



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO(0). ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN
NANOPARTÍCULAS DE Ru(0)-DENDRÍMERO DE GENERACIÓN PEQUEÑA

INFORME DE TRABAJO
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. NIDIA GUADALUPE GARCÍA PEÑA



TUTOR: MA. DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología perteneciente al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Ciudad Universitaria, bajo la dirección de la Dra. María del Rocío Redón de la Fuente.

Los primeros avances en los resultados de este trabajo se presentaron en el “4to encuentro en Química Inorgánica 2009 (EQI09)”. Con el título: “Síntesis y caracterización de nanopartículas de rutenio(0)”. Congreso celebrado en distintas instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Toluca, Edo. de Méx; del 19 al 21 de Agosto de 2009.

Más avances en los resultados de este trabajo se presentaron en el “1st Joint Advanced Electron Microscopy School & Workshop on Nanomaterials (AEM-NANOMAT’09)”, con el título: “Ruthenium-dendrimer nanocomposites”. Este congreso fue realizado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en Saltillo, Coahuila, México; del 28 de septiembre al 2 de octubre de 2009. Asistencia que fue financiada por el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

Adicionalmente, se presentaron otros avances en el 1er congreso “QuimiUNAM”, organizado por el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Con el título: “Sistemas dendrímico-nanopartículas de rutenio(0)” El congreso se celebró en Ciudad Universitaria, UNAM; del 18 al 20 de noviembre de 2009.

Agradecimientos

- * A mi padre, madre y hermanas, a mi familia, porque son parte de este esfuerzo.
- * A la Dra. Rocío Redón, por todo el apoyo, y no solo académico, que me ha brindado.
- * A la Dra. América Vázquez por todo lo que ha aportado a mi formación como profesionista y como persona.
- * A la Dra. Leticia Fernández por su apoyo en la realización de los estudios de difracción de rayos X de polvos.
- * A los Doctores Armando Cabrera Ortiz, David Díaz, Lioudmila Fomina, Rodolfo Zanella Specia y Patricia Guadarrama Acosta por los valiosos comentarios que han enriquecido este trabajo.
- * A todos mis amigos y compañeros del laboratorio.
- * Al CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de maestría (No de becario 256902), durante los semestre 2008-II a 2010-I.
- * A PAPIIT, proyecto IN101308, y PUNTA por el apoyo financiero otorgado para la realización del presente proyecto.

Dedicatoria

*A aquel que ya no está, pero que siempre existirá en lo más profundo de mi alma...
A mi madre, mis herman@s, a toda mi familia. A todos los que llevo en el corazón.*

1. Antecedentes Generales

1.1. Nanopartículas

1.1.1. Un poco de historia

A pesar de que los términos nanociencia y nanotecnología han cobrado una gran importancia en las últimas décadas en prácticamente todas las disciplinas de la ciencia,¹ las nanopartículas en realidad han sido utilizadas por la humanidad desde tiempos antiguos.

Entre los ejemplos mejor documentados se encuentran: la copa de Licurgo, fabricada en Roma en el siglo IV a.C.^{2,3} y que posee la peculiaridad de cambiar de color dependiendo de la luz con la cual se le ilumine (*Figura 1.1a*); el uso de nanopartículas metálicas y de óxidos por civilizaciones chinas y egipcias, como colorantes,⁴ o por alquimistas europeos, como tónicos vigorizantes;³ la gran gama de colores exhibidos en los vitrales de las iglesias y catedrales construidas durante la edad media (*Figura 1.1b*);² el color azul maya, desarrollado por varias civilizaciones mesoamericanas durante la época precolombina (*Figura 1.1c*);⁵ o el desarrollo de la fotografía.⁶

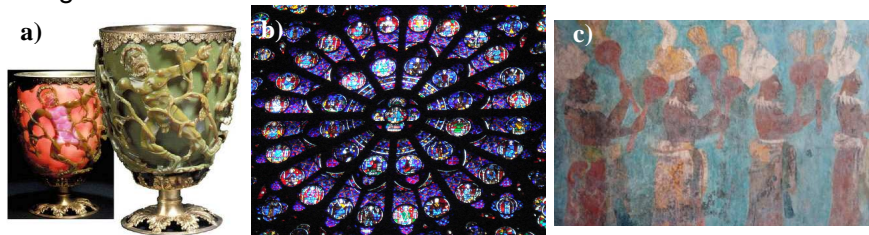


Figura 1.1. Ejemplos de nanopartículas usadas históricamente: a) Copa de Licurgo iluminada desde el interior (recuadro) y desde el exterior, Museo de Londres, Londres, Inglaterra; b) Rosetón sur, Catedral de Nôtre Dame, París, Francia; c) Mural maya en la ciudad de Bonampak, Chiapas, México.

En 1857, Faraday publica un artículo en la revista "*Philosophical Transactions of the Royal Society*", donde intenta explicar la coloración en los vitrales de iglesias y catedrales² y expone sus estudios en la síntesis de coloides de oro.⁵

Cien años después, en 1959 Richard Feynman presentó una conferencia titulada "*There is plenty of room at the bottom*" en una reunión de la Sociedad Americana de Física,² donde habló de la posibilidad de manipular átomos de una manera individual para obtener estructuras. Con él, se inauguró el estudio de la nanociencia y nanotecnología.^{7,2}

1.1.2. Definiciones y propiedades

El término nanopartícula es dado en muchos de los artículos y libros escritos sobre este tema, la mayoría de los cuales hacen referencia a los diámetros y longitudes que deben poseer^{7,8,9} y otras toman en cuenta sus propiedades.^{10,11} Sin embargo, la más completa de ellas es la que define a una nanopartícula como "un agregado de átomos entre 1 y 100 nm y de dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno".^{2,12}

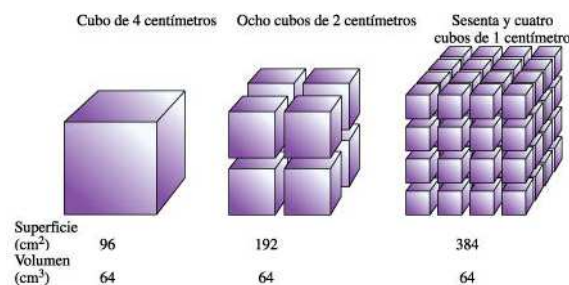


Figura 1.2. Aumento en el área superficial de un cubo al ser dividido.

Las nanopartículas, debido a sus dimensiones, se encuentran en la frontera entre los materiales macrocristalinos y los átomos y moléculas,¹³ por lo cual exhiben propiedades que difieren de ambos. Entre las propiedades más importantes, que presentan estos materiales, se encuentran:

- Confinamiento cuántico.^{2,17,14}
- Cambio en las propiedades mecánicas.^{15,16}
- Cambio en las propiedades termodinámicas.^{16,17}
- Aumento en áreas superficiales. Las nanopartículas, dadas sus dimensiones, tienen la mayoría de sus átomos en la superficie,¹⁷ como se observa en la *Figura 1.2*. Esta característica es una de las más

importantes para los efectos de la presente investigación ya que, los átomos superficiales determinan las propiedades químicas de las nanopartículas.^{9,18,19,20}

1.1.3. Métodos de síntesis

Existen una gran cantidad de métodos; sin embargo, se pueden englobar en dos modalidades.^{2,4}

a) "Top-down". O métodos físicos; los cuales se caracterizan por tomar un material macrocristalino y, mediante diferentes métodos, reducirlo hasta tamaños nanométricos.

En esta estrategia se incluyen: litografía, "reactive sputtering",²¹ molienda de óxidos metálicos y otros cerámicos,¹² depósitos físicos de vapores,⁴ plasma de radiofrecuencia,² etc.

Entre las desventajas de estos métodos se encuentran la imperfección de las superficies de las nanoestructuras obtenidas (rugosidad), impurezas, estrés estructural y defectos estructurales, dependiendo del método elegido.⁴ Así mismo, no son los más apropiados para obtener nanopartículas pequeñas ni monodispersas.¹⁴

b) "Bottom-up": O métodos químicos. En este caso, se tienen átomos y/o moléculas y, con ellos, se construyen las estructuras nanométricas; y poseen la ventaja de generar nanoestructuras con menores defectos y tamaños; mayor homogeneidad superficial; composiciones químicas mejor definidas y mayores ordenamientos de corto y largo alcance.⁴

Entre los métodos de síntesis más conocidos se encuentran los métodos coloidales (los cuales a su vez incluyen reducción^{22,23} y oxidación química,²⁴ descomposición solvotérmica,^{25,26} descomposición sonoquímica,²⁷ reacciones de desplazamiento,⁴ etc.); métodos sol-gel,²⁸ depósitos químicos de vapores,²⁹ síntesis en estado sólido,³⁰ pirólisis de precursores organometálicos,⁴ depósitos electroquímicos,⁴ etc.

El método de síntesis elegido depende de las propiedades deseadas de las nanopartículas a obtener.

1.1.4. Estabilización de las nanopartículas en dispersiones coloidales

Las nanopartículas en dispersiones coloidales son termodinámicamente inestables,²⁶ por lo cual deben ser estabilizadas para evitar la agregación y formación de nanopartículas más grandes y, eventualmente, a partículas macrocristalinas. Esta estabilización se puede lograr a través de dos métodos:³¹

a) Estabilización electrostática. Implica el empleo de mecanismos como la adsorción de iones o especies cargadas, disociación de éstas últimas, sustitución isomórfica de iones y/o acumulación o sustracción de electrones superficiales.⁴ Debido a esto, existirán capas con fuerzas electrostáticas opuestas a aquellas establecidas en las superficies sólidas que impedirán que las nanopartículas floculen, como se puede ver en la *Figura 1.3.a*.³¹ Sin embargo, existen movimientos brownianos y energías entrópicas que homogenizan el medio y destruyen la estabilización lograda por este método.

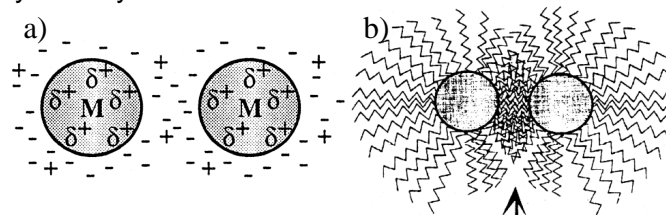


Figura 1.3. Tipos de estabilización de nanopartículas en dispersión. a) Electroestática. b) Estérica.

c) Estabilización estérica. También conocida como estabilización polimérica o con ligantes. Es la estrategia más utilizada en dispersiones coloidales ya que, es un método termodinámico que permite la redispersión de las nanopartículas una vez que han precipitado de la dispersión; las moléculas utilizadas que se usan permiten la solubilidad de las nanopartículas en prácticamente todos los disolventes disponibles; puede ser usada en una amplia gama de concentraciones; no es sensible a electrolitos ni a la concentración de iones en disolución; y es útil en sistemas con fases múltiples.⁴

Este tipo de estabilización se ilustra en la *Figura 1.3.b*,³¹ donde se observa la separación entre partículas definida por el largo de las cadenas moleculares empleadas.

Algunos estabilizantes, como es el caso de los surfactantes, combinan ambas estrategias.

1.2. Dendrimeros

Los dendrimeros son macromoléculas monodispersas con un gran número de ramificaciones.³² La palabra dendrimerio proviene de los vocablos griegos "dendron" y "meros", que significan árbol y parte,

respectivamente. Pueden ser básicamente aislados como un único tipo de molécula, a diferencia de los polímeros clásicos, los cuales poseen un amplio intervalo de tamaños y formas.³³

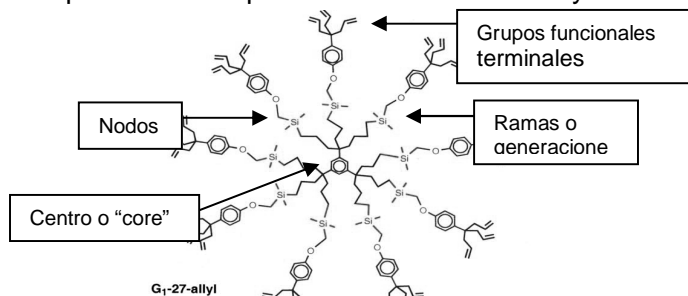


Figura 1.4. Estructura general de una molécula dendrímica.

Esta clase de arquitecturas fueron desarrolladas a finales de la década de 1970 y principios de la década de 1980.³³

Las estructura común de una molécula dendrímica se presenta en la Figura 1.4.³⁴ En esta figura se observan las partes principales de este tipo de estructuras:^{32,35} a) centro o “core”; b) unidades repetitivas, monómeros o ramas; c) nodos; d) generaciones o capas interiores; e) grupos funcionales terminales.

En la literatura, se informan dos métodos o la combinación de ambos para la síntesis en la preparación de dendrímeros.

a) Método divergente. El cual tuvo su origen en los trabajos originales de Vögtle, Tomalia y Newkome. En este modelo, el crecimiento de los dendrímeros inicia desde el centro o “core” y se lleva a cabo por medio de procesos alternados de acoplamiento y activación.³⁶ En la Figura 1.5.a,³⁷ se esquematiza este tipo de síntesis.

b) Método convergente. Este método fue reportado por primera vez por Fréchet y Hawker en 1989-1990³⁶ e inicia con lo que, eventualmente, se convertirá en el exterior de la molécula y progresa hacia el interior de la misma al acoplar las ramas sintetizadas a otro monómero, que formará una capa interior. Este proceso se repite las veces deseadas, para, finalmente, acoplar cada una de las ramas al “core” o centro, el cual es, usualmente una molécula polifuncional. En este tipo de síntesis, cada una de las activaciones se da únicamente en el nodo interior a acoplar y no en las puntas exteriores.³⁵ En la Figura 1.5.b,³⁷ se observa el esquema de este método de síntesis.

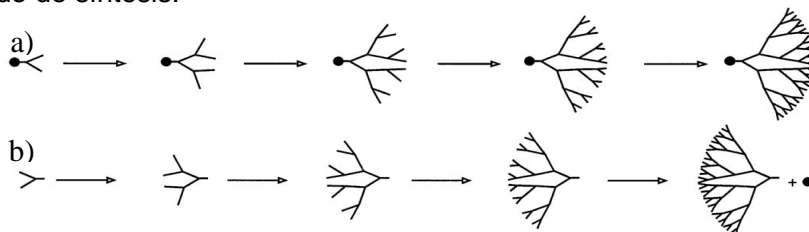


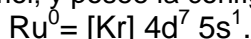
Figura 1.5. Métodos de síntesis de dendrímeros: a) Divergente. b) Convergente.

2. Antecedentes Particulares

2.1. Disolventes, reactivos y productos

2.1.1. Rutenio

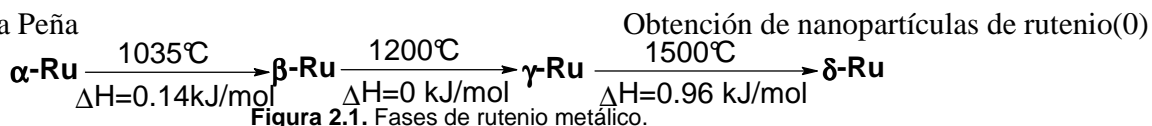
Es un metal noble de la segunda serie transicional, en el grupo 8 de la tabla periódica; tiene el número atómico 44; una masa atómica de 101.07 g/mol; y posee la configuración electrónica:



Es raro en la corteza terrestre (existen únicamente 10^{-3} miligramos por kilogramo de corteza terrestre³⁸) sin embargo, el interés en el estudio de este metal noble radica en su versatilidad y eficiencia como catalizador,⁴¹ solo comparable a la de otros metales nobles como el paladio o el platino.⁴⁰

El rutenio metálico no reacciona a temperatura ambiente con el oxígeno ambiental; sin embargo, si es calentado por arriba de 800°C, forma RuO_2 (Tabla 2.1.).³⁹ 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 es estable a temperatura y presión ambientales (Figura 2.1.). Las demás formas se pueden observar al calentar α -Ru por arriba de 1035°C.³⁹



La forma α es un sólido gris claro, duro (2160 MPa, escala Brinell) y con un empaquetamiento hexagonal compacto.³⁹

A pesar de que el rutenio puede existir en un amplio número de compuestos con distintos números de oxidación (8+, 7+, 6+, 5+, 4+, 3+, 2+, 1+, 0, 1-, 2-), únicamente los números 2+, 3+ y 4+ son estables en condiciones ambientales.^{39,40} Los ΔH_f° normales para las especies más usuales de rutenio se enumeran en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1. ΔH_f° de las especies de rutenio más estables en condiciones ambientales.

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

2.1.1.1. Cloruro de rutenio comercial ("RuCl₃·3H₂O")

También conocido como cloruro de rutenio(III) hidratado o cloruro de rutenio(III) soluble, es un sólido amorfo que varía de color entre café oscuro y negro. Es deliquescente y, a pesar de que la fórmula indica la presencia de un ión Ru^{3+} , en realidad es una mezcla de compuestos cloro-, hidroxido-, acuo- y oxorutenio, con números de oxidación entre 3+ y 4+; algunos de los cuales son poliméricos.^{39,40,41} En la *Figura 2.2.*, se ilustran los principales compuestos de rutenio involucrados en el cloruro de rutenio comercial, según Fletcher et. al.³⁹ y Griffith.⁴⁰ En el caso de 2.2.c., la especie varía en el número de moléculas de agua y aniones cloruro coordinadas al catión rutenio.

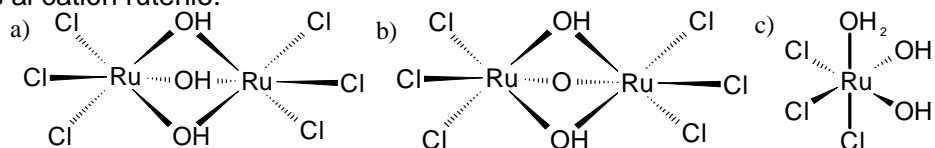


Figura 2.2. Principales especies de rutenio presentes en el cloruro de rutenio comercial ("RuCl₃·3H₂O").

De acuerdo a Griffith,⁴⁰ estas sales en disolución acuosa sufren reacciones de desplazamiento entre los iones cloruro y moléculas de agua, como se puede observar en la *Figura 2.3*. 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.

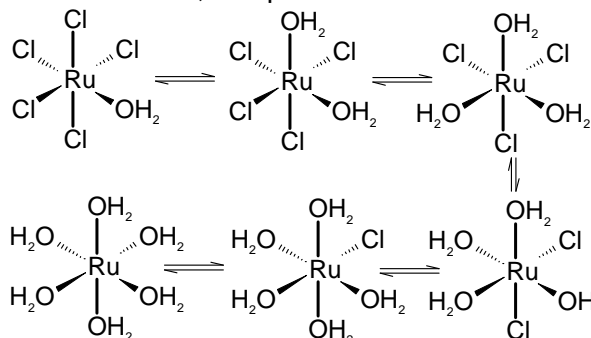


Figura 2.3. Reacciones de desplazamiento de iones cloruro en disolución acuosa, en una especie del cloruro de rutenio comercial.

Además de esta especie, también existen dos formas de cloruro de rutenio, las formas $\alpha\text{-RuCl}_3$ y $\beta\text{-RuCl}_3$. De las cuales, β - es más estable a temperatura ambiente (*Tabla 2.1.*) y puede ser preparada directamente a partir de Ru^0 calentándolo bajo un flujo de Cl_2/CO a 330-340°C. La formación de $\alpha\text{-RuCl}_3$ ocurre al continuar el calentamiento hasta 700°C.³⁹ Si se realiza este mismo calentamiento en atmósfera de oxígeno, en cualquiera de las fases, se obtiene RuO_2 .⁴⁰

2.1.1.2. Óxido de rutenio(IV) (RuO₂)

Es la única especie estable formada al calentar rutenio metálico a 800°C en presencia de oxígeno (*Tabla 2.1.*).^{39,40} Es un sólido color azul oscuro, con sistema cristalino tetragonal, con la misma estructura del rutilo.

Es insoluble en ácidos, pero es reducido a rutenio metálico al calentarse en presencia de hidrógeno o monóxido de carbono.⁴⁰

2.1.2. Borohidruro de sodio

Es un sólido blanco, cristalino e higroscópico, que a condiciones ambientales existe con estructura cristalina cúbica centrada en la cara;⁴² sin embargo, se ha informado que al aplicar presión, se pueden obtener estructuras tetragonal y ortorrómbica, de acuerdo al esquema de la *Figura 2.4*.^{42,43}

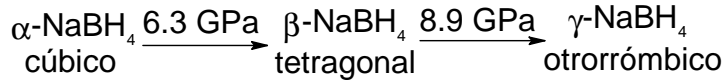


Figura 2.4. Cambio de estructura cristalina en borohidruro de sodio.

Es soluble en agua y estable a pH alcalino, pero reacciona lentamente para formar ácido bórico, de acuerdo a la ecuación ilustrada en la *Figura 2.5.*, reacción que se ve acelerada en pH ácido.⁴⁴

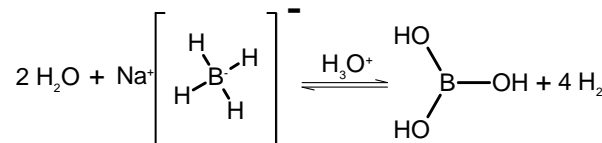


Figura 2.5. Hidrólisis de borohidruro de sodio en pH ácido.

También es soluble en alcoholes con cadenas alquílicas cortas (≤ 6 carbonos), sin embargo no es estable, ya que a menor tamaño de cadena alquílica, se acelera la reacción mostrada en la *Figura 2.6*.⁴⁵

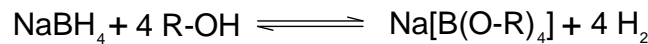


Figura 2.6. Alcohólisis en presencia de borohidruro de sodio.

Cabe mencionar que, tanto el borohidruro de sodio⁴⁴ como el ácido bórico y el borato, derivados de la hidrólisis del primero⁴⁶, al ser mezclados con α,β -dioles forman ésteres de boro, como se puede observar en la *Figura 2.7*.⁴⁶

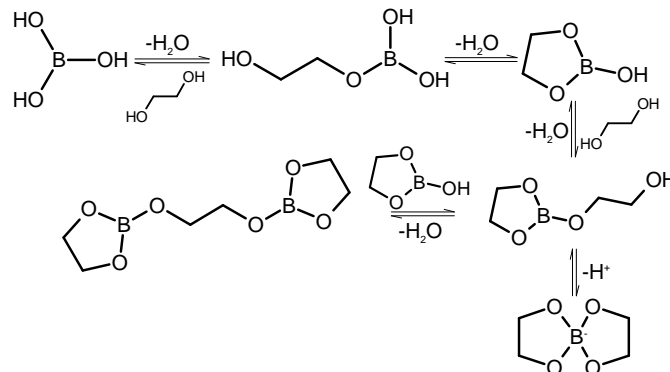


Figura 2.7. Formación de ésteres de boro con etilenglicol.

La especie borato está favorecida por encima de la especie diborano debido a un efecto “quelato”.⁴⁵

Finalmente, es necesario almacenar este reactivo en un ambiente libre de humedad ambiental, ya que reacciona con ésta para formar una variedad de boratos⁴⁷, como se muestra en la *Figura 2.8*.

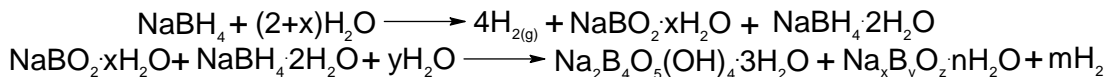


Figura 2.8. Hidrólisis de borohidruro de sodio con humedad ambiental.

2.1.3. Etilenglicol

Es un líquido incoloro, viscoso (*Tabla 2.2.*), higroscópico y con sabor dulce. Como disolvente, es un medio polar prótico y es miscible con agua, alcoholes alifáticos pequeños, glicerol, ácido acético, acetona y cetonas similares, aldehídos y piridina y sus derivados; ligeramente soluble en éteres; e insoluble en benceno y sus homólogos, alcanos halogenados y éter de petróleo.⁴⁸

Tiene un amplio intervalo entre su temperatura de fusión y de ebullición; su momento dipolar es mayor que el del agua; y a pesar de que su constante dieléctrica es menor que esta última, es más denso y viscoso que ésta (*Tabla 2.2.*);⁴⁹ lo cual, para efectos del presente proyecto, favorece la formación de nanopartículas

más pequeñas y estables en dispersión, ya que hace más lentos los procesos de difusión que hacen crecer y precipitar a las nanopartículas.

2.1.4. Etanol

Líquido incoloro, volátil, flamable e higroscópico. Es miscible con agua y muchos disolventes orgánicos.⁴⁸ Es un disolvente polar prótico y sus propiedades (momento dipolar (μ), constante dieléctrica (ϵ), densidad (d) y viscosidad), se enumeran en la *Tabla 2.2.*⁴⁹

2.1.5. Dimetilformamida

Líquido incoloro y sin olor que adquiere una coloración amarilla y un ligero aroma al descomponerse. Es miscible con agua y con los disolventes orgánicos más comunes.⁴⁸ Posee un momento dipolar dos veces mayor al agua, pero su constante dieléctrica es más pequeña que aquella del agua. Es uno de los disolventes más versátil entre los disolventes orgánicos más utilizados, ya que aún a su temperatura de ebullición, la molécula no se descompone.^{50,51}

Tabla 2.2. Propiedades fisicoquímicas normales de los disolventes utilizados en el presente proyecto.⁴⁹

Disolvente	T.fus.(°C)	T.eb.(°C)	ϵ (25°C)	μ (D)	d_{20} (g/cm ³)	Viscosidad (mPa·s, 20°C)
Etilenglicol	-12.6	197.5	37.0	2.28	1.1132	19.90
Etanol	-114.3	78.4	24.30	1.69	0.7890	1.20
N,N-dimetilformamida	-61.0	153.0	36.7(20°C)	3.82	0.9440	0.92
Agua	0	100.0	78.54	1.85	1.0000	1.00

2.2. Síntesis de nanopartículas

2.2.1. Reducción coloidal en etilenglicol

Es uno de los métodos más populares de síntesis de nanopartículas de metales ya que requiere condiciones de trabajo más suaves, menores tiempos de reacción, menor cantidad de equipos especializados y un mayor control en el tamaño y forma de las nanopartículas formadas.^{25,26}

Uno de los métodos más sencillos de producción de nanopartículas de metales en estado de oxidación cero, es el conocido como método poliol.²⁵ Implica la simple adición de la sal precursora de las nanopartículas a etilenglicol (o un poliol superior). Este actúa, al mismo tiempo, como disolvente y agente reductor (En la *Tabla 2.3.* se incluyen los potenciales normales de oxido-reducción EEH del etilenglicol, etanol, N,N-dimetilformamida, agua y de algunos cationes de metales nobles, entre ellos los cationes más usuales de rutenio).

Tabla 2.3. Potenciales estándar (EEH) de los disolventes a utilizarse como medios reductores y de algunos iones de metales transicionales.

Par redox	E (V)	Par redox	E (V)	Par redox	E (V)
DMF	-1.842 ⁷¹	Etilenglicol	0.550 ⁷²	AuCl₄⁻/Au⁰	1.002 ⁴⁹
Fe²⁺/Fe⁰	-0.447 ⁴⁹		0.930	Pt²⁺/Pt⁰	1.118 ⁴⁹
Etanol/EtOH	-0.197 ⁶⁹		1.640	Ir³⁺/Ir⁰	1.156 ⁴⁹
Fe³⁺/Fe⁰	-0.037 ⁴⁹	Ag⁺/Ag⁰	0.799 ⁴⁹	RuO₂/Ru²⁺(H⁺)	1.200 ⁴⁹
Ru³⁺/Ru²⁺	0.248 ⁴⁹	O₂/H₂O	0.827 ⁷¹	Ru(VIII)/Ru(IV)	1.400 ⁷⁴
Cu²⁺/Cu⁰	0.340 ⁴⁹	Ru⁴⁺/Ru³⁺	0.858 ⁴⁹	Au³⁺/Au⁰	1.498 ⁴⁹
Ru²⁺/Ru⁰	0.455 ⁴⁹	Pd²⁺/Pd⁰	0.951 ⁴⁹	Au⁺/Au⁰	1.692 ⁴⁹

La reducción puede ocurrir a temperatura ambiente,⁵² sin embargo, el calentamiento de las disoluciones acelera la reducción de los cationes de los metales.⁵³ Es más utilizado para la obtención de nanopartículas de Pd(0), Pt(0), Ag(0), Ru(0) e Ir(0).^{26,53}

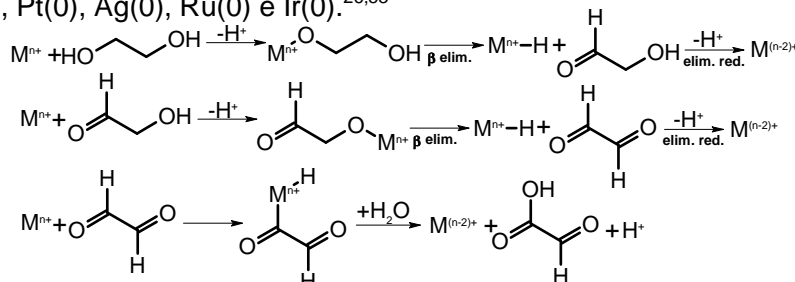


Figura 2.9. Reducción de cationes metálicos mediada por etilenglicol.

En la *Tabla 2.3.* no se incluyen las especies oxidadas del etilenglicol, únicamente los potenciales normales redox informados en la literatura,⁷⁰ ya que las posibilidades de oxidación son muchas y no todas se

pueden detectar. Adicionalmente, se ha informado sobre la oxidación parcial de etilenglicol a temperaturas relativamente bajas,⁷³ lo cual, hace incierta la naturaleza de la especie a oxidar. Sin embargo, de acuerdo al comportamiento químico de las especies alcohólicas y carbonílicas en presencia de sales de metales transicionales reseñados por Crabtree,⁷² la reacción de óxido-reducción puede ocurrir de forma similar a como se ilustra en la *Figura 2.9*.

Otro tipo de reducción, implica la adición de agentes reductores como hidróxido de sodio, monóxido de carbono, peróxido de hidrógeno, e hidruros, entre otros.⁴ De entre los hidruros, el borohidruro de sodio es uno de los agentes reductores más socorridos y efectivos cuando se desean obtener nanopartículas de manera rápida y bajo condiciones ambientales.

Se ha informado la ventaja de sintetizar nanopartículas metálicas con borohidruro en etilenglicol⁵⁴ y se ha propuesto la formación de las especies ésteres de boro como las responsables (*Figura 2.7.*);⁵⁵ sin embargo, es necesario aclarar si dichas especies facilitan la reducción de cationes metálicos o ejercen un efecto estérico que impida el crecimiento y aglomeración de nanopartículas.

2.2.2. Reducción coloidal en *N,N*-dimetilformamida

Como ya se dijo, la *N,N*-dimetilformamida posee una química muy útil, tanto en síntesis orgánica, como inorgánica.⁵⁰ En el caso de la síntesis de nanopartículas cerivalentes de metales transicionales, se ha informado para la producción de nanopartículas de Pd(0), Au(0), Ag(0) y Cu(0), principalmente.⁵¹

En la *Tabla 2.3.* se incluye el potencial de oxidoreducción informado para la DMF, a pesar de no incluirse la especie oxidada, como ocurre en la literatura.⁷¹ Sin embargo, se han informado estudios sobre el comportamiento químico de la dimetilformamida en presencia de compuestos de metales transicionales^{75,76} y acerca de los productos formados al oxidarse la *N,N*-dimetilformamida en presencia de compuestos de rutenio;^{77,78} con lo cual la reacción de óxido-reducción puede ocurrir como se esquematiza en la *Figura 2.10*.

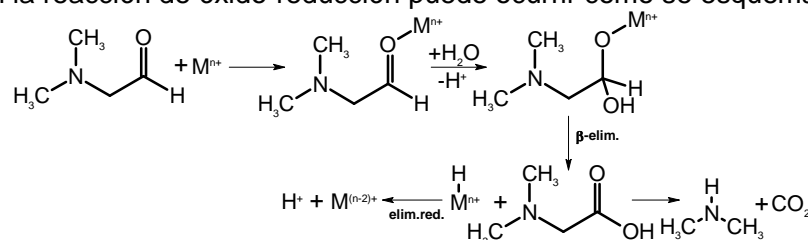


Figura 2.10. Reducción de cationes metálicos mediada por *N,N*-dimetilformamida.

2.2.1. Reducción coloidal en etanol y otros alcoholes

Los alcoholes pequeños ($c \leq 6$) son muy conocidos por ser medios reductores (el potencial de óxido-reducción normal se incluye en la *Tabla 2.3.*).^{48,72} En el caso de la formación de nanopartículas de metales transicionales, ha sido ampliamente explorado para la formación de nanopartículas con formas tan variadas como prismas, cubos, icosaedros, etc.⁵⁶

La reducción ocurre de manera similar a la reducción con etilenglicol. Sin embargo, posee la desventaja de producir nanopartículas que se aglomeran y precipitan fácilmente; por lo cual, esta estrategia de síntesis suele ser acompañada por estabilizadores de superficie.⁵⁶

Adicionalmente a los métodos utilizados comúnmente en la síntesis de nanopartículas de metales nobles, el objetivo del presente trabajo se enfoca en emplear un nuevo método de síntesis de nanopartículas de rutenio(0) en estado sólido en ausencia de disolventes, también conocido como mecano-síntesis.

2.2.2. Mecanoquímica

La mecanoquímica es un proceso en estado sólido que incluye la molienda, fricción, fractura y mezcla de polvos en instrumentos como molinos y morteros.¹² Es una clase de síntesis que ocurre lejos de los equilibrios.⁵⁷ Este factor permite la síntesis de fases que por otros medios serían inestables o metaestables.⁵⁸

En este método de síntesis, la activación de enlaces es inducido a través de fuerzas mecánicas externas; las cuales tienen tres efectos principales sobre los sólidos precursores:⁵⁹

- someten a estrés a los enlaces, aumentando y disminuyendo sus longitudes, debilitándolos y facilitando la ruptura y formación de nuevos enlaces;⁶⁰
- aumentan las interacciones inter grano en la mezcla de los sólidos, las cuales son los sitios de reacción y gobiernan la velocidad de reacción, al menos en los primeros tiempos de reacción;³³

c) inducen cambios dentro de los granos de los reactivos (formación de defectos estructurales, modificación de longitudes inter planares, cambio en las esferas de coordinación).⁵⁹

Es más utilizado para la síntesis de óxidos y materiales cerámicos,¹⁴ sin embargo, desde su descubrimiento se ha podido comprobar su habilidad para obtener metales.^{12,59}

En este caso y de acuerdo a Wegner,⁷⁹ la reducción de cationes metálicos podría transcurrir a través de la inicial formación de un compuesto $M^{n+}-BH_4$, posterior transferencia de hidruros y eliminación reductiva de los hidruros de metal formados, con la consecuente reducción del catión metálico (*Figura 2.11.*).

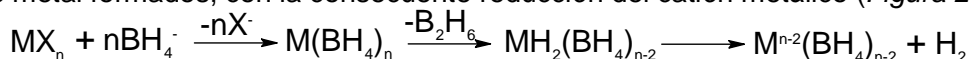


Figura 2.11. Reducción propuesta para la síntesis de nanopartículas cerivalentes.

2.3. Sistemas dendrímero-nanopartículas

Los dendrímeros son moléculas particularmente apropiadas para actuar como anfitriones para las nanopartículas, debido a que:³¹

- pueden actuar como entornos rígidos y dirigir la forma y tamaño de las nanopartículas a obtener como estabilizadores en dispersión y, al mismo tiempo, como modificadores de superficie, lo que permite dispersarlas en disolventes de polaridades muy distintas;

- pueden actuar como puertas selectivas, en el caso de sistemas dendrímero-nanopartícula, son utilizadas como catalizadores, permitiendo la entrada de sustratos con formas y tamaños específicos;

- si se modifican las ramas externas de los dendrímeros, los sistemas dendrímero-nanopartícula pueden ser anclados con mayor facilidad si se realizan depósitos en diferentes superficies.

3. Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

De acuerdo a la literatura, las reacciones mecanoquímicas son rápidas y eficientes debido a que, al prescindir del uso de disolventes, se suprimen equilibrios químicos que pueden producir especies catión-disolvente más estables que el elemento cerivalente; por lo cual, si se sintetizan nanopartículas de rutenio(0) en ausencia de disolventes empleando mecanoquímica, se pueden obtener nanopartículas de manera más rápida, con menos reactivos y con características (tamaño y composición) comparables a nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por otros métodos, mismas que podrían ser utilizadas como catalizadores en etapas posteriores.

3.2. Objetivos

General

Obtener las condiciones experimentales óptimas en estado sólido para la obtención de nanopartículas de rutenio(0) con mejores características a las nanopartículas sintetizadas por dos de los métodos coloidales más conocidos e iniciar con estudios de interacción dendrímero nanopartículas de Ru(0).

Particulares

Sintetizar nanopartículas de rutenio(0) en ausencia de disolventes, también conocida como mecanoquímica.

Optimizar las condiciones de síntesis adecuadas para obtener nanopartículas a través de este método lo más pequeñas posible y evitar reacciones violentas.

Sintetizar nanopartículas de rutenio(0) por dos métodos ampliamente usados (reducción con borohidruro de sodio y método poliol).

Comparar las propiedades de las nanopartículas obtenidas en el presente proyecto, con aquellas sintetizadas por los dos métodos ya descritos en la literatura.

Iniciar los estudios de interacción en medio coloidal de las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas, con una molécula dendrímica de segunda generación base 1,3,5-triazina.

4. Condiciones experimentales

4.1. Instrumentos, reactivos y disolventes

4.1.1. Instrumentos

- Espectrofotómetro de absorción electrónica en la región del ultravioleta y visible, *Ocean Optics USB200 miniature fiberglass optics*.

- Espectrofotómetro de emisión electrónica en la región del ultravioleta y visible *JOVIN IVON HORIBA Fluoromax-3*.
- Difractómetro de rayos X Siemens D5000, utilizando radiación CuK α ($\lambda=1.5406$ Å).
- Microscopio electrónico de alta resolución (HR-TEM), *JEOL 2000F*, operado a 200 kV.
- Espectrógrafo Nicolet Omega XR Dispersive Raman. En todo momento, la potencia del láser fue del 50%.
- Centrífuga EBA 20, Hettich Zentrifugen.
- Horno tubular con atmósfera controlable Carbolite Furnaces.

4.1.2. Reactivos

- Cloruro de rutenio(III) trihidratado, RuCl $_3$ ·3H $_2$ O (98%, Pressure Chemical Co.).
- Borohidruro de sodio, NaBH $_4$ (99%, Sigma-Aldrich).

Ambos reactivos fueron almacenados en dispositivos de secado, para evitar, en lo posible, su hidrólisis.

Todas las disoluciones de cloruro de rutenio comercial recién preparadas fueron analizadas a través de espectrofotometría de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible (se detecta la presencia de una banda en 400 nm, como es muestra en la *Figura 5.7.*, que se desplaza a mayores energías al transcurrir el tiempo). No es posible utilizar ninguna otra técnica de caracterización disponible, debido a que el cloruro de rutenio comercial es delicuescente y no permite realizar los estudios.

Adicionalmente, el borohidruro de sodio se caracterizó por medio de difracción de rayos X de policristal y por espectroscopia Raman y se determinó que no está hidrolizado (difractómetro y espectro no incluidos debido a falta de espacio).

4.1.3. Disolventes

- Etilenglicol ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich).
- Etanol (99.9%, J.T. Baker).
- *N,N*-dimetilformamida (CHROMOSOLV PLUS, for HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich).
- Acetona ($\geq 99.5\%$, Reactivos Química Meyer).

Los disolventes fueron empleados como se recibieron sin purificación adicional. Previo a su utilización y en cada ocasión en que se emplearon, fueron analizados a través de espectrofotometría de absorción electrónica en la región del ultravioleta y visible.

4.2. Procedimiento experimental

4.2.1. Obtención de nanopartículas de rutenio(0) con borohidruro de sodio en ausencia de disolventes

El inicio del proyecto, se enfoca en encontrar la estequiometría que produzca los tamaños de partículas menores. Para esto, se realizaron distintas mezclas de reacción donde se fijó la cantidad agregada de cloruro de rutenio y se varió la cantidad de borohidruro de sodio agregado en cada una de ellas.

Como se mencionó en las consideraciones previas, el cloruro de rutenio comercial no es una sal con número de oxidación definido y si se toman las principales sales presentes en la mezcla (*Figura 2.2.*), se propone que las reacciones de reducción ocurren de acuerdo al esquema de reacción que se muestra en la *Figura 4.1.*

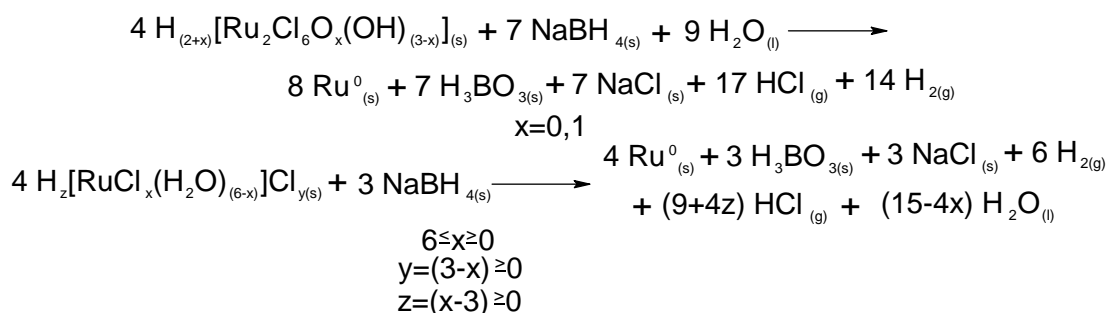


Figura 4.1. Reducción de las principales especies de rutenio presentes en el cloruro de rutenio comercial.

Sin embargo, para poder definir los incrementos en la adición de borohidruro de sodio, se tomó como base el número de oxidación Ru $^{3+}$ (segunda reacción) con lo cual, la estequiometría mínima de reacción es aproximadamente 1:0.75, RuCl $_3$ ·3H $_2$ O-NaBH $_4$. A partir de esta relación, se incrementa un equivalente en cada nueva mezcla de reacción, de acuerdo a los valores de la *Tabla 4.1.*

El procedimiento es: en un mortero de ágata, se mezclan 100 mg (aproximadamente 0.38 mmol) de cloruro de rutenio(III) trihidratado y la cantidad apropiada de borohidruro de sodio (*Tabla 2.1.*).

Cada mezcla se tritura hasta que ocurra un cambio de coloración de la mezcla, de color café oscuro a gris oscuro, durante aproximadamente 5 minutos. A continuación, se lava con agua, 3x10 mL, y acetona, 2x10 mL, con procesos de centrifugado (3500 rpm) entre cada nuevo lavado. El polvo negro resultante se deja secar bajo condiciones ambientales. Las nanopartículas de rutenio(0) así obtenidas, se someten a un tratamiento térmico en un horno tubular con alimentación de atmósfera de nitrógeno (N₂), durante dos horas a 250° C. Al finalizar el tratamiento, la mezcla sólida se deja enfriar bajo la misma atmósfera de nitrógeno.

Tabla 4.1. Adiciones de borohidruro de sodio, de acuerdo a la variación estequiométrica establecida.

1:x	NaBH₄ (y g, aprox. y mmol)	1:x	NaBH₄ (y g, aprox. y mmol)
0.75	0.011, 0.287	5.75	0.083, 2.199
1.75	0.025, 0.669	6.75	0.098, 2.582
2.75	0.040, 1.052	7.75	0.112, 2.964
3.75	0.054, 1.434	8.75	0.127, 3.346
4.75	0.069, 1.817	9.75	0.141, 3.729

Las nanopartículas con estequiometría aproximada de síntesis 1:6.75, 1:7.75 y 1:8.75, RuCl₃·3H₂O-NaBH₄, no pudieron ser purificadas de manera sencilla, ya que apenas se realizaba el lavado, reaccionaban de manera violenta; por lo cual, debieron ser calentadas en atmósfera de nitrógeno primero y después lavadas con agua y acetona, para poder caracterizarlas.

A las nanopartículas resultantes, se les realizaron estudios de difracción de rayos X de policristal, espectrofotometría de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible, espectrofotometría de emisión electrónica en la región del ultravioleta-visible y espectroscopia de dispersión Raman.

Para los análisis de caracterización que requieren que la muestra este en dispersión, se resuspendieron las nanopartículas en etilenglicol por medio de agitación simple, hasta obtener una dispersión coloidal con una concentración aproximada de 10⁻⁴ mol·L⁻¹.

4.2.2. Estudio del calentamiento de las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes

Una vez determinada la estequiometría, Ru^{III}:NaBH₄, con la cual se obtiene el tamaño promedio de nanopartícula más pequeño (determinado a través de difracción de rayos X de policristal, empleando la ecuación de Scherrer), se realiza un estudio de calentamiento de las nanopartículas de rutenio(0) a diferentes temperaturas. Para lo cual se variaron las temperaturas del tratamiento térmico aplicado a la muestra en el intervalo de 100° C a 700° C, durante 2 horas con alimentación de nitrógeno.

Se esperaba que durante este estudio, las nanopartículas de rutenio(0) reaccionaran superficialmente con las pequeñas cantidades de oxígeno presentes en el nitrógeno comercial, para formar óxido de rutenio(IV); por lo que se preparó una muestra de dicho óxido de acuerdo a la literatura [25 mg de nanopartículas de rutenio(0) (preparadas de acuerdo al inciso 4.2.1.) se colocaron en un crisol de alúmina y se sometieron a un calentamiento de 800° C bajo atmósfera ambiental, durante 24 h].³⁹ Una vez caracterizada la muestra por medio de difracción de rayos X de policristal y espectroscopia Raman, se estableció como el patrón de óxido de rutenio(IV) durante los estudios de espectroscopia de dispersión Raman, para detectar el óxido superficial presente en todas las nanopartículas.

Para determinar la estabilidad de las nanopartículas de rutenio(0) al ser calentadas en atmósfera ambiental, adicionalmente a la preparación del óxido de rutenio(IV), se tomó otra muestra preparada de acuerdo al inciso 4.2.1. y fue calentada sin alimentación de N₂ a 100° C, durante 2 h.

A todas las muestras preparadas se le realizaron estudios de difracción de rayos X de policristal y aquella con menor tamaño promedio de nanopartícula es enviada a microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Se quiere comparar el método de síntesis de nanopartículas de rutenio(0) recién descrito y su influencia en la hidrogenación catalítica de moléculas insaturadas, en investigaciones subsecuentes; por lo cual se prepararon también nanopartículas por dos de los métodos coloidales más populares:³¹ reducción química con borohidruro de sodio en distintos disolventes y descomposición térmica en etanol, etilenglicol y N,N-dimetilformamida.

4.2.3. Síntesis de nanopartículas de rutenio(0) con borohidruro de sodio en dimetilformamida, etanol y etilenglicol

La concentración de todas las disoluciones de cloruro de rutenio comercial se fijó en una concentración cercana a 10⁻⁴ M, para poder seguir la formación de nanopartículas de rutenio(0) a través de

Q. Nidia G. García Peña

Obtención de nanopartículas de rutenio(0) 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.

Para obtener la concentración mencionada, se preparó una disolución estándar con concentración cercana a 10^{-3} M, de acuerdo al siguiente procedimiento: se agregaron 2.61 mg (aproximadamente 0.010 mmol) de cloruro de rutenio comercial y c.b.p. 10 mL del disolvente seleccionado, dimetilformamida, etanol o etilenglicol. De esta disolución, se tomó una alícuota (1 mL) y se diluyó (c.b.p. 10 mL) hasta obtener la concentración final cercana a 10^{-4} M; las cuales presentan un color café claro, independientemente del disolvente empleado.

A continuación, se agregó un exceso (1 mg, aproximadamente 0.026 mmol) de borohidruro de sodio y se dejó agitando durante 5 minutos. Apenas se hace la adición del borohidruro, se presenta la evolución de hidrógeno y el cambio de color a amarillo claro.

Transcurridos los 5 minutos de agitación, se agregó otro exceso de borohidruro de sodio (1 mg, aproximadamente 0.026 mmol), ya que la reacción no ocurre por completo.

Se realiza el seguimiento de la formación de las nanopartículas de rutenio(0) a través de espectrofotometría de absorción electrónica, realizando espectros cada minuto.

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y difracción de rayos X de policristal. En el último caso, se tomaron 5 repeticiones de este experimento, se precipitaron las nanopartículas resultantes, empleando para ello acetona y se centrifugaron a 3500 rpm.

4.2.4. Síntesis de nanopartículas de rutenio(0) por descomposición térmica en etanol, dimetilformamida y etilenglicol

Se preparan 100 mL de una disolución con concentración cercana a 10^{-4} M (2.61 mg, aproximadamente 0.01 mmol) en el disolvente seleccionado, dimetilformamida, etanol o etilenglicol, y se mantienen en calentamiento hasta que empieza a refluir el disolvente empleado.

En el caso de etilenglicol, la evolución de color es café claro, amarillo claro y gris claro, sucesivamente. Una vez que empieza a refluir la mezcla, se suspende el calentamiento y el matraz se sumerge rápidamente en un baño de hielo-sal para evitar la precipitación de un polvo negro no redispersable, el cual fue enviado a estudios de difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

El seguimiento de la formación de nanopartículas de rutenio por este método, se realiza a través de espectrofotometría electrónica de absorción, tomando muestras cada 5 minutos. Y una vez que finaliza la síntesis, a través de microscopía electrónica de alta resolución.

Las dispersiones coloidales se hicieron por triplicado y, las nanopartículas en cada caso fueron precipitadas con ayuda de acetona, centrifugadas a 3500 rpm y analizadas a través de difracción de rayos X de policristal y espectroscopia Raman.

4.2.5. Síntesis de nanopartículas de rutenio(0) en estado coloidal por reducción con borohidruro de sodio y en presencia del dendrímero de segunda generación con base 1,3,5-triazina

Una vez encontradas las mejores condiciones para obtener las nanopartículas más pequeñas por los tres métodos de síntesis y, sabiendo que las nanopartículas no permanecen en dispersión por más de 7 días; se intentan sintetizar nanopartículas de rutenio(0) en presencia de dendrímeros que puedan mantenerlas en dispersión coloidal, y puedan ser empleados a futuro como catalizadores. El dendrímero empleado para este efecto, se muestra en la *Figura 4.2*. Es un dendrímero de segunda generación con base 1,3,5-triazina, preparado por el grupo del Profesor Eric E. Simanek;⁶¹ este dendrímero es soluble en disolventes poco polares como acetato de etilo, acetona, y tetrahidrofurano y en disolventes muy polares como dimetilformamida y dimetilsulfóxido e insoluble en agua.

La purificación y caracterización del dendrímero de segunda generación con base 1,3,5-triazina [G2-(NHBoc)₁₂] se encuentra informada en el artículo número 62 de la bibliografía.

El composito que se estudió, se obtiene de la siguiente manera: por un lado, se prepara una disolución de 10 mL, con concentración cercana a 10^{-3} M (2.610 mg, aproximadamente 0.010 mmol) de cloruro de rutenio trihidratado en una mezcla 1:1 de tetrahidrofurano (THF) – etilenglicol (EG); y, por otro lado se prepara una disolución estándar del dendrímero G2-(NHBoc)₁₂, 10^{-3} M (4.15 mg, 0.01 mmol) en la misma mezcla de disolventes. Se toman dos alícuotas de 1 mL de cada disolución estándar así preparadas, mezclándolas en otro matraz y se aforan c.b.p. 10 mL con la mezcla de disolventes (THF-EG).

Se obtiene un espectro electrónico de absorción en la región UV-Vis de la dispersión del compuesto antes preparado y se deja agitando por una hora. Nuevamente se obtiene otro espectro y se deja agitando por otra hora. Se realiza un tercer espectro electrónico y se realiza la primera adición de un exceso de borohidruro de sodio (1 mg, 0.026 mmol). Se agita durante 5 minutos y se toma nuevamente un espectro; volviéndose a dejar 5 minutos más con agitación, se toma otro espectro y se hace la última adición de borohidruro de sodio (1 mg, 0.026 mmol).

La dispersión resultante, es analizada mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

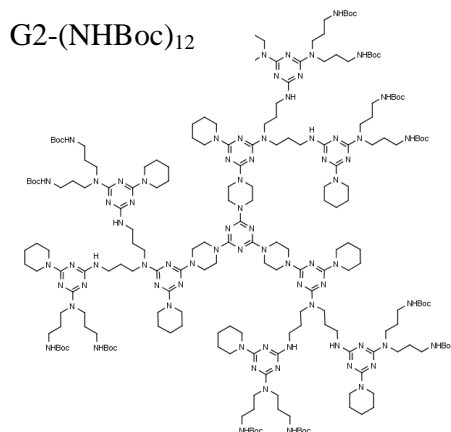


Figura 4.2. Dendrímero de segunda generación con base 1,3,5-triazina: $G2-(NHBoc)_{12}$.

5. Resultados y discusión

5.1. Síntesis de nanopartículas de rutenio(0) con borohidruro de sodio en ausencia de disolventes

En la *Figura 4.1*, se ilustraron las reacciones de reducción que deben ocurrir con las principales especies de rutenio presentes en el cloruro de rutenio comercial y en la *Tabla 2.1*, las cantidades agregadas para cada muestra realizada.

Sabiendo que los tiempos de molienda influyen de manera significativa en la cantidad de impurezas superficiales de las nanopartículas obtenidas,¹² se fija el tiempo de reacción menor posible. Sólo el tiempo suficiente para que haya cesado la evolución apreciable de gases; y cuando se realiza el primer lavado de la mezcla de reacción, con agua, no se presente coloración (indicativo de especies solubles de rutenio). Así mismo, en cada experimento, se procuró respetar este tiempo establecido, para mejorar la reproducibilidad de la reacción.

Cuando se realizaron las moliendas de las relaciones 1:0.75 y 1:1.75, $Ru^{III}:BH_4^-$, fue imposible recuperar los productos de reacción, ya que, desde el inicio de la molienda ocurrió la hidratación de los polvos. Y, a pesar de que si se recuperaron muestras, cuando se realizaron los lavados con agua y con acetona, prácticamente todos los productos se quedaron en disolución, observándose una coloración azul o violeta en las aguas madres.

Para poder evaluar el efecto de la presencia de subproductos en los polvos a analizar, se envió a difracción de rayos X de policristal una muestra sin lavar ni calentar (difractograma no incluido, debido a falta de espacio). La única especie que se puede caracterizar es cloruro de sodio (halita, JCPDS 5-0628), por lo que es muy necesario realizar lavados.

Los primeros polvos negros se obtuvieron a partir de la relación 1:2.75, $Ru^{III}:BH_4^-$ (JCPDS No. 06-0663, con celda unitaria hexagonal compacta).

En la *Figura 5.1*, se exponen cuatro de los difractogramas de las sucesivas relaciones obtenidas (no se pueden poner todos los difractogramas debido a falta de espacio), así como los tamaños de partícula calculados con ayuda de la Ecuación de Scherrer.⁶² La relación estequiométrica que produce los tamaños de partícula más pequeños es 1:7.75, $Ru^{III}:BH_4^-$, con un tamaño promedio total de 9 nm.

Cabe mencionar que al finalizar los lavados con acetona de las nanopartículas con relaciones $Ru^{III}:BH_4^-$, 1:6.75, 1:7.75 y 1:8.75, se observaron reacciones violentas en las nanopartículas. En algunos casos, incluso cuando estaban inmersas en pequeñas cantidades de acetona. Después de varios intentos fallidos en el aislamiento de tales muestras, se tomó la decisión de invertir los procedimientos: aplicar el tratamiento térmico primero y realizar los lavados con agua y acetona, después.

Para comparar cómo realizar el calentamiento primero y los lavados después pudo influir en los tamaños de partícula promedio y en la composición química de la nanopartícula, se realizó un duplicado de la reacción con relación 1:9.75, $\text{Ru}^{\text{III}}:\text{BH}_4^-$, se envió a estudios de difracción de rayos X de policristal, con el cual se obtuvo un tamaño promedio de 18 nm; y se le realizaron espectros Raman, donde se pudo ver que son comparables con los espectros obtenidos realizando el lavado primero y el tratamiento térmico después (difractómetro y espectro no presentado debido a falta de espacio). Por lo tanto, se pudo proceder con la modificación.

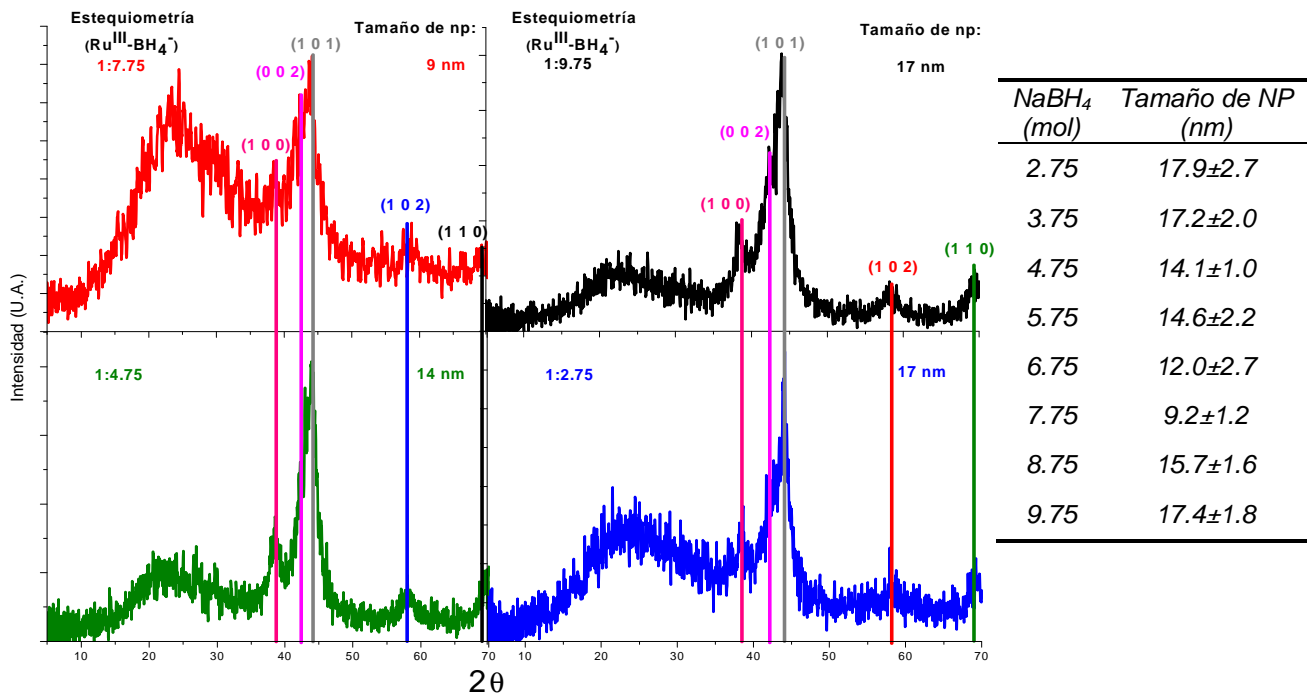


Figura 5.1. Algunos difractogramas de rayos X de policristal de nanopartículas de rutenio(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas $\text{Ru}^{\text{III}}:\text{BH}_4^-$. Y tabla con todos los tamaños obtenidos de acuerdo a las diferentes adiciones de borohidruro de sodio.

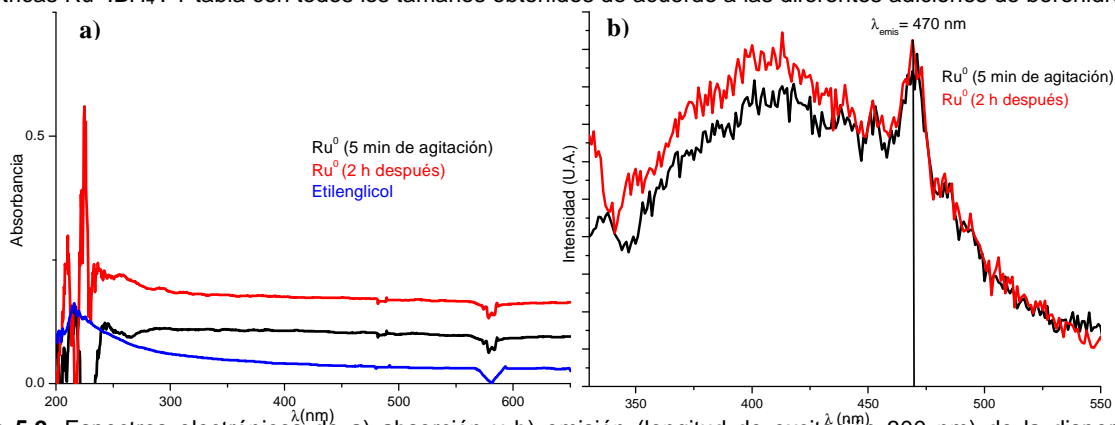


Figura 5.2. Espectros electrónicos de a) absorción y b) emisión (longitud de excitación 300 nm) de la dispersión de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes (mecanoquímica). Recién dispersadas (negro) y después de dos horas de agitación (rojo).

Como se deseaba conocer la naturaleza de la reacción violenta, se envió uno de estos productos a difracción de rayos X y a espectroscopia de dispersión Raman; y, con estas técnicas, se pudo observar que únicamente ocurre el crecimiento del tamaño de partícula (difractograma y espectro Raman no incluidos en el presente informe debido a falta de espacio) y no la reacción de oxidación esperada, de acuerdo a lo que se informa que ocurre con metales finamente divididos.⁶³ A partir de este estudio, se puede asegurar que las nanopartículas obtenidas por este método, a pesar de ser demasiado pequeñas y razonablemente libres de impurezas superficiales, son lo suficientemente resistentes a oxidación como para poder lavarlas o mantenerlas por un corto espacio de tiempo en medio acuoso. Sin embargo, es necesario realizar estudios sobre esta probable resistencia a la oxidación en agua y donde se dilucide el tipo de reacción que ocurre cuando reaccionan de forma violenta.

Por otro lado, cuando se realizaron los estudios de espectrofotometría electrónica de absorción, se resuspendieron las nanopartículas de la reacción con estequiometría $\text{Ru}^{\text{III}}:\text{BH}_4^-$ 1:7.75 y tratamiento térmico a 100°C , en etilenglicol mediante agitación magnética. En la *Figura 5.2.a.*, se muestran los espectros correspondientes a las dispersiones agitadas durante 5 minutos (espectro en negro) y durante 2 horas (espectro en rojo), observándose que de acuerdo a lo informado en la literatura,⁶⁴ las nanopartículas de rutenio(0) no presentan bandas de absorción plasmónica en la región del ultravioleta-visible en el cual se trabaja, únicamente se observa un precipitado óptico o dispersión de la luz, característico de nanoestructuras coloidales.

De la misma forma, cuando se realizan estudios de espectrofotometría electrónica de emisión en la región del ultravioleta-visible, no se percibe alguna señal de emisión en ninguna zona de la ventana espectral, sin importar la longitud de onda de excitación. La única señal se observa en $\sim 470\text{ nm}$ cuando se excitó a lo largo del intervalo $200\text{--}450\text{ nm}$ y se puede atribuir a la señal de la lámpara del equipo intensificada por la presencia de nanopartículas en dispersión (*Figura 5.2.b.*).

5.2. Estudio del calentamiento de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes

Una vez determinada la estequiometría $\text{Ru}^{\text{III}}:\text{NaBH}_4$ apropiada para obtener el menor tamaño promedio de nanopartícula (1:7.75, determinado por difracción de rayos X de policristal), se varió la temperatura del tratamiento térmico aplicada a cada muestra en el intervalo 100°C - 700°C , durante 2 horas. En la *Figura 5.3.*, se observan algunos difractogramas seleccionados y una tabla con los correspondientes tamaños obtenidos.

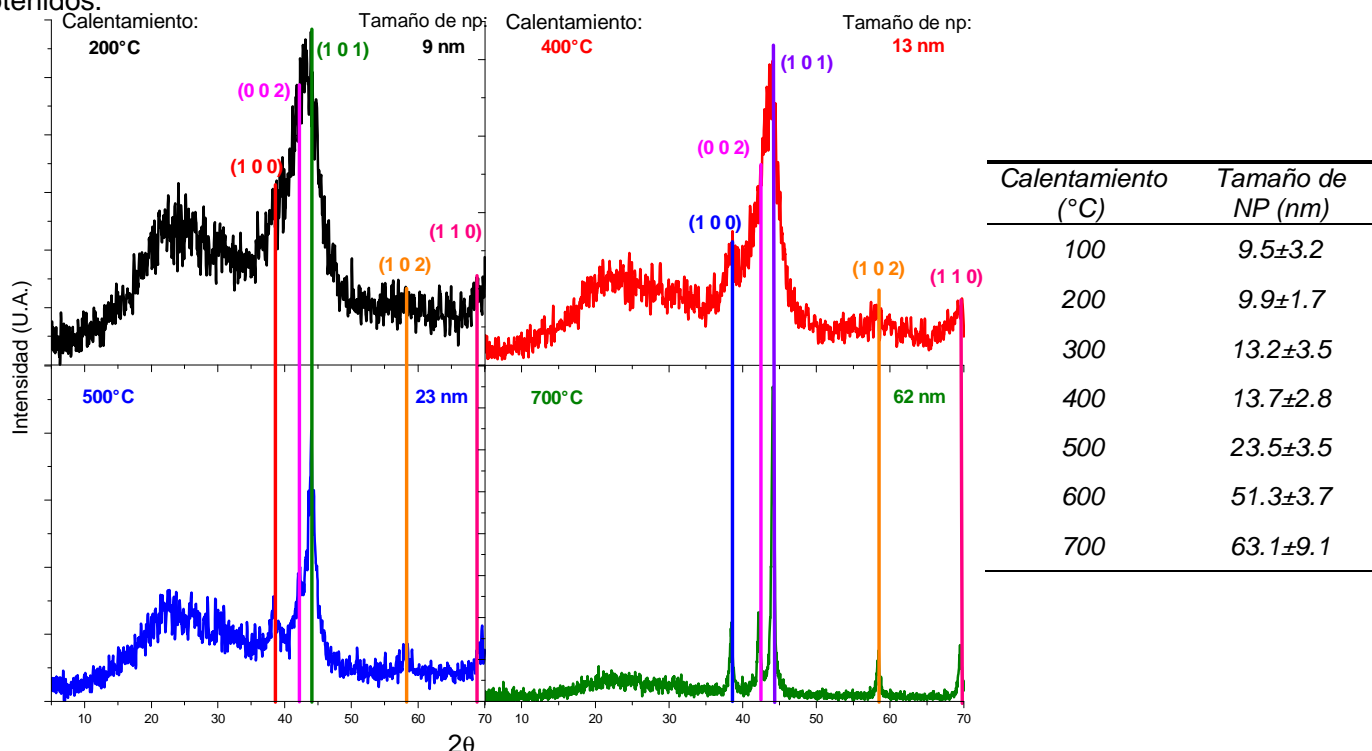


Figura 5.3. Difractogramas de los experimentos de tratamiento térmico a diferentes temperaturas de una muestra de nanopartículas de rutenio(0) sintetizado con relación estequiométrica 1:7.75, $\text{Ru}^{\text{III}}:\text{NaBH}_4^-$.

Como era de esperarse, las nanopartículas crecen al aumentar la temperatura de calentamiento, ya que se sinterizan. Sin embargo, permanecen como rutenio(0) y no se detecta la aparición de óxido de rutenio(IV). Esto indica que, a pesar de que bajo estas condiciones de reacción es imposible no tener óxidos en la superficie de las nanopartículas cerivalentes,⁶⁵ éstos no están presentes de forma significativa en la superficie como para ser detectados por difracción de rayos X.

Por otro lado, no hay una diferencia apreciable entre los tamaños de partícula obtenidos al calentar en un intervalo entre 100°C y 200°C , pero es posible que se deba a que cuando se tienen tamaños de partícula muy pequeños, es difícil determinar los anchos de las bandas de difracción (en la *Figura 5.3.*, se muestra el ensanchamiento de las difracciones).

Con respecto al experimento de calentamiento de nanopartículas en aire, no se observa la aparición de otras fases, pero sí un mayor crecimiento de nanopartícula con respecto a aquellas calentadas en atmósfera de nitrógeno (el difractograma correspondiente no se muestra debido a falta de espacio).

Si se desea aumentar la precisión en la medición del tamaño de nanopartícula, es necesario realizar un refinamiento de datos; sin embargo, dicha precisión siempre estará sujeta al tipo de técnica utilizada para determinar el tamaño de nanopartícula. Dicho de otra manera, no hay una técnica definitiva para la determinación del tamaño de nanopartícula.

Se tomó una muestra de las partículas obtenida con calentamiento a 100°C y se envió a estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Las micrografías obtenidas se pueden ver en la *Figura 5.4*. En éstas se aprecian nanopartículas pequeñas con tamaños cercanos a 5 nm, con formas irregulares y múltiples aristas; sin embargo, se encuentran demasiado aglomeradas como para poder determinar tamaños a partir de las micrografías. Como ejemplo, en el recuadro c) se observa un cúmulo completo con una longitud mayor a 100 nm.

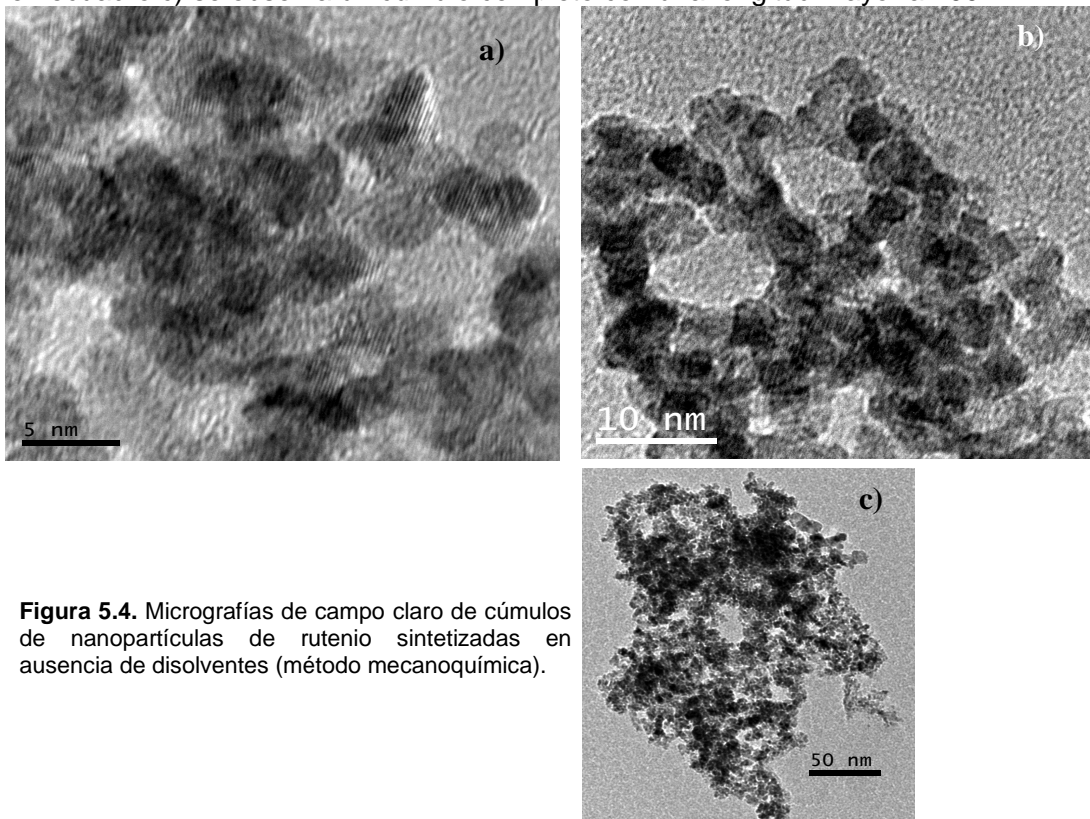


Figura 5.4. Micrografías de campo claro de cúmulos de nanopartículas de rutenio sintetizadas en ausencia de disolventes (método mecanoquímica).

A pesar de la aglomeración, se puede ver que las nanopartículas poseen tamaños regulares y cercanos a los determinados por medio de difracción de rayos X de policristal.

Por otro lado, la presencia de múltiples aristas puede ser una ventaja si se desean utilizar estas partículas como catalizadores, ya que estos son los sitios más reactivos en un catalizador nanoparticulado.⁵

En la *Figura 5.5*, se presentan las micrografías de alta resolución de algunas nanopartículas aisladas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes (relación estequiométrica $\text{Ru}^{\text{III}}:\text{BH}_4^-$, 1:7.75, y tratamiento térmico a 100°C) y su correspondiente difracción de electrones. En éstas, se observa que todas las difracciones, no solo las mostradas, corresponden a planos de rutenio(0) con celda cristalina hexagonal compacta (JCPDS No. 06-0663).

Las difracciones de electrones de las micrografías de alta resolución no descartan la presencia de óxido de rutenio superficial en las muestras preparadas. Por lo cual, se recurrió a la realización de estudios de espectroscopia dispersiva Raman. Todas las muestras preparadas en ausencia de disolventes y a las cuales se les aplicó tratamiento térmico fueron analizadas por espectroscopia Raman y comparados con el óxido de rutenio(IV) preparado de acuerdo a la literatura (la caracterización del óxido se realizó por medio de difracción de rayos X de policristal, JCPDS. 40-1290, pero no se incluye el difractograma debido a falta de espacio).³⁹

En la *Figura 5.6* se observan los espectros Raman de todas las muestras de nanopartículas de rutenio(0) sintetizado en ausencia de disolventes y con estequiometría de síntesis $\text{RuCl}_3:\text{NaBH}_4$, 1:7.75. En

color negro, se muestra el espectro Raman del óxido de rutenio(IV) preparado como estándar de comparación; en éste, se pueden apreciar las tres bandas de dispersión informadas en la literatura para este compuesto.^{21,66,67}

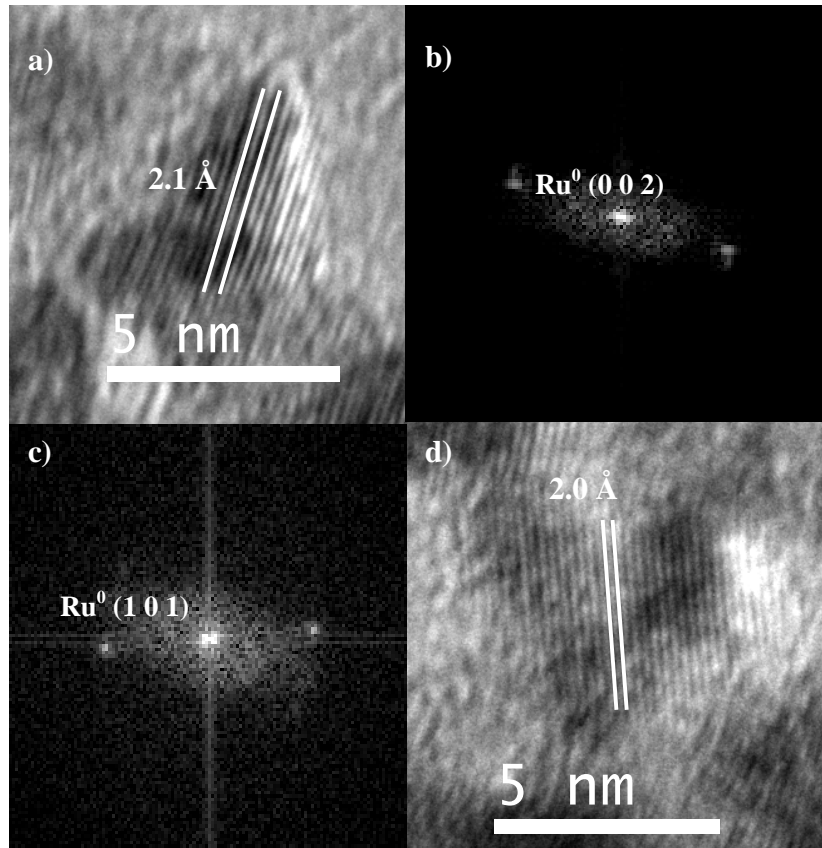


Figura 5.5. Micrografías de campo claro de alta resolución de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por mecanoquímica y sus correspondientes difracciones de electrones (difracciones en el inciso b) de la nanopartícula mostrada en el inciso a) y d) de la nanopartícula en inciso c)).

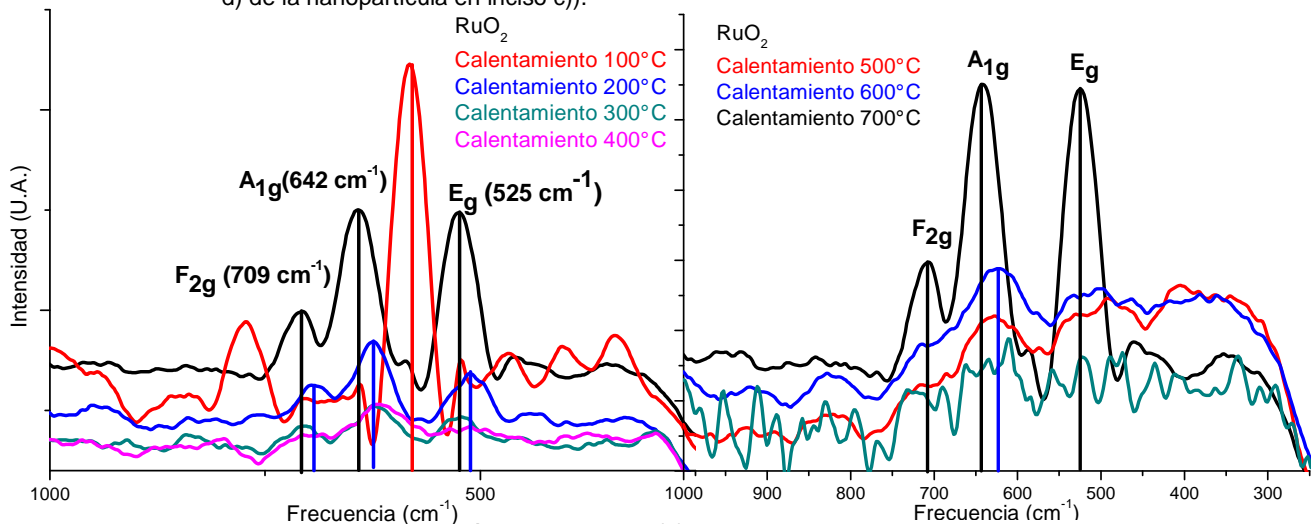


Figura 5.6. Espectros Raman de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes, las cuales fueron sometidas a diferentes temperaturas de calentamiento, en comparación con óxido de rutenio(IV) sintetizado.

Cuando las nanopartículas de rutenio(0) son sometidas a un calentamiento a 100°C, se aprecian tres bandas en 577, 3361 y 3539 cm^{-1} (las últimas dos bandas no se presentan, debido a falta de espacio). Los cuales, si bien no se tiene la seguridad de la identidad de los compuestos presentes en la superficie de las nanopartículas calentadas a 100°C, se propone sean boratos y agua, ya que desaparecen por completo cuando se aumenta la temperatura de calentamiento y las bandas caen dentro de los intervalos de vibración de dichos compuestos.⁶⁷

Como ya se dijo, al aumentar el calentamiento, aparecen las bandas correspondientes al óxido de rutenio(IV) y se mantienen presentes en el intervalo 200°-600° C de calentamiento; si bien se observa un desplazamiento a menores frecuencias (mayores energías) debido a la disminución del tamaño de partícula, como se informa en la literatura.² Este resultado es consistente con lo que se esperaba, ya que bajo estas condiciones de trabajo era poco probable obtener nanopartículas de rutenio(0) sin una “costra” que evitara la reacción violenta. Para poder caracterizar con mayor exactitud a las especies presentes en la superficie de las nanopartículas, se propone el uso de técnicas como Mössbauer o espectroscopia de fotoemisión con rayos X (XPS).

También es posible que se detecte este óxido de rutenio(IV) debido a que se está formando al hacer incidir el láser sobre las muestras de rutenio(0) a pesar de haber utilizado el 50% de potencia del láser.

El reto es obtener las nanopartículas de rutenio(0) sin tener que aplicarles tratamiento térmico, para determinar si en ese momento se obtienen nanopartículas con menores cantidades de óxido.

5.3. Síntesis de nanopartículas de rutenio(0) con borohidruro de sodio en dimetilformamida, etanol y etilenglicol

Como ya se mencionó con anterioridad, éste método es uno de los más populares para sintetizar nanopartículas de rutenio(0) en estado coloidal.^{25,26,52,55}

En este caso, se puede hacer el seguimiento de la formación de nanopartículas por medio de espectrofotometría electrónica de absorción en la región del ultravioleta-visible.

Debido a falta de espacio, no se muestran los espectros de absorción correspondientes a los seguimientos correspondientes a la reducción de nanopartículas en etanol y dimetilformamida, pero en ambos disolventes, las nanopartículas no parecen corresponder a los resultados previamente informados. En el primer caso, a pesar del exceso de agente reductor agregado, se presenta una banda de absorción en 324 nm y la precipitación de un polvo color blanco, probablemente sales de boro. En el segundo caso, ocurre la precipitación de un polvo rojizo, posiblemente debido a la reducción incompleta del cloruro de rutenio comercial y posterior formación de compuestos de rutenio(III) o rutenio(II) con la dimetilformamida, de acuerdo a lo que se informa en la literatura.^{75,76,77,78}

Por el contrario, la reducción llevada a cabo en etilenglicol, es exactamente como las informadas con anterioridad. En la *Figura 5.7.*, se muestran estos resultados. En color rojo se muestra la señal inicial, correspondiente a la sal de rutenio(III), con un máximo de absorción en 398 nm. Y en color azul se muestra el espectro tomado al final del experimento, donde ya no se observan señales, únicamente un precipitado óptico o dispersión del haz de luz debido a las nanopartículas presentes y la señal atribuible al disolvente (250 nm).

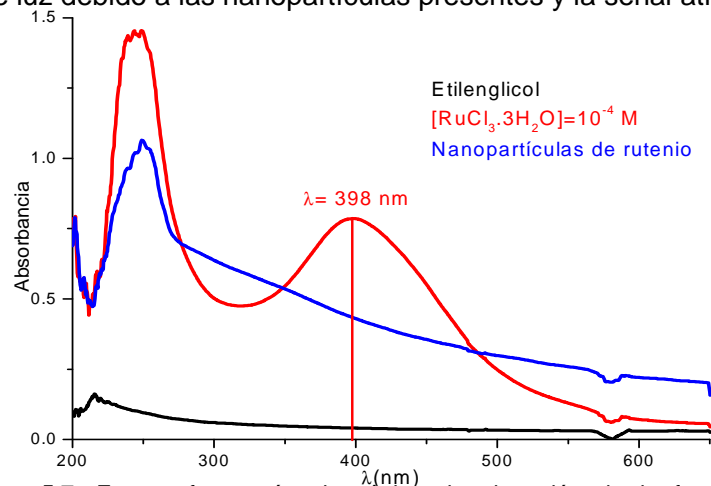


Figura 5.7. Espectrofotometría electrónica de absorción de la formación de nanopartículas de rutenio por reducción con borohidruro de sodio, en etilenglicol.

Estas nanopartículas precipitan 7 días después (aparece un polvo negro al fondo del vial donde se almacenan) y, desde un día después de preparadas se puede observar el aumento en el precipitado óptico en los espectros de absorción.

Para conocer la naturaleza del producto obtenido, se enviaron a analizar los precipitados obtenidos de todas las dispersiones preparadas a través de esta técnica, a difracción de rayos X de policristal (*Figura 5.8.*) y a microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (*Figura 5.9.* y *Figura 5.10.*).

Los difractogramas de rayos X de las nanopartículas precipitadas muestran únicamente los planos de difracción correspondientes a rutenio(0) (JCPDS 06-0663). No se observa presencia de óxidos de rutenio. Y se determina un tamaño de nanopartícula promedio de 10 ± 2.6 nm.

En el caso de la microscopía electrónica, se puede ver que, de manera similar a las nanopartículas sintetizadas por mecanoquímica y redispersadas, estas partículas se aglomeran en cúmulos con longitudes variables, algunos de ellos mayores a 100 nm (Figura 3.9.). Sin embargo, sí es posible ver nanopartículas aisladas en ciertas partes de la muestra preparada. En todas las micrografías se puede observar que estas nanopartículas poseen formas redondeadas, sin aristas, como bastoncillos (Figura 3.10.b) y otras con formas esféricas (Figura 3.10.c). Aquellas nanopartículas aisladas que se pueden observar, presentan tamaños cercanos a los 4-5 nm.

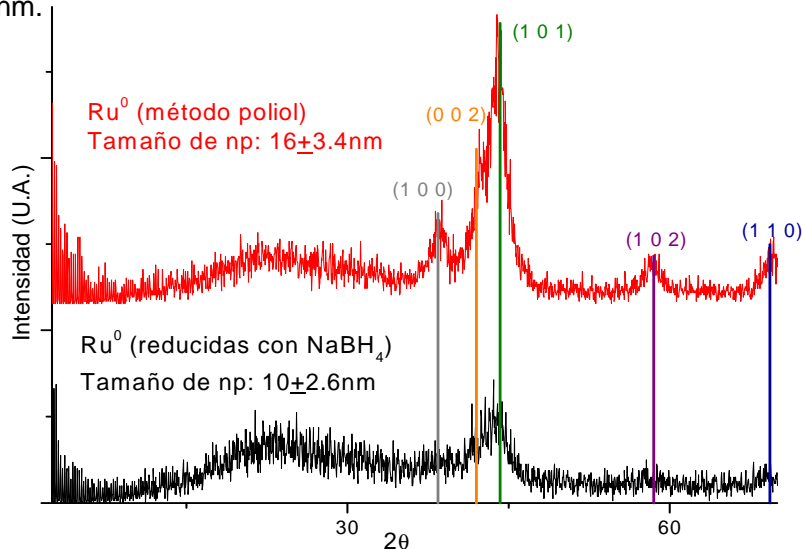


Figura 5.8. Difractogramas de rayos X de policristal de las nanopartículas de rutenio obtenidas por métodos coloidales.

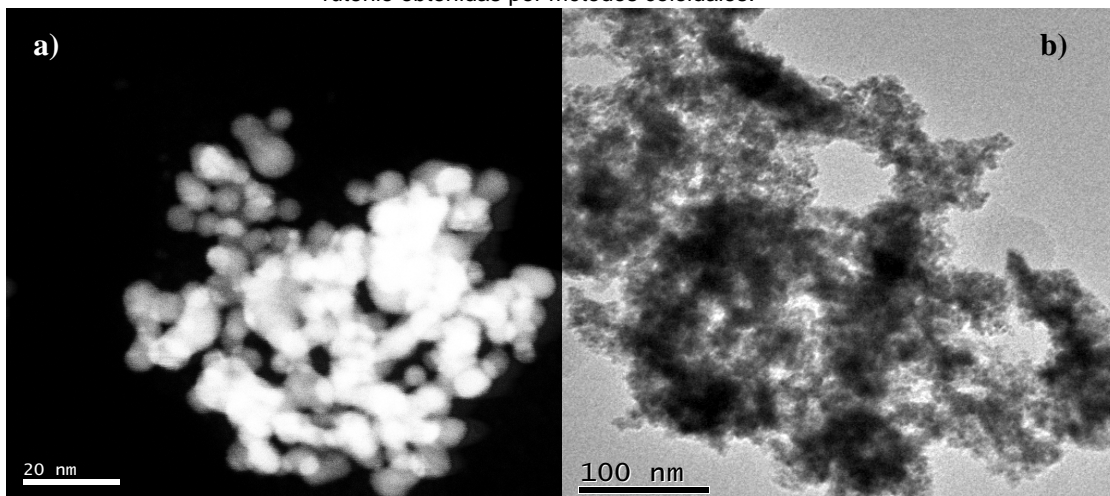


Figura 5.9. Micrografías en campo oscuro (a) y campo claro (b) de nanopartículas de rutenio(0) reducidas con NaBH₄, en etilenglicol.

Por otro lado, al realizar la difracción de electrones de las micrografías de alta resolución, únicamente se observan los planos correspondientes a rutenio(0) (recuadros a y d de la Figura 3.9.) y no de óxido de rutenio(IV).

Una vez más, no es posible descartar la ausencia de óxido y para detectarlo, se recurrió a espectroscopia Raman. En la Figura 5.11. se exponen los espectros Raman de partículas de rutenio(0) sintetizadas por los tres métodos utilizados en el presente proyecto. Como comparación, en color verde, se muestra el espectro del óxido de rutenio(IV) preparado.

En todas las nanopartículas se puede detectar la presencia de óxido de rutenio(IV). Siendo en las partículas de rutenio sintetizadas a través de reducción con borohidruro en medio coloidal, donde se detecta de manera más sencilla el óxido. Una vez más, se observa el desplazamiento a menores frecuencias, debido a los tamaños de las nanopartículas.²

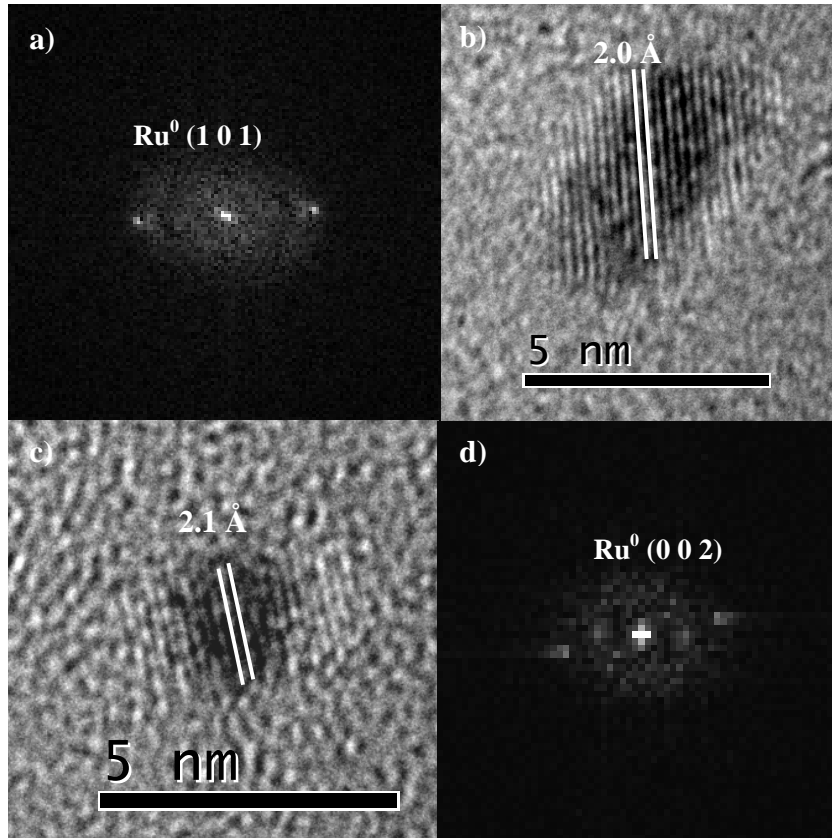


Figura 5.10. Micrografías de alta resolución de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por reducción con NaBH_4 en dispersión, y sus correspondientes difracciones de electrones. (difracciones en el inciso a) de la nanopartícula mostrada en el inciso b) y d) de la nanopartícula en inciso c)).

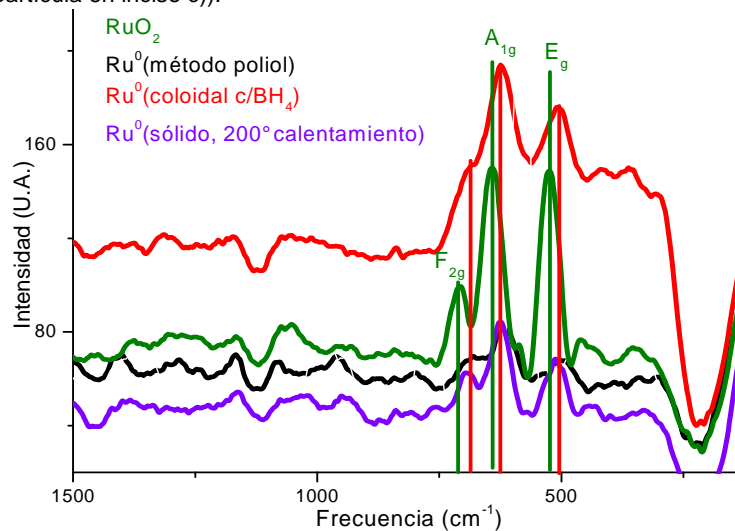


Figura 5.11. Espectroscopia Raman de las muestras de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas por las tres técnicas utilizadas durante este proyecto. Se observa la presencia de óxido de rutenio(IV) en todas las muestras.

5.4. Síntesis de nanopartículas de rutenio(0) por descomposición térmica en etanol, dimetilformamida y etilenglicol

Con este método de síntesis sucede algo similar a la técnica descrita en el inciso anterior (3.4.). Cuando se emplean etanol y dimetilformamida como medios reductores, la obtención de rutenio(0) no parece ocurrir y se obtienen polvos con coloración blanca y ámbar, respectivamente. Esto, probablemente se debe a que: *i*) no se purificaron y secaron los disolventes, por lo tanto el poder reductor de los disolventes disminuye y no es

suficiente como para reducir el cloruro de rutenio comercial hasta rutenio(0) ó *ii*) se formaron especies de rutenio-disolvente más estables que la reducción total de los cationes de rutenio.^{75,76,77,78}

En la *Figura 5.12.*, se observan los espectros electrónicos de absorción de la formación de nanopartículas de rutenio(0) a través de descomposición térmica. La señal en azul, corresponde al espectro de absorción del cloruro de rutenio y su banda de absorción en 400 nm (la disolución posee un color café claro), la cual, al empezar a calentar, se desplaza rápidamente a 342 nm (una disolución amarillo claro que está informada en la literatura como una banda resultado de la coordinación de rutenio(III) con los hidroxilos presentes en el disolvente⁷⁰). Esta banda disminuye conforme aumenta la temperatura de la dispersión y, cuando inicia la ebullición del disolvente, desaparece por completo y se precipita un polvo color negro del seno de reacción, el cual posteriormente se envía a difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Al finalizar la reacción, la única señal presente es aquella atribuible al disolvente (2537 nm).

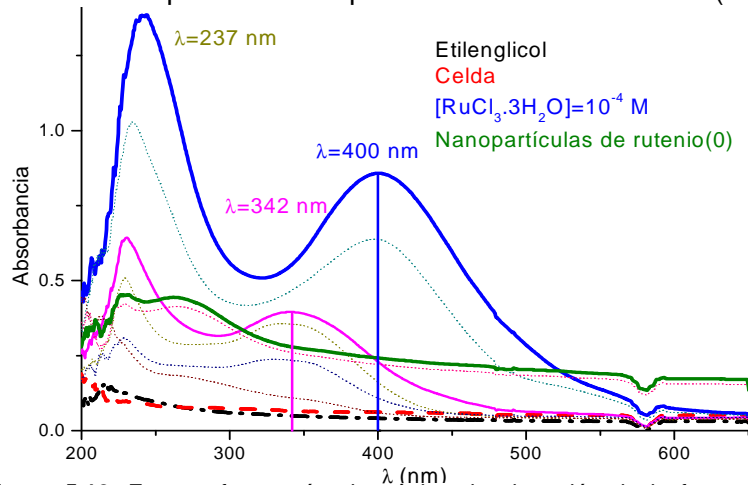


Figura 5.12. Espectrofotometría electrónica de absorción de la formación de nanopartículas de rutenio por descomposición térmica, en etilenglicol.

Para evitar esta última precipitación, apenas inicia la ebullición de la mezcla, el matraz se sumerge rápidamente en un baño de hielo-sal ($T = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Con esta modificación, las nanopartículas permanecen en dispersión por dos semanas, antes de precipitar.

Para caracterizar estas nanopartículas se obtiene el espectro de difracción de rayos X de policristal. El difractograma ya se observó anteriormente (*Figura 5.8.*) y no hay bandas de difracción adicionales a las informadas a la tarjeta JCPDS No. 06-0663. El tamaño promedio de nanopartícula calculados de acuerdo a la ecuación de Scherrer es de $16\pm 3.4\text{ nm}$.

Adicionalmente, se realizan estudios de microscopia electrónica de transmisión, sin embargo, aún no se cuenta con estos resultados.

Finalmente, se realizan estudios de espectroscopia Raman (*Figura 5.11.*). En éstos se observa también óxido de rutenio(IV).

5.5. Comparación entre las tres técnicas de síntesis de nanopartículas de rutenio(0)

De entre las tres dispersiones de nanopartículas de rutenio(0) en etilenglicol obtenidas, cuando se analizan los espectros de absorción electrónica correspondientes (*Figuras 5.2.*, *5.7.* y *5.11.*), se observa que hay una mayor dispersión de la luz o precipitado óptico en el espectro de las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas a través de la reducción coloidal con ayuda de borohidruro de sodio. Esto significa que los cúmulos más grandes se presentan para esta dispersión y que las otras nanopartículas tienen tamaños de cúmulos similares. Por otro lado, se observó que, las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes son redispersables en etilenglicol.

A través de difracción de rayos X de policristal y utilizando la ecuación de Scherrer, se determinó que los tamaños de partícula obtenidos se encuentran en el intervalo de 9-16 nm (*Figuras 5.1.* y *5.8.*). Las más pequeñas son las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes, cuando son calentadas a 100°C y 200°C .

No se puede hacer una comparación completa de las distintas nanopartículas utilizando el estudio de microscopia, ya que todavía no se cuenta con las microfotografías de las nanopartículas sintetizadas por método poliol. Pero si se comparan las nanopartículas coloidales y en ausencia de disolventes, ambas reducidas con borohidruro de sodio, se puede ver que están aglomeradas de maneras similares (*Figuras 5.4.* y *5.9.*) y que

tienen tamaños similares (*Figuras 5.5. y 5.10.*). Sin embargo, las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes no tienen tamaños regulares y si poseen puntas y aristas, probablemente, debido a que una vez que ocurre la reducción del rutenio, no ocurren fenómenos de difusión que permitan la formación de redes cristalinas regulares (y formación de partículas esféricas) y conforme se reducen los átomos de rutenio, se condensan en estructuras irregulares; lo cual es muy probable que cambie completamente su reactividad.

Finalmente, al comparar los espectros Raman de las nanopartículas sintetizadas por los tres métodos elegidos (*Figura 5.11.*), se determina que el óxido de rutenio(IV) parece estar presente en todas las nanopartículas sintetizadas, independientemente del método de síntesis elegido o su manipulación.

Es importante hacer notar que las nanopartículas sintetizadas en ausencia de disolventes implican el uso de una cantidad mucho menor de borohidruro de sodio al reducir las nanopartículas (un exceso de 5.75 equivalentes, para la síntesis en sólido de las nanopartículas más pequeñas; contra otro exceso de 520 equivalentes, para la síntesis coloidal) además de prescindir del uso del disolvente.

5.6. Estabilización coloidal de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas en ausencia de disolventes, por reducción química en estado coloidal y por descomposición térmica

De las 5 moléculas dendriméricas con las cuales se cuenta en el laboratorio para ser utilizadas como estabilizadores de superficie, con diferentes tamaños y heteroátomos presentes en las estructuras, y de los tres métodos de síntesis desarrollados en el presente proyecto; debido al tiempo de investigación, únicamente se pudo realizar el estudio de la interacción en dispersión coloidal de las nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas con reducción de borohidruro de sodio, en etilenglicol con el dendrímero de segunda generación con base o "core" triazina ilustrado en la *Figura 4.2.*

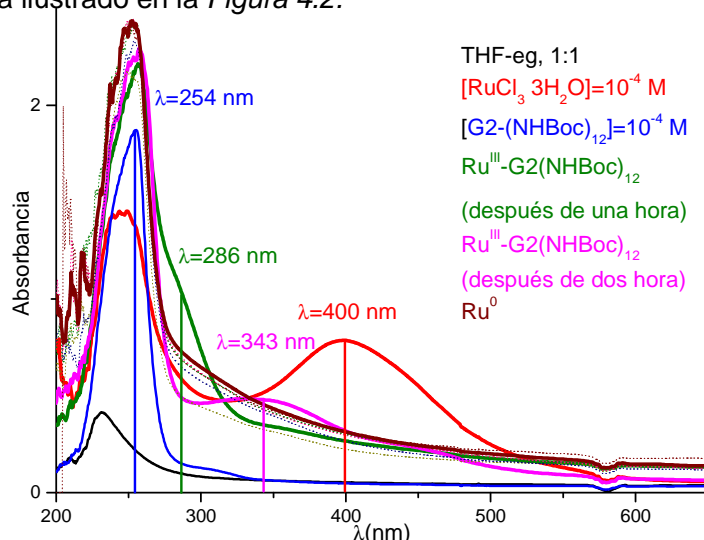


Figura 5.13. Espectrofotometría electrónica de absorción de nanopartículas sintetizadas por reducción con NaBH_4 y estabilizadas en dispersión con el dendrímero G2-(NHBoc)_{12} .

En la *Figura 5.13.*, se muestran los espectros electrónicos de absorción de este experimento. Como se indica en el procedimiento experimental, la disolución de cloruro de rutenio(III) y la de dendrímero, se mezclan y se dejan agitando durante dos horas (espectro en color rosa). Durante este tiempo se observa la desaparición de la banda en 400 nm, característica del cloruro de rutenio comercial, la aparición de otra banda en 286 nm (después de una hora) y, la final aparición de otra banda en 343 nm. Lo cual puede indicar la coordinación de los iones de rutenio a los grupos funcionales de las ramas del dendrímero⁵⁰ o la coordinación de moléculas de disolvente al catión de rutenio.^{75,76}

Después de este tiempo, se agrega el agente reductor y, como ya se mencionó, se observa la desaparición de bandas en la ventana espectral asignables a las especies de rutenio(III). Es importante hacer notar que el precipitado óptico o dispersión de la luz presente en esta muestra, es menor al que se observó cuando se sintetizaron las NPs de Ru(0) en ausencia del dendrímero; y que las nanopartículas se mantienen en dispersión más tiempo (aproximadamente tres semanas) de lo que lo hacen en ausencia del dendrímero; es decir, no se presenta un sólido negro al fondo del vial de almacenaje hasta que transcurren más de dos semanas, desde su síntesis.

Adicionalmente, se toman espectros electrónicos de emisión en la región del ultravioleta-visible. La longitud de excitación para estos estudios, se estableció en 300 nm, correspondiente al borde de banda del espectro de absorción del dendrímoro, lugar en el cual se detecta la señal de máxima emisión (Figura 5.14).

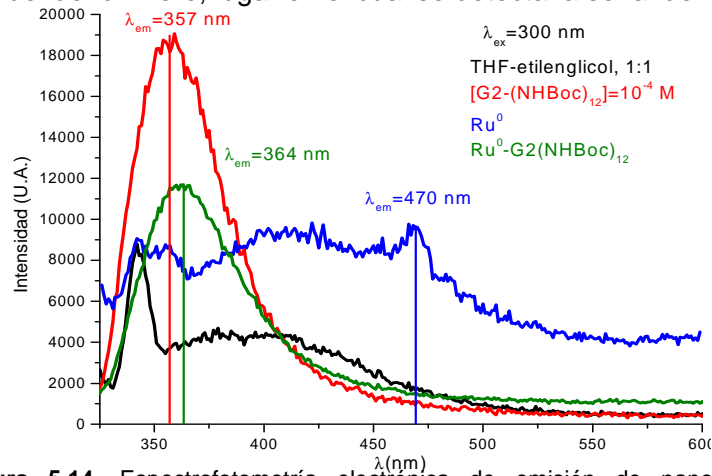


Figura 5.14. Espectrofotometría electrónica de emisión de nanopartículas sintetizadas por reducción con NaBH_4 y estabilizadas en dispersión con el dendrímoro G2-(NHBoc)_{12} .

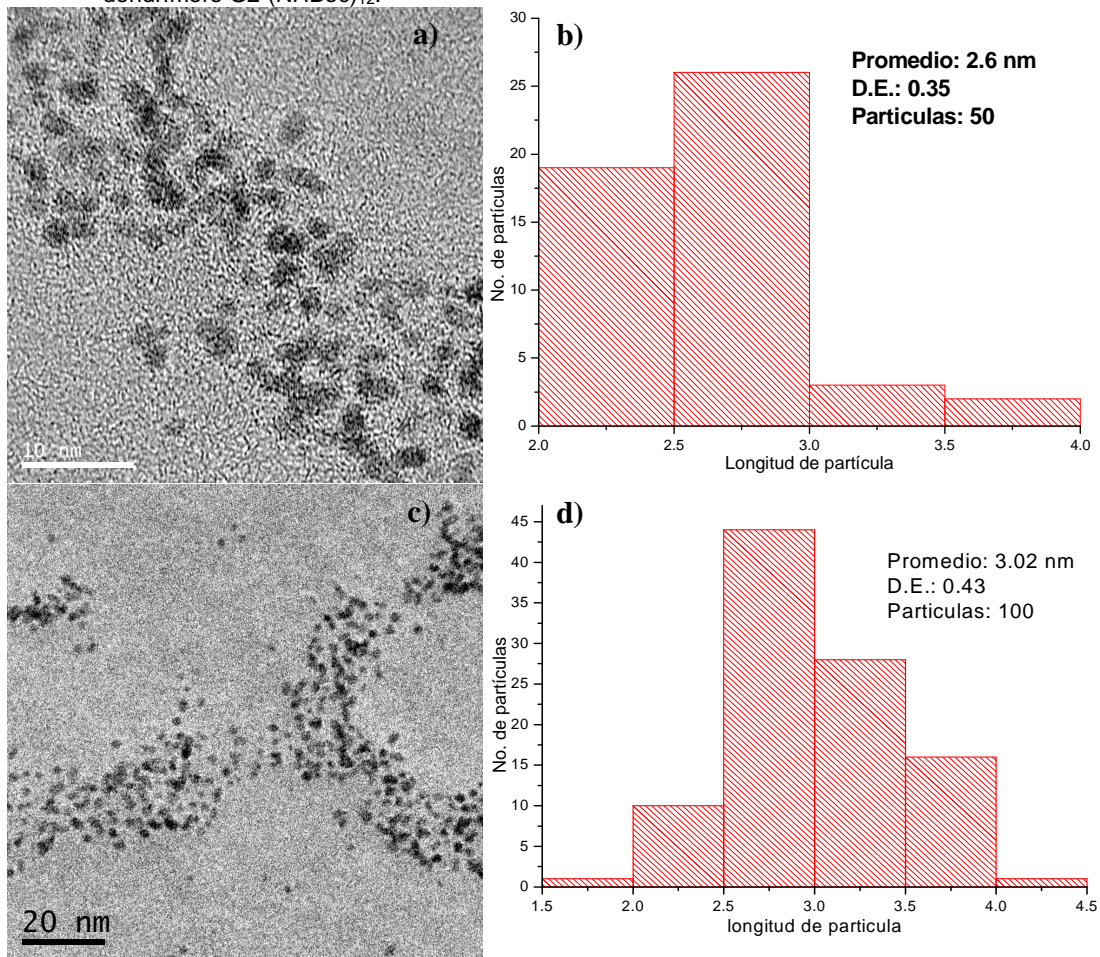


Figura 5.15. Micrografías de campo claro de nanopartículas de rutenio(0) sintetizadas es presencia del dendrímoro G2-(NHBoc)_{12} y la determinación de los tamaños promedio de éstas (histograma (b) de micrografía (a); e histograma (d) correspondiente a la micrografía (a).

Una vez que se han formado las nanopartículas en presencia del dendrímoro, se puede ver que la banda de emisión del dendrímoro disminuye en intensidad. Esto puede ser indicativo de una interacción, ya sea a través de una transferencia electrónica entre ambas especies o a través de cambios de orientación en

el espacio por parte del dendrímero, entre ambas especies, lo cual podría contribuir a la estabilización en dispersión de las nanopartículas de rutenio(0).

Es importante hacer notar que la banda de emisión máxima se obtiene cuando se excita en 300 nm y no cuando se excita en 254 nm. Esto puede tener varias explicaciones, entre las cuales destacan la posible formación de sistemas diméricos excitados o dendrímero-disolvente que pueden desplazar las bandas de emisión a menores energías debido a la estabilidad de las especies excitadas o a la disminución del rendimiento cuántico de la emisión cuando se excita a menores longitudes de onda debido a una destrucción parcial del dendrímero.^{80,81} Sin embargo, no es posible por ahora, realizar más experimentos que confirmen o refuten estos resultados, ya que el espectrofotómetro no está disponible por el momento. Por lo tanto, no se puede obtener una conclusión a partir de estos resultados.

Estas muestras son enviadas, también a microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En las Figuras 5.15. y 5.16., se exhiben los resultados obtenidos.

A través de estos estudios, se puede observar que la aglomeración de las nanopartículas es mucho menor en cada una de las micrografías respecto a las observadas en los sistemas sintetizados en ausencia del dendrímero, permitiéndonos determinar los tamaños de partícula. Estos se encuentran en un intervalo entre 2 y 3 nm (Figura 5.15. recuadros b y d). En algunas micrografías (no incluidas en el informe) se observan nanopartículas alargadas.

Finalmente, en microscopía de alta resolución, se observan los mismos planos de difracción (100) y (002) correspondientes a Ru(0), observables también en los estudios de microscopía electrónica de alta resolución de las nanopartículas obtenidas en ausencia de disolventes (Figura 5.16.).

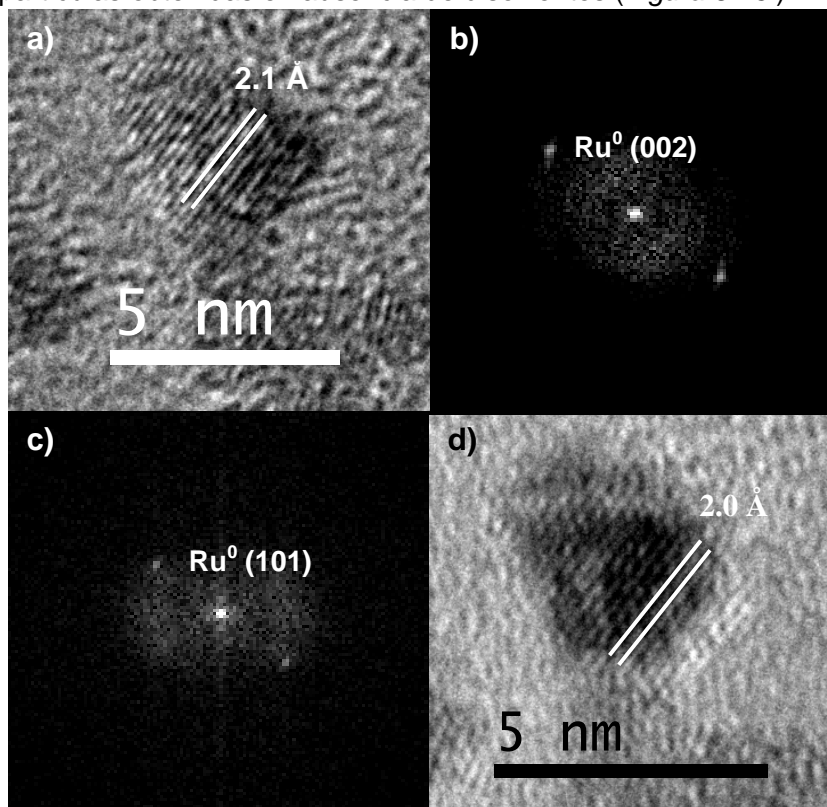


Figura 5.16. Micrografías de alta resolución de nanopartículas de rutenio(0) reducidas con NaBH_4 , en presencia del dendrímero $\text{G2-(NH}_2\text{Boc)}_{12}$.

6. Conclusiones preliminares

- * La síntesis de nanopartículas de rutenio(0) en ausencia de disolventes, también conocido como mecanoquímica, es posible y representa un ahorro en tiempo y reactivos.
- * La obtención de nanopartículas en estado de oxidación cero es posible, ya que al prescindir de disolventes, se suprime la existencia de intermediarios reactivo-disolvente que puedan ser más estables o disminuyan el rendimiento de la reducción a rutenio(0).

- * No se sabe que tipo de reacción ocurre cuando las partículas sintetizadas en ausencia de disolventes son lavadas con agua, acetona y puestas a secar en atmósfera ambiental, momento en el cual reaccionan violentamente; pero si se toman en cuenta las evidencias que se tienen hasta el momento, es decir estudios de difracción de rayos X de policristal y espectroscopia Raman, se puede decir que, la reacción no es una oxidación de las nanopartículas cerivalentes, sino un crecimiento o sinterización de éstas. Sin embargo, para poder saber que ocurre, es necesario realizar más estudios.
- * La presencia de óxido de rutenio(IV) en las nanopartículas de rutenio(0), obtenidas en ausencia de disolventes, únicamente fue detectado a través de espectroscopia Raman, por lo cual se puede suponer que se encuentra en la superficie y/o en cantidades lo suficientemente pequeñas como para no ser detectado por difracción de rayos X o de electrones. Sin embargo, es necesario confirmar esto con una técnica de cuantificación, como espectroscopia de fotoemisión con rayos X (XPS).
- * Cuando se preparan dispersiones coloidales de Ru(0), con concentración inicial de la sal de partida $\sim 10^{-4}$ M, éstas presentan aglomeraciones similares a las obtenidas en ausencia de disolventes y redispersadas, como se puede observar a través de las micrografías (Figuras 5.4., 5.9. y 5.15.). Y los tamaños de nanopartícula que se obtienen a través de difracción de rayos X son similares, pero es necesario obtener micrografías con nanopartículas menos aglomeradas, para poder establecer los tamaños de nanopartícula a través de éstas y determinar el tipo de distribución de tamaños que existen.
- * Parece posible el uso de dendrímeros para evitar la precipitación de dispersiones de nanopartículas de rutenio(0), ya que se han obtenido nanopartículas de rutenio(0) con menores aglomeraciones, como se puede observar en las micrografías (Figuras 5.4., 5.9. y 5.15.).
- * En este mismo aspecto, se ha observado que las nanopartículas que son sintetizadas en presencia del dendrímero $G_2\text{-(NHBOc)}_{12}$, etilenglicol y THF permanecen en dispersión coloidal mayor tiempo, es decir alrededor de tres semanas, que cuando se sintetizan únicamente en etilenglicol, con una persistencia en dispersión de aproximadamente una semana, o en la mezcla de disolventes etilenglicol-THF, la cual permite que las nanopartículas permanezcan en dispersión dos o tres días. Este resultado puede sugerir algún tipo de interacción. Sin embargo, no se puede obtener una conclusión, en tanto no se realicen más estudios.

7. Bibliografía

1. Bhattacharya, Resma; Mukherjee, Priyabrata. *Ad. Drug. Del. Rev.* **2008**, *60*, 1289-1306
2. Poole Jr., Charles P.; Owens, Frank, editors. *Introducción a la Nanotecnología*. Ed. Reverté, Barcelona, España: 2007.
3. Moores, Audrey; Goettman, Frédéric. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1121-1132.
4. Cao, Guozhong, editor. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. 2nd ed. Ed. Imperial College Press, London, UK: 2006.
5. Feldheim, Daniel L. ed. and Foss Jr., Colby A. editors. *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications*. Ed. Marcel Dekker AG., New York, USA: 2002.
6. Astruc, Didier; Lu, Feng; Ruiz Aranzaes, Jaime. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872.
7. Ozin, Geoffrey A.; Arsenault, André C, editors. *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK: 2005.
8. Gubia, S.P.; Kataeva, N.A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2006**, *32*, (12), 849-857.
9. Lines, M.G. *J. Alloys and Compounds* **2008**, *449*, 242-245.
10. Green, Mark. *Commun.* **2005**, 3002-3011.
11. Lu, An-Hui; Salabas, E.L.; Schüth, Ferdi. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244.
12. Suryanarayana, C. *P. Mat. Sci.* **2001**, *46*, 1-184.
13. Philippot, Karine; Chaudret, Bruno. *C. R. Chimie.* **2003**, *6*, 1019-1034.
14. Klabunde, Kenneth J, editor. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, New York, USA: 2001.
15. Ricceri, Ricardo; Mateáis, Paolo. *Mat. Sci. Eng. A.* **2004**, *379*, 341-346.
16. Wang, Zhong Lin, editor. *Characterization of nanophase materials*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH. USA: 2000.
17. Roduner, Emil. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583-592.
18. Corma, Avelino; Garcia, Hermenegildo. *Top Catal.* **2008**, *48*, 8-31.
19. Somorjai, Gabor A.; Contreras, Anthony M.; Montano, Max; Rioux, Robert M. *P.N.A.S.* **2006**, *103*, (28), 10577-10587.
20. Moshfegh, A. Z. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 233001.
21. Korotcov, A.; Hsu, H.P.; Huang, Y.S.; Liao, P.C.; Tsai, D.S.; Tiong, K.K. *J. Alloys and Compounds* **2007**, *442*, 310-312.
22. Gaul, A.; Axet, M. R.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Castillon, S.; Claver, C. *Chem. Commun.* **2008**, 2759-2761.
23. Chen, W.; Ghosh, D.; Sun, J.; Tong, M. C.; Deng, F.; Chen, S. *Electrochimica Acta.* **2007**, *53*, 1150-1156.
24. Salomonsson, A.; Roy, S.; Aulin, C.; Cerdà, J.; Käll, P.-O.; Ojamae, L.; Strand, M.; Sanati, M.; Lloyd Spetz, A. *Sensors and Actuators B* **2005**, *107*, 831-838.
25. Chen, Yong; Yong Liew, Kong; Li, Jinlin. *Mat. Lett.* **2008**, *62*, 1018-1021.

26. Harpeness, R.; Peng, Zhao; Liu, Xiansong; Pol, Vilas G. *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, *287*, 678-684.
27. Liu, Zhaolin; Guo, Bing; Chan, Sien Hwa, Chan; Tang, Ee Ho; Hong, Liang. *J. Power Sources* **2008**, *176*, 306-311.
28. Payró, E. Rude; Llorens Llacuna, J. *J. Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 2220-2225.
29. Wang, C.Y.; Ali, M.; Kups, T.; Röhlings, C.-C.; Cimilla, V.; Stauden, Th; Ambacher, O. *Sensors and Actuators B* **2008**, *130*, 589-593.
30. Wostek-Wojciechowska, D.; Jeszka, J. K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P. *J. Colloid. Inter. Sci.* **2005**, *287*, 107-113.
31. Aiken III, John D.; Finke, Richard G. *J. Mol. Catal.-A* **1999**, *145*, 1-44.
32. Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688.
33. Tomalia, Donald A. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 294-324.
34. Astruc, D.; Blais, J.-C.; Daniel, M.-C.; Gatard, S.; Nlate, S.; Ruiz, J. *C.R. Chimie* **2003**, *6*, 1117-1127.
35. Majoral, Jean-Pierre; Caminade, Anne-Marie. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845-880.
36. Grayson, Scott M.; Fréchet, Jean M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867.
37. Dufès, Christine; Uchegbu, Ijeoma F.; Schätzlein, Andreas G. *Ad. Drug Del. Rev.* **2005**, *57*, 2177-2202.
38. <http://education.jlab.org/itselemental/ele044.html>
39. Seddon, Elaine A.; Seddon, Kenneth R. The chemistry of Ruthenium. Ed. Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands: 1984.
40. Griffith, W.P. The Chemistry of the Rarer Platinum Metals. Ed. Interscience, London: 1967.
41. Filifith, W.P. *Platinum Metals Rev.* **1975**, *19*, (2), 60-62.
42. Filinchuck, Y; Talyzin, A. V.; Chernyshov, D.; Dmitriev, V. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 092104.
43. Kim, E.; Kumar, R.; Weck, P.F.; Cornelius, A.L.; Nicol, M.; Vogel, S.C.; Zhang, J.; Hartl, M.; Stowe, A.C.; Daemen, L.; Zhao, Y. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, (50), 13873-13876.
44. Davis, Robert Earl; Bromels, Edward; Kibby, Charles. *Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, (6), 885-892.
45. Davis, Robert Earl; Gottbrath, Judith Ann. *J. Am Chem. Soc.* **1962**, *84*, 895-898.
46. van Duin, M.; Peters, J.A.; van Bekkum, H. *Tetrahedron* **1984**, *40*, (15), 2901-2911.
47. Stepanov, N.; Uvarov, V.; Popov, I.; Sasson, Y. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2008**, *33*, 7378-7384.
48. O'Neal, Maryadele J.; Smith, Ann; Heckelman, Patricia E.; Obenchain Jr., John R.; Gallipeau, Jo Ann R.; D'Arecca, Mary Ann D.; Budavari, Susan, editores. The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th ed. Ed. Merck & Co., Inc., USA: 2001.
49. Lide, David R., Editor-in-chief. CRC. Handbook on Chemistry and Physics. 71st ed., US:1990-1991.
50. Muzart, Jacques. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8313-8323.
51. Pastoriza-Santos, Isabel; Liz-Marzán, Luis M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 679-688
52. Redón, Rocio; García-Peña, N.G.; Ugalde-Saldivar, V.M.; García, J.J. *J. Mol. Catal.-A* **2009**, *300*, 132-141.
53. Nirmala Grace, A; Pandian, K. *Mat. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 191-198.
54. Jackelen, Anne-Marie L.; Jungbauer, Michelle; Glavee, George N. *Langmuir* **1999**, *15*, 2322-2326.
55. Kim, Pil; Joo, Ji Bong; Kim, Wooyoung; Kim, Jongsik; Song, In Kiu; Yi, Yongheop. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 987-990.
56. Zhang, Yuqing; Yu, Jiulong; Niu, Haijun; Liu, Hanfan. *J. Colloid Inter. Sci.* **2007**, *313*, 503-510.
57. Suryanarayana, C.; Ivanov, E.; Boldyrev, V.V. *Mat. Sci. Eng. A* **2001**, *304-306*, 151-158.
58. Lin, Israel J.; Nadiv, Samuel. *Mat. Sci. Eng.* **1979**, *39*, 193-209.
59. Boldyrev, V.V. *Chem. Rev.* **2006**, *75*, (39), 177-189.
60. Beyer, Martin K.; Clausen-Schaumann, Hauke. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, (8), 2921-2948.
61. Chouai, Abdellatif; Simanek, Eric E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2357-2366.
62. Jaboyedoff, M.; Kübler, B.; Thélin, Ph. *Clay Minerals* **1999**, *34*, 601-617.
63. Schlosser, Manfred, editor. Organometallics in Synthesis. A Manual. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, UK: 2002.
64. A. Creighton, D.G. Eadon, *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881.
65. Yang, Yun; Lee, Jim Yang; Deivaraj, T.C.; Too, Heng-Phon. *J. Colloid Inter. Sci.* **2004**, *271*, 308-312.
66. Lin, Yuhan; Zhao, Nana; Nie, Wei; Ji, Xiangling. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16219-16224.
67. Nakamoto, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd ed. Ed. John Wiley & Sons. USA: 1978.
68. Lafaye, Gwendoline; Williams, Christopher T.; Amiridis, Michael D. *Catal. Lett.* **2004**, *96*, (1-2), 43-47.
69. http://ocw.mit.edu/high-school/biology/chemistry-of-life/free-energy-changes/7_014_spring_2005_l17_redox_handou.pdf
70. Louis, Meites. Electrochemical Data. Part 1: Organic, Organometallic and Biochemical Substances. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. New York, USA: 1974.
71. Kyriacov, Demetrios K. Basics of Electroorganic Synthesis. Ed. John Wiley & Sons. USA: 1981.
72. Crabtree, Robert H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 3rd ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA: 2001.
73. Brown, Paul W.; Rossiter, Walter J.; Galuk, Kevin G. *Sol. Energy Mater. Sol. C* **1986**, *13*, 197-202.
74. Charlot, Gaston. Química Analítica General. Tomo I. Soluciones acuosas y no acuosas. 2^a ed. Ed. Toray-Mason, España: 1975.
75. Judd, R. J.; Cao, R.; Biner, M.; Armbruster, T.; Bürgi, H.-B.; Merbach, A.E.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5080-5083.
76. Levason, William; Quirk, Jeffrey J.; Reid, Gillian. *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1224-1226.
77. Kahrovic, Emira; Orioli, Pierluigi; Bruni, Bruno; Di Varia, Massimo; Messori, Luigi. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 420-423.
78. Grosjean, Nicolas; Descorne, Claude; Besson, Michèle. *Appl. Catal.-B* **2010**, *97*, 276-283.
79. Muetterties, Earl, L., ed. Boronhydride Chemistry. Ed. Academic Press, USA: 1975.
80. Schulman, Stephen G. Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice. Ed. Pergamon Press, UK: 1977.
81. Wehry, E.L, editor. Modern Fluorescence Spectroscopy, 2. Ed. Plenum Press, New York, USA: 1976.