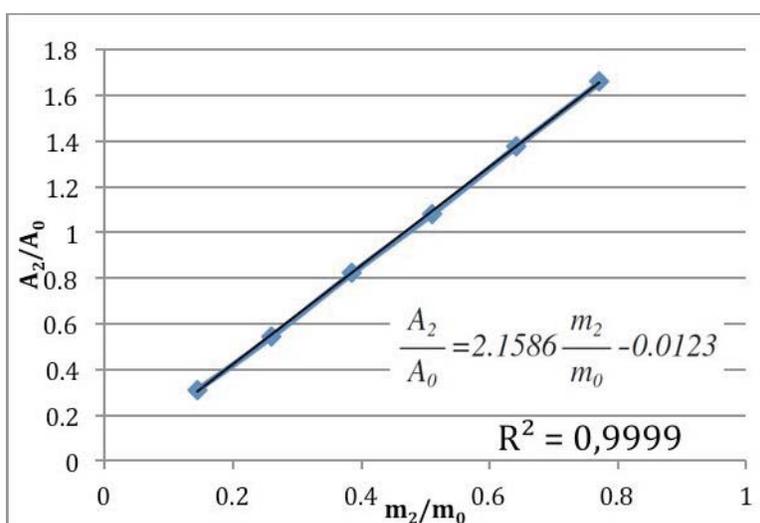


Figura A.04. Gráfica y ecuación resultante de la curva de calibración obtenida para poder cuantificar el rendimiento para la formación de etilbenceno en nuevas las pruebas catalíticas.

Finalmente, la tercera curva de calibración, para el producto minoritario (etilciclohexano, 3) se hizo preparando seis disoluciones con seis masas conocidas y variables del producto, así como otra masa fija del estándar. Estas disoluciones, mostradas en la *Tabla A.05* con su masa y área resultante medidas, se inyectaron tres veces cada una, para poder calcular un promedio de cada masa y área medida.

Con estos promedios, se calcularon los valores normalizados de ($masa_3/masa_0$) y ($área_3/área_0$), como se muestra en la misma *Tabla A.05*. Con éstos datos, se realizó una gráfica de ($masa_3/masa_0$) vs. ($área_3/área_0$), observable la *Figura A.05*, a partir de la que se obtuvo una ecuación, con la cual se cuantificó posteriormente el rendimiento del producto minoritario de los resultados de evaluación catalítica de los compósitos.

Tabla A.05. Resultados de la curva de calibración del etilciclohexano (3) y el estándar interno (0), usando seis disoluciones (inyectadas tres veces cada una) de masa conocida y sus correspondientes áreas medidas. Se graficó (m_3/m_0) vs. (A_3/A_0).

Disolución	Masa etilciclohexano, mg (m_3)	Área etilciclohexano, (A_3)	Masa estándar, mg (m_0)	Área estándar (A_0)	M_3/m_0	A_3/A_0
1	22.8	126379	168.5	472246.6660	0.13530	0.2676
2	41.8	292686.6667	168.1	591337.3330	0.24870	0.4950
3	65.5	584670	168.1	747759.3330	0.38960	0.7819
4	89	801121.6667	168.4	751068.3330	0.52851	0.667
5	112	2002610	169.1	1487785	0.66231	0.3460
6	132	1189615.333	168.3	743556.3330	0.78431	0.5999

Es importante hacer notar que no en todas las pruebas catalíticas, se presentó el pico para este producto minoritario, etilciclohexano, y en ningún caso rebasó el 1.6%. Sin embargo, se decidió cuantificarlo, para así determinar con mayor claridad la selectividad de los compósitos.

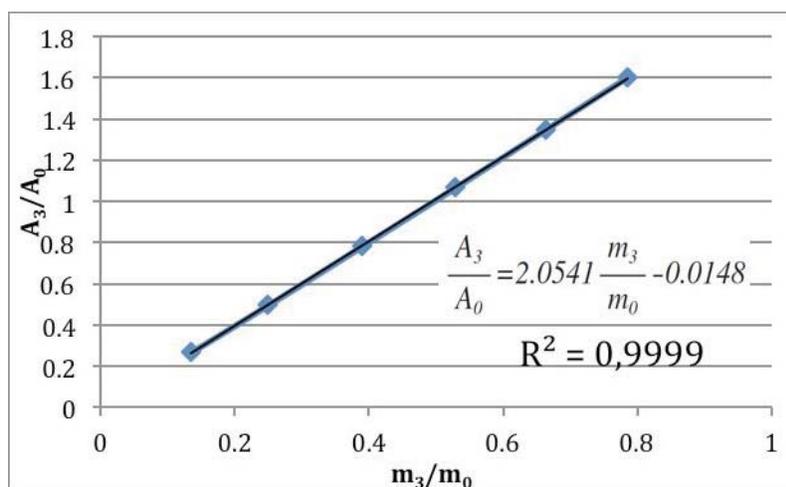


Figura A.05. Gráfica y ecuación resultante de la curva de calibración obtenida para poder cuantificar el rendimiento para la formación minoritaria de etilciclohexano en las nuevas pruebas catalíticas.

Anexo B. Espectros de dispersión de energía (EDS)

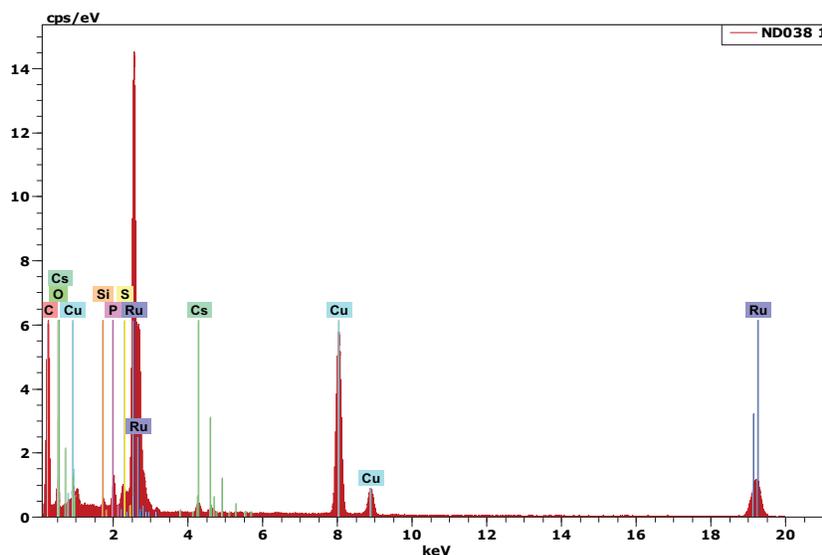


Figura B.01. Espectro de energía dispersiva (EDS), realizado sobre la muestra de nanopartículas de Ru(0) dispersadas en tolueno recién destilado en presencia del dendrón C₁₂G1. Se observa la presencia del dendrón en la superficie de las nanopartículas

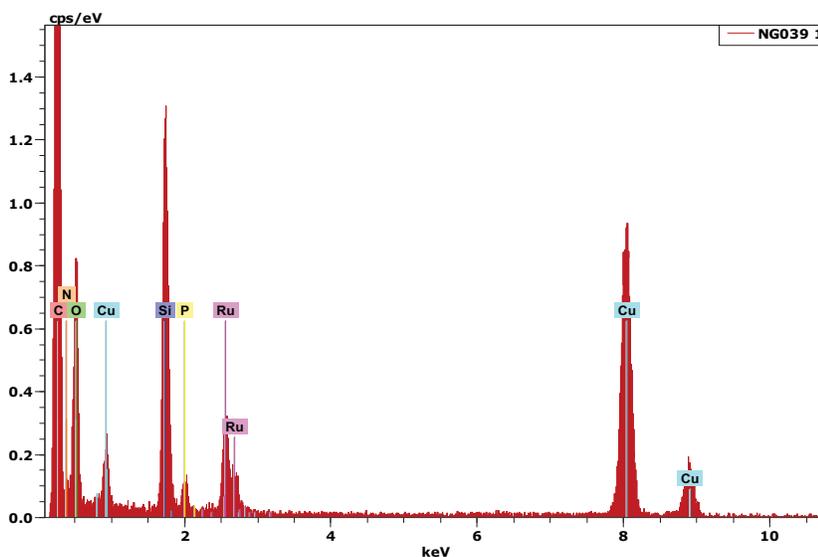


Figura B.02. Espectro de energía dispersiva (EDS) de la muestra del compuesto Ru-C₁₂G0, disuelto en tolueno, enviado a microscopía electrónica de alta resolución. Se detecta el dendrón en la superficie de las nanopartículas.

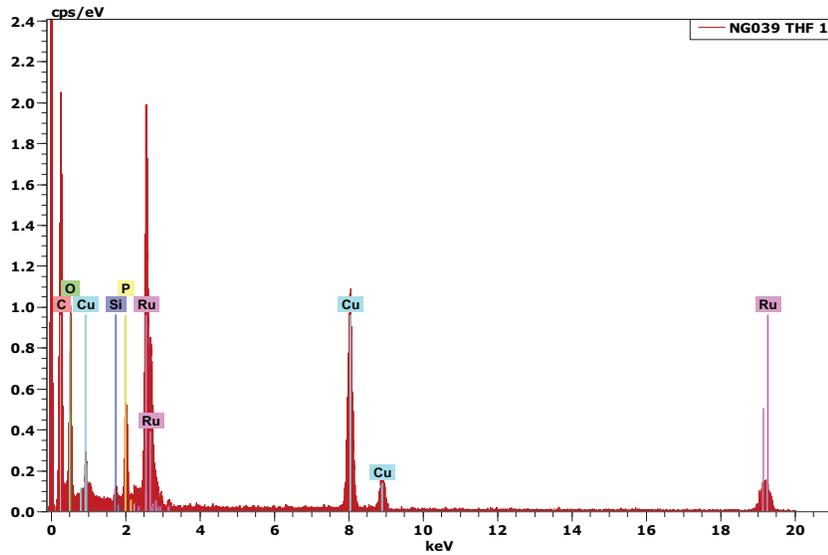


Figura B.03. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra de coloide Ru-C₁₂G0 dispersado en THF recién destilado. Se detectan los elementos pertenecientes al dendrón C₁₂G0, con lo cual se concluye que éste se encuentra en la superficie de las partículas.

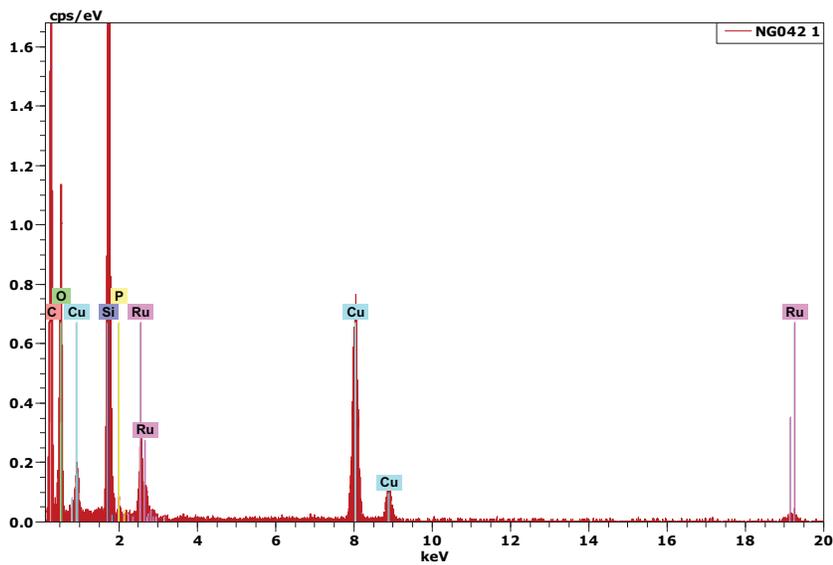


Figura B.04. Espectro de energía dispersiva de una muestra de coloide Ru⁰-C₁₆G0 dispersado en tolueno. Se detectan los elementos pertenecientes al dendrón C₁₂G0 y rutenio, con lo cual se concluye que éste se encuentra en la superficie de las partículas y no hay presencia de subproductos.

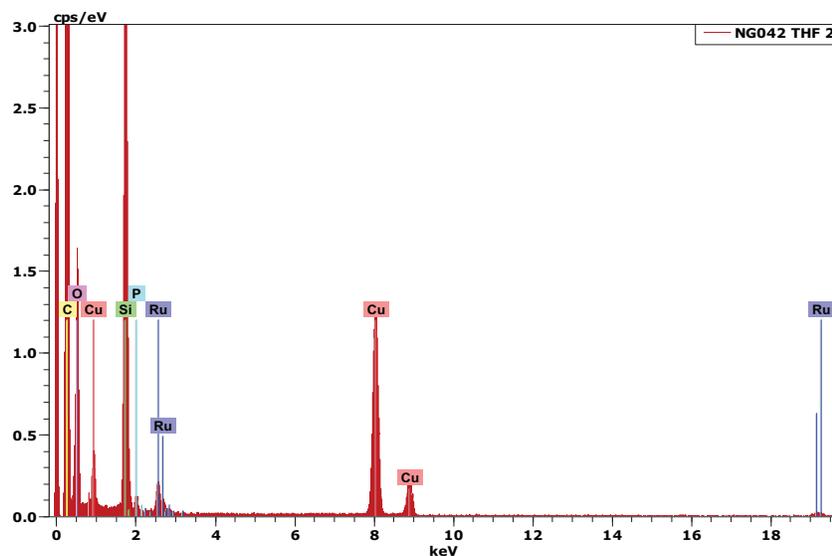


Figura B.05. Espectro de energía dispersiva de una muestra de coloide Ru⁰-C₁₆G0 dispersado en THF. A través de este estudio fue posible detectar los elementos pertenecientes al dendrón C₁₂G0 y rutenio, con lo cual se concluye que hay dendrón en la superficie de las nanopartículas y que no hay subproductos presentes.

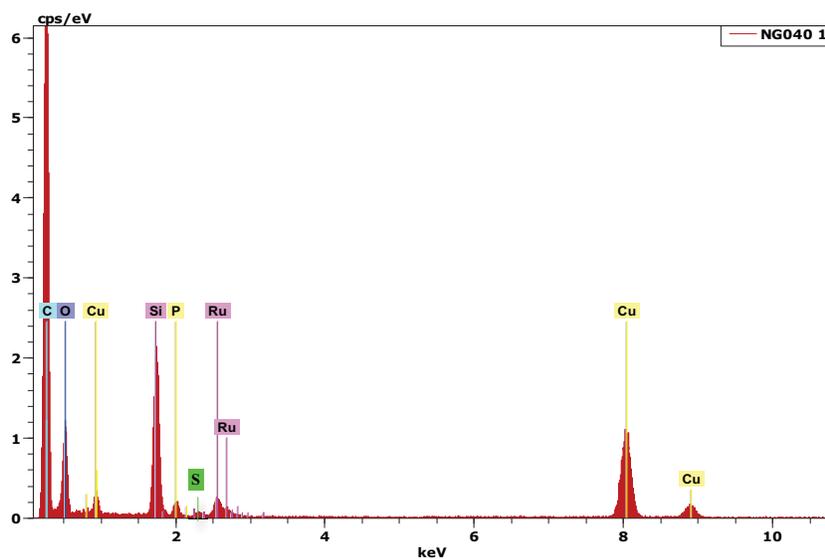


Figura B.06. Espectro de energía dispersiva (EDS) de la muestra del compuesto Ru⁰-C₁₂G1 dispersado en tolueno recién destilado, enviada a microscopía electrónica de alta resolución. En dicho espectro, fue posible detectar al dendrón en la superficie de las nanopartículas.

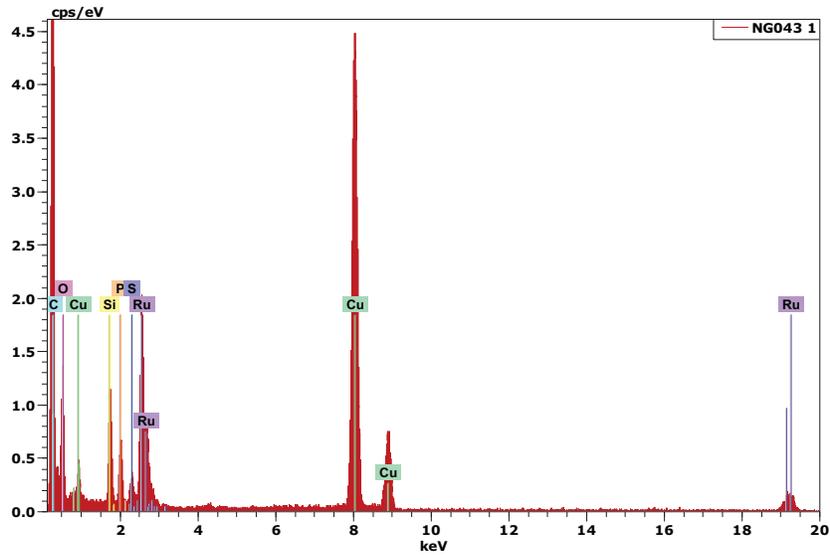


Figura B.07. Espectro de energía dispersiva (EDS) de un muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ dispersado en tolueno recién destilado. En dicho espectro, fue posible detectar al dendrón en la superficie de las nanopartículas.

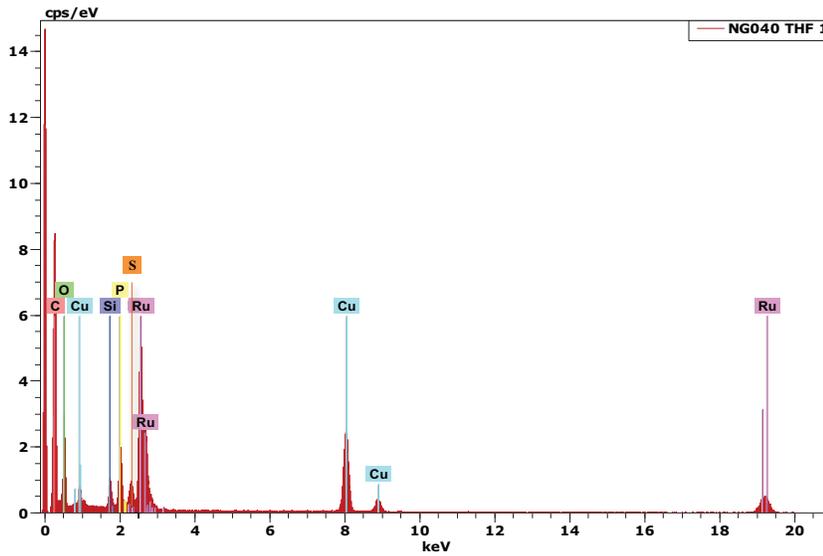


Figura B.08. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G1}$ dispersado en THF, enviada a microscopía electrónica de alta resolución. En dicho espectro, fue posible detectar al dendrón en la superficie de las nanopartículas.

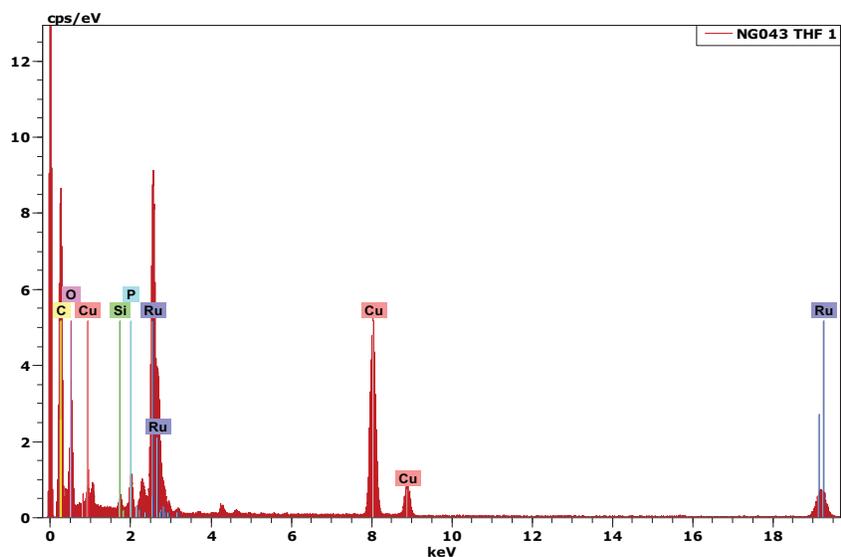


Figura B.09. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto Ru⁰-C₁₆G1 dispersado en THF. En dicho espectro, fue posible detectar a los elementos presentes en el dendrón (carbono, oxígeno, azufre y fósforo), lo que indica que se encuentra en la superficie de las nanopartículas.

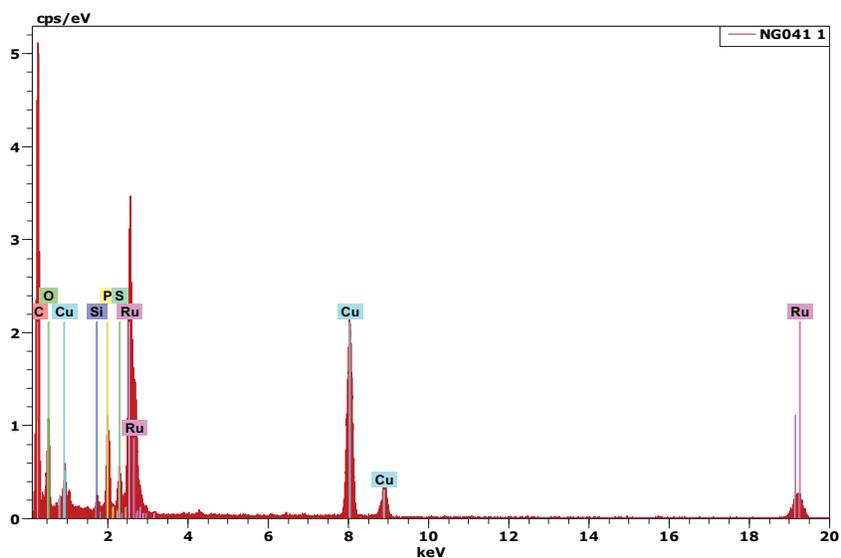


Figura B.10. Espectro de energía dispersiva (EDS) de la muestra del compuesto Ru-C₁₂G2 dispersado en tolueno recién destilado. En dicho espectro, fue posible detectar al dendrón C₁₂G2 en la superficie de las nanopartículas, por medio de los elementos C, O, P y S, característicos de dicho dendrón.

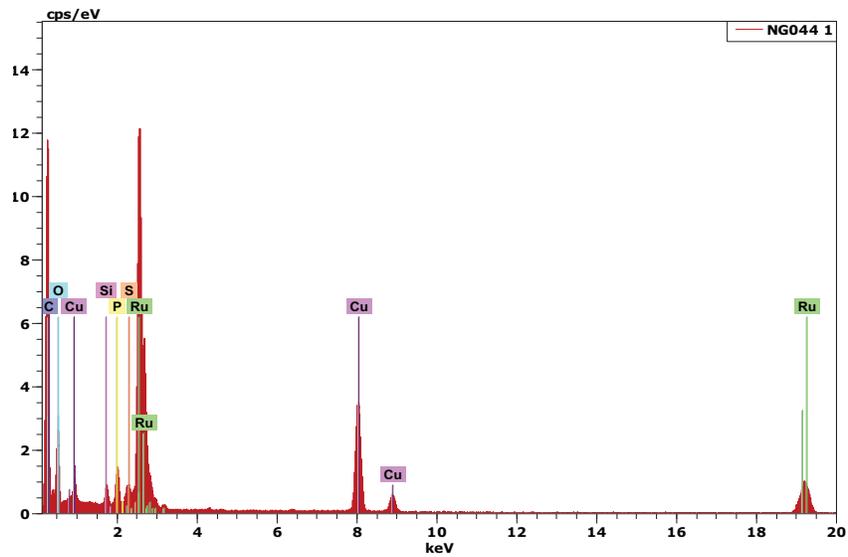


Figura B.11. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto Ru⁰-C₁₆G₂ dispersado en tolueno recién destilado. En dicho espectro, se detectó a los elementos presentes en el dendrón (carbono, oxígeno, azufre y fósforo), lo que indica que se encuentra en la superficie de las nanopartículas.

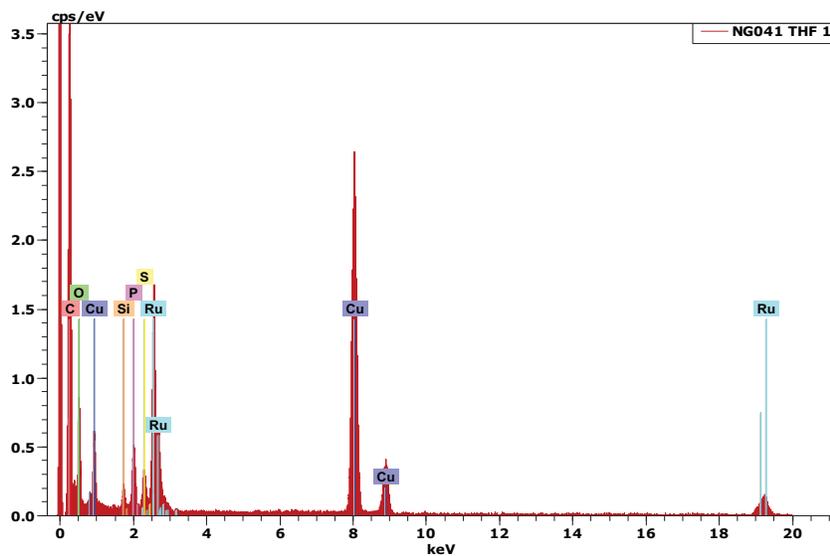


Figura B.12. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto Ru⁰-C₁₂G₂ dispersado en THF. En dicho espectro, fue posible detectar a los elementos presentes en el dendrón (carbono, oxígeno, azufre y fósforo), lo que indica que se encuentra en la superficie de las nanopartículas.

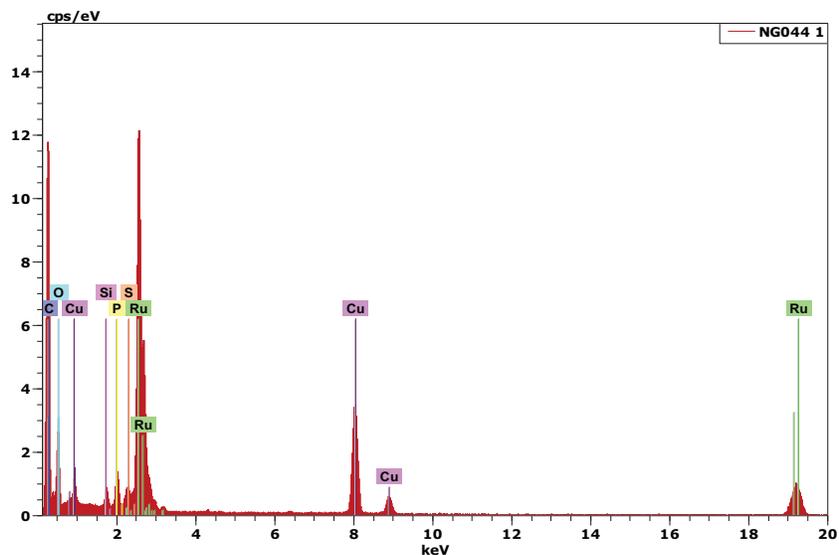


Figura 5.13. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto Ru⁰-C₁₆G₂ dispersado en THF, en el cual fue posible detectar a los elementos presentes en el dendrón (carbono, oxígeno, azufre y fósforo), lo que indica que se encuentra en la superficie de las nanopartículas.

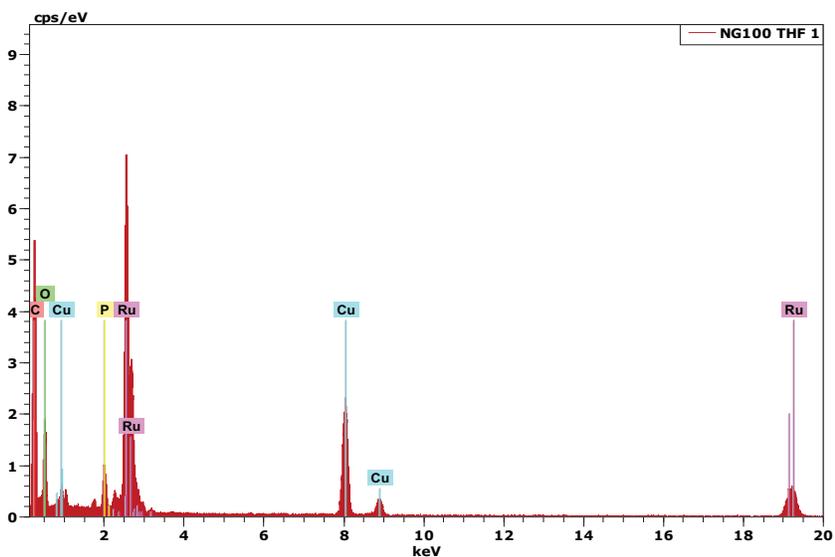


Figura B.14. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto Ru⁰-C₁₂G₀ tomada después de catálisis. La presencia de fósforo y rutenio en la muestra, prueba que los dendrones permanecen en la superficie de las nanopartículas después del ciclo de catálisis.

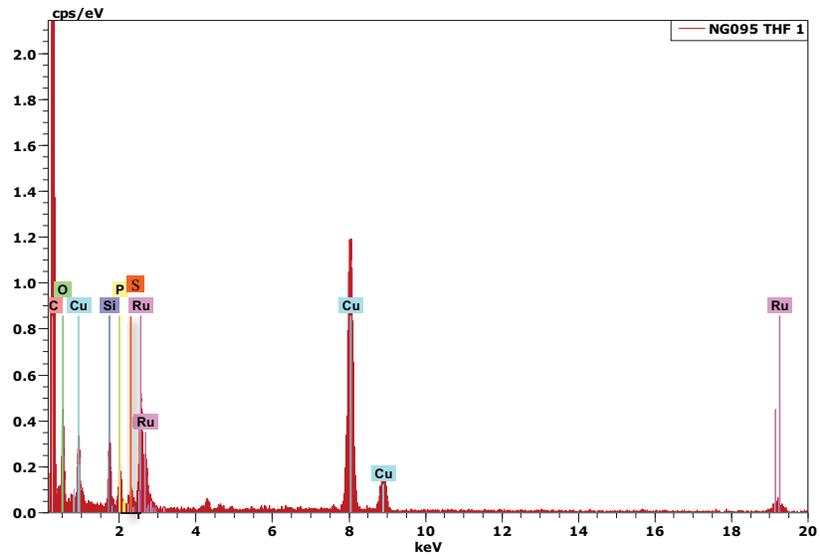


Figura B.15. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto $Ru^0-C_{16}G0$ tomada después de catálisis. La presencia de fósforo y rutenio en la muestra, prueba que los dendrones permanecen en la superficie de las nanopartículas después del ciclo de catálisis.

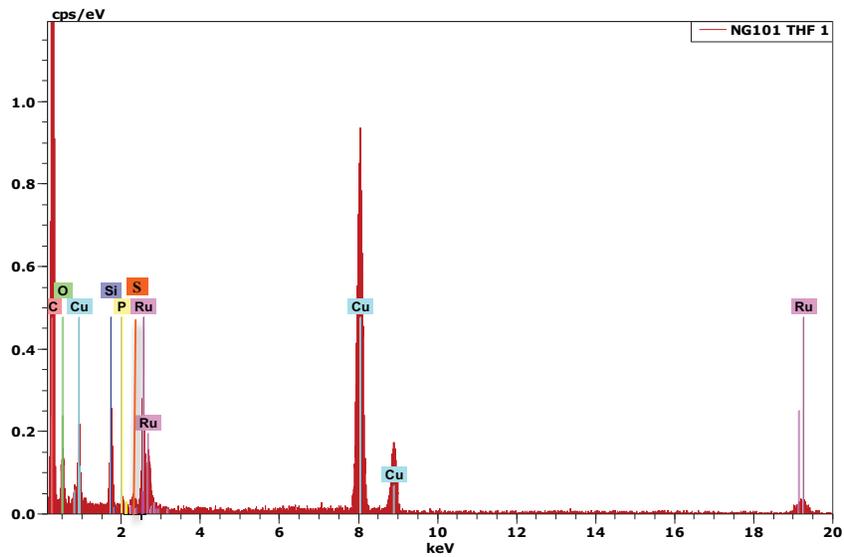


Figura B.16. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto $Ru^0-C_{12}G1$ tomada después de catálisis. La presencia de fósforo y rutenio en la muestra, prueba que los dendrones permanecen en la superficie de las nanopartículas después del ciclo de catálisis.

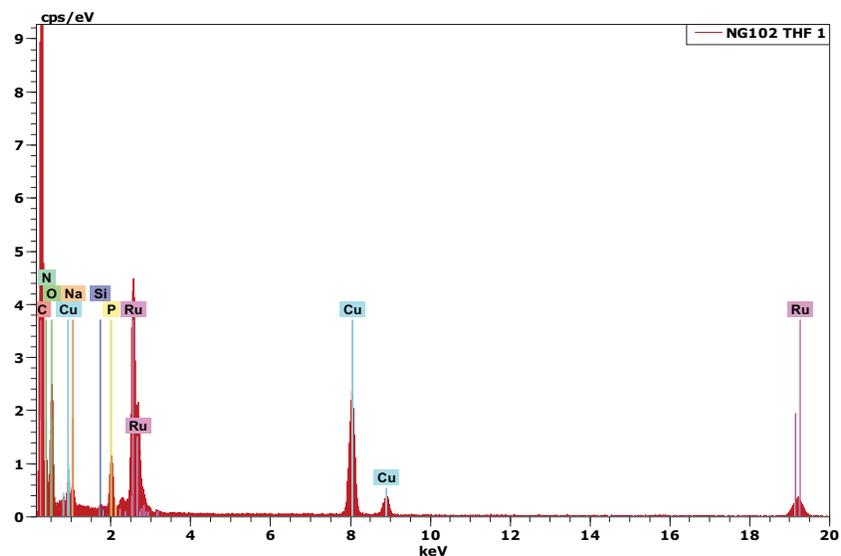


Figura B.17. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G1}$ tomada después de catálisis. La presencia de fósforo y rutenio en la muestra, prueba que los dendrones permanecen en la superficie de las nanopartículas después del ciclo de catálisis.

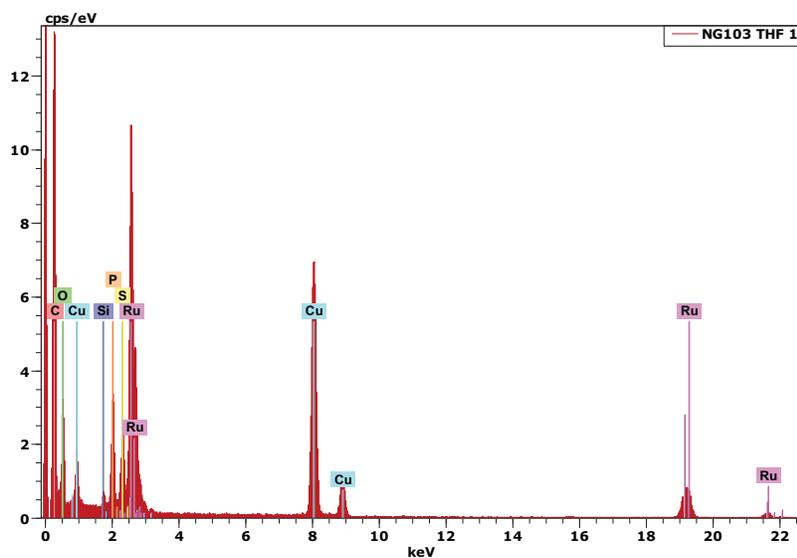


Figura B.18. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{12}\text{G2}$ tomada después de catálisis. La presencia de fósforo y rutenio en la muestra, prueba que los dendrones permanecen en la superficie de las nanopartículas después del ciclo de catálisis.

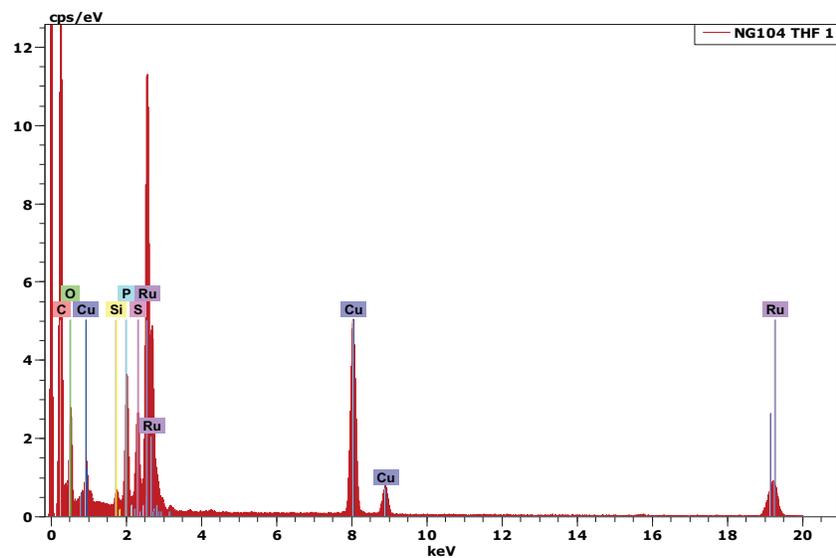


Figura B.19. Espectro de energía dispersiva (EDS) de una muestra del compuesto $\text{Ru}^0\text{-C}_{16}\text{G}_2$ tomada después de catálisis. La presencia de fósforo y rutenio en la muestra, prueba que los dendrones permanecen en la superficie de las nanopartículas después del ciclo de catálisis.

Anexo C. Pruebas catalíticas de hidrogenación de estireno realizadas sobre los compósitos Ru⁰-C_xGY

Tabla C.01. Resultado obtenidos de las nuevas pruebas de hidrogenación catalítica de estireno, usando a todos los compósitos Ru⁰-C_xGY. Cada catalizador se utilizó por triplicado y fue posible determinar los rendimientos para ambos productos posibles, así como la selectividad para el producto mayoritario. Condiciones de reacción: 1.1 mmol estireno, 3 bar H₂, 0.5% Ru cat, 3.5 h, 40 °C; ^b 1.1 mmol estireno, 3 bar H₂, 0.1% Ru cat, 3.5 h.

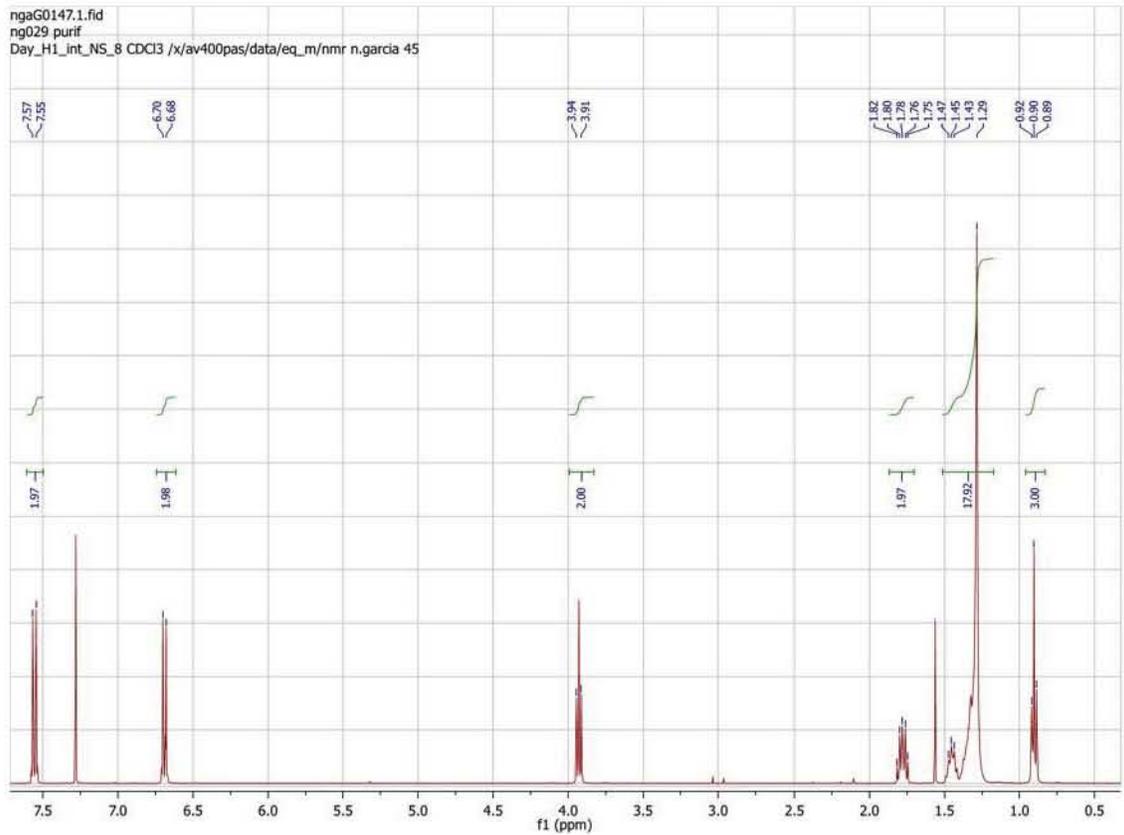
Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento		Rendimiento Total (%)	Selectividad 1 (%)
		1 (%)	2 (%)		
Ru⁰-C₁₂G0	>99.99	87.14	0.44	87.58	87.14
Ru⁰-C₁₂G0	>99.99	92.25	0.36	92.61	92.25
Ru⁰-C₁₂G0	>99.99	91.60	0.37	91.97	91.60
Ru ⁰ -C ₁₆ G0	99.38	81.71	1.62	83.33	82.22
Ru ⁰ -C ₁₆ G0	>99.99	87.68	1.41	89.09	87.68
Ru ⁰ -C ₁₆ G0	>99.99	92.58	1.42	94.00	92.58
Ru⁰-C₁₂G1	>99.99	89.09	0.12	89.22	89.09
Ru⁰-C₁₂G1	>99.99	91.48	0.10	91.58	91.48
Ru⁰-C₁₂G1	>99.99	99.70	0.07	99.77	99.70
Ru ⁰ -C ₁₆ G1	99.83	94.40	0.00	94.40	94.56
Ru ⁰ -C ₁₆ G1	97.91	91.21	0.00	91.21	93.16
Ru ⁰ -C ₁₆ G1	93.96	91.88	0.00	91.88	97.78
Ru⁰-C₁₂G2	>99.99	96.54	0.27	96.81	96.54
Ru⁰-C₁₂G2	>99.99	95.64	0.27	95.92	95.64
Ru⁰-C₁₂G2	96.70	87.55	0.00	87.55	90.54
Ru ⁰ -C ₁₆ G2	>99.99	95.73	0.26	95.98	95.73
Ru ⁰ -C ₁₆ G2	99.81	92.19	0.00	92.19	92.36
Ru ⁰ -C ₁₆ G2	99.99	94.51	0.00	94.51	94.51
Ru ⁰ -C ₁₂ G2 ^b	99.87	92.62	0.24	92.86	92.75
Ru ⁰ -C ₁₂ G2 ^c	>99.99	80.82	0.00	80.82	80.82
NPs Ru ⁰	2.69	---	---	---	---

^b 72 h, 100°C

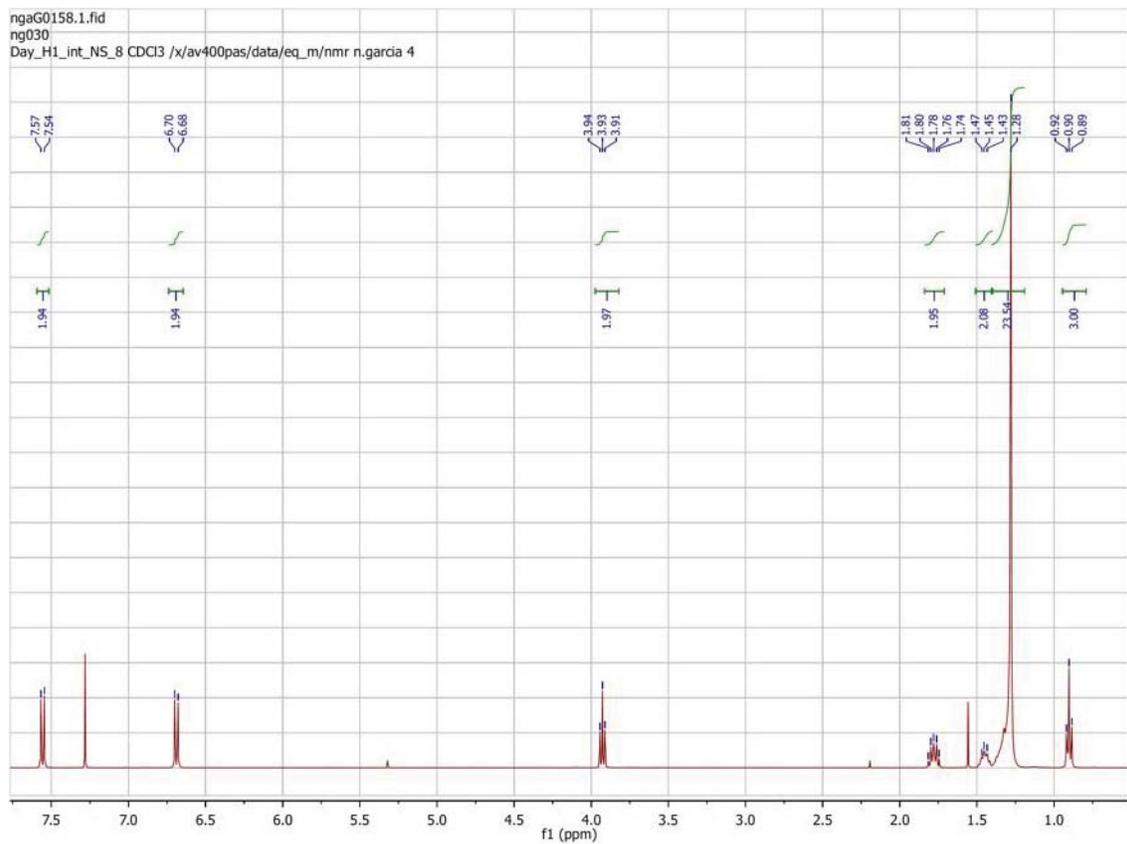
^c reciclaje: 3.5 h, 40°C, 3 bar H₂

Anexo D. Series de espectros

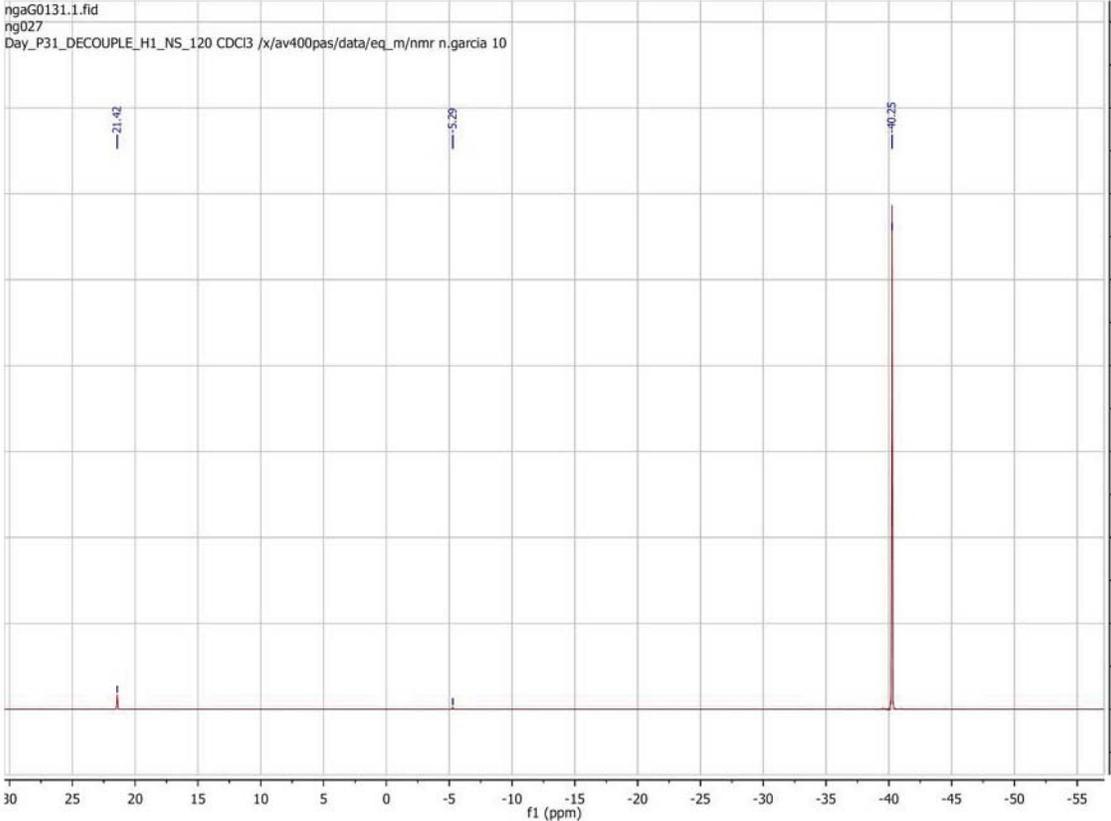
Espectro 01



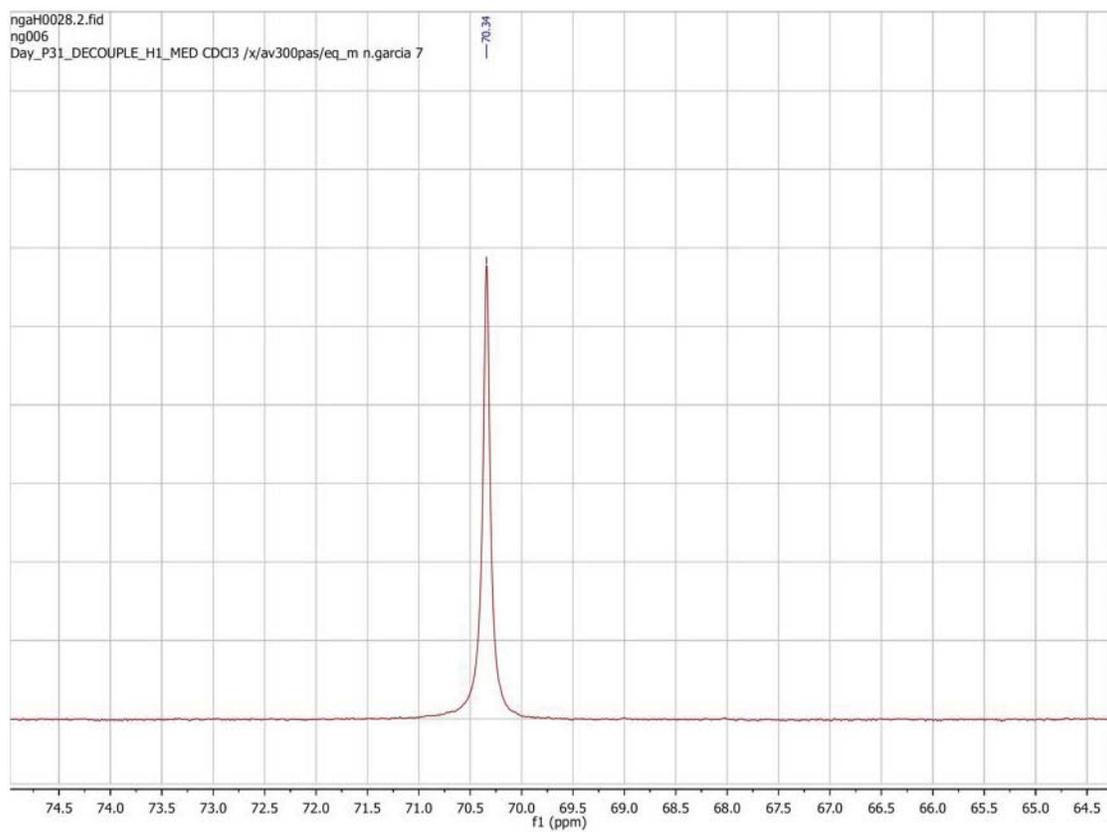
Espectro 02



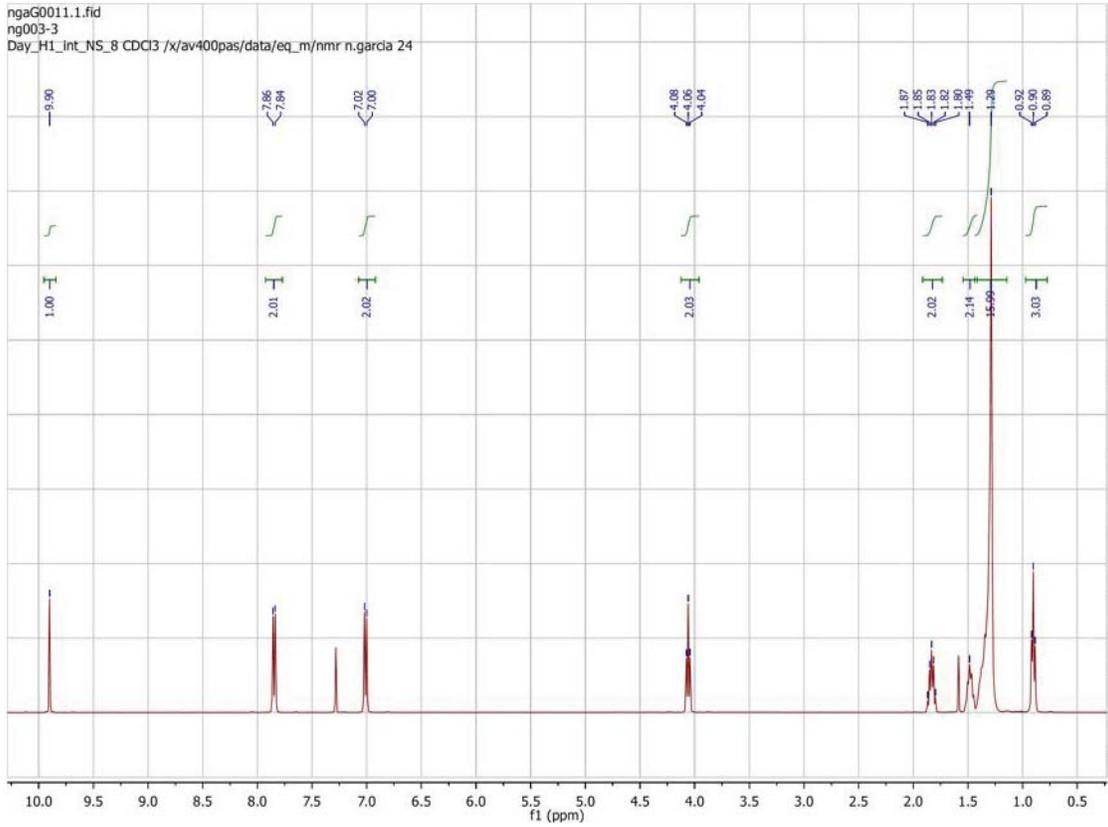
Espectro 03



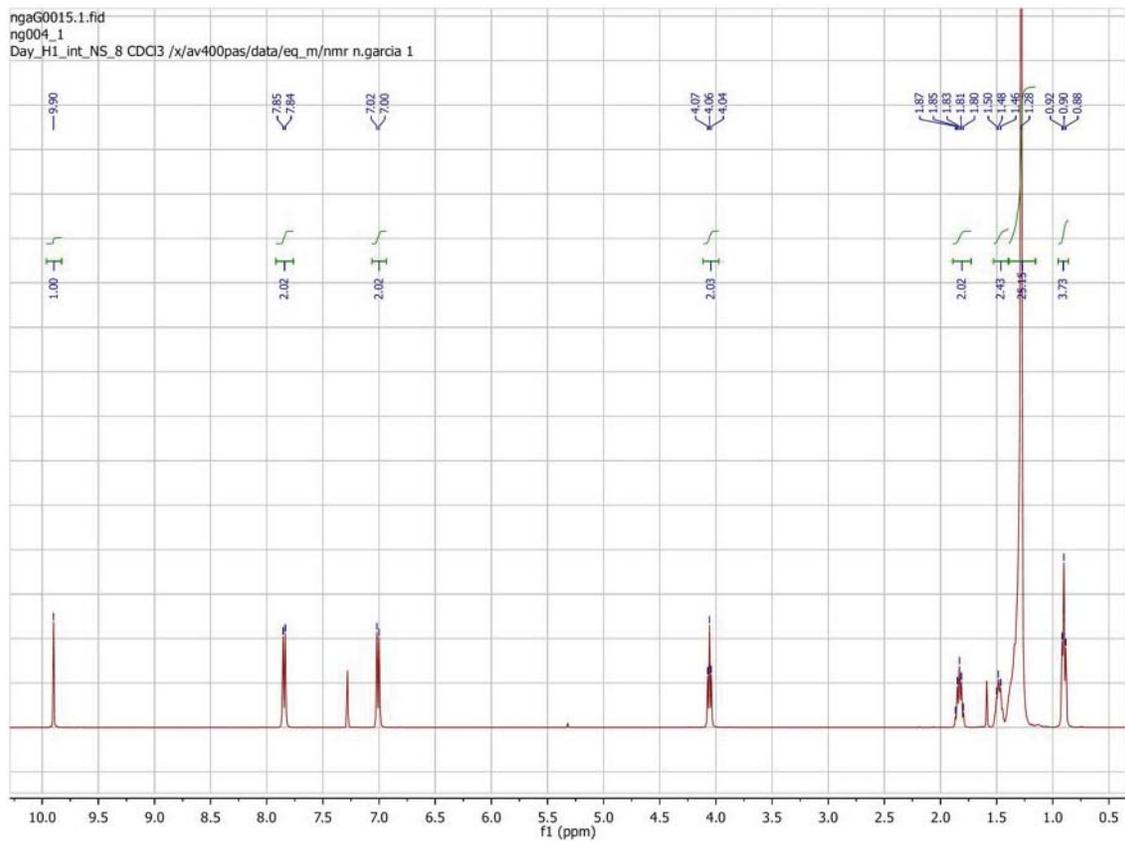
Espectro 04



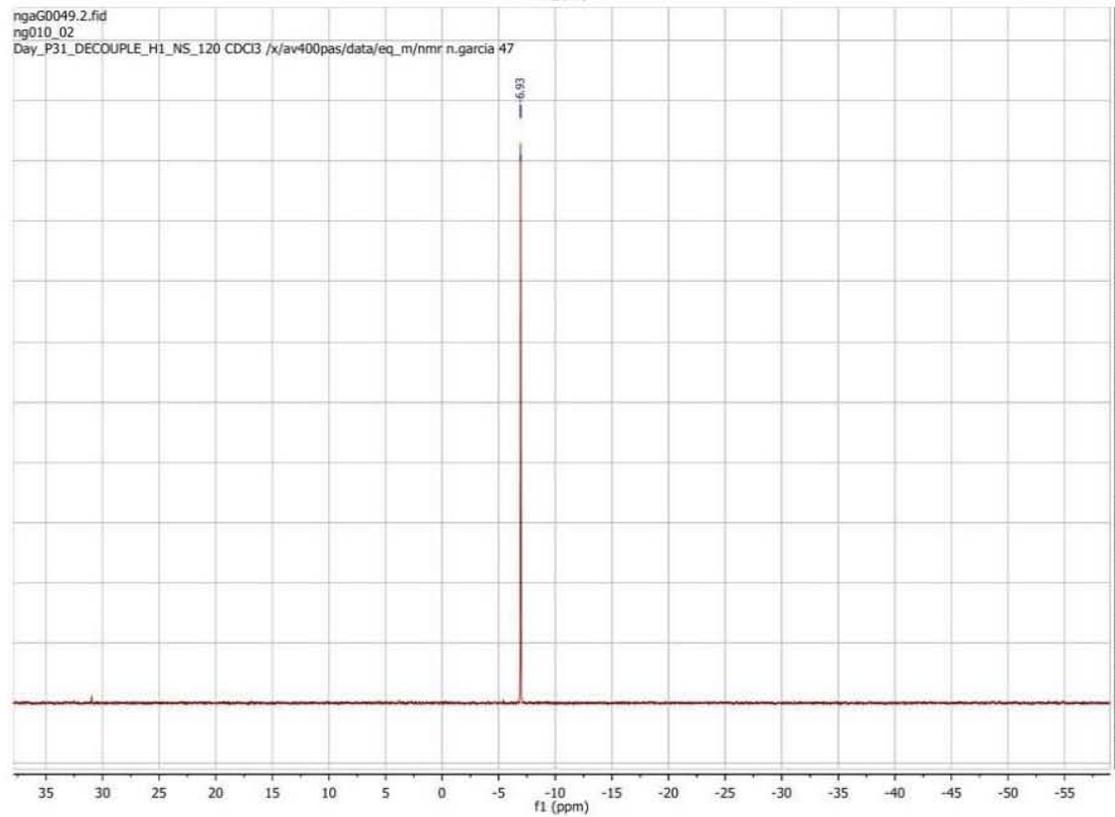
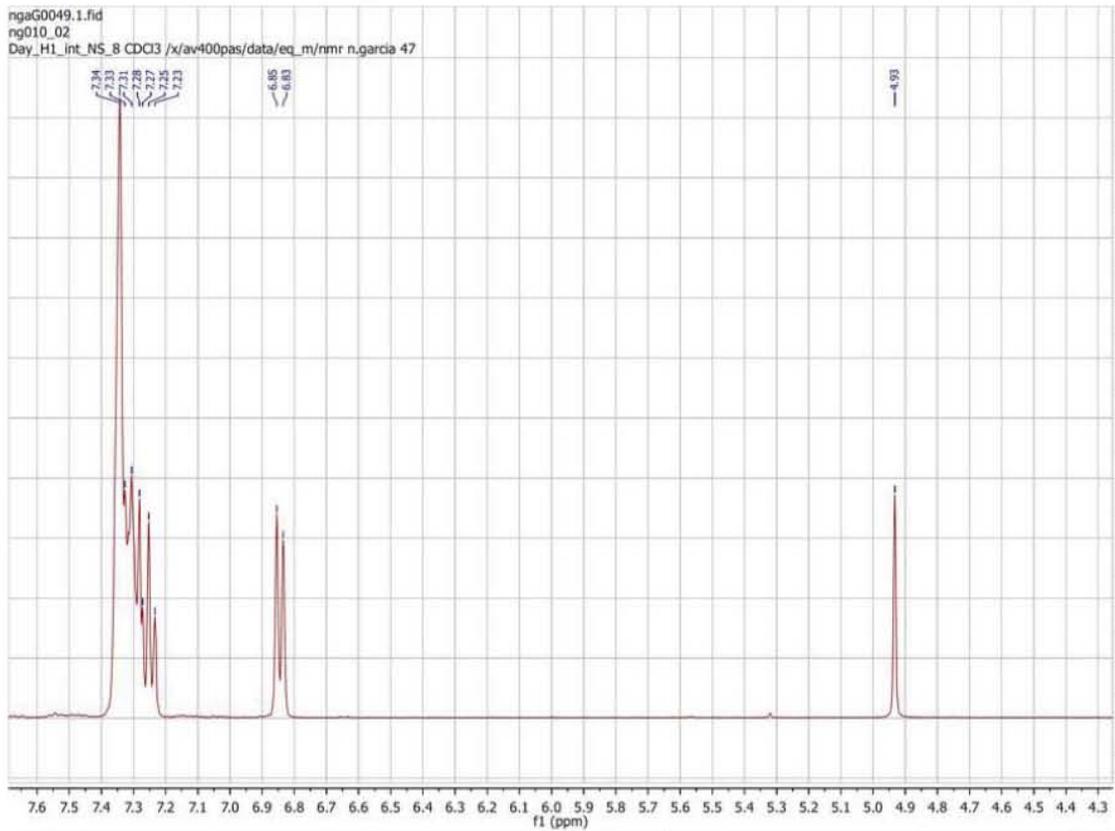
Espectro 05



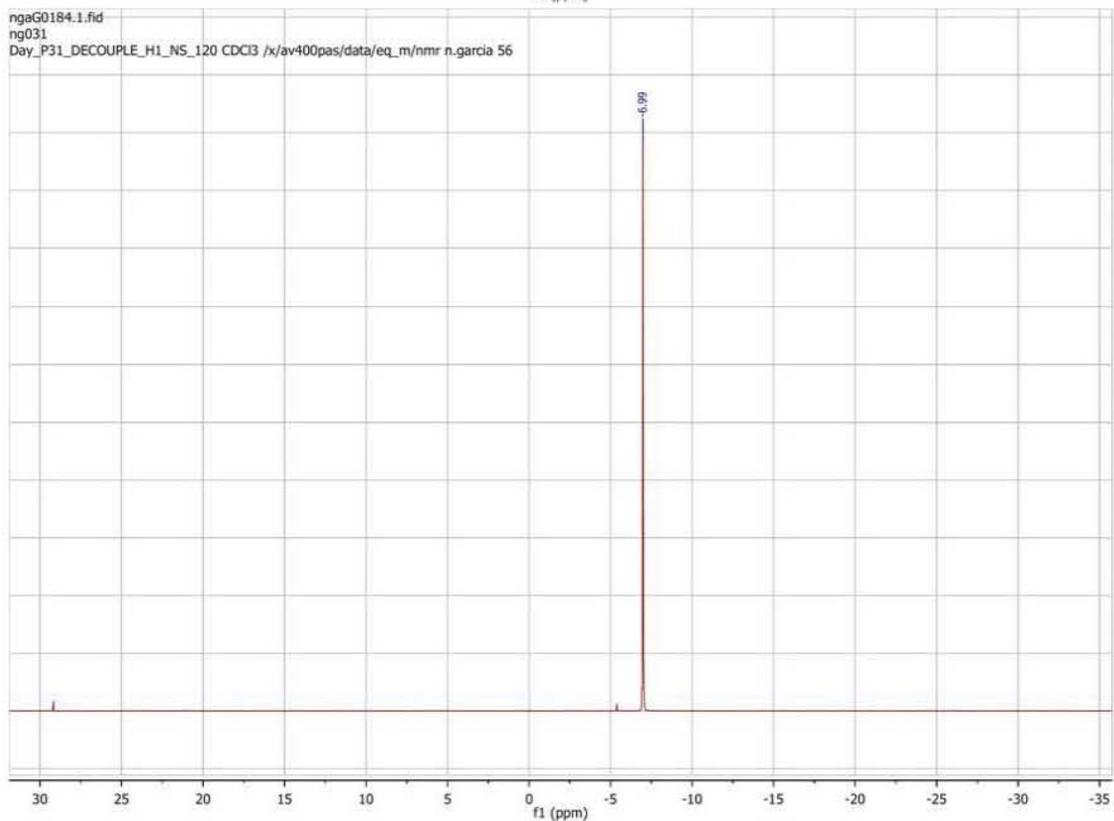
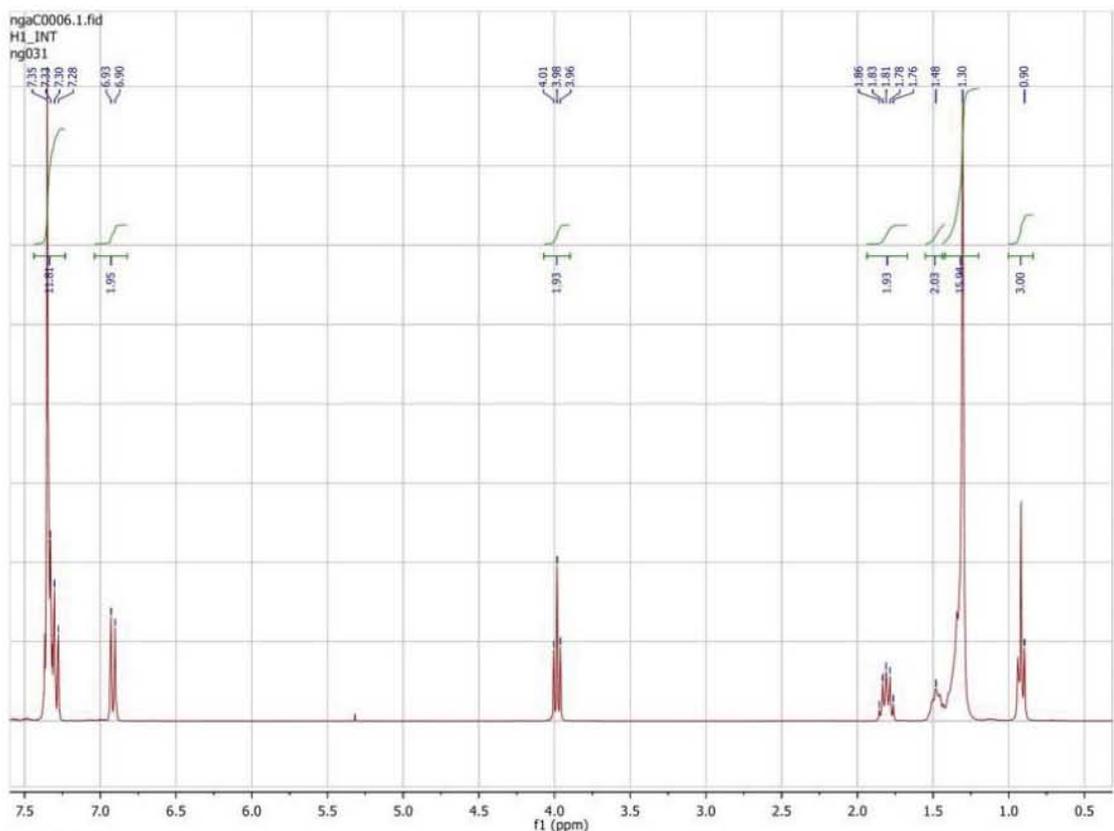
Espectro 06

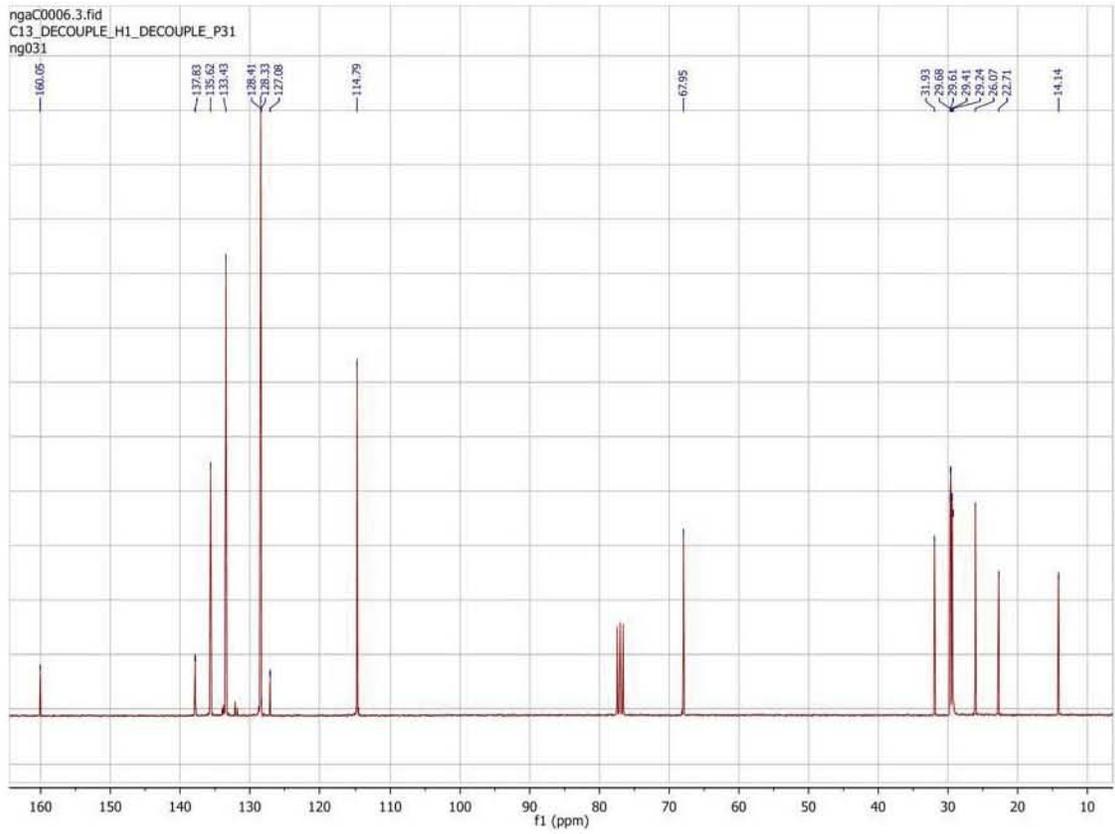
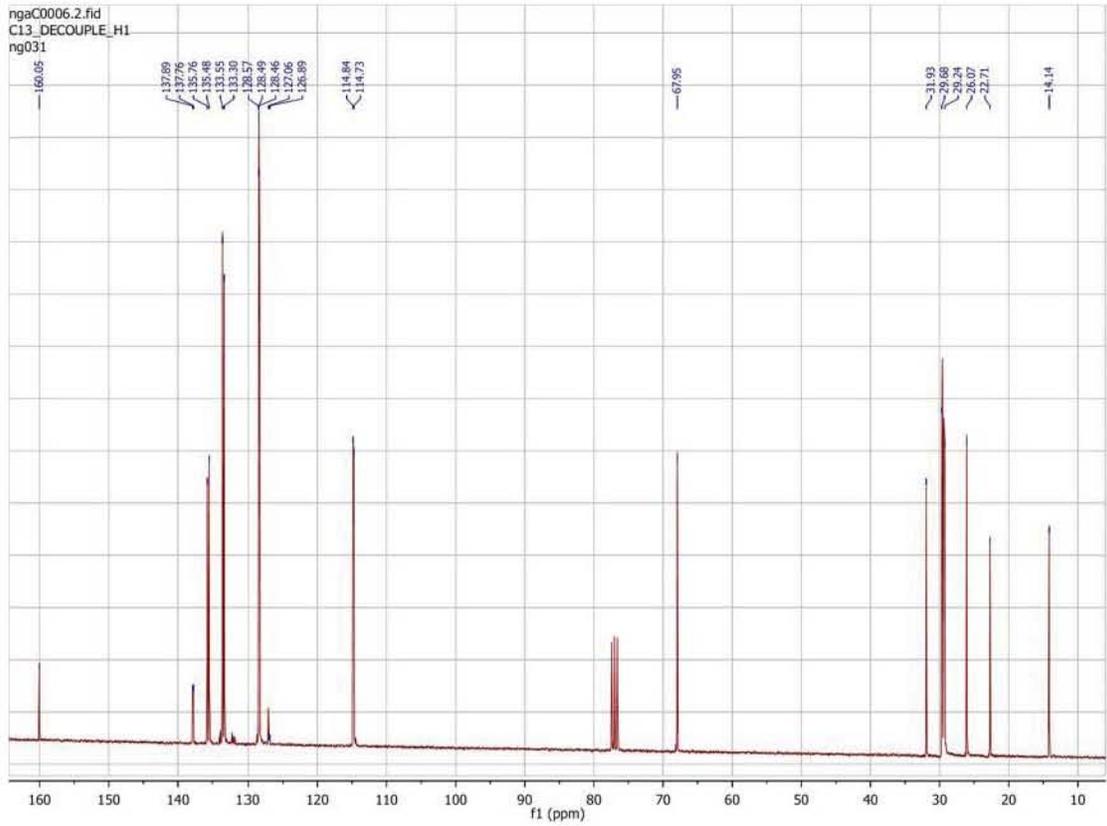


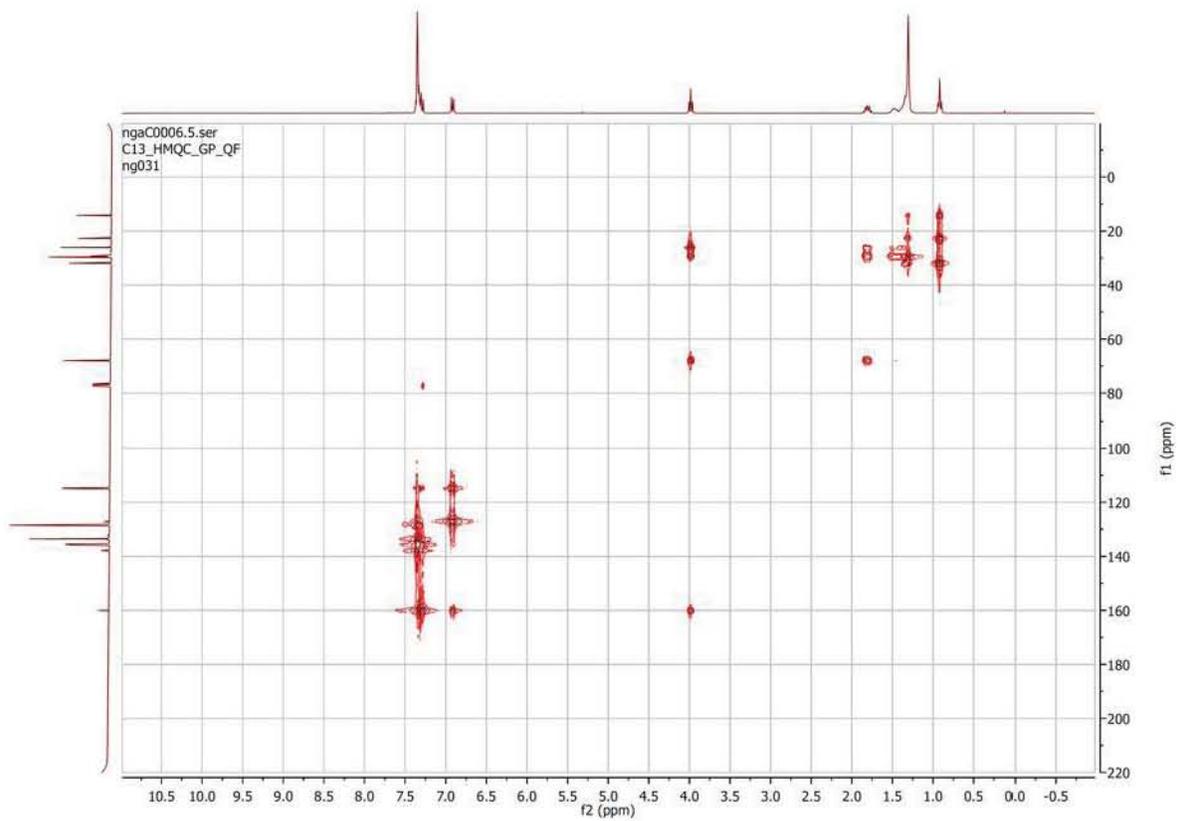
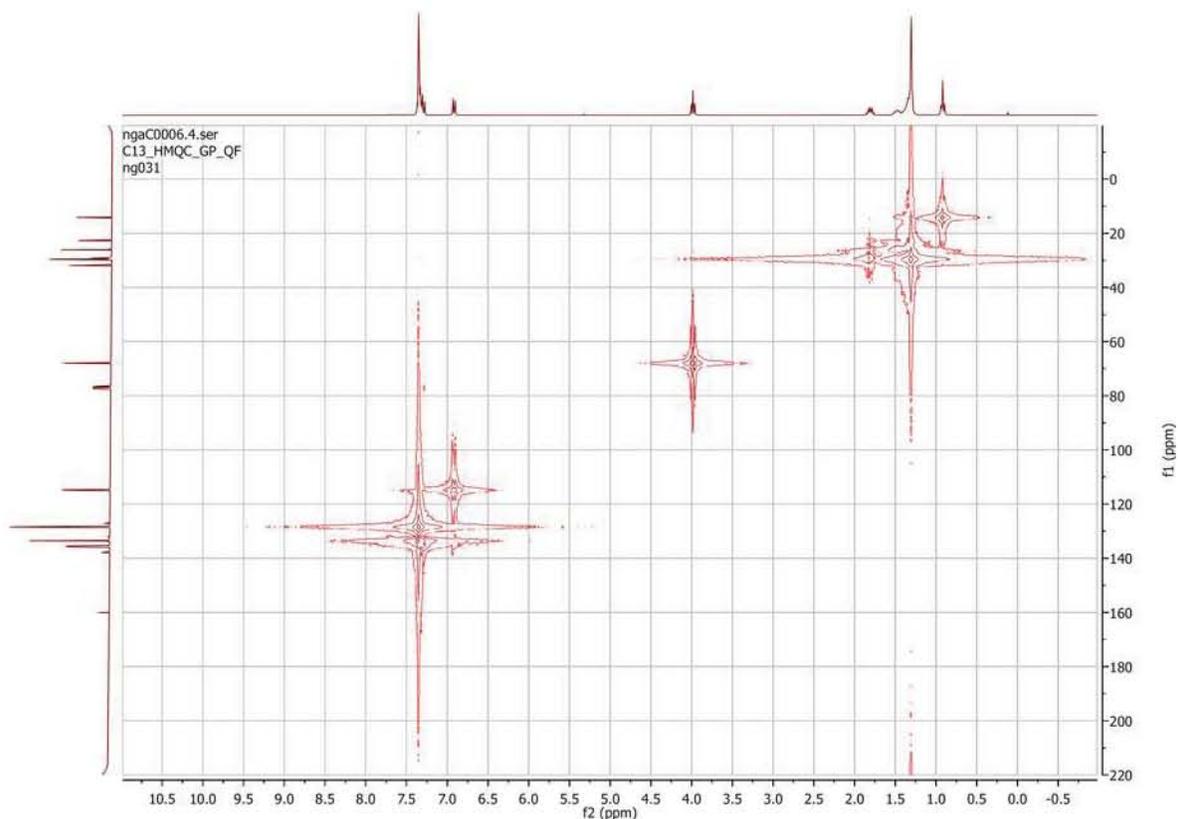
Serie de espectros 07



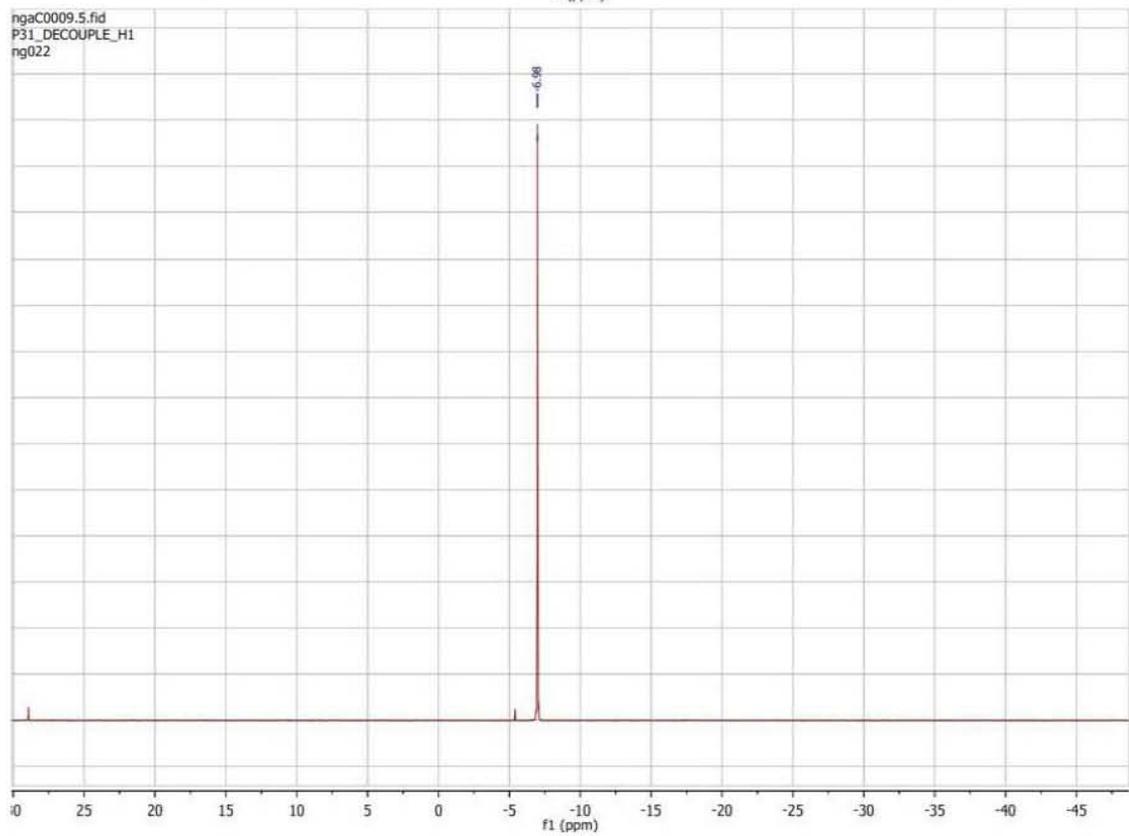
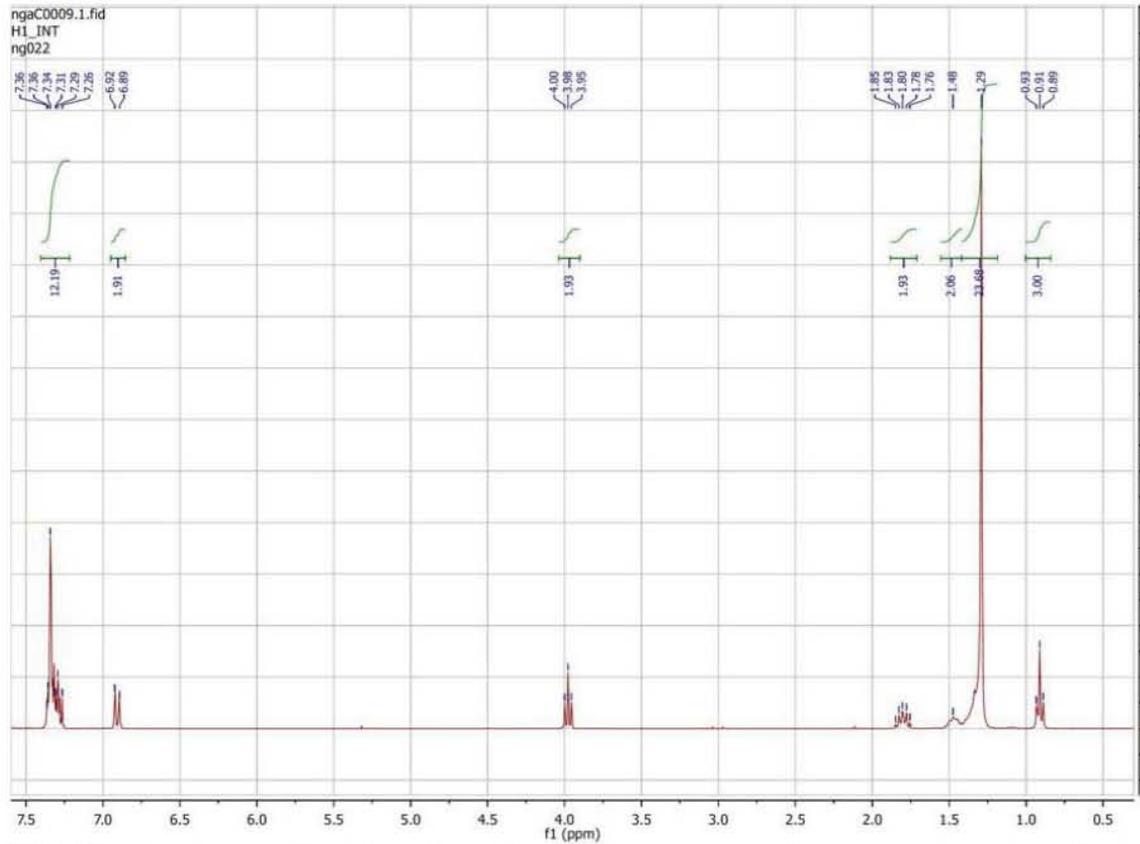
Serie de espectros 08

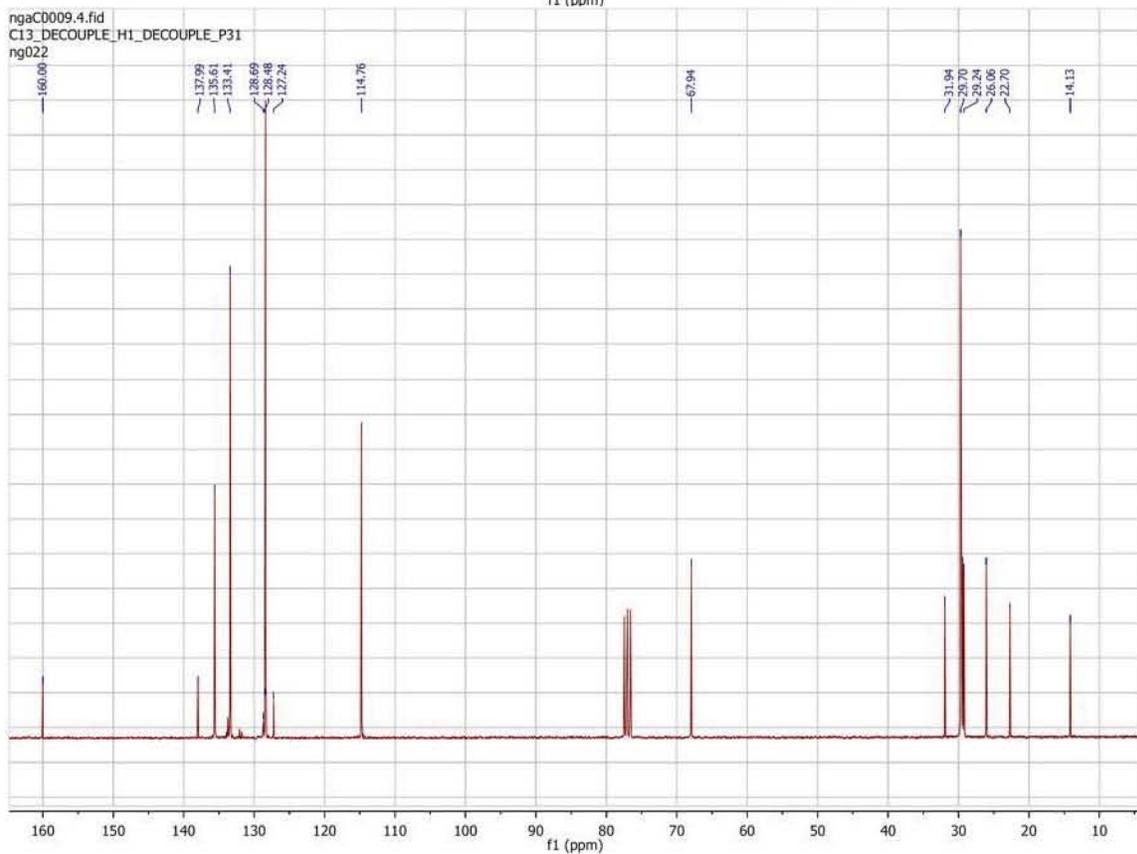
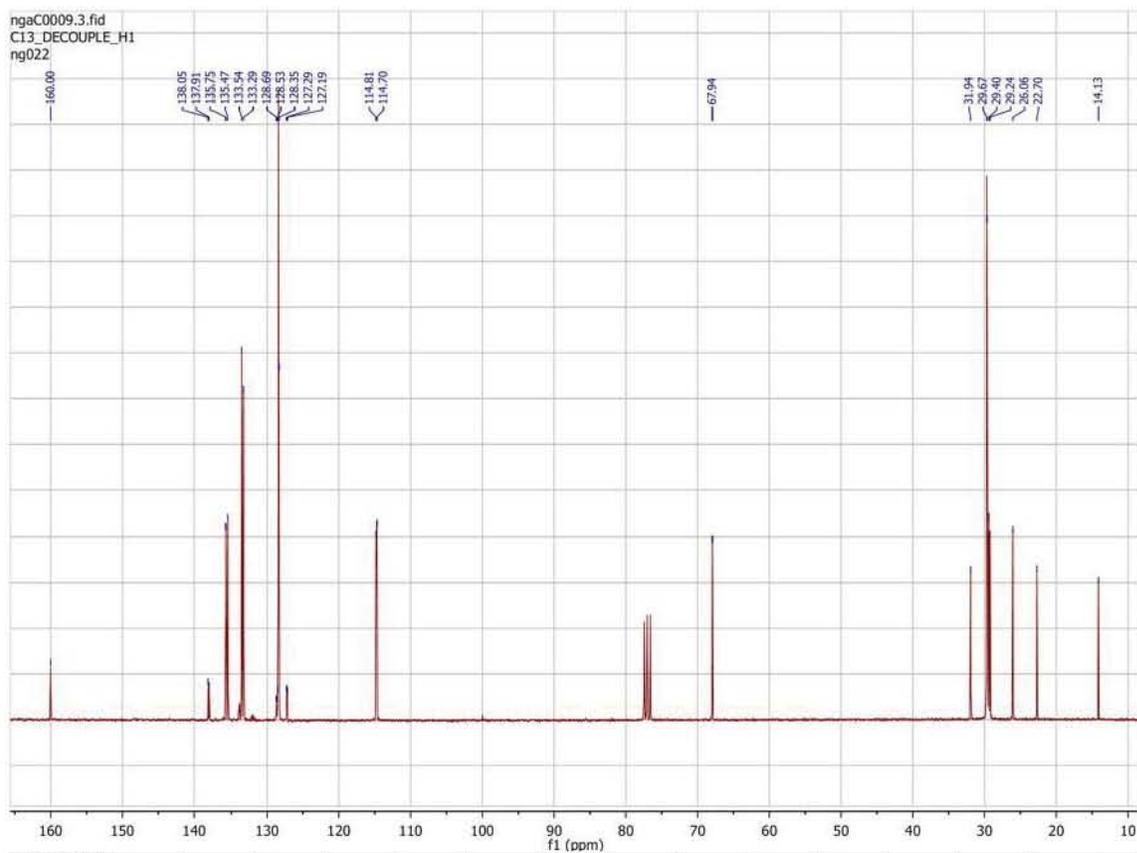


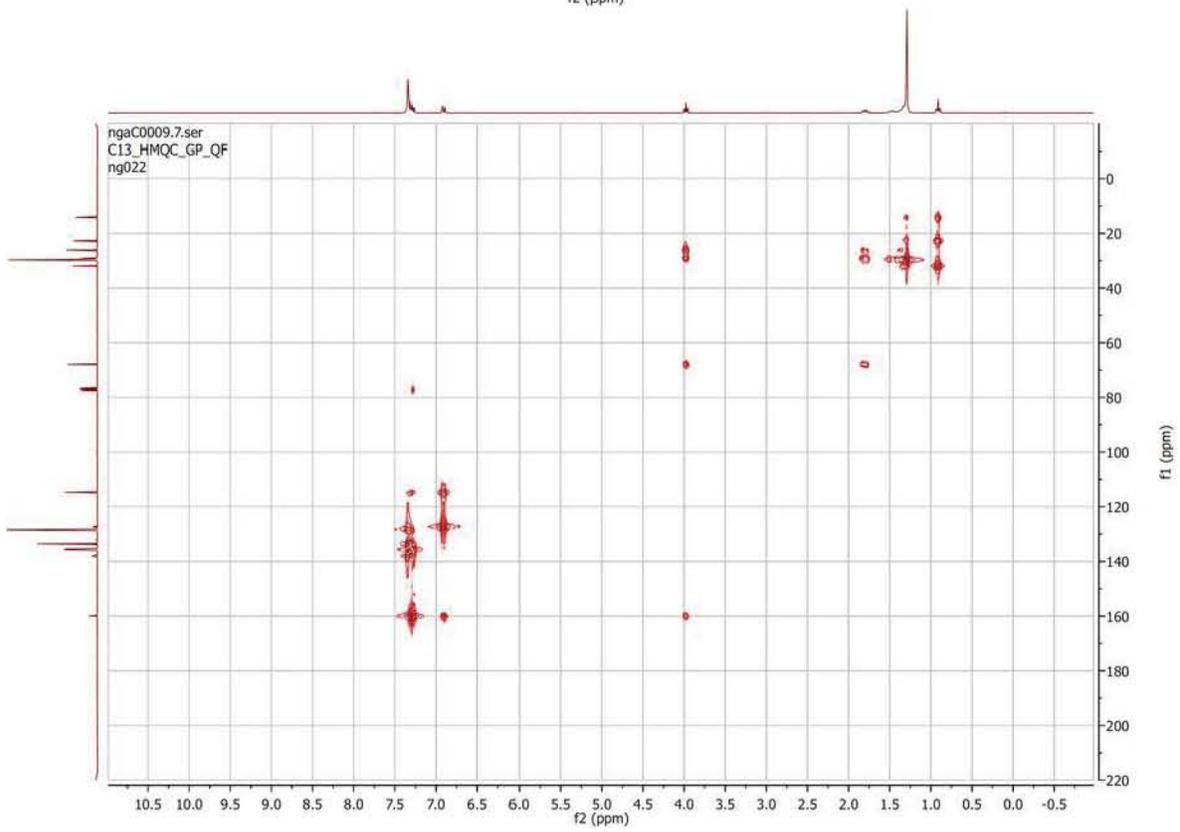
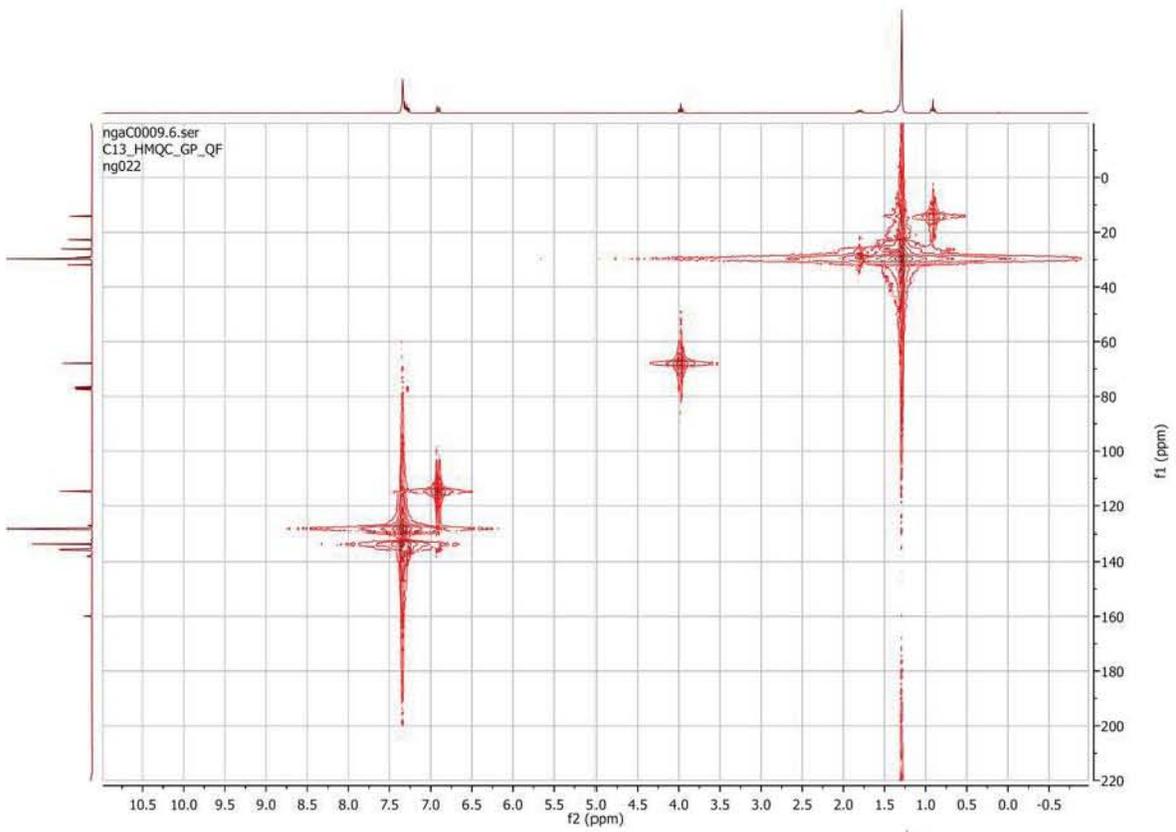




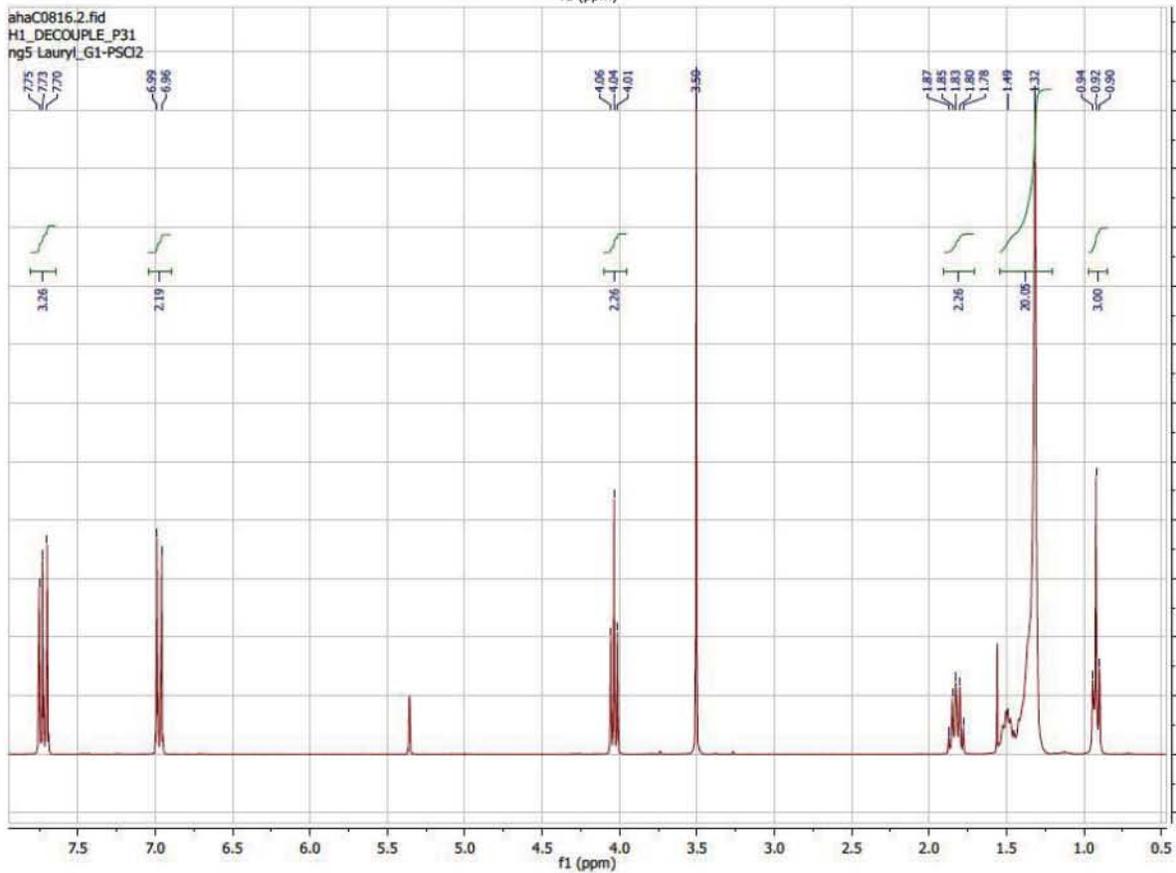
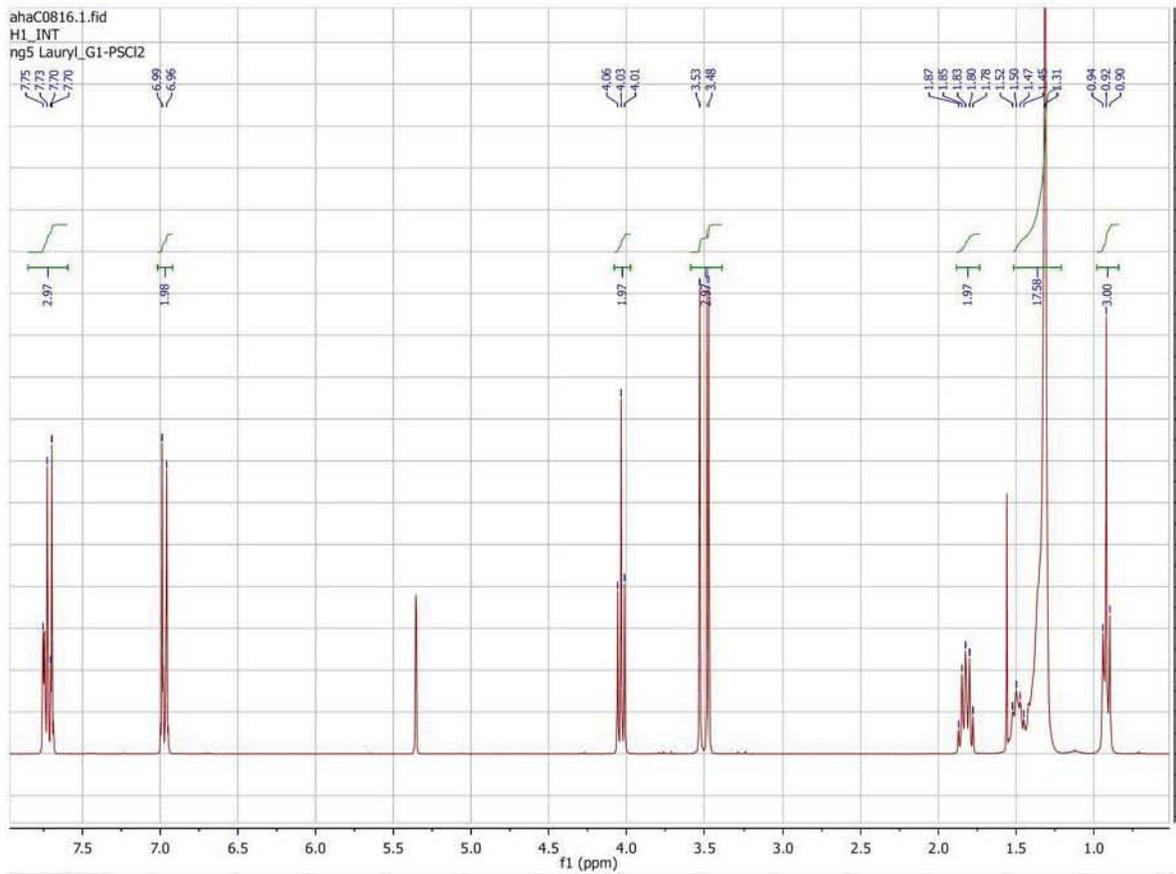
Serie de espectros 09

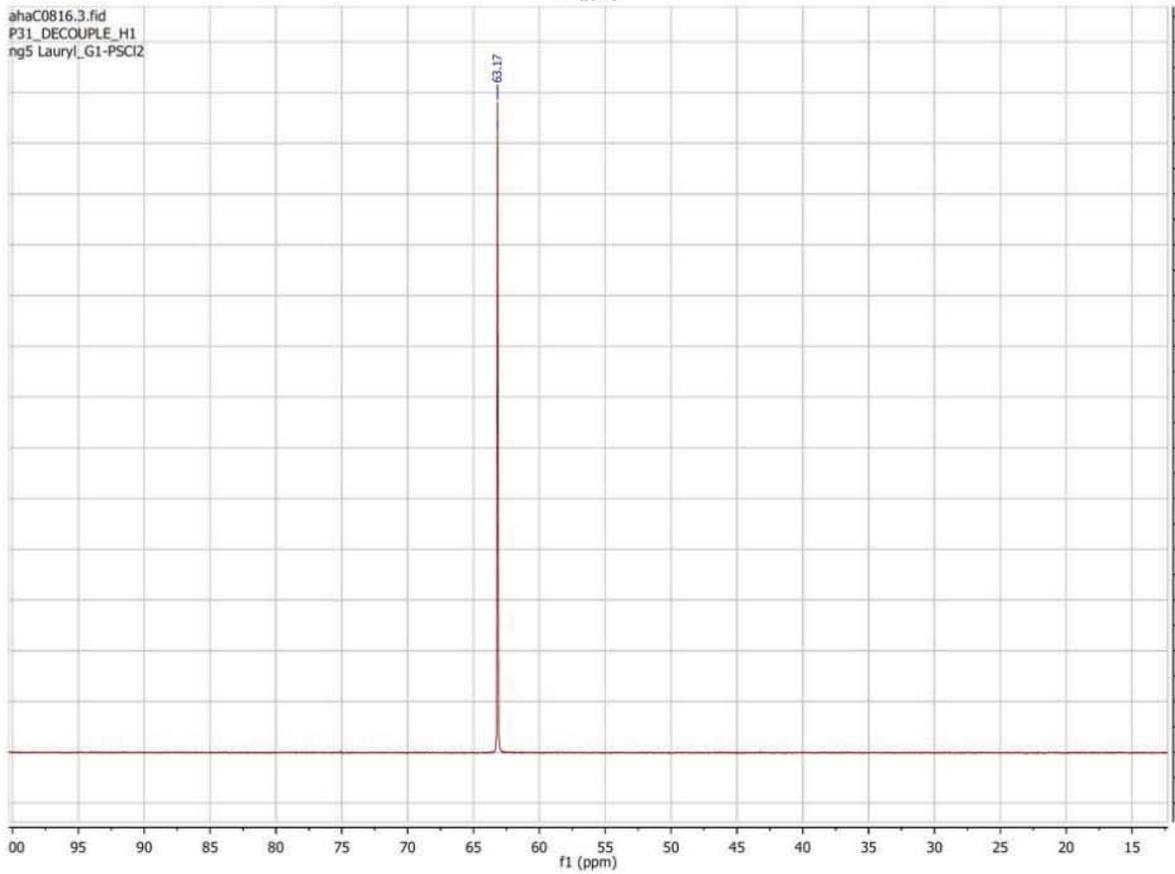
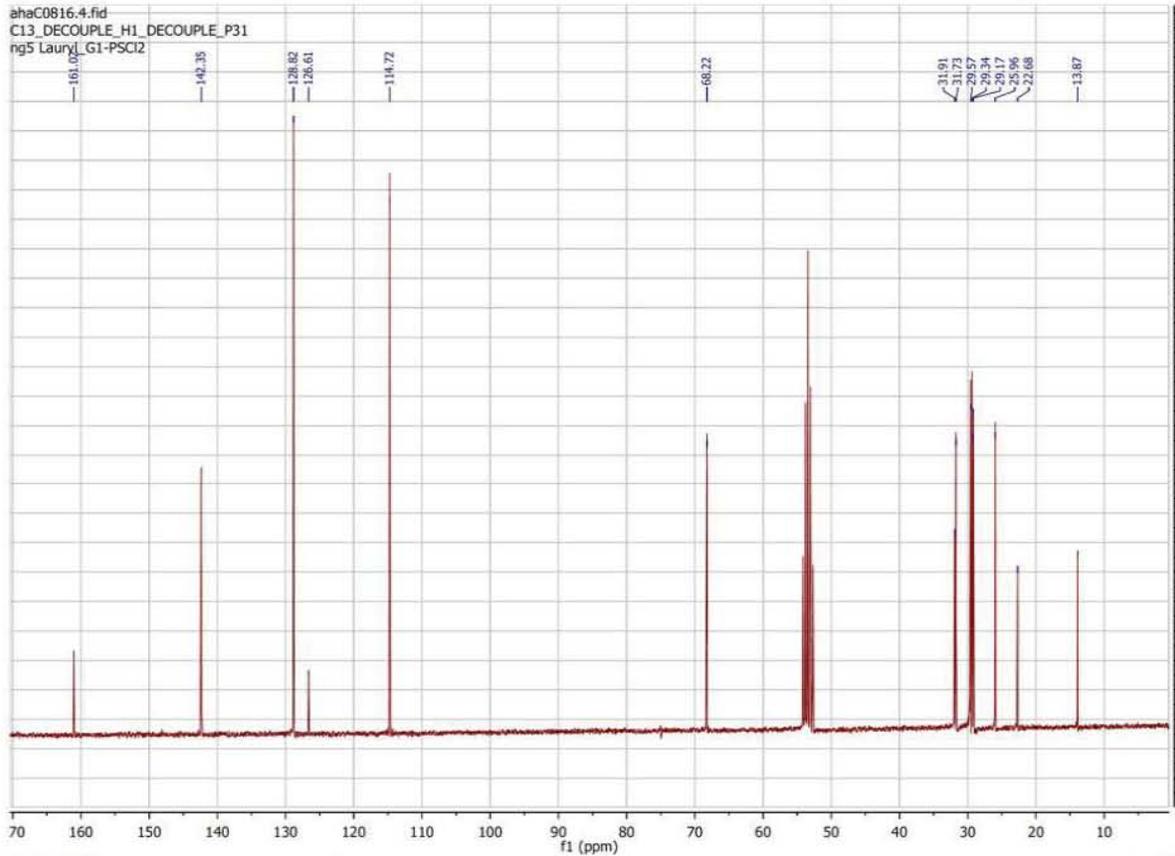


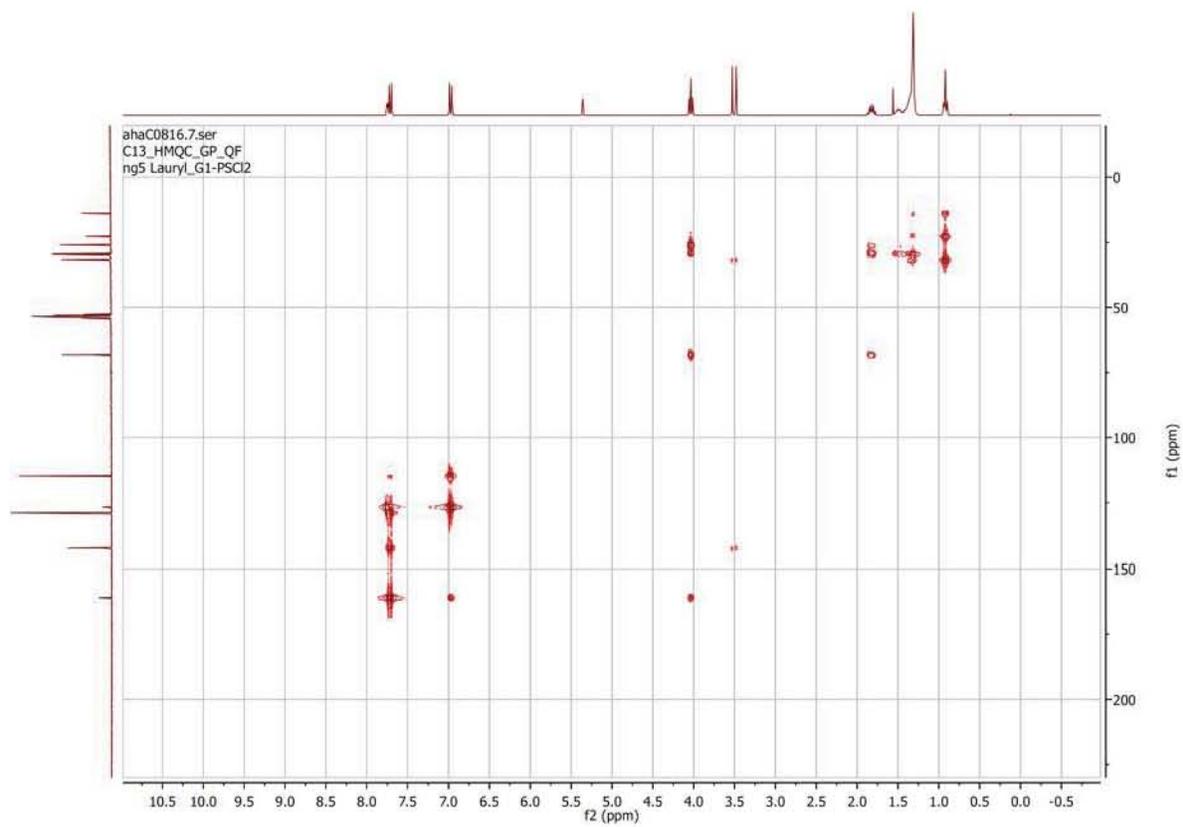
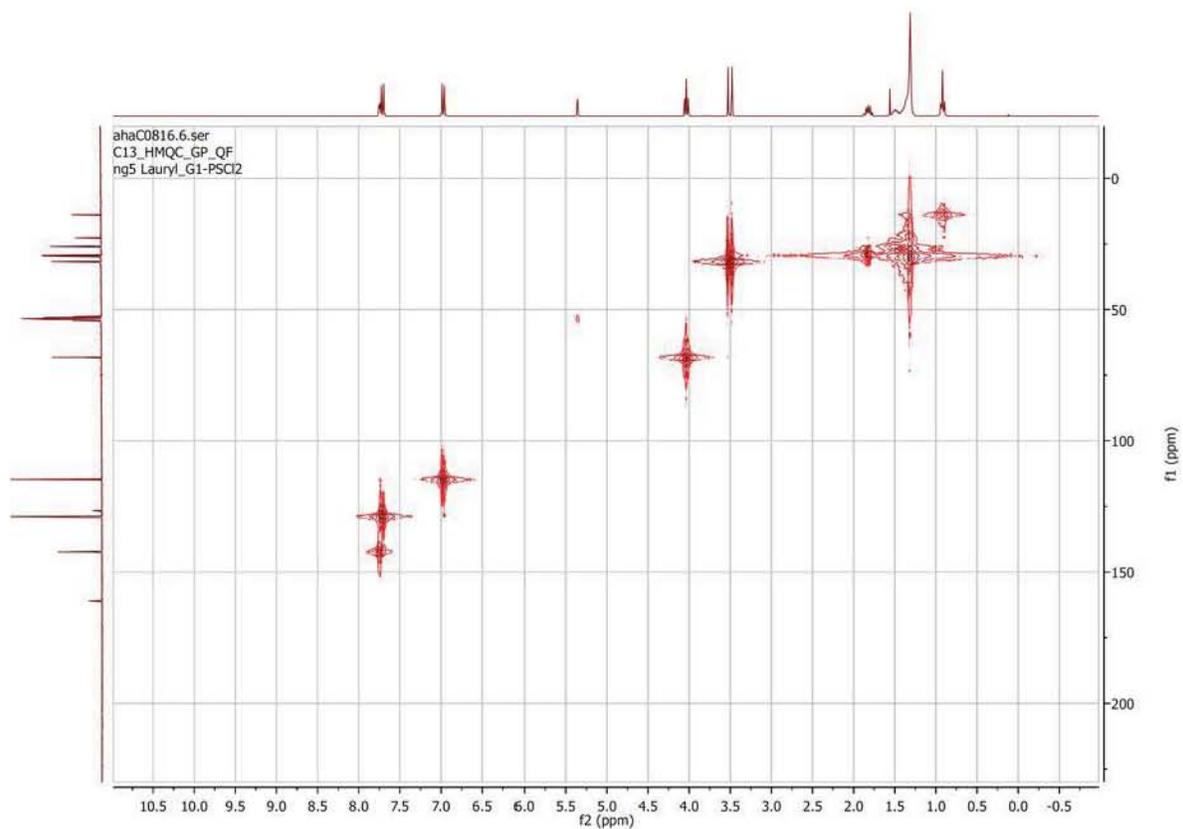




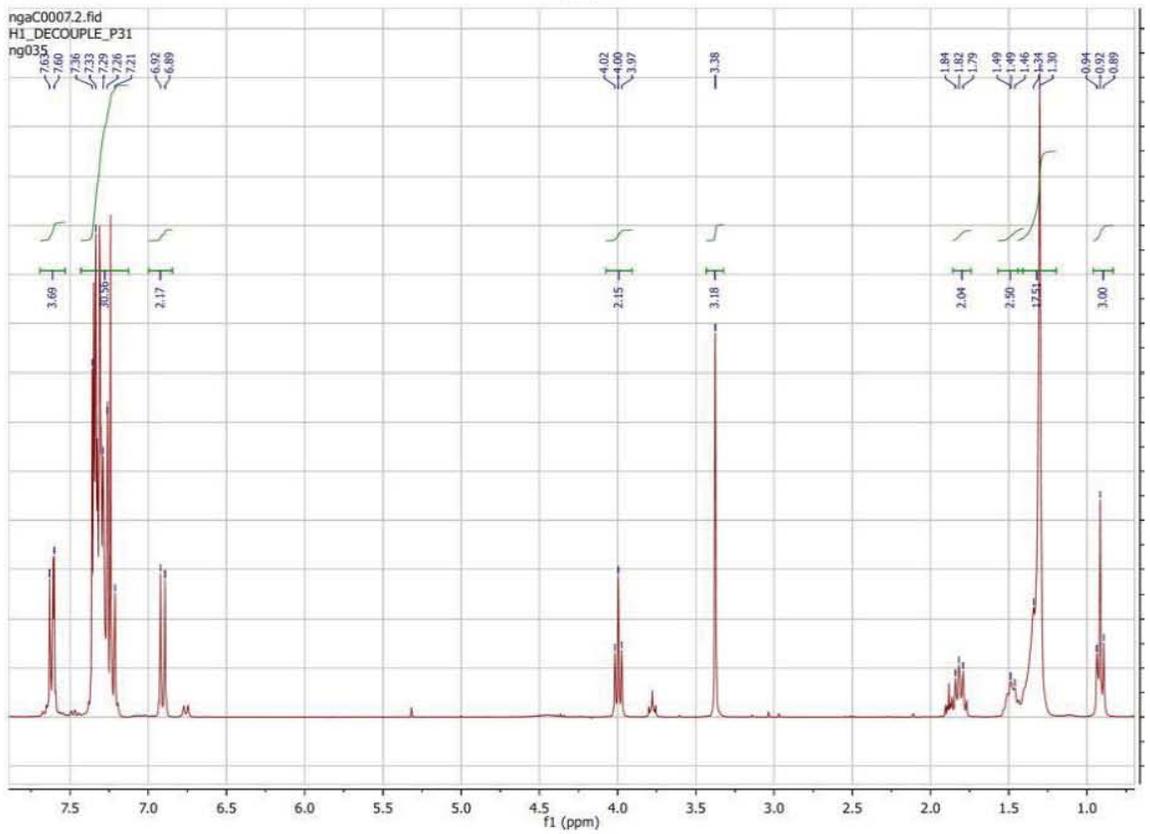
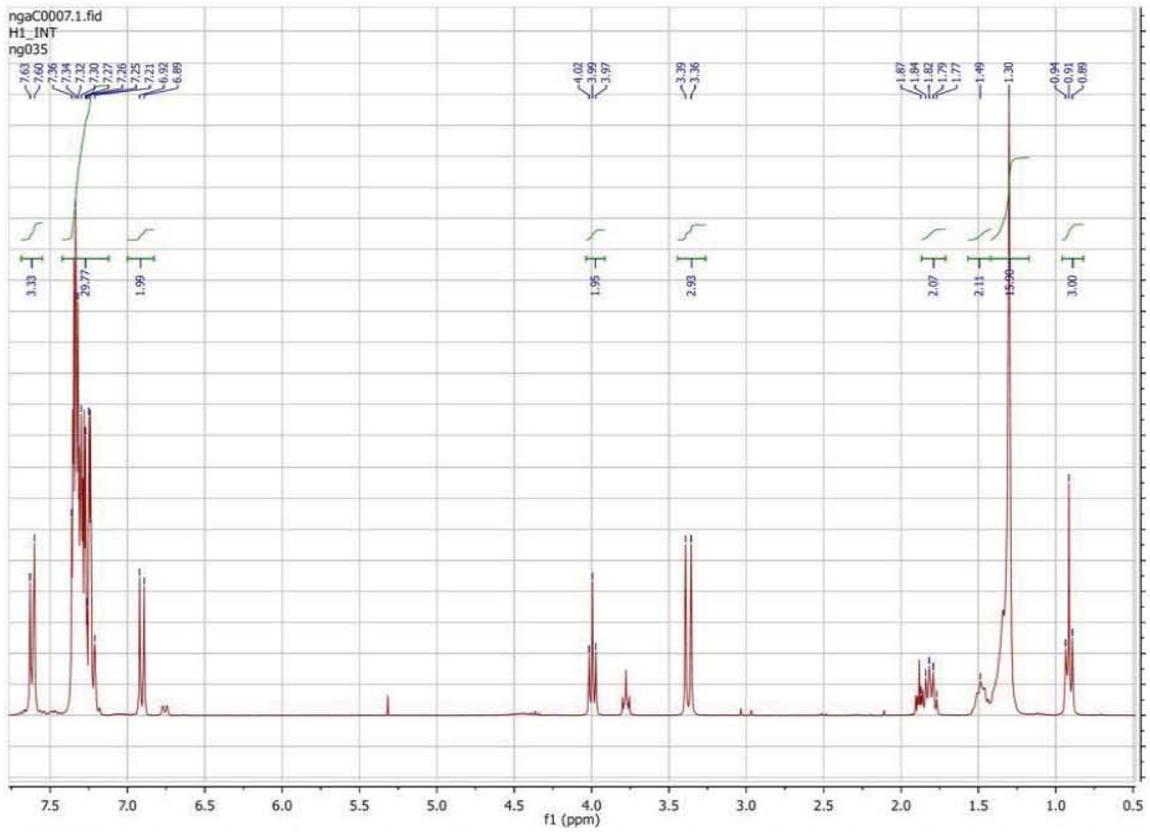
Serie de espectros 10

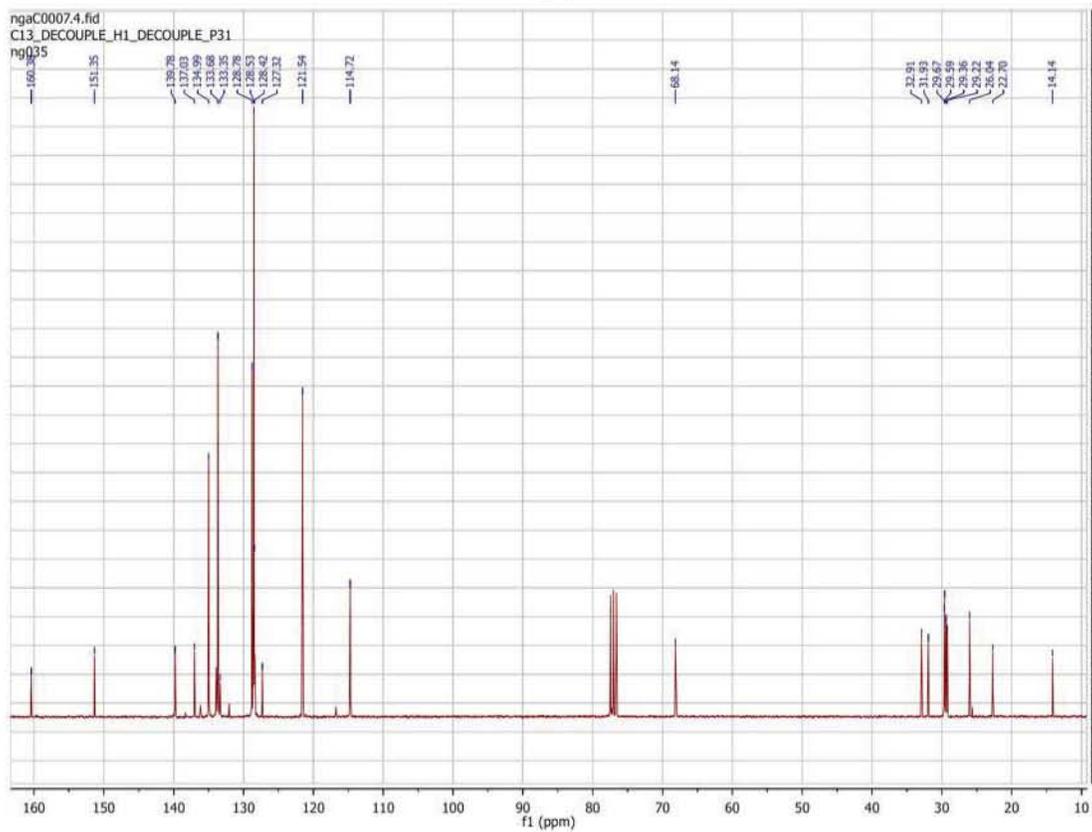
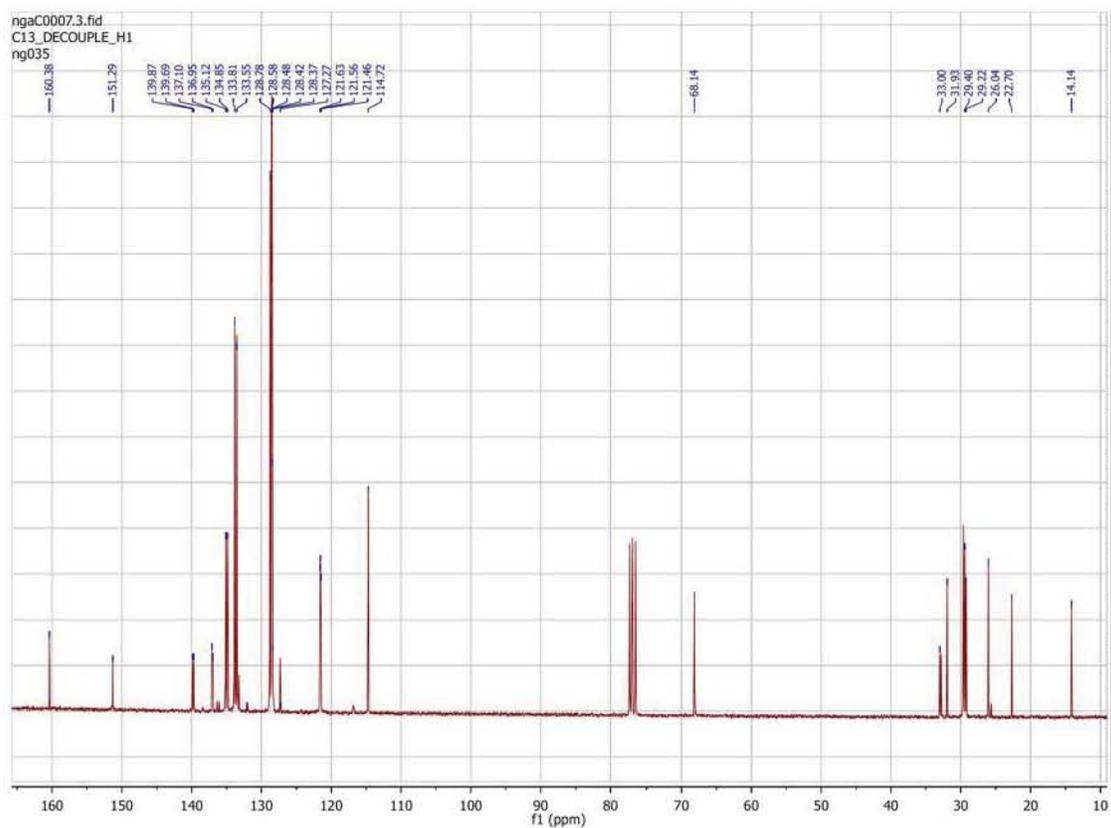


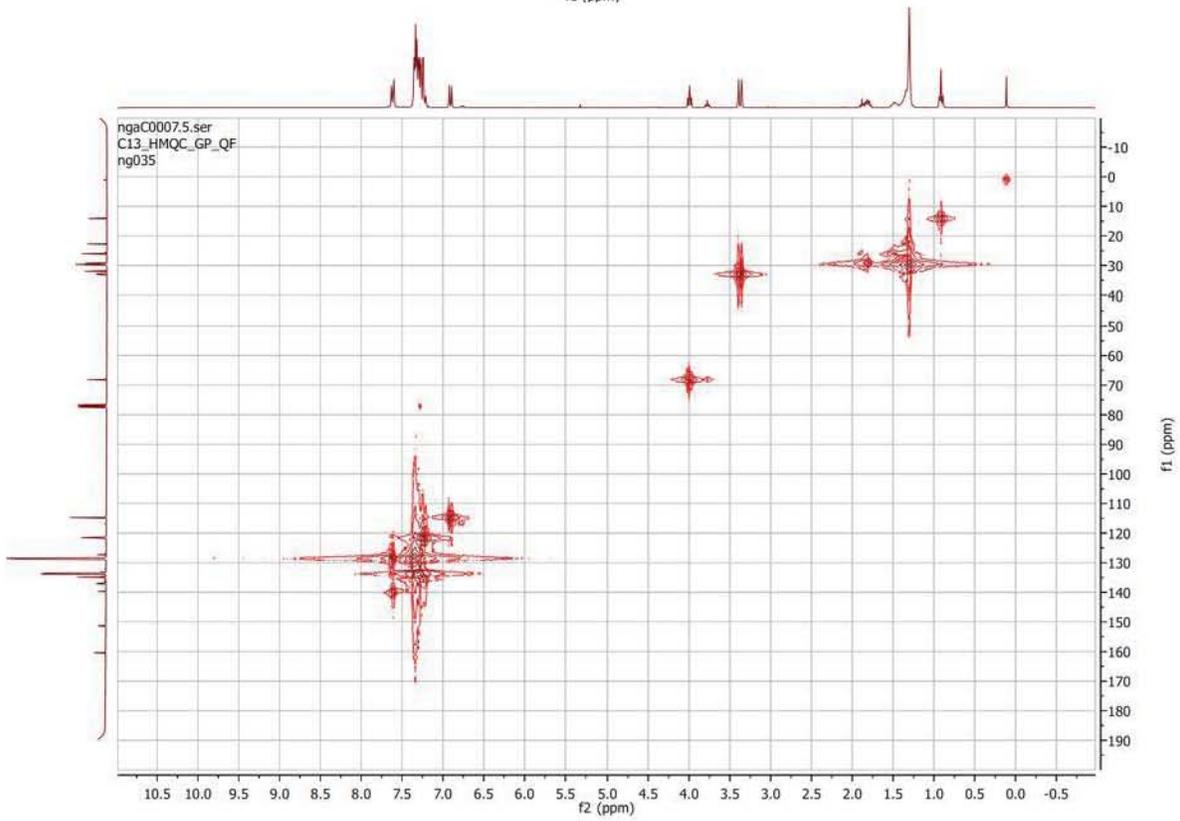
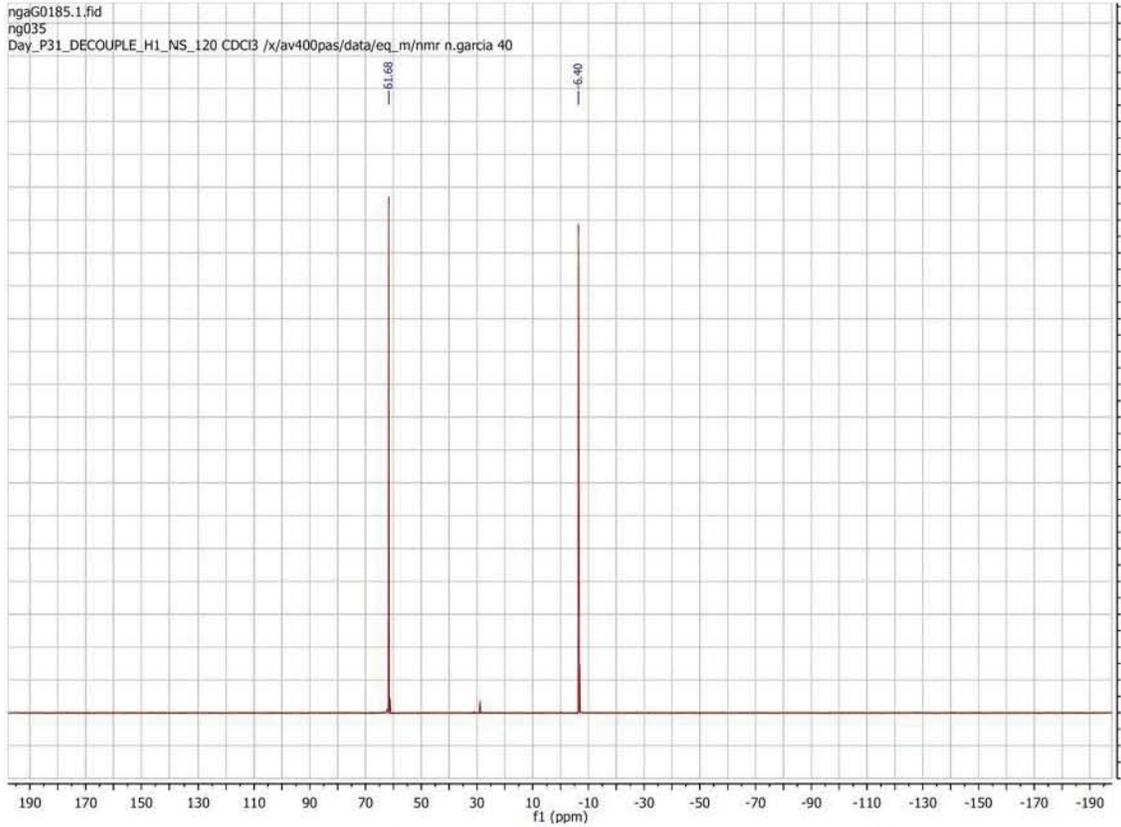


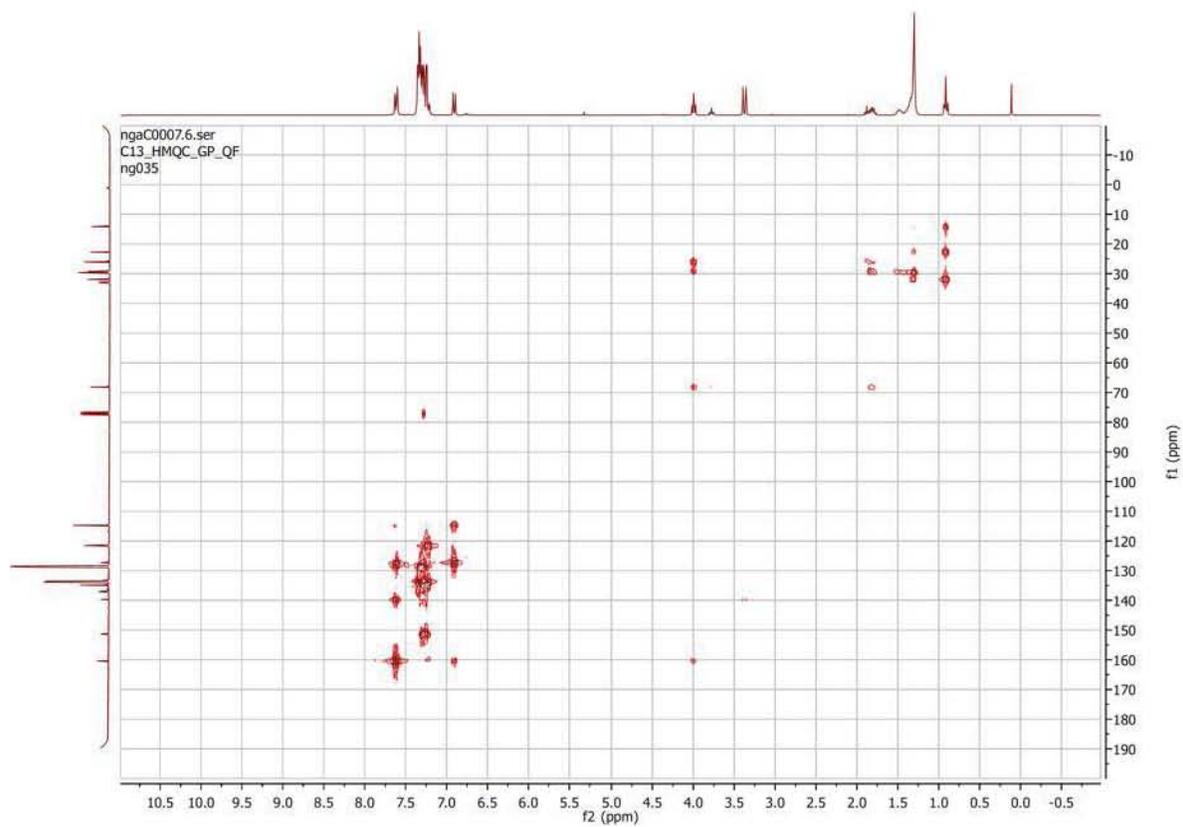


Serie de espectros 11

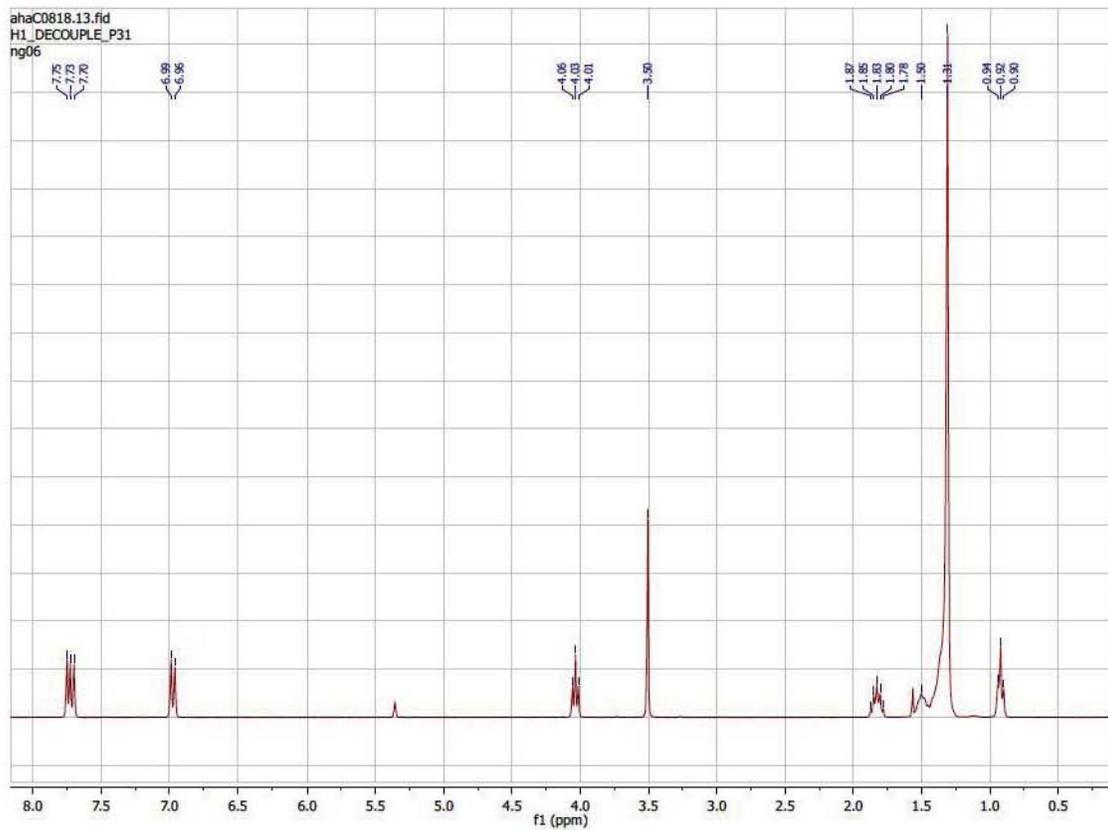
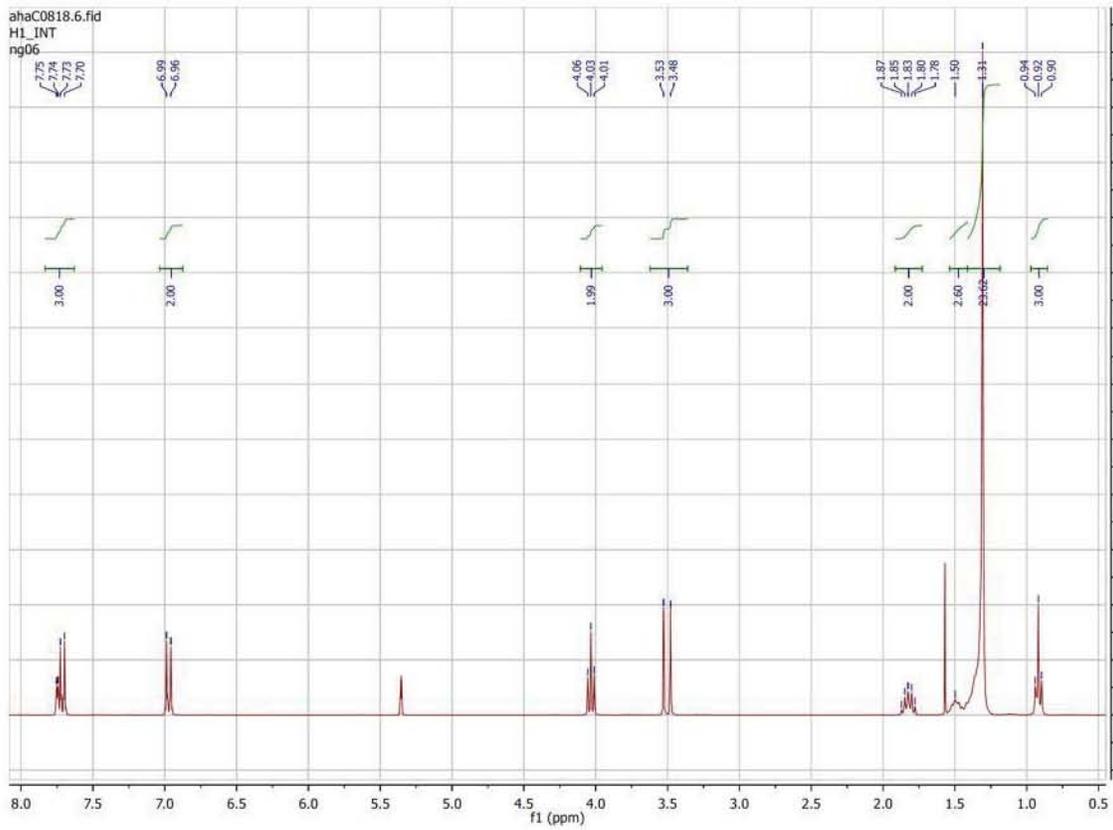


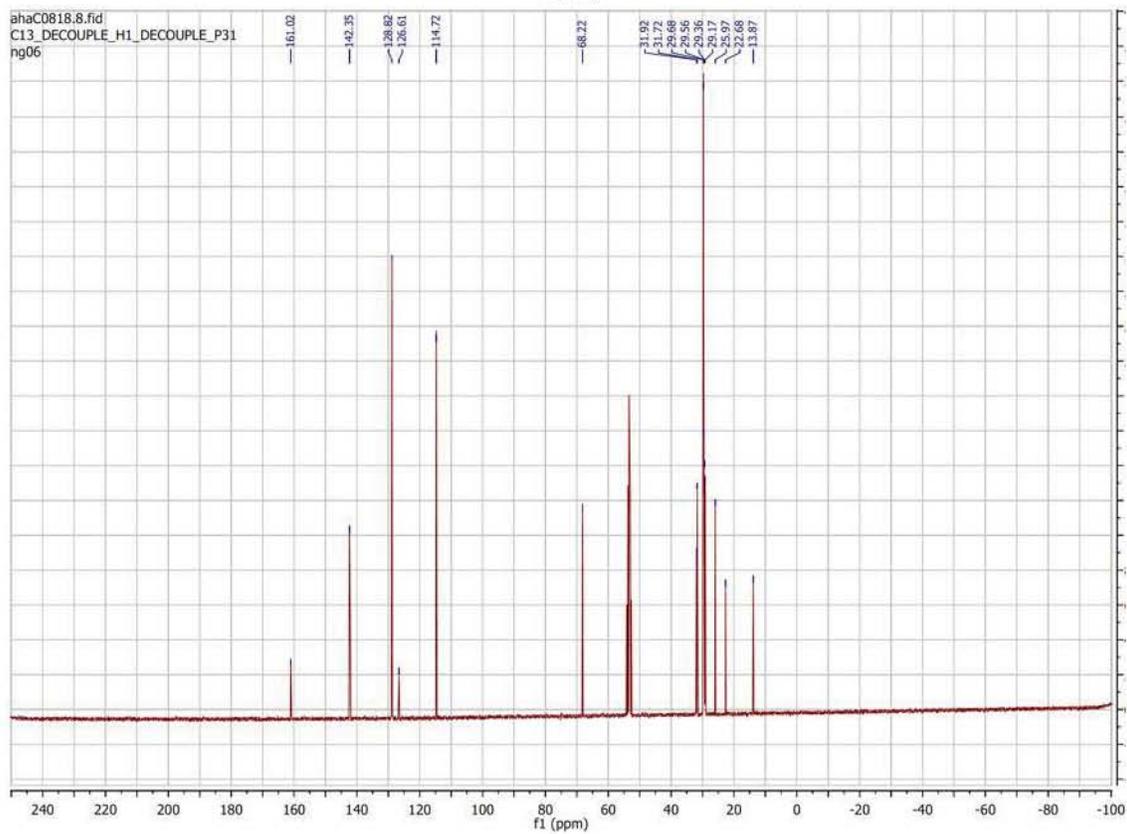
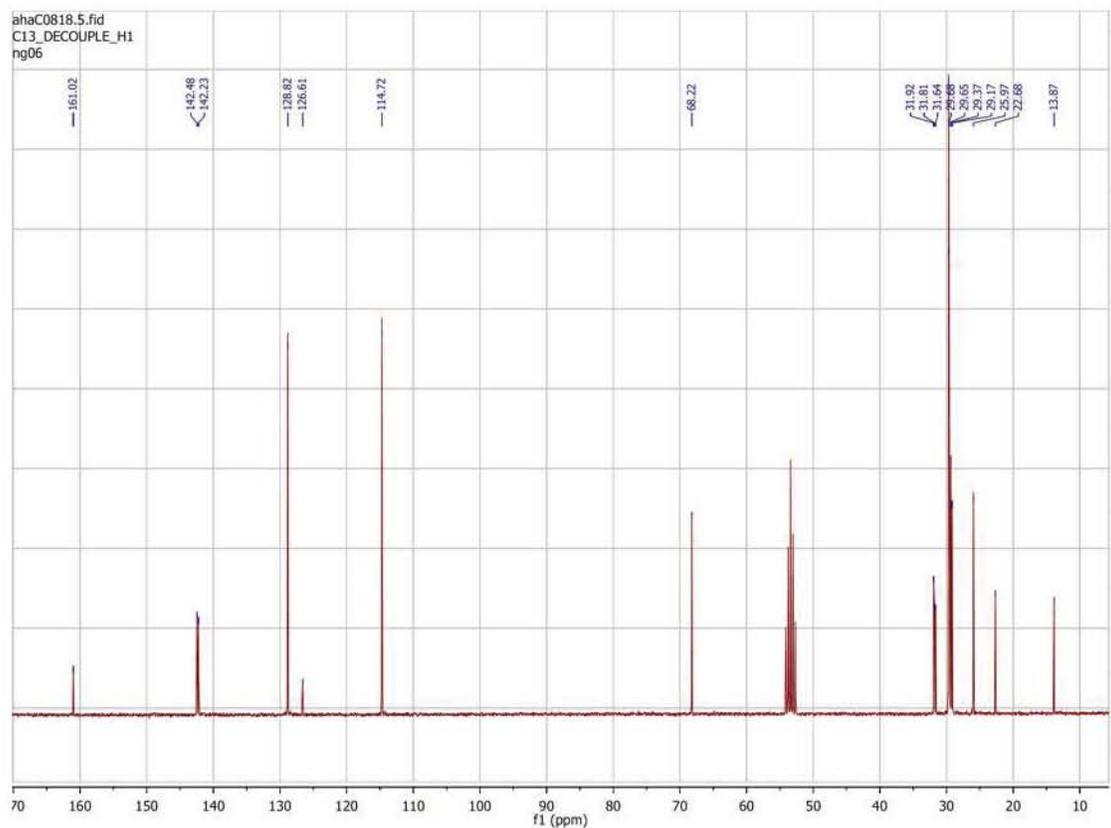


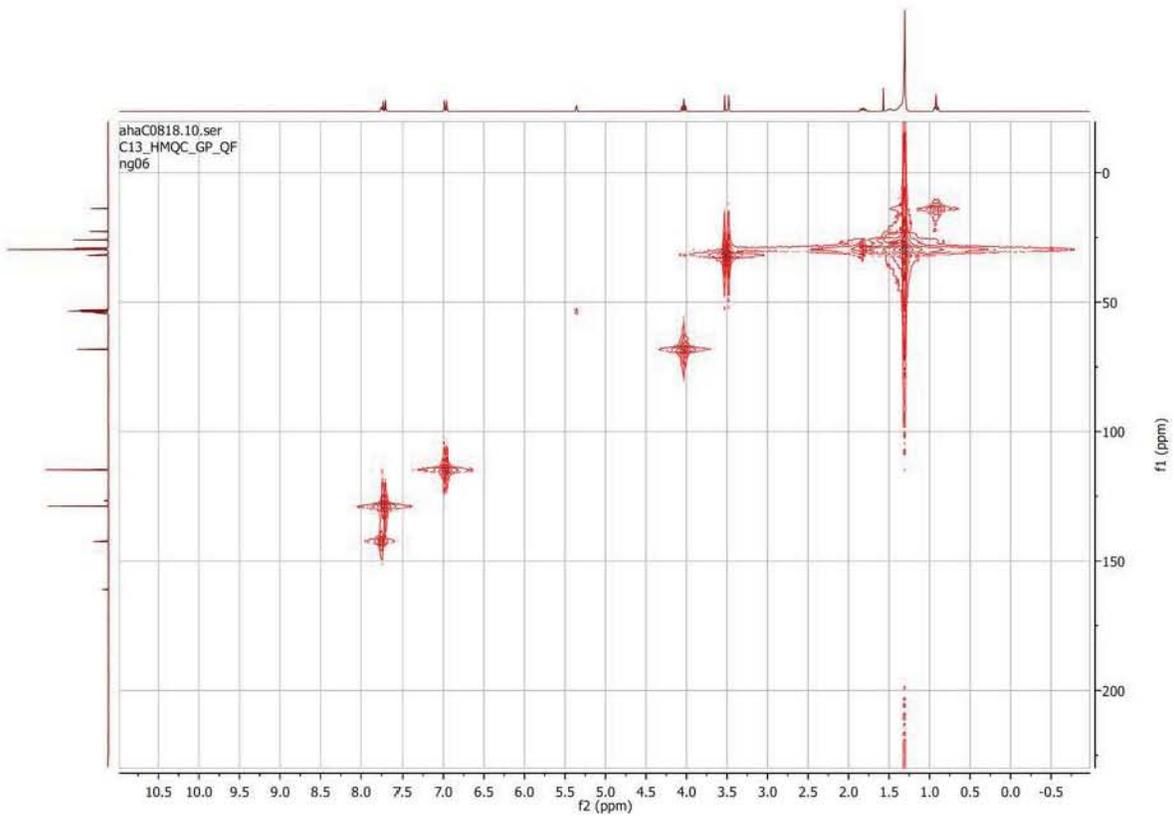
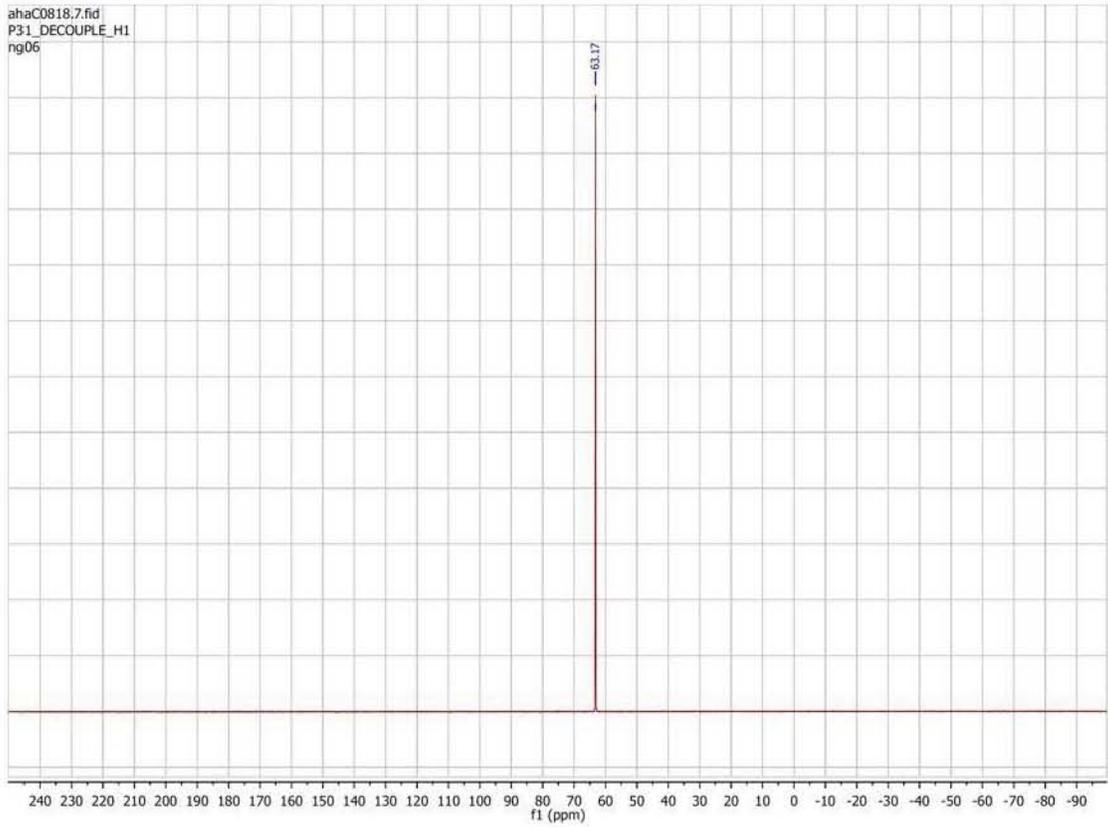


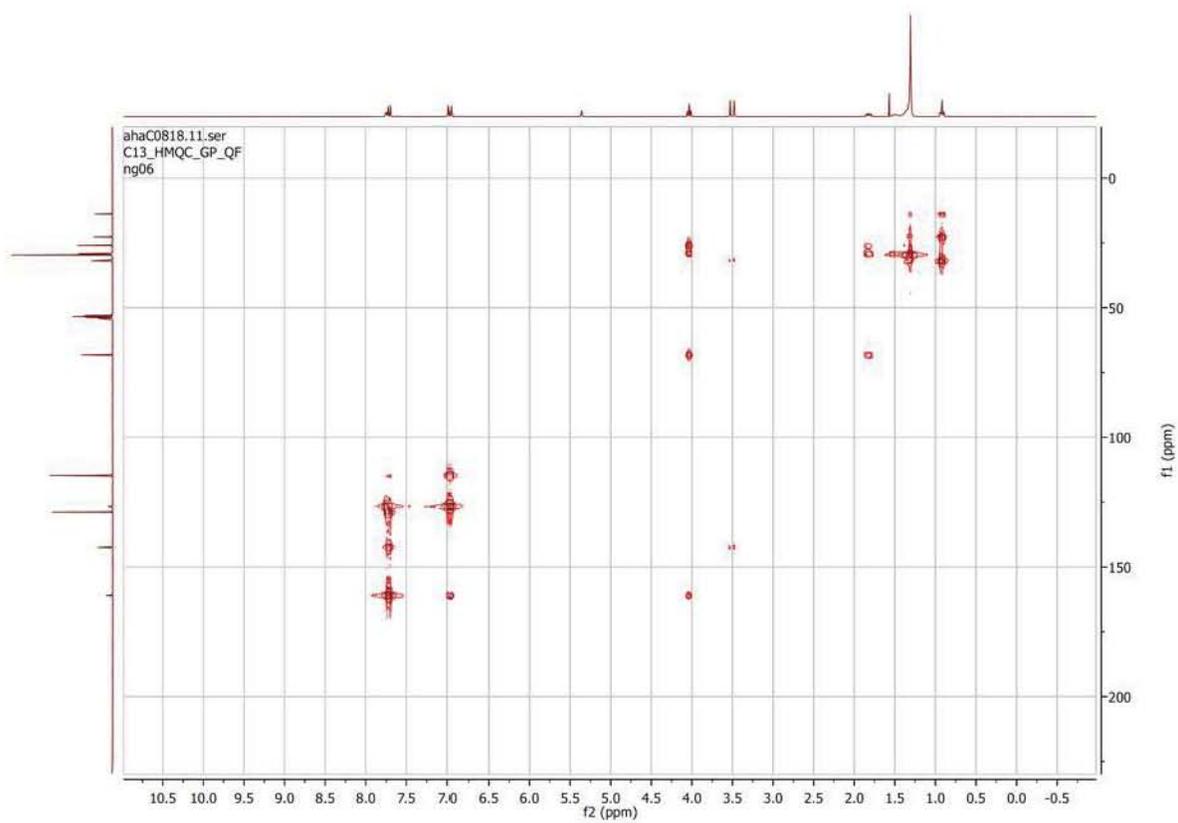


Serie de espectros 12

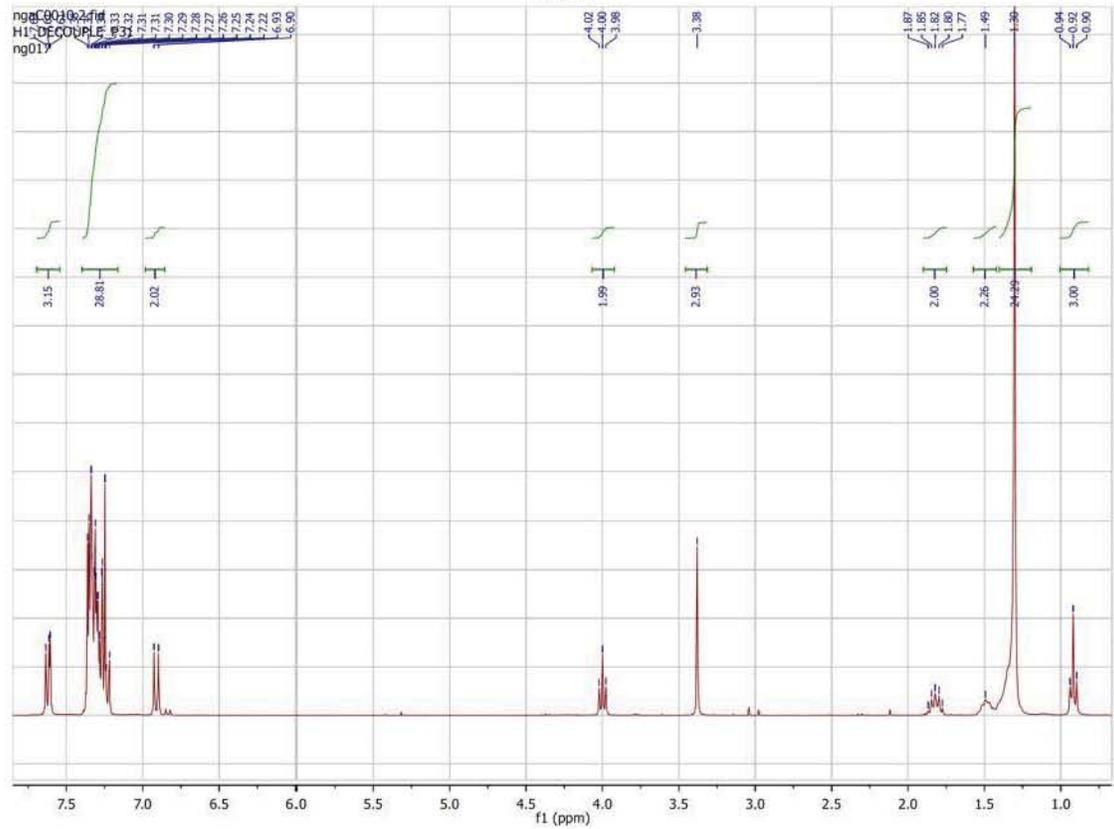
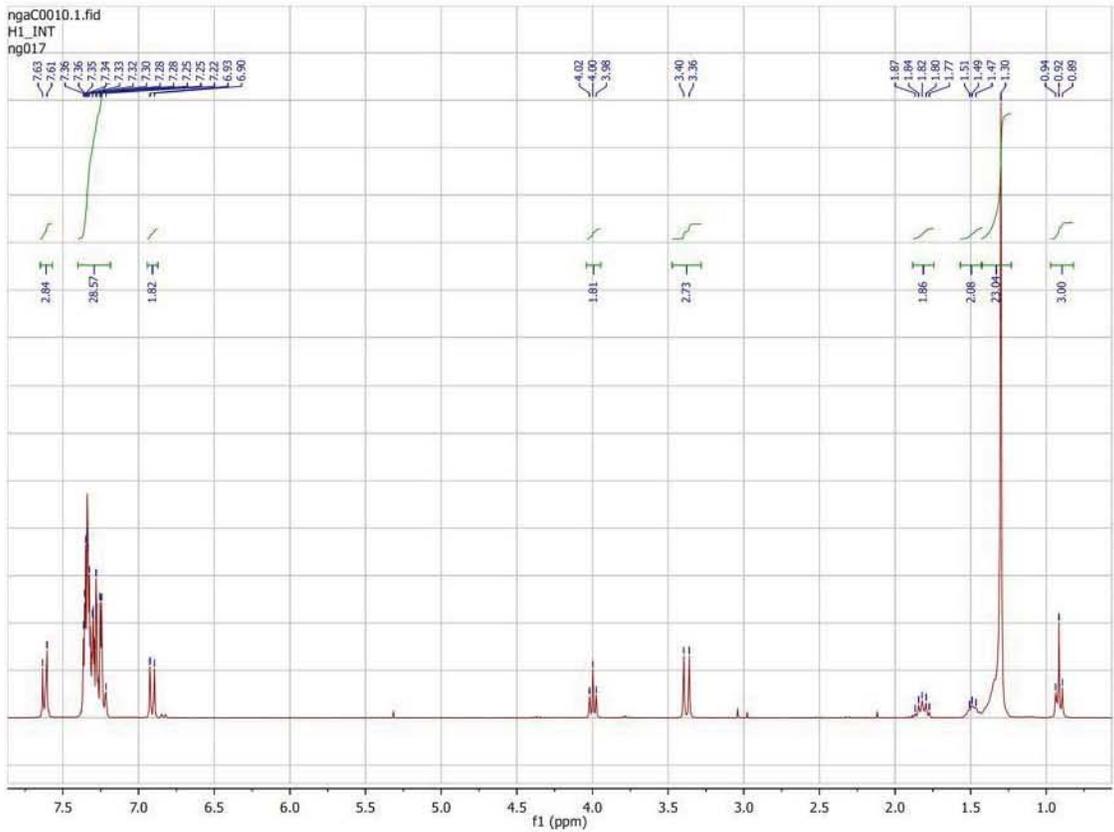


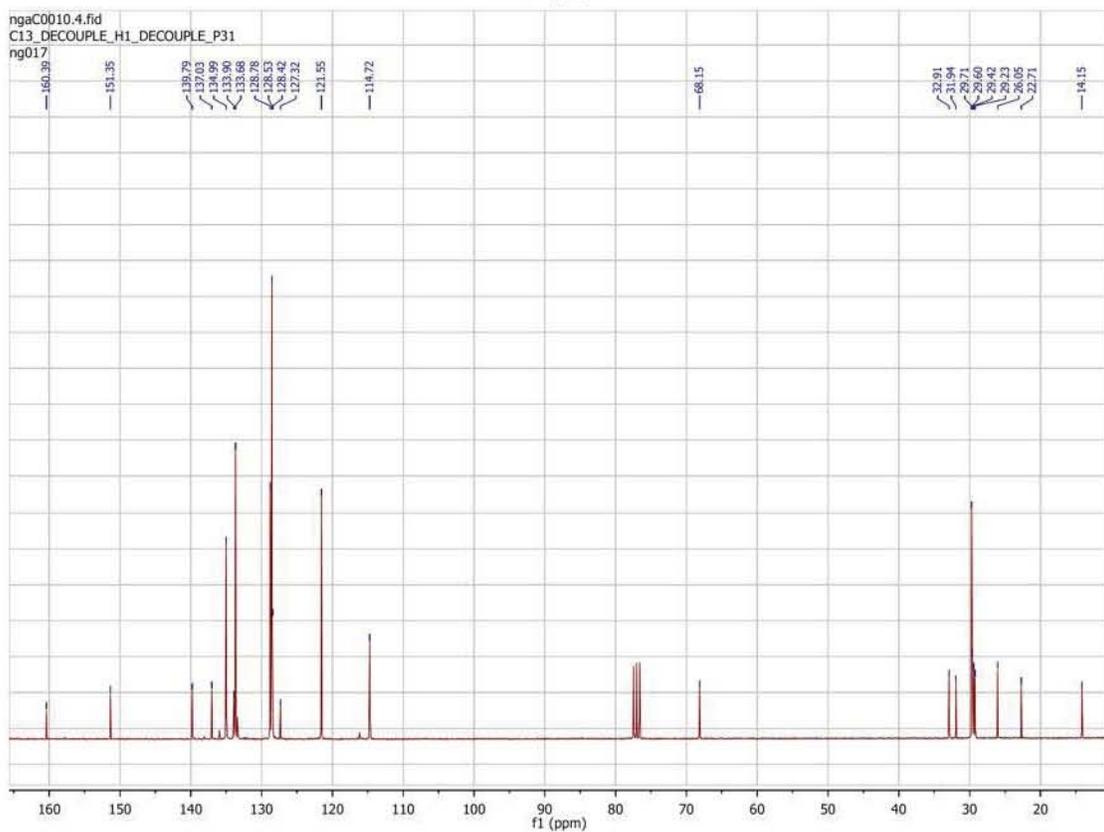
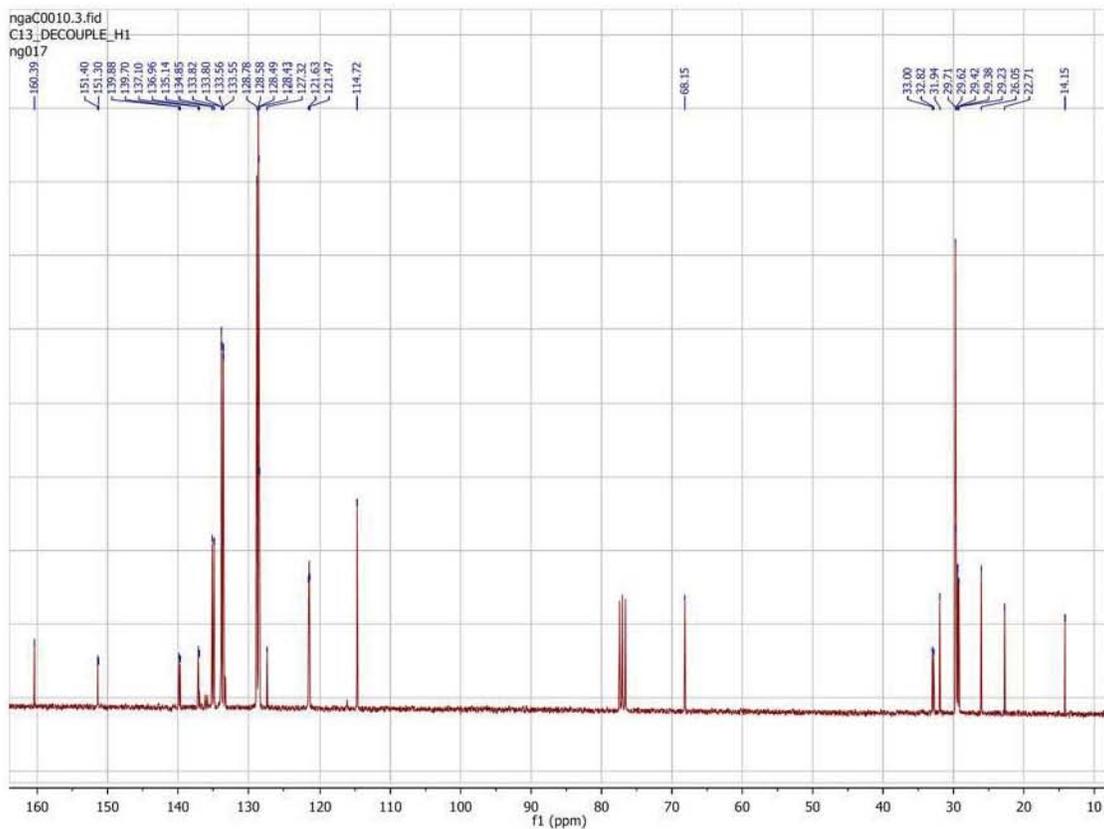


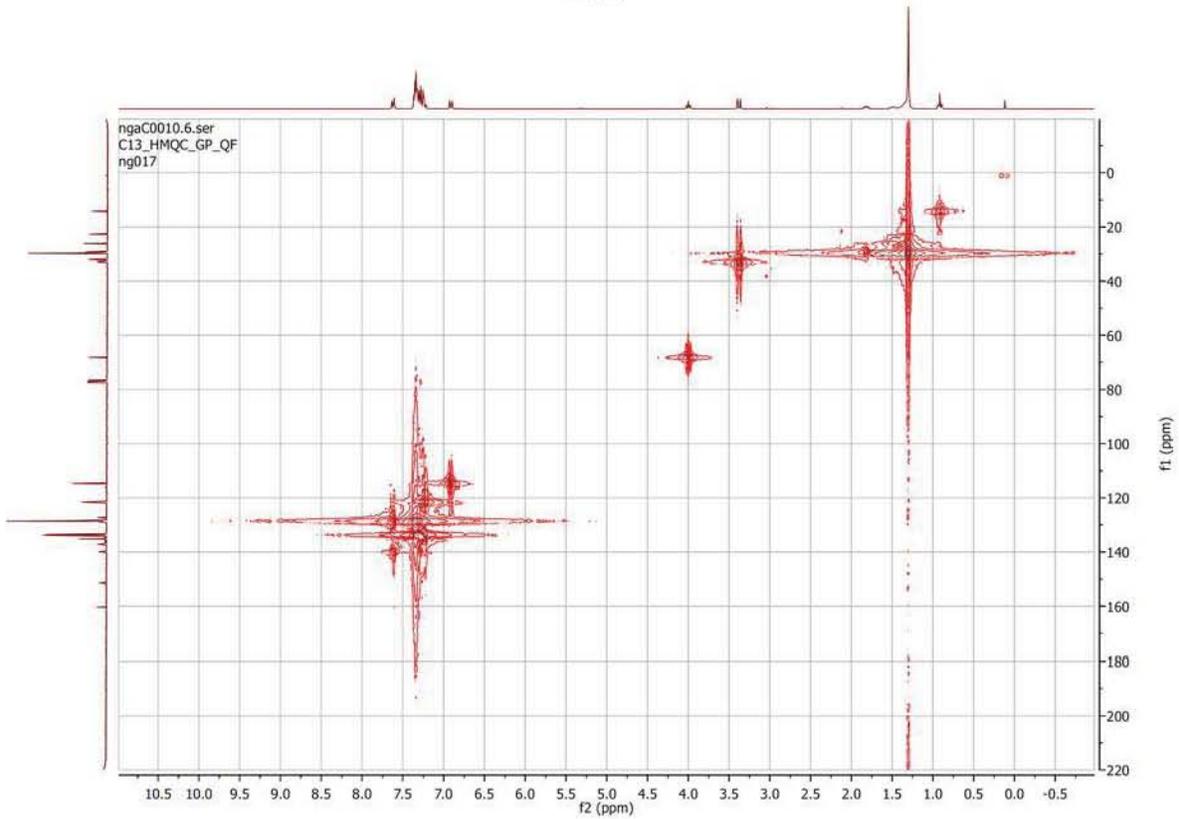
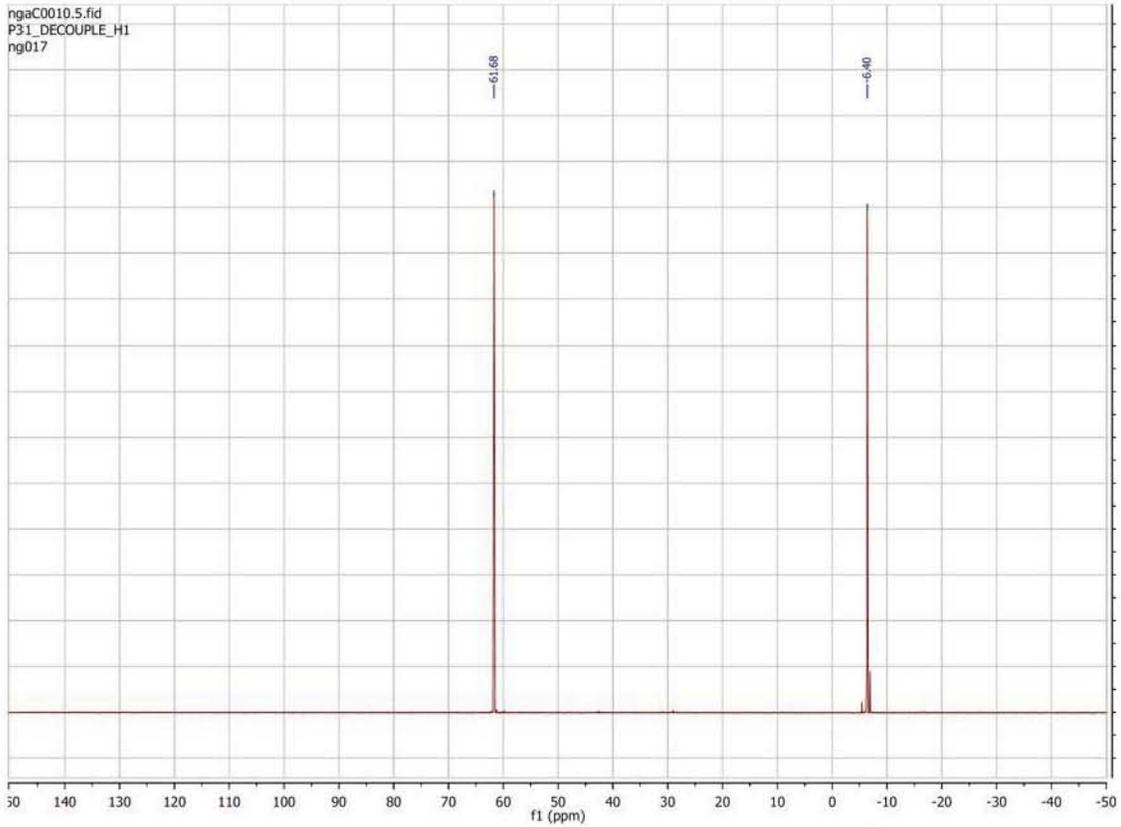


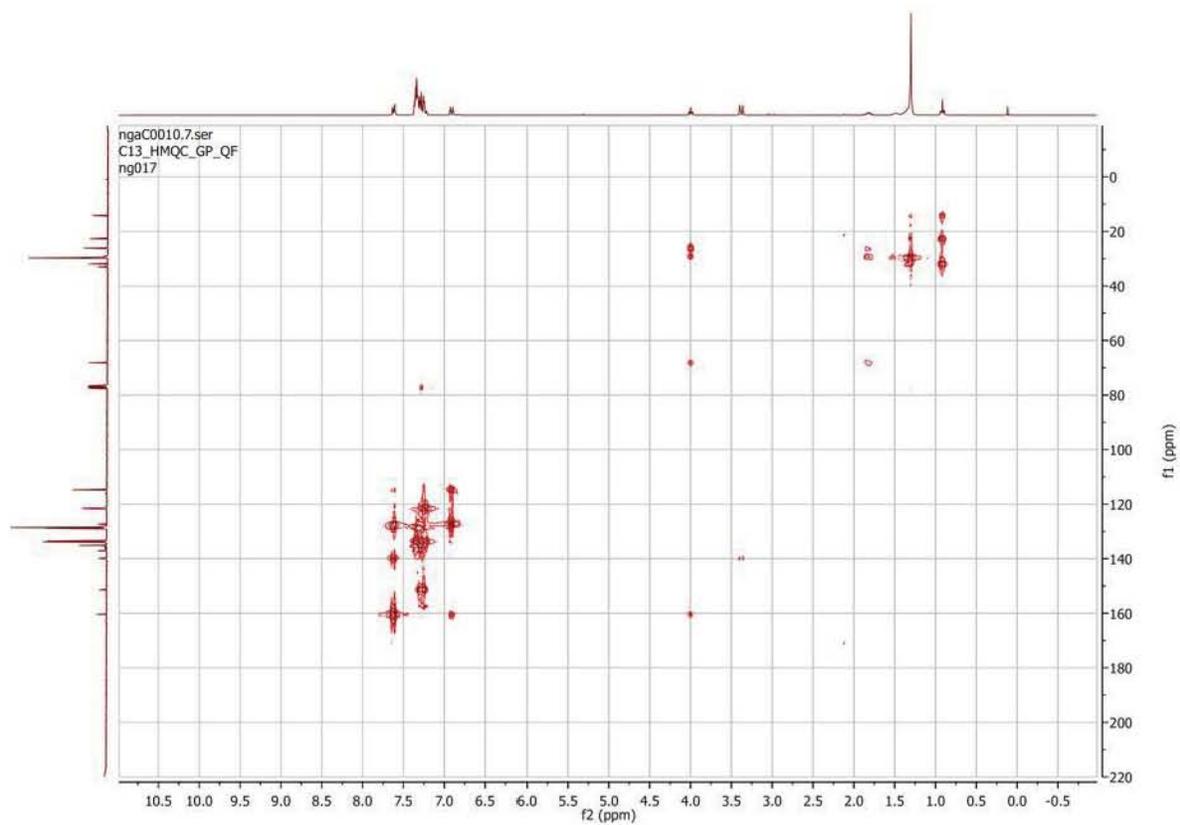


Serie de espectros 13

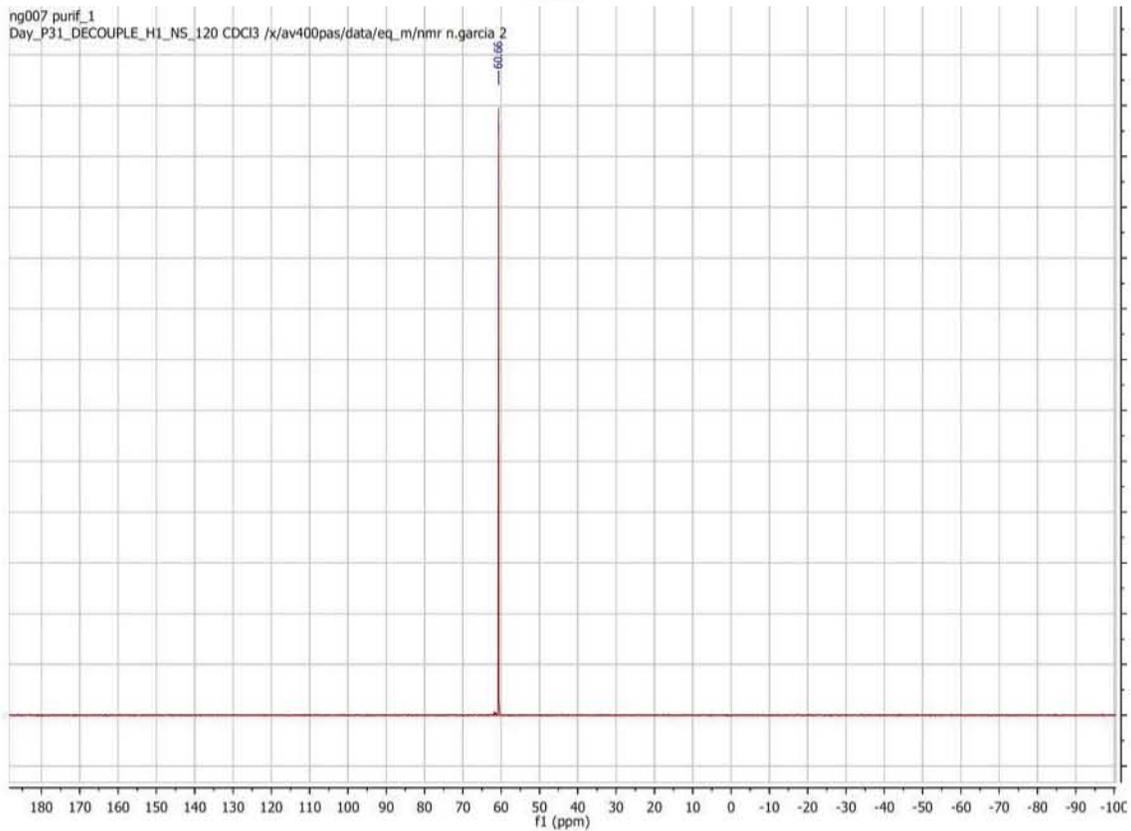
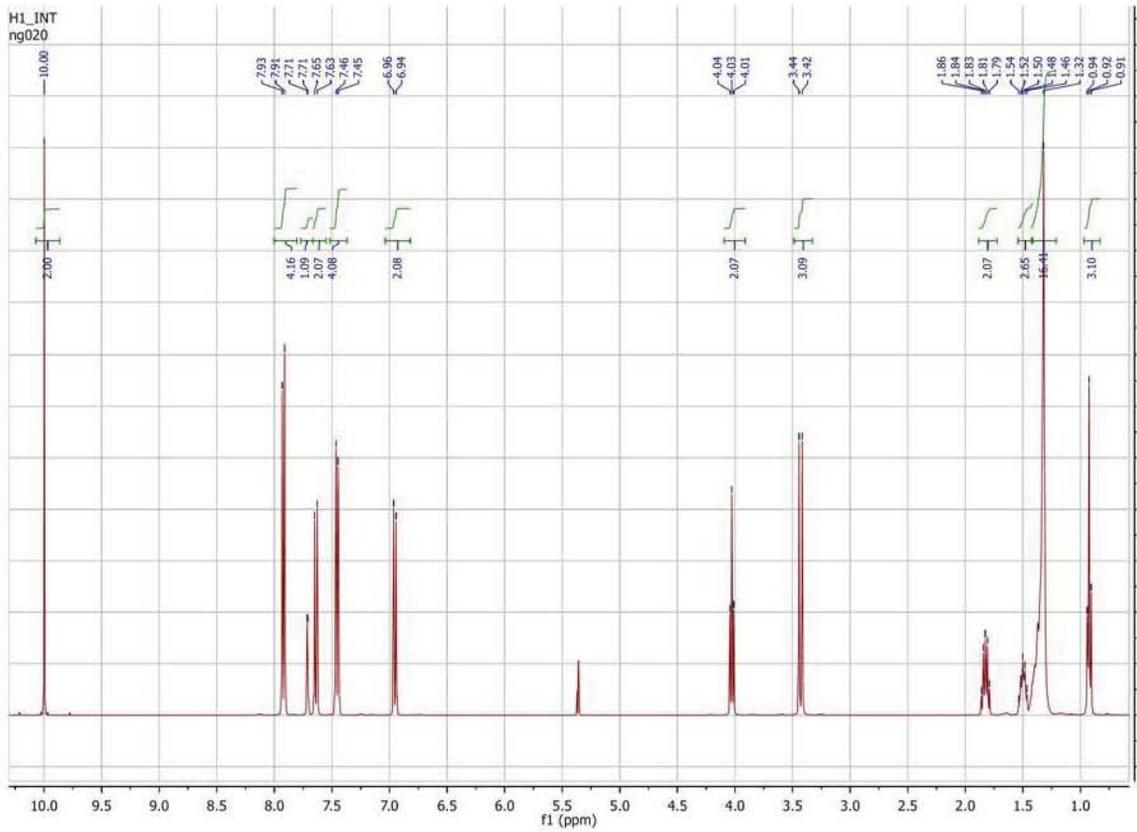


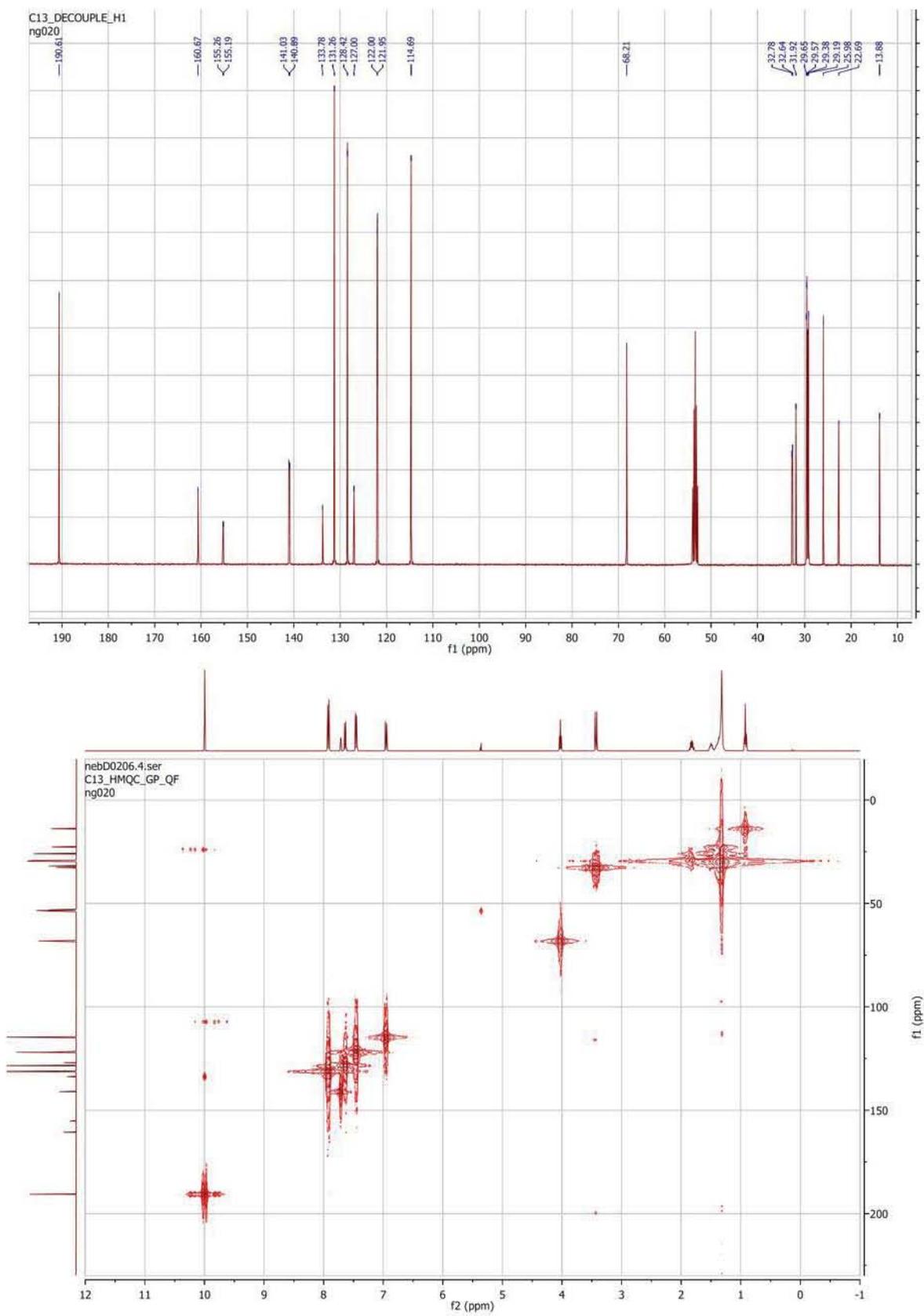


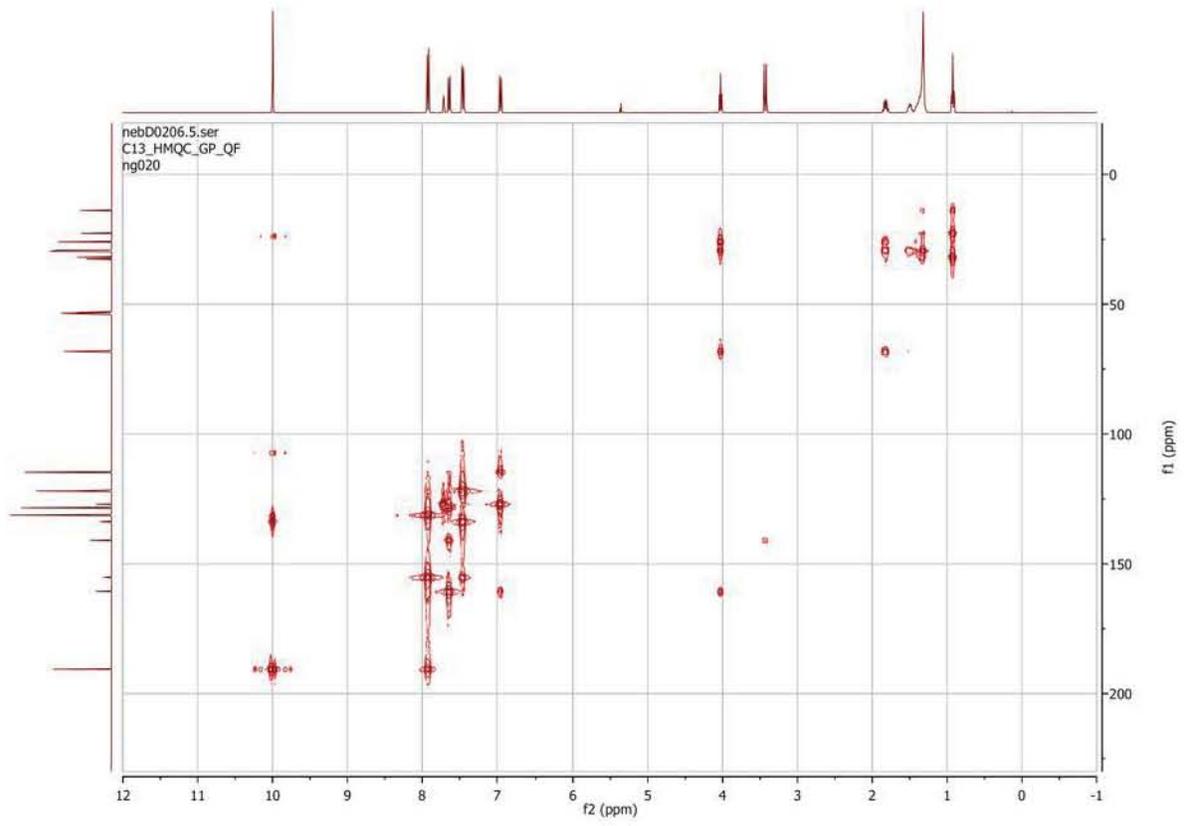




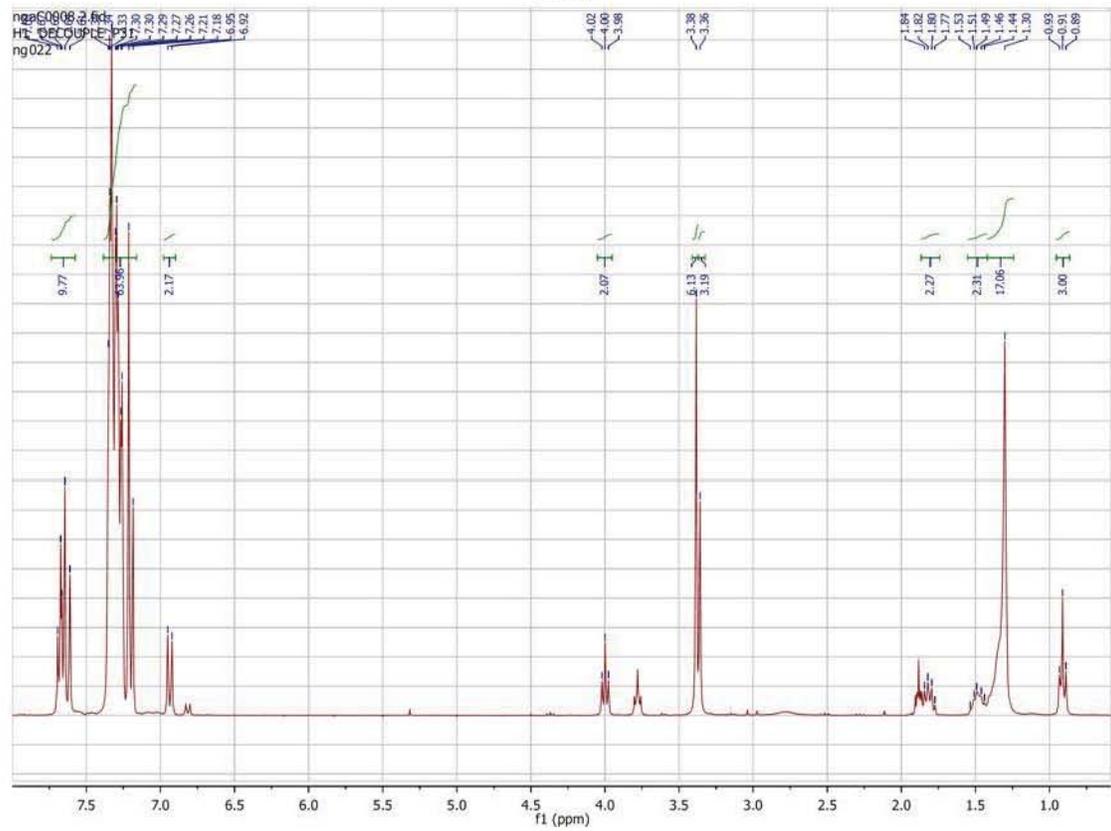
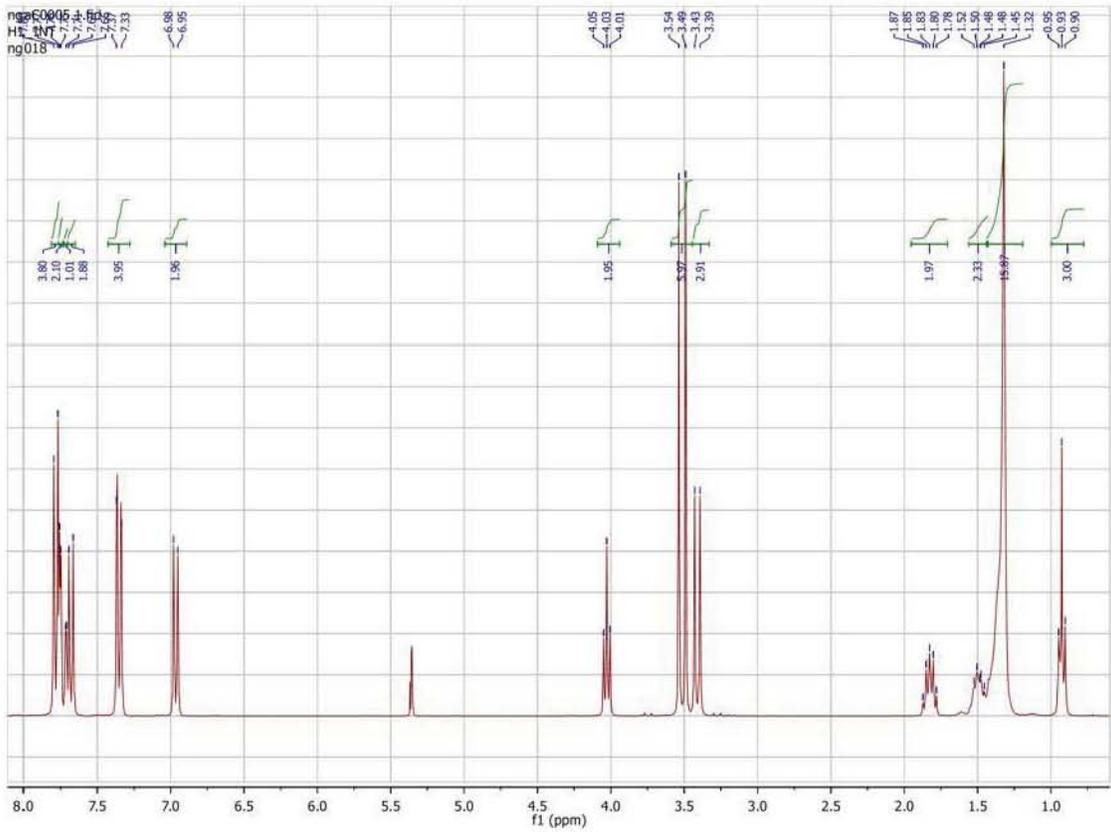
Serie de espectros 14

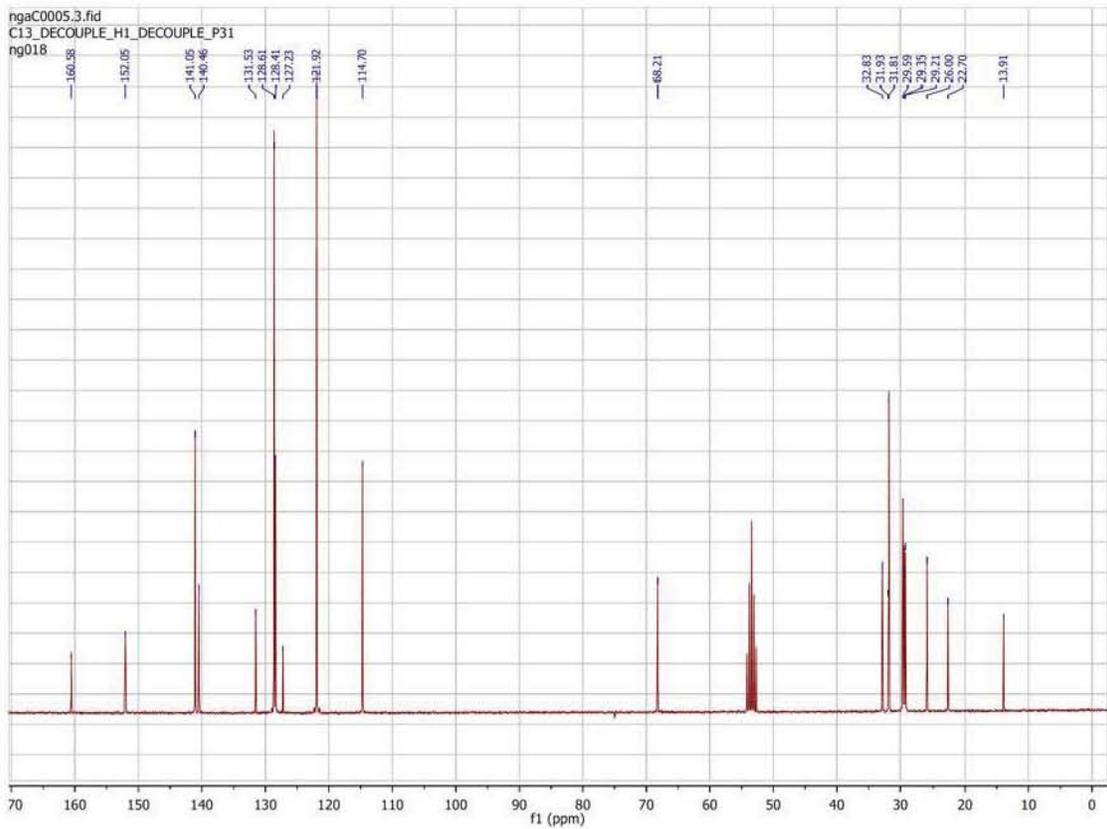
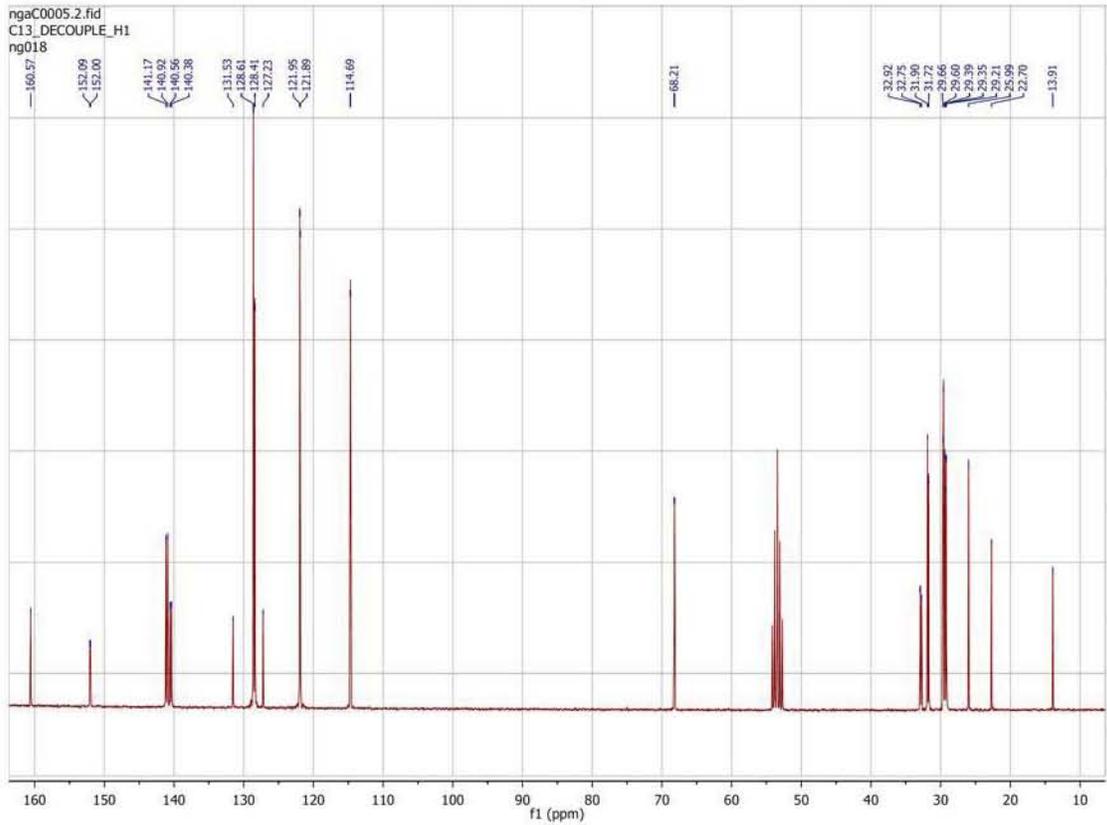


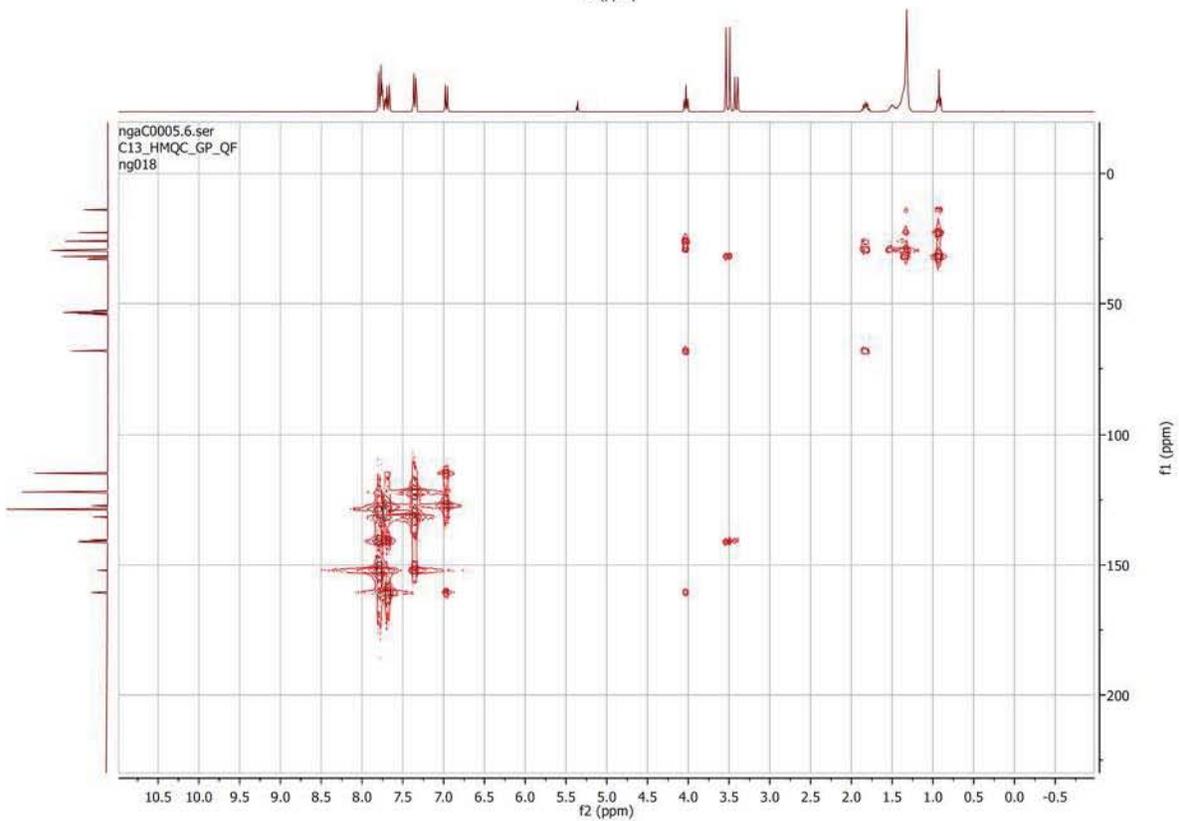
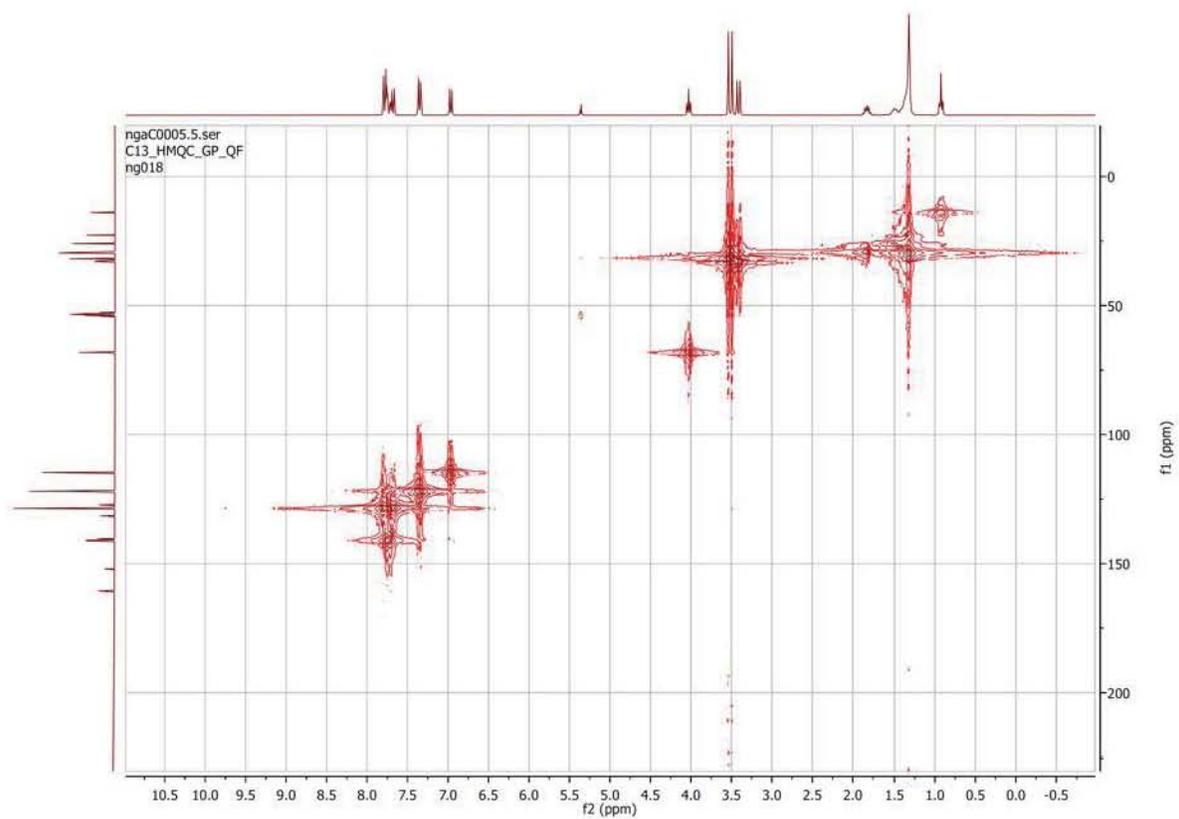




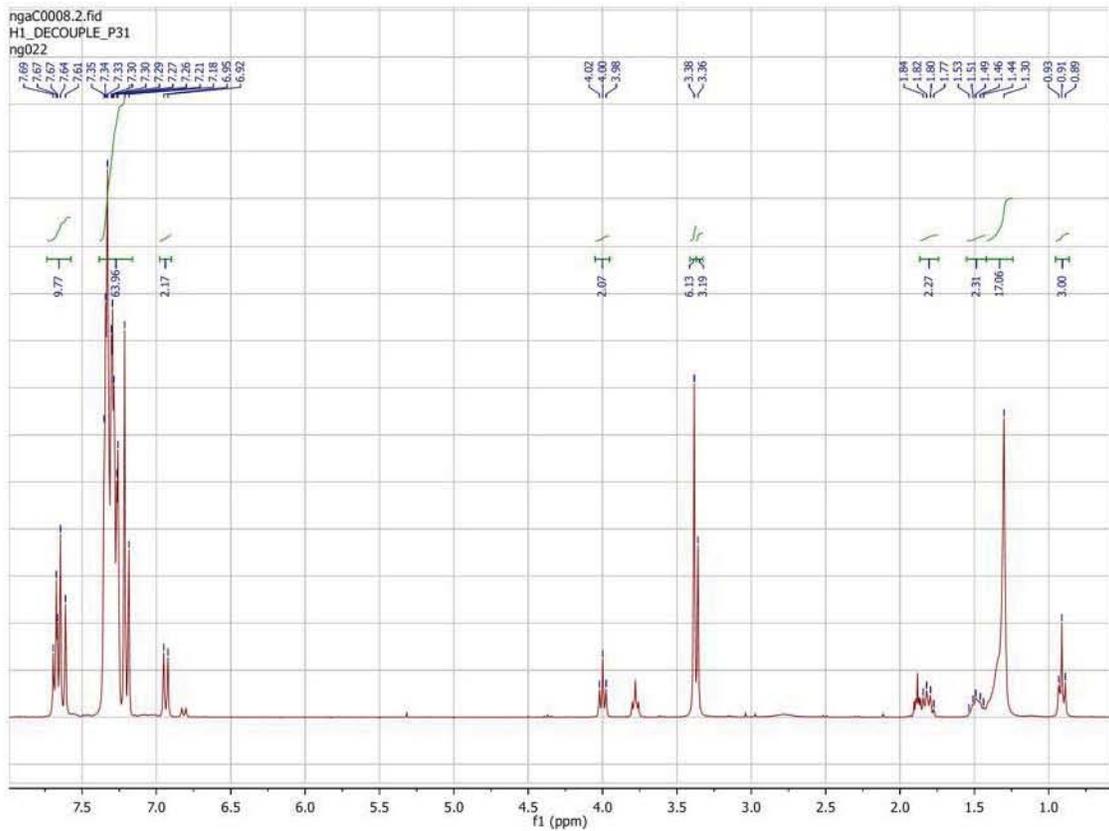
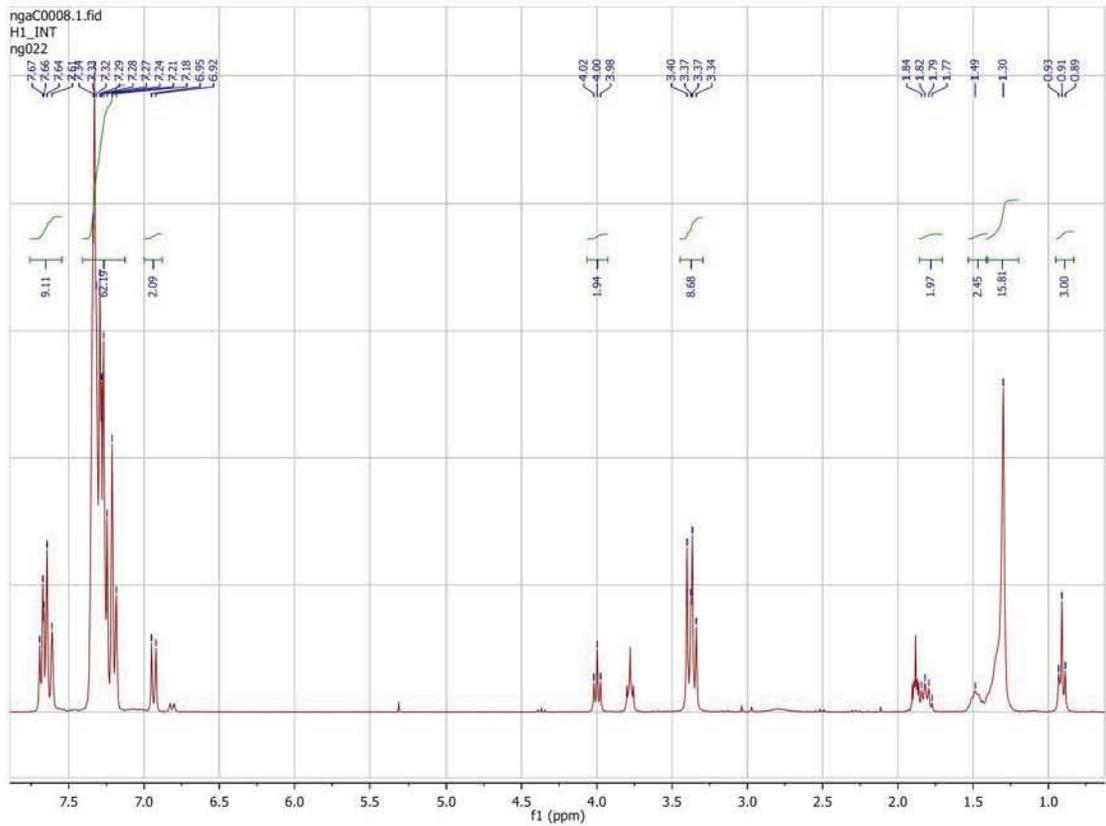
Serie de espectros 15

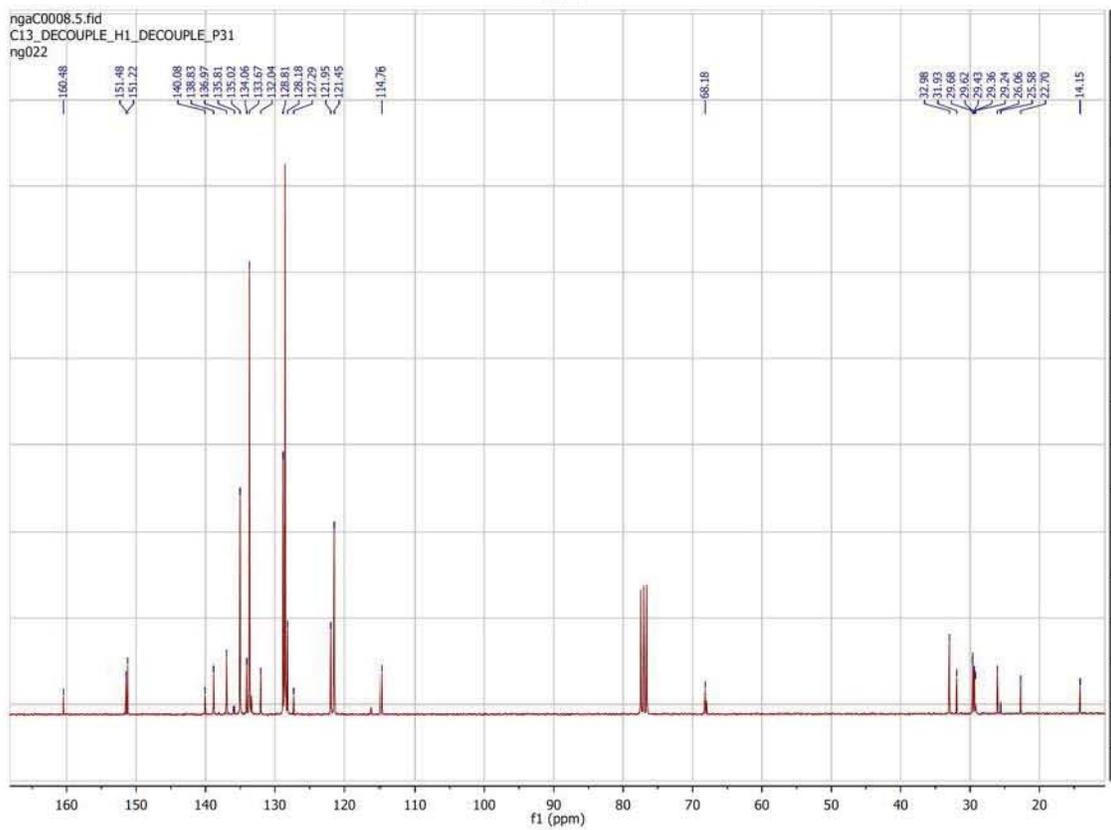
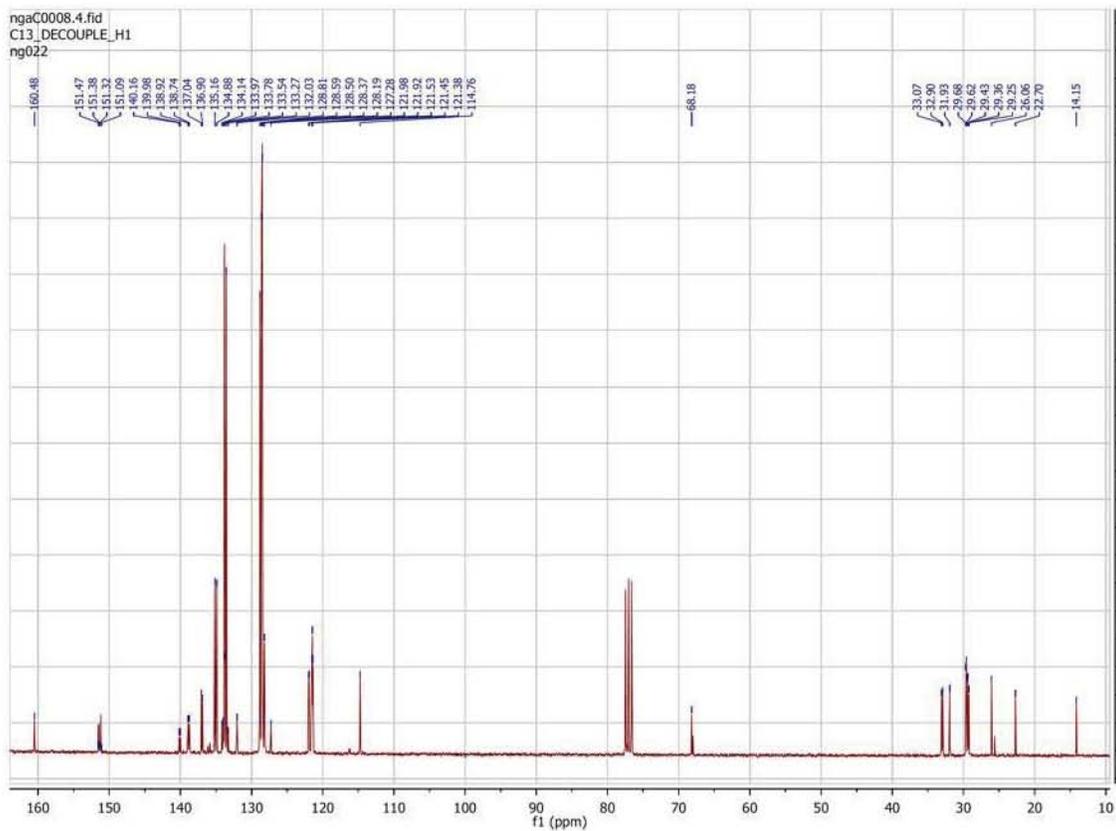


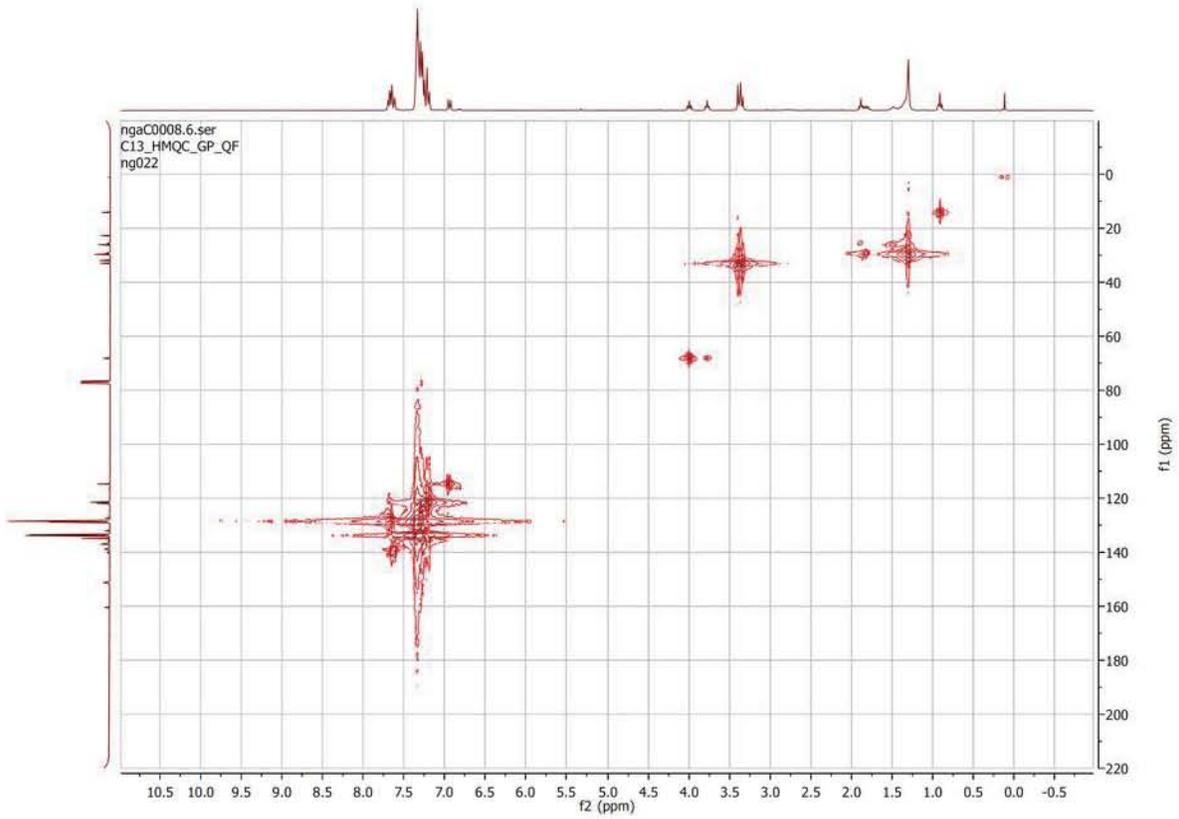
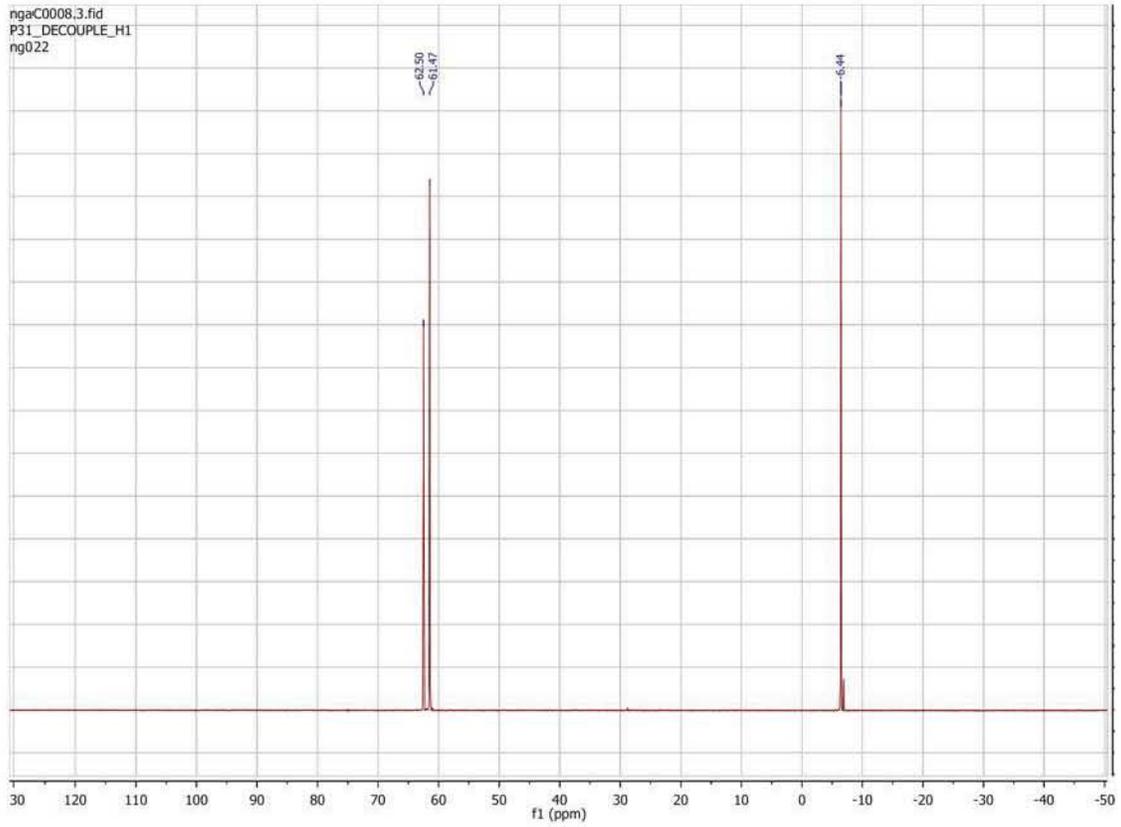


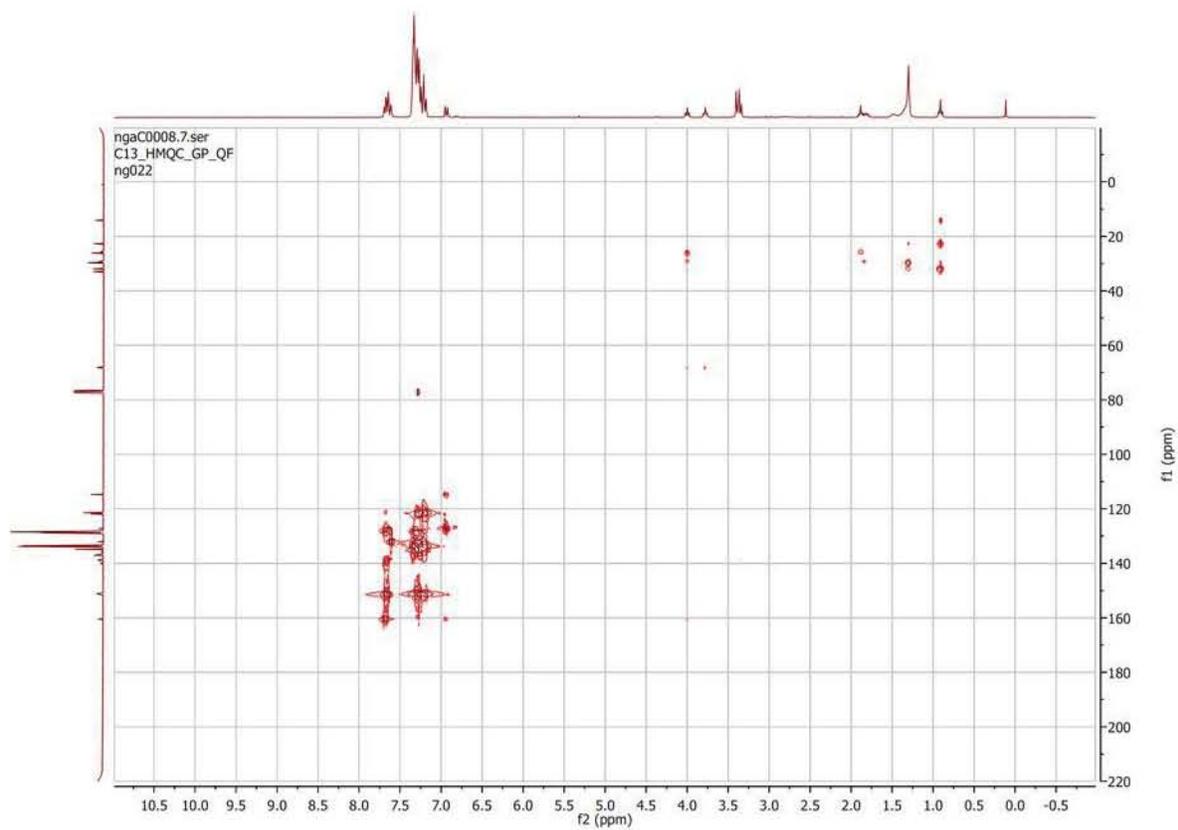


Serie de espectros 16

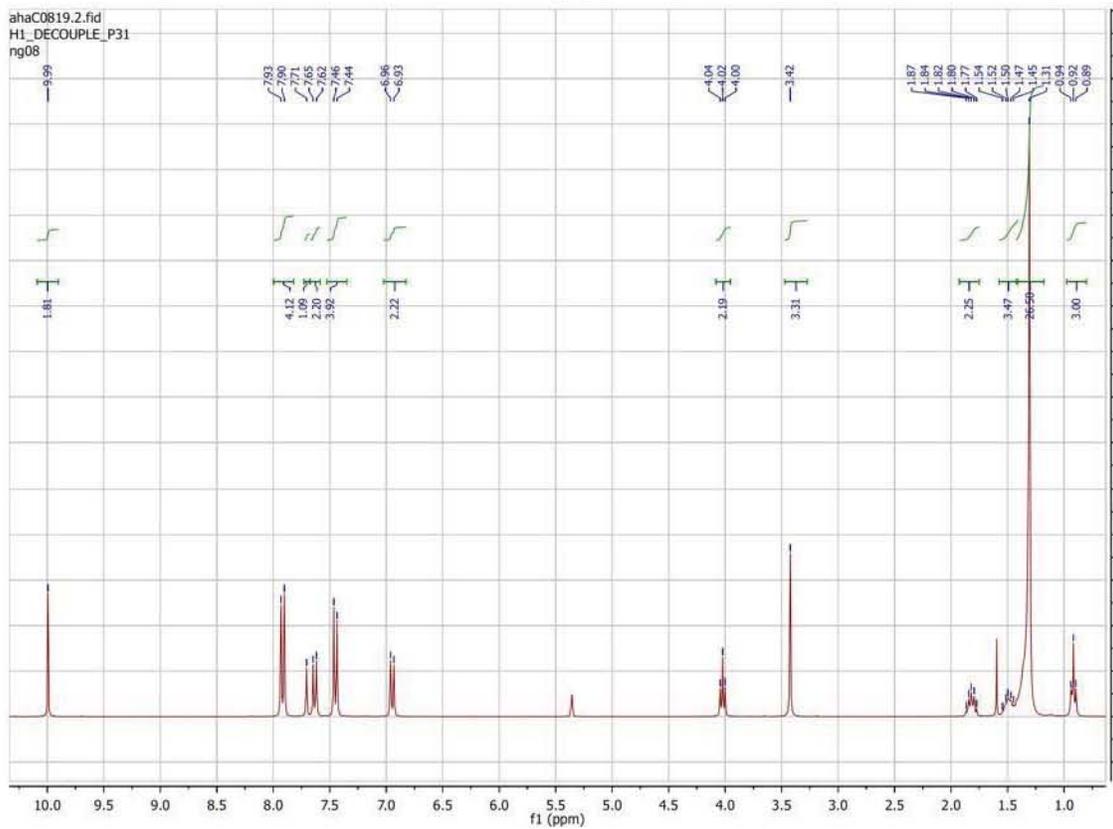
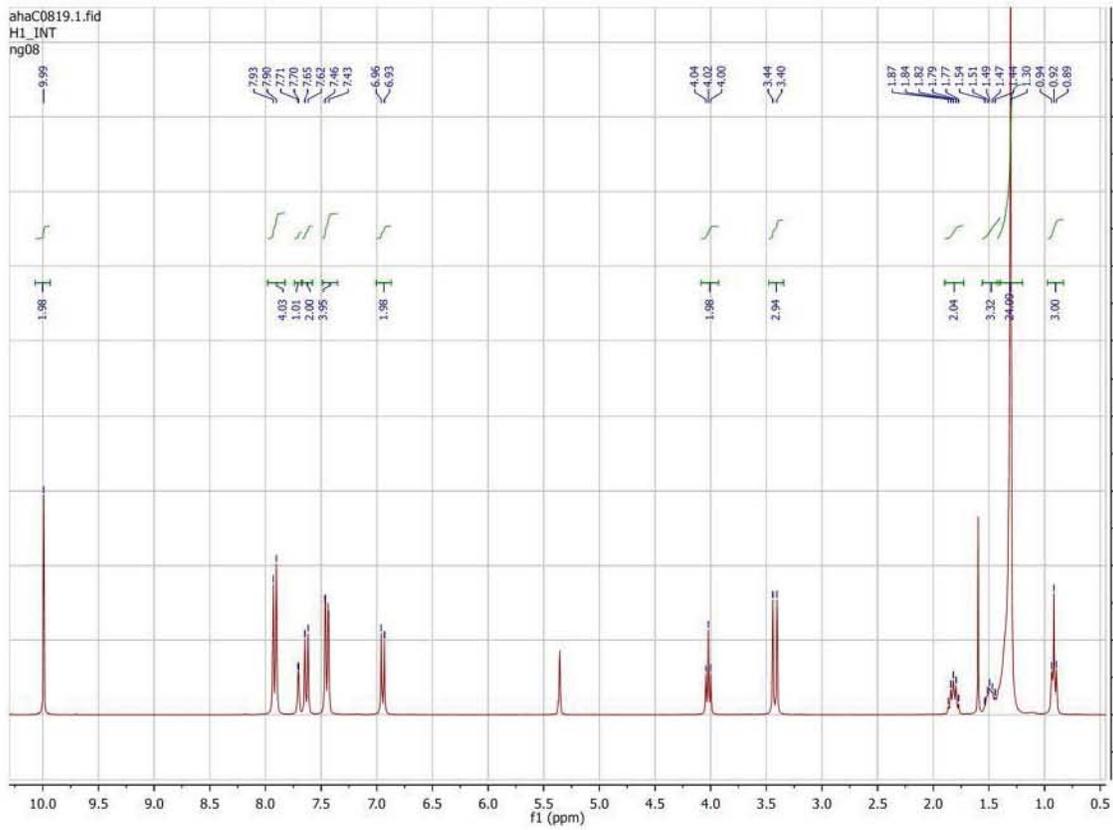


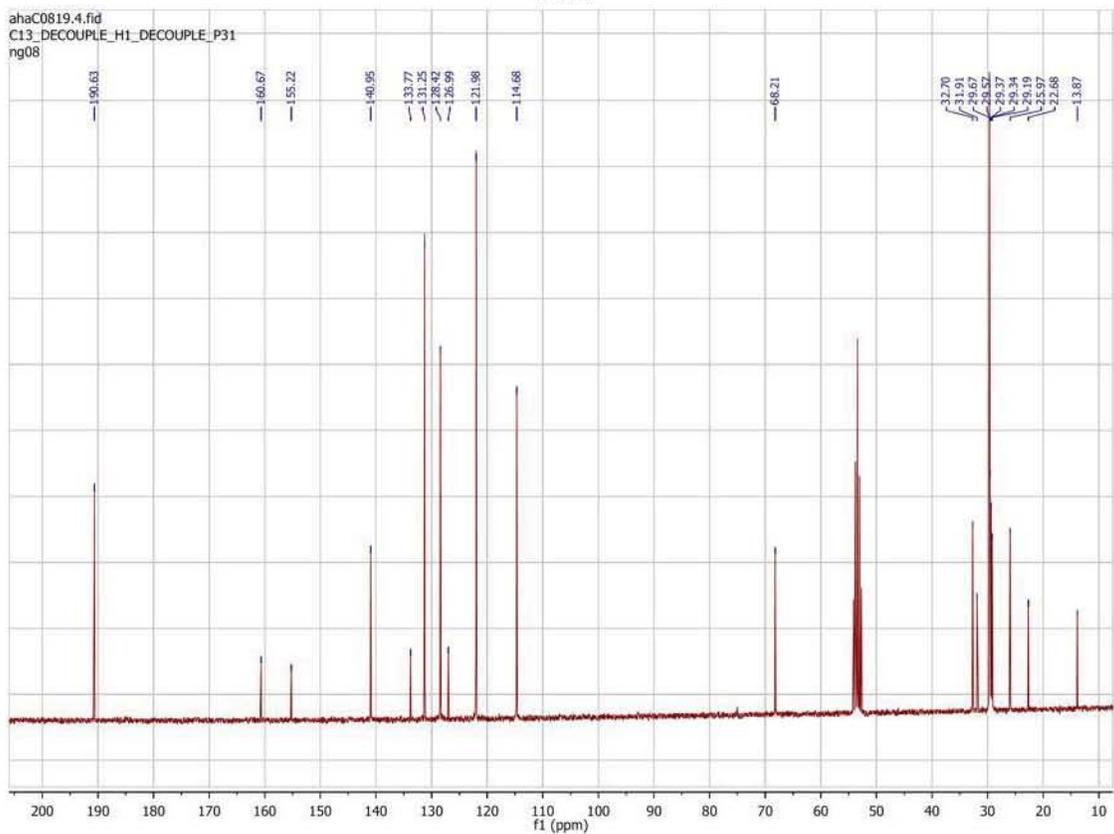
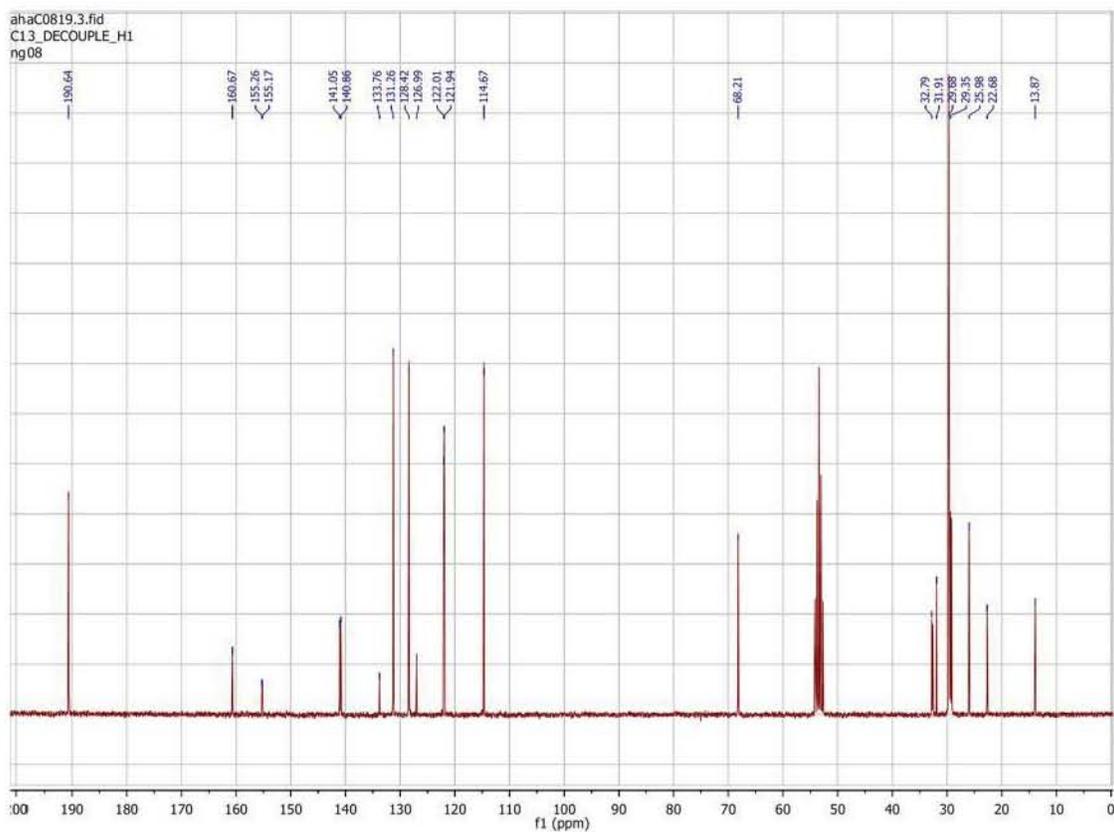


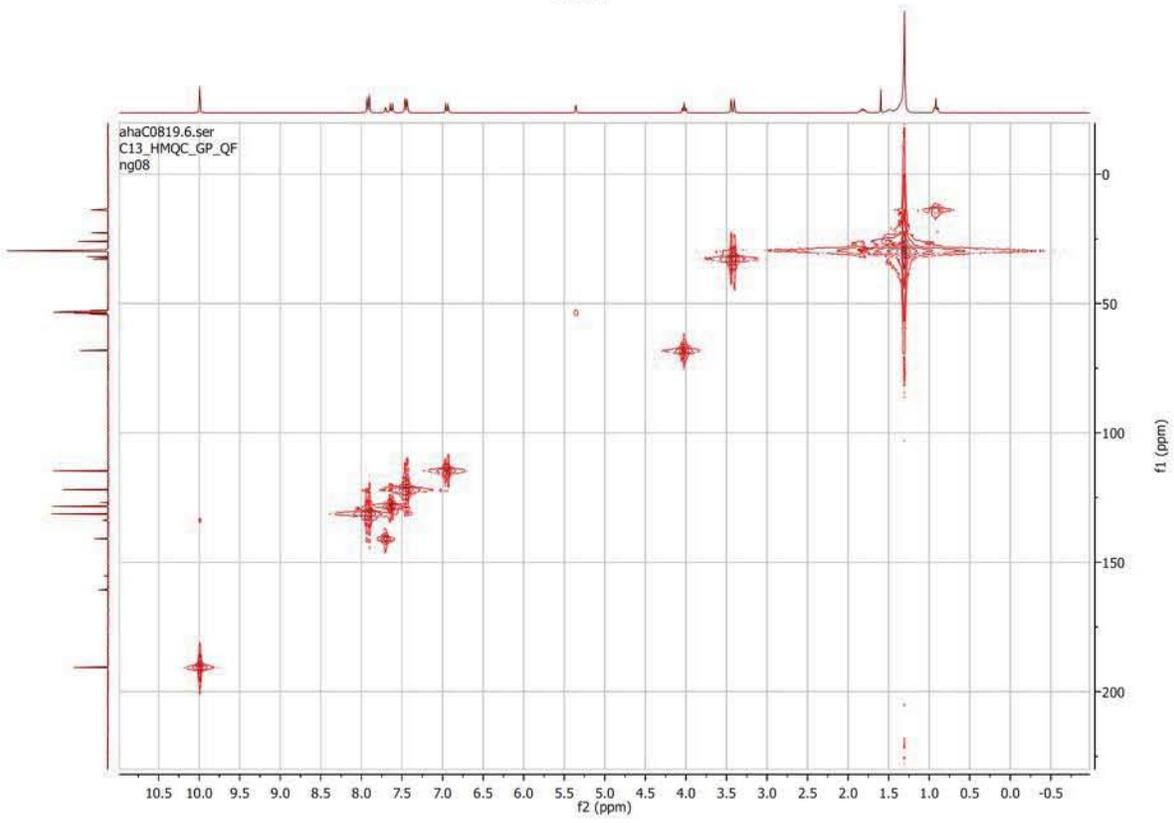
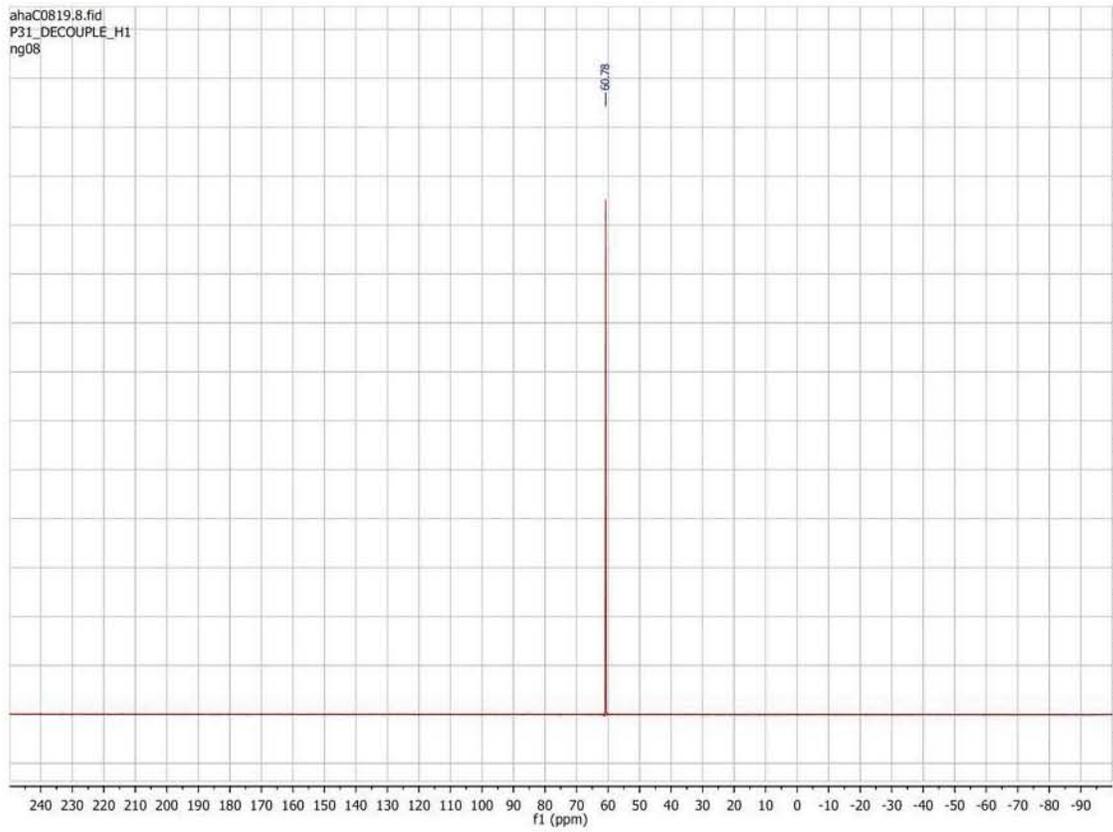


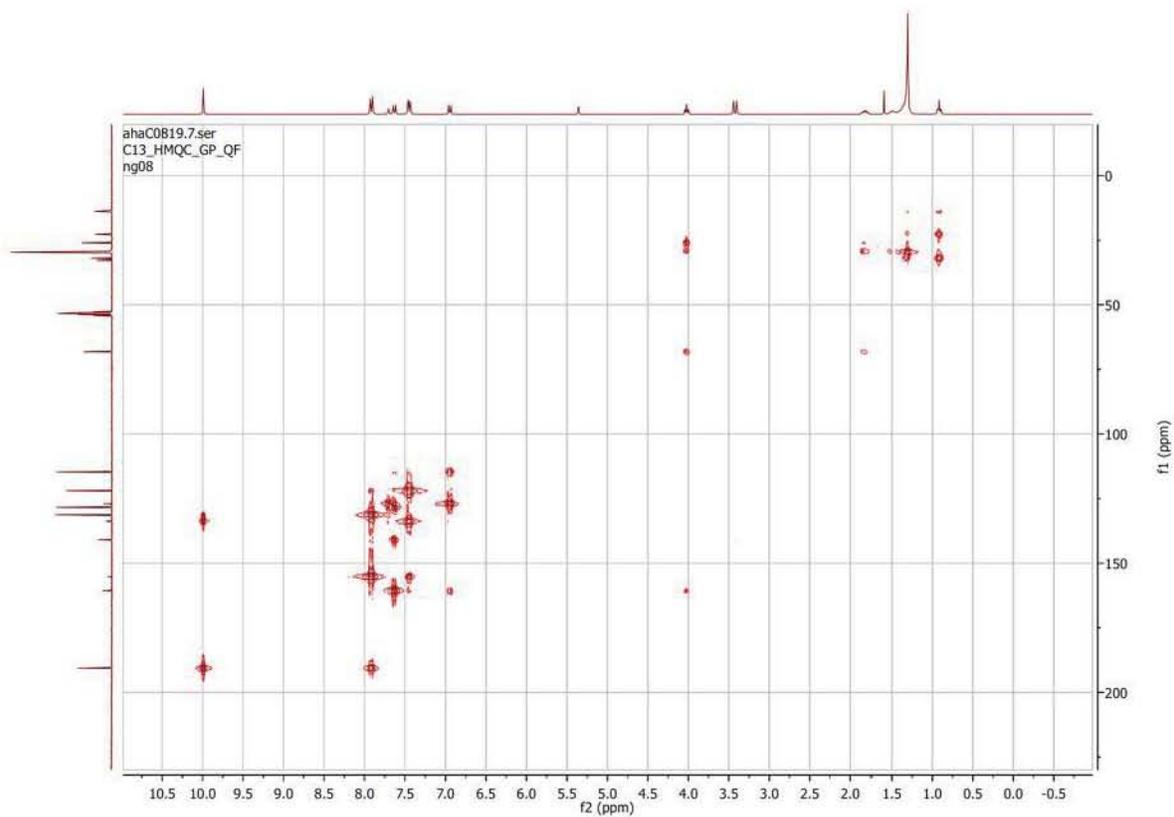


Serie de espectros 17

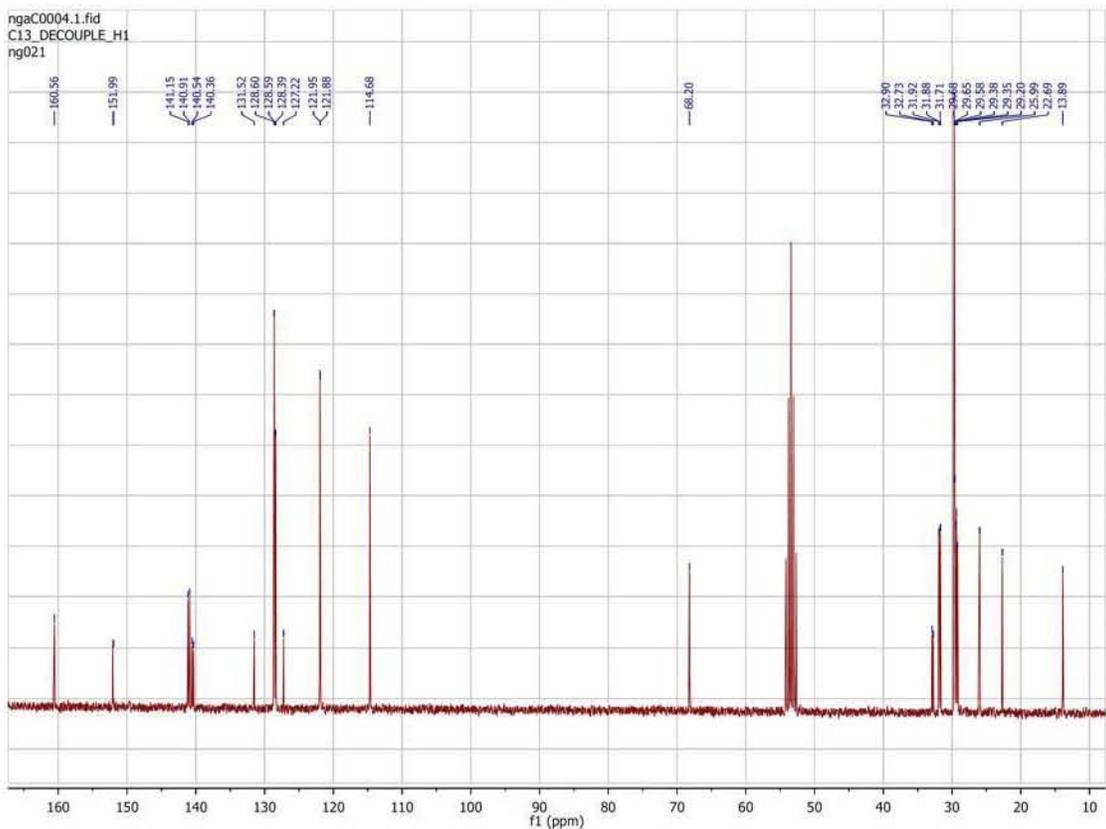
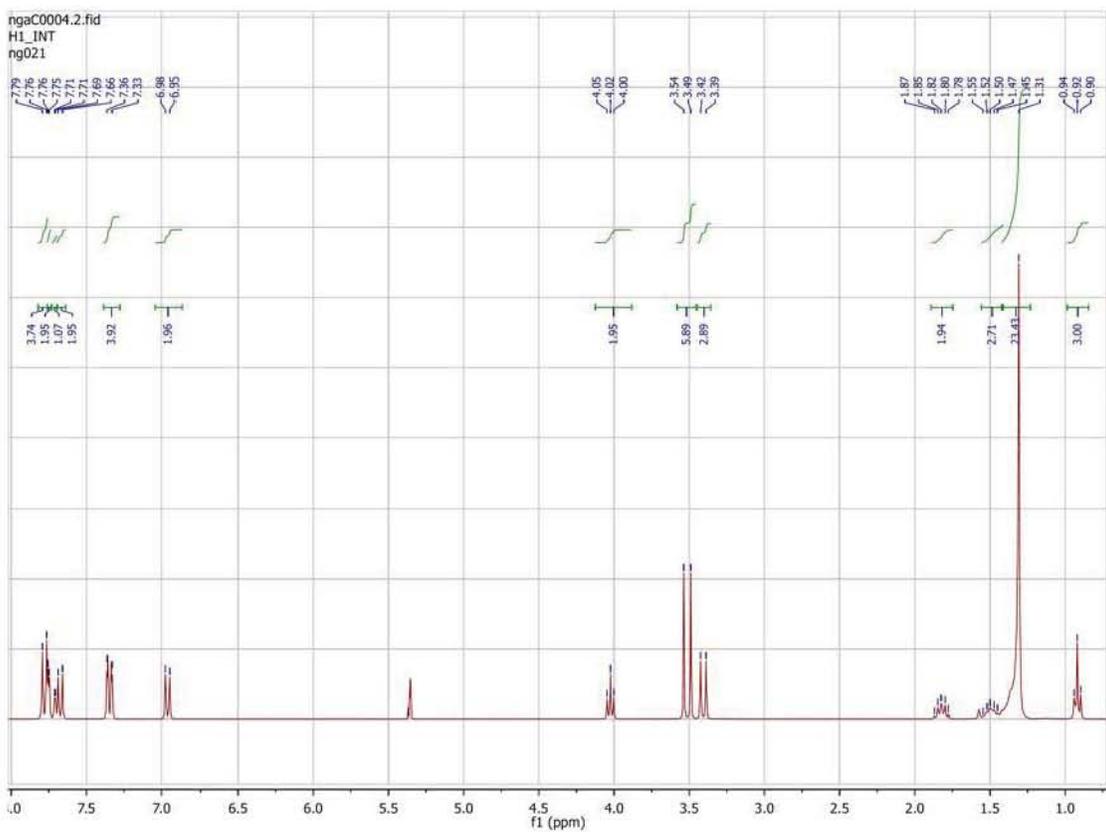


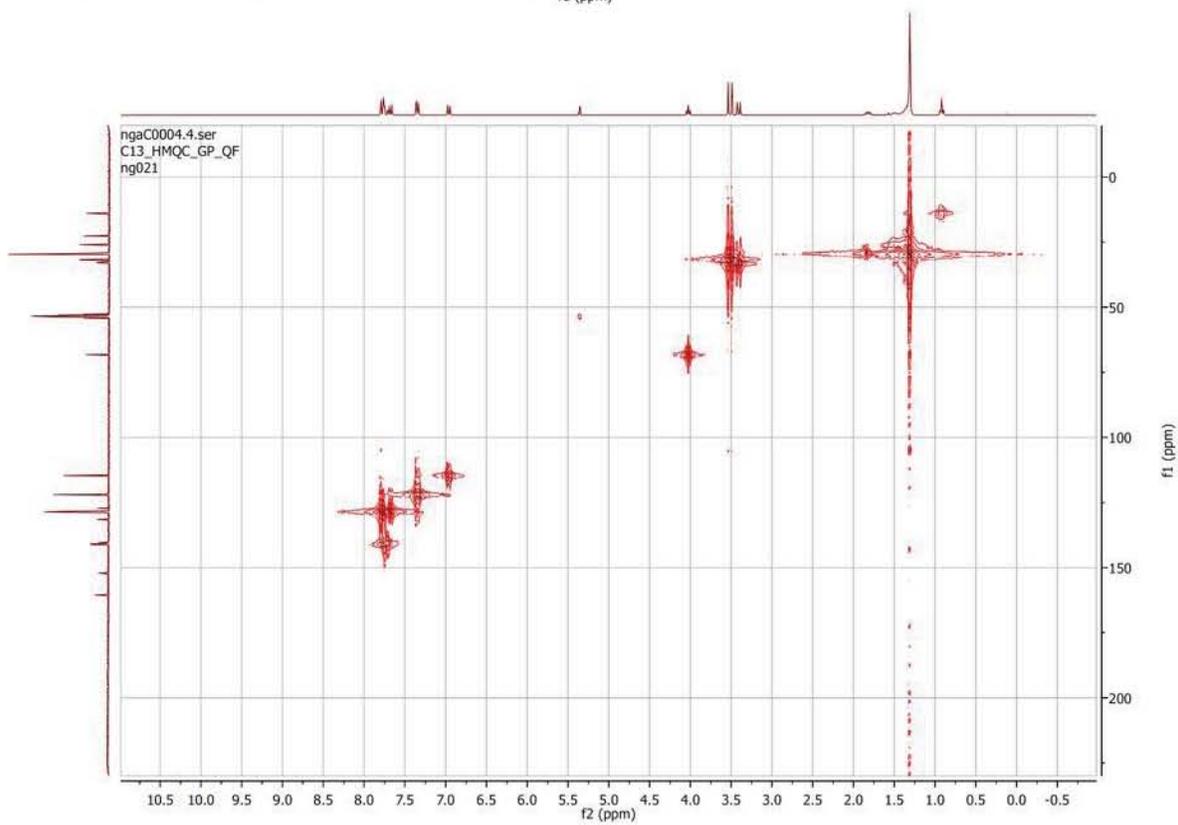
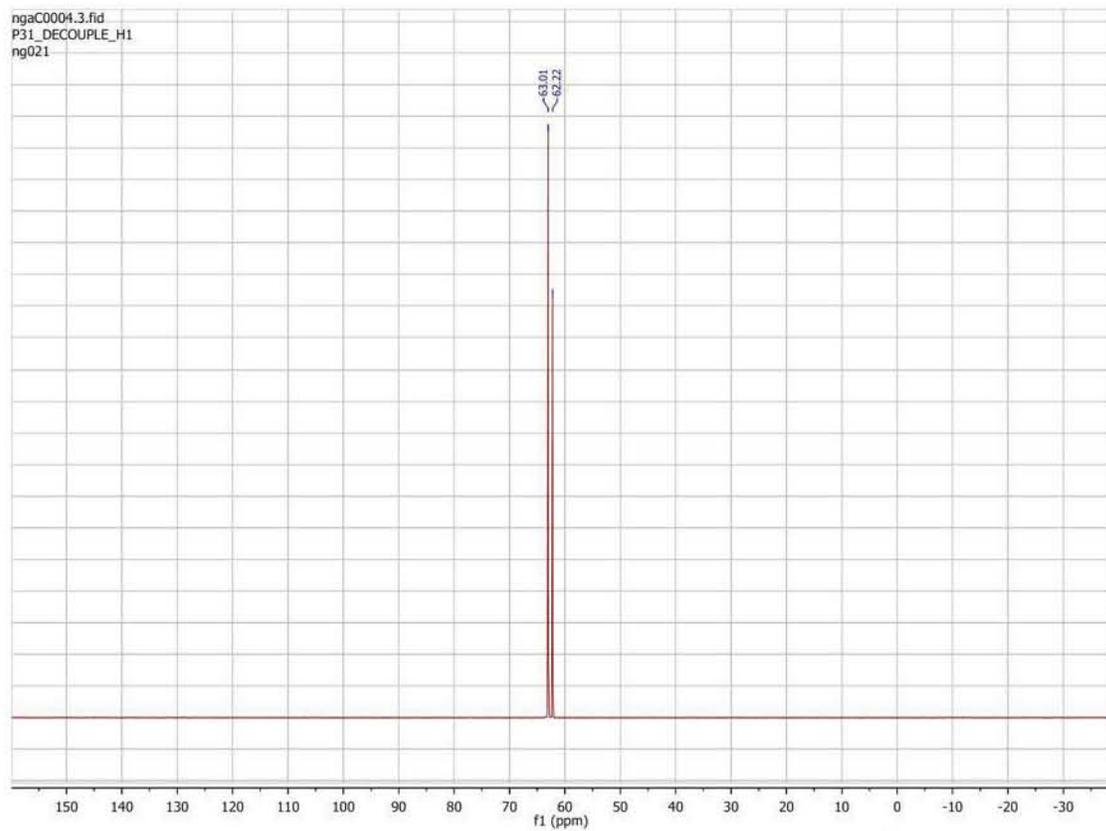




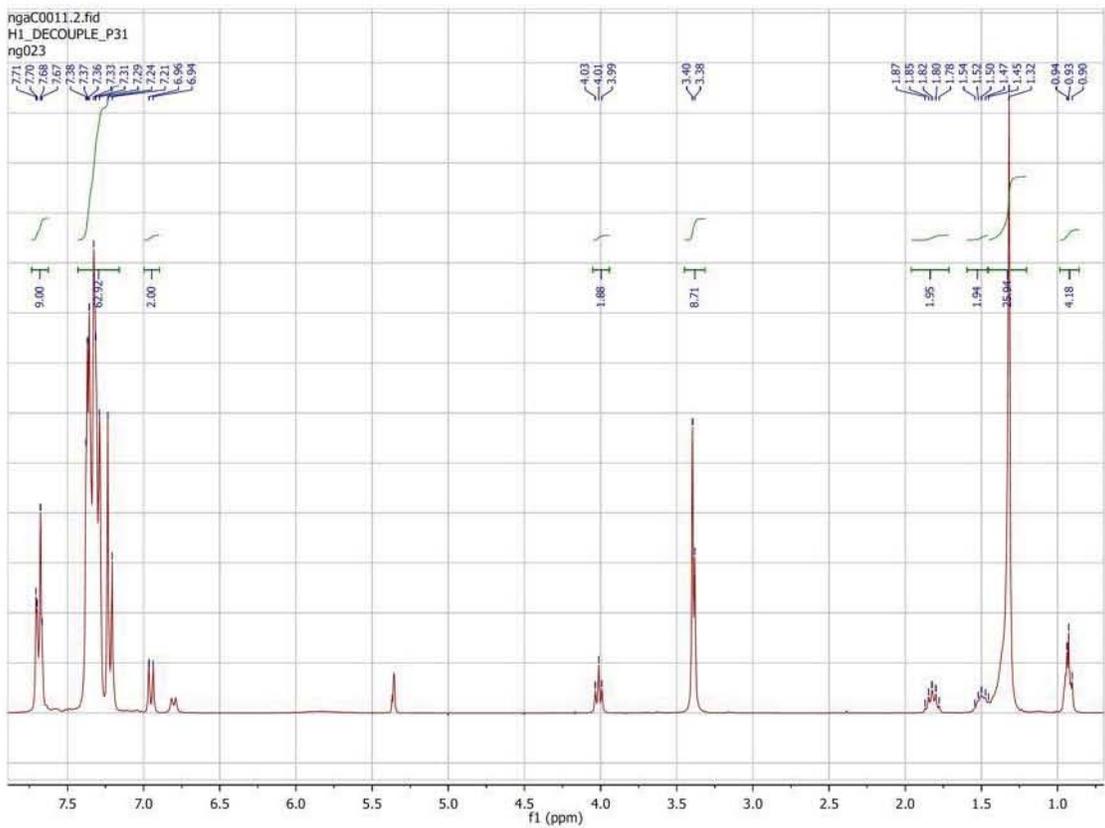
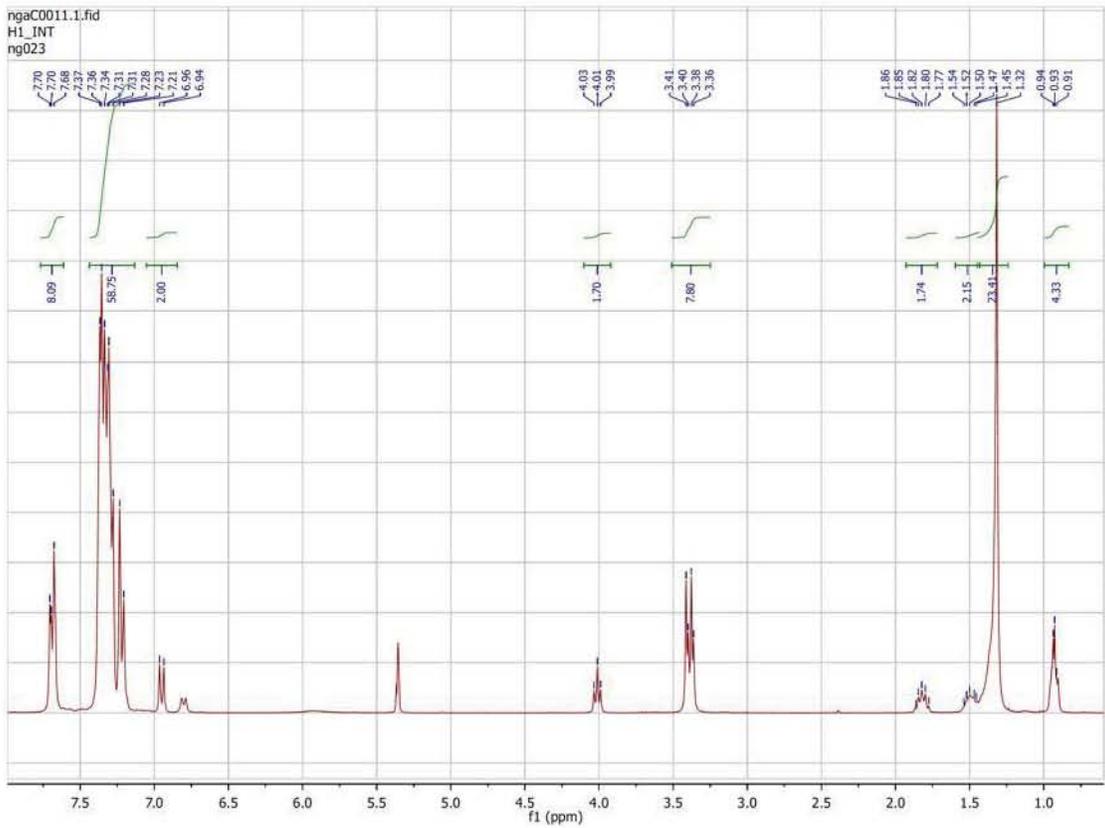


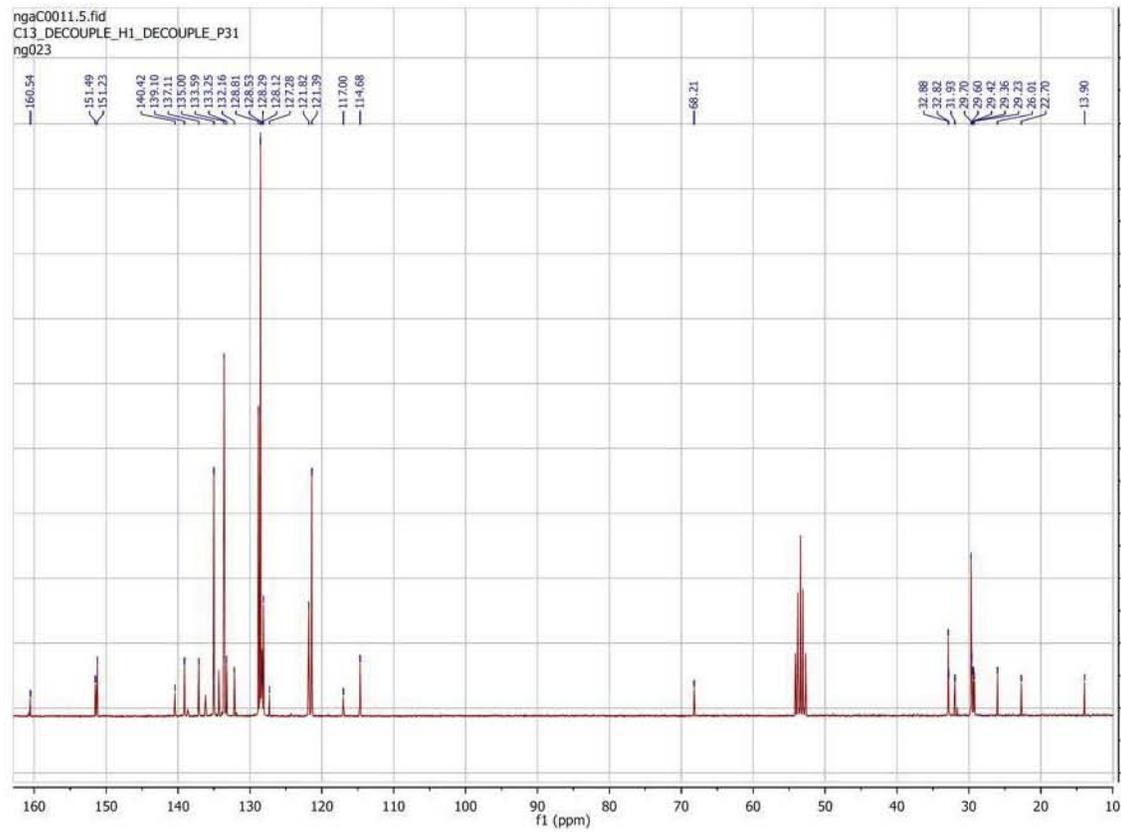
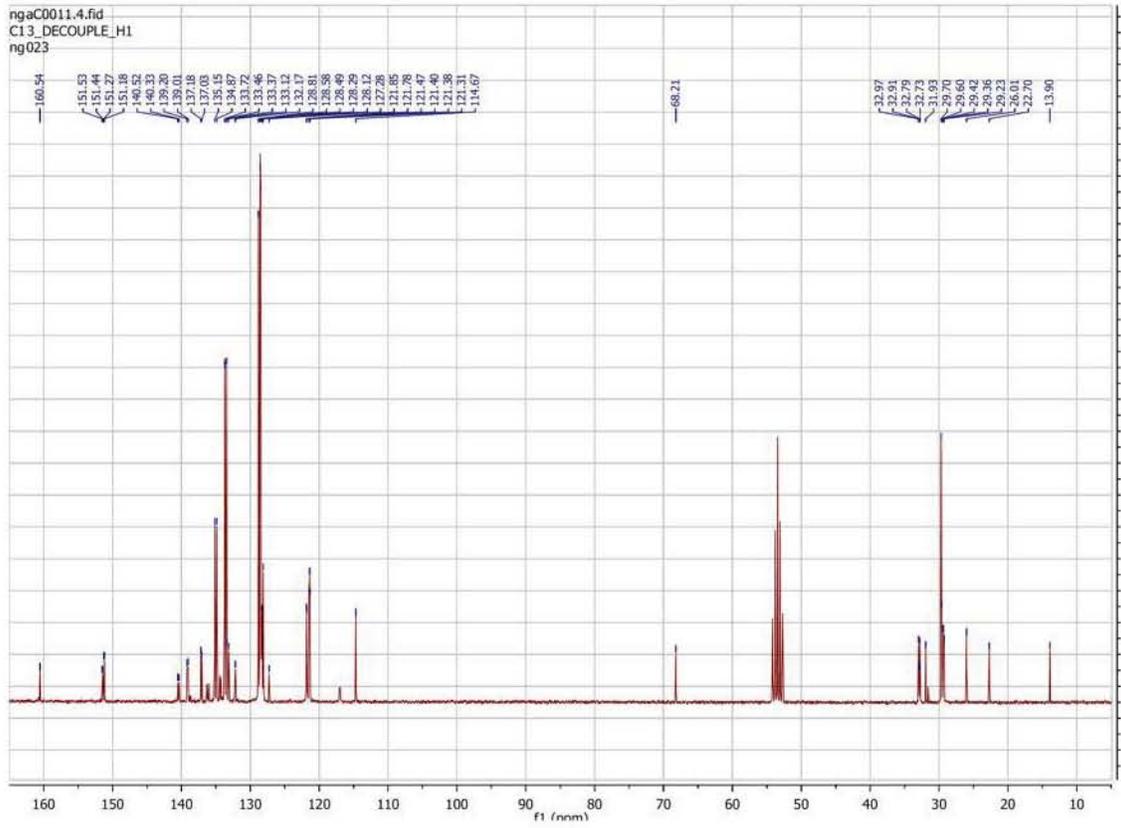
Serie de espectros 18

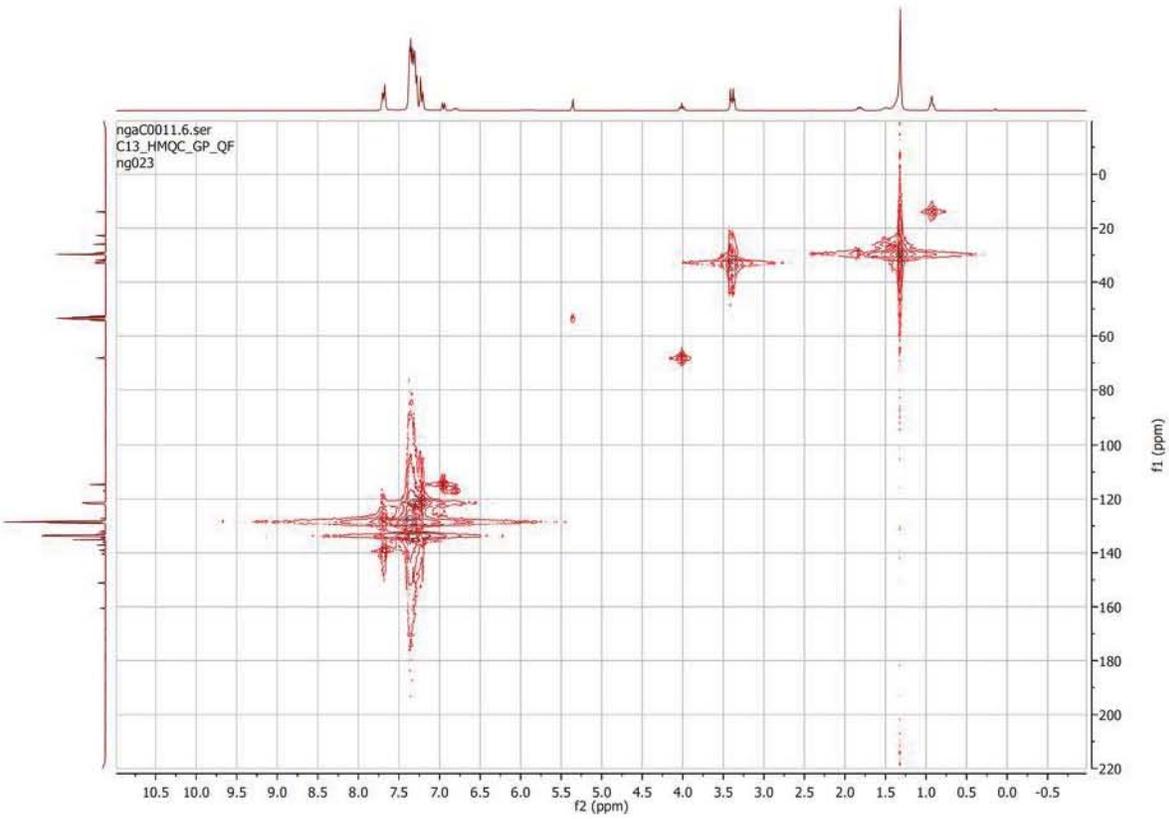
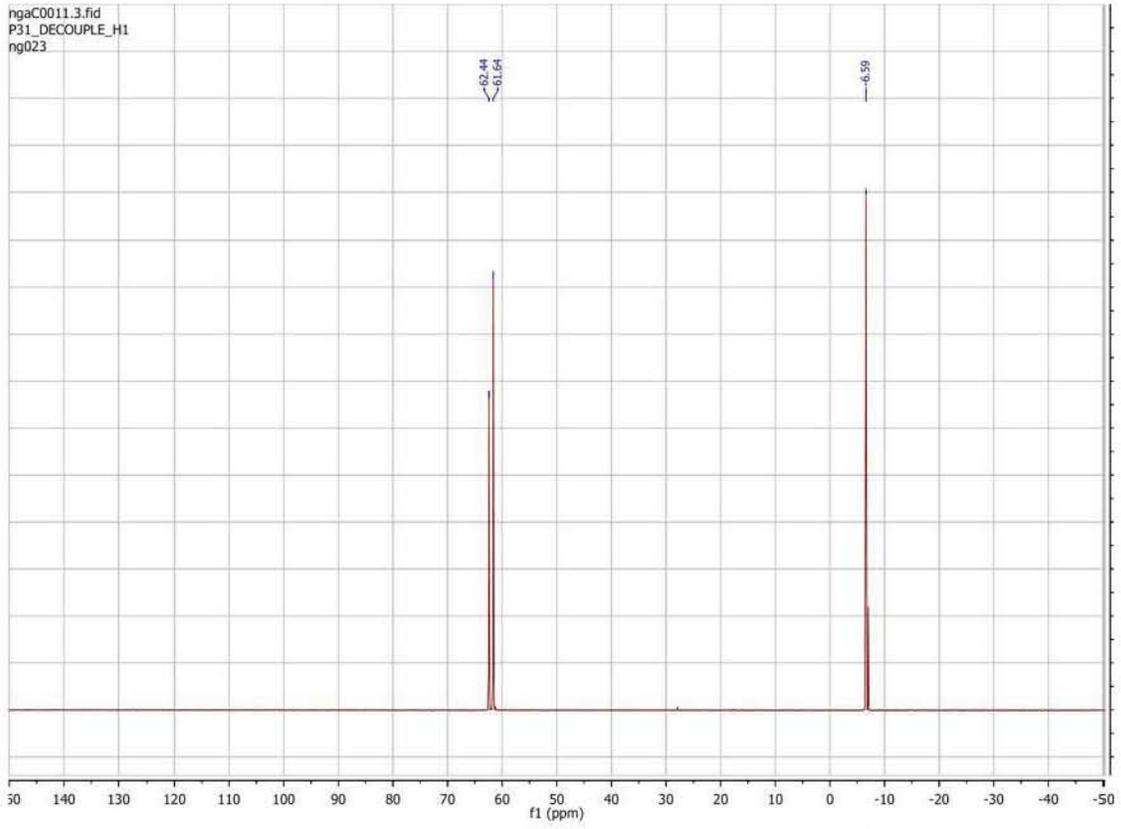


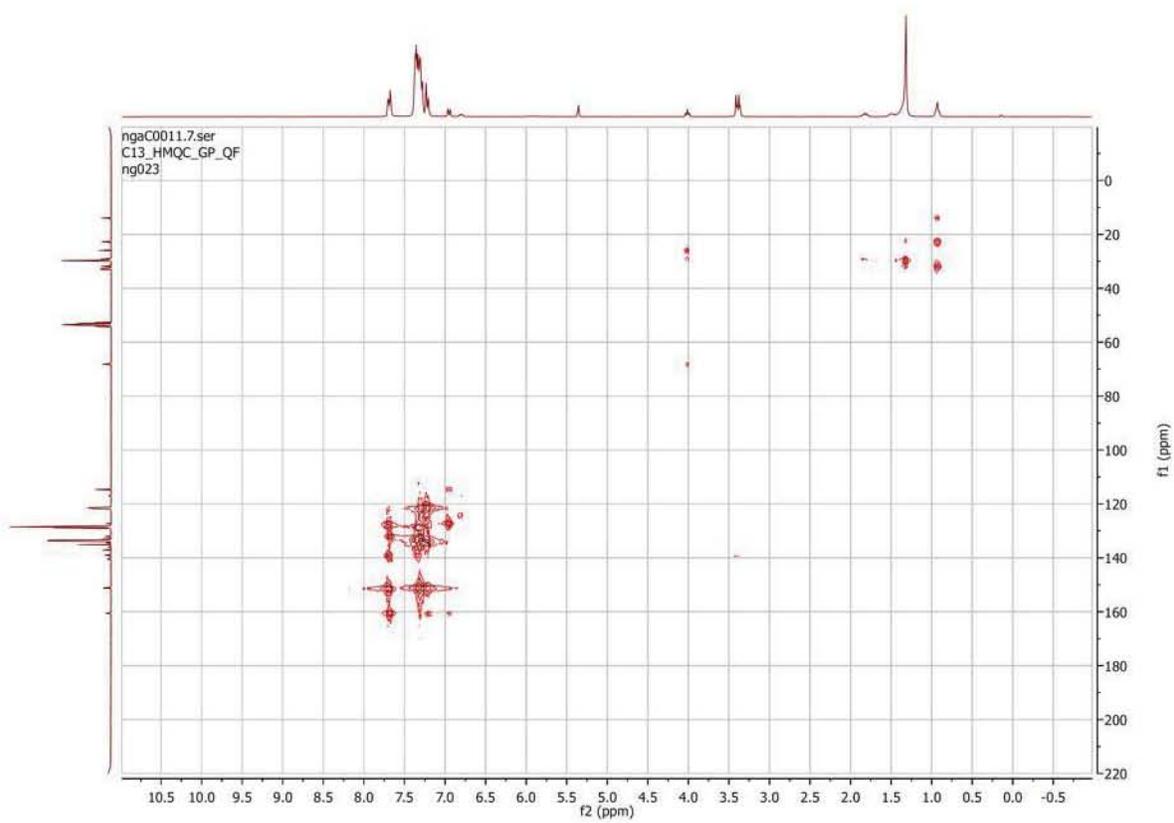


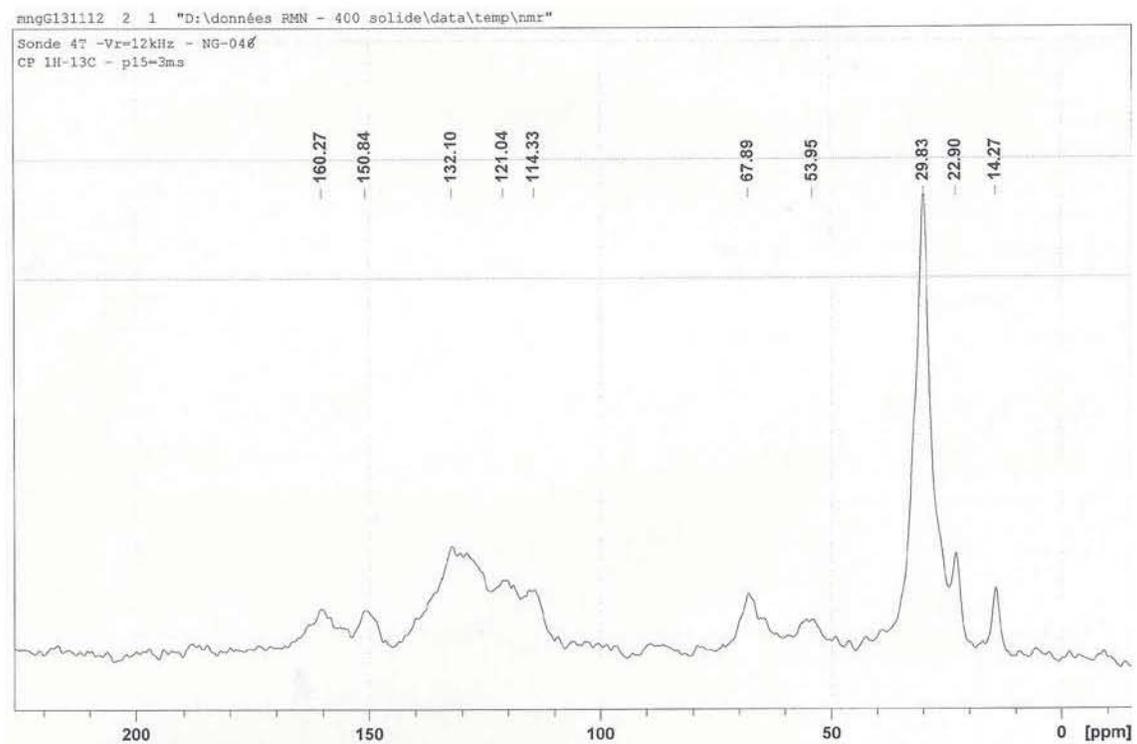
Serie de espectros 19



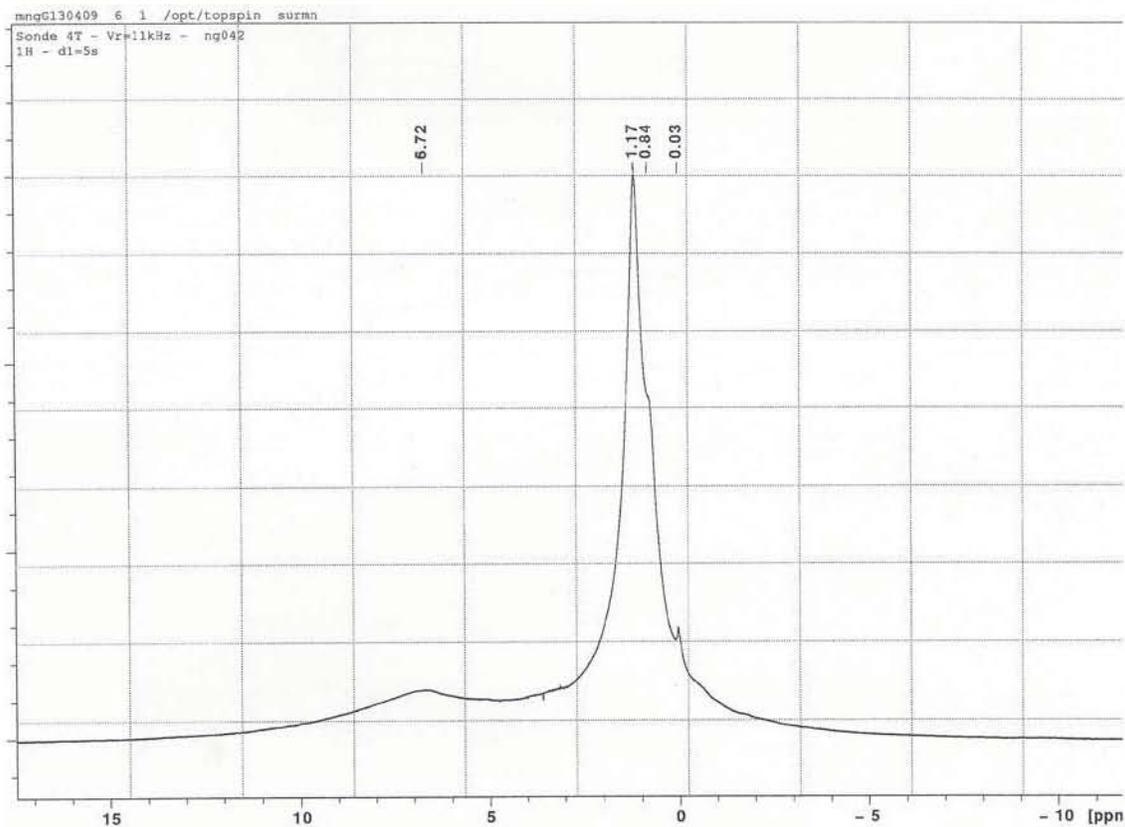
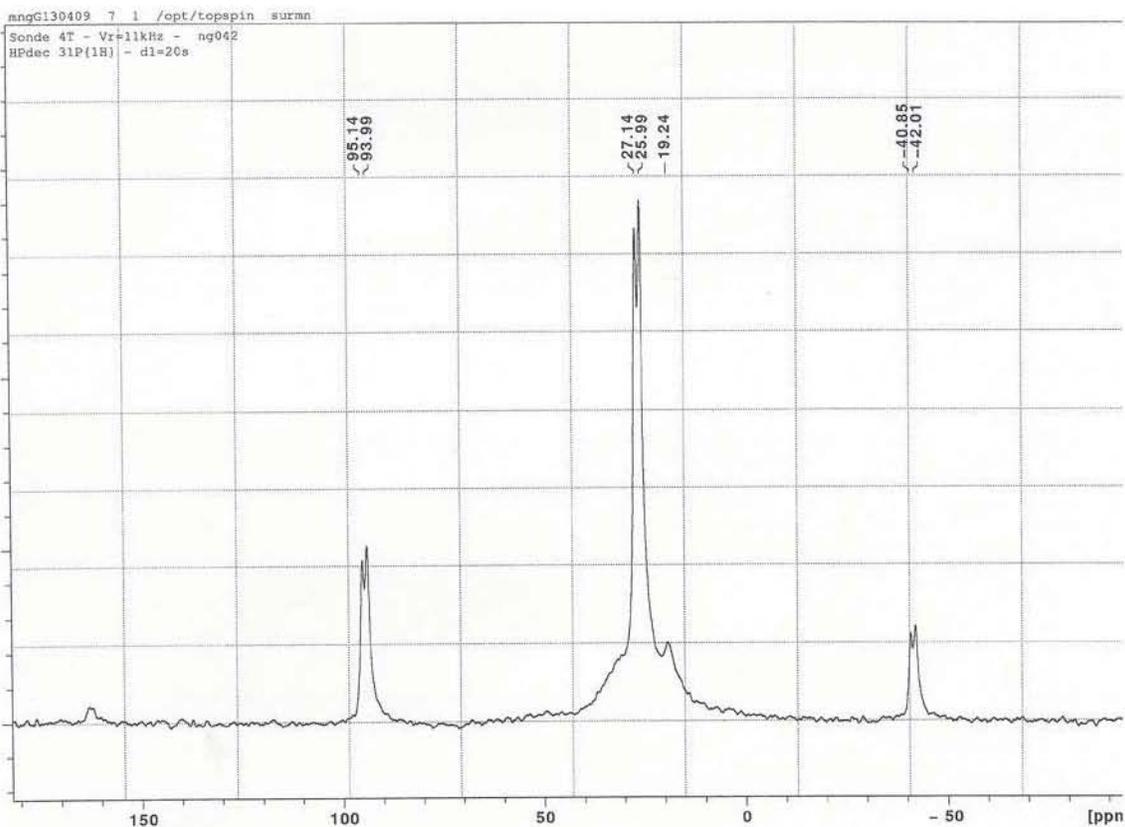


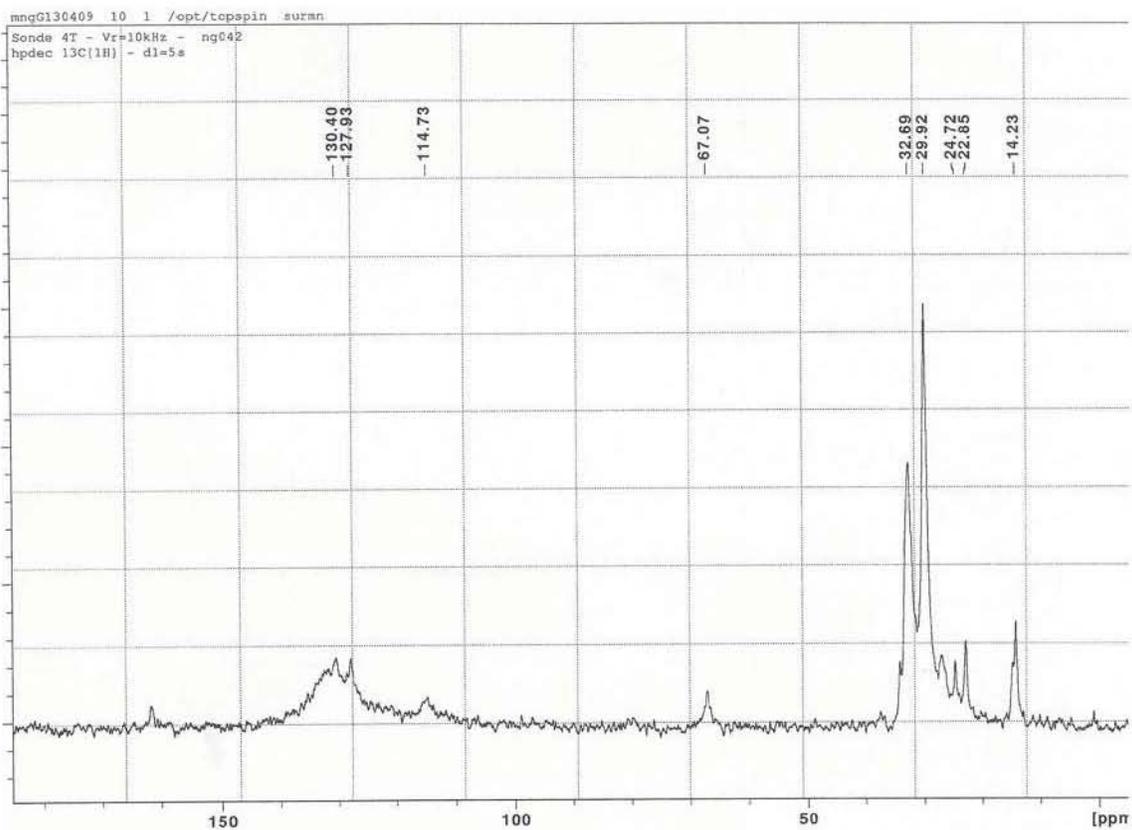




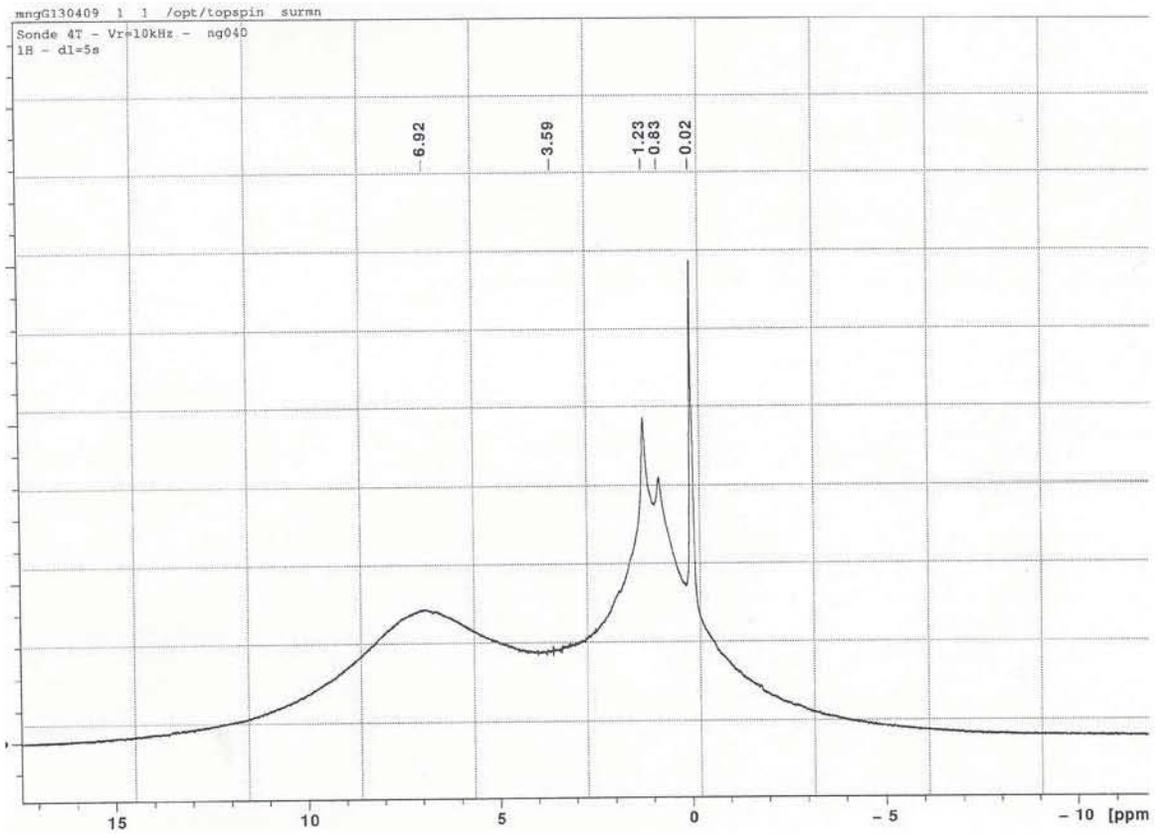
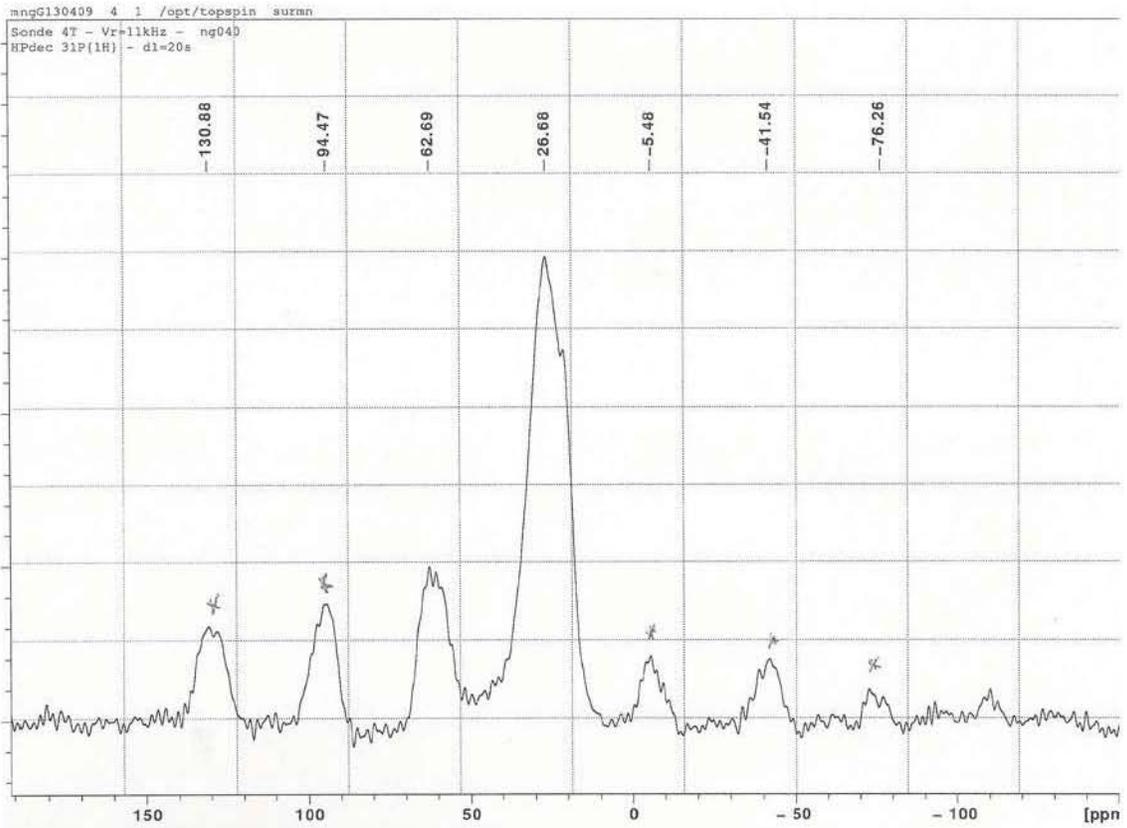


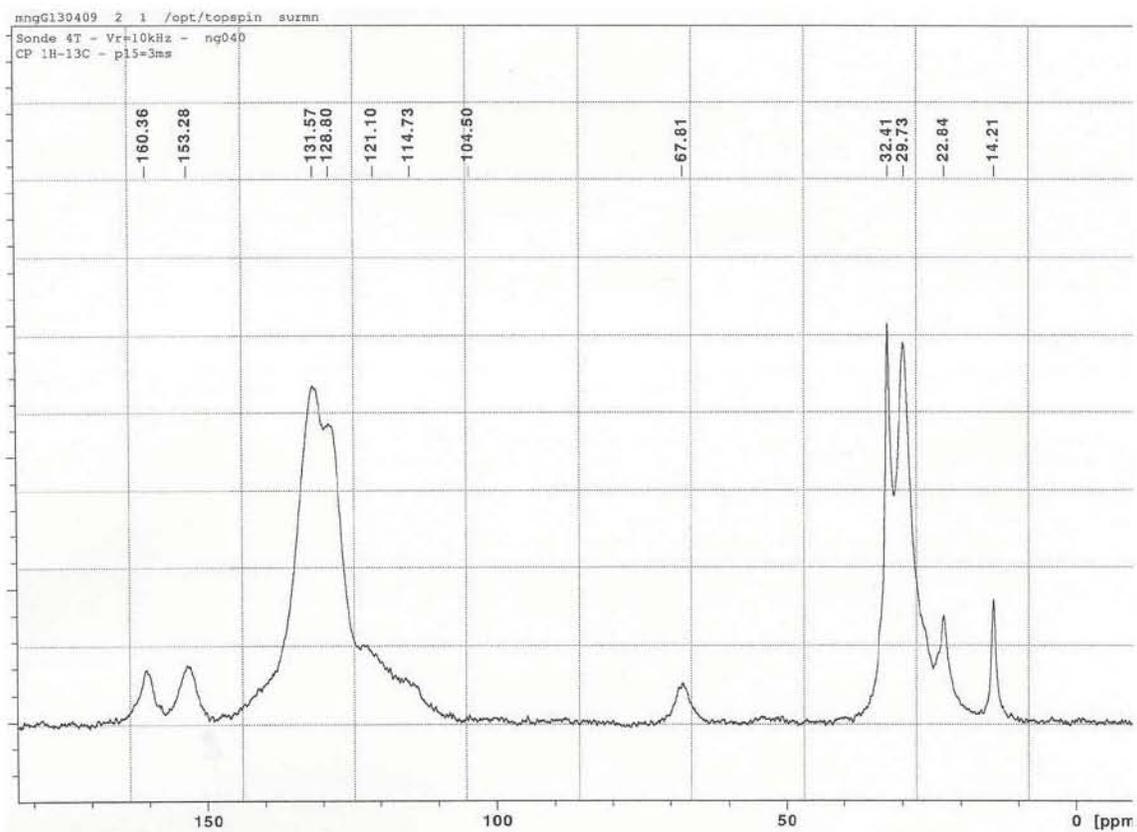
Serie de espectros 21



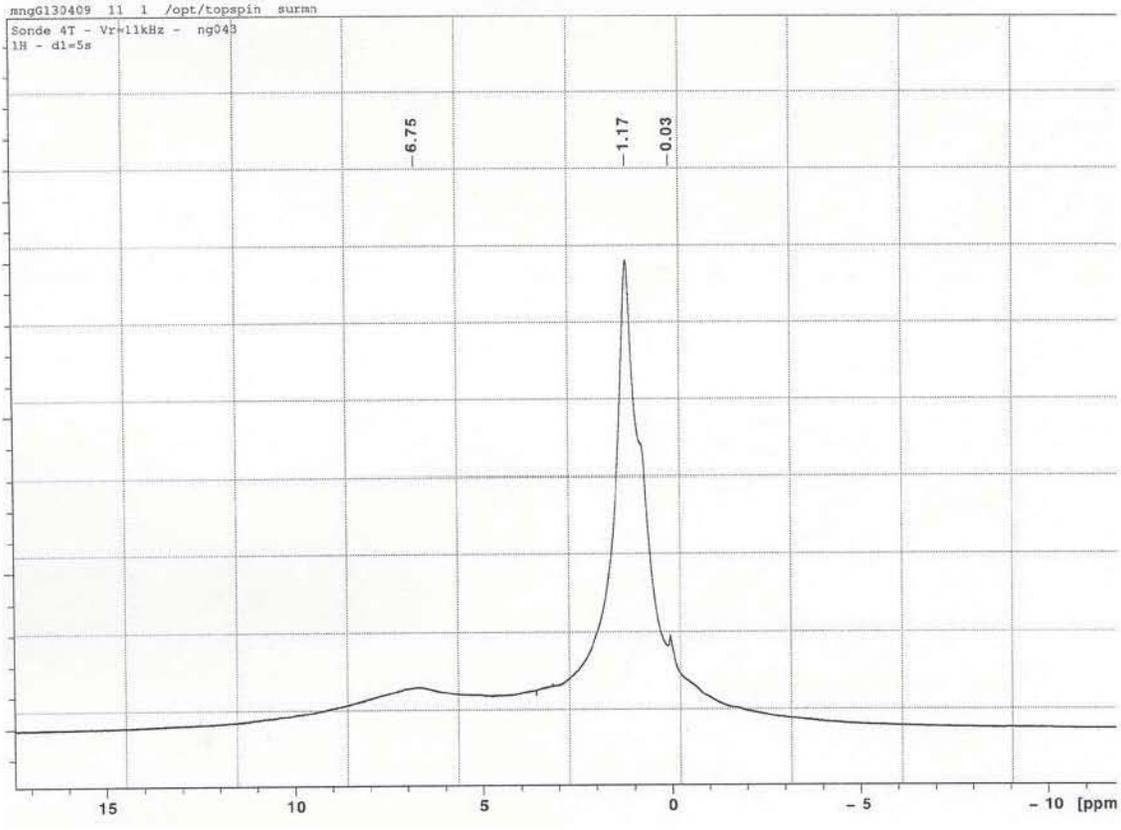
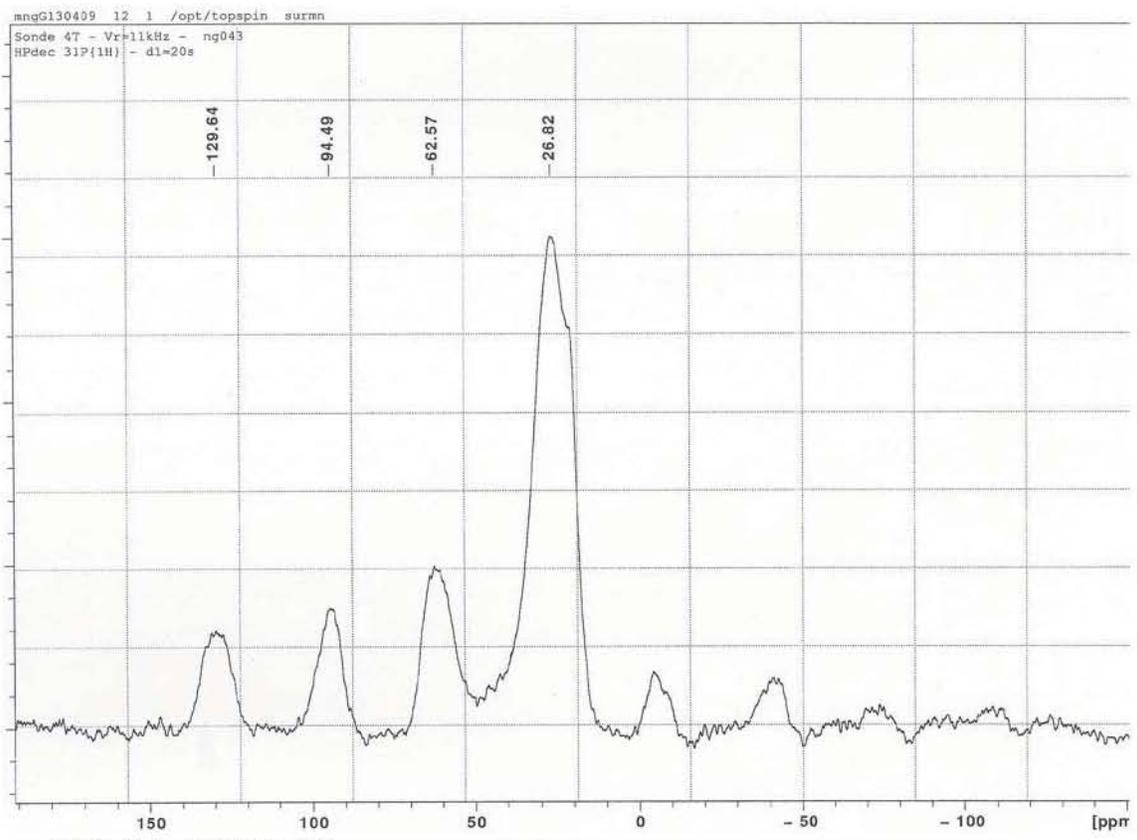


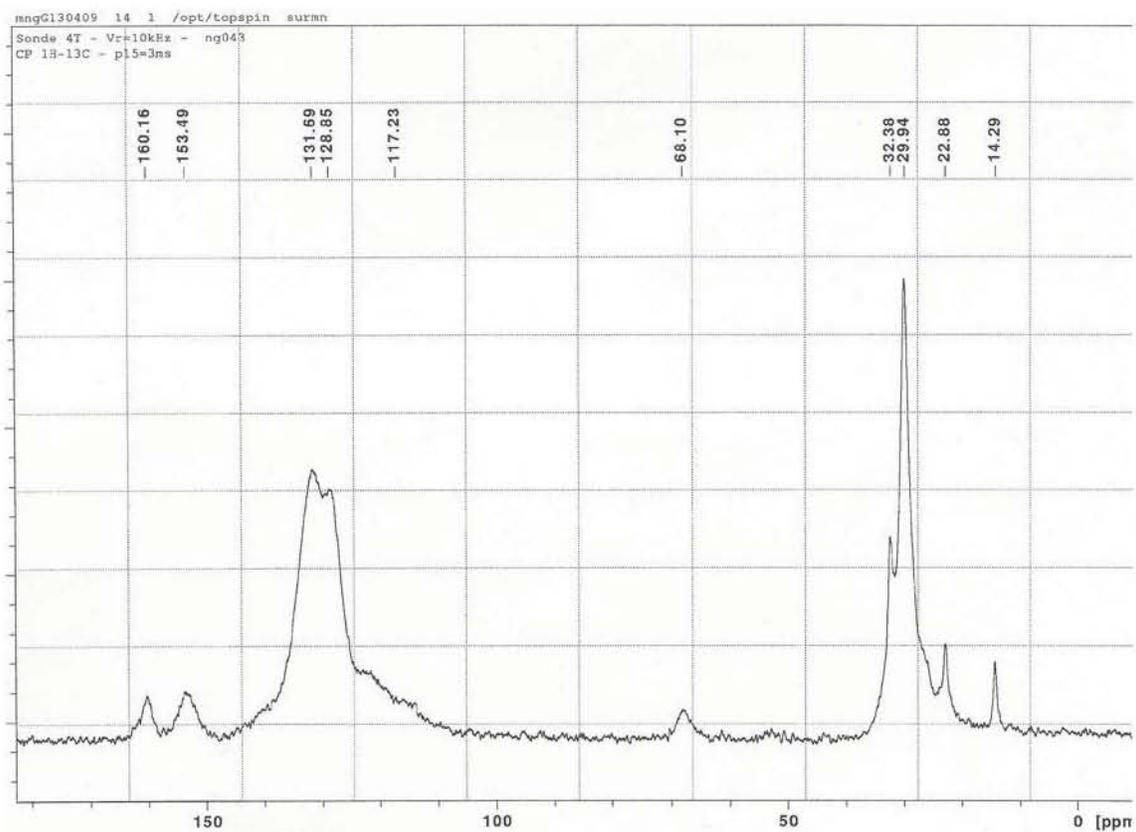
Serie de espectros 22



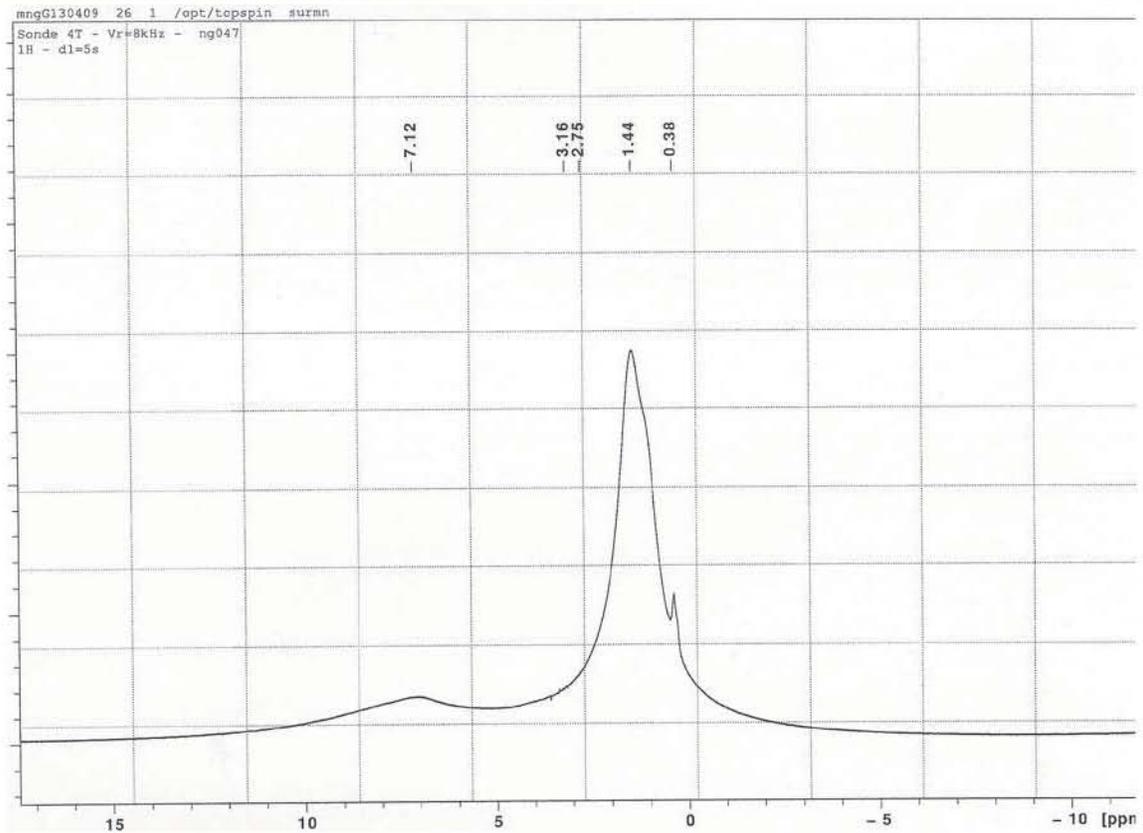
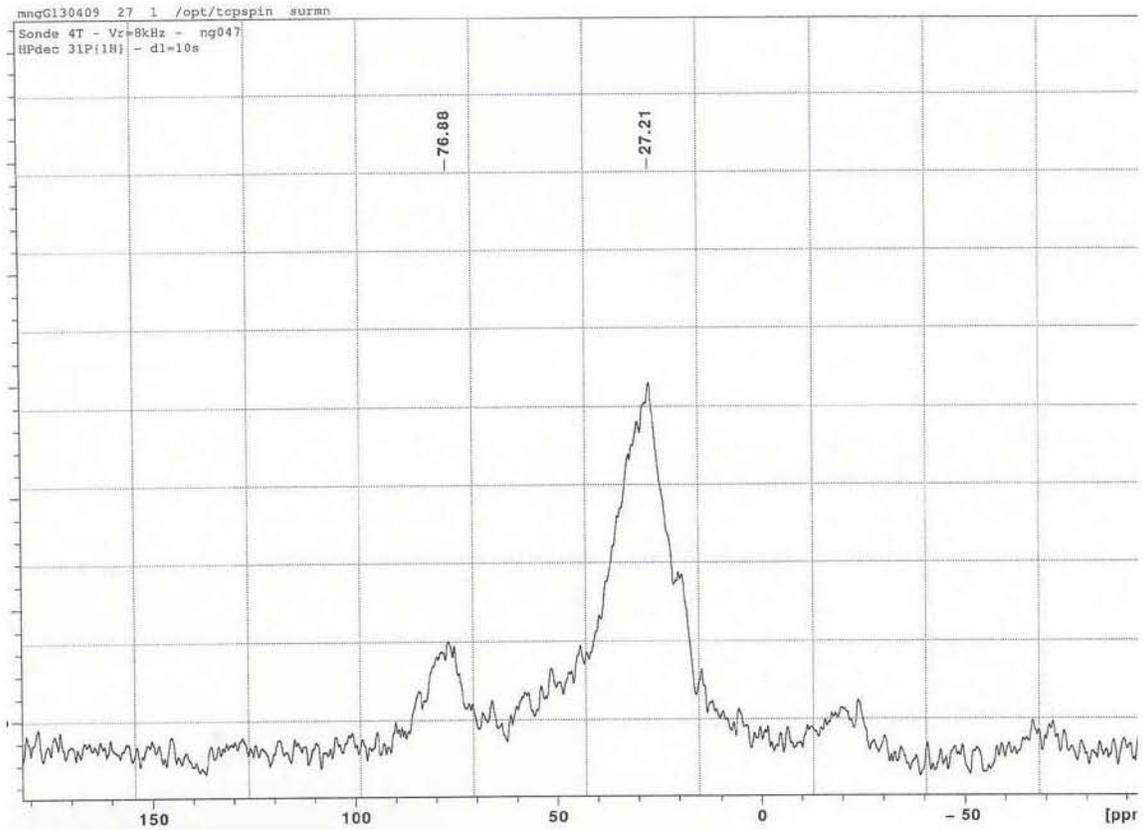


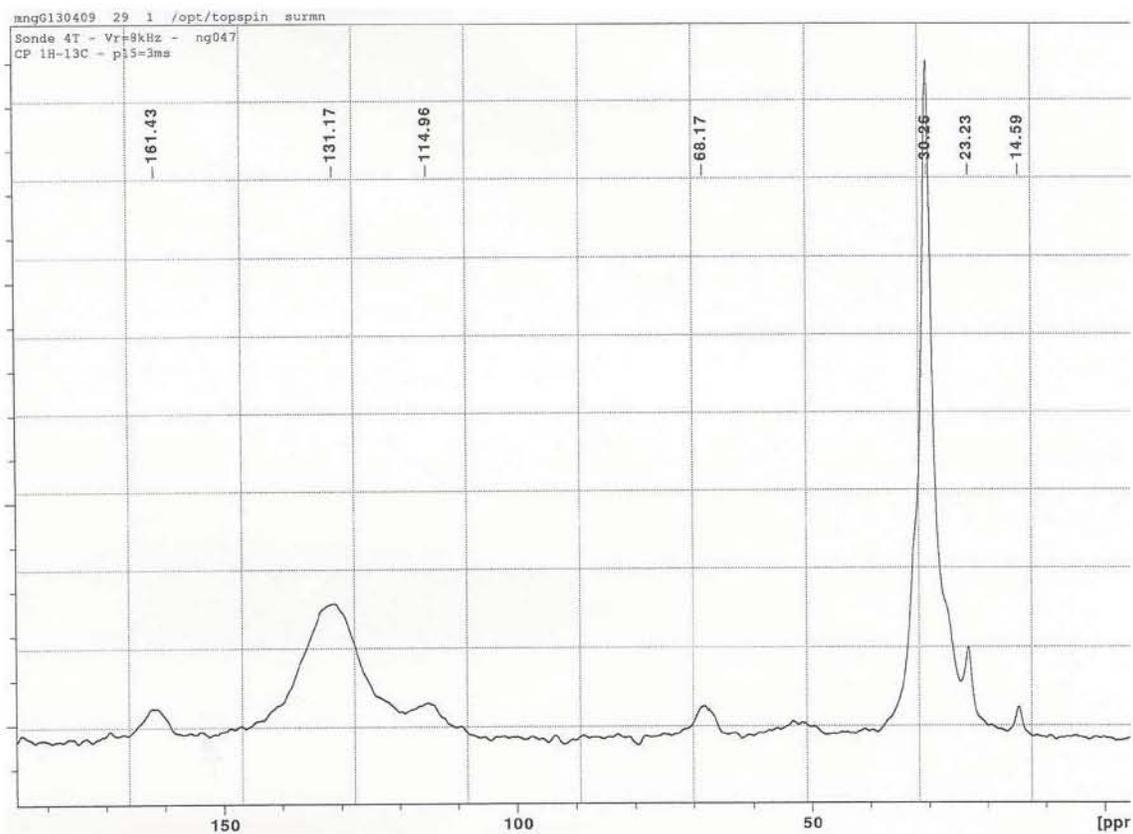
Serie de espectros 23



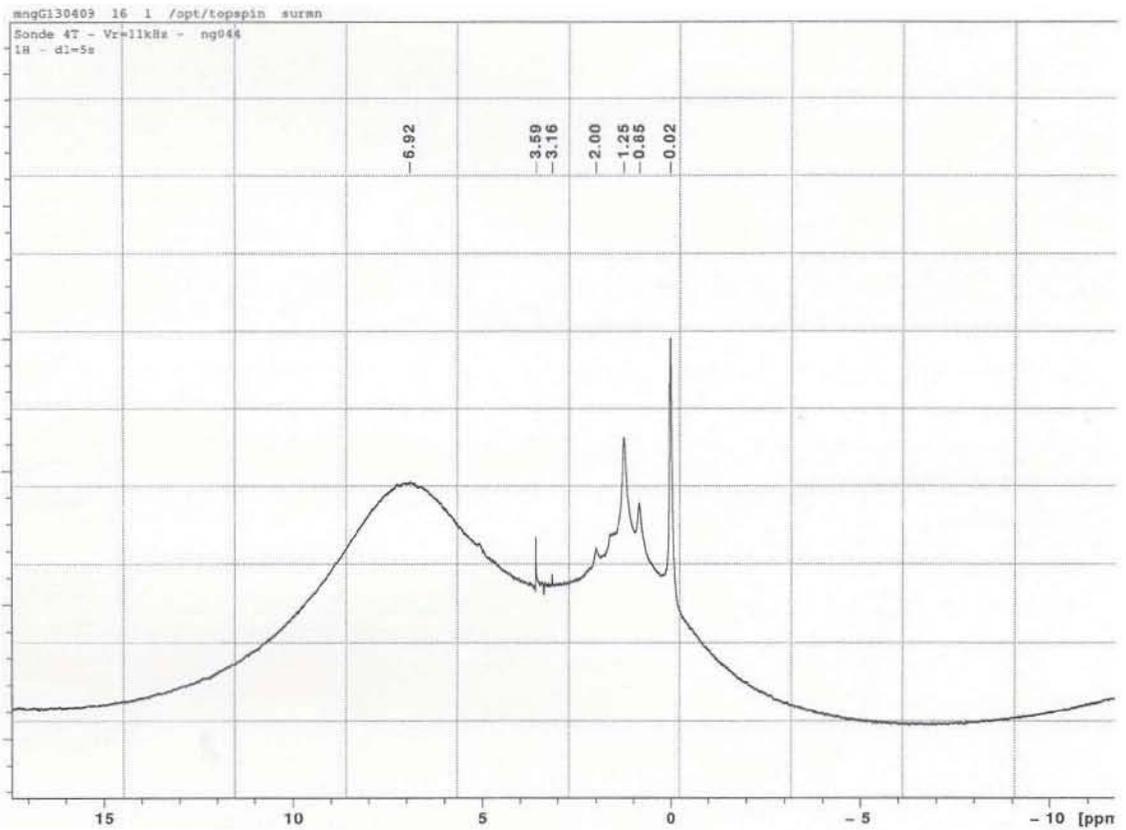
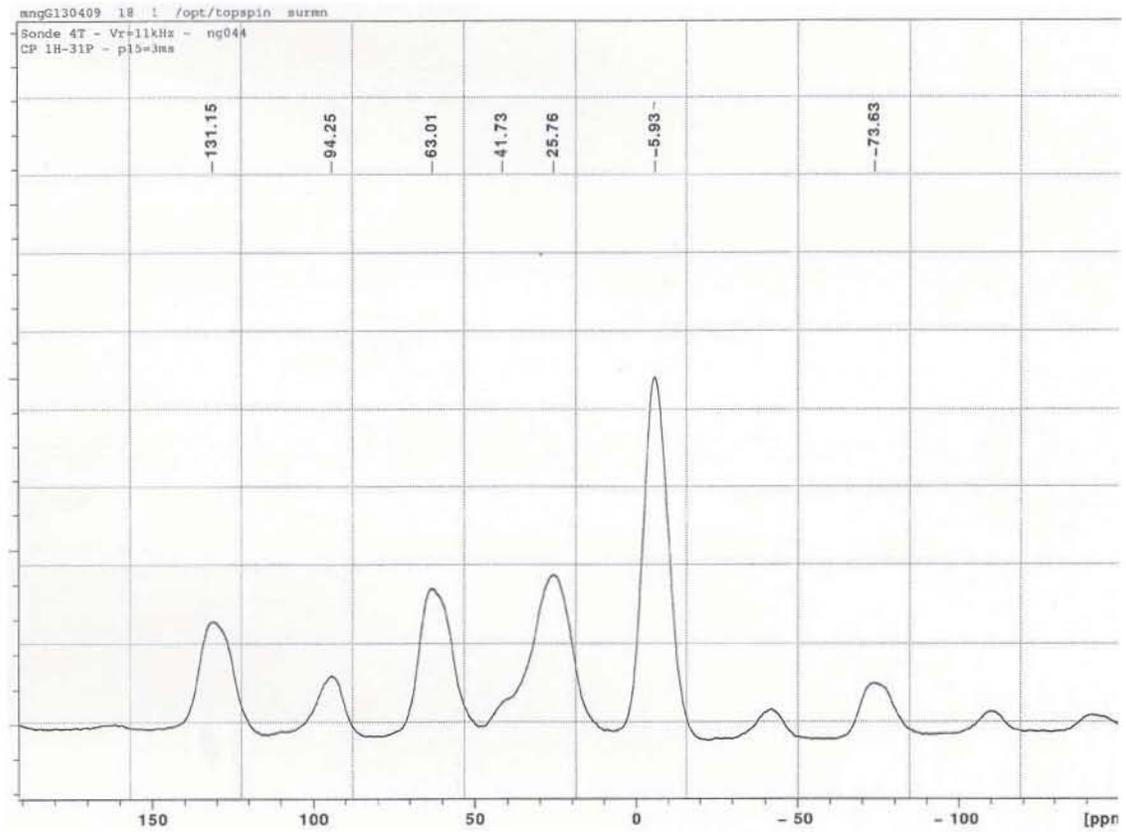


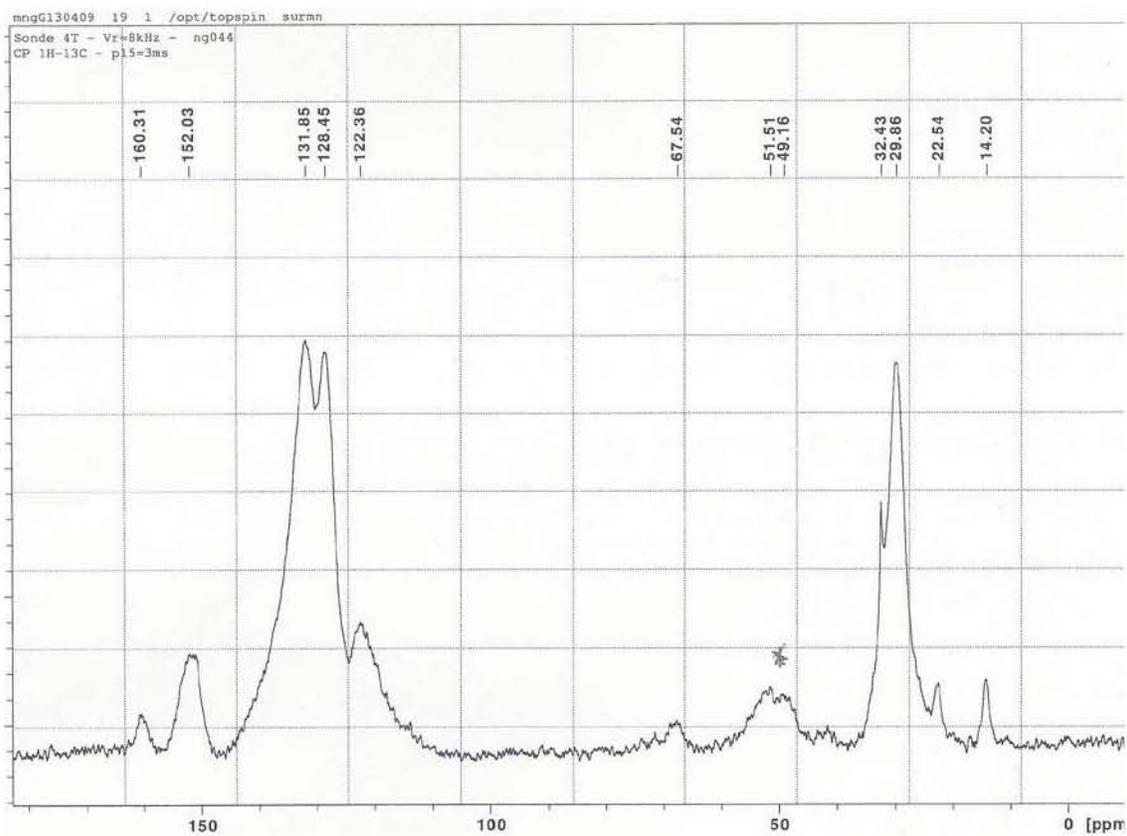
Serie de espectros 24



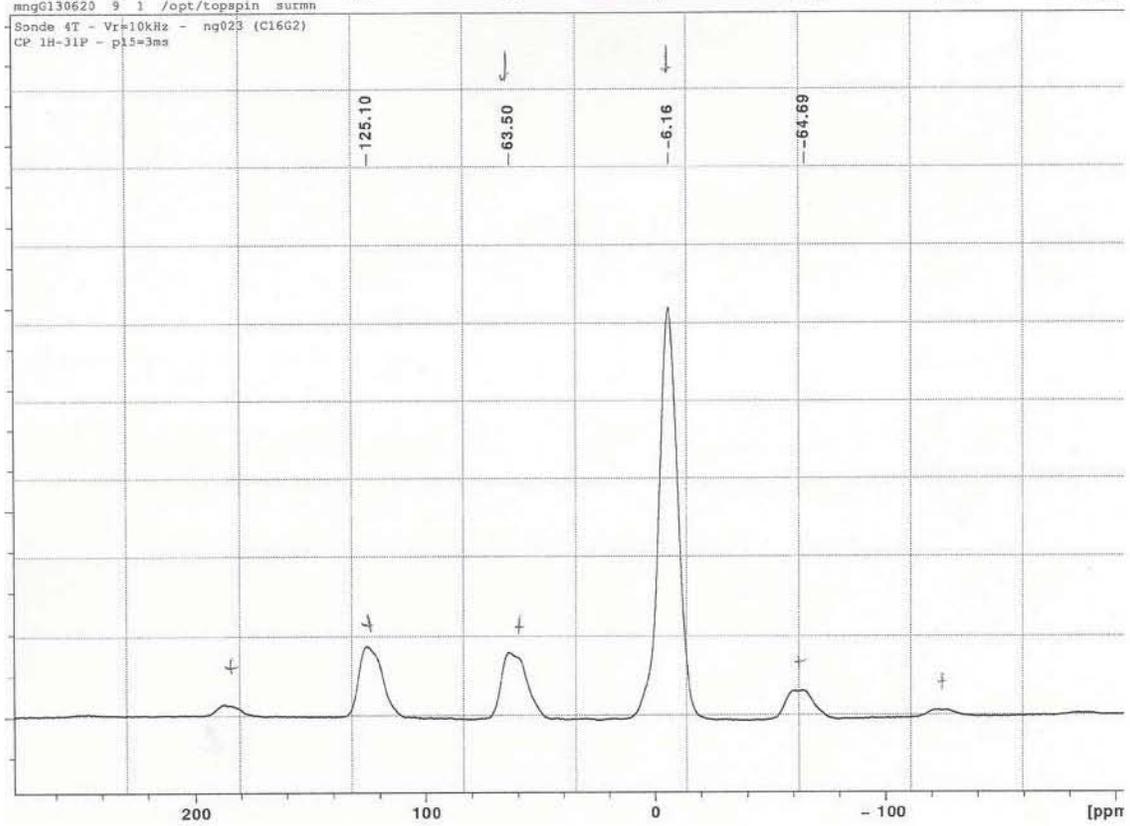
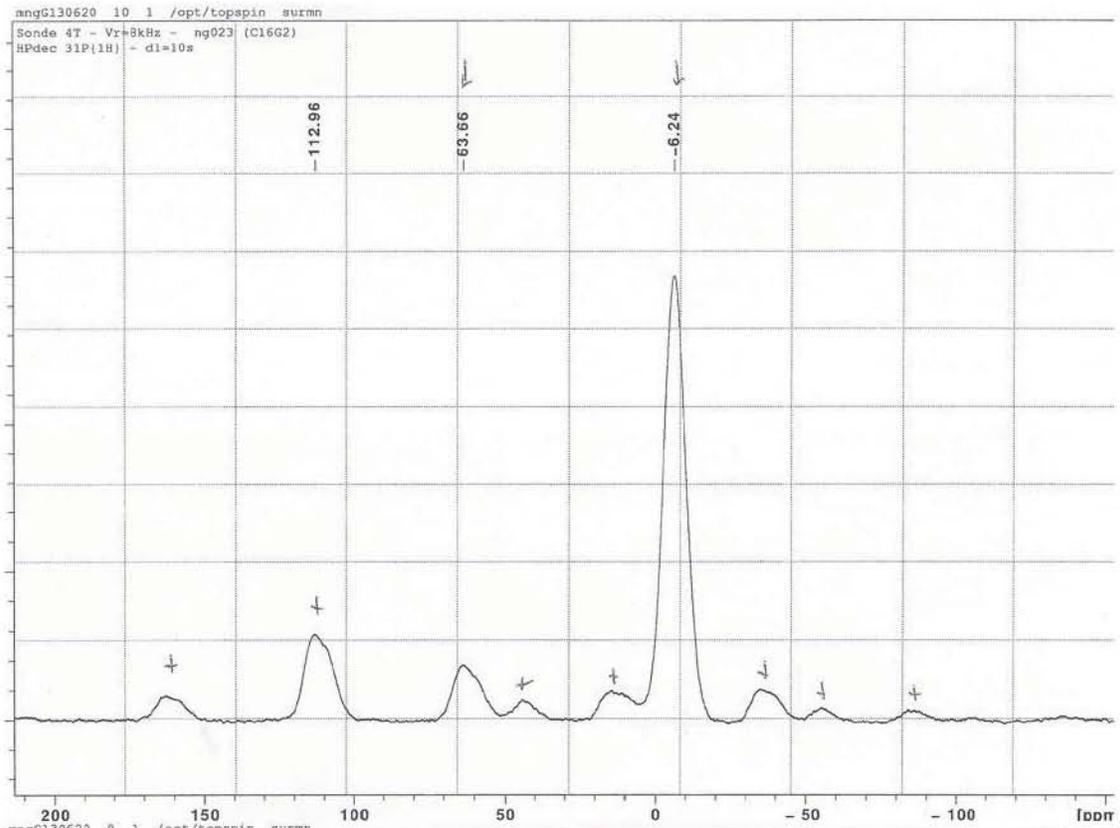


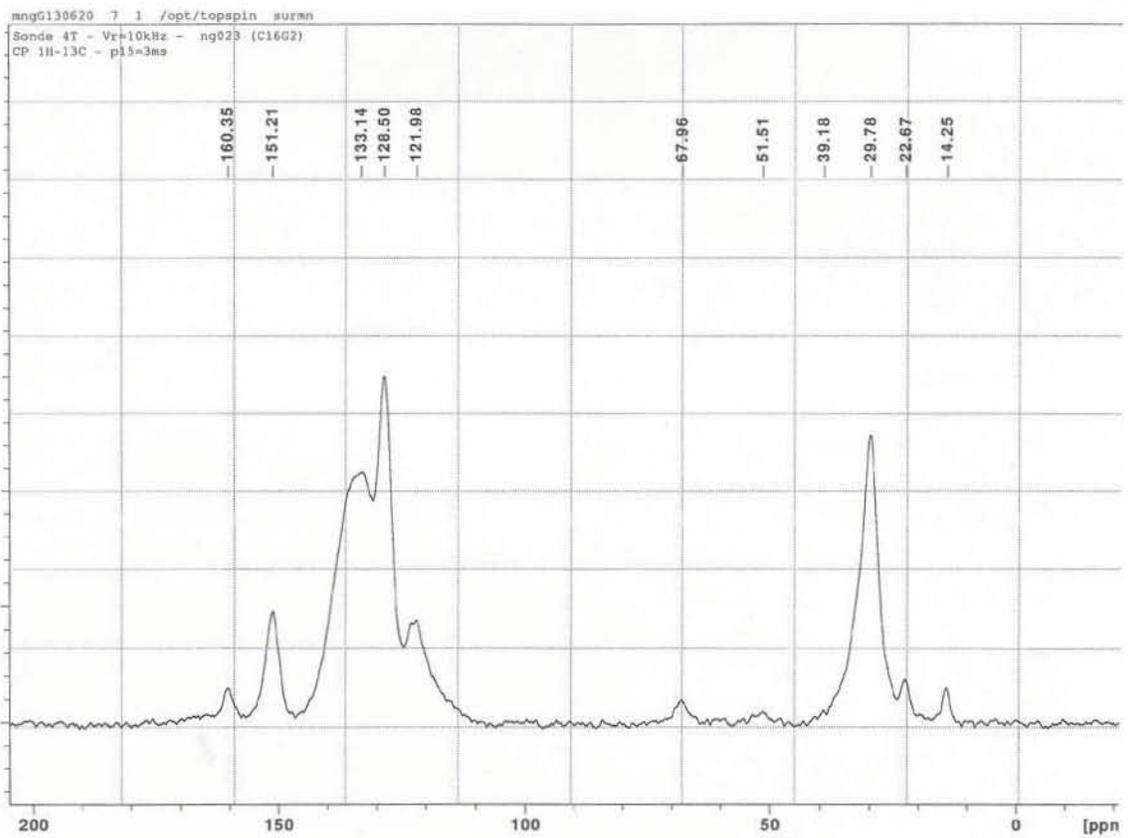
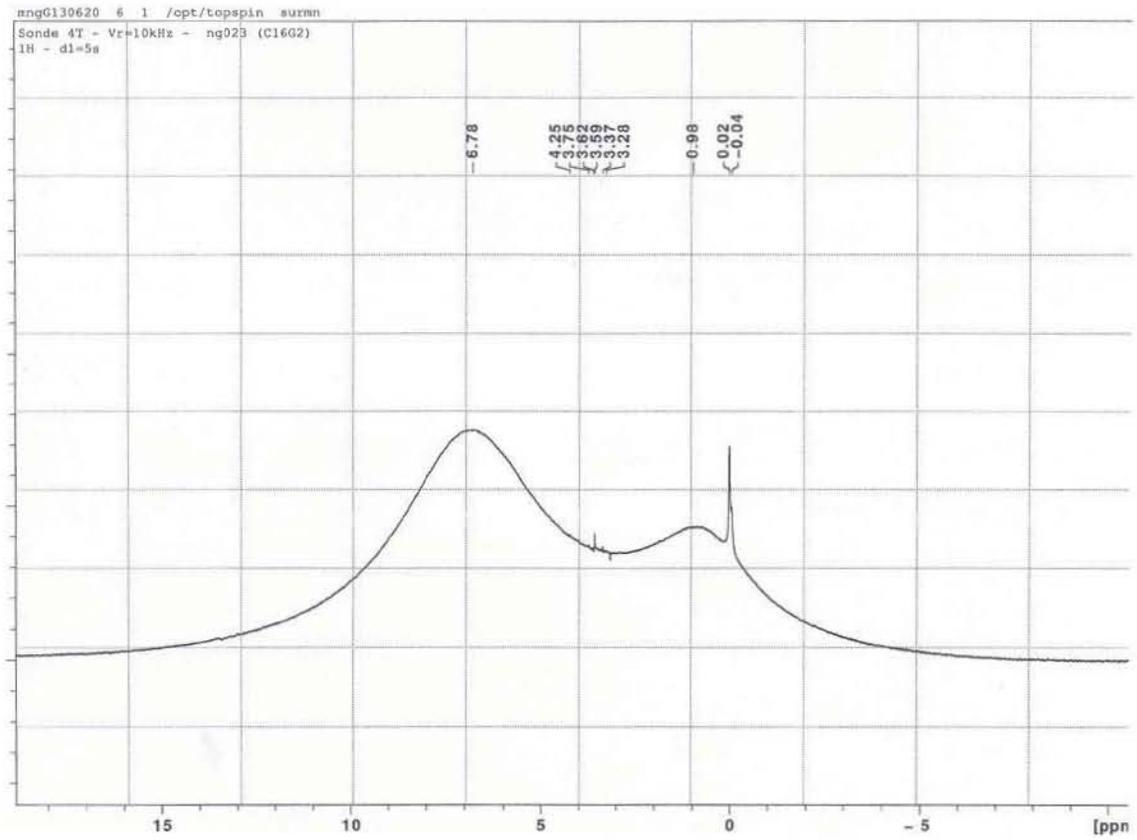
Serie de espectros 25

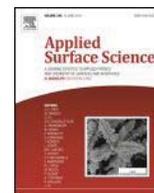




Serie de espectros 26







Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles

Nidia G. García-Peña^a, Rocío Redón^{a,*}, Alberto Herrera-Gomez^b,
Ana Leticia Fernández-Osorio^c, Mariela Bravo-Sanchez^b, Gustavo Gomez-Sosa^b

^a Departamento de Tecnociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria A.P. 70-186, C.P. 04510 Coyoacán, México D.F., Mexico

^b Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Campus Juriquilla, Querétaro, Mexico

^c FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Edo. de Mexico, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 January 2015

Received in revised form 27 February 2015

Accepted 28 February 2015

Available online 6 March 2015

Keywords:

Ruthenium nanoparticles

Mechanochemistry

Solventless synthesis

Zero-valent nanoparticles

ABSTRACT

This paper presents a novel solventless method for the synthesis of zero-valent ruthenium nanoparticles Ru(0). The proposed method, although not entirely new in the nanomaterials world, was used for the first time to synthesize zero-valent ruthenium nanoparticles. This new approach has proved to be an environmentally friendly, clean, cheap, fast, and reproducible technique which employs low amounts of solvent. It was optimized through varying amounts of reducing salt on a determined quantity of precursor and measuring the effect of this variation on the average particle size obtained. The resulting products were fully characterized by powder XRD, TEM, HR-TEM, and XPS studies, all of which corroborated the purity of the nanoparticles achieved. In order to verify the advantages of our method over other techniques, we compared our nanoparticles with two common colloidal-synthesized ruthenium nanoparticles.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The existence of nanoparticles has been known for some time [1–4] but interest in these structures has grown exponentially in the last few years. Particular characteristics of nanoparticles, such as high specific surface area, electronic confinement, or changes in thermodynamic properties [4–6] have led to their use in areas such as environmental remediation [2], chemical detection [4], catalysis [7,8], electronics [9], optics [10], ceramics [11], magnetic storage [12] and medicine [13].

In the catalytic field, ruthenium is one of the most important noble metals, as it is possible to use it in catalytic reactions as diverse as hydrogenation of unsaturated bonds [14–16], ammonia synthesis [17], Fischer–Tropsch synthesis [18], reduction of nitro compounds [19], methanol electro-oxidation [20], oxidation of alcohols and amines [21], di-hydroxylation [22], or C–C cross-coupling reactions [23].

Nevertheless, the method of synthesis used to obtain ruthenium nanoparticles has proven to be critical for a posterior application [24]. Different techniques have been developed to obtain them. There are usually two approaches: chemical methods [25,26], also known as bottom–up; and physical methods [27,28], known

as top–down. Both approaches, with their respective advantages [29–31] and disadvantages [29,32,33], produce highly homogeneous nanoparticles of only a few nanometers in size [31].

A number of authors have argued that bottom–up colloidal methods have advantages over the top–down techniques, such as higher control of the dispersion or purity of the resulting nanoparticles [34]. This, however, is not always true. The synthesis of small, monodisperse nanoparticles is highly dependent on the type of solvent used and the concentrations of the precursors [35,36]. Therefore, in order to obtain high yields of very small nanoparticles, large quantities of solvent are needed. This high use of solvent translates into a more expensive and slower process. Moreover, by-products are frequently not eliminated [37], and their presence may result in inconsistencies when nanoparticles are used. Of course, there are notable examples where nanoparticles have been synthesized from zero-valent organometallic precursors [32] with very little or nothing in the way of by-products, though this method increases the cost and complexity of the process.

For these reasons, we searched for an alternative technique that would enable the production of nanoparticles in less time and with lower amounts of solvents and by-products [38,39]. We found it in mechanochemical processes [40].

Mechanochemistry relates to physicochemical and chemical transformations induced by a mechanical force that changes the crystal structure of solids and creates fresh surfaces rich in active catalytic sites, which enhances the mass transfer required to

* Corresponding author.

E-mail address: rredon@unam.mx (R. Redón).

initiate a chemical reaction [41]. The use of milling to produce new materials from solids has been used and studied for many centuries [38,41,42], but its potential may have been underestimated. Milling is now being rediscovered by scientists as an environmentally friendly, economical and fast process [39,42]. Unlike high-temperature solid-state synthesis, which is restricted to the synthesis of compounds that are stable at high temperatures, mechanochemical synthesis can make products that are not necessarily stable such as organic compounds [43–45], coordination complexes [45], macromolecular and organometallic compounds [42].

Moreover, the synthesis of catalysts by means of mechanical activation is not new. In a review by Molchanov and Buyanov [46], the authors present examples of catalysts, catalyst supports and catalytic reactions using mechanochemical methods. However, these examples involve oxidized samples. There are currently few published examples of zero-valent metals obtained by this method [47,48], and none of them presents an extensive characterization of the products nor involves ruthenium nanoparticles.

We therefore propose an alternative to the common colloidal methods used for the synthesis of ruthenium nanoparticles: an environmentally friendly, clean, reproducible, low-cost, and faster mechanochemical method. In order to optimize the newly developed method, we found an ideal $\text{Ru}^{n+}/\text{BH}_4^-$ ratio to obtain the smallest nanoparticles. These particles were then identified using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), powder X-ray diffraction (XRD), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Finally, two ruthenium(0) samples were also prepared using two widely used colloidal methods of synthesis [49–52] and compared with the product of the solventless method.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The following compounds were purchased from commercial suppliers and were used without further purification: sodium borohydride (99%) and ethylene glycol (99.8%) from Sigma-Aldrich; anhydrous ethyl alcohol ($\geq 99.9\%$) from J.T. Baker; acetone ($\geq 99.5\%$) from Reactivos Química Meyer and ruthenium chloride [$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (98%) from Pressure Chemicals Co. Tridistilled water was used to wash the products.

2.2. Measurements

Ultraviolet–visible electron absorption spectra of colloidal dispersions were determined on an Ocean Optics USB2000 Miniature Fiber Optic spectrometer. X-ray diffraction data were obtained with a Siemens D5000 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Intensities were obtained in the 2θ ranges between 10° and 70° with a step of 0.02° and a measuring time of 0.4 s per point. When appropriate, the average crystallite sizes of the Ru(0) nanopowders were estimated using the Scherrer equation, taking into account the broadening of the X-ray diffraction diffraction patterns [53,54]. Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) micrographs were obtained on a JEOL 2000F instrument operating at 80 and 200 kV, respectively, by deposition of a drop of the colloidal dispersion onto 200 mesh copper or gold grids coated with a carbon/collodion layer. The particle size distribution was determined from a digitized amplified micrograph, using Digital Micrograph™ software, version 3.7.0 for GMS 1.2, by Gatan, Inc. The heating tests (from 100 to 700°C) were carried out in a Carbolite tube furnace with controlled atmosphere (dry purified nitrogen). The centrifuge purification was performed on an EBA 20 Hettich centrifuge working at 4000 RPM. The X-ray

Table 1

Amounts of NaBH_4 (y, mg; y, mmol) used to synthesize Ru(0) nanoparticles using the solventless mechanochemical method. Ratios (1:x) from 1:0.75 to 1:9.75 were used.

1:x	NaBH_4 (y, mg; y, mmol)	1:x	NaBH_4 (y, mg; y, mmol)
0.75	11; 0.28	5.75	83; 2.19
1.75	25; 0.66	6.75	98; 2.58
2.75	40; 1.05	7.75	112; 2.96
3.75	54; 1.43	8.75	127; 3.34
4.75	69; 1.81	9.75	141; 3.72

photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was carried out on a Thermo Fisher–VG Instruments system equipped with a monochromatic Al $\text{K}\alpha$ (1486.7 eV) X-ray source and a hemispherical electron analyzer with seven Channeltron detectors. To optimize resolution, the pass energy employed was 10 eV. The base pressure of the analysis chamber was 10^{-9} Torr for data acquisition. The XPS core-level peaks were deconvoluted into their various components by using an interactive least-squares computer program AAnalyzer®, Version 1.2 [55].

2.3. Experimental

2.3.1. Synthesis and characterization of zero-valent ruthenium nanoparticles by the solventless mechanochemical method

Commercial ruthenium chloride ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) is not a single Ru(III) compound, but a mixture of Ru(III) and Ru(IV) chloro-, aquo-, and/or oxo- species, most of them existing as polymeric species [56,57]. However, for experimental purposes, the stoichiometric ratio was fixed as 1:0.75, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NaBH}_4$, assuming that most of the ruthenium cations are Ru(III) (conversely, sodium borohydride has four hydride anions). Ten samples were synthesized by increasing the amount of sodium borohydride (y, mg; y, mmol of NaBH_4) using ratios (x) from 1:0.75 to 1:9.75 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ to investigate the effect of varying the amount of reducing salt on the Ru(0) nanoparticles obtained (the quantities used are shown in Table 1).

In this method, 100 mg (0.38 mmol) of commercial ruthenium chloride ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and varying amounts of NaBH_4 (Table 1) were milled for 5 min in an agate mortar. A dark gray powder was obtained. After washing with 10 mL of ethanol, the suspension was centrifuged for 15 min at 3500 rpm. The supernatant was separated and the process was repeated on the residual black powder, first with water and then with ethanol or acetone. The resulting black powder was then dried under vacuum to eliminate the solvent.

A 3 mg subsample was re-suspended in 10 mL of ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) for analysis by TEM and HRTEM. The rest of the sample was retained for powder XRD and XPS.

The optimum stoichiometric ratio was determined with XRD analysis of the products, by identifying the ratio at which the smallest particle size was obtained. Subsequently, the synthesis was carried at 1:7.75, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$. We performed a series of heating tests to confirm the presence of Ru(0) or other by-products that are not crystalline under the proposed conditions. For these, the samples were placed in a crucible and heated in a tube furnace at the chosen temperatures (from 100 to 700°C), under a controlled atmosphere (dry purified nitrogen) for 2.5 h. The samples were then left to cool under dry pure nitrogen until the system reached room temperature. These samples were analyzed by X-ray powder diffraction.

To verify the suitability of the above-described method, we synthesized two set of samples following two widely used colloidal methods of synthesis: a colloidal solvothermal method and [49,50] a colloidal reduction using sodium borohydride (NaBH_4) as reducing agent [51,52].

2.3.2. Synthesis and characterization of zero-valent ruthenium nanoparticles by a solvothermal method [49,50]

In this method, 100 mL of a 10^{-4} M solution of commercial $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2.61 mg, 0.01 mmol) in ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) were heated under reflux. The reaction was monitored using the electronic absorption spectrum in the ultraviolet and visible regions. As soon as the reflux began, the reaction was quickly stopped and cooled in an ice bath. A sample (one drop) of the resulting colloid was taken for microscopy studies (TEM and HRTEM). In order to obtain enough sample for XRD and XPS analysis, the same procedure was performed with 2 L of a solution at the same concentration. The colloid was then centrifuged and the black solid washed with 10 mL of ethanol. It was then vigorously stirred and centrifuged again. Finally, the black solid was dried under vacuum.

2.3.3. Synthesis and characterization of zero-valent ruthenium nanoparticles by a colloidal method, using NaBH_4 as the reducing agent [51,52]

An excess of NaBH_4 (2 mg, 0.052 mmol), previously dissolved in 5 mL of $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, was added dropwise to a 100 mL of a 10^{-4} M solution of commercial $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2.61 mg, 0.01 mmol) in $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. The reaction was monitored using the electronic absorption spectrum in the ultraviolet and visible regions. Once the reaction was complete (determined by the disappearance of Ru(III) absorbance peaks [52]), a small sample (one drop) was taken and sent for analysis by TEM and HRTEM. To obtain enough sample for XRD and XPS analysis, the same procedure was performed with 2 L of the same starting solution. Once completed, the colloid was left overnight. The next day, the colloid was centrifuged and the black solid washed with 10 mL of ethanol. It was then vigorously stirred and centrifuged again. Finally, the black solid was dried under vacuum.

3. Results

3.1. Synthesis and characterization of zero-valent ruthenium nanoparticles by the solventless mechanochemical method

After 2 min of milling, the synthesis appeared complete, since the color of the powder in the milling mixture changed from brown to dark gray. The evolution of gases also stopped at this stage, but the milling was continued for another 3 min to ensure completion of the reaction.

3.2. Effect of the stoichiometric ratio of $\text{RuCl}_3/\text{NaBH}_4$ on the mechanochemically synthesized nanoparticles

Due to the presence of different species in the commercial $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [56,57], the knowledge that different ratios change the size of the resulting product [47], and the presence of four hydride anions in sodium borohydride (NaBH_4), the synthesis of ruthenium nanoparticles by the solventless method was carried out by varying the amounts of reducing salt. Fig. 1 shows the X-ray powder diffraction patterns of a series of samples prepared according to Table 1. First, it was determined that the minimum amount of NaBH_4 needed to obtain a single product was in the ratio 1:2.75 (40 mg, 1.052 mmol). Since it was determined that with lower amounts of NaBH_4 , a mixture of products, probably mixed-valence ruthenium species, were obtained, none of which was the desired product (Fig. A.1 Appendix). This needed excess of reducing agent may be related to the formation of volatile borane species [58], especially BH_3 , which is gaseous under ambient conditions [59].

Although, X-ray powder diffraction patterns of the samples show broad diffractions instead of sharp diffractions, these results

are consistent with previously reported methods for the synthesis of nanostructured materials [60]. Even further, all the patterns match with those of pure zero-valent ruthenium (PDF# 06-0663) with an hexagonal close packing structure and unit symmetry described by the space group $\text{P6}_3/\text{mmc}$ and a lattice parameters $a = 2.705 \text{ \AA}$ and $c = 4.281 \text{ \AA}$. This exact matching indicates the formation of a single phase, and not by-products as ruthenium(IV) oxide.

An analysis from the variation in the broadening of the different patterns showed in Fig. 1, along the knowledge of size dependence on stoichiometric variation [47], allowed us to deduce that size of our ruthenium nanoparticles depended also on the ruthenium salt and reducing agent ratio used. Even if the signals did not allow the proper use of the Scherrer equation [53,54], it was possible to find a trend. The size of the nanoparticles, inferred by the broadening of the patterns, decreased as the quantity of NaBH_4 increased, reaching a minimum, translated into a maximum noise in the diffractogram, at 1:7.75, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{NaBH}_4$ (red pattern displayed on Fig. 1). A further increase in NaBH_4 equivalents resulted in an increased particle size, comprobated by a decrease in the signal to noise ratio.

Likewise, this trend was corroborated by the fact that the samples with the smallest particles (i.e. 1:7.75 $\text{Ru}^{n+}/\text{BH}_4^-$ ratio) tended to react violently once dried and handled under atmospheric conditions. This would indicate a remarkably clean and reactive surface. To avoid this, the nanoparticles were kept under dry purified nitrogen. Consequently, in successive studies the $\text{Ru}^{n+}/\text{BH}_4^-$ ratio used to synthesize the nanoparticles by the mechanochemical method was fixed at 1:7.75 (100 mg, 0.38 mmol of commercial $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for 112 mg, 2.96 mmol of NaBH_4).

3.3. Transmission electron microscopy (TEM) analysis

Once the best stoichiometric ratio was determined, a 3 mg sample of the nanoparticles was re-suspended in 10 mL of $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ and analyzed by TEM (Fig. 2). We chose not to use ultrasound to re-suspend the nanoparticles as it is widely known that this is an excellent physical method for the synthesis of nanoparticles [61,62] hence, when used as a tool in TEM analysis, the nanoparticles analyzed differ from the ones obtained originally.

Agglomerations greater than 100 nm were detected in some the micrographs acquired. However, a closer looking made evident that those agglomerations were composed of very small nanoparticles, as it is appreciable in Fig. 2c, where particles of sizes less than 5 nm are easily distinguishable in the agglomeration. Due to the few isolated nanoparticles detected, it was not possible to determine an average particle size.

When HRTEM was performed on the product (Fig. 2c), it was possible to detect some nanocrystallites, which could be used to execute an algorithm on the micrographs to determine the electron diffraction pattern. These crystallites were characterized as Ru(0) , with a hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663). This result supported the already presented powder XRD analysis.

It is interesting to note that the nanoparticles obtained by the solventless method were irregular in shape, compared with those synthesized by a colloidal approach. An advantage of irregularly shaped nanoparticles could be an increased specific surface area. Also, as most of the reactivity of the nanoparticles is at the surface as a result of unsaturated coordination of the surface atoms [63,64], it is expected that the mechanochemically synthesized Ru(0) nanoparticles will be more reactive than the colloidal ones.

3.4. Sample heating

Heating tests were performed on the product to investigate if the nanoparticles were in fact zero-valent and to check for the

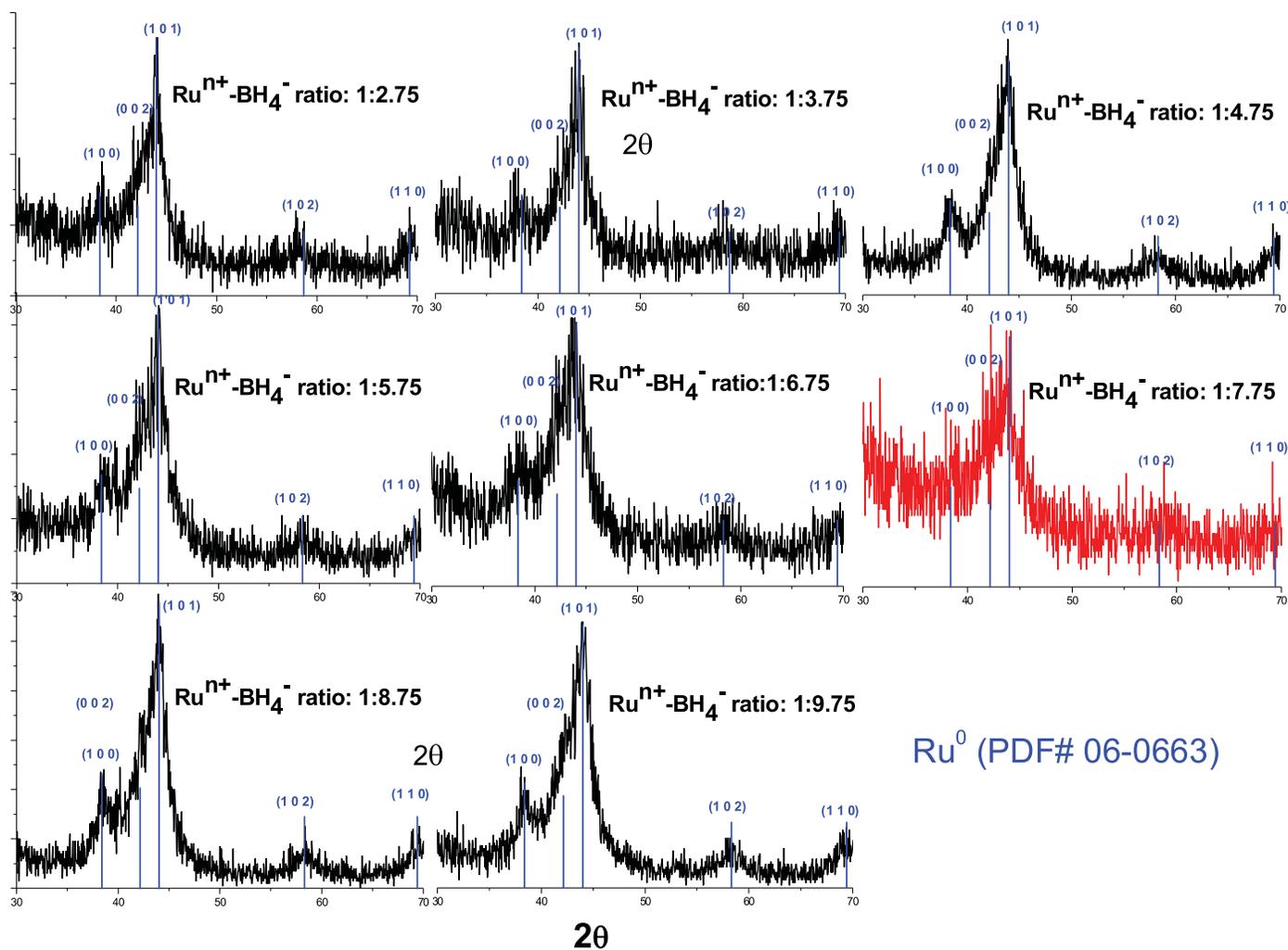


Fig. 1. X-ray powder diffraction results showing the dependence of the Ru(0) nanoparticles on the amount of NaBH₄ added (it is indicated the RuCl₃·nH₂O/NaBH₄ ratio milled in each sample). The diffractogram labeled in red indicates the sample with smaller size defined.

presence of by-products such as ruthenium(IV) oxide. By heating, it is possible to grow the nanocrystallites, hence better signals with less noise were collected. It was also easier to detect impurities, as they may crystallize. The temperature range chosen to perform the heating studies was 100 to 700 °C. The maximum temperature was chosen because ruthenium(IV) oxide can form as the temperature approaches 800 °C in the presence of molecular oxygen [56,57]. For

the same reason, all the heating procedures, as well as the cooling of the samples, were performed under purified dry nitrogen. The results obtained are presented in Fig. 3. At 100 and 200 °C, the X-ray diffraction pattern is very similar to the unheated sample. Between 300 and 500 °C, the diffraction pattern appear better defined and sharper, but it is still difficult to determine the difference between the diffraction plane (002) (in 42° 2θ) and (101)

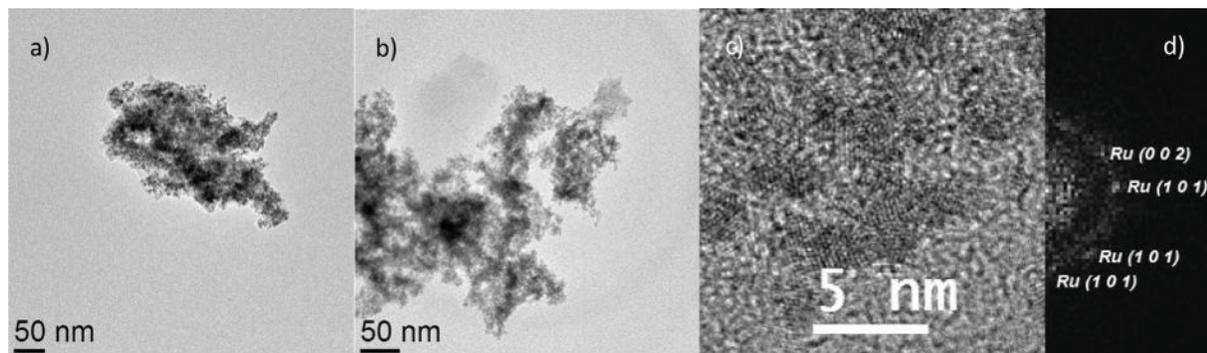


Fig. 2. TEM micrograph of Ru(0) nanoparticles obtained by the mechanochemical procedure, which show large agglomerations composed of small nanoparticles of less than 5 nm; (c) high resolution TEM micrograph of Ru(0) nanoparticles obtained using the mechanochemical method, as some crystallites were detected and it was possible to perform a Fourier transform to determine the electron diffraction pattern (d).

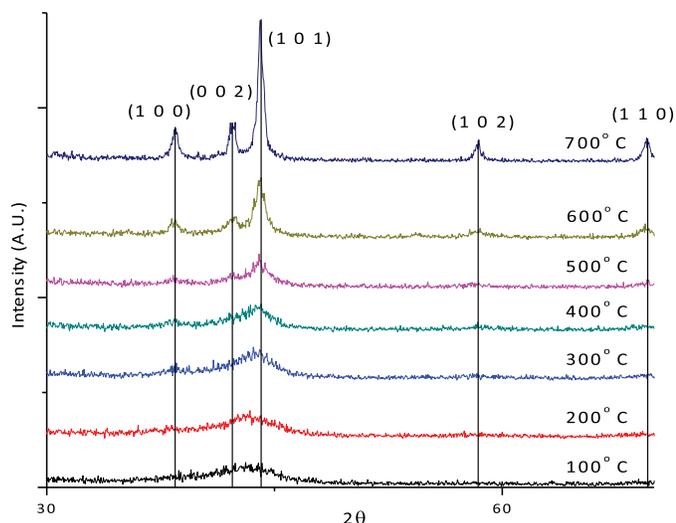


Fig. 3. X-ray diffraction powder patterns of the samples obtained with the 1:7.75, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ ratio, annealed at different temperatures. The sole presence of zero-valent ruthenium is evident at 600 and 700 °C.

(in $44^\circ 2\theta$). At 600 °C, all the diffraction patterns are clearly distinguishable. Finally, at 700 °C, all the patterns are attributable to Ru(0) with hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663). It is remarkable that this result supports also the previously displayed results about the lacking of the common by-product, ruthenium(IV) oxide.

3.5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies

To complete the characterization of the products and to rule out the presence of ruthenium(IV) oxide, a series of XPS analyses were carried out. The first step was to perform a complete elemental survey spectrum, as shown in Fig. 4a. The spectrum shows the signals of all the elements present in the sample. The elements found were: ruthenium, oxygen, and carbon (the last one was elucidated by high-resolution XPS). It was evident that any other element was present in the sample (i.e. boron, sodium or chlorine species that comprise the possible by-products). Hence, it can be established that the nanoparticles obtained are remarkably clean of by-products as sodium chloride or borates. This conclusion was corroborated by a series of EDX analysis on the samples sent to transmission electron spectroscopy (Fig. 3, Appendix A).

Then, high-resolution X-ray photoelectron spectra were performed on the Ru 3d and O 1s regions. The Ru 3d spectrum is

shown in Fig. 4b. For this type of samples, in the region between 279 and 288 eV, there are usually two signals overlapping, the C 1s and Ru 3d peaks. This result arises from the fact that Ru nanoparticles are usually synthesized in the presence of high quantities of organic compounds (solvents and organic stabilizers), which remain in the surface [65–67]. Consequently, species determination is usually very difficult. However, for the method described here, organic compounds were not required during the synthesis step, so a remarkably well-defined spectrum was achieved (gray dotted line). Hence, it was possible to perform an excellent convolution (red line), to determine only one Ru 3d signal, a doublet at 279.45 and 283.70 eV (blue line), corresponding to zero-valent Ru 3d 5/2 and Ru 3d 3/2, respectively [68,69]. In addition, a small peak corresponding to adventitious carbon (green line) was identified [70]. The asymmetric peak corresponds to a double-Lorentzian line-shape [71]. Also, a combination of Shirley–Proctor–Sherwood and slope [72] backgrounds were employed using the active approach [72].

When high-resolution XPS of the O 1s region was performed (Fig. 4c), only two signals were convoluted: the largest at 531.8 eV corresponds to weak-interacting oxygen [76] and the second one, at 529.91 eV, may be attributed to dissociative chemisorbed oxygen species, as proposed elsewhere [73–75].

In order to fully characterize the product as zero-valent ruthenium, an additional oxidized sample was synthesized and characterized by powder XRD (Fig. A.4 in Appendix A) and survey XPS (Fig. A.5 in Appendix), which made evident that only the desired product, with a crystalline tetragonal structure (PDF# 71-2273), was obtained.

Once characterized as the correct product, this sample was used to find the exact location of ruthenium(IV) oxide peaks by high-resolution XPS in the Ru 3d doublet region (Fig. 5a). Once more, the spectrum was well defined (gray dotted line) and could be fitted (red line) into two evident contributions: the first doublet at 279.11 and 283.40 eV, that can be attributed to Ru(0) (blue line) [68,69]; the second doublet, more than 1 eV higher, at 280.84 and 285.70 eV (pink line), may be attributed to ruthenium(IV) oxide [68,69,76]. The last doublet was expected, since the conditions used to oxidize the sample were strong enough to assure the existence alone of this oxide. However, the former signal was very surprising, and led us to assume that, even if ruthenium(IV) oxide is more stable than Ru(0) [56,57], the kinetics of the oxidation should be slow enough to allow the maintenance of part of the Ru(0), even after 20 h at 850 °C in the presence of oxygen. This could explain why it was possible to obtain Ru(0) nanoparticles by a mechanochemical method under aerobic conditions.

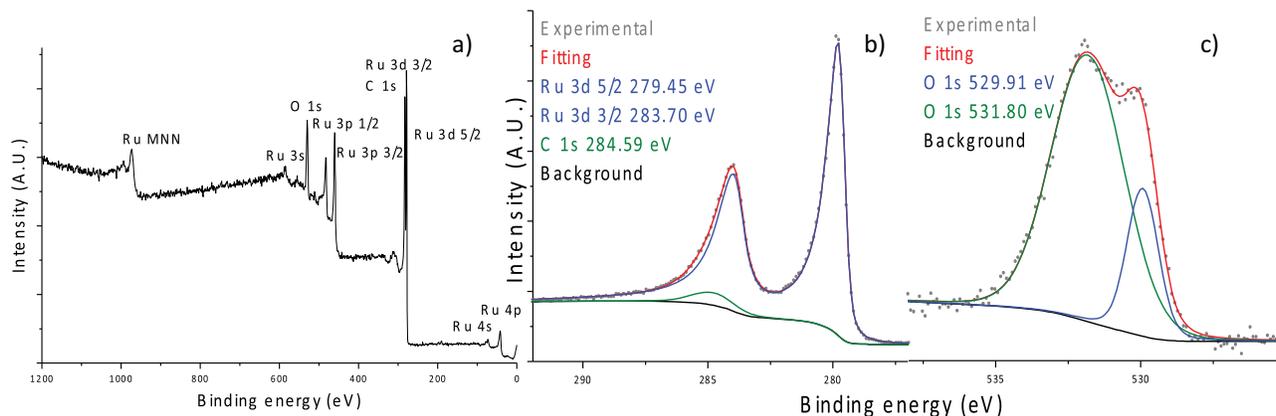


Fig. 4. (a) Survey spectrum of Ru nanoparticles synthesized by the mechanochemical method. Only Ru, O and C were detected; high-resolution XPS spectra of the mechanochemical Ru(0) nanoparticles in the Ru 3d (b) and O 1s (c) regions, which support the sole presence of zero-valent ruthenium.

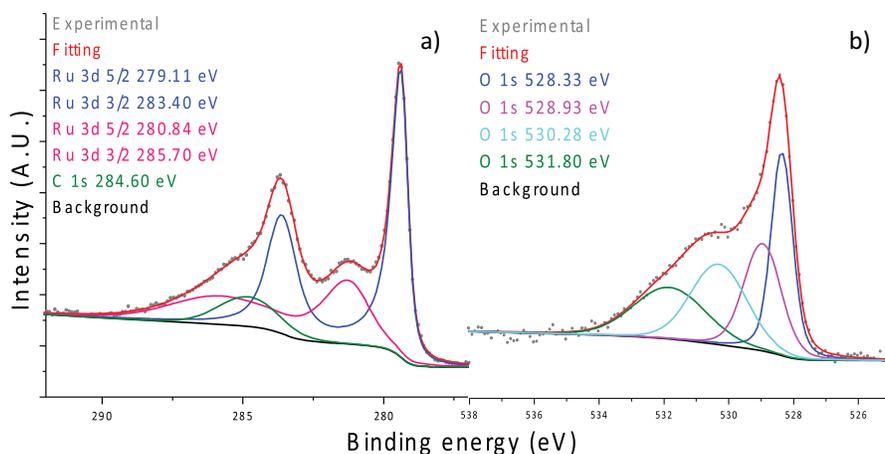


Fig. 5. High-resolution XPS spectra of mechanochemically synthesized ruthenium (IV) oxide nanoparticles in the Ru 3d (a) and O 1s regions (b). In the former spectrum (a), a high-lying doublet at 280.84 and 285.70 eV was attributed to ruthenium (IV) oxide; in the latter (b), a low-lying peak at 528.33 or 528.93 eV corresponded to the same specie.

In the high-resolution spectrum of the O 1s region (Fig. 5b), after performing the fitting of the data (red line, from the original data depicted by the gray dotted line), it was evident that more peaks were present than in the case of the non-oxidized ruthenium, with the lower binding energy being attributed to ruthenium(IV) oxide, either 528.33 or 528.93 eV [77,78]. It was noted that none of these signals were present in the O 1s spectrum of the non-oxidized nanoparticles (Fig. 4c). The peak at 530.28 eV could be attributed to non-stoichiometric ruthenium hydroxide, since it has been reported that ruthenium(IV) oxide is hygroscopic [79].

3.6. Synthesis and characterization of zero-valent ruthenium nanoparticles by the solvothermal method [49,50]

As this method employed a colloidal approach, it was possible to follow the formation of nanoparticles by absorption electron

spectroscopy in the ultraviolet and visible regions (Fig. A.6. in Appendix A).

In order to characterize the resulting product, it was necessary to prepare 2 L of the colloid, followed by precipitation, centrifugation, alternated with washings, and drying under vacuum. The resulting XRD diffractogram (Fig. A.7 in Appendix A) confirmed the presence of Ru(0) with a hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663). In this occasion, using the Scherrer formula [53,54] was more appropriate, due to the bigger sizes obtained for these nanoparticles. Hence, the average size of the nanoparticles was calculated to be 16 ± 1.1 nm.

Transmission electron microscopy (TEM) analysis. A sample from the freshly prepared colloid was analyzed by TEM (Fig. 6a). The micrograph presented in Fig. 6a shows isolated Ru(0) nanoparticles with well-defined round structures, with an average size of 11.4 ± 1.1 nm (Fig. 6b). Nonetheless, these nanoparticles were

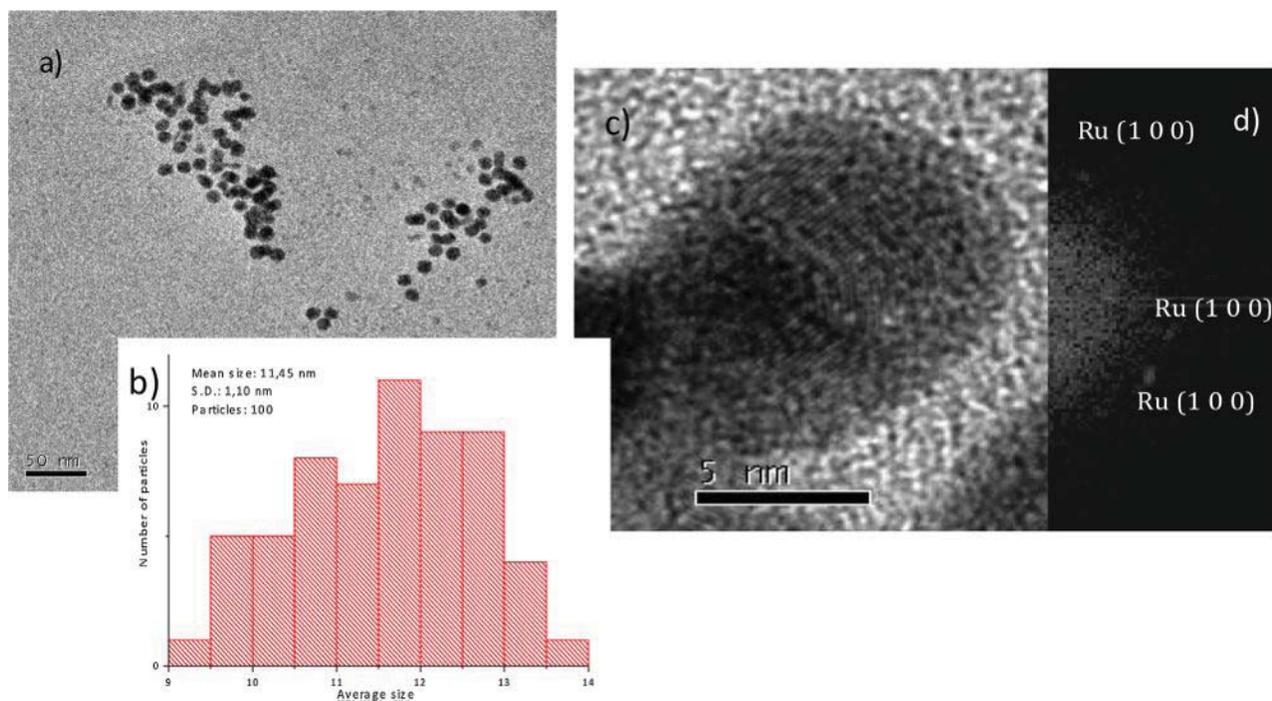


Fig. 6. (a) Transmission electron micrographs of Ru nanoparticles synthesized by the thermolysis method, and the corresponding size histogram (b). The average size was calculated to be 11.4 ± 1.1 nm. (c) HRTEM of the nanoparticles obtained by the solvothermal method. The presence of crystallites of Ru(0) with a hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663) was confirmed by applying a Fourier transform to the micrograph (d).

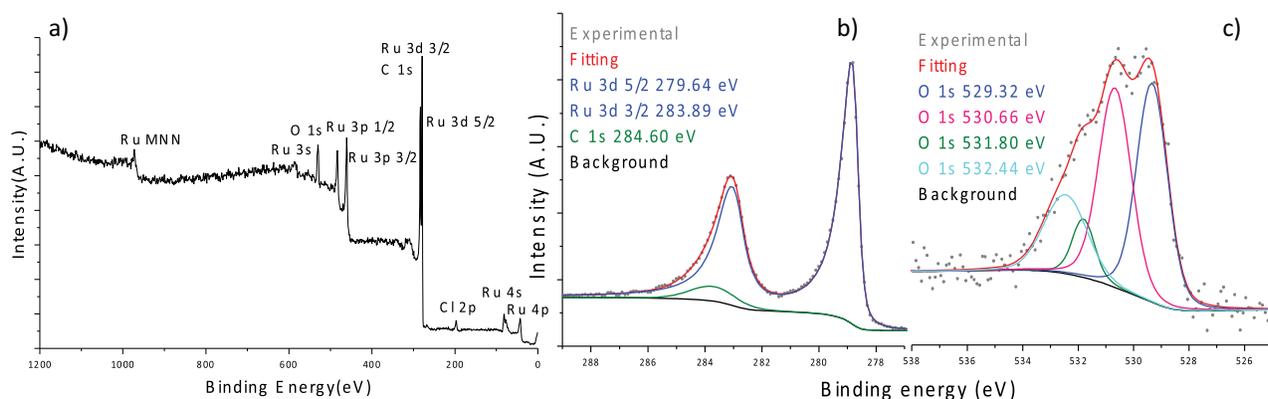


Fig. 7. (a) XPS survey spectrum of Ru(0) nanoparticles synthesized by thermolysis, where it is possible to detect ruthenium, oxygen, carbon and chlorine species; high-resolution XPS spectra in the Ru 3d region (b), which confirmed the presence of zero-valent ruthenium; and O 1s region (c).

larger than those obtained by the mechanochemical method, and did not possess an homogeneous distribution (Fig. 6b), although this was not a direct comparison, since it was impossible to measure the average size of Ru(0) nanoparticles due to the presence of agglomerations. A further analysis by HRTEM (Fig. 6c) indicated the presence of well-crystallized nanoparticles greater than 10 nm in size. A convolution method was applied to the micrographs to obtain the corresponding electron diffraction pattern (Fig. 6d). The nanoparticles in the dispersion were found to correspond to Ru(0) with a hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663).

Thus, with the thermolysis method it was possible to synthesize well-crystallized non-agglomerated Ru(0) nanoparticles. However, a disadvantage of this method was that the nanoparticles in sample were too big (Fig. 7b), compared to the ones obtained by the BH_4 reduction methods (Fig. 2).

3.7. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies

Analysis by XPS has shown to be the most important technique to determine oxidation states in the nanoparticles. Hence, it was carried out for this sample in the same way as for the solventless nanoparticles. An initial survey spectrum was obtained (Fig. 7a) to identify all the elements present in the product. As expected, signals for ruthenium, oxygen and carbon were observed. However, an additional chlorine 2p peak was also detected. This suggested that the surface was not completely free of by-products, possibly chloride anions, even though these samples were washed in the same fashion as the solventless product.

This finding was supported by an EDX study, showed in Fig. A.8, in Appendix A, where chlorine was detected.

Then, high-resolution XPS spectra showed the Ru 3d (Fig. 7b) and O 1s (Fig. 7c) regions. The fitting of the data in the Ru 3d zone (red line) gave two signals (a doublet at 279.64 and 283.89 eV) that were attributed to Ru(0) (blue line) [68,69], just as in the other samples, as well as the expected C 1s at 284.60 eV. Again, this confirmed the presence of the desired Ru(0) and absence of oxidated ruthenium species. However, the presence of chlorine atoms, represent a concern, as previously stated, there is evidence that strongly suggests the importance on the by-products when these nanoparticles are employed [37,82].

The O 1s region is presented in Fig. 7c. This peak was notably wider than the one obtained for the solventless sample (gray dotted line). The fitting of data corresponding to the sample (red line) presents four signals: one at 529.32 eV (blue line) that can be attributed again to dissociative chemisorbed oxygen species, although it was at a lower binding energy than the reported value [73–75], and might be associated to some similar species like the ones present in ruthenium(IV) oxide (Fig. 5b); the peak at 530.66 eV

(pink line) could be attributed to hydroxide species, although it was found at higher binding energies than expected, which may have indicated that they were not covalently bonded to ruthenium [76]; finally, the peak at 531.8 eV, since it had a higher binding energy, it was attributed to less electronegative oxygen species, perhaps an organic molecule from the solvent, possibly an alcohol, on the surface of the Ru(0) nanoparticles [83].

3.8. Synthesis and characterization of zero-valent ruthenium nanoparticles by colloidal method, using NaBH_4 as the reducing agent [51,52]

The fact that this method uses the same reducing salt as in the mechanochemical method was useful for comparison purposes.

The formation of the ruthenium nanoparticles by means of colloidal reduction using sodium borohydride as reducing agent, was followed by UV–Vis electron absorption spectroscopy (Fig. A.9 in Appendix A). And later, to characterize the product, a large volume (2 L) of the corresponding colloid was similarly prepared and characterized by powder XRD (Fig. A.10 in Appendix A). Once more, the nanoparticles had a hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663) and were small in size, fact inferred from the broadening in the diffraction pattern. It is important to note that the Ru(0) nanoparticles obtained by this method did not react violently when precipitated and dried under vacuum. This suggests that they were less reactive than those synthesized by the mechanochemical method.

Transmission electron microscopy (TEM) analysis. Immediately after the preparation of the colloid, a sample was analyzed by transmission electron microscopy. The resulting micrographs are shown in Fig. 8a. The images confirmed the presence of the suspected agglomerations. The clusters were similar in size to those obtained by the solventless mechanochemical method. Still, some isolated nanoparticles were detected using HRTEM (Fig. 8c), and, in order to characterize them, a convolution on the micrographs was performed to produce the corresponding electron diffraction pattern (Fig. 8b). This diffraction pattern confirmed the presence of Ru(0) with a hexagonal close-packed structure (PDF# 06-0663). Some of the isolated nanoparticles were smaller than 5 nm; some of them were spherical, while others were rod shaped. Most were agglomerated and precipitated after just 1 day.

3.9. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies

The survey spectrum to identify all the elements present in these nanoparticles is shown in Fig. 9a. Just as in the case of the other colloidal-synthesized nanoparticles, an additional impurity

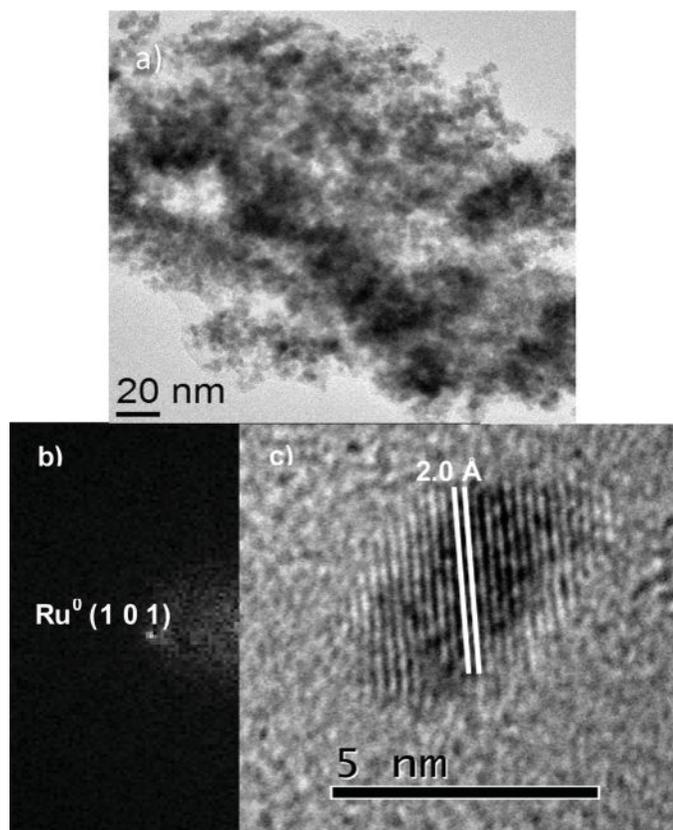


Fig. 8. (a) Transmission electron micrographs of ruthenium nanoparticles synthesized by reduction with NaBH_4 using the colloidal method, where large agglomerations were detected; (c) and high-resolution transmission electron micrographs of ruthenium nanoparticles synthesized by reduction with NaBH_4 using the colloidal method, confirming the presence of zero-valent ruthenium (b).

was found on the surface, but in this particular case the impurities were identified as sodium species.

However, surprisingly when the high-resolution XPS spectra were performed in the Ru 3d region (Fig. 9b), it was not possible to attribute the Ru 3d 5/2 doublet at 280.51 eV to Ru(0) nor was to ruthenium(IV) oxide. It is apparent that this signal was almost 1 eV separated from the two peaks obtained for the other three samples. This suggests the presence of an oxidized form of ruthenium, possibly $\text{Ru}(\text{OH})_x$ as previously reported by Jacinto et al. [84]. Moreover, in the O 1s region (Fig. 9c), three peaks were resolved from the red line fitted to the original data (gray dotted line). The peak at 530.70 eV can be attributed to ruthenium hydroxides [79], which

may come from the solvent; the peak at 531.79 eV (green line) can be attributed to a weakly interacting oxygen species [76]; finally, the peak at 533.75 eV (a very high binding energy) should correspond to a less electronegative oxygen species, perhaps a ketone or other carbonyl molecule [85].

4. Discussion

The characterization of a series of zero-valent ruthenium nanoparticles by a simple and fast mechanochemical approach strongly suggests that we have indeed obtained very small nanoparticles free of common by-products such as sodium chloride, in less time and at lower cost. Moreover, we were able to determine the oxidation state of the resulting product as zero-valent, whose determination was supported by all the techniques reported in the present investigation (powder XRD in Fig. 1, TEM analysis in Fig. 2, and XPS in Fig. 4). High-resolution XPS analysis was a useful technique that helped us to determine beyond doubt the oxidation state of the samples, as we were able to obtain nanoparticles with very low amounts of carbon, which normally hinders the identification of oxidation states in ruthenium samples [65–67]. Another advantage of this technique was that we were able to determine the purity of the product, conclusion supported by EDX analysis. Although it was not possible to discount the presence of ruthenium(IV) oxide completely in the mechanochemically synthesized samples, it is reasonable to assume that it may be present in concentrations low enough to avoid interference with subsequent nanoparticle uses. It is possible that some other species not detectable by XPS (e.g. low oxidation-state ruthenium compounds or ruthenium hydrides) are present [80,81], which, in addition to the low kinetic synthesis of ruthenium(IV) oxide, may be responsible for the stability of nanosized ruthenium.

In contrast, although by the solvothermal method of synthesis it was possible to achieve non-agglomerated ruthenium particles, it was evident that this agglomeration depended on the concentration of the initial solution, and, even if we employed a very low concentration that allowed us to achieve non-agglomerated nanoparticles, nanoparticles larger than those achieved through both borohydride methods (Figs. 2c and 9b) were obtained. This result can be interpreted as indicating a lesser surface, as is widely known [5]. Additionally, by XPS analysis, we were able to detect chlorine and alcohol species on the surface of the particles produced by the thermolysis method, indicating that these samples are less pure than those obtained by the mechanochemical method, which lack of purity can also be indicative of less available surface. Finally, a large volume of solvent was necessary in order to obtain enough sample to be analyzed. Generally, this method is suitable when an excess of stabilizing agents are used [54].

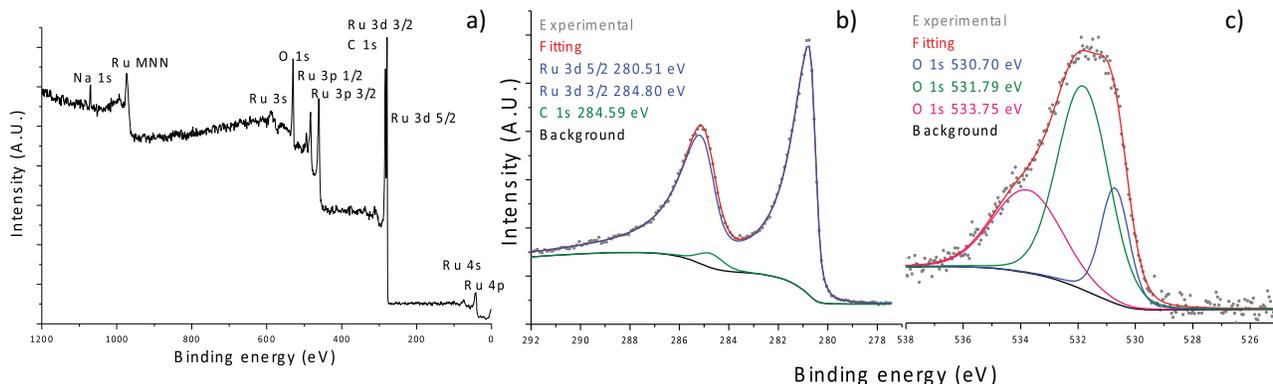


Fig. 9. (a) XPS survey spectrum of Ru(0) nanoparticles synthesized by reduction with NaBH_4 using the colloidal method, where ruthenium, oxygen, carbon and sodium species were detected; and high-resolution XPS spectra of Ru nanoparticles in the Ru 3d (b) and O 1s regions (c).

Furthermore, when ruthenium nanoparticles were synthesized by colloidal reduction with sodium borohydride, it was possible to compare them directly with the nanoparticles we obtained. Transmission electron microscopy indicated the presence of agglomerations similar in structure and size (Figs. 2a and 8a). However, this colloidal product was not as clean, since sodium species were detected on the surface by XPS. Most importantly, the employment of sodium borohydride as a reducing agent in the colloidal method, which is one of the most commonly used strategies in the production of zero-valent nanoparticles, produced not only zero-valent ruthenium (detected by powder XRD), but also oxidized ruthenium species. The latter fact emphasizes the importance of our recently developed mechanochemical method, as no other species apart from Ru(0) was detected when the mechanochemical process was employed.

It is important to underscore the advantage of using this method, as bigger samples were achieved in fewer steps and with the employment of fewer reactants (smaller excess of borohydride and no solvent, aside from purification purposes). Likewise, the developed solventless method allowed a purification step to be implemented. This aspect could be very important in further catalytic applications, as it was shown that by-products are an significant source of discrepancies [37,82].

The fact that the solventless nanoparticles displayed large agglomerations when suspended in solvents merits further research. Nevertheless, this result was expected, since we obtained very small and reactive particles. In a further investigation, they may be suspended more efficiently using some organic compounds such as polymeric or macromolecular species.

5. Conclusions

A simple solventless mechanochemical process was successfully developed for the first time to synthesize Ru(0) nanoparticles. This mechanochemical method has advantages over the two common colloidal methods shown in the investigation; it avoids the use of large amounts of solvents, aside from washing, which makes the process cheaper; it is possible to obtain higher amounts of nanoparticles in fewer steps, shortening production time; it produces smaller and irregular nanoparticles, whose can be interpreted as higher specific surface area; and it is feasible to purify the nanoparticles quickly and easily.

With this method it was possible to obtain very small and relatively pure Ru(0) nanoparticles without by-product species on their surface, since aside from oxygen and carbon, no other species were detected. By contrast, chlorine and sodium were detected in the products of the colloidal synthesis methods. Moreover, products of the solventless method contained fewer oxygen species than the other two colloidal processes.

It is important to note that our method produced, as far as we were able to demonstrate, only zero-valent ruthenium. On the other hand, by colloidal reduction with sodium borohydride we detected oxidized ruthenium species, perhaps non-stoichiometric ruthenium hydroxides.

During the investigation, there was an issue with nanoparticle agglomeration, since we found large clusters with sizes of about 50–100 nm, even if all the agglomerates were composed of very small nanoparticles with less than 5 nm in size. Therefore, the next step in the research should be to avoid nanoparticle agglomeration. This may be achieved with the use of dendrimer molecules (work in progress) or other polymeric organic species, which may allow further dispersion of the nanoparticles in different solvents without changing the process herein developed. It is also necessary to find a better way to handle the Ru(0) nanoparticles, as these tend to react violently if they are not handled under dry, purified nitrogen.

Acknowledgements

Nidia G. García-Peña, acknowledges the Mexican “Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología” (CONACyT) for the scholarship granted during her Ph.D. studies (scholarship holder number 216110, scholar fellowship number 315670). Prof. Rocío Redón also acknowledges the financial support by PAPIIT (IN116411, IN117514) and CONACyT (167356) projects.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.186>.

References

- [1] W. Caseri, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5582–5592, <http://dx.doi.org/10.1039/B926280F>.
- [2] T. Pradeep, *Anshup, Thin Solid Films* 517 (2009) 6441–6478, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.195>.
- [3] R. Bhattacharya, P. Mukherjee, *Adv. Drug Delivery Rev.* 60 (2008) 1289–1306, <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.013>.
- [4] A. Moores, F. Goettmann F., *New J. Chem.* 30 (2006) 1121–1132, <http://dx.doi.org/10.1039/B604038C>.
- [5] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583–592, <http://dx.doi.org/10.1039/B502142C>.
- [6] A.Z. Moshfegh, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 233001, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/23/233001>.
- [7] D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7852–7872, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200500766>.
- [8] A. Corma, H. García, *Top. Catal.* 48 (2008) 8–31, <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-008-9056-5>.
- [9] Z. Wang, R. Xing, X. Yu, Y. Han, *Nanoscale* 3 (2011) 2663–2678, <http://dx.doi.org/10.1039/C1NR10039D>.
- [10] E. Hutter, J.H. Fendler, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1685–1706, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400271>.
- [11] C.F. Gutierrez-Gonzalez, S. Agouram, R. Torrecillas, J.S. Moya, S. Lopez-Esteban, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4135–4140, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.068>.
- [12] G. Abellan, E. Coronado, S. Marti-Gastaldo, A. Ribera, T.F. Otero, *Part. Part. Syst. Char.* 30 (2013) 853–863, <http://dx.doi.org/10.1002/ppsc.201300186>.
- [13] S. Verma, A.J. Domb, N. Kumar, *Nanomedicine UK* 6 (2011) 157–181, <http://dx.doi.org/10.2217/nnm.10.146>.
- [14] K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1217–1222, <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200300042>.
- [15] C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, D. Landy, B. Leger, G. Crowyn, E. Monflier, *Chem. Commun.* 122 (2003) 8–1230, <http://dx.doi.org/10.1039/B81786j>.
- [16] A. Spitalieri, P. Pertici, N. Scalera, G. Vitully, M. Hoang, T.W. Turney, M. Gleria, *Inorg. Chim. Acta* 352 (2003) 61–71, [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00141-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00141-5).
- [17] Y.V. Larichev, B.L. Moroz, V.I. Zaikovskii, S.M. Yunusov, E.S. Kalyuzhnaya, V.B. Shur, V.I. Bukhtiyarov, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9427–9436, <http://dx.doi.org/10.1021/jp066970b>.
- [18] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2565–2568, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200805715>.
- [19] M. Pietrowski, M. Zieliński, M. Wojciechowska, *Catal. Lett.* 128 (2009) 31–35, <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-008-9702-3>.
- [20] H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Kolytyn, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken, *Langmuir* 20 (2004) 8352–8356, <http://dx.doi.org/10.1021/la049290d>.
- [21] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, Y. Yu, X. Zhang, J. Chen, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5253–5255, <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC10480B>.
- [22] C.M. Ho, W.Y. Yu, C.M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 3303–3307, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.2004453703>.
- [23] Y. Na, S. Park, S.B. Han, H. Han, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 250–258, <http://dx.doi.org/10.1021/ja038742q>.
- [24] F. Su, F.Y. Lee, L. Lv, J. Liu, X.N. Tian, X.S. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1926–1931, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200700067>.
- [25] S. Gao, J. Zhang, Y.F. Zhuh, C.M. Che, *New J. Chem.* 24 (2000) 739–740, <http://dx.doi.org/10.1039/B004490N>.
- [26] J. Yang, J.Y. Lee, T.C. Deivaraj, H.P. Too, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 95–99, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.074>.
- [27] R.S. Rawat, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 41 (2013) 701–715, <http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2012.2228009>.
- [28] H.D. Yu, M.D. Regulacio, E. Ye, M.Y. Han, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6006–6018, <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60113G>.
- [29] G. Ozyadin-Ince, A.M. Coclite, K.K. Gleason, *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012) 016501, <http://dx.doi.org/10.1088/4885/75/1/016501>.

- [30] T.K. Sau, A.L. Rogach, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1781–1804, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200901271>.
- [31] H. Bönemann, *Appl. Organomet. Chem.* 18 (2004) 566–572, <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.808>.
- [32] K. Philippot, B. Chaudret, *C.R. Chim.* 6 (2003) 1019–1034, <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.010>.
- [33] R.G. Hobbs, N. Petkov, J.D. Holmes, *Chem. Mater.* 24 (2011) 1975–1991, <http://dx.doi.org/10.1021/cm300570n>.
- [34] Y. Park, R.C. Advincula, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4273–4294, <http://dx.doi.org/10.1021/cm201199u>.
- [35] D. Arndt, V. Zielasek, W. Dreher, M. Baeumer, *J. Colloid Interface Sci.* 417 (2004) 188–198, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.023>.
- [36] J. Liu, N. Ruffini, P. Pollet, V. Llopis-Mestre, C. Dilek, C.A. Eckert, C.L. Liotta, C.B. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 8174–8179, <http://dx.doi.org/10.1021/ie902013g>.
- [37] M.B. Thathagar, P.J. Kooyman, R. Boerleider, E. Jansen, C.J. Elsevier, G. Rothberg, *Adv. Synth. Catal.* 347 (2005) 1965–1968, <http://dx.doi.org/10.1002/adsc.200505229>.
- [38] V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K.D. Becker, P. Heitjans, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7507–7520, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35462D>.
- [39] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413–447, <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15171A>.
- [40] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35442J>.
- [41] A. Nasser, U. Mingelgrin, *Appl. Clay Sci.* 67–68 (2012) 141–150.
- [42] T.T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2013) 3493–3500, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS15332G>.
- [43] G.A. Bowmaker, Solvent-assisted mechanochemistry, *Chem. Commun.* 49 (2010) 334–348, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CC35694E>.
- [44] P. Chauhan, S.S. Chimni, *Beilstein J. Org. Chem.* 8 (2012) 2132–2141, <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.8.240>.
- [45] A. Lazuen Garay, A. Pichon, S.L. James, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 846–855, <http://dx.doi.org/10.1039/B600363J>.
- [46] V.V. Molchanov, R.A. Buyanov, Mechanochemistry of catalysts, *Russ. Chem. Rev.* 69 (2000) 435–450, <http://dx.doi.org/10.1070/RC2000v069n05ABEH000555>.
- [47] R. Redón, F. Ramírez-Crescencio, A.L. Fernández-Osorio, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 5959–5965, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-011-0413-0>.
- [48] F.F. Delogu, *Langmuir* 28 (2012) 10898–10904, <http://dx.doi.org/10.1021/la301770>.
- [49] J. Yang, T.C. Deivaraj, H.P. Too, J.Y. Lee, *Langmuir* 20 (2004) 4241–4245, <http://dx.doi.org/10.1021/la0361159>.
- [50] R. Harpeness, Z. Peng, X. Liu, V.G. Pol, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 678–684, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.020>.
- [51] K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, S.A. Lee, Y.E. Sung, H.Y. Ha, S.A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1869–1877, <http://dx.doi.org/10.1021/jp013168v>.
- [52] J. Yang, J.Y. Lee, T.C. Deivaraj, H.P. Too, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 308–312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.041>.
- [53] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [54] G.S. Thomas, P.V. Kamath, *J. Chem. Sci.* 118 (2006) 127–133, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02708774>.
- [55] A. Herrera-Gomez, A. Hagedu, P.L. Meissner, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1014, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1494121>.
- [56] E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Netherlands, 1984.
- [57] W.P. Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals*, Interscience, London, 1967.
- [58] A. D'Ulivo, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 360–375, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.010>.
- [59] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Pearson Prentice Hall, London, 2008, ISBN 978-0-13-175553-6.
- [60] R. Popescu, P. Leidinger, C. Kind, C. Feldmann, D. Gerthsen, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1648, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1648-8>.
- [61] A. Wagner, US20050058587, 2005.
- [62] S. Navaladian, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, R.P. Viswanath, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 181–186, <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-008-9223-4>.
- [63] I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Top. Catal.* 56 (2013) 1253–1261, <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-013-0092-4>.
- [64] I. Favier, E. Teuma, M. Gómez, *C.R. Chim.* 12 (2009) 533–545, <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.017>.
- [65] C. Yu, P. Zhao, G. Chen, B. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7727–7731, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.017>.
- [66] J.Y. Wu, C.X. Zhou, Q.W. Zhu, E.R. Li, G. Dai, L. Ba, Y.H. Huang, J. Mei, *Sci. China Ser. E: Technol. Sci.* 52 (2009) 3497–3503, <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-0318-7>.
- [67] J.J. Jow, H.H. Lai, H.R. Chen, C.C. Wang, M.S. Wu, T.R. Ling, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2793–2798, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.062>.
- [68] V. Mazzieri, N. Fígoli, F.C. Pascual, P. L'Argentière, *Catal. Lett.* 102 (2005) 79–82, <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-005-5206-6>.
- [69] G.P. Rachiero, U.B. Demirci, P. Miele, *Catal. Today* 170 (2011) 85–92, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattlod.2011.01.040>.
- [70] A. Yeşildağ, D. Ekin, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7000–7009, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.020>.
- [71] A. Herrera-Gomez, A double Lorentzian shape for asymmetric photoelectron peaks, Internal Report, Cinvestav-Querétaro, 2011. <http://www.qro.cinvestav.mx/~aherrera/reportesInternos/doubleLorentzian.pdf>
- [72] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, F.S. Aguirre-Tostado, M.O. Vazquez-Lepe, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 189 (2013) 76–80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2013.07.006>.
- [73] M. Ayyoob, M.S. Hedge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 1651–1662, <http://dx.doi.org/10.1039/F19868201651>.
- [74] Y.M. Wu, R.M. Nix, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1403–1407, <http://dx.doi.org/10.1039/JM9940401403>.
- [75] A.S. Lim, A. Atrens, *Appl. Phys. A* 51 (1990) 411–418, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00348382>.
- [76] H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J. Catal.* 172 (1997) 336–345, <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1997.1841>.
- [77] J. Hrbek, D.G. van Campen, I.J. Malik, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1409–1412, <http://dx.doi.org/10.1116/1.579573>.
- [78] D.D. Sarma, C.N.R. Rao, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 20 (1980) 25–45, [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(80\)85003-1](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(80)85003-1).
- [79] C. Mun, J.J. Ehrhardt, J. Lambert, C. Madic, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7613–7621, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.071>.
- [80] J. Garcia-Anton, M.R. Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, H.H. Limbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2074–2078, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200704763>.
- [81] T. Pery, K. Pelzer, G. Buntkowsky, K. Philippot, H.H. Limbach, B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 605–607, <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400621>.
- [82] G. Neri, L. Mercadante, A.N. Donato, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* 29 (1994) 379–386, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00807117>.
- [83] M.K. Weldon, P. Uvdal, C.M. Friend, J.G. Serafin, *J. Chem. Phys.* 103 (2005) 5075–5084, <http://dx.doi.org/10.1063/1.470594>.
- [84] M.J. Jacinto, L.M. Rossi, R. Landers, E.V. Gusevskaya, *J. Catal.* 282 (2011) 209–214.
- [85] J. Russat, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 414–420, <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740110803>.