



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**REACCIONES CATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS HETEROBIMETÁLICAS
Pt-Ir**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Fermín Ramírez Crescencio

TUTOR: Dra. María del Rocío Redón de la Fuente
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Octubre del 2017



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.

A mi familia

Agradecimientos

A los miembros del comité tutor: Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, Dr. Rodolfo Zanella Specia y Dra. Lioudmila Fomina, por las evaluaciones y demás trabajo realizado a lo largo del proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. Pilar Carreón Castro, Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, Dra. Lioudmila Fomina y Dra. Rosa María Gómez Espinosa, por su apoyo en la revisión de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de doctorado otorgada para la realización del presente proyecto (Número de CVU: 290202, becario: 227152), por la asignación de una beca correspondiente a la "Convocatoria BECAS MIXTAS 2014 - MZO2015 MOVILIDAD EN EL EXTRANJERO (290842)" para realizar una estancia de investigación en la TEXAS CHRISTIAN UNIVERSITY, Estados Unidos de América, por el período del 01 de abril 2014 al 31 de marzo 2015 y por el proyecto CONACyT 167356. A la DGAPA, UNAM, por los proyectos PAPIIT IN117514 e IN114217.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio (FES-Cuautitlán, UNAM) por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de muestras mediante difracción de rayos X de polvos.

Al Dr. Alberto Herrera Gómez (CINVESTAV-Juriquilla) por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de muestras mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y al Dr. Gustavo Gómez Sosa y Dra. Mariela Bravo Sánchez por la asesoría técnica.

Al Dr. Eric E. Simanek (TCU) por las facilidades otorgadas para realizar una parte del presente trabajo en su laboratorio y al Dr. Alan Enciso Barros por la asesoría técnica.

Al Dr. Jefferey L. Coffe (TCU) por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de muestras mediante microscopia electrónica de transmisión y al Dr. Mirza Hasan y Dr. Roberto González Rodríguez por el apoyo técnico.

Lugar donde se realizó el trabajo

La síntesis de nanopartículas y su evaluación catalítica se llevó a cabo en el laboratorio de Materiales y Nanotecnología, perteneciente al departamento de Tecnociencias, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM, CU.

La síntesis de dendrímeros base triazina, los correspondientes compositos metal@dendrímero y su evaluación catalítica se llevó a cabo en el laboratorio 412, Department of Chemistry, Texas Christian University, USA.

Presentaciones en congresos

La parte del proyecto correspondiente a la síntesis y caracterización de NPs (sección 6.1) se presentó bajo el título "Solventless synthesis of platinum(0), iridium(0), and platinum(0)-iridium(0) alloy nanoparticles" en la "4th Nanotoday conference" la cual tuvo lugar del 6 al 10 de Diciembre del 2015 en la ciudad de Dubai, Emiratos Árabes Unidos.

Artículos publicados

Derivado del presente proyecto, se publicaron tres artículos; siendo el sustentante primer autor en dos de ellos. Los artículos se listan a continuación, en orden cronológico y se reproducen en la sección de anexos (9.5).

- A.E. Enciso, F. Ramírez-Crescencio, M. Zeiser, R. Redón, E.E. Simanek, Accelerated synthesis of large generation triazine dendrimers using microwave assisted reactions: a 24 hour challenge. *Polymer Chemistry*, **2015**, 6, 5219-5224. DOI: 10.1039/C5PY00899A
- F. Ramírez-Crescencio, A.E. Enciso, M. Hasan, V.C.P. da Costa, O. Annunziata, R. Redón, J.L. Coffey, E.E. Simanek, Thermoregulated Coacervation, Metal-Encapsulation and Nanoparticle Synthesis in Novel Triazine Dendrimers. *Molecules*, **2016**, 21, 599. DOI: 10.3390/molecules21050599
- F. Ramírez-Crescencio, R. Redón, A. Herrera-Gomez, G. Gomez-Sosa, M. Bravo-Sanchez, A.L. Fernandez-Osorio, Facile obtaining of Iridium(0), Platinum(0) and Platinum(0)-Iridium(0) alloy nanoparticles and the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, **2017**, 201, 289-296. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.006

Resumen

En el presente documento se describe la síntesis de nanopartículas (NPs) de Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) a través de una ruta mecanoquímica. Las condiciones experimentales estudiadas permiten obtener NPs desnudas (sin estabilizante) o bien, compositos al trabajar con dendrímeros basados en cloruro cianúrico (NP@Dendrímero).

Las NPs desnudas se preparan mezclando el precursor metálico adecuado con un agente reductor (Borohidruro de Sodio) en un mortero de ágata (10 minutos), para después lavar el residuo con agua y acetona. En el caso de los compositos NP@Dendrímero, se sigue un procedimiento similar, aunque primero se mezcla el precursor metálico con el dendrímero deseado y el producto se purifica lavando en un sistema de dos fases (agua/diclorometano).

Los dendrímeros base triazina se sintetizan utilizando tres unidades repetitivas: cloruro cianúrico, Boc-piperazina y 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina. El procedimiento previamente informado para obtener dichos dendrímeros es modificado, sustituyendo el calentamiento tradicional a reflujo por calentamiento en un equipo de microondas, sin detrimento de los productos obtenidos y disminuyendo el tiempo total de reacción de forma drástica.

La caracterización de las NPs desnudas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, muestra la obtención de NPs libres de óxidos e impurezas. En cuanto a los compositos, se obtienen sistemas NP@Dendrímero estables en dispersión utilizando diclorometano como disolvente y los dendrímeros de primera o tercera generación; su posterior caracterización a través de espectroscopia de absorción y TEM muestra la formación de las correspondientes NPs.

La actividad de las NPs desnudas y de los compositos NP@Dendrímero en la reducción catalítica de 4-nitrofenol muestran que las NPs obtenidas son catalíticamente activas y presentan diferencias que se pueden asociar al tipo de metal y a las propiedades del dendrímero empleado.

Abstract

The present work describes the syntheses of Platinum(0), Iridium(0), and Platinum(0)-Iridium(0) nanoparticles (NPs) through a mechanochemical route. Under the studied conditions it is possible to obtain whether naked NPs or composites (NP@Dendrimer) when dendrimers based on the cyanuric chloride are employed.

The syntheses of naked NPs is carried out by mixing an accurate metal precursor with the reducing agent (sodium borohydride) in an agate mortar (10 minutes); then, the residues are washed off with water and acetone. The syntheses of composites follow a similar methodology, but the metallic precursor is mixed first with a given dendrimer and the products are purified by washing in a two phase system (water/dichloromethane).

The triazine-based dendrimers are synthesized using three repetitive units: cyanuric chloride, Boc-piperazine and 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine. The previously published method to obtain them is modified; specifically, when reflux heating steps are reported reactions are carried out using a microwave system. The products are obtained with a total reaction time, drastically diminished.

The characterization of naked NPs using X-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy showed that the obtained NPs are free of oxides and impurities. The dispersions of composites (NP@dendrimer) obtained were stable when generation 1 and 3 dendrimers were employed as stabilizers. Further characterization by absorption spectroscopy and TEM showed the corresponding formation of NPs.

The activity of naked NPs and NP@Dendrimer composites on the catalytic reduction of 4-nitrofenol showed that NPs are catalytically active with differences in activity, associated to the metal or dendrimer employed in each case.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Abreviaturas empleadas

Boc	Grupo funcional ter-butil carbamato.
COD	1,5-Ciclooctadieno
DIPEA	N,N-Diisopropiletilamina. También conocida como base de Hünig.
eV	electronvolt, unidad de energía
FWHM	Siglas en inglés de <i>Full Width at Half Maximum</i> . Es el valor numérico del ancho, a la mitad de la altura del máximo, de una función de tipo Gauss o Lorentz.
G _n -	Dendrímero de <i>n</i> -ésima generación.
HRTEM	Siglas en inglés de <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> . En español: microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
Hz	Hertz, ciclos por segundo (s ⁻¹)
m/z	Relación masa/carga, se emplea en espectrometría de masas
M	Concentración molar (mol de compuesto/litro de disolvente)
MeOH	Metanol
NAc	Grupo funcional terminal acetamida.
NH	Grupo funcional terminal amina secundaria.
nm	nanómetro
NP	Nanopartícula.
NPs	Nanopartículas.
PAMAM	Siglas en inglés de <i>poly(amidoamine)</i> . Se refiere a dendrímeros construidos con unidades repetitivas amida y amina.

M. en C. Fermín Ramírez Crescencio

PDF	Siglas en inglés de <i>Powder Diffraction File</i> , perteneciente al <i>International Centre for Diffraction Data</i> . Hace mención al número del archivo utilizado como referencia para identificar las especies presentes en los difractogramas de rayos X.
ppm	Partes por millón
PVP	Polivinilpirrolidona. Polímero comúnmente empleado en la síntesis de nanopartículas
TEM	Siglas en inglés de <i>Transmission Electron Microscopy</i> . En español: microscopía electrónica de transmisión de baja resolución.
u	Unidad de masa atómica unificada
XPS	Siglas en inglés de <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> . En español: espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
δ	Desplazamiento químico
\varnothing	Diámetro promedio de partícula estimado, de los difractogramas de rayos X, utilizando la ecuación de Scherrer.
λ	Longitud de onda

Índice

1. Antecedentes	1
1.1 Nanopartículas metálicas	2
1.2 Síntesis de nanopartículas.....	7
1.3 Nanopartículas Ptlr	12
1.4 Estabilización de nanopartículas Ptlr.....	16
1.5 Dendrímeros	18
1.6 Dendrímeros basados en cloruro cianúrico	20
1.7 Actividad catalítica de compositos NP@Dendrímero.....	22
2. Planteamiento del problema.....	26
3. Hipótesis	29
4. Objetivos	31
5. Metodología experimental	33
5.1 Síntesis de nanopartículas Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0)	34
5.1.1 Elección del precursor metálico para obtener NPs de Pt(0) e Ir(0)	34
5.1.2 Efecto del tratamiento térmico en la síntesis de NPs de Pt(0) e Ir(0)	35
5.1.3 Obtención de NPs Pt(0)Ir(0).....	36
5.2 Síntesis de dendrímeros de generación impar basados en cloruro cianúrico	36

5.2.1	Síntesis de dendrímeros de generación impar.....	37
5.2.2	Estudio de las propiedades de un dendrímero de quinta generación modificado (G_{5M} -Ac) en la síntesis coloidal de NPs metálicas.....	47
5.3	Síntesis de compositos NP@Dendrímero	51
5.4	Actividad catalítica de las NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0)	53
5.4.1	NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) sin estabilizar	53
5.4.2	Compositos NP@Dendrímero.....	53
6.	Resultados y análisis.....	55
6.1	Síntesis de NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) mediante mecano-síntesis. ...	56
6.1.1	Síntesis de NPs monometálicas a partir de dos diferentes precursores	56
6.1.2	Síntesis de NPs monometálicas utilizando diferentes tratamientos térmicos	57
6.1.3	Síntesis de NPs Pt(0)Ir(0)	59
6.1.4	Análisis de muestras mediante XPS	60
6.1.5	Análisis de muestras mediante TEM.....	62
6.2	Síntesis de dendrímeros basados en cloruro cianúrico	64
6.2.1	Síntesis de dendrímeros de generación impar.....	64
6.2.2	Estudio de las propiedades de un dendrímero de quinta generación modificado en la síntesis coloidal de NPs metálicas	66
6.3	Síntesis de compositos NP@Dendrímero	69

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

6.3.1	Caracterización de compositos M@Dendrímero mediante espectroscopía de absorción electrónica	71
6.3.2	Caracterización de compositos M@Dendrímero mediante microscopía electrónica de transmisión	73
6.3.3	Estabilización de los compositos M@Dendrímero	77
6.4	Actividad catalítica de compositos NP@Dendrímero.....	78
6.4.1	Nanopartículas sin estabilizante.....	80
6.4.2	Compositos NP@Dendrímero.....	82
6.4.3	Precusores de NPs	84
7.	Conclusiones.....	86
8.	Referencias	89
9.	Anexos	102
9.1	Análisis de NPs mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X...	103
9.1.1	NPs de Pt(0) obtenidas sin tratamiento térmico	103
9.1.2	NPs de Ir(0) obtenidas sin tratamiento térmico	104
9.1.3	NPs de Pt(0)Ir(0) obtenidas sin tratamiento térmico	105
9.1.4	Muestra de NPs Pt(0) + NPs Ir(0) ambas obtenidas sin tratamiento térmico	106
9.2	Detalles de caracterización de dendrímeros base triazina de generación impar	108
9.2.1	Dipiperazina	108

9.2.2	Detalles de caracterización del compuesto Pre-macromonómero (Pm)	110
9.2.3	Detalles de caracterización del compuesto Macromonómero (Mm)	111
9.2.4	Detalles de caracterización del compuesto G ₁ -NBoc	113
9.2.5	Detalles de caracterización del compuesto G ₁ -NH	115
9.2.6	Detalles de caracterización del compuesto G ₃ -NBoc	116
9.2.7	Detalles de caracterización del compuesto G ₃ -NH	118
9.2.8	Detalles de caracterización del compuesto G ₅ -NBoc	119
9.2.9	Detalles de caracterización del compuesto G ₅ -NH	121
9.2.10	Detalles de caracterización del compuesto G ₇ -NBoc	122
9.2.11	Detalles de caracterización del compuesto G ₇ -NH	123
9.2.12	Detalles de caracterización del compuesto G ₉ -NBoc	124
9.3	Detalles de caracterización del dendrímero, base triazina, de quinta generación modificado	126
9.3.1	Compuesto G _{5M} -Boc	126
9.3.2	Compuesto G _{5M} -H	128
9.3.3	Compuesto G _{5M} -Ac	129
9.4	Obtención de compositos NP@G _{5M} -Ac	130
9.5	Artículos publicados	131

1. Antecedentes

1.1 Nanopartículas metálicas

La nanociencia trata sobre la síntesis, caracterización, exploración y explotación de los materiales nanoestructurados. Estos materiales se caracterizan por contar con al menos una de sus dimensiones en el intervalo de los nanómetros; un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro ó 10^{-9} m [1]. En esta escala de tamaño, se pueden encontrar algunas moléculas orgánicas comunes o moléculas de interés biológico; sin embargo, lo que vuelve únicas a las nanopartículas es que algunas propiedades físicas y químicas de estos materiales pueden diferir de forma significativa de aquellas de sus contrapartes en bulto (masivas, macroscópicas) de la misma composición (Figura 1) [1], [2].

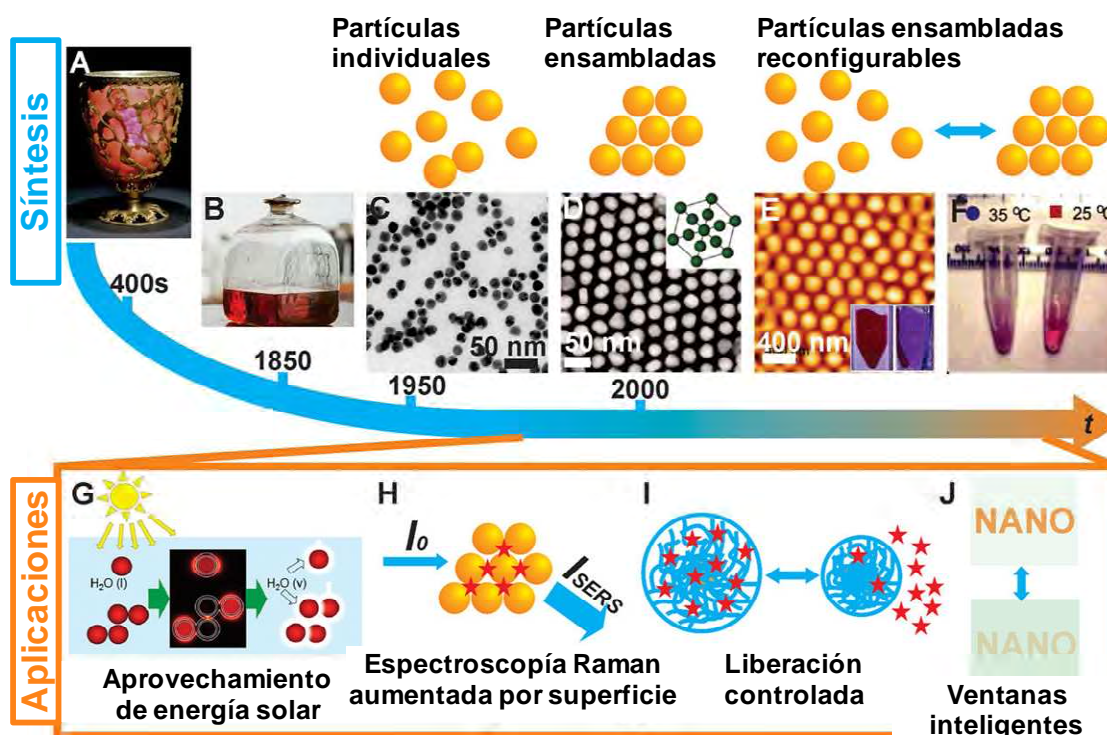


Figura 1. Diferencia de color entre el oro metálico (izquierda) y las nanopartículas de oro en un vidrio (derecha). Adaptado de la referencia [3].

Mientras que la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras de dimensiones nanométricas no es nueva, de hecho tales estructuras han existido en la tierra tanto tiempo como ella misma [4]. Un ejemplo lo constituye el abulón, un molusco, que construye caparazones bastante fuertes con superficie interior iridiscente mediante la organización de carbonato de calcio en ladrillos nanoestructurados unidos mediante un pegamento hecho de una mezcla de proteínas carbohidratos [4].

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Aunque no es claro cuándo los humanos comenzaron a tomar ventaja de los materiales nanoestructurados, las nanopartículas plasmónicas, aquellas capaces de concentrar y dispersar luz, representan un claro ejemplo de la evolución y la sofisticación con la cual los químicos y científicos de materiales han sido capaces de ajustar las propiedades de dichos materiales. Históricamente, destacan la copa de Licurgo en el siglo IV, pasando por las dispersiones coloidales (NPs de oro) de Michael Faraday, hasta llegar a los materiales de nuestros días que incluyen un control detallado sobre el tamaño, forma y composición química de las NPs resultantes (Esquema 1) [5].



Esquema 1. Etapas destacadas en el desarrollo de NPs plasmónicas y sus aplicaciones. (A) copa de Licurgo; (B) dispersión coloidal de NPs de Au hecha por Faraday en los 1850s; (C) imagen TEM de NPs esféricas; (D) súper red NPs de Au/DNA; (E) nanocristales de Au fabricados utilizando un polímero termosensible; (F) NP de Au mostrando diferentes colores a 35 y 25 °C; (G) evaporación solar de agua utilizando nanocáscaras SiO₂@Au; (H) ensamblados plasmónicos de NPs utilizados en espectroscopía Raman amplificada en superficie (SERS); (I) liberación localizada de una molécula utilizando nanomateriales plasmónicos reconfigurables; (J) ventanas inteligentes hechas de nanomateriales plasmónicos reconfigurables que cambian de color y transparencia reversiblemente bajo un estímulo externo. Adaptado de la referencia [5].

Adicionalmente a sus propiedades plasmónicas, un área de gran interés en la nanotecnología es la catálisis. El desempeño catalítico (actividad y selectividad) se ve influenciado por el tamaño, forma, estructura y composición de las partículas de catalizador empleadas [6].

Al ser un proceso controlado por la superficie, la catálisis heterogénea está íntimamente relacionada a la estructura superficial del catalizador. En la catálisis heterogénea que involucra centros metálicos, los reactivos son típicamente activados mediante difusión hacia la superficie del catalizador y posterior formación de enlaces a través de coordinación superficial. Los átomos superficiales del metal en las diferentes caras del sólido se encuentran usualmente en diferentes entornos de coordinación, ofreciendo diferentes capacidades de activación hacia los reactivos [7].

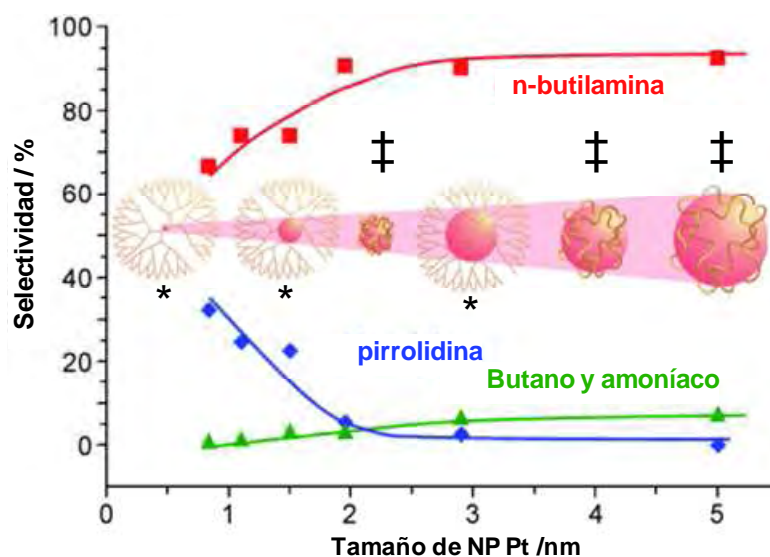
La mayoría de los metales en estado sólido forman redes cristalinas con empaquetamiento compacto; así Ag, Al, Au, Co, Cu, Pb, Pt y Rh presentan típicamente una estructura cúbica centrada en las caras [4]. Considerando este tipo de arreglo y omitiendo efectos electrónicos, se han podido calcular “números mágicos estructurales” para nanopartículas aproximadamente esféricas y su relación superficie/volumen como función del tamaño de NP. Los valores obtenidos (Tabla 1) muestran claramente el aumento en el número de átomos en superficie al trabajar con NPs de tamaño pequeño.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Tabla 1 Número de átomos ("números mágicos estructurales") en NPs metálicas con empaquetamiento compacto cúbico centrado en las caras. Tomado de la referencia [4].

Número de capa	Diámetro atómico (<i>d</i>)	Número de átomos en la NP		
		Totales	En superficie	% de la superficie
1	1 <i>d</i>	1	1	100
2	3 <i>d</i>	13	12	92.3
3	5 <i>d</i>	55	42	76.4
4	7 <i>d</i>	147	92	62.6
5	9 <i>d</i>	309	162	52.4
6	11 <i>d</i>	561	252	44.9
7	13 <i>d</i>	923	362	39.2
8	15 <i>d</i>	1415	492	34.8
9	17 <i>d</i>	2057	642	31.2
10	19 <i>d</i>	2869	812	28.3
11	21 <i>d</i>	3871	1002	25.9
12	23 <i>d</i>	5083	1212	23.8
25	49 <i>d</i>	4.90 x 10 ⁴	5.76 x 10 ³	11.7
50	99 <i>d</i>	4.04 x 10 ⁵	2.40 x 10 ⁴	5.9
75	149 <i>d</i>	1.38 x 10 ⁶	5.48 x 10 ⁴	4.0
100	199 <i>d</i>	3.28 x 10 ⁶	9.80 x 10 ⁴	3.0

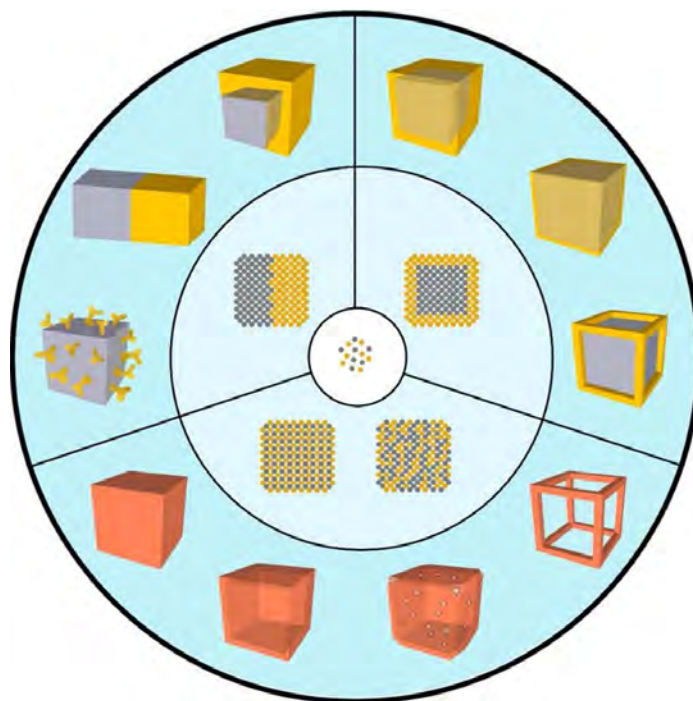
El tamaño de partícula puede afectar no solo la actividad, debido a la mayor superficie expuesta, sino también la selectividad de los catalizadores [8]. Un ejemplo lo constituye la hidrogenación catalítica de pirrol en presencia de NPs de Pt soportadas en sílica mesoestructurada (Esquema 2).



Esquema 2. Dependencia de la selectividad, en la hidrogenación de pirrol, como función del tamaño de NP (platino). Las NPs se sintetizan en presencia de un dendrímero (*) o PVP (‡). Tomado de la referencia [8].

En dicho ejemplo, el tamaño de partícula se puede variar entre 0.8-5.0 nm modificando el agente estabilizante entre PAMAM y PVP. Al disminuir el tamaño, se produce preferentemente pirrolidina mientras que se retrasa el rompimiento de anillo a *n*-butilamina.

Además de las características previamente mencionadas, la composición de las NPs es también importante en las propiedades exhibidas durante su uso en catálisis. De esta forma, las nanopartículas bimetálicas, compuestas de dos diferentes elementos metálicos, son de mayor interés que las monometálicas desde los puntos de vista científico y tecnológico, debido a que se ha encontrado una mejora en las propiedades catalíticas [9]. Gilroy *et al.* [10] reseñan los diferentes tipos de estructuras bimetálicas comúnmente encontradas y apuntan que, además de la composición, las propiedades fisicoquímicas encontradas son muy sensibles al arreglo espacial y ordenamiento de los diferentes tipos de átomos. Los posibles tipos de arreglo propuestos, se ejemplifican en el Esquema 3.



Esquema 3. Diferentes arreglos obtenidos para nanocristales bimetalíticos. A partir de dos tipos de átomos metálicos (centro), se puede llegar a cuatro tipos de distribuciones atómicas (primer anillo) y posteriormente a un gran número de nanocristales con diferentes arquitecturas (anillo externo). Los átomos se ilustran con dos diferentes colores (amarillo y gris) mientras que las aleaciones y compuestos intermetálicos se encuentran en color naranja. Tomado de la referencia [10].

De esta manera, se tiene que por arreglo atómico se pueden formar aleaciones, compuestos intermetálicos, sistemas de dos fases, varios tipos de NPs *core-shell* y estructuras “huecas” tales como cajas o marcos.

1.2 Síntesis de nanopartículas

Existen diversos métodos para la fabricación de nanoestructuras mediante procesos en estado gaseoso (evaporación térmica y condensación, depósito atómico y condensación, expansión de haz supersónico, *sputtering*, ablación láser, explosión de alambre, pirólisis, difusión en matriz sólida o líquida), estado líquido (reducción química, hidrólisis, fotólisis, radiólisis, método sol-gel) y estado sólido (molido mecánico, ultrasonido, pulverización) [11].

De entre todas estas metodologías, destaca la mecano-síntesis química. Mientras que los inicios de la “mecanoquímica no intencional” se remontan a tiempos prehistóricos, los primeros estudios sistemáticos de reacciones mecanoquímicas fueron llevados a cabo hasta el final del siglo XIX y el rápido desarrollo del área empezó hasta la década 1960’s [12]. En ella, las reacciones químicas son inducidas a través del suministro de energía mecánica, con poco o ningún disolvente añadido. Tiene ventajas potenciales sobre las síntesis tradicionales en disolución tales como rapidez de reacción incrementada; temperaturas de reacción más bajas, posibilidad de utilizar materiales poco solubles y, en general, ser mas simple y menos costosa [13]–[15].

Mortero y pistilo, han sido el principal instrumento para moler desde la edad de piedra y son aún útiles en nuestros días. Aunque la cantidad de energía suministrada a un sistema es baja y difícil de cuantificar, ambos son perfectamente adecuados para llevar a cabo investigaciones cualitativas en reacciones mecánicamente inducidas [12]. Con el paso del tiempo, se han desarrollado un gran número de dispositivos capaces de llevar a cabo reacciones mecanoquímicas de forma automática (Figura 2) lo cual posibilita la aplicación a gran escala de esta metodología.

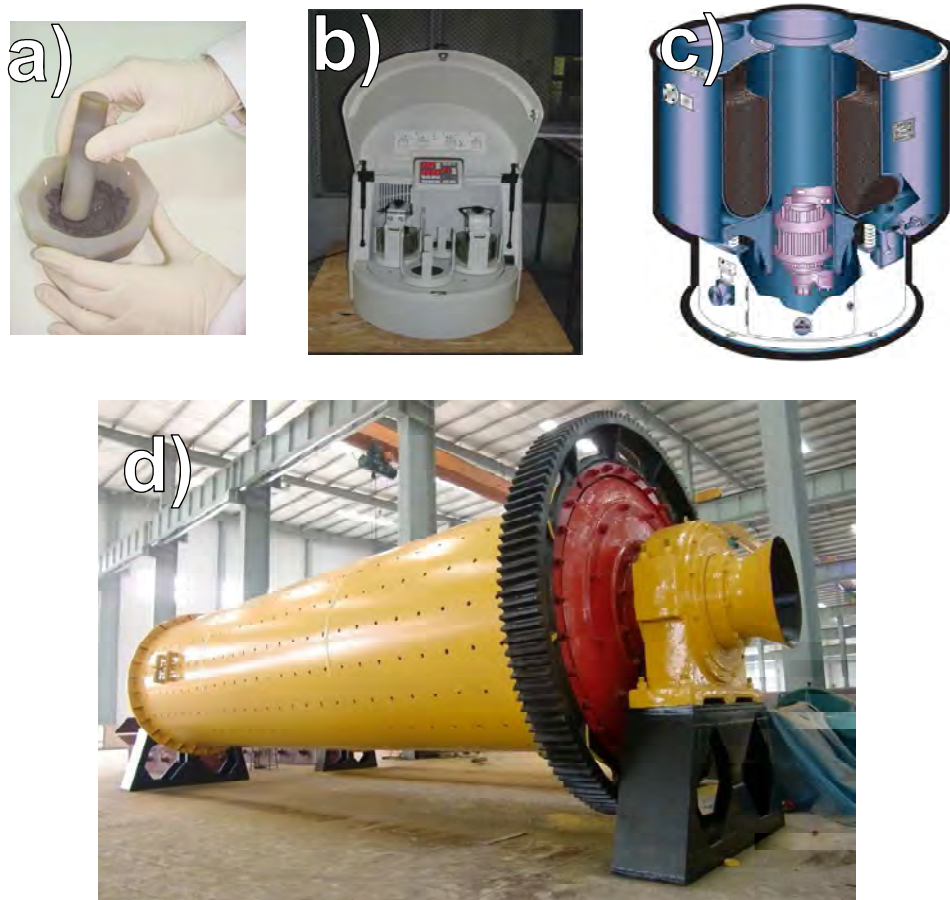
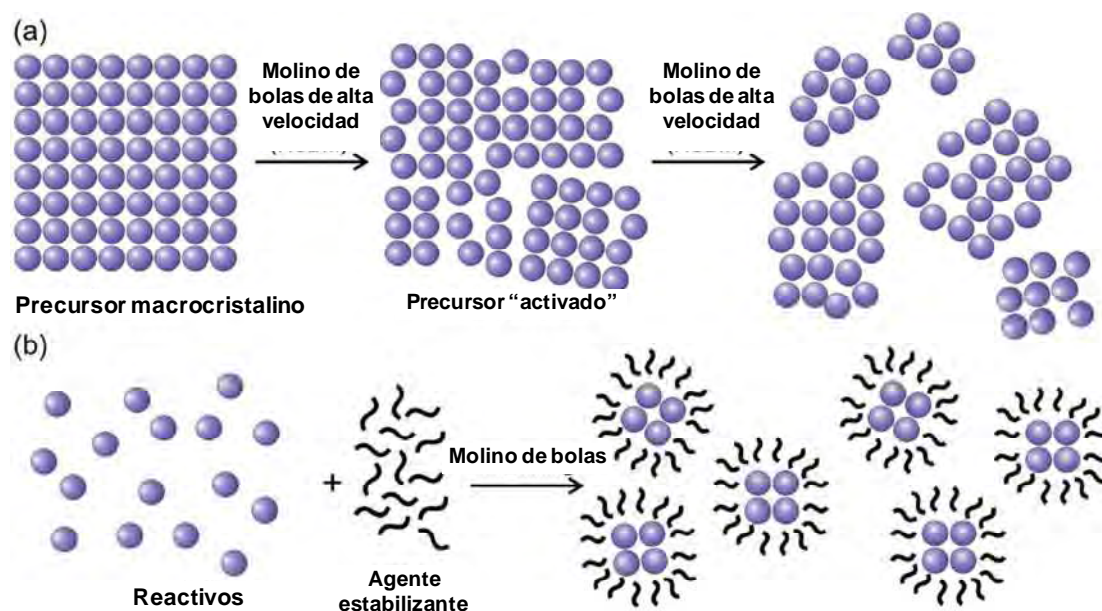


Figura 2. Dispositivos comúnmente empleados para la molienda mecánica de materiales. a) Mortero de ágata, b) molino planetario de bolas, c) pulverizador, d) molino de bolas industrial.

Ejemplos de las aplicaciones de la mecosíntesis incluyen la síntesis de compuestos orgánicos de interés farmacéutico [16], bio-compositos [17], borohidruros [18], aleaciones [19], NPs de óxidos metálicos [20] y de metales nobles [21], [22], entre otras [23].

En 2014, Moores *et al.* [24] mencionan al molido mecánico o pulverización, como uno de los métodos más simples e industrialmente relevantes para obtener materiales en forma de partículas finamente divididas a micro y nano escala. Esta aproximación (*top-down*) para obtener NPs se reseña como altamente popular desde la década de 1960s y procede a través de la transformación en polvo de un

material en bulto hasta obtener un tamaño suficientemente pequeño (Esquema 4a). Los autores destacan el uso alternativo del molido mecánico para llevar a cabo la síntesis de NPs a través de reacciones químicas (*bottom-up*), el cual se ha vuelto importante de forma reciente (Esquema 4b).



Esquema 4. Aproximaciones propuestas para la mecano-síntesis de nanopartículas: (a) se parte de un material macroscópico que disminuye gradualmente de tamaño (*top-down*) (b) la nucleación y crecimiento de las NPs ocurre en presencia de un agente estabilizante (*bottom-up*). Tomado de la referencia [24].

Como primer ejemplo de la aproximación *bottom-up*, se puede citar la síntesis de NPs de Au, Pd, Ru, Re o Ag en presencia de lignina [15], [24]. La lignina es un biopolímero natural que se añade como estabilizante y reductor. Dependiendo de la compatibilidad del precursor con la lignina (no polar), se pueden obtener NPs dentro o fuera de su estructura y el material resultante (NP@lignina) puede ser lavado para eliminar impurezas. Se menciona, que los productos pueden encontrarse como metal en estado de oxidación cero (Au) u oxidados (Pd, Ru, Re, Ag).

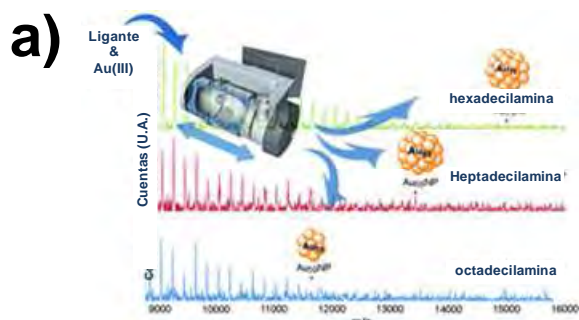
Un segundo ejemplo lo constituye el uso de PVP en la síntesis de NPs de Au [25] y Pd [26]. Para el caso de oro, es necesaria la adición de un agente reductor

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

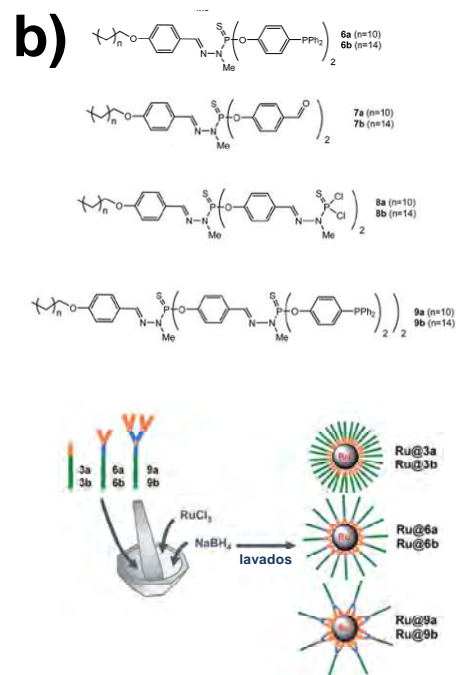
(NaBH_4) mientras que para el Pd no lo es. En ambos casos se obtienen diferentes resultados que se explican considerando el tamaño de la cadena de PVP, el tiempo y la frecuencia empleada en el molino automático, además de la relación de reactivos empleados. Aunque los resultados presentados son satisfactorios, para el caso de Au se detecta, mediante DRX, la presencia de KCl como subproducto (del precursor KAuCl_4); para Pd, no se discute la presencia de impurezas y no se describe un procedimiento para eliminarlas. Finalmente, para las NPs de oro, se encuentra que el uso de relaciones bajas de Au^0 (10% en masa respecto al PVP) favorece la formación de las NPs más pequeñas informadas.

El tercer ejemplo, involucra el uso de compuestos con estructuras químicamente definidas tales como dendrones basados en la tiofosforilhidrazina (Esquema 5a) [27] y compuestos comercialmente disponibles con diferentes funcionalidades (Esquema 5b) [28]. La reducción se lleva a cabo con un agente externo (NaBH_4); en el caso de Rutenio y, las impurezas se eliminan con lavados de metanol y agua. Para oro, las bolas de acero inoxidable son las responsables de la reducción, a través de un proceso de intercambio galvánico y solo se discute la remoción de contaminantes (acero) mediante el uso de un imán.

Cabe mencionar que, para Rutenio, se encuentra que los composites obtenidos con los dendrones más grandes ($\text{Ru}@9a$, $\text{Ru}@9b$), ocupan una menor superficie de las NPs; lo cual resulta en un acceso más fácil de los sustratos hacia la superficie y una mayor actividad catalítica en la hidrogenación de estireno [27]. En el caso de oro, los mejores resultados se obtienen trabajando con aminas alquílicas ya que, el tamaño de partícula disminuye cuando se incrementa la longitud de la amina empleada (C_{15} - C_{18}); esto lo explican los autores considerando que las cadenas más largas impiden el acceso a la superficie de las NPs, de forma más eficiente que las cadenas pequeñas, impidiendo su aumento de tamaño [28].



Ligante	Aspecto y diámetro de NPs de Au
Pentadecilamina (C15)	Esféricas 4.2 ± 1.2 nm
Hexadecilamina (C16)	Esféricas 1.8 ± 0.3 nm
Heptadecilamina (C17)	Esféricas 1.5 ± 0.2 nm
Octadecilamina (C18)	Esféricas 1.3 ± 0.2 nm
4-Dimetilaminopiridina (DMAP)	Reducción incompleta ^a
4-4'-bipiridina	Reducción incompleta ^a
Imidazol	Partículas grandes irregulares
1-metilimidazol	Partículas grandes irregulares
Disulfuro de bencilo	Agregados irregulares
Ácido ω -mercaptododecanoico	Se forma una película sobre la rejilla de TEM
Citrato	Partículas grandes polidispersas ≈ 500 nm



Ligante	Aspecto y diámetro de NPs de Ru
3a	Esféricas 1.99 ± 0.27
3b	Esféricas 2.09 ± 0.32
6a	Esféricas 2.10 ± 0.33
6b	Esféricas 2.06 ± 0.33
9a	Esféricas 2.44 ± 0.26
9b	Esféricas 2.81 ± 0.41

Esquema 5. Mecanosíntesis de NPs de Au (a) y Ru (b), además de sus principales características morfológicas. Tomado de las referencias [27], [28]

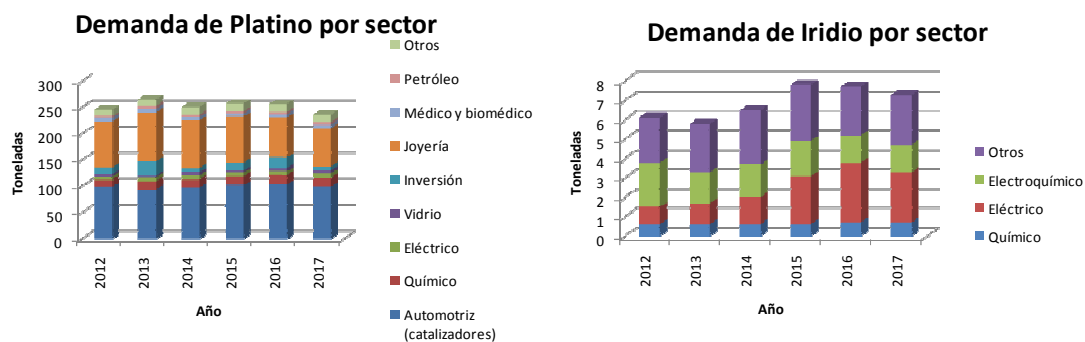
1.3 Nanopartículas PtIr

Entre los metales nobles se encuentran el Platino y el Iridio. Algunos datos relativos a sus propiedades físicas se resumen en la Tabla 2. Por otro lado, ambos metales son ampliamente utilizados a nivel mundial en varios sectores tal y como se resume en la Gráfica 1.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Tabla 2. Propiedades del Pt e Ir.

Propiedad	Platino	Iridio
Electronegatividad	2.28	2.20
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras	Cúbica centrada en las caras
Parámetro de red (nm)	0.392	0.384
Radio metálico (pm)	139	136
Disociación de enlace (kJ mol ⁻¹)	307 ± 1.9	361 ± 68
Punto de fusión (°C)	1772	2447
Energía cohesiva (kJ mol ⁻¹)	564	670
Energía de falla de apilamiento (mJ m ⁻²)	322	524
Energía libre superficial (J m ⁻²) para los planos (111), (100) y (110), respectivamente	2.97, 3.72, 3.60	2.30, 2.73, 2.82



Gráfica 1. Demanda global de Pt e Ir por sector; los valores correspondientes al 2017 son estimados. Las gráficas se construyeron con datos publicados por Johnson-Matthey [29].

Para favorecer la formación de una aleación termodinámicamente estable entre dos metales (M y N) se requiere que: *i*) el enlace M-N sea más fuerte que N-N y M-M; *ii*) los dos metales presenten estructura cristalina y parámetros de red similares y *iii*) los dos metales presenten energías superficiales similares [10]. El Pt y el Ir presentan varias de estas características, por lo que no es sorprendente encontrarlos en forma de aleaciones.

Una de las aplicaciones emblemáticas de la aleación PtIr es la fabricación del prototipo internacional del kilogramo; en el cual, está basada la definición actual de la unidad de masa del sistema internacional (SI). En 1875 se propuso sustituir al Pt por una aleación PtIr debido a que ésta era más dura y mantenía sus otras cualidades deseables (resistencia a la corrosión, alta densidad, buena conductividad eléctrica y térmica, baja susceptibilidad magnética) [30]. Desde 1889 se ha utilizado como patrón, aunque se espera poder sustituir la definición del kilogramo en términos de constantes físicas a partir del 2018 [31].

El diagrama de fases correspondiente al sistema PtIr ha sido ampliamente estudiado y, para sistemas macrocristalinos, se ha encontrado que ambos metales son solubles en todas proporciones y que una separación de fases es demasiado lenta para ser observada a temperaturas menores a 700°C [32], [33]. En contraste, estudios sobre NPs de PtIr [34]–[37] mencionan que los procesos para obtener una aleación deben ser realizados a baja temperatura (200 - 250 °C) ya que de lo contrario puede ocurrir una indeseada separación de fases.

Dentro del área de catálisis, las NPs PtIr han sido estudiadas ampliamente en diversos tipos de reacciones. Entre ellas se cuentan reacciones de oxidación (peróxido de hidrógeno [38], [39], amoníaco [40]–[43], metanol [44]–[46], etanol [47], [48], ácido fórmico [49], borohidruro [50], monóxido de carbono [37]), reducción/evolución de oxígeno [51]–[56] hidrogenólisis (etanol [57], n-hexano [58], propano [59]), reformado de nafta [60], [61], hidrogenación (ciclohexano [62], compuestos nitroaromáticos [63]) intercambio catalítico en fase líquida [64] y proceso GA [65].

Las ventajas que presenta el uso de la aleación (PtIr) con respecto a sus componentes individuales (Pt e Ir) no siempre se asocian de forma directa a un mejor desempeño catalítico. Como ejemplos se pueden mencionar al proceso GA, intercambio catalítico en fase líquida y reacción de reducción de oxígeno. En el proceso GA, cuando se añade Ir a un catalizador de Pt se observa una disminución en la actividad catalítica, pero una mejora en la estabilidad térmica del

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

catalizador resultante [65]. Las moléculas de agua no se pueden disociar en Pt puro mientras que en Ir sí, por lo que la adición del Ir produce un catalizador bifuncional útil en la reacción de intercambio catalítico en fase líquida [64]. Este mismo comportamiento es aplicado en la fabricación de un catalizador activo en dos reacciones (reducción de oxígeno y evolución de oxígeno) para simplificar la fabricación de celdas de combustible [56].

En la caracterización de las aleaciones PtIr por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por difracción de rayos X (DRX) de polvos, se han encontrado comportamientos diferentes respecto a sus contrapartes monometálicas. En XPS, típicamente se encuentra un desplazamiento de las señales Pt $4f_{7/2}$ e Ir $4f_{7/2}$ respecto de su posición en los metales aislados. Este proceso se debe a una transferencia de carga entre ambos metales y es característico de la formación de una aleación [41], [49], [51], [52]. Por otro lado, la difracción de rayos X de polvos, muestra la presencia de dos señales para la mezcla de los dos metales y una sola señal cuando se presenta una aleación [66].

Se ha mencionado que pueden existir diversos tipos de estructuras para NPs bimetálicas; no obstante, en la mayoría de los estudios publicados para NPs PtIr, se trabaja con nanopartículas esféricas. En este punto, cabe mencionar que de manera reciente, Zhang y colaboradores [56] han descrito la síntesis de NPs PtIr de diferentes morfologías: octaedros, octaedros truncados, cubos, flores, alambres, cadenas cortas y estrellas. Los experimentos se llevan a cabo en disolución y requieren un control cuidadoso de las concentraciones de reactivos. Otras estructuras incluyen nanoalambres de Pt soportando al Ir [63] y NPs tipo *core-shell*, Ir@Pt [43], [67]; en ambos casos las fases componentes se encuentran entremezcladas.

Por último, cabe mencionar que a la fecha, no se han encontrado ejemplos de NPs de Pt ó Ir obtenidas a partir de la síntesis mecanoquímica, sin disolventes, de precursores adecuados en presencia de un agente estabilizante. Sin embargo, se ha mencionado que es posible la obtención de NPs de otros metales nobles

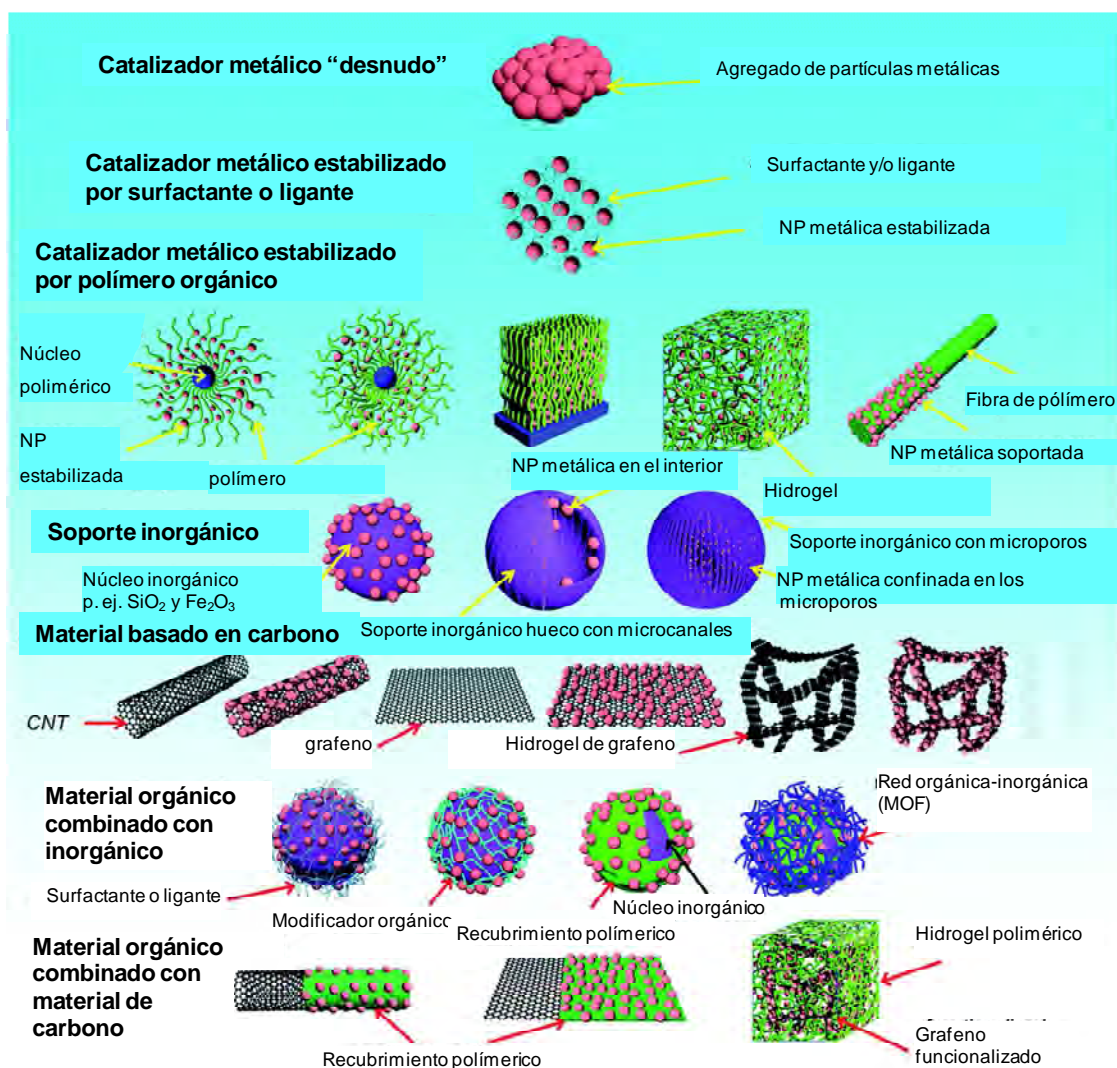
utilizando estabilizantes como PVP (Pd [26], Au [25]), lignina (Au [24], Pd [24], Ru [24], Re [24], Ag [15]), diferentes tipos de aminas alquílicas (Au [28]) y dendrones basados en la tiofosforilhidrazina (Ru [27]).

1.4 Estabilización de nanopartículas PtIr

Termodinámicamente, las nanopartículas son altamente inestables. En consecuencia, el proceso de sinterización se lleva a cabo para disminuir el área superficial por unidad de volumen. Al ser un proceso controlado por la superficie, la sinterización depende de las condiciones superficiales de las partículas. Para prevenir que se lleve a cabo este proceso y mantener a las NPs aisladas se necesita el uso de agentes estabilizantes.

En general, existe una cantidad pletórica de materiales estabilizantes de nanopartículas con propiedades físicas y químicas diferentes entre sí (Esquema 6). Como ejemplo, se pueden mencionar: surfactantes, varios tipos de ligantes, polímeros, materiales basados en carbono, óxidos inorgánicos y mezclas de ellos [68].

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir



Esquema 6. Diferentes tipos de sistemas estabilizantes para catalizadores basados en NPs metálicas. Tomado de la referencia [68].

En particular, para la estabilización de NPs PtIr se han empleado materiales basados en carbono (carbono activado [65], Vulcan XC-72R [38], [47], [50], [56], [64], C-TiO₂ [55], nanocajas de carbono [51], carbono negro [40], óxido de grafeno reducido [41], nanotubos de carbono de pared múltiple [39]), óxidos inorgánicos (TiO₂ [57], [58], nanotubos de TiO₂ [62], Al₂O₃ [57]–[60], TiO₂-Al₂O₃ [57], SiO₂ [58], [60]), sustratos metálicos (Ti [44], Au [42], [45]), polímeros (poliestireno-divinilbenceno [37], Nafion [46], [52]) y compuestos orgánicos (octanotiol/tolueno [49], oleilamina [63], oleilamina/ácido oléico [54]).

1.5 Dendrímeros

Entre los materiales empleados como estabilizantes de NPs de metales nobles, y pertenecientes a la familia de los polímeros, se encuentra a los dendrímeros (*dendra*: árbol, *meros*: parte). Los dendrímeros son polímeros que crecen de una molécula inicial y unidades repetitivas que se ramifican [69]. Se producen en una secuencia iterativa de reacciones, en la cual cada iteración genera un material de generación más grande [70]. En la Figura 3 se muestra un dendrímero tipo poliamidoamina (PAMAM) de tercera generación, el cual está construido a partir de dos unidades repetitivas: acrilato de metilo y etilendiamina. La estructura interna cuenta con grupos funcionales amida y amina terciaria, mientras que los grupos funcionales terminales son 32, de tipo amina primaria.

En virtud de que la palabra “dendrímero” se refiere a un motivo estructural y no a un compuesto específico, se han fabricado una gran cantidad de materiales con grupos funcionales específicos para su aplicación en liberación controlada de fármacos, agentes de contraste en resonancia magnética, reconocimiento molecular y catálisis [71]–[74].

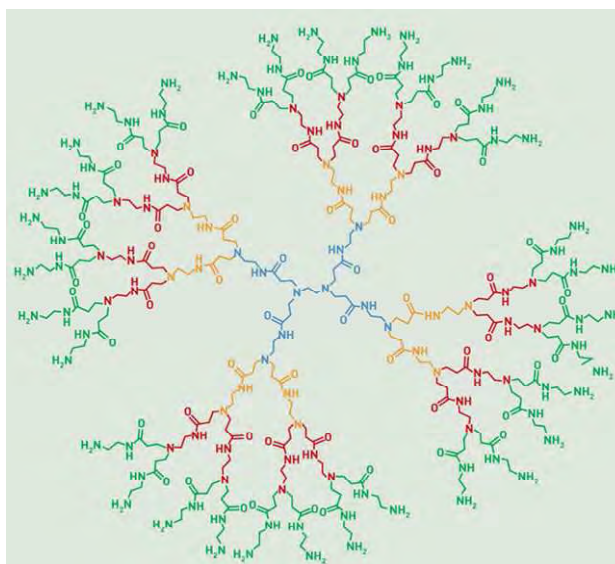
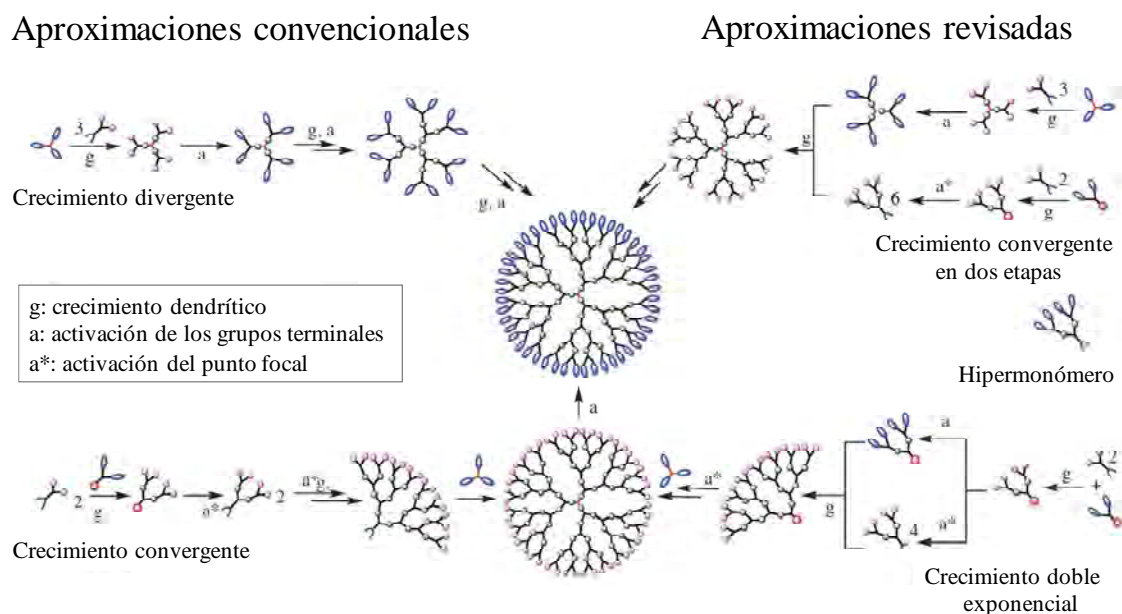


Figura 3. Estructura de un dendrímero tipo PAMAM. La unidad central (*core*) se muestra en azul y cada nueva generación (G_1 , G_2 , G_3) en diferente color. Imagen tomada de la referencia [71].

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Las rutas para obtener dendrímeros se basan en reacciones sucesivas de activación y acoplamiento que se pueden llevar a cabo de manera convergente o divergente con sus respectivas variaciones (Esquema 7). Dichas metodologías cuentan con sus respectivas ventajas y desventajas [75], [76].



Esquema 7. Estrategias comúnmente empleadas en la síntesis de moléculas dendríméricas reseñadas por Malkoch *et al.* [51].

El uso de dendrímeros para estabilizar NPs de metales nobles en disolución ha sido ampliamente estudiado desde hace casi dos décadas [73], [77]–[79]. El gran interés en los sistemas NP@Dendrímero radica en que los dendrímeros se pueden diseñar para alojar o crecer nanocatalizadores metálicos *in situ* y producir un sistema que se comporta como un catalizador homogéneo y heterogéneo al mismo tiempo. Prácticamente, el tamaño de la NP metálica se puede restringir para maximizar el efecto catalítico, mientras la unidad entera puede ser manejada más fácilmente y separada del producto. Los dendrímeros mantienen la eficiencia catalítica de las NPs metálicas o complejos, conservándolas aisladas entre sí y controlando el flujo de reactivos y producto. Cabe mencionar que, la síntesis en disolución de NPs bimetálicas estabilizadas con dendrímeros tipo PAMAM

requiere la adición simultánea de los precursores correspondientes antes de ser reducidos. De manera alternativa, la obtención de NPs tipo *core-shell* se lleva a cabo a través de la adición secuencial de los precursores adecuados [73].

1.6 Dendrímeros basados en cloruro cianúrico

Del gran número de informes existentes en la síntesis de dendrímeros, solo unos pocos han alcanzado disponibilidad comercial. Esta limitación se puede asociar a las dificultades en las rutas sintéticas empleadas además del gran número de reacciones necesarias para obtener estructuras dendriméricas con características específicas [76]. A pesar de esto, persiste la necesidad de moléculas dendriméricas fácilmente accesibles dadas sus múltiples aplicaciones [72], [74], [80].

En 2010, el grupo del Dr. Simanek informó la obtención de dendrímeros con número de generación impar (G_n , $n = 1, 3, 5$) utilizando cloruro cianúrico, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina y Boc-piperazina como unidades central, enlazante y reactiva, respectivamente (Figura 4).

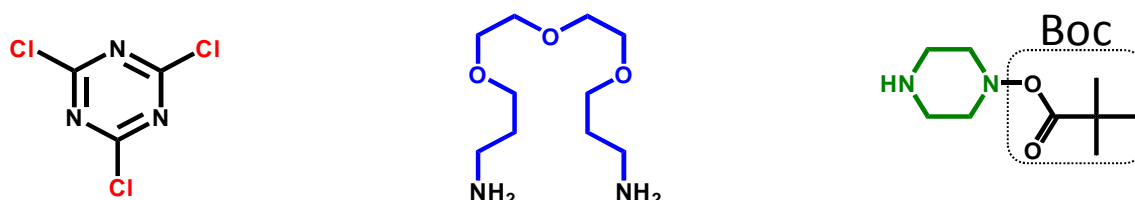


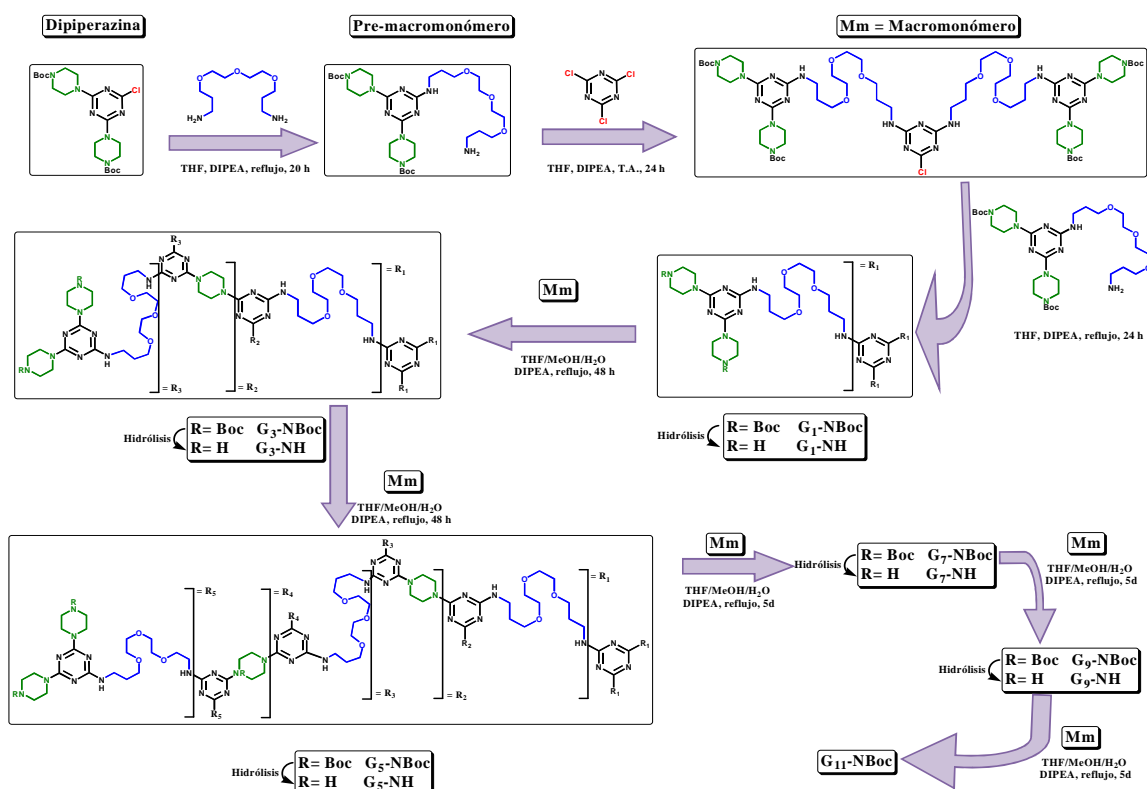
Figura 4. Compuestos utilizados en la síntesis de dendrímeros informada por J. Lim et al. Cloruro cianúrico (izquierda), 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina (centro) y Boc-piperazina (derecha).

Entre las principales ventajas de las materias primas seleccionadas destacan su bajo costo, que las monoclorotriazinas son relativamente estables para su producción en gran escala y que las aminas secundarias, después de ser restringidas, son suficientemente reactivas para participar en sustituciones nucleofílicas aromáticas. Adicionalmente, el grupo protector (Boc) es fácilmente

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

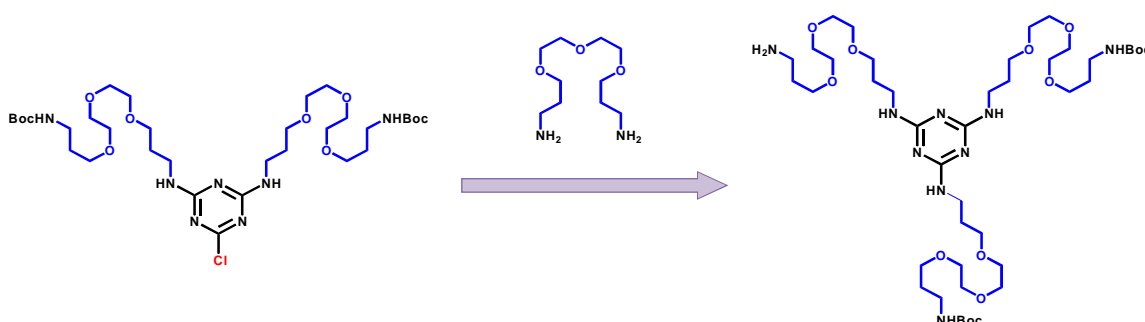
eliminado mediante una reacción de hidrólisis, dejando a su paso aminas secundarias disponibles para participar en diferentes tipos de reacciones [81], [82].

La síntesis propuesta es divergente y se emplea un macromonómero para tal fin. Dicho macromonómero (Esquema 8) contiene una molécula de monoclorotriazina con cuatro aminas secundarias restringidas mediante un grupo ter-butilcarbamato (Boc). Posteriormente, utilizando la misma aproximación [83], se logró producir dendrímeros de generaciones 7, 9 y 11 (G₇-Boc, G₉-Boc y G₁₁-Boc, Esquema 8). Desafortunadamente, el tiempo necesario para que se llevara a cabo cada reacción de acoplamiento aumentó de 48 horas a 5 días, lo que complica la producción a gran escala de estos materiales.



Esquema 8. Metodología experimental informada para la síntesis de dendrímeros base triazina. Cada reacción de hidrólisis se lleva a cabo en una mezcla HCl/MeOH 1:1, bajo agitación, durante 12 horas a temperatura ambiente.

En 2014, estudios publicados por el mismo grupo de trabajo [84] demostraron que al reemplazar el calentamiento tradicional con reflujo por radiación de microondas, se puede sustituir el átomo de cloro en monoclorotriazinas con la 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina en tan solo 30 minutos (Esquema 9). Tomando en cuenta la similitud de éstas reacciones con las involucradas en la síntesis de dendrímeros de generación impar, resulta natural plantear el uso de microondas para disminuir el tiempo de reacción en la obtención de dendrímeros base triazina.



Esquema 9. Reacción entre una monoclorotriazina y 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina informada por Enciso *et al.* El tiempo de reacción empleado es de 30 minutos a una temperatura de 95°C.

Otra de las propiedades destacadas de este tipo de moléculas es que, dependiendo el tipo de unidades repetitivas componentes, se puede variar su solubilidad en agua u otros disolventes, tal y como se ha informado previamente [85].

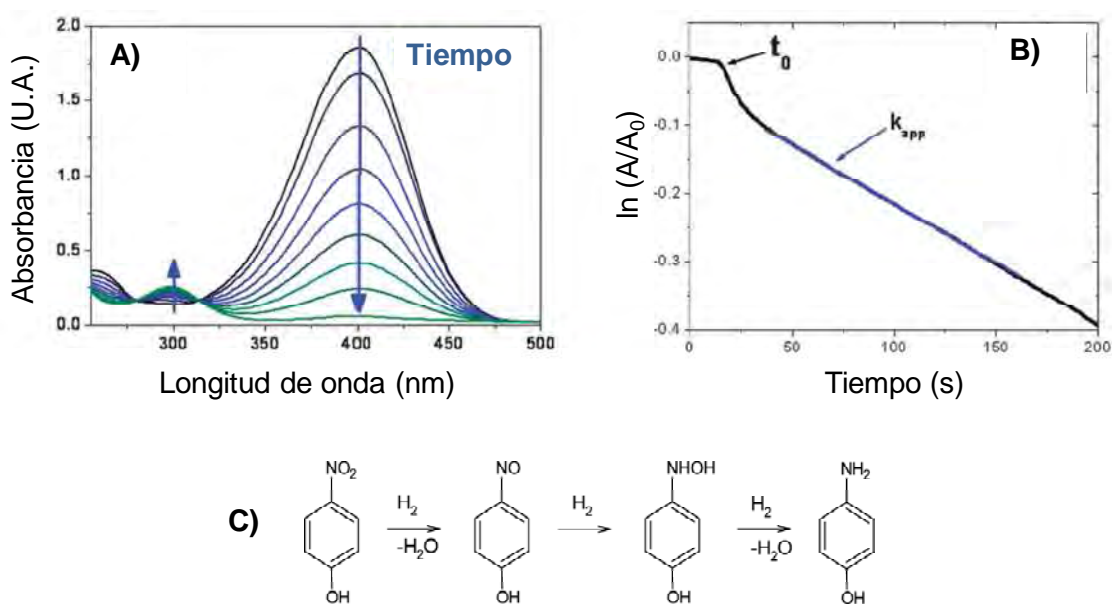
1.7 Actividad catalítica de compositos NP@Dendrímero

En años recientes, la reducción de 4-nitrofenol por borohidruro (BH_4^-) en disolución acuosa, se ha convertido en una reacción modelo para comparar la actividad catalítica de NPs metálicas [86], [87]. Entre sus ventajas, se encuentra que la reacción no ocurre en ausencia de catalizador; el mecanismo de reacción es conocido; se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y, se puede monitorear fácilmente mediante espectroscopia de absorción electrónica en la región del UV-Visible.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Al preparar una disolución de 4-nitrofenol y añadir NaBH_4 se forma el ion 4-nitrofenolato, el cual se caracteriza por presentar un máximo de absorción en 400 nm (Esquema 10A). La reacción de reducción no ocurre debido a que ambas especies (4-nitrofenolato y BH_4^-) se encuentran negativamente cargadas y, en consecuencia, se repelen mutuamente [88]. Al añadir un catalizador metálico, ambos reactivos se adsorben en su superficie y la reacción se puede llevar a cabo después de un corto período de inducción (t_0).

En espectroscopia de absorción electrónica se observa una disminución gradual en la intensidad de la señal centrada en 400 nm conforme avanza la reacción y la aparición de una señal centrada en 300 nm, correspondiente al producto (4-aminofenol).



Esquema 10. Reducción de 4-nitrofenol con NaBH_4 . A) la señal de 4-nitrofenol (400 nm) desaparece gradualmente mientras que la del producto, 4-aminofenol (300 nm), aumenta. B) el tratamiento de los datos experimentales permite obtener la constante de velocidad aparente (k_{app}) de la reacción. C) intermediarios propuestos para la reacción. Tomado de la referencia [86].

Cuando el borohidruro de sodio se encuentra en exceso, respecto al 4-nitrofenol, la reacción se puede tratar en términos de una cinética de primer orden

y de aquí se puede derivar la constante aparente de reacción (k_{app}) a partir de la ecuación:

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app}t$$

En donde A_0 : es el valor de absorbancia, a 400 nm, al tiempo cero de reacción y A es la absorbancia a un tiempo determinado t .

La reducción catalítica de 4-nitrofenol ha sido estudiada en sistemas NP@Dendrímero bajo estas mismas condiciones [89]–[93]. Una de las características importantes recientemente encontradas, es que el tiempo de inducción (t_0) se puede asociar a la presencia de oxígeno disuelto en la mezcla de reacción [93], [94]. Particularmente importantes son los estudios con NPs de Pt y dendrímeros tipo PAMAM realizados por Meijboom *et al.* [93] donde se muestra que, al burbujear N_2 a la mezcla de reacción, se puede eliminar este tiempo de inducción, aunque no hay gran diferencia en los valores de k_{app} encontrados en ambos casos.

En un artículo publicado por Stevenson, *et al.* [89] se lleva a cabo la síntesis de NPs de Au, Pd y una aleación PdAu, utilizando un dendrímero tipo PAMAM de sexta generación con grupos funcionales terminales OH (PAMAM-G₆-OH). La elección del dendrímero es para obtener NPs de tamaños similares por lo que los autores pueden discutir sus propiedades como catalizadores bajo condiciones uniformes de síntesis y reacción; esto, les permite relacionar las velocidades de reacción encontradas con cálculos teóricos de energías de enlace.

Por otro lado, Meijboom y colaboradores [90] encuentran que, al aumentar la generación del dendrímero empleado (PAMAM G₄, G₅ y G₆), disminuye la k_{app} encontrada utilizando NPs de Ag y Cu como catalizadores. Este fenómeno, también ocurre para NPs de Pd con dendrímeros tipo PAMAM de cuarta y sexta generación [92]. En ambos casos, esto se asocia a que al aumentar la generación

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

del dendrímero, el impedimento estérico generado por sus “ramas” aumenta, haciendo más difícil para el sustrato llegar al sitio activo metálico en la NP.

Finalmente, en estudios realizados a NPs de Pt y Pd se encuentra una mayor actividad, en la reducción de 4-nitrofenol, al estabilizar dichas NPs con dendrímeros tipo PAMAM en lugar de dodecanotiol; esto lo asocian los autores a que los dendrímeros no pasivan la superficie de las NPs lo que ofrece sitios catalíticos libres para los reactivos [93].

2. Planteamiento del problema

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Las metodologías descritas para obtener nanopartículas Pt(0)Ir(0), han logrado producir materiales competentes en una gran variedad de reacciones de interés científico e industrial. En general, las síntesis por impregnación-reducción se caracterizan por el uso de tratamientos térmicos en presencia de hidrógeno; las síntesis en dispersión se llevan a cabo a través de un control meticuloso en las condiciones de reacción (temperatura, tiempo, pH, tratamiento térmico adicional) y, finalmente, las síntesis por métodos físicos son realizadas en sistemas costosos [62] o de bajo rendimiento [95].

En consecuencia, se plantea el llevar a cabo la síntesis de NPs de Pt(0)Ir(0) a través de una aproximación mecanoquímica, la cual es sencilla, de bajo costo y tiene la posibilidad de llevarse a cabo en gran escala [24]. Existen varios tipos de molinos comercialmente disponibles para llevar a cabo estudios de este tipo, sin embargo, se ha mencionado que un simple mortero de ágata puede ser útil para llevar a cabo investigaciones cualitativas [12].

No menos importante, es la estabilización de las nanopartículas obtenidas en dispersión; esto con el propósito de su aplicación en reacciones que requieren condiciones de reacción suaves. Aun cuando existe un amplio número de agentes estabilizantes comercialmente disponibles se elige trabajar con dendrímeros base triazina dado que tienen una estructura química definida, se obtienen de materias primas económicas en pocos pasos y, se pueden modificar fácilmente sus grupos funcionales componentes. Estos dendrímeros no cuentan con grupos funcionales reductores por lo que es necesario añadir un agente reductor externo. Se selecciona al NaBH_4 debido a que ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de NPs estabilizadas con dendrímeros presentando resultados satisfactorios [89]–[91], [93], [96], [97].

Si bien el principal objetivo del proyecto no es optimizar la ruta sintética de estos dendrímeros base triazina, se propone disminuir el tiempo total de síntesis a través del uso de un equipo de microondas. Esto resultaría benéfico no solo para

M. en C. Fermín Ramírez Crescencio

la aplicación de los dendrímeros base triazina como estabilizantes de NPs de metales nobles sino también para su utilización en otras áreas de estudio [98].

Adicionalmente a las técnicas de DRX, TEM y XPS, se pueden estudiar las características de las NPs sintetizadas a través de la reducción catalítica de 4-nitrofenol. A pesar de que la degradación de este compuesto tiene un gran interés ambiental, su utilidad como reacción modelo resulta más útil ya que, permite relacionar la estructura con las propiedades químicas de las diferentes NPs obtenidas.

3. Hipótesis

Será posible llevar a cabo la síntesis de NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) a través de la reducción, en estado sólido, de precursores metálicos adecuados con NaBH₄. Asimismo, la presencia de un dendrímero base triazina durante la síntesis, permitirá estabilizar las nanopartículas obtenidas en dispersión; esto resultará en compositos NP@Dendrímero a los que se les podrá determinar la actividad específica a través de la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

4. Objetivos

Obtener NPs de Pt(0) e Ir(0) mediante la reducción, en estado sólido, de K_2PtCl_4 , $PtCl_2$, $IrCl_3 \cdot xH_2O$ ó $[Ir(COD)Cl]_2$, con $NaBH_4$. Con base en el análisis de los resultados obtenidos mediante DRX, seleccionar los precursores adecuados para obtener NPs de la aleación Pt(0)Ir(0).

Sintetizar dendrímeros basados en unidades repetitivas de cloruro cianúrico, Boc-piperazina y 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina sustituyendo, cuando sea posible, los pasos de calentamiento por medio de reflujo, con el uso de un equipo de microondas.

Sintetizar NPs de Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) a través de la reducción en estado sólido de los precursores adecuados, con $NaBH_4$, en presencia de los dendrímeros base triazina obtenidos y así formar compositos NP@Dendrímero.

Estudiar la actividad catalítica de las NPs y los compositos NP@Dendrímero obtenidos en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

5. Metodología experimental

5.1 Síntesis de nanopartículas Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0)

5.1.1 Elección del precursor metálico para obtener NPs de Pt(0) e Ir(0)

Los precursores elegidos para obtener NPs metálicas son PtCl_2 , K_2PtCl_4 , $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$; todos ellos disponibles de forma comercial. Cabe mencionar que, para el presente proyecto, se obtiene el compuesto $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ a partir de cloruro de iridio(III) siguiendo la metodología informada [99].

En mecano-síntesis de las nanopartículas metálicas obtenidas, se utiliza la misma metodología para todos los casos. Se pesa el precursor metálico y la cantidad suficiente de NaBH_4 para obtener una relación molar 1:4 (ión metálico:reductor). Ambos se colocan en un mortero de ágata y se muelen hasta que se observa la formación de un sólido negro en la mezcla de reacción (aproximadamente 10 minutos). El producto se transfiere a un tubo de ensaye con ayuda de agua destilada (10 mL) y se centrifuga por 5 minutos a 3500 rpm. Una vez que se separan las fases, se desecha el líquido y se repite el mismo procedimiento para el sólido dos veces más con agua destilada (10 mL) y dos veces con acetona (5 mL). Posteriormente, el producto se seca al vacío por 20 minutos y se transfiere a un crisol de porcelana para ser calentado por 2 horas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa convencional. Las cantidades empleadas para cada experimento se resumen en la Tabla 3.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Tabla 3. Cantidades empleadas en la síntesis de NPs metálicas a partir de cuatro diferentes precursores

Cantidad de precursor metálico			Cantidad de reductor (NaBH ₄)		Número de muestra
Fórmula	mg	mmol*	mg	mmol	
PtCl ₂	52.56	0.197	28.64	0.757	1
K ₂ PtCl ₄	50.08	0.120	18.36	0.485	2
IrCl ₃ .xH ₂ O	50.27	0.168	25.65	0.678	3
[Ir(COD)Cl] ₂	45.05	0.134	20.77	0.549	4

*Se refiere a la cantidad del correspondiente ión metálico.

5.1.2 Efecto del tratamiento térmico en la síntesis de NPs de Pt(0) e Ir(0)

La reducción de cada precursor metálico se lleva a cabo al igual que en las muestras anteriores (sección 5.1.1) a excepción de que, después de secar cada producto al vacío, estos se someten a dos diferentes tipos de tratamiento. Las muestras sin tratamiento térmico (STT) son aquellas que se analizan sin ser calentadas; las muestras con tratamiento térmico en nitrógeno (TTN), se calientan por 2 horas a 200°C en un horno tubular por el cual se hace pasar una corriente de nitrógeno. Las cantidades empleadas se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidades empleadas en la síntesis de NPs con dos diferentes tratamientos térmicos.

Cantidad de precursor metálico			Cantidad de reductor (NaBH ₄)		Tipo de tratamiento térmico	Número de muestra
Fórmula	mg	mmol*	mg	mmol		
PtCl ₂	25.44	0.095	14.66	0.387	TTN	5
PtCl ₂	25.31	0.095	14.53	0.384	STT	6
[Ir(COD)Cl] ₂	45.46	0.135	20.95	0.553	TTN	7
[Ir(COD)Cl] ₂	45.08	0.134	21.05	0.556	STT	8

*Se refiere a la cantidad del correspondiente ión metálico.

5.1.3 Obtención de NPs Pt(0)Ir(0)

Se pesan las cantidades necesarias de PtCl_2 e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, para obtener una relación molar Pt:Ir 1:1, y se mezclan en el mortero de ágata hasta observar una mezcla homogénea. Posteriormente, se añade el NaBH_4 (relación molar ión metálico:reductor 1:4) y se trata cada muestra como en los casos anteriores. Asimismo, se preparan muestras con tratamiento térmico en aire (TTA), tratamiento térmico en nitrógeno (TTN) y sin tratamiento térmico (STT). Las cantidades empleadas se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de NPs Pt(0)Ir(0) a través de tres diferentes tipos de tratamiento térmico

Cantidad de precursor metálico			Cantidad de reductor (NaBH_4)		Tratamiento térmico	Muestra
Fórmula	mg	mmol*	mg	mmol		
PtCl_2	25.05	0.094	28.85	0.762	TTA	9
$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	31.90	0.094				
PtCl_2	25.15	0.094	28.90	0.763	TTN	10
$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	31.60	0.094				
PtCl_2	25.32	0.095	28.99	0.766	STT	11
$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	31.63	0.094				

*Se refiere a la cantidad del correspondiente ión metálico.

5.2 Síntesis de dendrímeros de generación impar basados en cloruro cianúrico

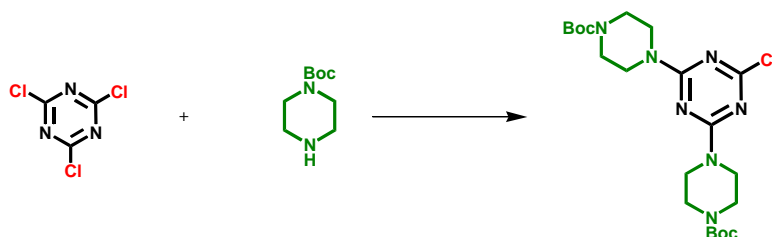
La metodología experimental de esta sección (5.2), se llevó a cabo con el grupo de trabajo del Dr. Eric E. Simanek en el Department of Chemistry, Texas Christian University, USA. Esta colaboración se llevó a cabo bajo el marco del programa de “becas mixtas, CONACyT (número de becario: 227152)” durante 12 meses.

5.2.1 Síntesis de dendrímeros de generación impar

El agua utilizada (18.2 MΩ-cm) se obtiene de un equipo Barnstead easy pure II. Los experimentos de microondas se llevan a cabo en un equipo CEM SP Discovery operado en modo dinámico a 250 W. Las separaciones mediante cromatografía en columna se llevan a cabo en un equipo CombiFlash RF (Teledyne ISCO) colocando la muestra en un cartucho precargado con 25 gramos de SiO₂. Los análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (¹H) y carbono (¹³C) se realizan en un equipo Bruker 400'54 operando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente. El análisis mediante espectrometría de masas se lleva a cabo en un equipo Agilent 6224 QTOF LC/MS.

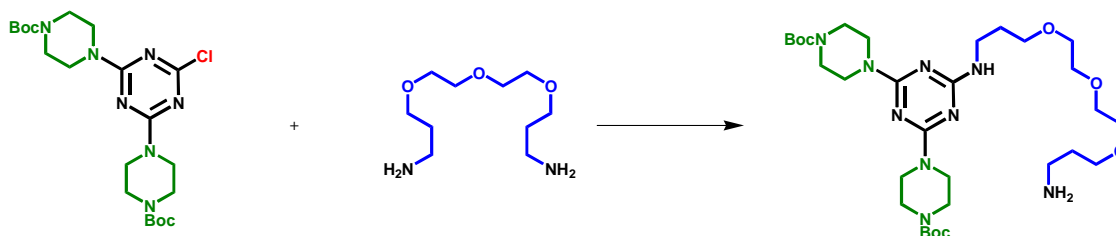
La síntesis de dendrímeros de generación impar, sigue la estrategia previamente descrita por J. Lim y colaboradores [81], [83] (ver Figura 4) y se utilizan, aproximadamente, las mismas cantidades de reactivos. En los casos donde se sustituye la DIPEA por Cs₂CO₃ se utiliza la misma cantidad, en mol, de este compuesto. El rendimiento de cada reacción se indica como "rendimiento" y el rendimiento considerando los pasos previos de cada síntesis se indica como "acumulado".

Dipiperazina (Dp): en un matraz bola de 500 mL se coloca cloruro cianúrico (5.02 g, 27 mmol) y se añade THF (200 mL). Se agita la mezcla vigorosamente y se añade primero 1-Boc-piperazina (11.14 g, 60 mmol) y después, gota a gota DIPEA (19 mL, 0.109 mmol). La mezcla se mantiene en agitación por dos minutos más después de que se acaba de añadir la última gota de DIPEA. Posteriormente, la mezcla se separa en varios tubos de microondas para ser calentada por 10 minutos a 60°C. Al final del calentamiento, se juntan las fracciones y se elimina el disolvente en un rotavapor. El producto se purifica mediante cromatografía en columna utilizando acetato de etilo como eluyente.



Después de la purificación mediante cromatografía en columna se obtiene un sólido blanco (10.83 g, rendimiento: 82%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra la sección de Anexos (Gráfica A 9) y presenta desplazamientos químicos en 3.74 (ancha, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.44 (ancha, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), y 1.45 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. El espectro de ^{13}C (Gráfica A 10) presenta desplazamientos en 169.6, 164.4 (C_3N_3), 156.5 (CO), 80.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) y 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 11) muestra un ión en 484.3702 m/z ($\text{M} + \text{H}^+$) asociado al producto esperado (masa calculada 483.2361 u).

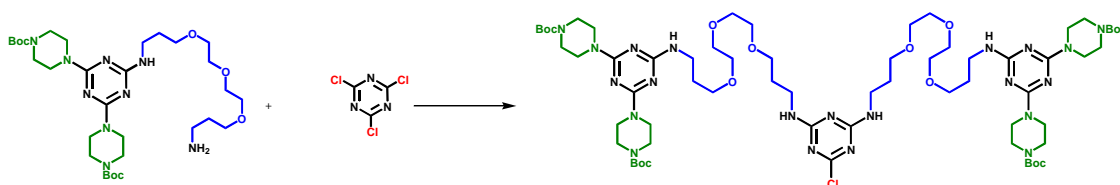
Premacromonómero (Pm): Se mezclan dipiperazina (3 g, 6 mmol), 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina (13.65 mL, 62 mmol) y Cs_2CO_3 (4 g, 12 mmol), para ser disueltos en dioxano (40 mL). Se separa la mezcla en cuatro tubos para microondas y se calienta a 95°C por 30 minutos. Al finalizar el calentamiento se elimina el disolvente al vacío y el crudo de la reacción se redissuelve en diclorometano (30 mL), para lavarse con salmuera (30 mL); al separarse las fases, se colecta la orgánica y se desecha la acuosa. Se elimina el diclorometano y el producto se purifica mediante cromatografía en columna utilizando primero acetato de etilo y después una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1.



Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Después de la purificación en cromatografía en columna se obtiene un sólido blanco (3.26 g, rendimiento: 79%, acumulado: 64%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 12) y presenta desplazamientos químicos en 3.73 (ancha, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.67-3.57 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.44 (ancha, 10 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 2.81 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.84 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.76 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.47 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). El espectro de ^{13}C (Gráfica A 13) presenta desplazamientos en 166.3, 165.2 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.5 (dos señales, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 43.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 39.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 32.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 14) muestra un ión en 668.5915 m/z ($\text{M} + \text{H}$)⁺ asociado al producto esperado (masa calculada 667.4381 u).

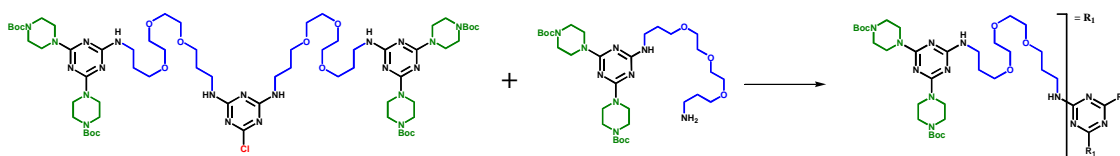
Macromonomero (Mm): A una disolución de cloruro cianúrico (0.411 g, 2.2 mmol) en THF (20 mL) se le añade el compuesto **Pm** (3.26 g, 4.8 mmol) bajo agitación vigorosa. Posteriormente, se añade DIPEA (3.2 mL, 18 mmol) gota a gota y se homogeneiza la mezcla en un baño de ultrasonido por dos minutos. Después, se calienta la mezcla por 10 minutos a 60°C en el equipo de microondas. Finalmente, se elimina el disolvente en un rotavapor y el producto se purifica mediante cromatografía en columna utilizando como eluyentes diclorometano y mezclas sucesivas de diclorometano:metanol (95:5, 90:10, 85:15, 80:20).



Después de la purificación en cromatografía en columna el producto se obtiene como un sólido blanco (3.07 g, rendimiento: 95%, acumulado: 61%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A

15) y presenta desplazamientos químicos en 3.73 (ancha, 16H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.69-3.57 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.44 (ancha, 24 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.86 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.48 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). El espectro de ^{13}C (Gráfica A 16) presenta desplazamientos en 166.3 (C_3N_3), 165.7 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38.9 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.3 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.8 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 17) muestra un ión en 1447.1735 m/z ($\text{M} + \text{H}$)⁺ asociado al producto esperado (masa calculada 1445.8386 u).

G₁-NBoc: Se prepara una disolución de **Mm** (0.743 g, 0.5 mmol) con **Pm** (1.042 g, 2 mmol) y Cs_2CO_3 (1.066g, 3 mmol) en una mezcla dioxano:metanol (5 mL:0.5 mL). Se agita la mezcla por dos minutos y se calienta en el equipo de microondas por 150 minutos a 95°C. Después se elimina el disolvente al vacío, se añade diclorometano y se lava esta fase orgánica con salmuera. Se recupera la fase orgánica, se elimina el disolvente y se purifica el producto mediante cromatografía en columna; se eluye primero con diclorometano y después con una mezcla diclorometano:metanol (90:10).

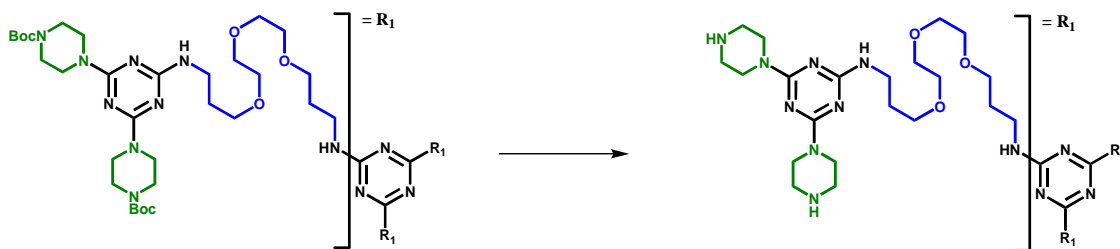


El producto obtenido es un sólido de color blanco (0.709g, rendimiento: 66%, acumulado: 40%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 18) y presenta desplazamientos químicos en 3.71 (ancha, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.64-3.52 (m, 36H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.43 (ancha, 36 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.83 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.46 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). El espectro de ^{13}C (Gráfica A 19) presenta desplazamientos en 166.3 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 (dos líneas, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.2 (dos líneas,

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

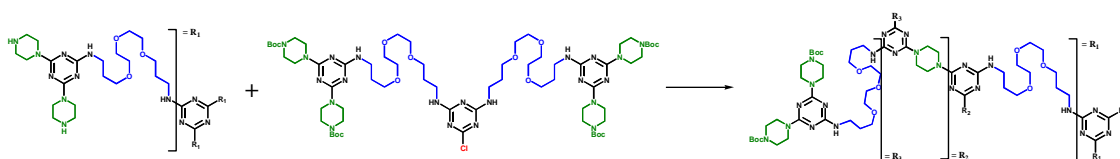
NHCH₂CH₂CH₂O), 42.9 (NCH₂CH₂N), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O) y 28.4 (C(CH₃)₃) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 20) muestra un ión en 2079.6681 m/z (M + H)⁺ asociado al producto esperado (masa calculada 2077.3000 u).

G₁-NH: Se prepara una disolución de **G₁-NBoc** (0.800 g, 0.385 mmol) en una mezcla de HCl concentrado (3 mL) y dioxano (6 mL). La mezcla se agita por un minuto, antes de ser calentada en el equipo de microondas por dos períodos de 3 minutos a 60°C. Se elimina el disolvente y al residuo se le añade agua (10 mL) y unas cuantas gotas de NaOH 5M, hasta alcanzar un pH de 11. La disolución acuosa se lava con diclorometano 5 veces y las porciones orgánicas se juntan para recuperar el producto después de eliminar el disolvente.



El producto se obtiene como un sólido de color blanco (0.571 g, rendimiento: 99%, acumulado: 40%). El espectro de RMN ¹H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 21) y presenta desplazamientos químicos en 3.69 (ancha, 24H, NCH₂CH₂NH), 3.64-3.51 (m, 36H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.40 (ancha, 12H, NHCH₂CH₂CH₂O) 2,83 (ancha, 24 H, HNCH₂CH₂N) y 1.82 (m, 12H, OCH₂CH₂CH₂NH) ppm. El espectro de ¹³C (Gráfica A 22) presenta desplazamientos en 166.3 (C₃N₃), 165.2 (C₃N₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (dos líneas, OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 69.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 46.0 (NCH₂CH₂NH), 44.2 (NCH₂CH₂NH), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O) y 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 23) muestra un ión en 1478.2639 m/z (M + H)⁺ asociado al producto esperado (masa calculada 1476.9855 u).

G₃-NBoc: Se prepara una mezcla de **Mm** (2.35 g, 1.624 mmol), **G₁-NH** (0.200 g, 0.135 mmol) y DIPEA (0.42 mL, 2.44 mmol) en una mezcla de dioxano:metanol (4 mL:0.5 mL); se agita la mezcla por dos minutos. Posteriormente, la mezcla se coloca en el equipo de microondas por 4 horas a 95°C. Se elimina el disolvente al vacío, se añade diclorometano y se lava esta fase orgánica con salmuera. Se recupera la fase orgánica, se elimina el disolvente y se purifica el producto mediante cromatografía en columna, utilizando primero mezclas de acetato de etilo:metanol (99:1, 98:2) y, finalmente diclorometano.

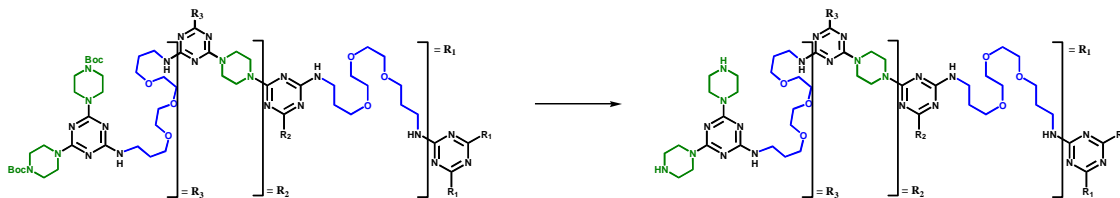


El producto obtenido es un sólido de color blanco (1.1 g, rendimiento: 82%, acumulado: 32%). El espectro de RMN ¹H para este compuesto se muestra la sección de anexos (Gráfica A 24) y presenta desplazamientos químicos en 3.72 (ancha, 144H, NCH₂CH₂NBoc, NCH₂CH₂N), 3.66-3.53 (m, 180H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.45 (ancha, 156 H, NHCH₂CH₂CH₂O, NCH₂CH₂NBoc), 1.86 (m, 60H, OCH₂CH₂CH₂NH) y 1.47 (s, 216H, C(CH₃)₃). El espectro de ¹³C (Gráfica A 25) presenta desplazamientos en 166.3 (C₃N₃), 165.2 (C₃N₃), 154.8 (CO), 79.8 (C(CH₃)₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (dos líneas, OCH₂CH₂O), 69.3 (dos líneas, NHCH₂CH₂CH₂O), 42.9 (NCH₂CH₂N), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O) y 28.4 (C(CH₃)₃) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 26) muestra un ión en 9944.5803 m/z (M + H)⁺ asociado al producto esperado (masa calculada 9936.16 u).

G₃-NH: se disuelve el compuesto **G₃-NBoc** (0.650g, 65.4 μmol) en una mezcla de HCl concentrado (3 mL) y dioxano (6 mL). La mezcla se agita por 1 minuto, antes de ser calentada por dos períodos de tres minutos, a 60°C, en el equipo de microondas. Se elimina el disolvente y al residuo se le añade agua (10 mL) y unas cuantas gotas de NaOH 5M, hasta alcanzar un pH de 11. La disolución acuosa se

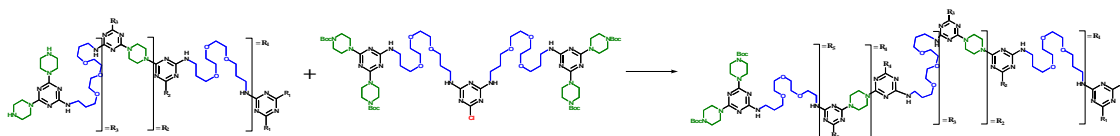
Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

lava con diclorometano y el producto se recupera de la fase orgánica después de eliminar el disolvente.



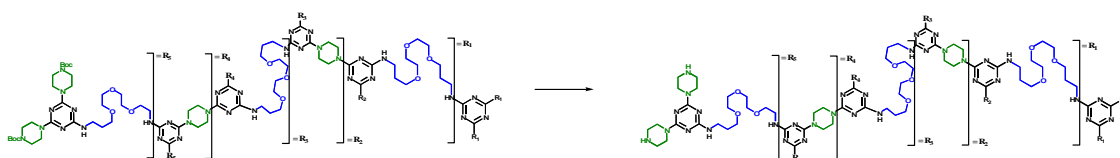
El producto se obtiene como un sólido de color blanco (0.493 g, rendimiento: 100 %, acumulado: 32%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 27) y presenta desplazamientos químicos en 3.72 (ancha, 144H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.67-3.53 (m, 180H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.47 (ancha, 60H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 2.87 (ancha, 96H, $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) y 1.85 (m, 60H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) ppm. El espectro de ^{13}C (Gráfica A 28) presenta desplazamientos en 166.3 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.3 (dos líneas, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 46.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 44.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 43.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) 38.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 29) muestra un ión en 7541.6290 m/z ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ asociado al producto esperado (masa calculada 7534.90 u).

G₅-NBoc: se colocan en un tubo de microondas **G₃-NH** (0.200 g, 26.53 μmol), **Mm** (1.84 g, 1274 μmol), DIPEA (0.33 mL, 1890 μmol), dioxano (6 mL), metanol (0.5 mL) y agua (0.5 mL). La mezcla se agita por dos minutos, antes de ser calentada a 95°C durante 4 horas. Posteriormente, se evapora el disolvente al vacío, el residuo se disuelve en diclorometano y se lava con salmuera. Se elimina el disolvente y el producto se purifica lavando el sólido obtenido varias veces con una mezcla de éter etílico: metanol (98:2) hasta que se dejan de observar impurezas en cromatografía en capa fina.



El producto se obtiene como un sólido blanco (0.76 g, rendimiento: 75%, acumulado: 25%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 30) y presenta desplazamientos químicos en 3.73 (ancha, 624H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.67-3.53 (m, 756H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.44 (ancha, 636 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.85 (m, 252H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.48 (s, 864H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). El espectro de ^{13}C (Gráfica A 31) presenta desplazamientos en 166.3 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 165.1 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 (dos líneas, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.3 (dos líneas, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.6 (dos líneas, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 32) muestra un ión en 41404.7224 m/z $(\text{M} + \text{H})^+$ asociado al producto esperado (masa calculada 41371.59 u)

G₅-NH: se disuelve **G₅-NBoc** (0.400 g, 9.67 μmol) en una mezcla de HCl concentrado (2 mL) y dioxano (4 mL). Se agita la mezcla por un minuto a temperatura ambiente, y después se calienta por tres períodos de 3 minutos a 60°C. Se elimina el disolvente y al residuo se le añade agua (10 mL) y unas cuantas gotas de NaOH 5M, hasta alcanzar un pH de 11. La disolución acuosa se lava con diclorometano y el producto se recupera de la fase orgánica después de eliminar el disolvente.

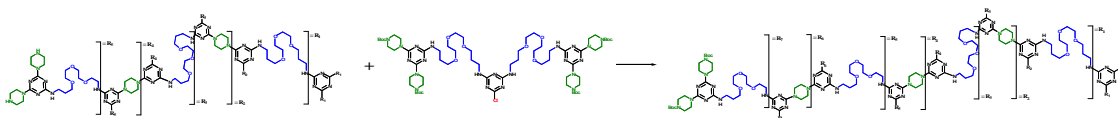


Se obtiene un sólido de color blanco (0.307 g, rendimiento: 100%, acumulado: 25%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 33) y presenta desplazamientos químicos en 3.68 (ancha, 624H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.62-3.49 (m ancha, 756H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.40 (ancha, 252H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 2.81 (m ancha, 384H, $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) y 1.80 (m, 252H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) ppm. El espectro

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

de ^{13}C (Gráfica A 34) presenta desplazamientos en 166.3 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.3 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 46.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 44.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 43.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) 38.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 35) muestra un ión en 31792.1374 m/z ($M + H$)⁺ asociado al producto esperado (masa calculada 31766.55 u).

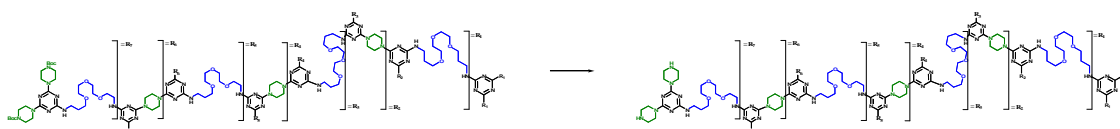
G₇-NBoc: se mezclan **Mm** (1.75 g, 1200 μmol), **G₅-NH** (0.200 g, 6.3 μmol), DIPEA (0.33 mL, 1890 μmol), dioxano (7 mL), metanol (1 mL) y agua (0.5 mL) en un tubo para microondas; se agita la mezcla por dos minutos a temperatura ambiente para después ser calentada a 95°C por seis horas. Posteriormente, se evapora el disolvente al vacío, el residuo se disuelve en diclorometano y se lava con salmuera. Nuevamente se elimina el disolvente y el producto se purifica lavando el sólido obtenido varias veces con una mezcla de éter etílico: metanol (97:3) hasta que se dejan de observar impurezas mediante cromatografía en capa fina.



El producto se obtiene como un sólido de color blanco (0.850 g, rendimiento: 81 %, acumulado: 20%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 36) y presenta desplazamientos químicos en 3.73 (ancha, 2544H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.65-3.52 (m, 3060H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.43 (ancha, 2556 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.84 (m, 1020H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.48 (s, 3456H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). El espectro de ^{13}C (Gráfica A 37) presenta desplazamientos en 166.3 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 (dos líneas, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.3 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas no mostró la presencia

de ningún ión característico al producto esperado (masa calculada 167113.30 u, no se incluye el espectro).

G₇-NH: se coloca **G₇-NBoc** (0.390 g, 2.3 μmol) en una mezcla de HCl concentrado (2.5 mL) y dioxano (5 mL); se agita durante un minuto. Posteriormente, se calienta la mezcla en el equipo de microondas por tres períodos consecutivos de tres minutos cada uno a 60°C. Se elimina el disolvente y al residuo se le añade agua (10 mL) y unas cuantas gotas de NaOH 5M, hasta alcanzar un pH de 11. La disolución acuosa se lava con diclorometano y el producto se recupera de la fase orgánica después de eliminar el disolvente.

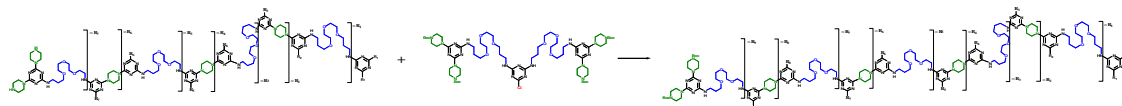


El producto se obtiene como un sólido de color blanco (0.270 g, rendimiento: 90%, acumulado: 18%). El espectro de RMN ¹H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 38) y presenta desplazamientos químicos en 3.71 (ancha, 2544H, NCH₂CH₂NH, NCH₂CH₂N), 3.64-3.51 (m ancha, 3060H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.44 (ancha, 1020H, NHCH₂CH₂CH₂O) 2.84 (ancha, 1536H, HNCH₂CH₂N) y 1.83 (m, 1020H, OCH₂CH₂CH₂NH) ppm. El espectro de ¹³C (Gráfica A 39) presenta desplazamientos en 166.3 (C₃N₃), 165.2 (C₃N₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 69.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 46.0 (NCH₂CH₂NH), 44.2 (NCH₂CH₂NH), 43.0 (NCH₂CH₂N) 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O) y 29.7 (NHCH₂CH₂CH₂O) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas no mostró la presencia de ningún ión característico al producto esperado (masa calculada 128693.17 u, no se incluye el espectro).

G₉-NBoc: se mezclan **Mm** (0.430 g, 300 μmol), **G₇-NH** (0.050 g, 0.39 μmol), DIPEA (0.08 mL, 460 μmol), dioxano (3 mL), metanol (1 mL) y agua (0.5 mL); se agita la mezcla por dos minutos. Se calienta la mezcla en el equipo de microondas por seis horas a 95°C y posteriormente se elimina el disolvente al vacío. El residuo

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

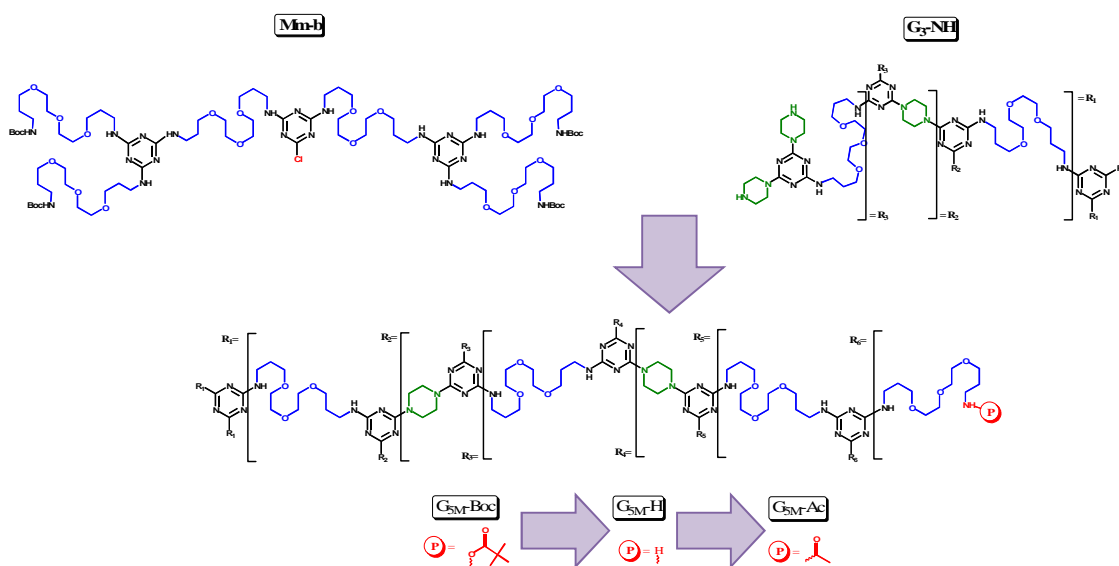
se disuelve en diclorometano y se lava con salmuera. Se vuelve a eliminar el diclorometano y el producto se purifica mediante lavados sucesivos con metanol.



El producto se obtiene como un sólido color blanco con aspecto de cera (0.209 g, rendimiento: 80%, acumulado: 15%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 40) y presenta desplazamientos químicos en 3.71 (ancha, 10224H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.63-3.52 (m ancha, 12276H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.41 (ancha, 10236H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.80 (m, 4092H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.46 (s, 13824H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). El espectro de ^{13}C (Gráfica A 41) presenta desplazamientos en 166.2 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 154.7 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.3 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas no mostró la presencia de ningún ión característico al producto esperado (masa calculada 670080.15 u, no se incluye el espectro).

5.2.2 Estudio de las propiedades de un dendrímero de quinta generación modificado ($\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$) en la síntesis coloidal de NPs metálicas

Además de los dendrímeros previamente descritos de generación impar, se sintetiza un dendrímero de quinta generación ($\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$) a partir de las mismas unidades repetitivas (cloruro cianúrico, Boc-piperazina y 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina) aunque en diferente orden y con un grupo funcional terminal acetilo, de acuerdo con el Esquema 11 [100].



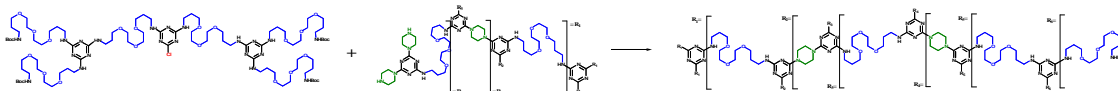
Esquema 11. Síntesis de un dendrímtero de quinta generación modificado (ver detalles en el texto).

Para la presente subsección (5.2.2) los espectros de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible (UV-Vis) se obtuvieron en un equipo Agilent 8453. La espectrometría de masas (MALDI-TOF) del compuesto **G_{5M}-Ac** corrió a cargo del Laboratory for Biological Mass Spectrometry perteneciente a Texas A&M University, USA. Los estudios para determinar la temperatura de transición conformacional del compuesto **G_{5M}-Ac** los llevó a cabo la estudiante de doctorado Viviana da Costa perteneciente al grupo del Dr. Onofrio Annunziata del Department of Chemistry, Texas Christian University, USA. Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de esta sección, se obtuvieron en un equipo JEOL JEM2100 por el alumno de doctorado Mirza Hasan perteneciente al grupo del Dr. Jeffery L. Coffey, Department of Chemistry, Texas Christian University, USA.

G_{5M}-Boc: El compuesto **Mm-b** se prepara de acuerdo a la metodología publicada por Enciso y colaboradores [84]. Se mezclan en un tubo para microondas el dendrímtero **G₃-NH** (0.0711g, 9 μ mol), el compuesto **Mm-b** (0.9157 g, 461 μ mol), DIPEA (0.2 mL, 1148 μ mol) y dioxano (4 mL). Se agita la mezcla por dos minutos a temperatura ambiente y después se calienta en el equipo de

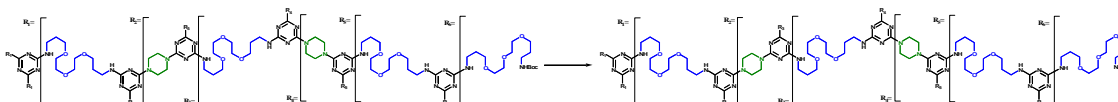
Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

microondas por 6 horas a 95°C. El disolvente se evapora y el producto se purifica lavando repetidas veces con una mezcla de éter etílico/acetato de etilo (98:2).



El producto se obtiene como un sólido de color blanco (0.3681 g, rendimiento: 71%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 42) y presenta desplazamientos químicos en 3.25-3.95 (m, 2592H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.02-3.25 (ancha, 192H, BocNHCH_2), 1.54-1.96 (ancha, 636H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.38 (s, 864H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. El espectro de ^{13}C (Gráfica A 43) presenta desplazamientos en 164.56 (ancha, C_3N_3), 156.04 (CO), 78.77 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.53 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.15 (dos líneas, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.48 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.15 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 43.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38.24 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.45 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.58 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.46 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 28.44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 44) mostró una señal con máximo en 50180.07 m/z (calculado 54244.64 u).

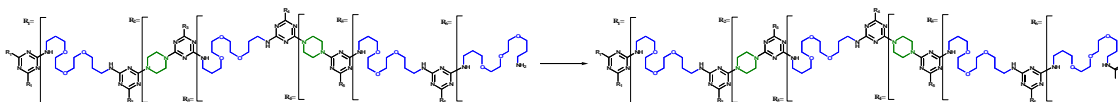
G_{5M}-NH: a una disolución de **G_{5M}-Boc** (0.2605 g, 4 μmol) en dioxano (6 mL) se le añade HCl concentrado (3 mL). La mezcla se agita por un minuto a temperatura ambiente y después a 60°C durante tres minutos en el equipo de microondas. Posteriormente, se elimina el disolvente al vacío y se disuelve el residuo en agua. El pH de la disolución se ajusta a 12 con unas gotas de disolución de NaOH 5M y el producto se extrae con diclorometano. Finalmente, se elimina el diclorometano para recuperar el producto.



El producto se obtiene como un aceite, transparente e incoloro (0.2069 g, reacción cuantitativa). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en la sección de anexos (Gráfica A 45) y presenta desplazamientos químicos en 3.77-

3.11 (m, 2592H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.92-2.74 (ancha, 192H, NH_2CH_2) y 1.86-1.59 (ancha, 636H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) ppm. El espectro de ^{13}C (Gráfica A 46) presenta desplazamientos en 166.06 (C_3N_3), 165.14 (C_3N_3), 70.57 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.16 (dos líneas, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.42 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.28 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 43.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 39.50 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.08 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 33.12 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 29.68 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm. Finalmente, el análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 47) mostró una señal con un máximo en 40742.54 m/z (calculado 44639.60 u).

G_{5M}-Ac: se prepara una mezcla de **G_{5M}-NH** (0.0917 g, 2 μmol), anhídrido acético (93 μL , 985 μmol) y trietilamina (165 μL , 1183 μmol) en metanol (13 mL), la cual, se deja en agitación durante toda la noche. Posteriormente se evapora el disolvente y se disuelve el residuo en agua. El dendrímero se separa de la fase acuosa utilizando un tubo para filtración (Amicon Ultra-0.5 Centrifugal Filter Unit with Ultracel-3 membrane) dentro de una ultracentrífuga (14000 rpm, 30 min). El sólido recuperado se trata dos veces más de la misma forma, disolviéndolo en agua y centrifugando.



El producto obtenido es un aceite amarillo pálido (0.0497 g, rendimiento: 50%, acumulado: 35%). El espectro de RMN ^1H para este compuesto se muestra en el anexo 9.3 (Gráfica A 48) y presenta desplazamientos químicos en 3.60-3.12 (m, 2592H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.12-3.05 (t, 192H, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2$), 1.77-1.57 (ancha, 636H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) y 1.84 (s, 288H, COCH_3) ppm. El espectro de ^{13}C (Gráfica A 49) presenta desplazamientos en 173.44 (CO), 164.76 (ancha, C_3N_3), 69.70 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.42 (dos líneas, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.64 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.45 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 37.50 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 36.49 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.96 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.35 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) y 21.89 ($\text{C}(\text{CO})$) ppm. Finalmente, el

análisis mediante espectrometría de masas (Gráfica A 50) mostró una señal con un máximo en 40652.96 m/z (calculado 48672.62 u).

Compositos M@G_{5M}: se prepara una disolución acuosa del dendrímero **G_{5M}-Ac** (1.25×10^{-4} M) que sirve de stock para preparar las muestras de tres diferentes metales. Se preparan disoluciones acuosas de los precursores metálicos (HAuCl₄, K₂PtCl₄ e IrCl₃·xH₂O), de tal forma que su contenido, en mol, sea el mismo en 60 μL de disolución. En una celda de cuarzo se colocan 150 μL de la disolución concentrada de dendrímero y se diluyen con agua (1350 μL); el sistema se mantiene en agitación con ayuda de una barra magnética. Después, se añade la disolución del metal correspondiente (60 μL) y se mantiene en agitación por diez minutos. Finalmente, se prepara inmediatamente antes de ser usada, una disolución de NaBH₄ y se añade a la celda (20 μL). Las cantidades empleadas son las necesarias para tener la relación ión metálico:dendrímero 60:1 y ión metálico:reductor 1:4.

5.3 Síntesis de compositos NP@Dendrímero

Todos los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente en condiciones aeróbicas.

Se coloca en un mortero de ágata el precursor metálico y un dendrímero **G_n-Boc** (relación en masa metal(0):dendrímero 1:10) para mezclarse hasta adquirir una apariencia homogénea. Posteriormente se añade el NaBH₄ y se continúa moliendo hasta que se observa un cambio de color claro a uno oscuro (aproximadamente 10 minutos). Al sólido obtenido se le añade agua (10 mL) y posteriormente diclorometano (10 mL). La fase orgánica se lava tres veces con agua destilada (10 mL) y se evapora el disolvente al vacío para finalmente redissolver el producto en diclorometano. Las cantidades empleadas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Cantidades empleadas en la síntesis de composites M@Dendrímico

Cantidad de compuesto dendrimérico			Cantidad de precursor metálico			Cantidad de reductor (NaBH ₄)		Nombre de la muestra
Nombre	mg	μmol	Nombre	mg	μmol*	mg	μmol	
Pm	6.58	9.85	PtCl ₂	1.02	3.83	14.19	375	Pt@Pm
	5.18	7.75	[Ir(COD)Cl] ₂	1.03	3.06	11.59	306	Ir@Pm
	12.81	19.18	PtCl ₂	1.02	3.83	27.82	735	PtIr@Pm
			[Ir(COD)Cl] ₂	1.21	3.60			
Mm	6.59	4.55	PtCl ₂	1.07	4.02	14.26	376	Pt@Mm
	5.19	3.58	[Ir(COD)Cl] ₂	1.02	3.03	11.42	301	Ir@Mm
	12.53	8.65	PtCl ₂	0.99	3.72	27.54	727	PtIr@Mm
			[Ir(COD)Cl] ₂	1.19	3.54			
G ₁ -NBoc	6.57	3.16	PtCl ₂	1.03	3.87	14.26	376	Pt@G ₁ -NBoc
	5.24	2.52	[Ir(COD)Cl] ₂	0.98	2.91	11.59	306	Ir@G ₁ -NBoc
	12.78	6.14	PtCl ₂	1.00	3.75	27.74	733	PtIr@G ₁ -NBoc
			[Ir(COD)Cl] ₂	1.20	3.57			
G ₃ -NBoc	6.59	0.66	PtCl ₂	0.98	3.68	14.04	371	Pt@G ₃ -NBoc
	5.17	0.52	[Ir(COD)Cl] ₂	1.00	2.97	11.07	292	Ir@G ₃ -NBoc
	12.70	1.27	PtCl ₂	0.98	3.68	28.34	749	PtIr@G ₃ -NBoc
			[Ir(COD)Cl] ₂	1.22	3.63			
G ₅ -NBoc	6.63	0.16	PtCl ₂	1.02	3.83	14.48	382	Pt@G ₅ -NBoc
	5.19	0.12	[Ir(COD)Cl] ₂	0.99	2.94	11.49	303	Ir@G ₅ -NBoc
	12.59	0.30	PtCl ₂	1.01	3.79	27.85	736	PtIr@G ₅ -NBoc
			[Ir(COD)Cl] ₂	1.20	3.57			

*El número de mol se refiere al metal correspondiente.

Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de esta sección, se obtuvieron en un equipo JEOL JEM2100 por el alumno de doctorado Roberto González Rodríguez perteneciente al grupo del Dr. Jeffery L. Coffey, Department of Chemistry, Texas Christian University, USA.

5.4 Actividad catalítica de las NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0)

Todos los experimentos de esta sección se llevan a cabo a temperatura ambiente. La cantidad de catalizador añadido se calcula considerando la cantidad de átomos metálicos correspondientes a Pt(0), Ir(0) ó Pt(0)Ir(0). Por ejemplo, al añadir 0.001g de catalizador de Pt(0), la cantidad en mol se obtiene dividiendo ésta cantidad entre la masa molar del Pt(0)

$$0.001gPt(0) * \frac{1molPt(0)}{195.084gPt(0)} = 5.126 \times 10^{-6} molPt(0)$$

5.4.1 NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) sin estabilizar

Para preparar la dispersión del catalizador, se pesa la cantidad necesaria de muestra (alrededor de 1 mg) y se afora a 10 mL con agua destilada. Posteriormente, el sólido se dispersa con ayuda de un baño ultrasónico por 2 períodos de 1 minuto.

Para la reacción catalítica, se prepara una disolución de NaBH₄ (90 mL, 0.57 M), la cual se añade bajo agitación a una disolución de 4-nitrofenol (250 mL, 0.002 M), posteriormente se añade la dispersión de catalizador y se agita por un minuto antes de llevar a cabo las mediciones de absorbancia.

El volumen total de cada mezcla de reacción es de 350 mL y las concentraciones finales son [4-nitrofenol] = 1.5 mM, [NaBH₄] = 150 mM, [catalizador] = 0.015 mM (relación 1:100:0.01). Para obtener los espectros de absorción en la región del UV-Visible, se toman regularmente alícuotas de 100 µL de mezcla de reacción y se diluyen con 2.4 mL de agua destilada en una celda de cuarzo.

5.4.2 Compositos NP@Dendrímero

Las dispersiones de los compositos NP@dendrímero se preparan en diclorometano a temperatura ambiente. Al igual que en las muestras de NPs sin estabilizante, se considera la cantidad, en mol, de cada metal para calcular la

concentración final de catalizador. Las cantidades empleadas se ajustan para obtener la misma relación molar 4-nitrofenol:NaBH₄:catalizador 1:100:0.01 que en las NPs sin estabilizar.

Los compositos NP@Dendrímero no fueron solubles en agua y sí en diclorometano; de esta forma, las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en dos fases.

Para cada reacción catalítica se prepara una disolución de 4-nitrofenol (10 mL, 3.7 mM) a la cual se le añade, bajo agitación, una disolución de NaBH₄ (10 mL, 370 mM) y la dispersión del catalizador (5 mL, 0.07 mM). Las concentraciones finales en la mezcla de reacción son: [4-nitrofenol] = 1.9mM, [NaBH₄] = 190 mM, [catalizador] = 0.007mM.

Las mezclas se agitan por un minuto y se espera otro minuto adicional, para permitir la separación de las fases, antes de tomar cada alícuota de la mezcla de reacción. Las alícuotas son de 0.03 mL de fase acuosa y se diluyen con 0.97 mL de agua para ser analizada por espectroscopia de absorción electrónica.

6. Resultados y análisis

6.1 Síntesis de NPs Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0) mediante mecano-síntesis.

6.1.1 Síntesis de NPs monometálicas a partir de dos diferentes precursores

El comportamiento observado en las muestras de PtCl₂ y K₂PtCl₄ es similar y la caracterización de los productos obtenidos mediante DRX (Figura 5) muestra en ambos casos la formación de Pt(0). Es necesario destacar que, al llevar a cabo ambos experimentos por triplicado el PtCl₂ presenta un mayor rendimiento y menor variación comparado con el K₂PtCl₄ (90 ± 3% y 57 ± 30%, respectivamente).

Haciendo uso de los correspondientes difractogramas de rayos X, se estima el diámetro promedio de partícula (\varnothing) de ambas muestras de NPs, encontrando valores de $\varnothing = 6.8$ nm para PtCl₂ y $\varnothing = 5.3$ nm para K₂PtCl₄; esta diferencia no se considera significativamente grande para la elección de uno u otro precursor. En consecuencia, se eligió al PtCl₂ como mejor fuente de NPs de Pt(0) por los mayores valores de rendimiento y el menor costo de la sal metálica precursora.

En el caso del iridio, se obtienen los difractogramas mostrados en la Figura 5. Cabe mencionar que no se logran encontrar señales asociadas a Ir(0) utilizando [Ir(COD)Cl]₂ como precursor mientras que, al utilizar IrCl₃.xH₂O, se observan las señales esperadas para Ir(0). Previamente, se ha observado la ausencia de señales en DRX como consecuencia de un tamaño pequeño de partícula o bajo grado de cristalinidad en la muestra analizada [55]. De esta forma, se asume que el tamaño de las NPs obtenidas utilizando [Ir(COD)Cl]₂ como precursor puede ser comparativamente menor al de la muestra obtenida del IrCl₃.xH₂O como materia prima ($\varnothing = 3.8$ nm).

En cuanto a los rendimientos obtenidos, la reducción de IrCl₃.xH₂O produjo una menor cantidad de producto (16 ± 16%) en comparación con el [Ir(COD)Cl]₂ (40 ± 4%). Este hecho se explica considerando que, al igual que los cloruros de Rutenio y Osmio, el IrCl₃.xH₂O se compone de una mezcla de compuestos oxocloro y clorohidroxilo en varios estados de oxidación [101]. Así, la cantidad inicial

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

de Ir es variable y esto se ve reflejado en el rendimiento de la reacción. En contraste, el $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ tiene una composición definida, no es higroscópico y es relativamente más estable a temperatura ambiente [99]. De esta forma, se decidió emplear $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ como mejor materia prima, para obtener NPs de Ir(0).

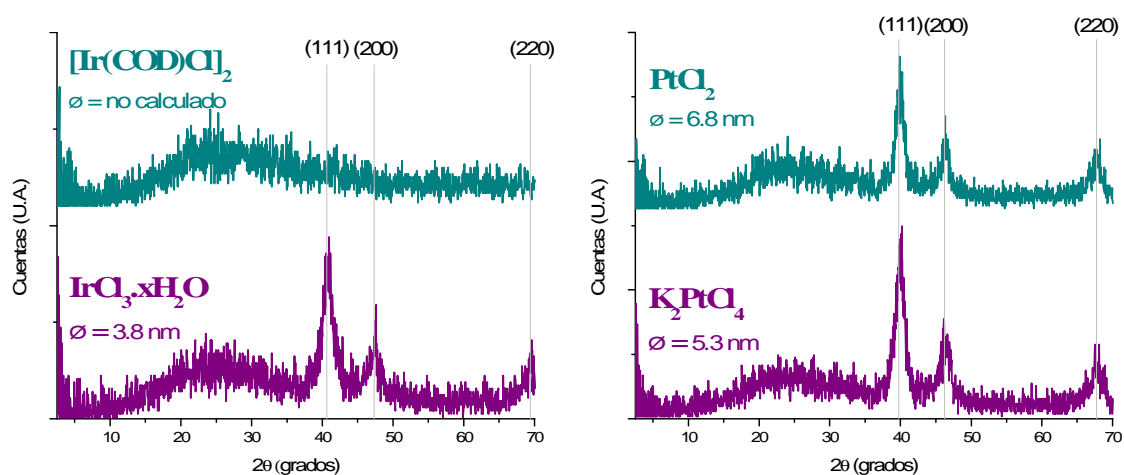


Figura 5. Difractogramas de rayos x de polvos, obtenidos de las muestras 1-4 con el nombre correspondiente al precursor metálico empleado. Los números entre paréntesis indican los planos identificados como Pt con estructura cúbica centrada en las caras (PDF 4-802, parámetro de red $a=b=c= 3.9231 \text{ \AA}$) ó Ir con estructura cúbica centrada en las caras (PDF 6-598, parámetro de red $a=b=c= 3.839 \text{ \AA}$).

6.1.2 Síntesis de NPs monometálicas utilizando diferentes tratamientos térmicos

Se ha mencionado la importancia de la temperatura de síntesis en las propiedades de las NPs de PtIr, destacando el uso de tratamientos térmicos a temperaturas bajas para evitar la separación de fases ($200\text{-}250^\circ\text{C}$). Basándose en esto y en la necesidad de obtener partículas libres de óxidos, se propusieron dos modificaciones a la metodología empleada para obtener NPs de Pt(0) e Ir(0). La primera, consiste en sustituir el tratamiento térmico convencional por un tratamiento térmico bajo una atmósfera de nitrógeno (muestras TTN), mientras que la segunda, consiste en no calentar las muestras y analizarlas después de ser secadas al vacío (muestras STT).

Los productos se obtienen a partir de PtCl_2 (muestras **5** y **6**) e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (muestras **7** y **8**) y se caracterizan mediante DRX; los difractogramas correspondientes se muestran en la Figura 6. Como comparación, se incluyen las muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico en una estufa convencional (TTA).

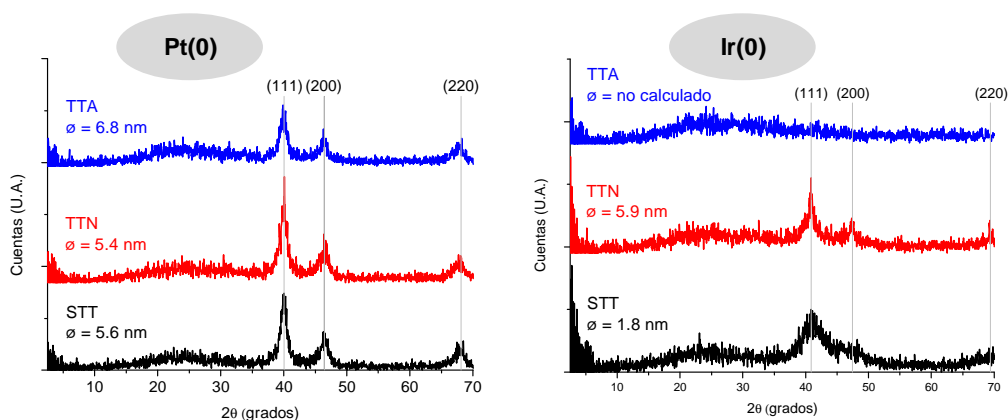


Figura 6. Difractogramas de rayos x de polvos, correspondientes a las muestras de Pt(0) e Ir(0) obtenidas con diferentes tratamientos térmicos (ver detalles en el texto). Los números entre paréntesis indican los planos asignados a Pt (PDF 4-802) ó Ir (PDF 6-598) con los mismos parámetros de red y estructuras de la Figura 5.

Desde hace tiempo se sabe que los metales nobles como el Pt y el Ir, poseen óxidos superficiales que pueden ser removidos mediante calentamiento [102], [103]. Además, se ha demostrado la utilidad del tratamiento térmico para remover impurezas volátiles [50] y promover la cristalinidad en la síntesis de nanoestructuras [51]. Los tamaños de partícula calculados para las muestras de Pt no mostraron una mejora sustancial al calentar las muestras en aire o nitrógeno mientras que el producto se conservó libre de impurezas. En el caso de Ir, la muestra calentada con atmósfera de nitrógeno, alcanzó un mayor tamaño que la muestra sin calentar y en ambos casos se identifica al Ir(0) como único producto.

Estos resultados mostraron que la metodología experimental propuesta podía ser simplificada en gran medida, omitiendo el tratamiento térmico, sin detrimento en las propiedades de los productos obtenidos.

6.1.3 Síntesis de NPs Pt(0)Ir(0)

La síntesis de NPs bimetálicas Pt(0)Ir(0) se lleva a cabo mezclando los dos precursores metálicos (PtCl_2 e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$) antes de ser reducidos con NaBH_4 . Este es el procedimiento típico a seguir en dispersión cuando se desea obtener una mezcla homogénea de ambos metales. Se preparan tres diferentes muestras: la primera obtenida bajo un tratamiento térmico en aire (TTA), la segunda con tratamiento térmico en nitrógeno (TTN) y la tercera sin tratamiento térmico (STT). La caracterización se lleva a cabo mediante DRX y los difractogramas correspondientes se muestran en la Figura 7.

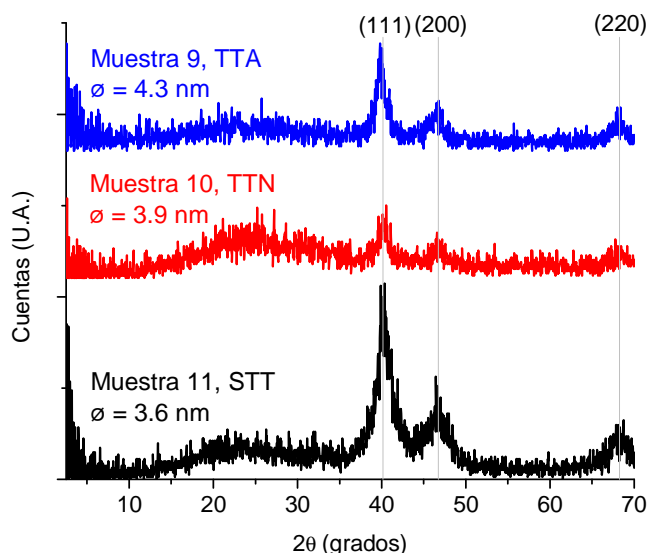


Figura 7 Difractogramas de rayos x de polvos de NPs Pt(0)Ir(0) obtenidas mediante tres diferentes tratamientos térmicos. Los números entre paréntesis corresponden a los planos cristalinos identificados para una aleación Pt(0)Ir(0) con relación molar 1:1 (PDF 01-071-9289, parámetro de red $a=b=c= 3.884 \text{ \AA}$).

Estudios en aleaciones $\text{Pt}_{1-x}\text{Ir}_x$ ($0 < x < 1$), han mostrado una dependencia lineal entre el contenido de cada metal con el parámetro de red determinado mediante DRX [32], [52], [58], [66] y este fenómeno se explica con la ley de Vegard [104]. En el caso de los difractogramas de la Figura 7, se observa que la cantidad añadida de cada metal (relación molar 1:1) corresponde bien con la informada para la

aleación PtIr 1:1 (PDF 01-071-9289). Adicionalmente, no se observa que las señales asignadas a los planos (111), (200) y (220) estén compuestas de dos señales individuales, lo cual distingue a una mezcla de fases de una aleación [9], [66].

Por último cabe destacar que los tamaños estimados de partícula, al igual que en el caso de las nanopartículas monometálicas, demuestran que se puede omitir el paso de tratamiento térmico para volver mas simple y menos costosa la metodología para obtener aleaciones de NPs Pt(0)Ir(0).

6.1.4 Análisis de muestras mediante XPS

Considerando los resultados discutidos anteriormente, se decidió trabajar solamente con las muestras obtenidas sin tratamiento térmico. Se llevaron a cabo análisis mediante XPS de muestras correspondientes a Pt(0), Ir(0), Pt(0)Ir(0) y una mezcla 1:1 de NPs Pt(0) + NPs Ir(0).

En todos los casos y, mediante los espectros de baja resolución (sección 9.1, Anexos) se descartó la presencia de impurezas asociadas con sodio, cloro o boro; corroborando así, la eficiencia de los pasos de lavado en la remoción de subproductos de reacción como cloruro de sodio o boratos.

Los espectros de alta resolución se muestran en la Figura 8 y los resultados obtenidos del ajuste de los correspondientes datos experimentales se resumen en la Tabla 7. Las gráficas de tales ajustes se incluyen en la sección de Anexos (9.1).

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

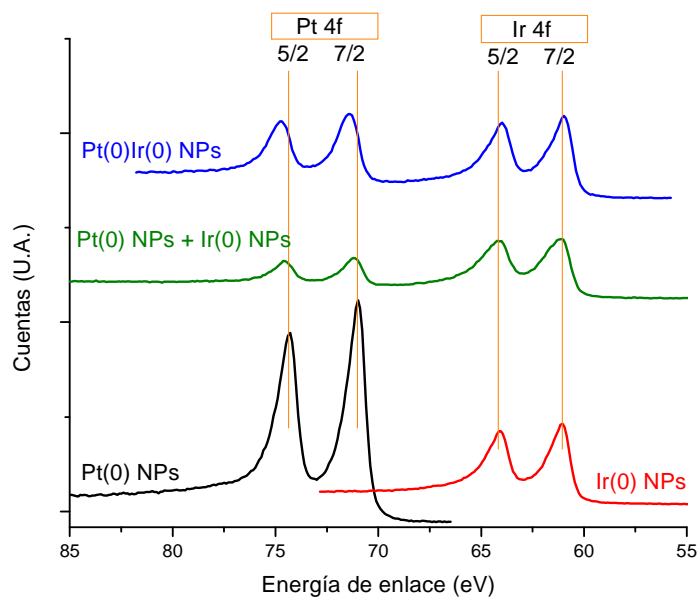


Figura 8. Espectros de XPS correspondientes a NPs de Pt(0), Ir(0), Pt(0)-Ir(0) y una mezcla de Pt(0) + Ir(0).

Tabla 7. Energías de enlace calculadas para diferentes muestras de NPs utilizando el software AAnalyzer© [105].

NPs	Nivel energético	4f _{7/2} (eV)	Desdoblamiento espín-órbita ^a	Ancho de pico FWHM		Asimetría doble-Lorentziana ^b	Shirley-Sherwood ^c
				Gaussiana (eV)	Lorentziana (eV)		
Pt (0)	Pt 4f	70.83	-3.34	0.37	0.44	3.22	0.05
Ir (0)	Ir 4f	60.89	-3.00	0.36	0.47	3.73	0.05
Pt(0) + Ir(0)	Pt 4f	70.94	-3.35	0.55	0.29	4.97	0.024
	Ir 4f	60.88	-3.00	0.48	0.47	5.32	0.0049
Pt(0)Ir(0)	Pt 4f	71.16	-3.32	0.64	0.33	4.40	0.054
	Ir 4f	60.77	-3.01	0.37	0.49	4.16	0.049

^a Se fijó un valor de 0.75 para la relación de señales 4f_{7/2} a 4f_{5/2}.

^b La asimetría corresponde a un ajuste de señales tipo doble-Lorentziana [106].

^c Las muestras de Pt(0) e Ir(0) necesitaron, para su ajuste, una combinación de línea base, Shirley-Sherwood y pendiente. Las muestras Pt(0)Ir(0) y Pt(0)+Ir(0) se ajustaron utilizando un modelo tipo Shirley-Vegh-Salvi-Castle [107].

La muestra de NPs de Pt(0) muestra una energía de enlace para el nivel Pt 4f_{7/2} = 70.83 eV. Para las NPs de Ir(0) se obtiene una energía de enlace del nivel Ir

$4f_{7/2} = 60.89$ eV. En el caso de la aleación Pt(0)Ir(0) se encuentran desplazamientos en ambas señales, la de Pt $4f_{7/2}$ (+0.33 eV) y la de Ir $4f_{7/2}$ (-0.12 eV). Este fenómeno se ha informado con anterioridad [41], [49], [51], [52] y se asocia a una transferencia de carga entre ambos metales; dicho proceso, es característico de la formación de una aleación en el sistema PtIr.

El análisis de la mezcla Pt(0) + Ir(0) muestra desplazamientos mucho menores para los niveles Pt $4f_{7/2}$ e Ir $4f_{7/2}$ (+0.11 eV y -0.01 eV, respectivamente), aportando evidencia adicional para sustentar la formación de una aleación en la muestra Pt(0)Ir(0).

Se ha mencionado con anterioridad la formación de óxidos en las superficies de iridio y platino [102], [103]. Recientemente, mediante estudios de TEM *in situ*, S. Takeda y colaboradores [108] han mostrado que NPs de Pt(0) soportadas en CeO₂, pueden perder su capa superficial de óxido después de sólo 22 segundos de exposición a una presión de 1×10^{-5} Pa (7.5×10^{-8} Torr). El equipo utilizado para obtener los espectros XPS del presente proyecto registra condiciones de operación de 1×10^{-9} Torr, por lo que se supone la ausencia de óxidos en las muestras analizadas.

6.1.5 Análisis de muestras mediante TEM

Finalmente, se analizan las NPs obtenidas sin tratamiento térmico mediante microscopía electrónica de transmisión de alta y baja resolución. Figura 9.

En los tres casos se puede observar que las muestras corresponden a NPs menores a 10 nm agregadas en conjuntos más grandes de partículas. No se lograron coleccionar micrografías con partículas totalmente separadas, por lo que no es posible estimar un diámetro promedio a través de su conteo. Este hecho era de esperarse, ya que las NPs sintetizadas no contienen ningún agente estabilizante para evitar su aglomeración.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

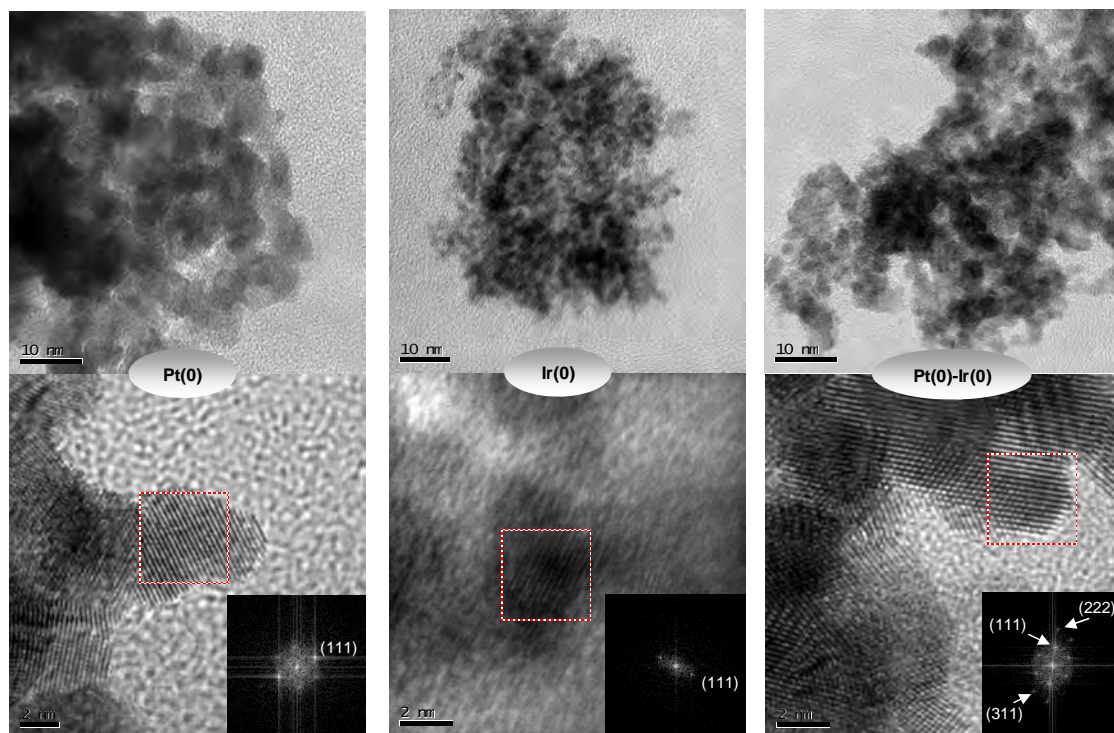


Figura 9. Imágenes de TEM (arriba) y HRTEM (abajo) correspondientes a NPs de Pt(0), Ir(0) y Pt(0)Ir(0). Los recuadros corresponden a la transformada rápida de fourier de un área seleccionada e indican las distancias interplanares asignadas en cada caso.

Las imágenes de alta resolución, aunadas a la transformada rápida de Fourier de un área específica (recuadro rojo), muestran que las NPs analizadas son cristalinas y presentan un conjunto de distancias interplanares comparables entre sí, a saber: $Pt_{(111)} = 0.239$ nm, $Ir_{(111)} = 0.209$ nm y $PtIr_{(111)} = 0.212$ nm. Se aprecia que la distancia interplanar (111) de la aleación se encuentra en un valor intermedio entre ambos metales. Finalmente, cabe destacar que no se encontraron distancias correspondientes a óxidos de Pt ni de Ir.

6.2 Síntesis de dendrímeros basados en cloruro cianúrico

6.2.1 Síntesis de dendrímeros de generación impar

En general, los detalles de caracterización de cada compuesto descrito en la sección experimental (5.2.1) coinciden con los informados previamente por J. Lim y col. [81], [83]. El comparativo de los resultados se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8 Resultados obtenidos en el presente proyecto (Encontrado) en comparación con los informados previamente (Publicado) para la síntesis de dendrímeros base triazina.

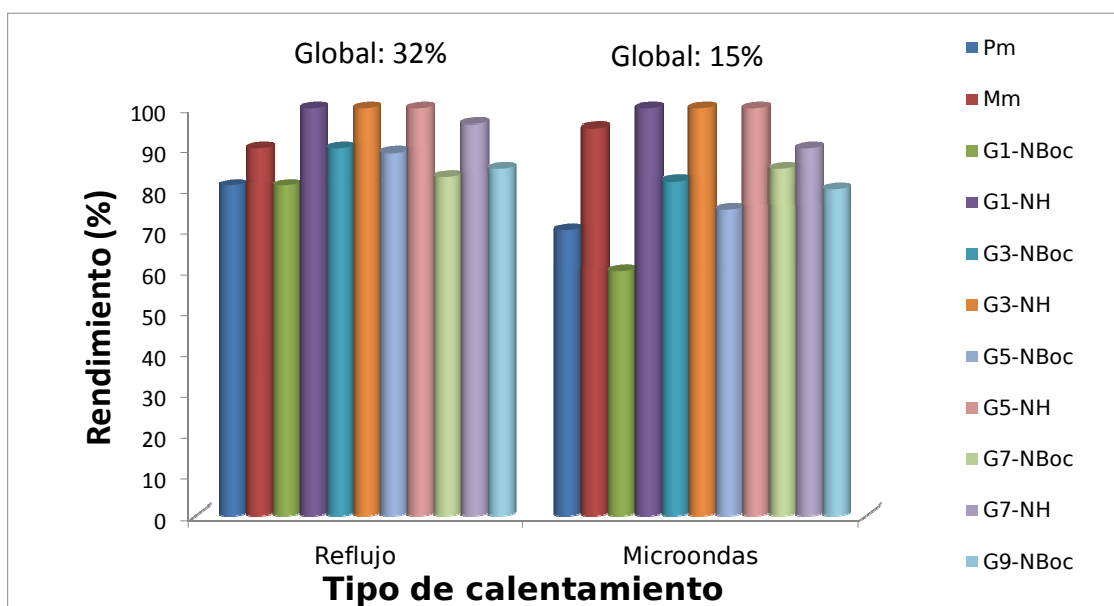
Compuesto	Ión molecular (u)			Desplazamientos químicos (δ) relevantes en RMN ^1H y ^{13}C (ppm)	
	Calculado	Encontrado	Publicado	Encontrado	Publicado
Dp	483.23	484.37	No informado	No comparado	No informado
Pm	667.43	668.59	668.38	^1H : 1.47; ^{13}C : 154.8, 79.8	^1H : 1.45; ^{13}C : 154.9, 79.9
Mm	1445.83	1447.17	1446.80	^1H : 1.48, 1.86; ^{13}C : 154.8, 79.8	^1H : 1.45, 1.81; ^{13}C : 154.9, 80.0
G₁-NBoc	2077.30	2079.66	2078.38	^1H : 1.46; ^{13}C : 154.8, 79.8	^1H : 1.40; ^{13}C : 154.7, 79.8
G₁-NH	1476.98	1478.26	1478.10	Desaparecen ^1H : 1.46 y ^{13}C : 154.8, 79.8	Desaparecen ^1H : 1.40 y ^{13}C : 154.7, 79.8
G₃-NBoc	9936.16	9944.58	9945.30	^1H : 1.47; ^{13}C : 154.8, 79.8	^1H : 1.43; ^{13}C : 154.8, 79.8
G₃-NH	7534.90	7541.62	7520.91	Desaparecen ^1H : 1.47 y ^{13}C : 154.8, 79.8	Desaparecen ^1H : 1.43 y ^{13}C : 154.8, 79.8
G₅-NBoc	41371.59	41404.72	41258.42	^1H : 1.48; ^{13}C : 154.8, 79.8	^1H : 1.45; ^{13}C : 154.9, 79.8
G₅-NH	31766.55	31792.13	31764.04	Desaparecen ^1H : 1.48 y ^{13}C : 154.8, 79.8	Desaparecen ^1H : 1.45 y ^{13}C : 154.9, 79.8
G₇-NBoc	167113.30	No detectado	No detectado	^1H : 1.48; ^{13}C : 154.8, 79.8	^1H : 1.45; ^{13}C : 154.9, 79.9
G₇-NH	128693.17	No detectado	127187.54	Desaparecen ^1H : 1.48 y ^{13}C : 154.8, 79.8	Desaparecen ^1H : 1.45 y ^{13}C : 154.9, 79.9
G₉-NBoc	670080.15	No detectado	No detectado	^1H : 1.46; ^{13}C : 154.7, 79.8	^1H : 1.41; ^{13}C : 154.7, 79.8

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Las moléculas **Dp**, **Pm** y **Mm** cuentan con estructuras diferentes entre sí, lo cual resulta en desplazamientos característicos en RMN (^1H y ^{13}C) y señales específicas en espectrometría de masas. Por su parte, las reacciones realizadas a partir del dendrímero de primera generación (**G₁-NBoc**), solo involucran a los grupos funcionales terminales. Esto conlleva a cambios en los espectros de RMN (^1H y ^{13}C) en los cuales se detecta fácilmente la presencia del grupo funcional terminal Boc (**G₁-NBoc**, **G₃-NBoc**, **G₅-NBoc**, **G₇-NBoc**, **G₉-NBoc**) o su ausencia para los dendrímeros con el grupo amina secundaria libre (**G₁-NH**, **G₃-NH**, **G₅-NH**, **G₇-NH**); los cambios más significativos se aprecian en espectrometría de masas, ya que cada compuesto presenta una diferencia, en masa, sustancial respecto a su precursor inmediato.

Cabe mencionar que el uso de microondas para llevar a cabo reacciones químicas no es nuevo y ha sido estudiado antes en síntesis orgánica. En general, la mayor rapidez de las reacciones aquí estudiadas se puede asociar a procesos térmicos/cinéticos provocados por un calentamiento más eficiente de las mezclas de reacción en contraste al calentamiento, menos eficiente empleando reflujo [109].

Los resultados aquí obtenidos, muestran que la síntesis asistida por microondas puede reemplazar al calentamiento tradicional a reflujo en la obtención de dendrímeros basados en el cloruro cianúrico. El rendimiento obtenido para cada una de las reacciones y el rendimiento global de la síntesis se muestra en la Gráfica 2.



Gráfica 2 Rendimientos obtenidos para los diferentes compuestos involucrados en la síntesis de dendrímeros basados en cloruro cianúrico. Los datos de calentamiento a reflujo corresponden a los reportados por J. Lim y colaboradores [81], [83].

Aún cuando el rendimiento global de la reacción es menor utilizando microondas, el tiempo total de reacción informado previamente (15 días) es mucho mayor que el del presente trabajo (24 horas), por lo que se tiene una muy buena ventaja con la metodología modificada.

6.2.2 Estudio de las propiedades de un dendrímero de quinta generación modificado en la síntesis coloidal de NPs metálicas

Los resultados obtenidos en la síntesis de dendrímeros de generación impar motivaron la síntesis de una segunda clase de dendrímeros de quinta generación (**G_{5M}**), con posible aplicación en la síntesis coloidal de NPs metálicas en agua. El diseño de estas moléculas se basó en estudios de solubilidad informados por Enciso y colaboradores [85] y, en la posible influencia que pudieran presentar los grupos terminales en la síntesis y estabilización de NPs, tal y como se ha publicado para dendrímeros tipo PAMAM con NPs de Au [96], [110], [111].

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

De esta manera los dendrímeros **G_{5M}-Boc** y **G_{5M}-NH** sirvieron de precursores para obtener la molécula **G_{5M}-Ac**. Es claro que la diferencia entre los tres tipos de moléculas radica solamente en los grupos funcionales terminales y, al igual que los dendrímeros descritos en la sección anterior (5.2.1), el análisis de los espectros de RMN (¹H y ¹³C) y espectrometría de masas, permite detectar la obtención del producto deseado.

Tabla 9 Principales propiedades de los dendrímeros de quinta generación modificados (G_{5M}) obtenidos en el presente proyecto

Técnica de caracterización		G _{5M} -Boc	G _{5M} -NH	G _{5M} -Ac
Señales relevantes en ¹ H RMN (ppm)		1.38	Desaparece señal en 1.38	1.84
Señales relevantes en ¹³ C RMN (ppm)		156.04, 78.77	Desaparecen señales en 156.04 y 78.77	21.89
Ión molecular (MALDI-TOF)	Calculado (u)	54244.64	44639.60	48672.62
	Encontrado (u)	50180.07	40742.54	40652.96

Entre las propiedades observadas del dendrímero **G_{5M}-Ac**, se encuentra la presencia de una temperatura de transición conformacional o LCST (siglas en inglés de *lower critical solution temperature*) cuando se encuentra en disolución acuosa. Esta temperatura se puede presentar en disoluciones de polímeros y algunos dendrímeros y se caracteriza por un cambio en el aspecto físico de las disoluciones de transparente a translúcido, debido a la separación de fases entre el polímero y el disolvente [112].

Adicionalmente, se estimó la mayor cantidad de átomos metálicos que pueden interactuar con éste dendrímero llevando a cabo experimentos similares a los informados por los grupos de Crooks [78] y Yamamoto [80]. Estos consistieron en preparar una disolución acuosa del dendrímero a la cual se le añadieron alícuotas de una disolución concentrada de un compuesto metálico, mientras que los

cambios entre cada adición se registraron mediante espectroscopia de absorción electrónica en la región del UV-Visible (ver detalles en la sección de Anexos, 9.4).

Basándose en los resultados obtenidos, se sintetizan nanopartículas de diferentes metales (oro, platino e iridio) en tres pasos. Primero, se preparan disoluciones que contienen una cantidad fija de dendrímero (1.2×10^{-5} M) después se añade el precursor metálico deseado hasta obtener una relación metal:dendrímero fija (60:1) y, por último, se adiciona una disolución acuosa de NaBH_4 (relación molar ión metálico:reductor 1:4). Los resultados de la caracterización de los productos mediante espectroscopia de absorción electrónica y TEM se muestran en la Figura 10.

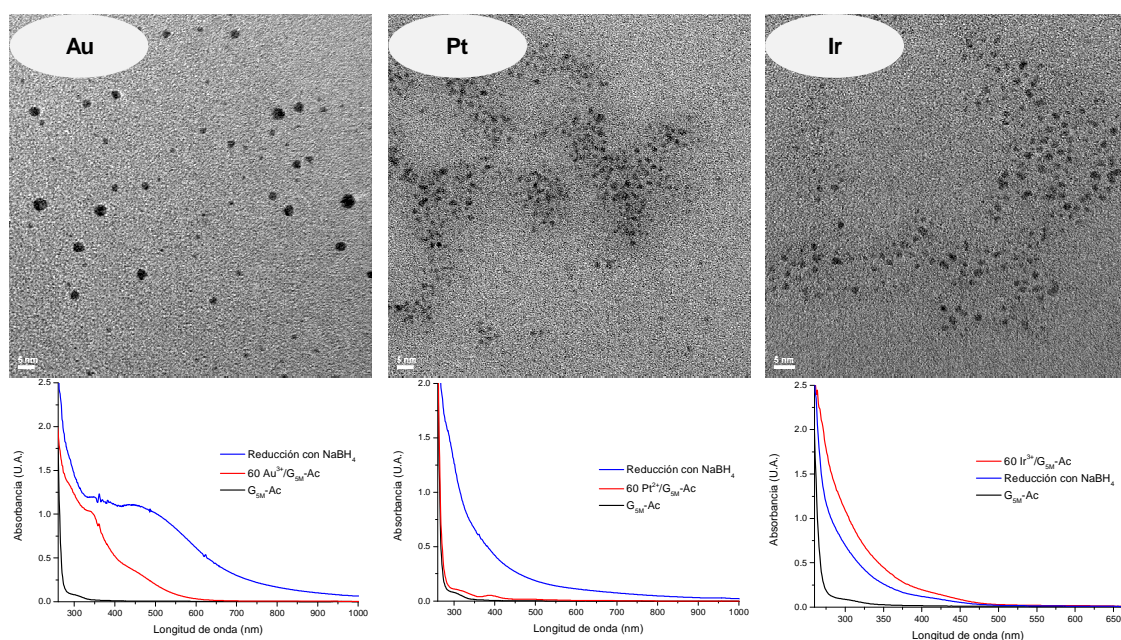


Figura 10. Caracterización mediante TEM y espectroscopia de absorción electrónica de composites $\text{Au}@G_{5M}\text{-Ac}$, $\text{Pt}@G_{5M}\text{-Ac}$ e $\text{Ir}@G_{5M}\text{-Ac}$ (ver detalles en el texto).

En todos los casos se observan NPs aisladas entre sí, presumiblemente a causa de su interacción con el dendrímero modificado $G_{5M}\text{-Ac}$; lo cual, demuestra la utilidad del mismo, como estabilizante de NPs de metales nobles en dispersión acuosa.

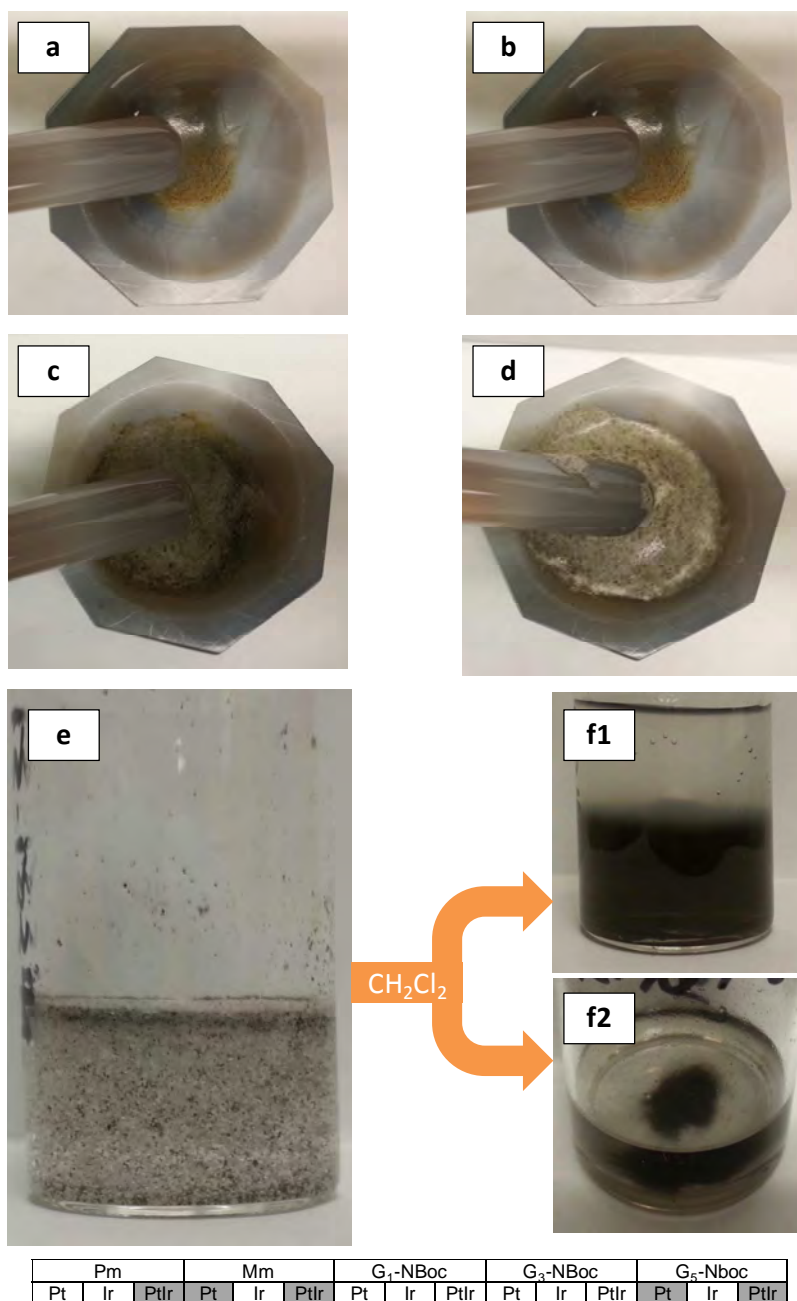
6.3 Síntesis de compositos NP@Dendrímero

Dentro de los dendrímeros de generación impar obtenidos, solo se trabajó con aquellos que poseen grupos terminales Boc (Esquema 8). Esta elección se basa, principalmente, en que dichos compuestos son solubles en diclorometano e insolubles en agua. De esta forma, al llevar a cabo la reducción en estado sólido de cada metal en presencia de un dendrímero, se puede añadir agua para remover las impurezas generadas durante la reacción de reducción y diclorometano para recuperar los compositos NP@Dendrímero formados, de forma sencilla y limpia.

La masa molecular de los dendrímeros base triazina empleados varía exponencialmente al aumentar el número de generación. De esta forma, mantener la relación molar metal:dendrímero constante requeriría cambios exponenciales en la cantidad de material utilizado respecto a una cantidad fija de precursor metálico. En vista de esto, los diferentes experimentos se realizan manteniendo constante la relación de masa metal(0):dendrímero en 1:10.

La síntesis de los compositos presenta un comportamiento similar en todos los casos (Esquema 12, a-e). Vale la pena recordar que todos los compuestos utilizados como estabilizantes de nanopartículas son sólidos de color blanco. Al mezclarse estos con el precursor correspondiente, a simple vista, no se observa otro cambio más que un aclaramiento en la tonalidad del precursor empleado. Al agregar el NaBH_4 se muele cada mezcla hasta que se observa un cambio gradual de color en la mezcla de reacción (oscurecimiento). Posteriormente, se añade el agua y se observa un burbujeo (formación de H_2), aunque no se llega a disolver todo el sólido en la mezcla de reacción. Después se añade diclorometano y se forman dos fases; la fase acuosa incolora, con algunas burbujas de H_2 y, la fase orgánica de color café claro. La fase acuosa se desecha y la fase orgánica se lava dos veces más con agua desionizada. Por último, se evapora el disolvente al vacío y se redissuelve cada producto en diclorometano. Las dispersiones presentan dos comportamientos diferentes a simple vista: *i*) forman un precipitado insoluble

(Esquema 12, f2) o *ii*) son estables (Esquema 12, f1). Los recuadros en gris al final del Esquema 12 indican la combinación de metal@dendrímtero que presenta un precipitado insoluble.



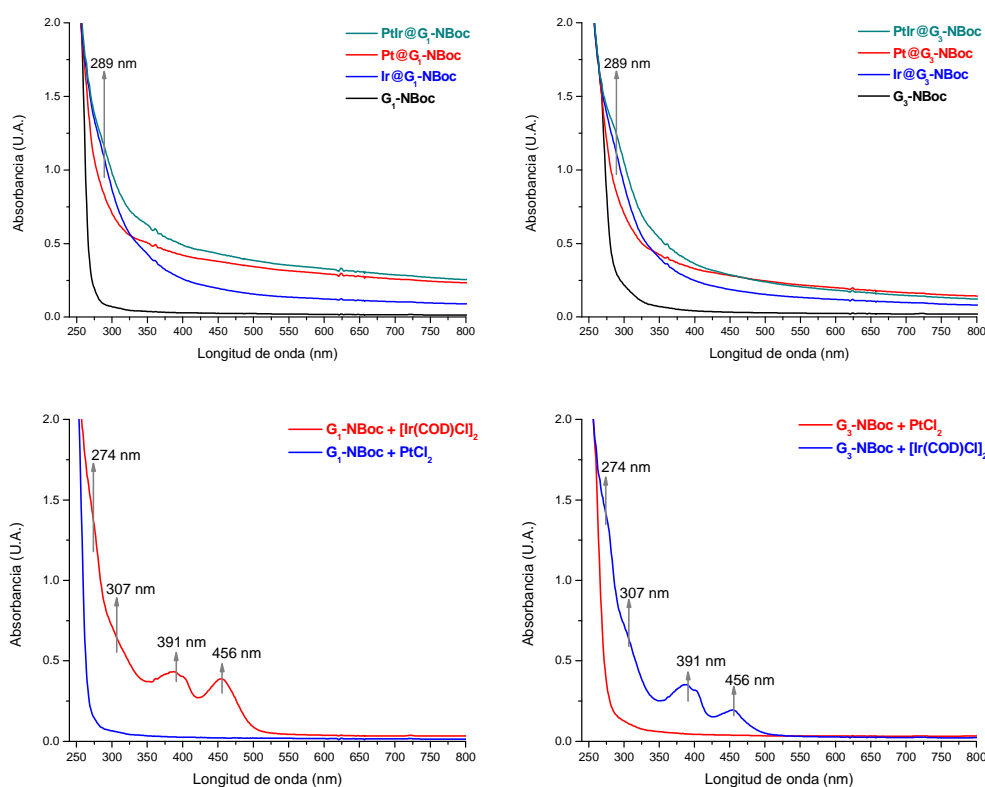
Esquema 12. Diferentes etapas en la síntesis de composites NP@dendrímtero.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

Los dendrímeros **G₁-NBoc** y **G₃-NBoc** presentaron dispersiones estables con los tres tipos de sistemas estudiados: Pt, Ir y PtIr. En consecuencia, se continuó con el análisis de éstas dispersiones mediante espectroscopia de absorción electrónica.

6.3.1 Caracterización de composites M@Dendrímero mediante espectroscopia de absorción electrónica

Los resultados se muestran en la Gráfica 3. También se incluye el espectro de absorción de las disoluciones de cada dendrímero, preparadas en diclorometano.

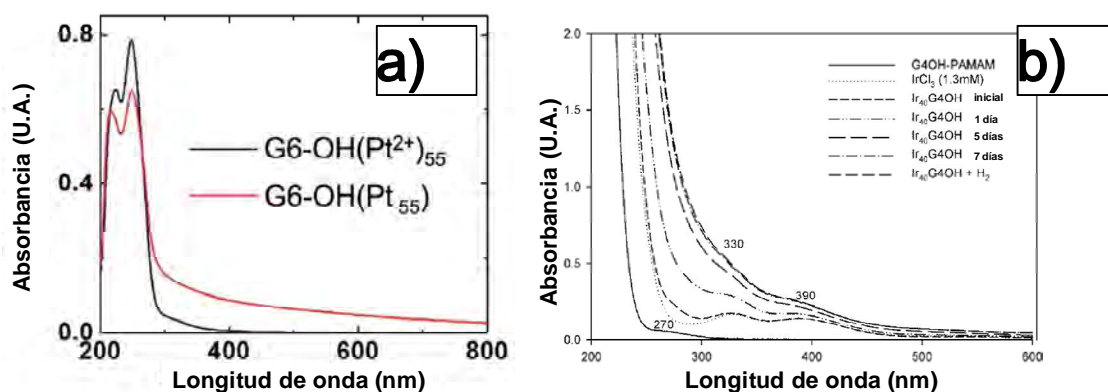


Gráfica 3. Espectros de absorción electrónica de los composites Pt@G₁-NBoc, Pt@G₃-NBoc, Ir@G₁-NBoc, Ir@G₃-NBoc, PtIr@G₁-NBoc y PtIr@G₃-NBoc. Como comparación, se incluyen los espectros de las disoluciones de los precursores PtCl₂ e [Ir(COD)Cl]₂ en presencia de los mismos dendrímeros.

Las muestras **Pt@G₁-NBoc** y **Pt@G₃-NBoc** muestran un aumento de absorbancia en todo el espectro, aunque sin presentar señales definidas.

Investigaciones llevadas a cabo en NPs de Pt preparadas en disolución, a partir de la reducción de K_2PtCl_4 con $NaBH_4$ en presencia de dendrímeros tipo PAMAM, muestran este mismo comportamiento y el aumento de absorbancia se asocia a la reducción de los iones Pt^{2+} a Pt^0 (ver Gráfica 4a) [110], [113], [114].

Adicionalmente, se prepararon disoluciones de $PtCl_2$ con los dendrímeros **G₁-NBoc** y **G₃-NBoc** (Gráfica 3); en ambos casos, se observa un espectro similar al de cada dendrímero aislado. De esta forma, se aporta evidencia adicional a la hipótesis de que el $PtCl_2$ se reduce con $NaBH_4$ gracias a la energía mecánica suministrada durante la síntesis de los compositos.



Gráfica 4 Espectros de absorción informados para la reducción de Pt (a) o Ir (b) en presencia de dendrímeros tipo PAMAM de sexta y cuarta generación, respectivamente. Tomado de las referencias [114], [115].

Por otro lado, los compositos con Ir presentan un máximo de absorción centrado en 289 nm, mientras que disoluciones del precursor $[Ir(COD)Cl]_2$ con cada dendrímero (Gráfica 3) muestran señales centradas en 456 nm, 391 nm, 307 nm y 274 nm. Las señales del $[Ir(COD)Cl]_2$ disuelto en CH_2Cl_2 han sido previamente asignadas [116] mientras que, para las NPs de Ir, se ha informado de forma experimental una señal centrada en 240 nm utilizando agua como disolvente [117] o un espectro de absorción electrónica sin rasgos definidos, al utilizar dendrímeros tipo PAMAM (Gráfica 4b) [115]. Considerando sólo esta técnica experimental, la señal observada en 289 nm se podría asociar a Ir^{1+} sin reducir, que forma un compuesto de coordinación con el dendrímero correspondiente. Sin embargo, los

resultados de TEM (siguiente sección, 6.3.2) muestran la presencia de NPs a las cuales se les puede asociar dicho máximo de absorción.

Finalmente, en las composites Ptlr se aprecia un máximo de absorción en 289 nm; el cual coincide con el observado en los composites de Ir. Chen *et al.* no reportan señales características para NPs Ptlr redispersadas en CH_2Cl_2 [49] por lo que, al igual que los composites **Ir@G₁-NBoc** e **Ir@G₃-NBoc**, se podría considerar la presencia de Ir^{1+} sin reducir aunque los resultados de TEM (siguiente sección, 6.3.2) muestran la presencia de NPs

6.3.2 Caracterización de composites M@Dendrímtero mediante microscopía electrónica de transmisión

Los resultados del análisis mediante TEM de los composites **M@G₁-NBoc** y **M@G₃-NBoc** se muestran en la Figura 11 y Figura 12, respectivamente.

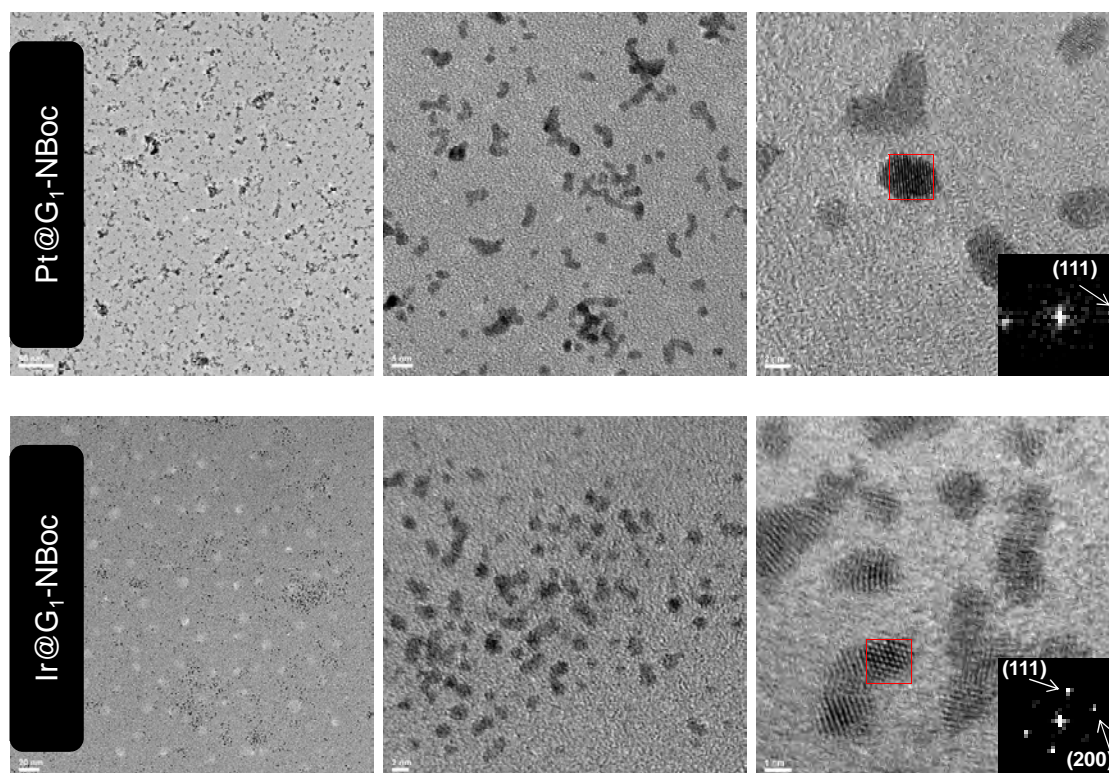


Figura 11. Micrografías obtenidas para las NPs sintetizadas en presencia del dendrímtero G₁-NBoc. Los recuadros corresponden a la transformada rápida de fourier de un área seleccionada (cuadrado rojo) e indican las distancias interplanares asignadas en cada caso.

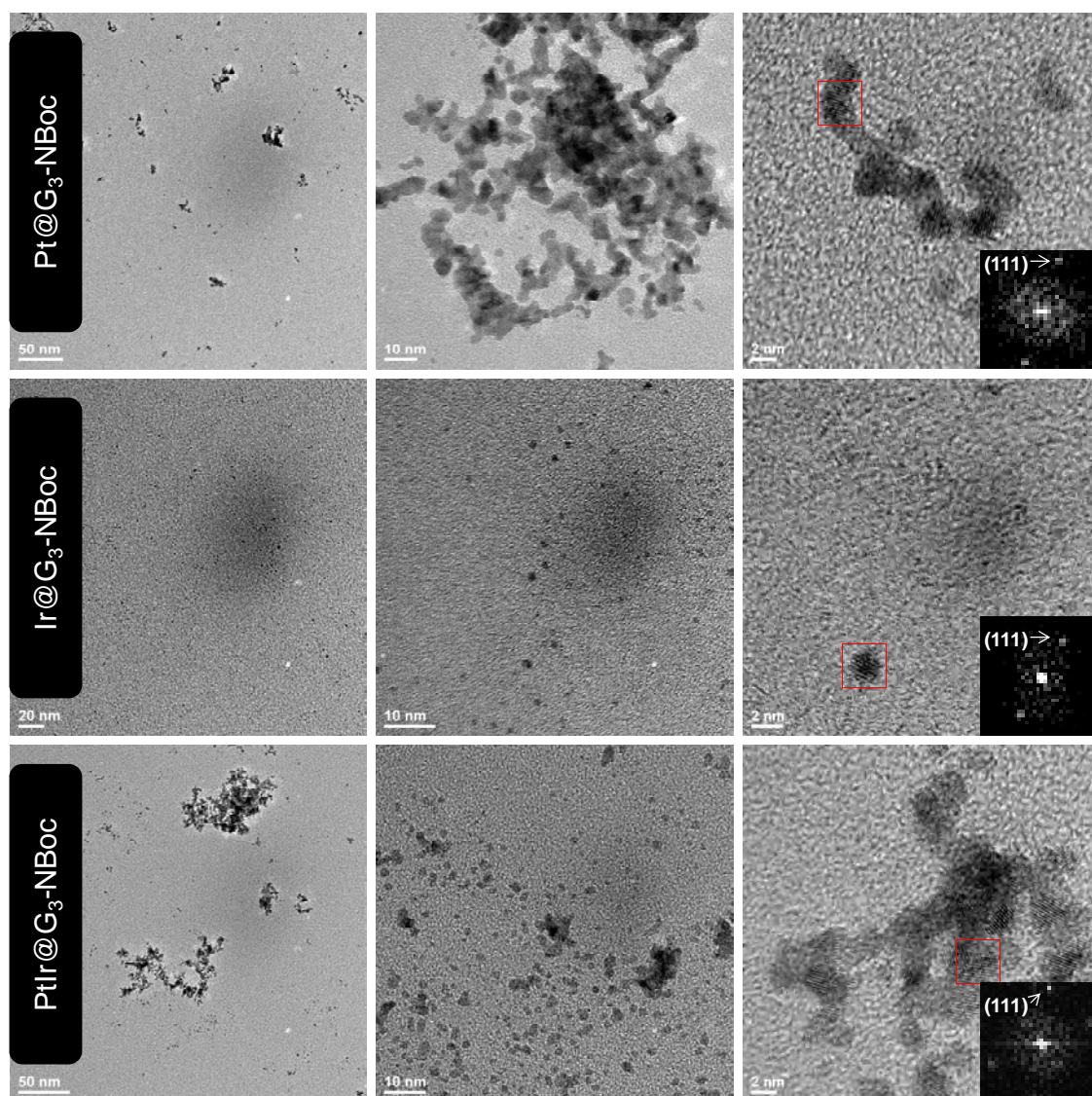


Figura 12. Micrografías obtenidas para las NPs sintetizadas en presencia del dendrímero G_3 -NBoc. Los recuadros corresponden a la transformada rápida de fourier de un área seleccionada (cuadrado rojo) e indican las distancias interplanares asignadas en cada caso.

El compuesto $Pt@G_1$ -NBoc presenta algunas partículas de morfología esférica y las demás son agregados de partículas en forma de pequeños gusanos. A partir de la transformada rápida de Fourier de un área específica se encuentra que las estructuras observadas son cristalinas. El compuesto $Pt@G_3$ -NBoc, también presenta NPs en forma de gusano, aunque de mayor longitud y presenta una menor cantidad de partículas esféricas.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

El composito **Ir@G₁-NBoc** también presenta partículas en forma de gusano aparentemente formadas por unidades de 2 ó 3 NPs individuales con planos cristalinos correspondientes a una estructura cúbica centrada en las caras de Ir(0). En contraste, el composito **Ir@G₃-NBoc** solo presenta partículas con morfología esférica aunque con la misma estructura cúbica.

El composito **PtIr@G₃-NBoc** consta de una mezcla de NPs con morfologías irregulares y esféricas. Desafortunadamente, no se cuenta con las micrografías correspondientes al composito **PtIr@G₁-NBoc** por lo que no es posible comparar los resultados obtenidos.

En la síntesis de NPs de Pt(0) con diferentes morfologías, se ha encontrado que parámetros como la temperatura y, el tipo y cantidad de agentes estabilizantes empleados durante la síntesis, pueden favorecer la formación de ciertas estructuras (cubos, octaedros, icosaedros, plaquetas, *multi-pods*, estrellas, cadenas) [118]–[120]. Por otro lado, se ha informado la síntesis de NPs de Pt(0) en forma de gusano (*nanoworms*) [121] utilizando un surfactante, sílica mesoporosa como plantilla y, depositando Pt dentro de los canales de dicha plantilla electroquímicamente. En este caso, la morfología obtenida se explica considerando la formación de una NP esférica en un extremo del canal, sobre la cual se forma un núcleo que permite la formación de la siguiente NP y, de forma sucesiva, se obtiene la forma final de gusano.

Los estudios llevados a cabo con Iridio son más escasos, aunque se ha informado que, al igual que con Pt, es posible variar la morfología de NP modificando el agente estabilizante, la temperatura y el tiempo de reacción en disolución [122]. Por un lado, Zhang y colaboradores resaltan la dificultad en la manipulación de nanoestructuras de Ir, la cual se asocia a su alta energía superficial, la fuerza del enlace metal-metal y la cinética de la reacción de crecimiento de partícula [123]. Estos autores, informan la síntesis de estructuras tipo gusano y cómo éstas pueden aglomerarse hasta formar cadenas gracias a la presencia de los iones Br⁻ e I⁻. Por su parte, Sampath *et al.* [124] apuntan que es

necesaria la presencia de agentes estabilizantes polifuncionales, tales como ácido ascórbico, para obtener NPs de Ir que puedan aglomerarse hasta formar cadenas.

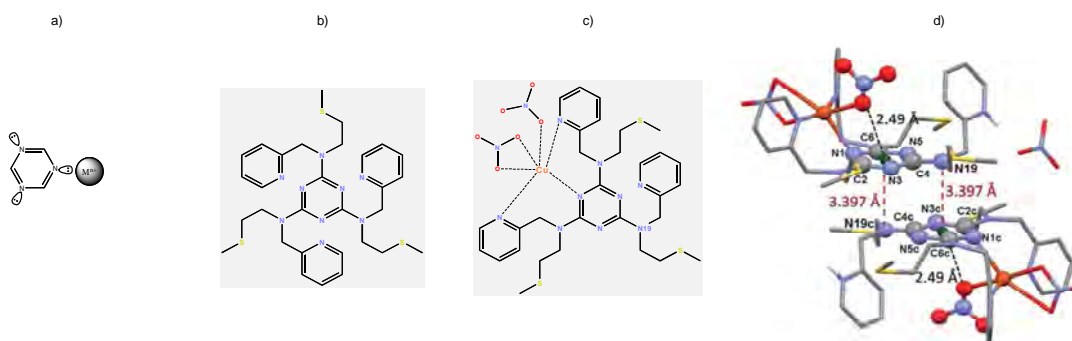
En nuestro caso, la síntesis de compositos con ambos metales se llevó a cabo bajo las mismas condiciones: temperatura ambiente, utilizando NaBH_4 como único reductor y dendrímeros compuestos de las mismas unidades repetitivas por lo que, las diferencias encontradas solo se pueden relacionar con la estructura del dendrímero empleado en cada caso.

Al llevar a cabo la reducción del precursor metálico, las NPs obtenidas pueden interaccionar primero con la parte más externa del dendrímero y posteriormente migrar hacia la parte interna. Al ser más grande el compuesto **G₃-NBoc**, la difusión tiende a ser más lenta que en la molécula de **G₁-NBoc**, favoreciendo la interacción de las NPs con la parte más externa de la molécula.

De las imágenes de TEM, se puede deducir que las partículas en forma de gusano están compuestas de NPs individuales unidas entre sí. Para los compositos **Pt@G₁-NBoc** y **Pt@G₃-NBoc** se puede proponer a la estructura dendrímica actuando como molde que dirige la agregación de NPs en función de su tamaño. Para los compositos **Ir@G₁-NBoc** e **Ir@G₃-NBoc**, no ocurre el mismo proceso, ya que sólo se obtienen gusanos con el compuesto **G₁-NBoc**. Al formarse las NPs esféricas de Ir, estas pueden agregarse a causa de su difusión en la estructura del dendrímero; al ser un proceso más lento en el dendrímero más grande, no se favorece la formación de agregados y las partículas mantienen su morfología que, como mencionan el grupo de Zhang [123] y otros autores [125], es muy estable. El composito **PtIr@G₃-NBoc** presenta cadenas y partículas individuales; aunque con las imágenes no se puede descartar la presencia de fases separadas de Pt(0) e Ir(0), la tendencia de ambos metales a formar aleaciones, junto con los resultados de actividad catalítica (ver sección 6.4.2), hace razonable suponer la obtención de una aleación.

6.3.3 Estabilización de los compositos M@Dendrímero

Para explicar la obtención de dispersiones estables, se debe considerar que los dendrímeros **G₁-NBoc** y **G₃-NBoc** están compuestos de las mismas unidades repetitivas y los mismos grupos funcionales terminales. A través del análisis de datos cristalográficos, Gamez *et al.* han establecido la preferencia de varios cationes metálicos para unirse al par electrónico libre de los nitrógenos que forman el anillo de la 1,3,5-triazina [126] (Esquema 13, a). Por otro lado, estudios en triazinas trisustituidas con aminas, han mostrado que el par electrónico libre de los nitrógenos sustituyentes no necesariamente forma enlaces con cationes metálicos y que puede participar en otras interacciones intramoleculares [127] (Esquema 13, b-d). Los grupos terminales Boc, contienen aminas secundarias restringidas electrónicamente y estéricamente, por lo que se pueden considerar impedidas para interactuar con los metales estudiados. Finalmente, los oxígenos de las cadenas de trietilenglicol son menos nucleofílicas que las aminas mencionadas anteriormente, aunque éstas cadenas son de suma importancia en la flexibilidad de las estructuras dendriméricas estudiadas [82]. Por lo que, se propone que las nanopartículas metálicas trabajadas en el presente proyecto, están interactuando con el par electrónico libre de los nitrógenos que forman el anillo de la 1,3,5-triazina, propuesto por el grupo de Gamez.



Esquema 13. a) Interacción favorable entre un catión metálico y un nitrógeno del anillo de s-triazina reseñada por Gamez, *et al.* b) ejemplo de una molécula con un anillo de triazina trisustituido con aminas secundarias c) interacciones presentes al añadir CuNO₃ d) estructura propuesta mediante difracción de rayos X de monocristal; nótese que el N 19 se une preferentemente a otro anillo de triazina (interacción par libre- π).

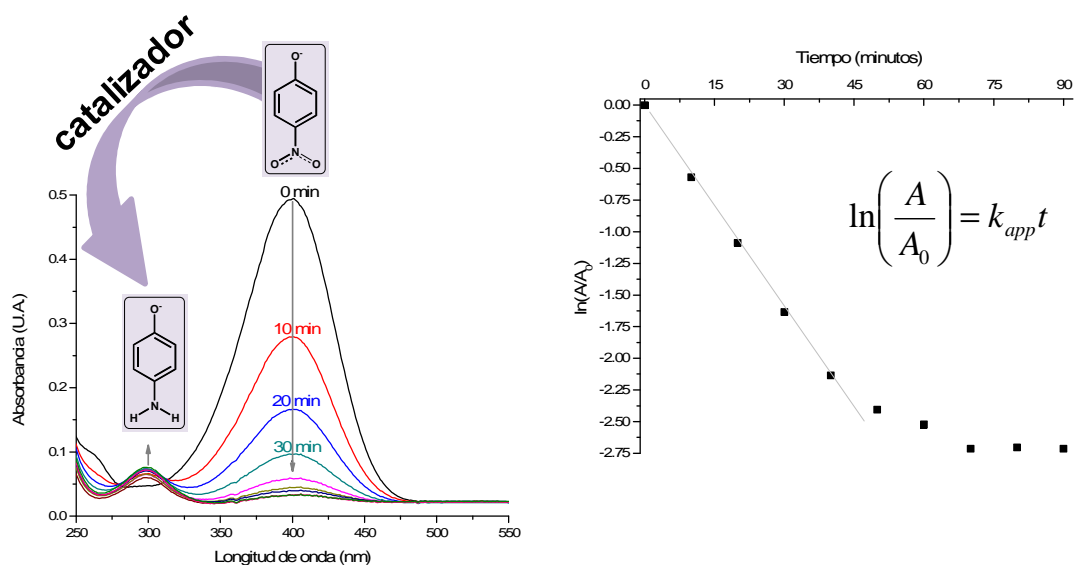
En los casos donde las moléculas Pre-macromonómero y Macromonómero formaron precipitados insolubles, se considera que estas moléculas no presentan un efecto dendrimérico; es decir, no solo se requiere la presencia de átomos coordinantes en el agente estabilizante, sino también la capacidad de encapsular a las NPs incipientes. Un ejemplo de este comportamiento, lo informan Astruc y colaboradores, donde emplean NPs de Au. En este caso, se pueden obtener NPs estables con dendrímeros tipo triazol pero no con las cadenas lineales componentes de dichos dendrímeros [96]. Es decir, en este caso como no hay un encapsulamiento de los dendrímeros que acerque a las nanopartículas con los pares electrónicos que pudieran estar disponibles en la macromolécula, no se dispersan y salen de la disolución como un precipitado.

La síntesis de nanopartículas con morfologías específicas es un área de investigación de suma importancia, ya que habitualmente se presentan fenómenos ópticos y de reactividad en superficie definidos [7]. Los informes encontrados en la literatura que relacionan a la síntesis con la morfología controlada de NPs de PtIr son escasos [43], [56], [67] y, generalmente se basan en síntesis en disolución. Con los resultados aquí presentados se puede incluir a la mecano-síntesis como alternativa opcional para obtener este tipo de materiales.

6.4 Actividad catalítica de compositos NP@Dendrímero

En la Gráfica 5 se muestra un ejemplo de los cambios típicos en el espectro de absorción electrónica, como función del tiempo, al llevar a cabo la reducción de 4-nitrofenol con NaBH_4 en presencia de uno de los catalizadores obtenidos en el presente proyecto. Utilizando el valor inicial de la absorbancia a 400 nm (A_0) y registrando los cambios a diferentes tiempos (A_t) se construye la gráfica que permite obtener la constante de velocidad aparente (k_{app}) de la reacción. Este mismo análisis se realiza para cada uno de los catalizadores empleados.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

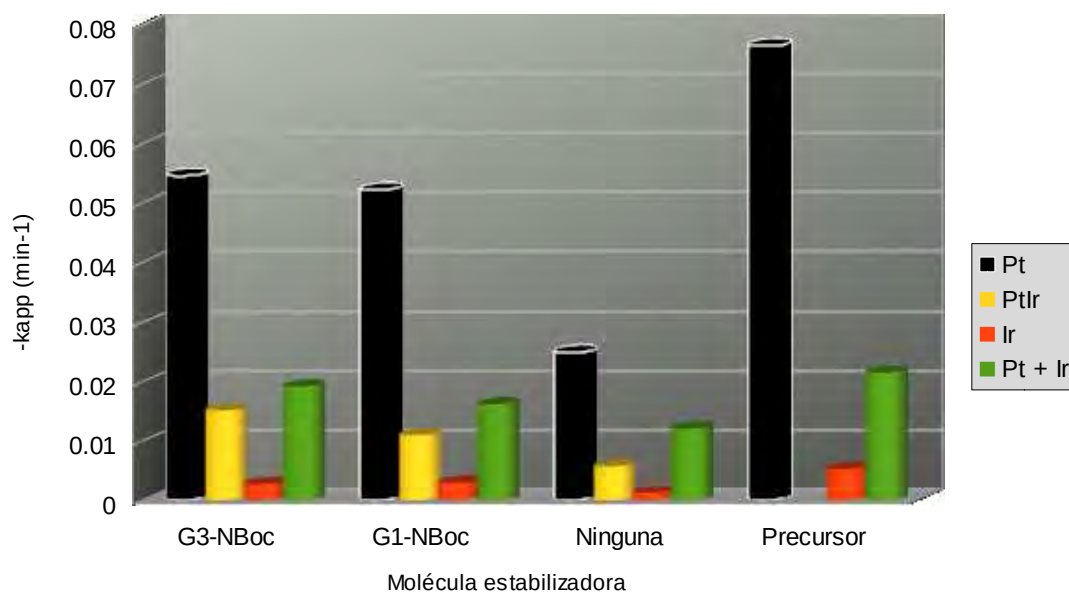


Gráfica 5. Cambios en el espectro de absorción en función del tiempo (izquierda) típicos de los experimentos de reducción de 4-nitrofenol. El correspondiente valor de k_{app} se obtiene a través del ajuste lineal de los datos experimentales (derecha). El ejemplo mostrado corresponde al catalizador Pt@G₁-NBoc.

Se estudiaron las NPs de Pt(0), Ir(0), Pt(0)Ir(0) y la mezcla Pt(0) + Ir(0) obtenidas en ausencia de agentes estabilizantes. Asimismo, se realizaron experimentos con las correspondientes NPs obtenidas en presencia de los dendrímeros **G₁-NBoc** y **G₃-NBoc**. Por último, se llevaron a cabo estudios utilizando los precursores de NPs PtCl₂ e [Ir(COD)Cl]₂. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 10 y la Gráfica 6.

Tabla 10. Constantes de reacción aparentes, k_{app} (min^{-1}), calculadas para los diferentes tipos de NPs empleados en la reducción catalítica de 4-nitrofenol con NaBH_4 .

Catalizador	Pt	Ir	PtIr	Pt + Ir
NPs sin estabilizante	0.0248	0.0012	0.0046	0.0120
NPs@G ₁ -NBoc	0.0522	0.0029	0.0109	0.0161
NPs@G ₃ -NBoc	0.0546	0.0027	0.0151	0.0191
Precursor sin reducir	0.0764	0.0052	-	0.0214



Gráfica 6. Valores de k_{app} obtenidos para los diferentes catalizadores empleados en la reducción catalítica de 4-nitrofenol

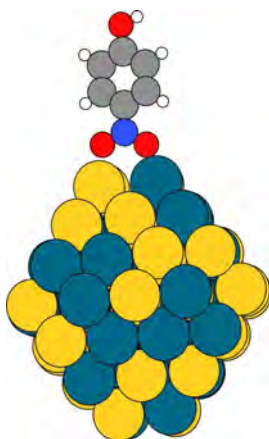
6.4.1 Nanopartículas sin estabilizante

Las NPs sin estabilizar presentan un orden de actividad $\text{Pt} > \text{Pt} + \text{Ir} > \text{PtIr} > \text{Ir}$. Analizando los valores de k_{app} (Tabla 10) se puede considerar que la actividad de

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

la mezcla Pt + Ir es semejante a la suma de la actividad de los metales aislados. En este sentido, la actividad de la aleación no se puede explicar considerando solamente la cantidad de cada metal en la muestra.

Estudios llevados a cabo en NPs de Au establecen que las especies 4-nitrofenol y NaBH_4 deben estar adsorbidas en sitios cercanos a la superficie metálica para poder reaccionar [128]. En el caso del Pt e Ir, se sabe que ambos tienden a adsorber fuertemente al BH_4^- [129]. Trabajos recientes en NPs bimetálicas, proponen que la molécula de 4-nitrofenol se une a través de sus dos oxígenos a la superficie del catalizador creando un intermediario cíclico pentagonal M-O-N-O-M (Esquema 14) y que, cuando el NaBH_4 se encuentra en exceso, la rapidez de reacción está controlada por la adsorción de 4-nitrofenol [89].



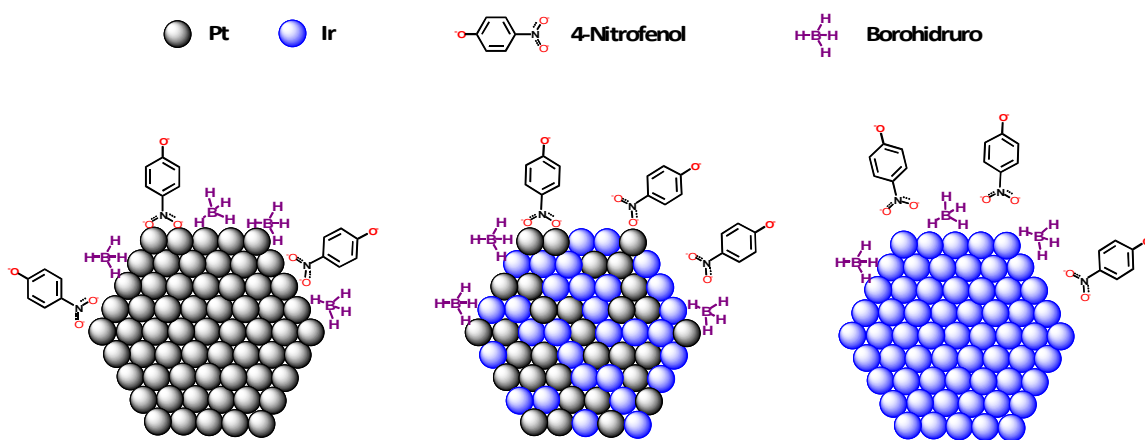
Esquema 14. Geometría estudiada por Stevenson *et al.* [89] en la adsorción de 4-nitrofenol sobre una aleación 50:50 Pd:Au (cúmulo de 79 átomos). Colores empleados para Pd: azul petróleo, Au: amarillo, C: gris, H: blanco, O: rojo y N: azul.

Para las reacciones catalíticas aquí descritas, la relación 4-nitrofenol: NaBH_4 es 1:100. Así, al estar presente en exceso el BH_4^- , la menor actividad relativa de las NPs de Ir(0) se asocia a una menor capacidad de adsorción del 4-nitrofenol sobre su superficie. Una posible explicación se encuentra en los estudios llevados a cabo por Tsukuda, *et al.* [97]. Al reducir 2-nitrobenzaldehído con diferentes tipos de NPs de Ir, encapsuladas en dendrímeros tipo PAMAM, explican sus resultados

proponiendo una mayor preferencia de los grupos NO₂ a ser adsorbidos en superficies oxidadas.

La cantidad total de metal empleada en la mezcla de NPs Pt(0) + Ir(0) es la misma que la empleada en las demás muestras. Por lo que, al mezclar las NPs aisladas, las superficies disponibles para llevar a cabo la catálisis son las mismas que en el caso de las NPs aisladas. Como resultado, la actividad corresponde a la de la suma de sus componentes individuales.

La actividad de las NPs Pt(0)Ir(0) se puede explicar considerando que la muestra consiste en una aleación. Al tener una distribución aleatoria de los átomos metálicos en la superficie, la adsorción de 4-nitrofenol tendería a disminuir al componerse de una mezcla de sitios fuertemente adsorbentes (Pt) y débilmente adsorbentes (Ir). Por el contrario, si el Platino o el Iridio se encontraran preferentemente en la superficie, la actividad tendería a parecerse a la de dicho metal aislado (Esquema 15).



Esquema 15. Representación de las diferencias de actividad observadas en el sistema Pt, Ir y PtIr.

6.4.2 Compositos NP@Dendrímero

La actividad de los compositos NP@Dendrímero sigue la misma tendencia, que las NPs sin estabilizar, en presencia de los dendrímeros **G₁-NBoc** y **G₃-NBoc**; es decir, los valores calculados de k_{app} presentan el mismo orden Pt>Pt+Ir>PtIr>Ir.

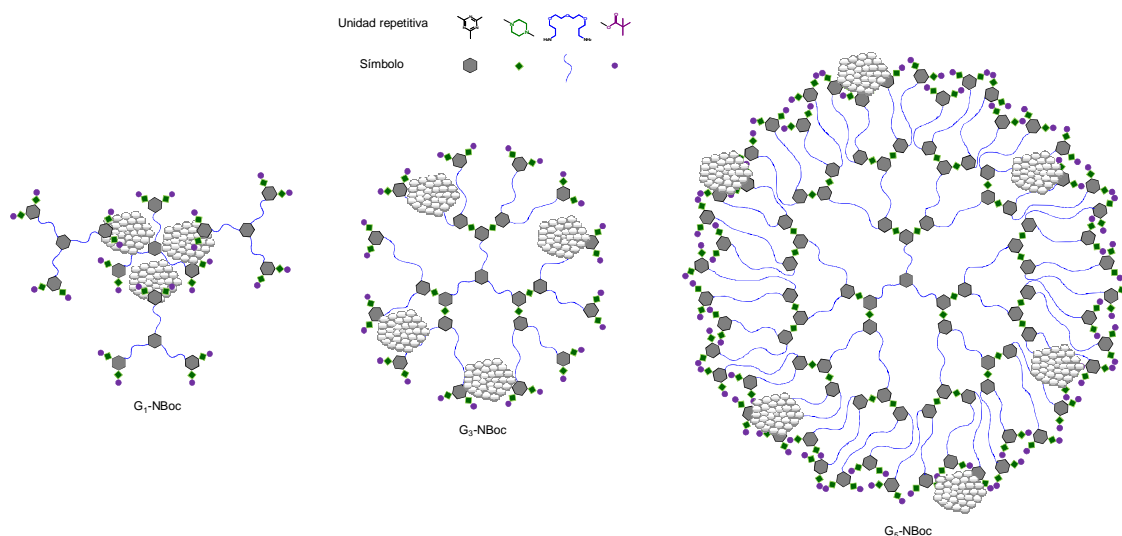
Sin embargo, cabe destacar que el valor numérico de dichas constantes es mayor al de las partículas sin estabilizar y ambos dendrímeros presentan valores comparables entre sí (ver Tabla 10).

La mayor actividad de los compositos se explica considerando que los dendrímeros son capaces de evitar la aglomeración de las NPs. A diferencia de las NPs obtenidas sin ningún agente estabilizante, estas NPs no necesitan aglomerarse para disminuir su energía superficial. Como resultado, los compositos presentan una mayor área superficial para llevar a cabo la reducción de 4-nitrofenol.

Estudios publicados por Crooks [78] y otros ya mencionados sobre NPs de metales nobles estabilizadas con dendrímeros tipo PAMAM han demostrado que, para un mismo metal, la generación del dendrímero empleado puede influir en la actividad catalítica impidiendo el paso de los reactivos hacia las superficies metálicas reactivas. Los resultados encontrados para los compositos NP@**G₁-NBoc** y NP@**G₃-NBoc** solo presentaron una actividad ligeramente mayor en presencia del dendrímero más grande. En consecuencia, se propone que la estructura de los dendrímeros empleados no impide el paso de los reactivos hacia las NPs sintetizadas.

Si solamente se considerara la relación molar metal:dendrímero, los compositos presentarían relaciones 0.78:1, 5.55:1 y 23.9:1 para **G₁-NBoc**, **G₃-NBoc** y **G₅-NBoc**, respectivamente. Sin embargo, no se debe olvidar que el número de grupos funcionales también se modifica; por ejemplo, los grupos terminales presentes en cada molécula son 6, 24 y 96 respectivamente (ver Esquema 16). Si para los compositos NP@**G₁-NBoc** y NP@**G₃-NBoc** se propone que las NPs se encuentran presentes en la parte más exterior del dendrímero, se podría entender la poca variación en la actividad de ambos sistemas ya que las NPs se encontrarían igualmente expuestas durante la catálisis. En este sentido, la formación de un precipitado al tratar de formar un composito NP@**G₅-NBoc**, se

explicaría considerando que la estructura dendrímica, con NPs en su parte más externa, formaría un agregado que impide el acceso a las moléculas de disolvente.



Esquema 16. Estructura propuesta para los composites M@Dendrímico estudiados en el presente proyecto.

La formación de las NPs metálicas en la parte más exterior de cada dendrímico se puede explicar considerando que la estructura de los dendrímeros base triazina en estado sólido se encuentra colapsada. Al moler el precursor en presencia del dendrímico, la difusión hacia los grupos funcionales más internos de la estructura se vuelve más difícil al aumentar la generación del dendrímico empleado. Cuando se añade el agente reductor, no ocurre la migración de las NPs incipientes hacia el interior de la estructura dendrímica y éstas se mantienen estabilizadas en la capa más externa del dendrímico.

6.4.3 Precursores de NPs

Ambos precursores muestran los valores más grandes de k_{app} con respecto a las correspondientes NPs con y sin estabilizar. En todos los casos hay un exceso de agente reductor respecto a la cantidad de metal y siempre se observa la aparición de un precipitado negro al final de cada experimento. La escala de tiempo empleada al monitorear cada reacción no permite detectar un período de

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

inducción. Con todo esto, se propone que la mayor actividad catalítica observada se asocia a la formación de NPs metálicas *in situ*.

A grandes rasgos, en la formación de NPs metálicas en disolución se presenta la formación de núcleos metálicos que pueden ir creciendo para aumentar el tamaño de la nanopartícula resultante [130], [131]. De esta forma, al reducirse los correspondientes precursores se forman núcleos de platino o iridio con una gran área superficial, sin aglomerar y, en consecuencia, mayor actividad que las NPs obtenidas en estado sólido. Cabe mencionar que, precisamente porque poseen un mayor grado de actividad que sus contrapartes previamente reducidas, estas nanopartículas no pueden ser aisladas o almacenadas en este régimen de tamaño para su posterior manipulación.

7. Conclusiones

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

La reducción, en ausencia de disolventes, de cuatro diferentes compuestos (PtCl_2 , K_2PtCl_4 , $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$) con NaBH_4 , permite la obtención de nanopartículas de $\text{Pt}(0)$ e $\text{Ir}(0)$. Dado que los mejores resultados se observan trabajando con PtCl_2 e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, estos son seleccionados para obtener, de manera satisfactoria, NPs de la aleación $\text{Pt}(0)\text{Ir}(0)$.

Las NPs sometidas a un tratamiento térmico, después de ser sintetizadas no muestran propiedades sustancialmente diferentes, al ser caracterizadas mediante DRX, respecto a las obtenidas sin ser tratadas. Esto permite simplificar en gran medida la metodología originalmente propuesta para obtener NPs de metales nobles, en este caso $\text{Pt}(0)$ e $\text{Ir}(0)$. La posterior caracterización mediante XPS descarta la presencia de impurezas en las muestras y el análisis mediante microscopía electrónica confirma la presencia de nanopartículas de $\text{Pt}(0)$ e $\text{Ir}(0)$ agregadas de menos de 10 nm en tamaño.

La síntesis de dendrímeros base triazina utilizando un equipo de microondas, se puede llevar a cabo de manera satisfactoria hasta la molécula de novena generación. Aunque el rendimiento global es menor (32% para la síntesis regular y 15% para la síntesis en microondas) el tiempo total de reacción disminuye considerablemente al acortarse de 15 días a 24 horas.

Se pueden obtener compositos NP@Dendrímero, estables en dispersión, para los dendrímeros **G₁-NBoc** y **G₃-NBoc** trabajando con los precursores de PtCl_2 e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Dicha estabilidad se asocia a la estructura de los dendrímeros y sus grupos funcionales componentes.

Los compositos NP@Dendrímero presentan una mayor actividad, en la reducción catalítica de 4-nitrofenol, que las NPs aisladas de $\text{Pt}(0)$, $\text{Ir}(0)$ y $\text{Pt}(0)\text{Ir}(0)$. Tales diferencias se explican considerando que los dendrímeros permiten una mejor dispersión de las NPs sin pasivar su superficie catalíticamente activa. Adicionalmente, las NPs bimetálicas se comportan de manera diferente a una mezcla de NPs de ambos metales, dicho comportamiento se puede explicar

M. en C. Fermín Ramírez Crescencio

considerando la dispersión aleatoria de los átomos, comúnmente esperada, en una aleación.

8. Referencias

- [1] V. Pokropivny, R. Lohmus, I. Hussainova, A. Pokropivny, and S. Vlassov, *Introduction in nanomaterials and nanotechnology*. Tartu, Estonia: Tartu University Press, 2007.
- [2] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, Apr. 2005.
- [3] B. Corain, G. Schmid, and N. Toshima, *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*. Elsevier Science, 2011.
- [4] C. P. Poole Jr. and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2003.
- [5] Z. Qian and D. S. Ginger, "Reversibly Reconfigurable Colloidal Plasmonic Nanomaterials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 15, pp. 5266–5276, Apr. 2017.
- [6] N. R. Shiju and V. V. Guliyants, "Recent developments in catalysis using nanostructured materials," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 356, no. 1, pp. 1–17, Mar. 2009.
- [7] P. Liu, R. Qin, G. Fu, and N. Zheng, "Surface Coordination Chemistry of Metal Nanomaterials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 6, pp. 2122–2131, Feb. 2017.
- [8] K. Na, Q. Zhang, and G. A. Somorjai, "Colloidal Metal Nanocatalysts: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications," *J. Clust. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 83–114, Jan. 2014.
- [9] N. Toshima and T. Yonezawa, "Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications," *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1179–1201, Jan. 1998.
- [10] K. D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.-C. Peng, D. Qin, and Y. Xia, "Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 18, pp. 10414–10472, Sep. 2016.
- [11] M. Quinten, "Nanoparticle Systems and Experimental Optical Observables," in *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 9–36.
- [12] L. Takacs, "The historical development of mechanochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7649–7659, Aug. 2013.
- [13] K. Ralphs, C. Hardacre, and S. L. James, "Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7701–7718, Aug. 2013.

- [14] P. Baláž *et al.*, "Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7571–7637, Aug. 2013.
- [15] M. J. Rak, T. Friščić, and A. Moores, "One-step, solvent-free mechanosynthesis of silver nanoparticle-infused lignin composites for use as highly active multidrug resistant antibacterial filters," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 63, pp. 58365–58370, Jun. 2016.
- [16] W. Jones and M. D. Eddleston, "Introductory Lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials," *Faraday Discuss.*, vol. 170, no. 0, pp. 9–34, Nov. 2014.
- [17] G. Gorrasi and A. Sorrentino, "Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites," *Green Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 2610–2625, May 2015.
- [18] J. Huot, D. B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, and T. R. Jensen, "Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 1, pp. 30–75, Jan. 2013.
- [19] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [20] V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K.-D. Becker, and P. Heitjans, "Mechanochemical reactions and syntheses of oxides," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7507–7520, Aug. 2013.
- [21] R. Redón, F. Ramírez-Crescencio, and A. L. Fernández-Osorio, "Solventless synthesis of iridium(0) nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 11, pp. 5959–5965, Nov. 2011.
- [22] N. G. García-Peña, R. Redón, A. Herrera-Gomez, A. L. Fernández-Osorio, M. Bravo-Sanchez, and G. Gomez-Sosa, "Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp. 25–34, Jun. 2015.
- [23] S. L. James *et al.*, "Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 1, pp. 413–447, Dec. 2011.
- [24] M. J. Rak, T. Friščić, and A. Moores, "Mechanochemical synthesis of Au, Pd, Ru and Re nanoparticles with lignin as a bio-based reducing agent and stabilizing matrix," *Faraday Discuss.*, vol. 170, no. 0, pp. 155–167, Nov. 2014.
- [25] D. Debnath, S. H. Kim, and K. E. Geckeler, "The first solid-phase route to fabricate and size-tune gold nanoparticles at room temperature," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 46, pp. 8810–8816, Nov. 2009.
- [26] T. Premkumar and K. E. Geckeler, "Palladium nanostructures: Solvent-less, one-pot mechano-chemical synthesis using poly(vinylpyrrolidone) and catalytic

- activity,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 456, pp. 49–54, Aug. 2014.
- [27] N. G. García-Peña, A.-M. Caminade, A. Ouali, R. Redón, and C.-O. Turrin, “Solventless synthesis of Ru(0) composites stabilized with polyphosphorhydrazone (PPH) dendrons and their use in catalysis,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 69, pp. 64557–64567, Jul. 2016.
- [28] M. J. Rak, N. K. Saadé, T. Frišćić, and A. Moores, “Mechanosynthesis of ultra-small monodisperse amine-stabilized gold nanoparticles with controllable size,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 86–89, Dec. 2013.
- [29] Johnson Matthey, “PGM Market Report, May 2017.” [Online]. Available: http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm%20market%20reports/pgm_market_report_may_2017.pdf. [Accessed: 07-Jun-2017].
- [30] R. Davis, “The SI unit of mass,” *Metrologia*, vol. 40, no. 6, p. 299, 2003.
- [31] R. S. Davis, P. Barat, and M. Stock, “A brief history of the unit of mass: continuity of successive definitions of the kilogram,” *Metrologia*, vol. 53, no. 5, p. A12, 2016.
- [32] Y. Yamabe-Mitarai, T. Aoyagi, and T. Abe, “An investigation of phase separation in the Ir–Pt binary system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 484, no. 1–2, pp. 327–334, Sep. 2009.
- [33] M. Ahmad and T. T. Tsong, “Surface segregation and diffusion kinetics study of a Pt-Ir alloy using the time-of-flight atom-probe field ion microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 40–42, Jan. 1984.
- [34] F. E. Wagner, J. A. Sawicki, and J. H. Rolston, “¹⁹³Ir Mössbauer study of bimetallic platinum-iridium catalysts,” *Hyperfine Interact.*, vol. 41, no. 1, pp. 733–736, Dec. 1988.
- [35] H. v Brandis, F. E. Wagner, J. A. Sawicki, K. Marcinkowska, and J. H. Rolston, “A¹⁹³Ir Mössbauer study of Pt–Ir catalysts prepared by impregnation of silica with H₂MCl₆,” *Hyperfine Interact.*, vol. 57, no. 1–4, pp. 2127–2131, Jul. 1990.
- [36] H. v Brandis, F. E. Wagner, J. A. Sawicki, and J. H. Rolston, “Mössbauer analysis of the state of iridium and platinum in supported catalysts,” *Hyperfine Interact.*, vol. 46, no. 1–4, pp. 575–582, Mar. 1989.
- [37] J. A. Sawicki, K. Marcinkowska, and F. E. Wagner, “¹⁹³Ir Mössbauer spectroscopy of Pt–IrO₂ nanoparticle catalysts developed for detection and removal of carbon monoxide from air,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, no. 16, pp. 2544–2555, Aug. 2010.

- [38] S.-H. Chang *et al.*, "Bimetallic catalyst of PtIr nanoparticles with high electrocatalytic ability for hydrogen peroxide oxidation," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 190, pp. 55–60, Jan. 2014.
- [39] K.-J. Chen *et al.*, "Bimetallic PtM (M = Pd, Ir) nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotube enzyme-free, mediator-less amperometric sensor for H₂O₂," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 33, no. 1, pp. 120–127, Mar. 2012.
- [40] A. Allagui, M. Oudah, X. Tuaeov, S. Ntais, F. Almomani, and E. A. Baranova, "Ammonia electro-oxidation on alloyed PtIr nanoparticles of well-defined size," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2455–2463, Feb. 2013.
- [41] L. Cunci, C. V. Rao, C. Velez, Y. Ishikawa, and C. R. Cabrera, "Graphene-Supported Pt, Ir, and Pt-Ir Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxidation of Ammonia," *Electrocatalysis*, vol. 4, no. 1, pp. 61–69, Mar. 2013.
- [42] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J. M. Feliu, and A. Aldaz, "Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(1 0 0) nanoparticles," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 448–456, Sep. 2007.
- [43] S. Morita *et al.*, "Electrochemical oxidation of ammonia by multi-wall-carbon-nanotube-supported Pt shell?Ir core nanoparticles synthesized by an improved Cu short circuit deposition method," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 762, pp. 29–36, Feb. 2016.
- [44] E. I. Papaioannou, A. Siokou, C. Comninellis, and A. Katsaounis, "Pt–Ir Binary Electrodes for Direct Oxidation of Methanol in Low-Temperature Fuel Cells (DMFCs)," *Electrocatalysis*, vol. 4, no. 4, pp. 375–381, Dec. 2013.
- [45] H. Tsapraillis and V. I. Birss, "Sol-Gel Derived Pt-Ir Mixed Catalysts for DMFC Applications," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. A348–A352, Oct. 2004.
- [46] A. Aramata, T. Kodera, and M. Masuda, "Electrooxidation of methanol on platinum bonded to the solid polymer electrolyte, Nafion," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, no. 4, pp. 577–582, Jul. 1988.
- [47] J. Tayal, B. Rawat, and S. Basu, "Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14884–14897, Nov. 2011.
- [48] J. Ribeiro *et al.*, "Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6997–7006, Aug. 2007.
- [49] W. Chen and S. Chen, "Iridium-platinum alloy nanoparticles: Composition-dependent electrocatalytic activity for formic acid oxidation," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, pp. 9169–9178, Jun. 2011.

- [50] E. Gyenge, M. Atwan, and D. Northwood, "Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt-Alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and Application for Direct Borohydride Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 1, pp. A150–A158, Jan. 2006.
- [51] M. Zeng, X. X. Wang, Z. H. Tan, X. X. Huang, and J. N. Wang, "Remarkable durability of Pt–Ir alloy catalysts supported on graphitic carbon nanocages," *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 272–281, Oct. 2014.
- [52] T. Ioroi and K. Yasuda, "Platinum-Iridium Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 10, pp. A1917–A1924, Oct. 2005.
- [53] R. M. Félix-Navarro *et al.*, "Development of a Pt-Ir Bimetallic Nanoparticulated Electrocatalyst Deposited on MWCNT for an Electro-Fenton Process," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. H845–H853, Jan. 2014.
- [54] R. Loukrakpam, S. Shan, V. Petkov, L. Yang, J. Luo, and C.-J. Zhong, "Atomic Ordering Enhanced Electrocatalytic Activity of Nanoalloys for Oxygen Reduction Reaction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, pp. 20715–20721, Oct. 2013.
- [55] A. Zahoor, M. Christy, Y. Kim, A. Arul, Y. S. Lee, and K. S. Nahm, "Carbon/titanium oxide supported bimetallic platinum/iridium nanocomposites as bifunctional electrocatalysts for lithium-air batteries," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, no. 5, pp. 1397–1404, May 2016.
- [56] T. Zhang, S.-C. Li, W. Zhu, Z.-P. Zhang, J. Gu, and Y.-W. Zhang, "Shape-tunable Pt–Ir alloy nanocatalysts with high performance in oxygen electrode reactions," *Nanoscale*, vol. 9, no. 3, pp. 1154–1165, Jan. 2017.
- [57] S. Subramanian and J. A. Schwarz, "Structure and activity of composite oxide supported platinum-iridium catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 74, no. 1, pp. 65–81, Jun. 1991.
- [58] A. Zecua-Fernández, A. Gómez-Cortés, A. E. Cordero-Borboa, and A. Vázquez-Zavala, "Structure and catalytic properties of Pt–Ir catalysts as a function of different substrate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 182, no. 1–2, pp. 1–11, Oct. 2001.
- [59] R. W. Rice and D. C. Keptner, "The effect of bimetallic catalyst preparation and treatment on behavior for propane hydrogenolysis," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 262, no. 2, pp. 233–239, May 2004.
- [60] J. H. Sinfelt, *Polymetallic cluster compositions useful as hydrocarbon conversion catalysts*. Google Patents, 1976.

- [61] J. C. Rasser, W. H. Beindorff, and J. J. F. Scholten, "Characterization and performance of platinum-iridium reforming catalysts," *J. Catal.*, vol. 59, no. 2, pp. 211–222, Oct. 1979.
- [62] S. C. Colindres, J. R. V. García, J. A. T. Antonio, and C. A. Chavez, "Preparation of platinum-iridium nanoparticles on titania nanotubes by MOCVD and their catalytic evaluation," *J. Alloys Compd.*, vol. 483, no. 1–2, pp. 406–409, Aug. 2009.
- [63] J. Wang, D. Ge, X. Cao, M. Tang, Y. Pan, and H. Gu, "A facile synthesis of Pt@Ir zigzag bimetallic nanocomplexes for hydrogenation reactions," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 44, pp. 9216–9219, May 2015.
- [64] S. Hu, L. Xiong, X. Ren, C. Wang, and Y. Luo, "Pt–Ir binary hydrophobic catalysts: Effects of Ir content and particle size on catalytic performance for liquid phase catalytic exchange," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 20, pp. 8723–8732, Oct. 2009.
- [65] Z. Wang, L. Wang, S. Chen, P. Zhang, J. Xu, and J. Chen, "Decomposition of hydrogen iodide over Pt–Ir/C bimetallic catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 8862–8867, Sep. 2010.
- [66] J. H. Sinfelt, "Structure of metal catalysts," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 569–589, Jul. 1979.
- [67] T. Li *et al.*, "Atomic Imaging of Carbon-Supported Pt, Pt/Co, and Ir@Pt Nanocatalysts by Atom-Probe Tomography," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 2, pp. 695–702, Feb. 2014.
- [68] H. Hu, J. H. Xin, H. Hu, X. Wang, D. Miao, and Y. Liu, "Synthesis and stabilization of metal nanocatalysts for reduction reactions – a review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 21, pp. 11157–11182, May 2015.
- [69] C. Balasanthiran and J. D. Hoefelmeyer, "CHAPTER 2:Nanocatalysis: Definition and Case Studies," 2014, pp. 6–29.
- [70] A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, "About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 7, pp. 1665–1688, Jul. 1999.
- [71] B. Halford, "Dendrimers Branch Out," *Chem. Eng. News*, vol. 83, no. 24, pp. 30–36, Jun. 2005.
- [72] R. M. Kannan, E. Nance, S. Kannan, and D. A. Tomalia, "Emerging concepts in dendrimer-based nanomedicine: from design principles to clinical applications," *J. Intern. Med.*, vol. 276, no. 6, pp. 579–617, Dec. 2014.

- [73] L. M. Bronstein and Z. B. Shifrina, "Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5301–5344, Sep. 2011.
- [74] A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, and B. Delavaux-Nicot, Eds., *Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [75] S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, "Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, pp. 3819–3868, Dec. 2001.
- [76] M. V. Walter and M. Malkoch, "Simplifying the synthesis of dendrimers: accelerated approaches," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 13, pp. 4593–4609, Jun. 2012.
- [77] X. Peng, Q. Pan, and G. L. Rempel, "Bimetallic dendrimer-encapsulated nanoparticles as catalysts: a review of the research advances," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 8, pp. 1619–1628, Jul. 2008.
- [78] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, and L. K. Yeung, "Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 181–190, Mar. 2001.
- [79] D. Wang and D. Astruc, "Dendritic catalysis—Basic concepts and recent trends," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 15–16, pp. 2317–2334, Aug. 2013.
- [80] K. Yamamoto and T. Imaoka, "Precision Synthesis of Subnanoparticles Using Dendrimers as a Superatom Synthesizer," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1127–1136, Apr. 2014.
- [81] J. Lim, M. A. Mintzer, L. M. Perez, and E. E. Simanek, "Synthesis of Odd Generation Triazine Dendrimers Using a Divergent, Macromonomer Approach," *Org. Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 1148–1151, Mar. 2010.
- [82] E. E. Simanek *et al.*, "The 8 year thicket of triazine dendrimers: strategies, targets and applications," *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 466, no. 2117, pp. 1445–1468, May 2010.
- [83] J. Lim, G. M. Pavan, O. Annunziata, and E. E. Simanek, "Experimental and Computational Evidence for an Inversion in Guest Capacity in High-Generation Triazine Dendrimer Hosts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 4, pp. 1942–1945, Feb. 2012.
- [84] A. E. Enciso, Z. M. Abid, and E. E. Simanek, "Rapid, semi-automated convergent synthesis of low generation triazine dendrimers using microwave assisted reactions," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 16, pp. 4635–4640, Jul. 2014.

- [85] A. E. Enciso, M. Garzoni, G. M. Pavan, and E. E. Simanek, "Influence of linker groups on the solubility of triazine dendrimers," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 2, pp. 1247–1252, Feb. 2015.
- [86] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, and M. Ballauff, "Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 17, p. 5577, 2012.
- [87] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, and D. Astruc, "Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 287, pp. 114–136, Mar. 2015.
- [88] D. Xu *et al.*, "Iridium Oxide Nanoparticles and Iridium/Iridium Oxide Nanocomposites: Photochemical Fabrication and Application in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 30, pp. 16738–16749, Aug. 2015.
- [89] Z. D. Pozun *et al.*, "A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 15, pp. 7598–7604, Apr. 2013.
- [90] M. Nemanashi and R. Meijboom, "Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 389, no. 1, pp. 260–267, Jan. 2013.
- [91] K. Esumi, R. Isono, and T. Yoshimura, "Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol," *Langmuir*, vol. 20, no. 1, pp. 237–243, Jan. 2004.
- [92] J. A. Johnson, J. J. Makis, K. A. Marvin, S. E. Rodenbusch, and K. J. Stevenson, "Size-Dependent Hydrogenation of p-Nitrophenol with Pd Nanoparticles Synthesized with Poly(amido)amine Dendrimer Templates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 44, pp. 22644–22651, Nov. 2013.
- [93] J.-H. Noh and R. Meijboom, "Synthesis and catalytic evaluation of dendrimer-templated and reverse microemulsion Pd and Pt nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol: The effect of size and synthetic methodologies," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 497, pp. 107–120, May 2015.
- [94] E. Menumerov, R. A. Hughes, and S. Neretina, "Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 12, pp. 7791–7797, Dec. 2016.
- [95] J. Jakobi, A. Menéndez-Manjón, V. S. K. Chakravadhanula, L. Kienle, Philipp Wagener, and S. Barcikowski, "Stoichiometry of alloy nanoparticles

- from laser ablation of PtIr in acetone and their electrophoretic deposition on PtIr electrodes,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 14, p. 145601, 2011.
- [96] N. Li, M. Echeverría, S. Moya, J. Ruiz, and D. Astruc, “‘Click’ Synthesis of Nona-PEG-branched Triazole Dendrimers and Stabilization of Gold Nanoparticles That Efficiently Catalyze p-Nitrophenol Reduction,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 13, pp. 6954–6961, Jul. 2014.
- [97] T. Higaki, H. Kitazawa, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, “Partially oxidized iridium clusters within dendrimers: size-controlled synthesis and selective hydrogenation of 2-nitrobenzaldehyde,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11371–11374, Jun. 2016.
- [98] J. Lim and E. E. Simanek, “Triazine dendrimers as drug delivery systems: From synthesis to therapy,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, no. 9, pp. 826–835, Jun. 2012.
- [99] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, and M. A. Cushing, “Cyclooctene and 1,5-Cyclooctadiene Complexes of Iridium(I),” in *Inorganic Syntheses*, G. W. Parshall, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1974, pp. 18–20.
- [100] F. Ramírez-Crescencio *et al.*, “Thermoregulated Coacervation, Metal-Encapsulation and Nanoparticle Synthesis in Novel Triazine Dendrimers,” *Molecules*, vol. 21, no. 5, p. 599, May 2016.
- [101] P. B. Kettler, “Platinum Group Metals in Catalysis: Fabrication of Catalysts and Catalyst Precursors,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 7, no. 3, pp. 342–354, May 2003.
- [102] J. C. Chaston, “Reaction of Oxygen with the Platinum Metals,” *Johnson Matthey Technology Review*, 01-Apr-1964. .
- [103] J. C. Chaston, “Reactions of Oxygen with the Platinum Metals,” *Johnson Matthey Technology Review*, 01-Apr-1965. .
- [104] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, “Vegard’s law,” *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164, Mar. 1991.
- [105] A. Herrera-Gomez, “RDATAA.COM.” [Online]. Available: <http://rdataa.com/aanalyzer/aanaHome.htm>. [Accessed: 31-Mar-2017].
- [106] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, F. S. Aguirre-Tostado, and M. O. Vazquez-Lepe, “The slope-background for the near-peak regimen of photoemission spectra,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 189, pp. 76–80, Aug. 2013.
- [107] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, and M. O. Vazquez-Lepe, “Practical methods for background subtraction in photoemission spectra,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, no. 10–11, pp. 897–905, Oct. 2014.

- [108] H. Yoshida, H. Omote, and S. Takeda, "Oxidation and reduction processes of platinum nanoparticles observed at the atomic scale by environmental transmission electron microscopy," *Nanoscale*, vol. 6, no. 21, pp. 13113–13118, Oct. 2014.
- [109] C. O. Kappe, "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 46, pp. 6250–6284, Nov. 2004.
- [110] X. Wang, Y. Zhang, T. Li, W. Tian, Q. Zhang, and Y. Cheng, "Generation 9 Polyamidoamine Dendrimer Encapsulated Platinum Nanoparticle Mimics Catalase Size, Shape, and Catalytic Activity," *Langmuir*, vol. 29, no. 17, pp. 5262–5270, Apr. 2013.
- [111] T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy, B. Voit, and A. Fahmi, "Oligosaccharide-modified dendrimers for templating gold nanoparticles: Tailoring the particle size as a function of dendrimer generation and -molecular structure," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 341, no. 1–3, pp. 93–102, Jun. 2009.
- [112] D. E. Bergbreiter, A. J. Mijalis, and H. Fu, "Polymer Inverse Temperature-Dependent Solubility: A Visual Demonstration of the Importance of ΔS in the Gibbs Equation," *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 5, pp. 675–677, Apr. 2012.
- [113] H. Lim, Y. Ju, and J. Kim, "Tailoring Catalytic Activity of Pt Nanoparticles Encapsulated Inside Dendrimers by Tuning Nanoparticle Sizes with Subnanometer Accuracy for Sensitive Chemiluminescence-Based Analyses," *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 9, pp. 4751–4758, May 2016.
- [114] M. R. Knecht *et al.*, "Synthesis and Characterization of Pt Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles: Effect of the Template on Nanoparticle Formation," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 16, pp. 5218–5228, Aug. 2008.
- [115] Y. M. López-De Jesús, A. Vicente, G. Lafaye, P. Marécot, and C. T. Williams, "Synthesis and Characterization of Dendrimer-Derived Supported Iridium Catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 36, pp. 13837–13845, Sep. 2008.
- [116] R. A. Epstein, G. L. Geoffroy, M. E. Keeney, and W. R. Mason, "Metal-to-ligand charge-transfer spectra of some chloro-bridged complexes of rhodium(I) and iridium(I)," *Inorg. Chem.*, vol. 18, no. 2, pp. 478–484, Feb. 1979.
- [117] V. Mévellec, A. Roucoux, E. Ramirez, K. Philippot, and B. Chaudret, "Surfactant-Stabilized Aqueous Iridium(0) Colloidal Suspension: An Efficient Reusable Catalyst for Hydrogenation of Arenes in Biphasic Media," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 346, no. 1, pp. 72–76, Jan. 2004.

- [118] Q. Wang, Q. Li, R. Yanzhang, J. Zhang, and X. Zhang, "Pt nanocrystals selectively shaped by tuning the reductant concentration," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 189, pp. 80–83, Mar. 2017.
- [119] M. R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, M. Cabié, S. Giorgio, and C. R. Henry, "TEM and HRTEM Evidence for the Role of Ligands in the Formation of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles," *Small*, vol. 7, no. 2, pp. 235–241, Jan. 2011.
- [120] M.-R. Gao, S.-R. Zhang, Y.-F. Xu, Y.-R. Zheng, J. Jiang, and S.-H. Yu, "Self-Assembled Platinum Nanochain Networks Driven by Induced Magnetic Dipoles," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 916–924, Feb. 2014.
- [121] A. Takai, H. Atae-Esfahani, Y. Doi, M. Fuziwara, Y. Yamauchi, and K. Kuroda, "Pt nanoworms: creation of a bumpy surface on one-dimensional (1D) Pt nanowires with the assistance of surfactants embedded in mesochannels," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 27, p. 7701, 2011.
- [122] S. Kundu and H. Liang, "Shape-selective formation and characterization of catalytically active iridium nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 2, pp. 597–606, Feb. 2011.
- [123] T. Zhang *et al.*, "Iridium ultrasmall nanoparticles, worm-like chain nanowires, and porous nanodendrites: One-pot solvothermal synthesis and catalytic CO oxidation activity," *Surf. Sci.*, vol. 648, pp. 319–327, Jun. 2016.
- [124] K. Chakrapani and S. Sampath, "Spontaneous assembly of iridium nanochain-like structures: surface enhanced Raman scattering activity using visible light," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 23, pp. 3061–3063, Feb. 2014.
- [125] C. Aydin, J. Lu, N. D. Browning, and B. C. Gates, "A 'Smart' Catalyst: Sinter-Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 24, pp. 5929–5934, Jun. 2012.
- [126] T. J. Mooibroek and P. Gamez, "The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 360, no. 1, pp. 381–404, Jan. 2007.
- [127] J. S. Costa *et al.*, "Proficiency of the electron-deficient 1,3,5-triazine ring to generate anion- π and lone pair- π interactions," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 10, pp. 3057–3064, Sep. 2010.
- [128] S. Gu *et al.*, "Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 32, pp. 18618–18625, Aug. 2014.
- [129] M. C. S. Escaño, E. Gyenge, R. L. Arevalo, and H. Kasai, "Reactivity Descriptors for Borohydride Interaction with Metal Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 40, pp. 19883–19889, Oct. 2011.

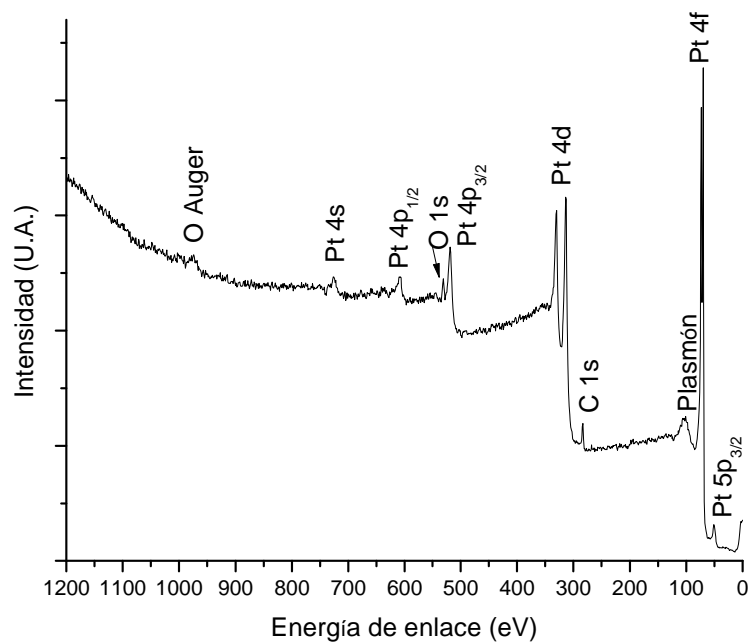
Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

- [130] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, and W. E. Buhro, "Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 5–21, Jan. 2014.
- [131] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, Aug. 2014.

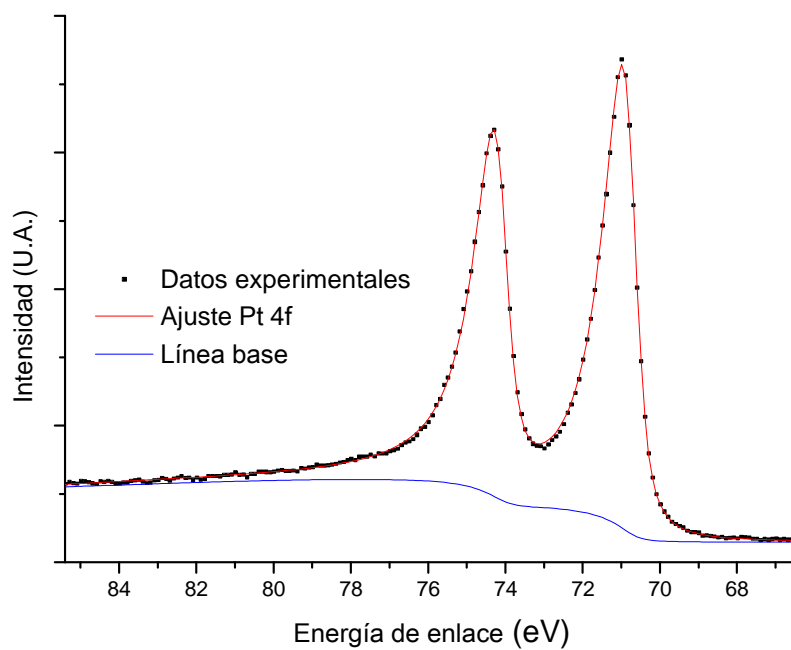
9. Anexos

9.1 Análisis de NPs mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

9.1.1 NPs de Pt(0) obtenidas sin tratamiento térmico

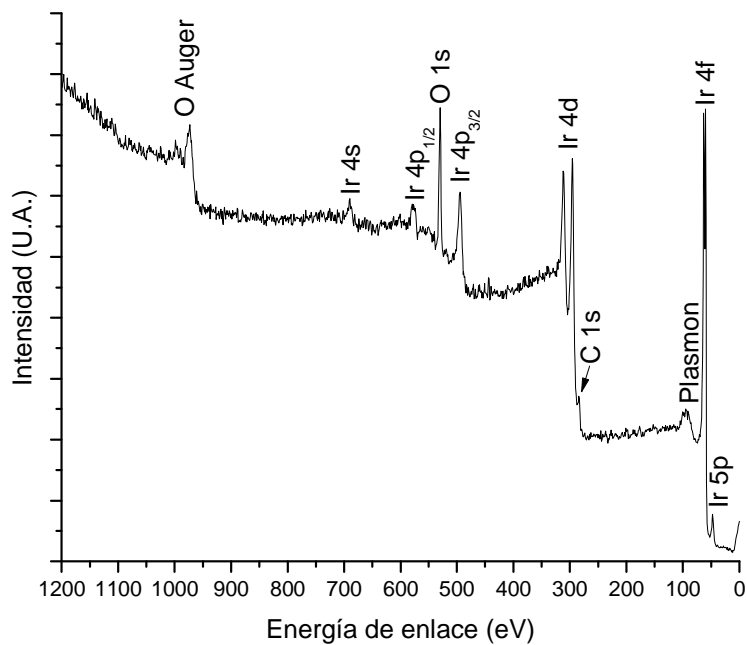


Gráfica A 1. Espectro de XPS de baja resolución.



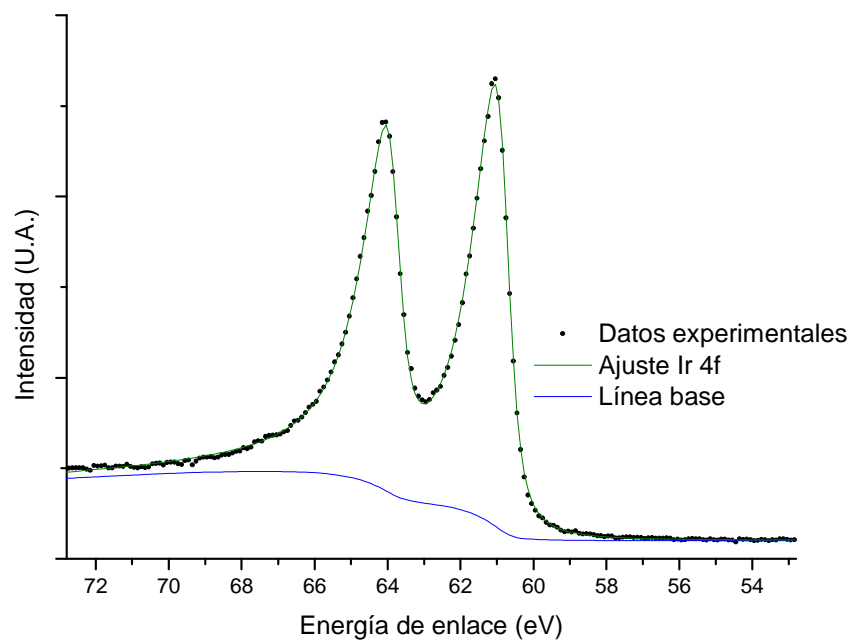
Gráfica A 2. Espectro de XPS, alta resolución, con el correspondiente ajuste de datos experimentales.

9.1.2 NPs de Ir(0) obtenidas sin tratamiento térmico



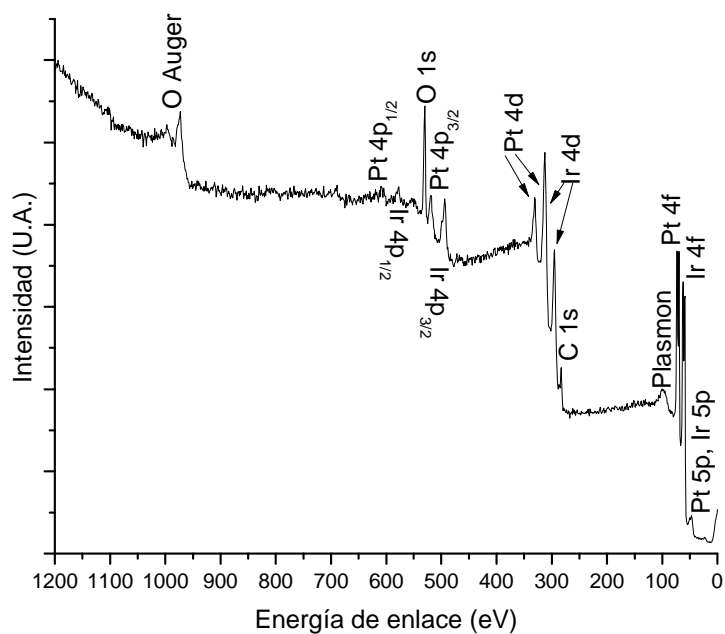
Gráfica A 3. Espectro XPS de baja resolución.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

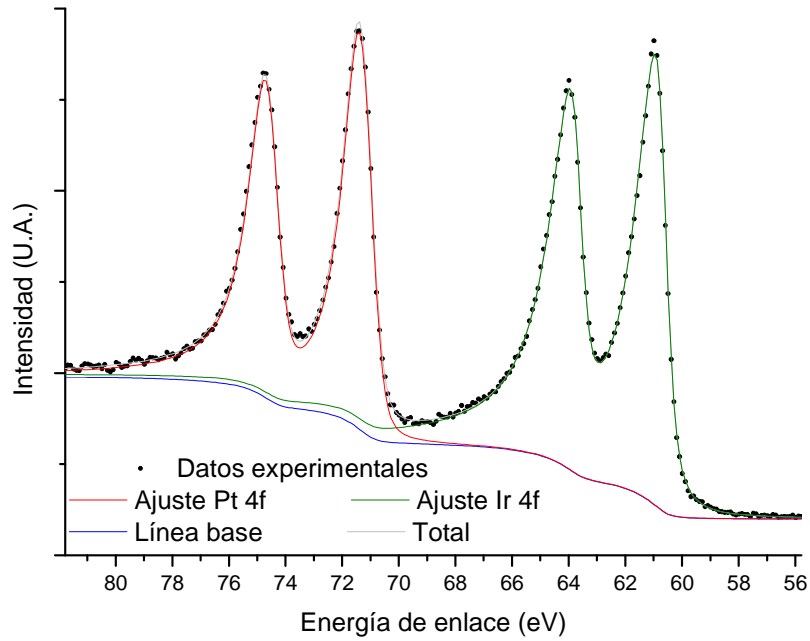


Gráfica A 4. Espectro XPS, alta resolución, con el correspondiente ajuste de datos experimentales.

9.1.3 NPs de Pt(0)Ir(0) obtenidas sin tratamiento térmico

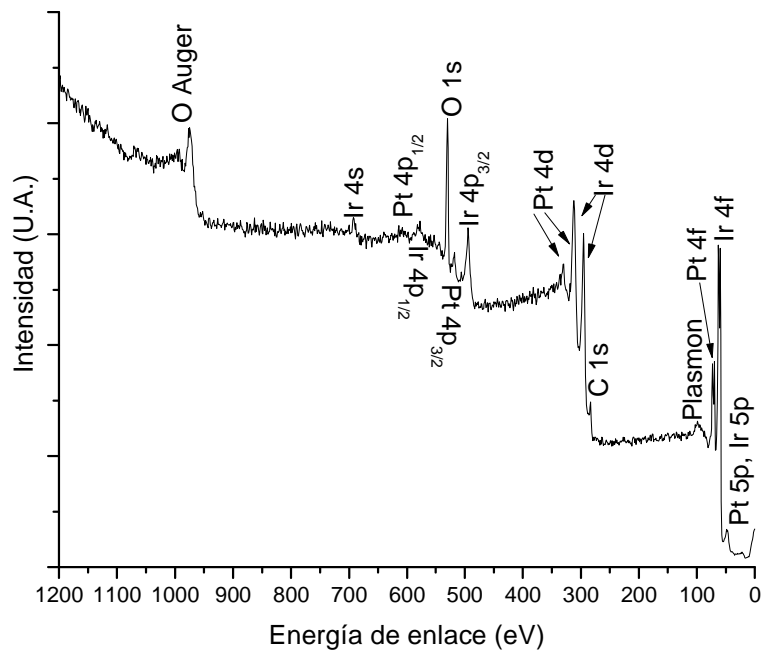


Gráfica A 5. Espectro XPS de baja resolución.



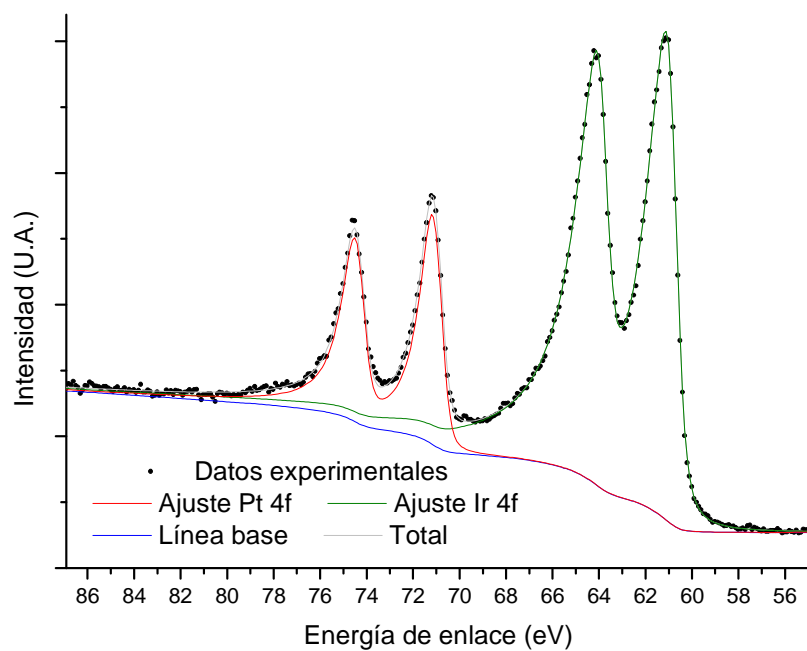
Gráfica A 6. Espectro XPS, alta resolución, con el correspondiente ajuste de datos experimentales.

9.1.4 Muestra de NPs Pt(0) + NPs Ir(0) ambas obtenidas sin tratamiento térmico



Gráfica A 7. Espectro XPS de baja resolución.

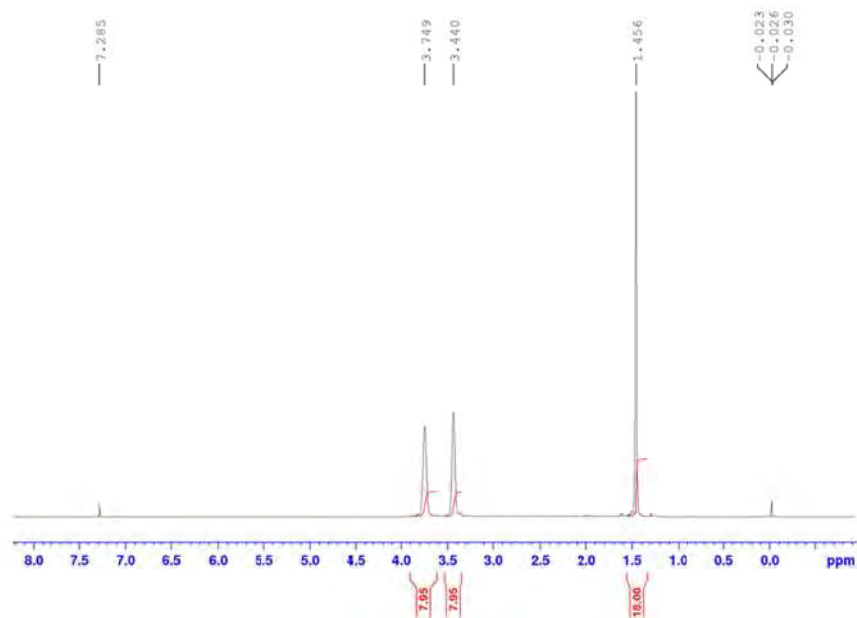
Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir



Gráfica A 8. Espectro XPS, alta resolución, con el correspondiente ajuste de datos experimentales.

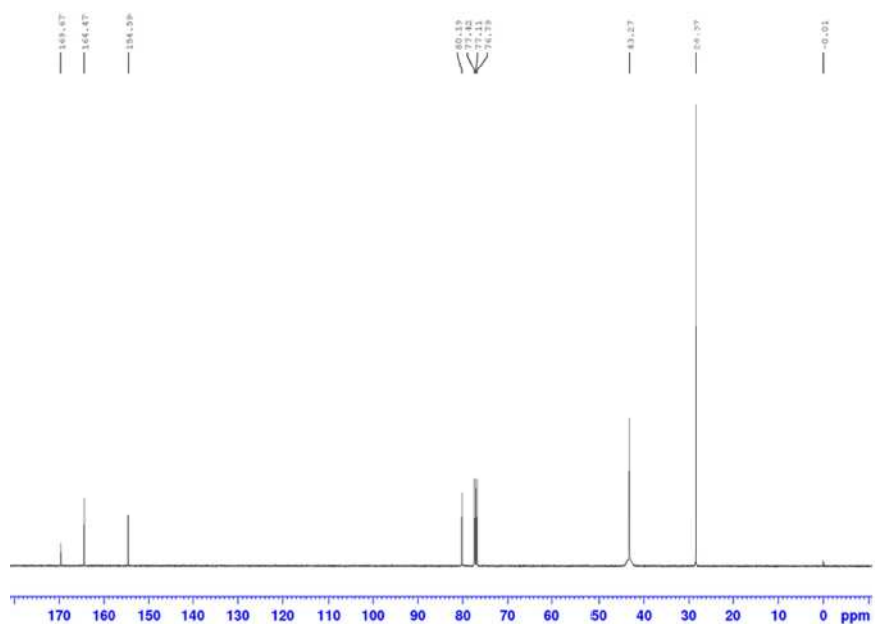
9.2 Detalles de caracterización de dendrímeros base triazina de generación impar

9.2.1 Dipiperazina

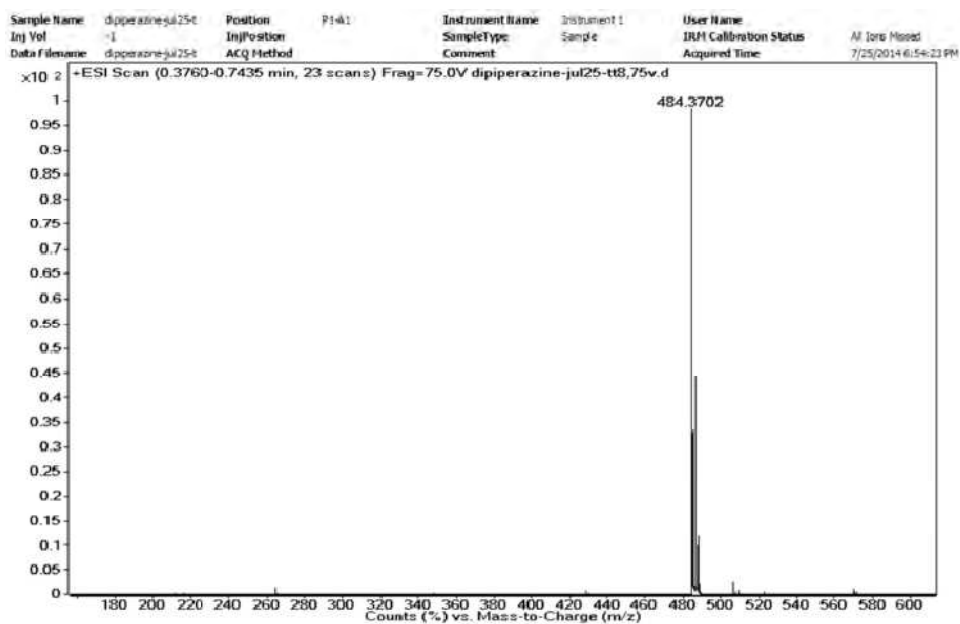


Gráfica A 9. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto Dipiperazina.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

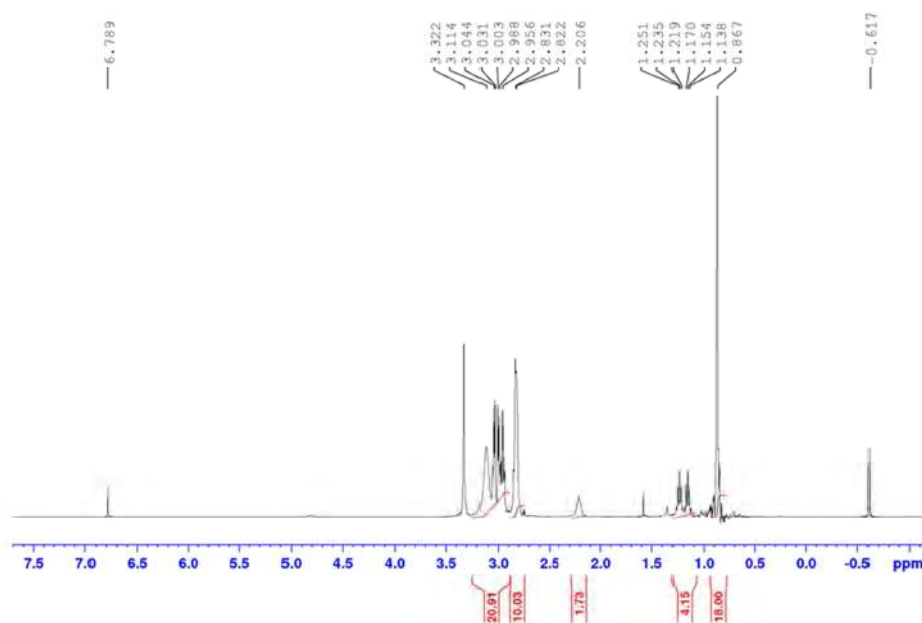


Gráfica A 10. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto Dipiperazina.

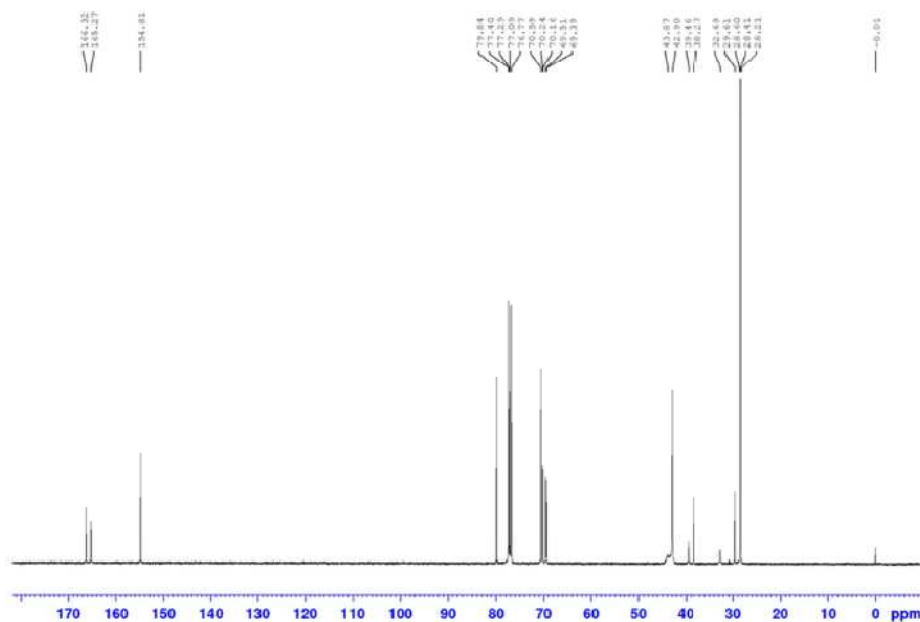


Gráfica A 11. Espectro de masas correspondiente al compuesto Dipiperazina (Dp).

9.2.2 Detalles de caracterización del compuesto Pre-macromonomero (Pm)

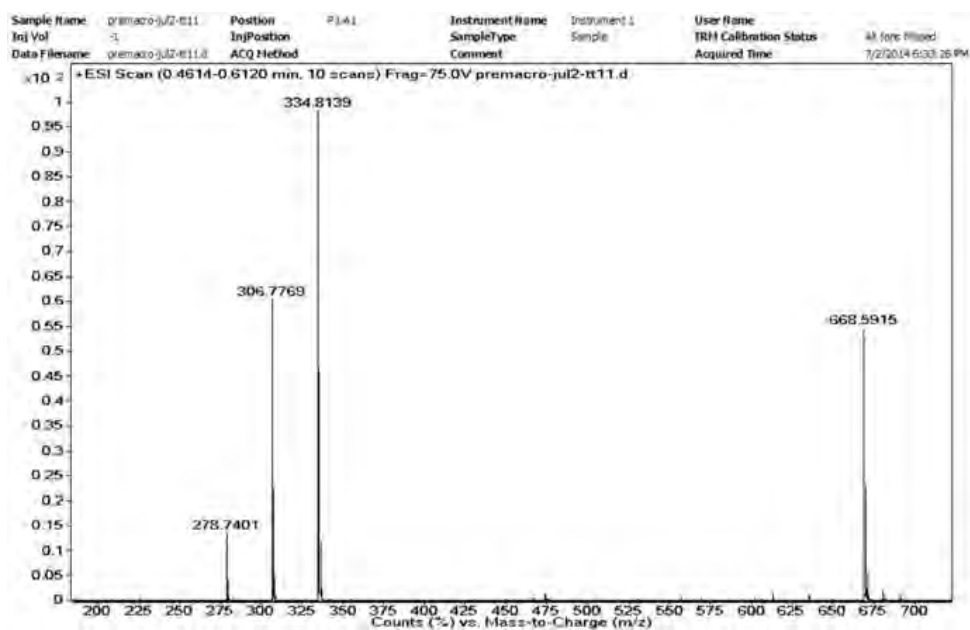


Gráfica A 12. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto Pm.



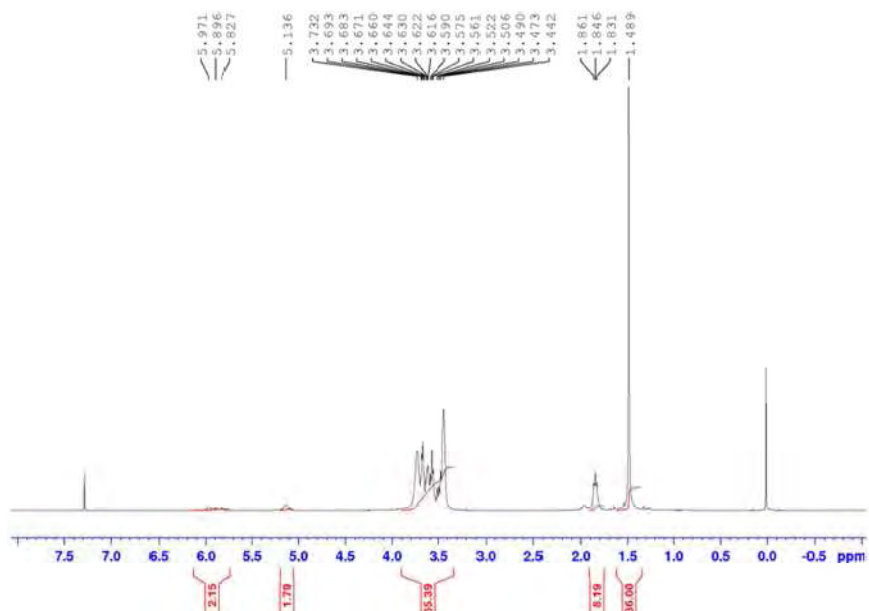
Gráfica A 13. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto Pm.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir



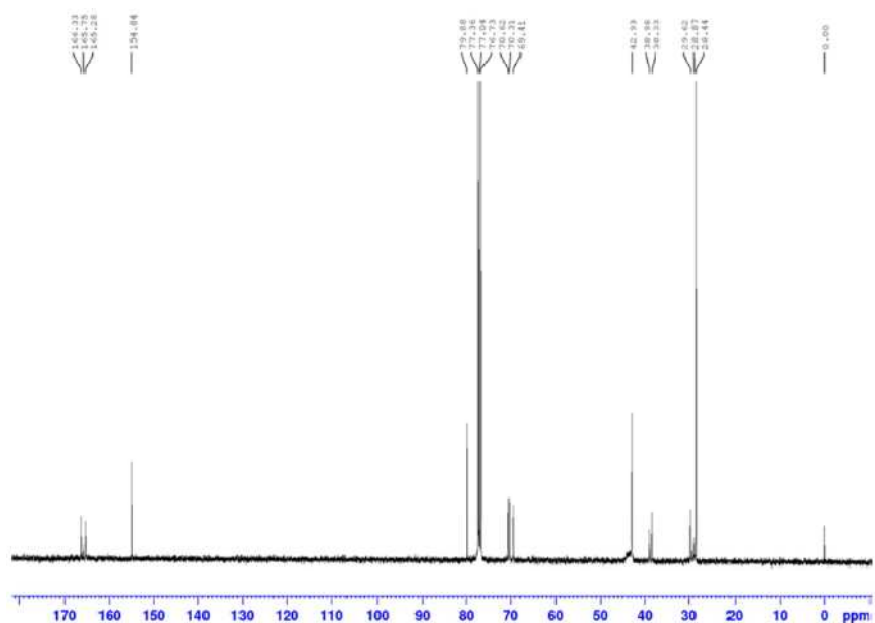
Gráfica A 14. Espectro de masas correspondiente al compuesto Pm.

9.2.3 Detalles de caracterización del compuesto Macromonomero (Mm)

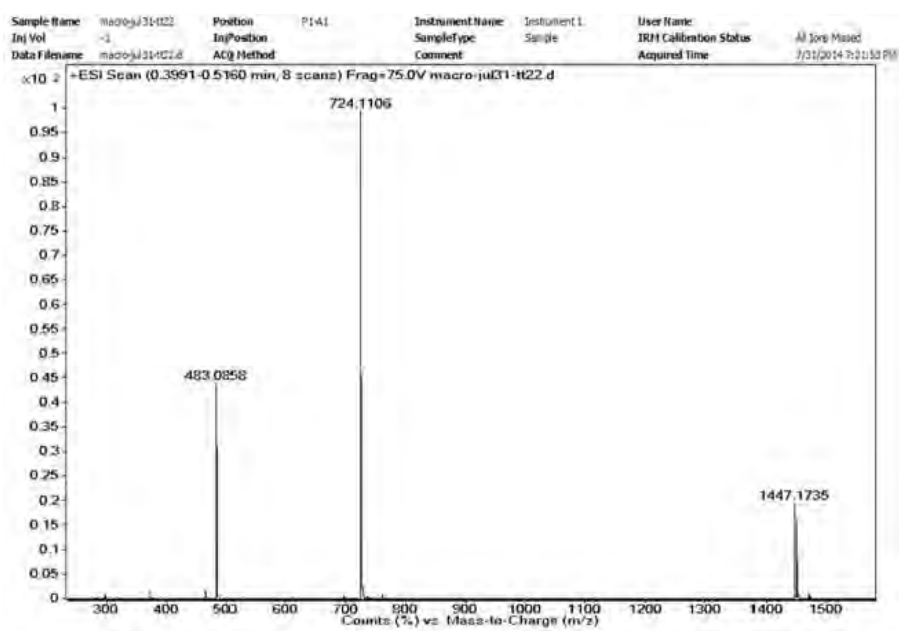


Gráfica A 15. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto Mm.

M. en C. Fermín Ramírez Crescencio

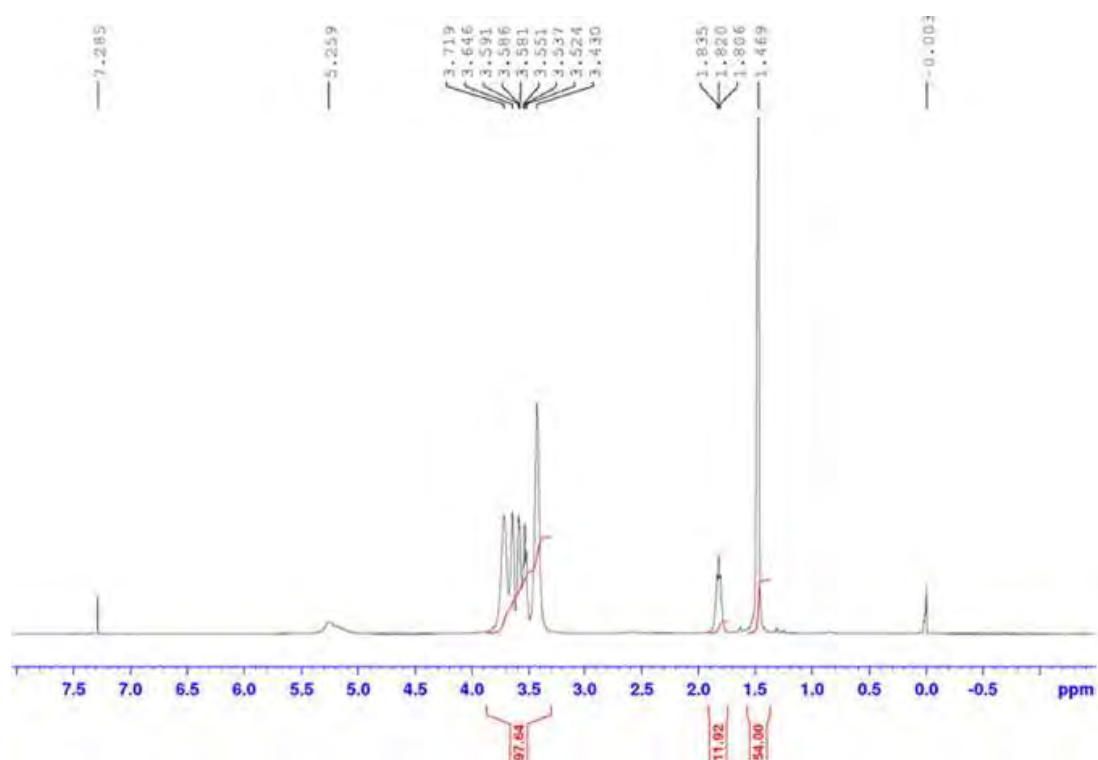


Gráfica A 16. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto Mm.

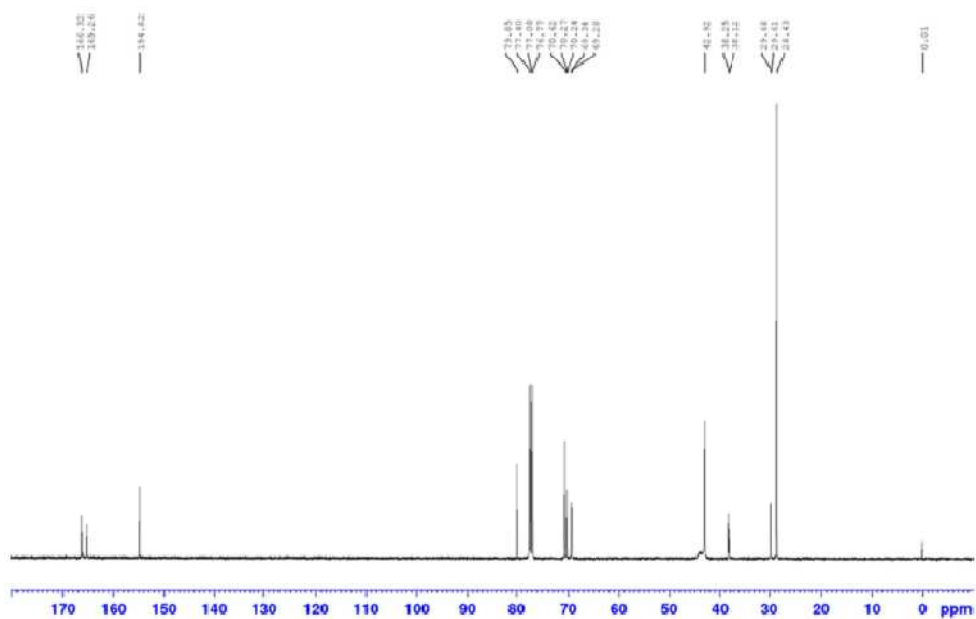


Gráfica A 17. Espectro de masas correspondiente al compuesto Mm.

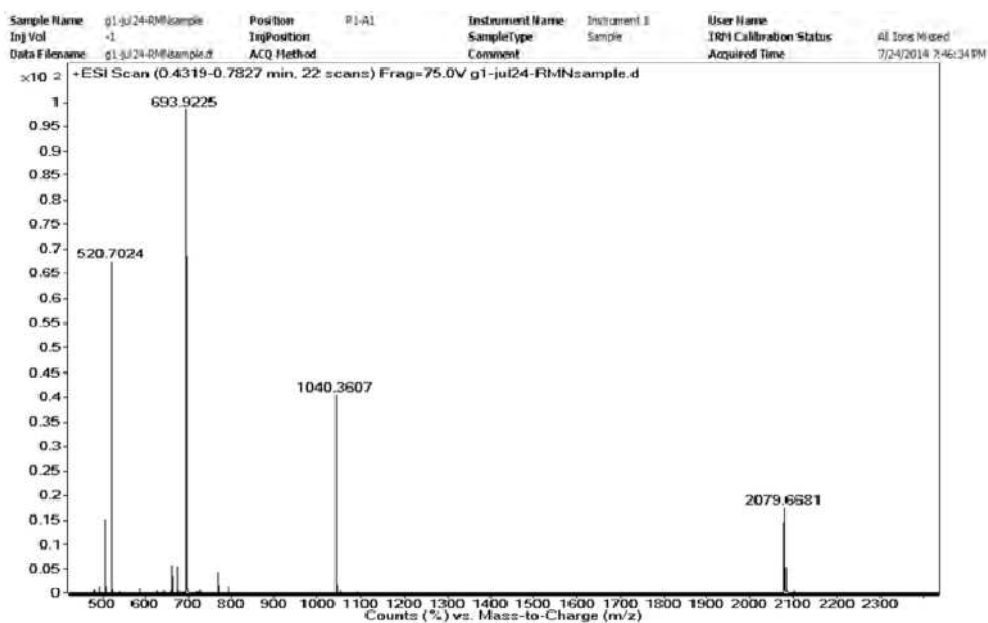
9.2.4 Detalles de caracterización del compuesto G₁-NBoc



Gráfica A 18. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₁-NBoc.

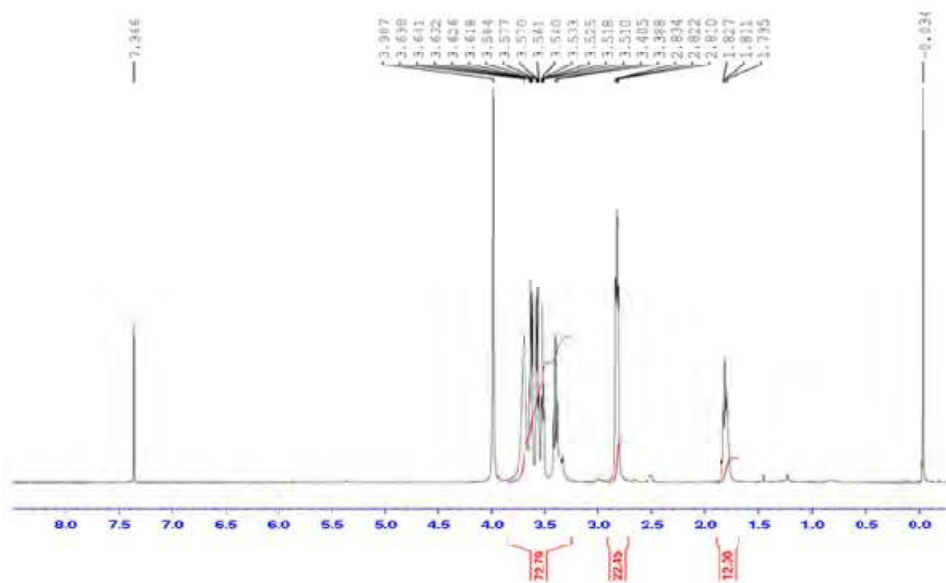


Gráfica A 19. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto $\text{G}_1\text{-NBoc}$.

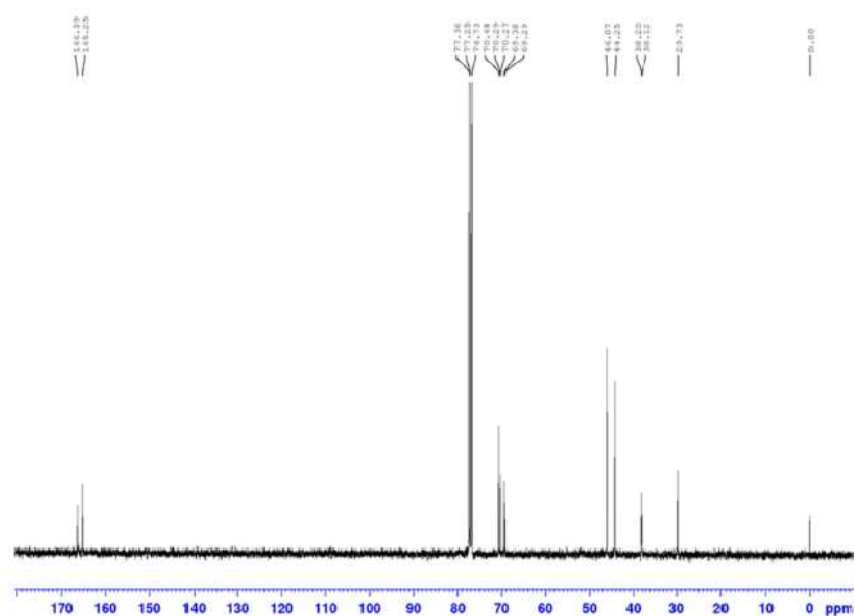


Gráfica A 20. Espectro de masas correspondiente al compuesto $\text{G}_1\text{-NBoc}$.

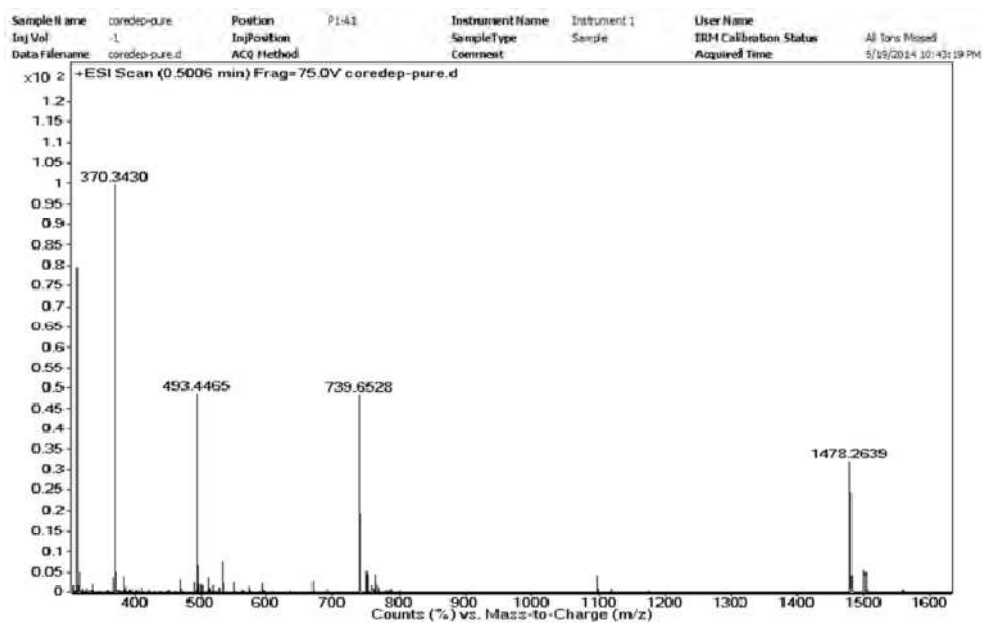
9.2.5 Detalles de caracterización del compuesto G₁-NH



Gráfica A 21. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₁-NH.

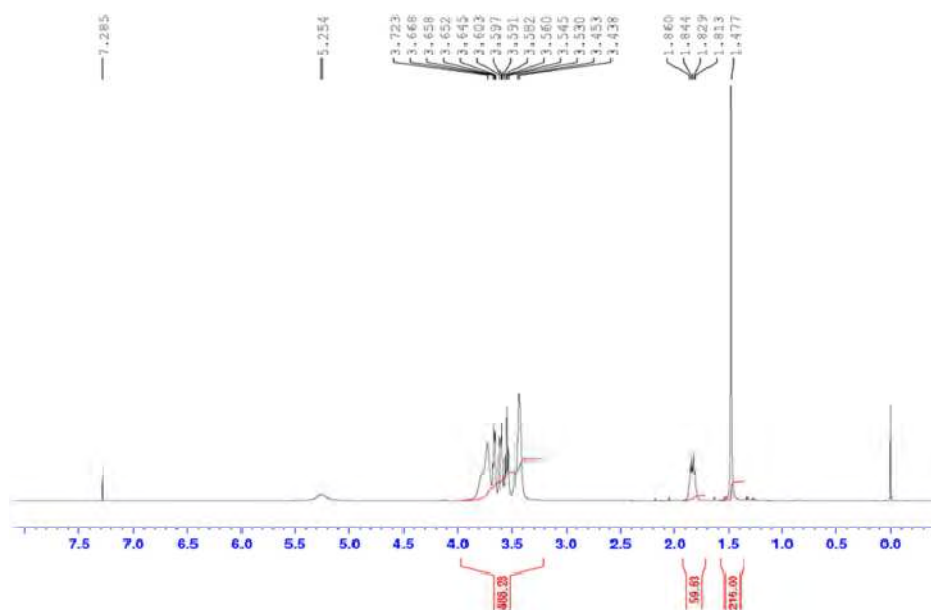


Gráfica A 22. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₁-NH.



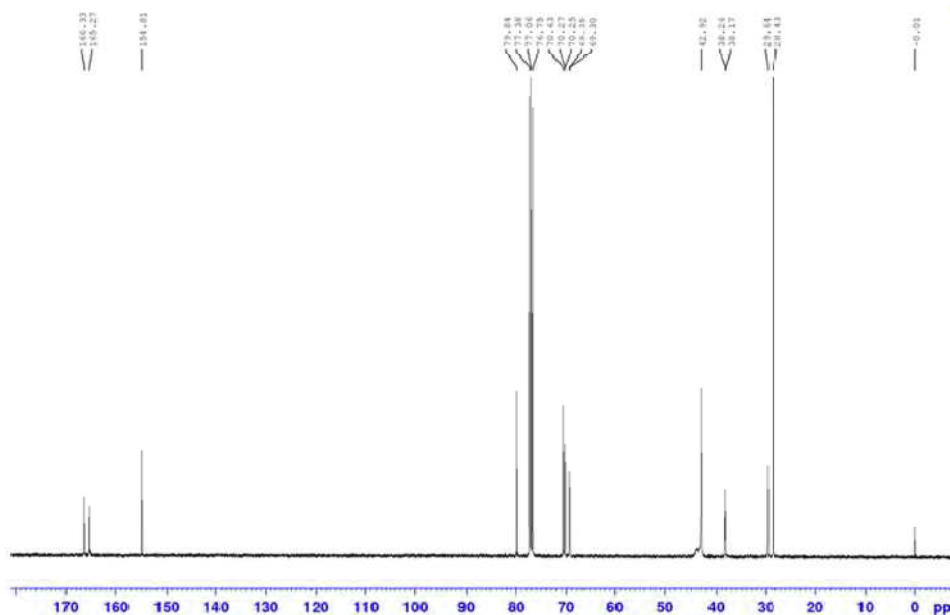
Gráfica A 23. Espectro de masas correspondiente al compuesto G₁-NH.

9.2.6 Detalles de caracterización del compuesto G₃-NBoc

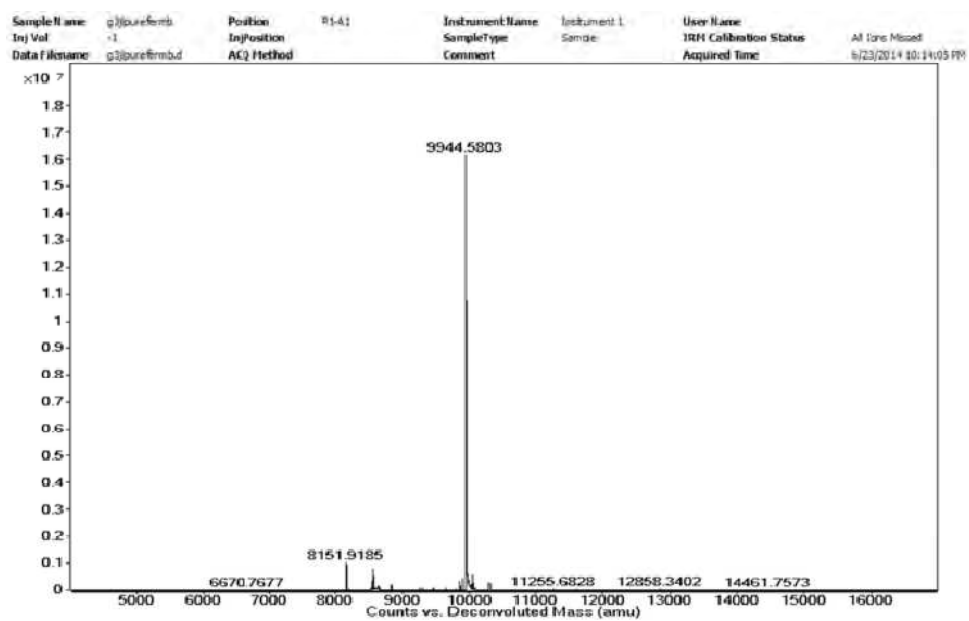


Gráfica A 24. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₃-NBoc.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

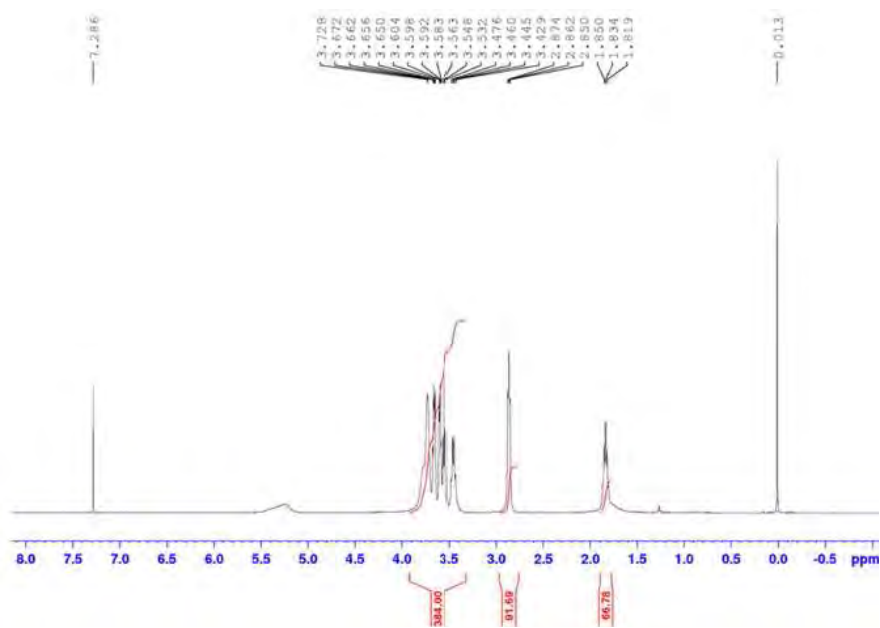


Gráfica A 25. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto $\text{G}_3\text{-NBoc}$.

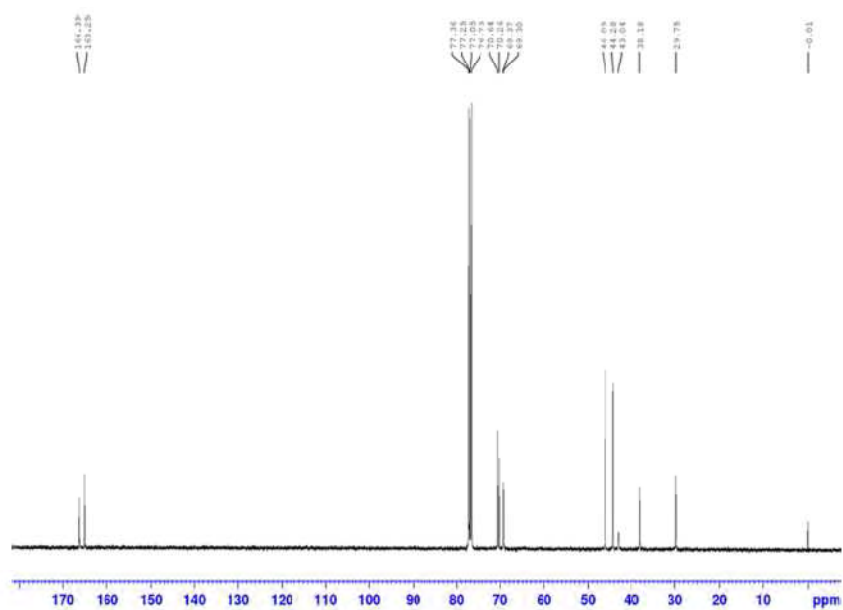


Gráfica A 26. Espectro de masas correspondiente al compuesto $\text{G}_3\text{-NBoc}$.

9.2.7 Detalles de caracterización del compuesto G₃-NH

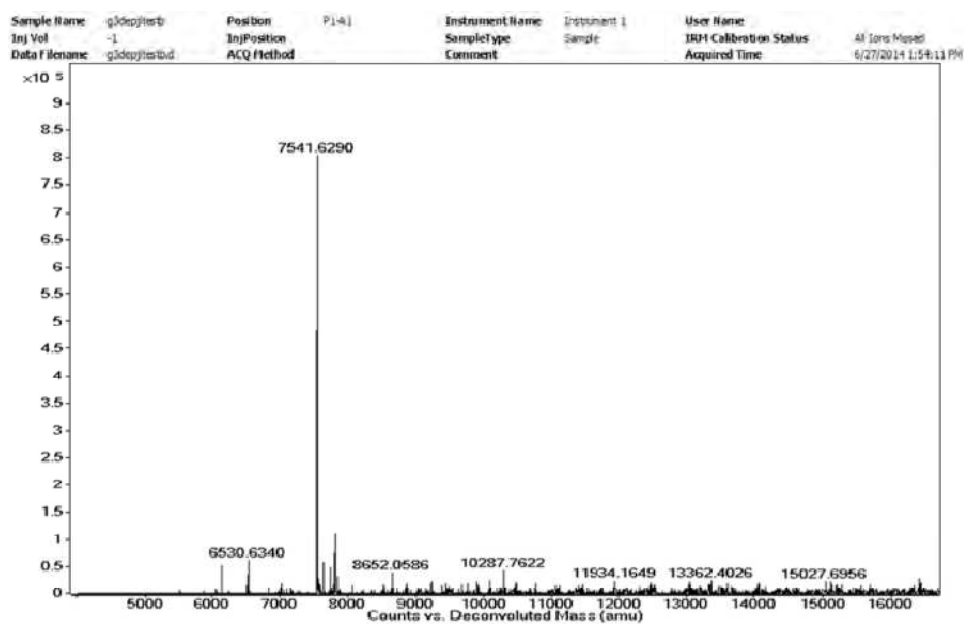


Gráfica A 27. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₃-NH.



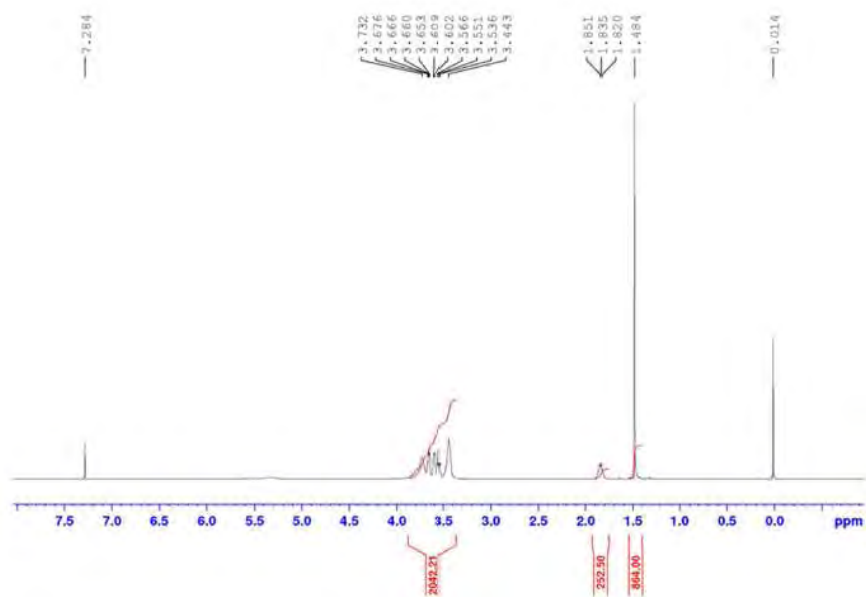
Gráfica A 28. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₃-NH.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

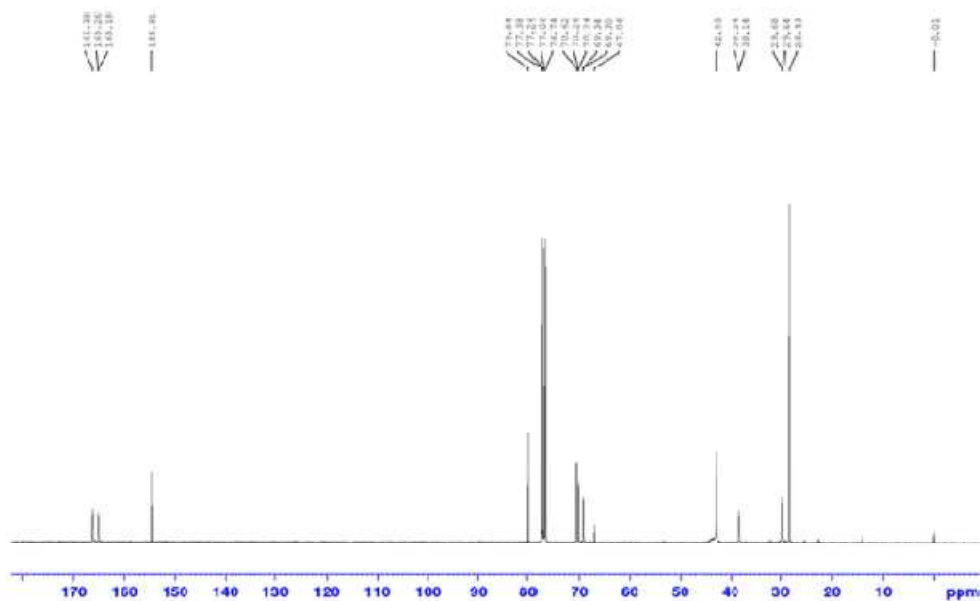


Gráfica A 29. Espectro de masas correspondiente al compuesto G₃-NH.

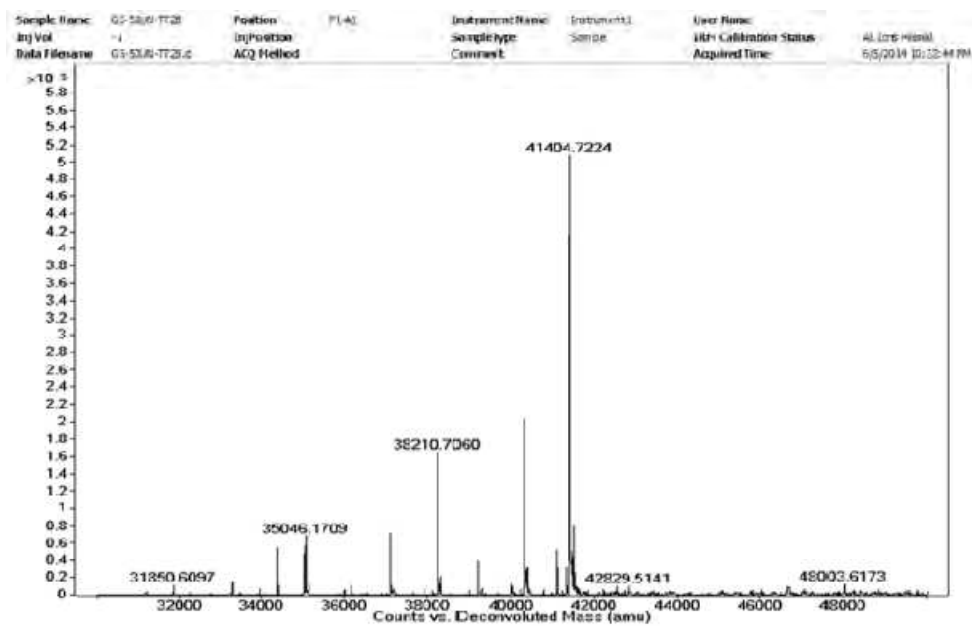
9.2.8 Detalles de caracterización del compuesto G₅-NBoc



Gráfica A 30. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₅-NBoc.

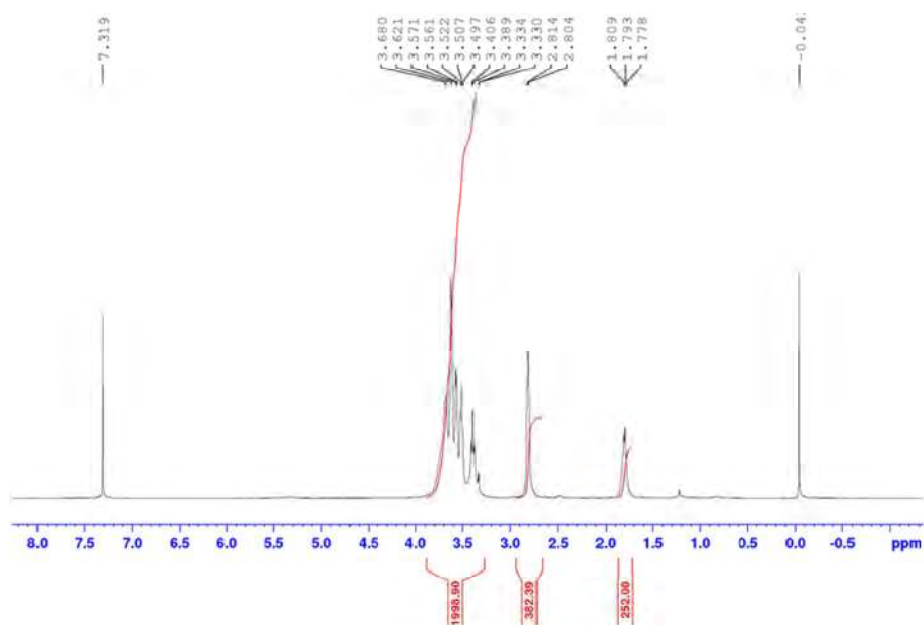


Gráfica A 31. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto $\text{G}_5\text{-NBoc}$.

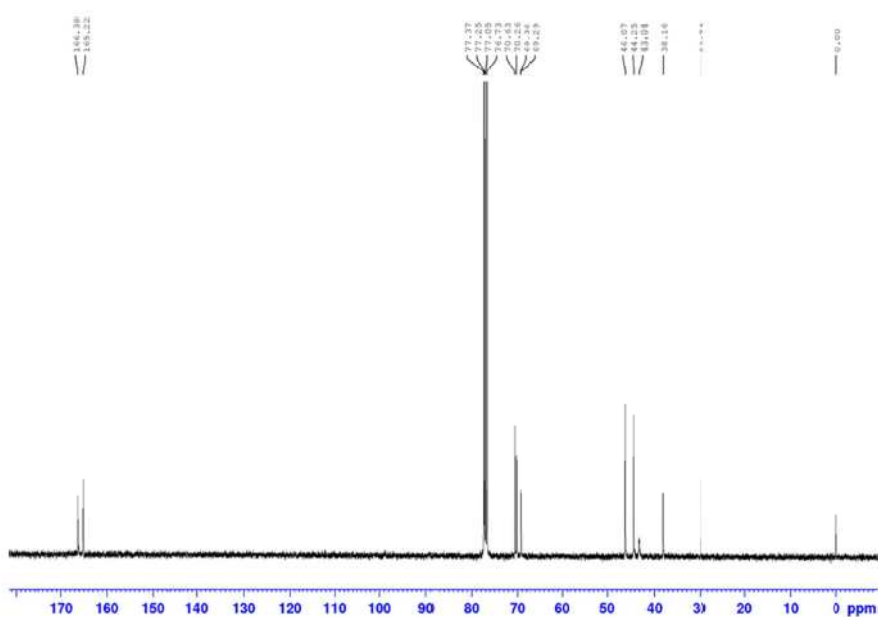


Gráfica A 32. Espectro de masas correspondiente al compuesto $\text{G}_5\text{-NBoc}$.

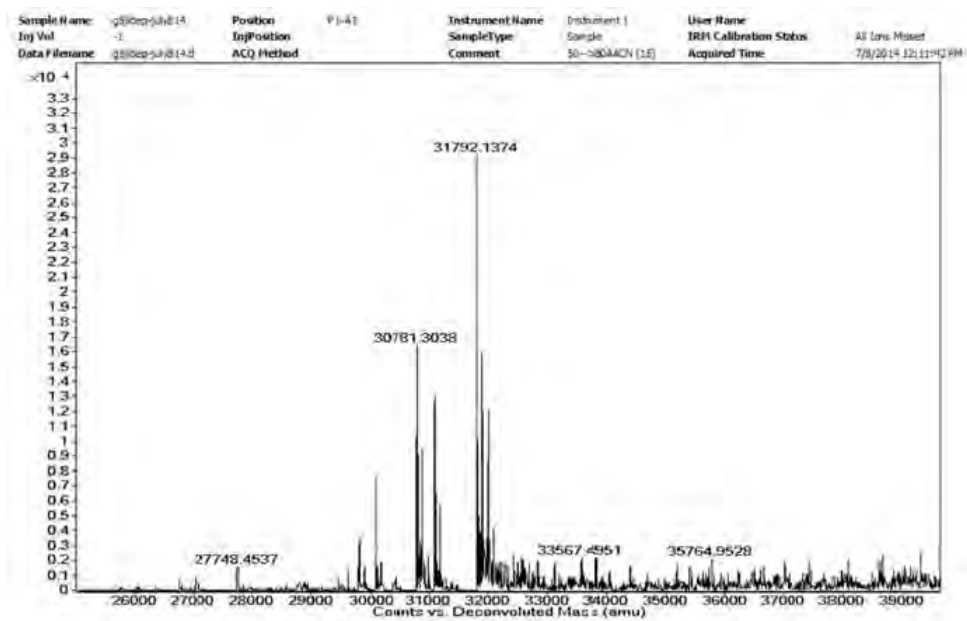
9.2.9 Detalles de caracterización del compuesto G₅-NH



Gráfica A 33. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₅-NH.

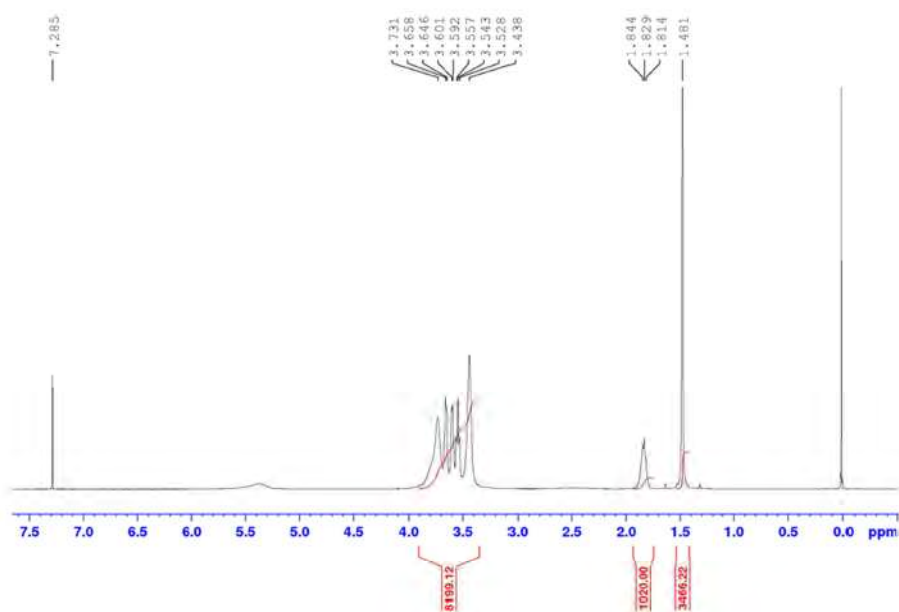


Gráfica A 34. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₅-NH.



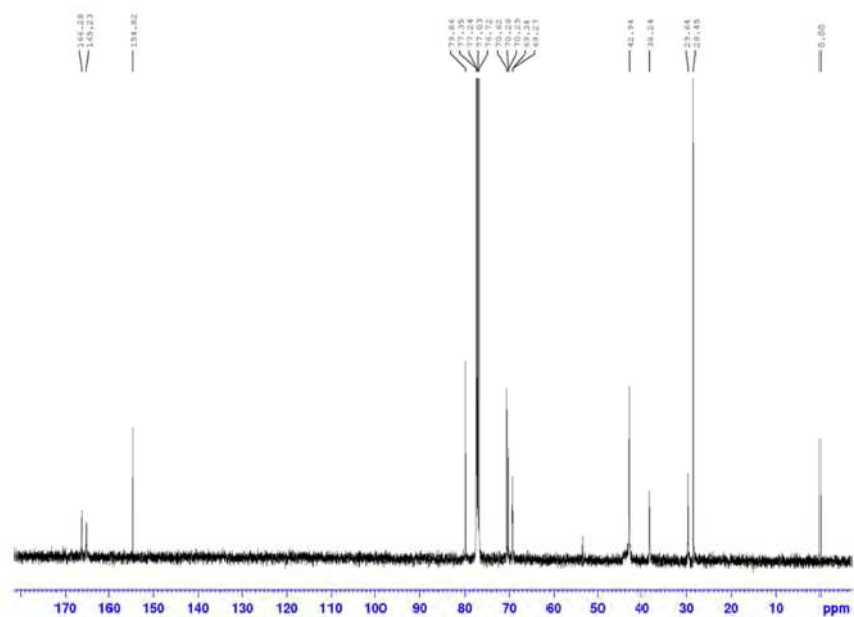
Gráfica A 35. Espectro de masas correspondiente al compuesto G₅-NH.

9.2.10 Detalles de caracterización del compuesto G₇-NBoc



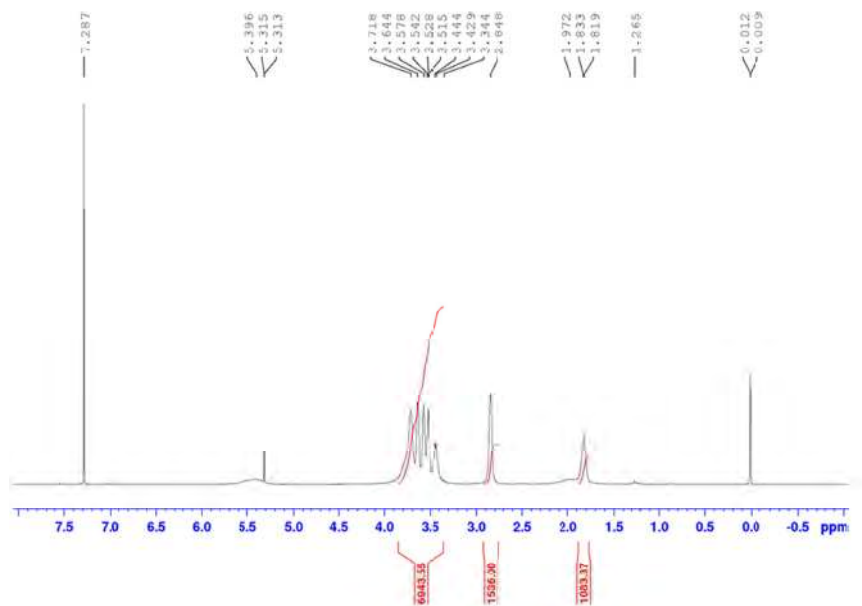
Gráfica A 36. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₇-NBoc.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir



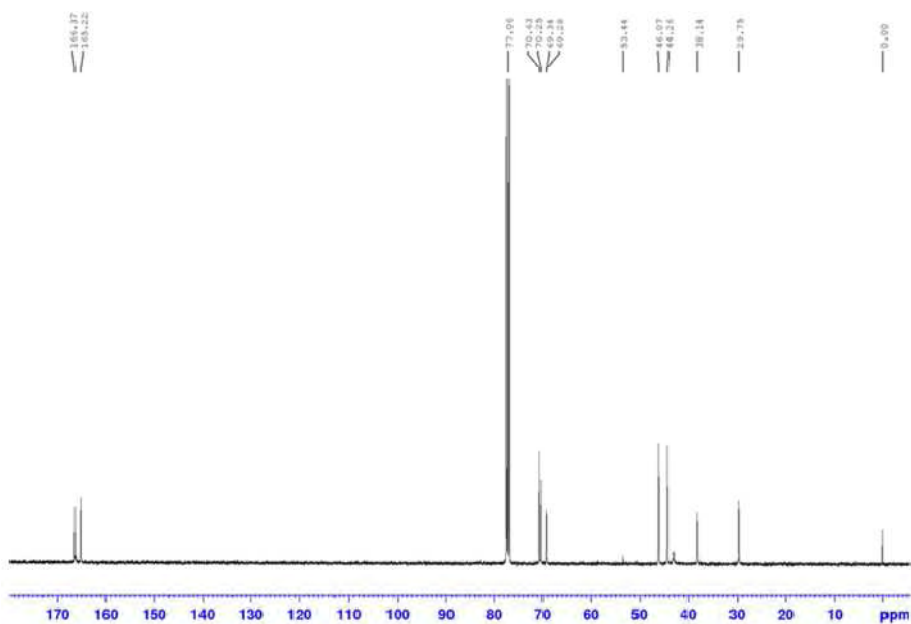
Gráfica A 37. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto $\text{G}_7\text{-NBoc}$.

9.2.11 Detalles de caracterización del compuesto $\text{G}_7\text{-NH}$



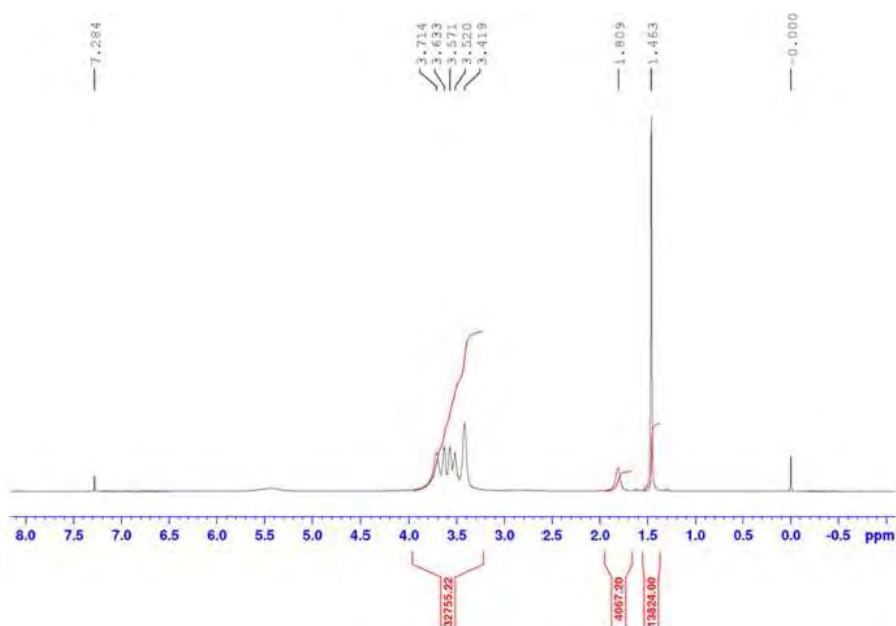
Gráfica A 38. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto $\text{G}_7\text{-NH}$.

M. en C. Fermín Ramírez Crescencio



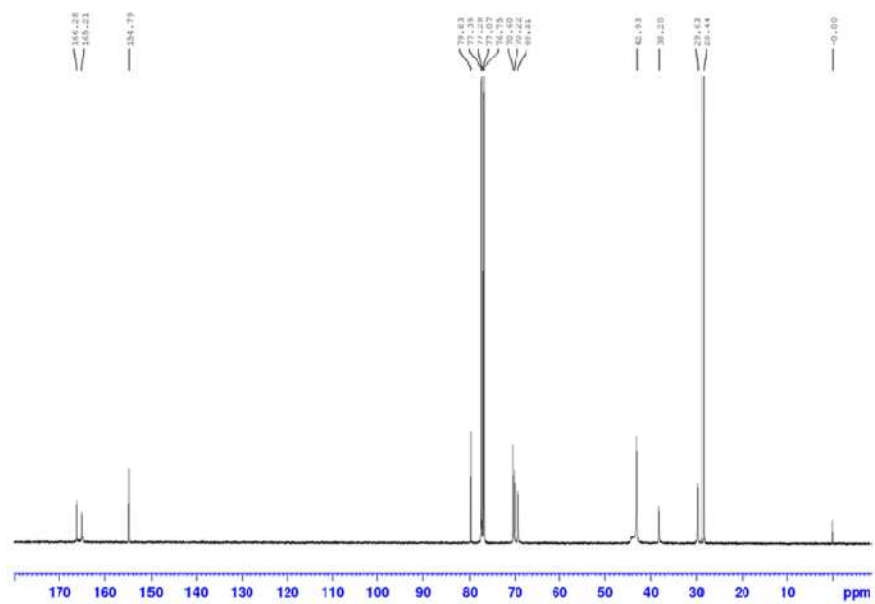
Gráfica A 39. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₇-NH.

9.2.12 Detalles de caracterización del compuesto G₉-NBoc



Gráfica A 40. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₉-NBoc.

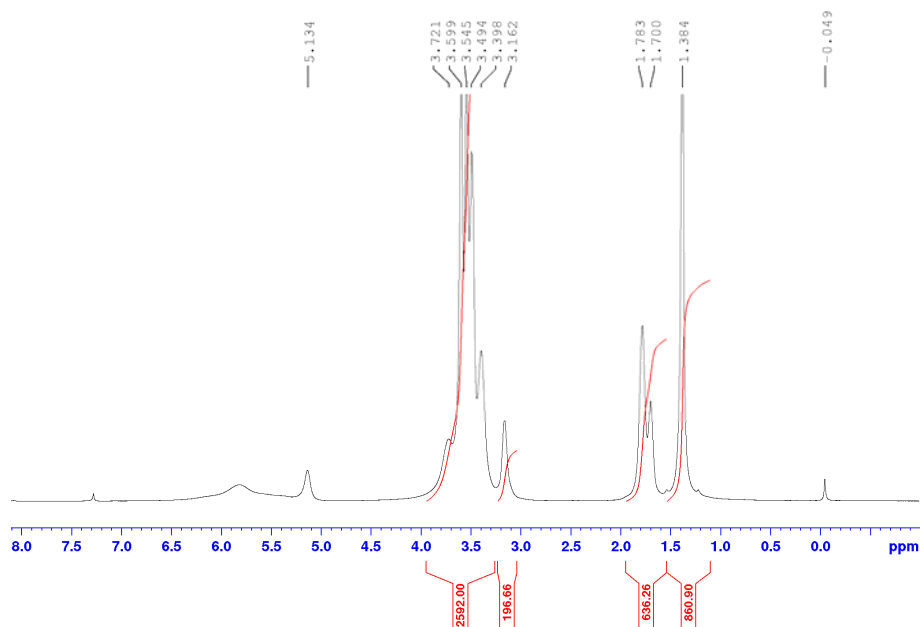
Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir



Gráfica A 41. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G₉-NBoc.

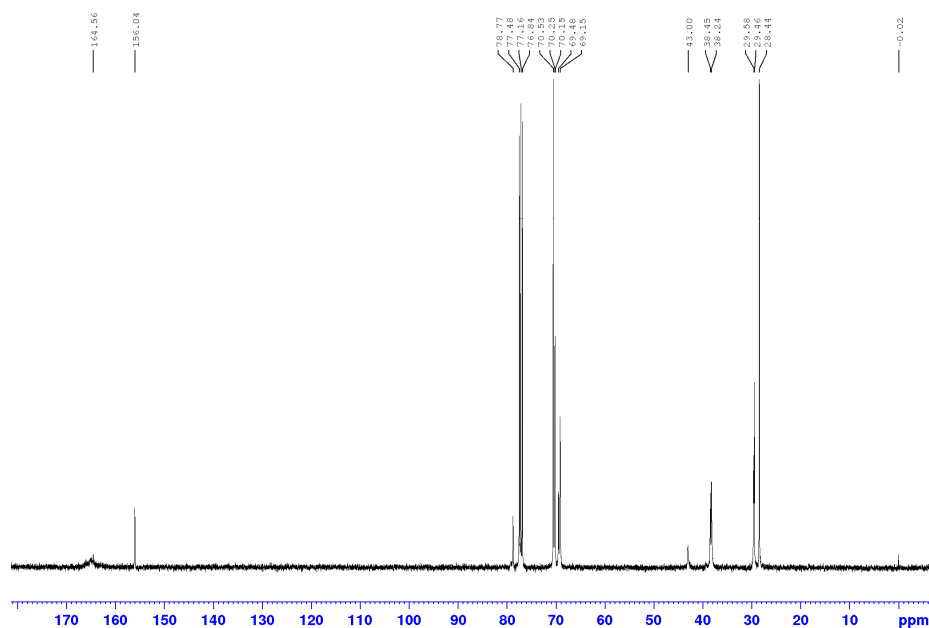
9.3 Detalles de caracterización del dendrímero, base triazina, de quinta generación modificado

9.3.1 Compuesto G_{5M}-Boc

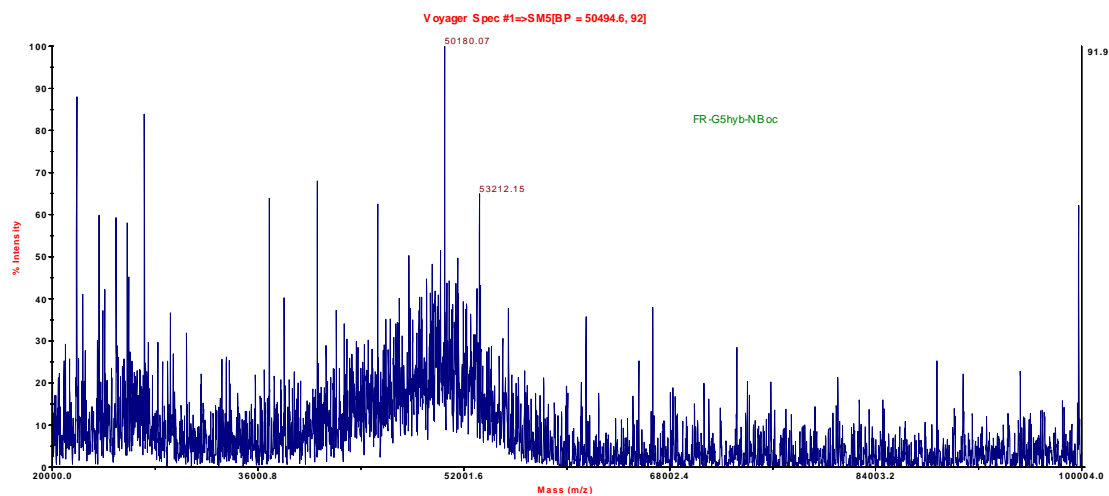


Gráfica A 42. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G_{5M}-Boc.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

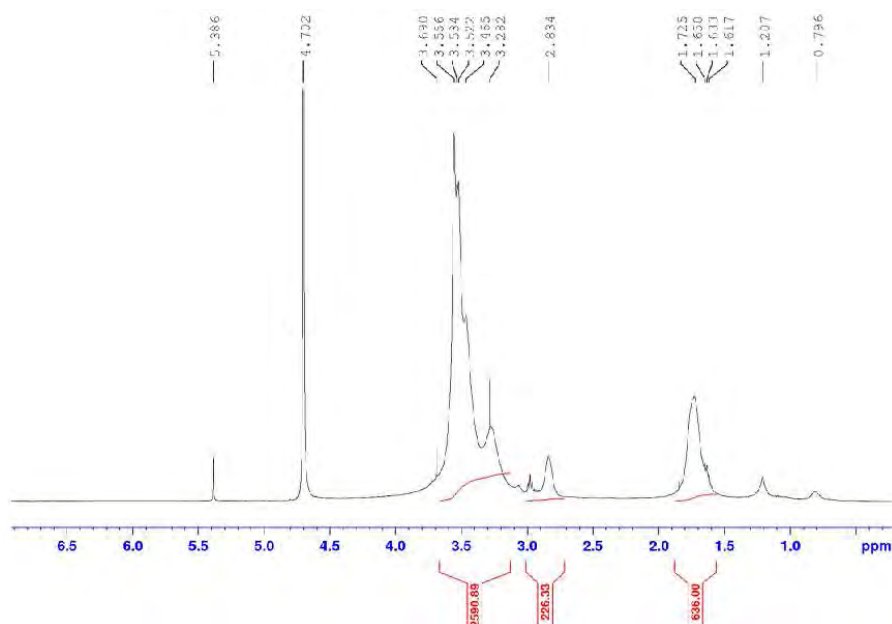


Gráfica A 43. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, D_2O) correspondiente al compuesto $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Boc}$.

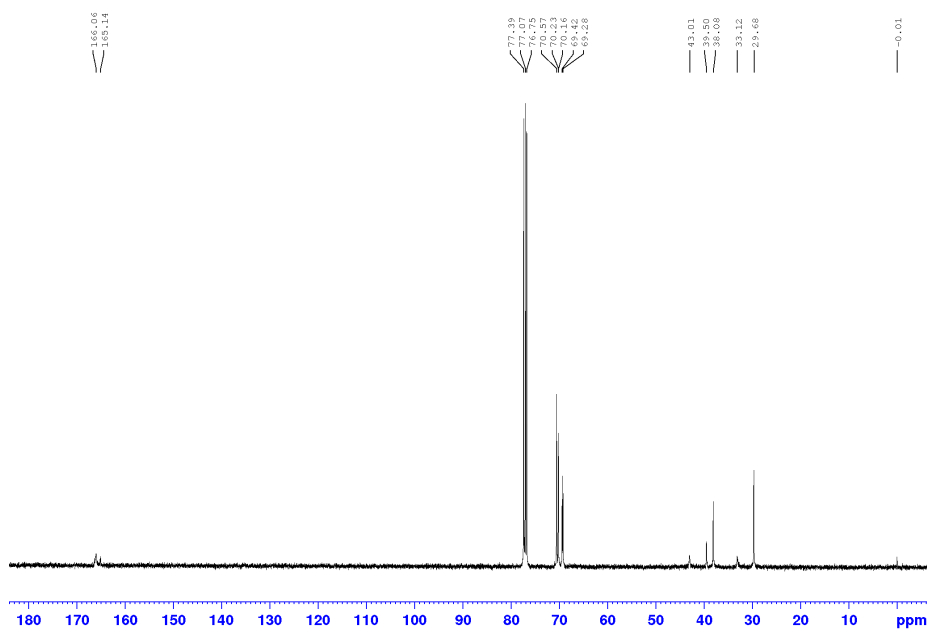


Gráfica A 44. Espectro de masas (MALDI-TOF) correspondiente al compuesto $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Boc}$.

9.3.2 Compuesto G_{5M}-H

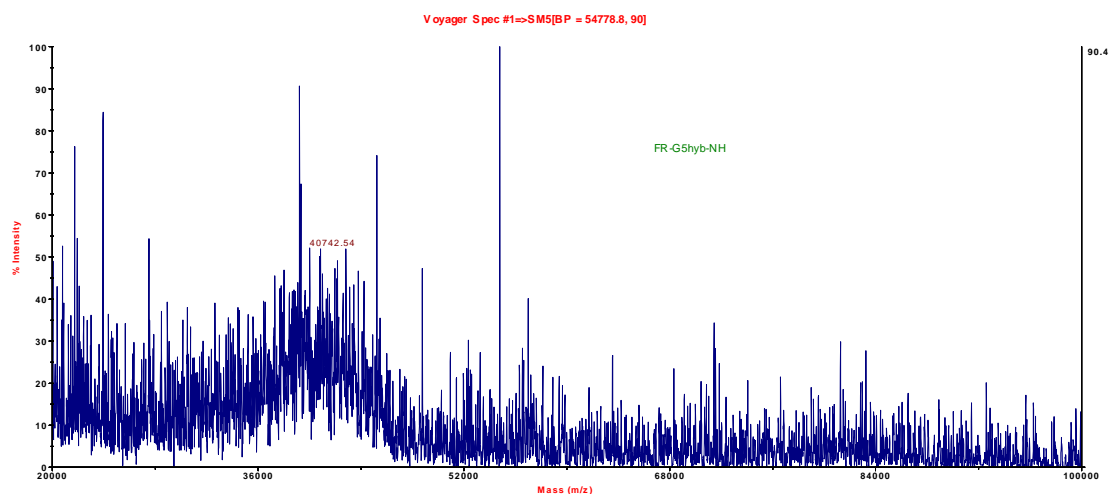


Gráfica A 45. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al compuesto G_{5M}-H.



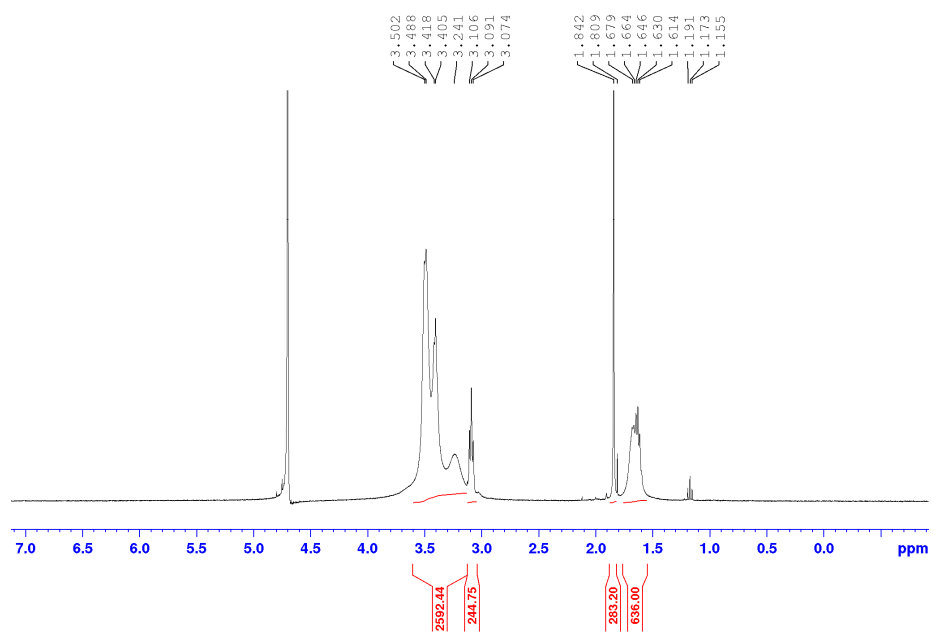
Gráfica A 46. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, D₂O) correspondiente al compuesto G_{5M}-H.

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

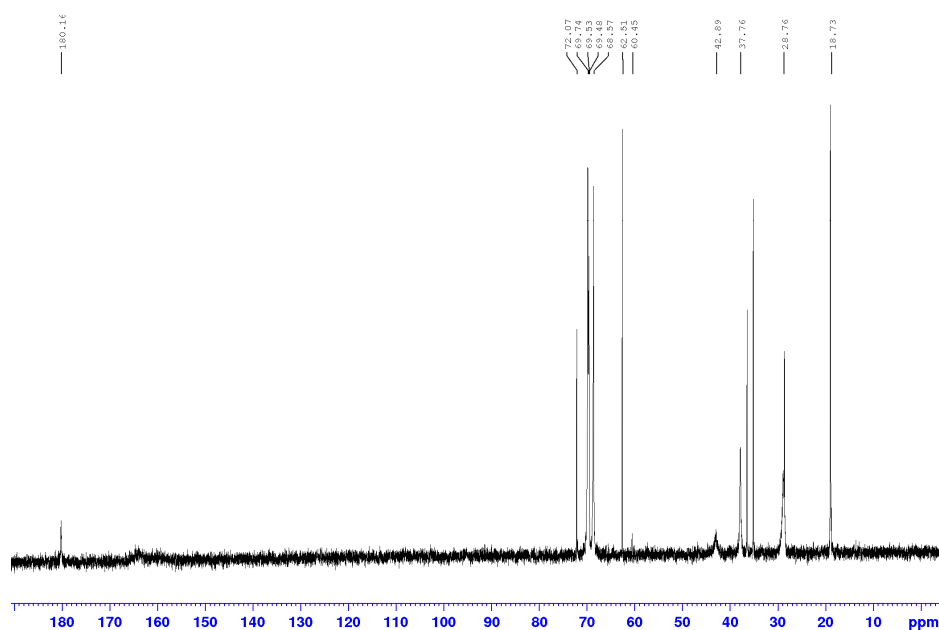


Gráfica A 47. Espectro de masas (MALDI-TOF) correspondiente al compuesto G_{5M}-H.

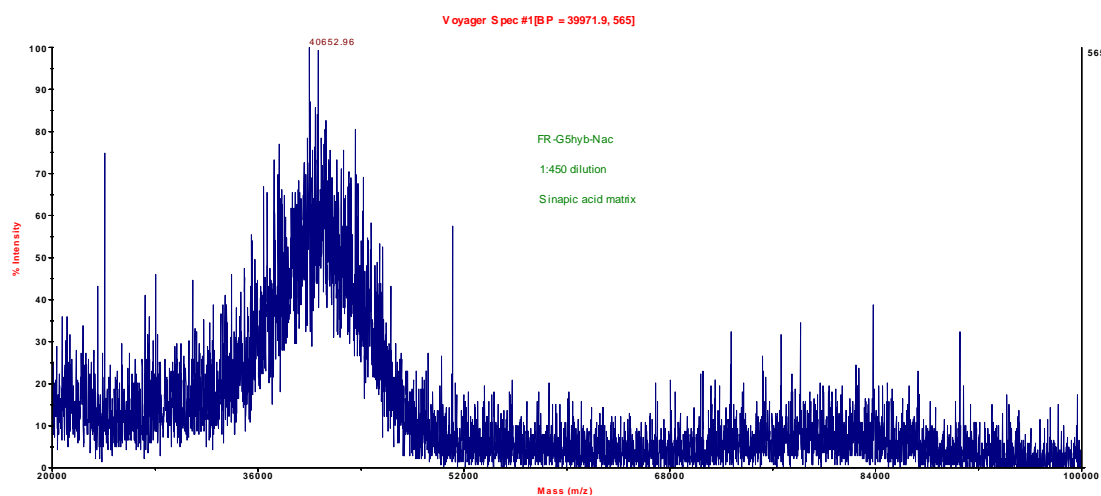
9.3.3 Compuesto G_{5M}-Ac



Gráfica A 48. Espectro RMN ¹H (400 MHz, D₂O) correspondiente al compuesto G_{5M}-Ac.



Gráfica A 49. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, D_2O) correspondiente al compuesto $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$.



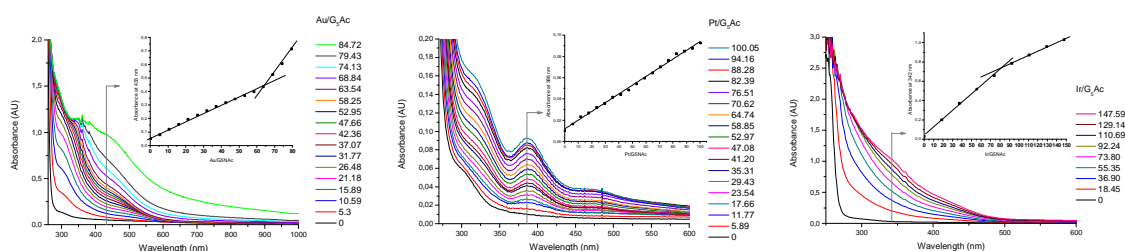
Gráfica A 50. Espectro de masas (MALDI-TOF) correspondiente al compuesto $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$.

9.4 Obtención de compositos $\text{NP@G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$

Inicialmente, se prepara una disolución concentrada del dendrímero $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$ (0.01839g, $0.37\mu\text{mol}$) en agua (3 mL). Para cada titulación, se toman 100 μL de esta disolución y se diluyen con 900 μL de agua en una celda de cuarzo de 1 mL. La concentración final del dendrímero en disolución es 1.25×10^{-5} M. Se preparan

Reacciones catalíticas de nanopartículas heterobimetálicas Pt-Ir

disoluciones acuosas de diferentes precursores metálicos (HAuCl_4 , K_2PtCl_4 , $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y se añaden alícuotas, bajo agitación, con una micropipeta sin exceder un volumen de 100 μL . La mezcla se agita por 10 minutos antes de medir el espectro de absorbancia correspondiente y los resultados se resumen en la Gráfica A 51.



Gráfica A 51. Titulación del dendrímero $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$ con disoluciones de diferentes cationes metálicos: Au (izquierda), Pt (centro) e Ir (derecha).

Para la síntesis de NPs en presencia del dendrímero $\text{G}_{5\text{M}}\text{-Ac}$ se utiliza la misma disolución que en los experimentos de titulación. Se toma una alícuota de 100 μL y se diluye con 900 μL de agua en una celda de cuarzo de 1 mL. Se preparan disoluciones nuevas de cada precursor metálico de tal manera que en un volumen de 30 μL se encuentre 60 equivalentes del metal deseado. La mezcla se mantiene en agitación durante 15 minutos más para posteriormente añadir 20 μL de una disolución acuosa, recién preparada, de NaBH_4 (relación molar metal: NaBH_4 1:4).

9.5 Artículos publicados

A continuación, se reproducen en orden cronológico los artículos publicados con relación al presente proyecto.



Cite this: *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 5219

Received 10th June 2015,
Accepted 11th June 2015
DOI: 10.1039/c5py00899a

www.rsc.org/polymers

Accelerated synthesis of large generation triazine dendrimers using microwave assisted reactions: a 24 hour challenge†

A. E. Enciso,^a F. Ramirez-Crescencio,^b M. Zeiser,^a R. Redón^b and E. E. Simanek^{*a}

The expedited synthesis of odd generation triazine dendrimers up to generation 9 can be executed in high yields using microwave irradiation. The efforts commence from commercially-available and inexpensive materials. Execution is facilitated by automated chromatography.

Introduction

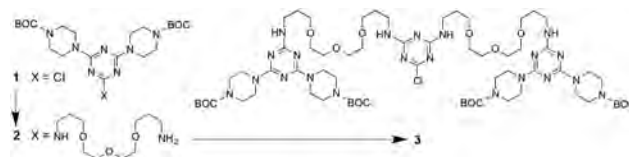
Unlike linear polymers that are available in one step through polymerization of monomer(s), the synthesis of dendrimers relies on multiple steps. While burdensome in terms of both scale and time, strategies to reduce these tolls continue to be advanced.¹ In 2010, Hawker and Malkoch reported the synthesis of a generation 6 dendrimer in less than a day exploiting thiol-ene reactivity and click chemistry.² Two different, orthogonal monomers were employed. One monomer presented one thiol and two azides. The other presented two alkenes and an alkyne. The iterative synthesis produced highly monodisperse materials at low generations (PDI \leq 1.03) and the onset of low polydispersity at generations 5 and 6. The only drawback to the strategy rested in the preparation of the monomers which entailed six overnight reactions and four chromatographic purifications. More recently, Malkoch *et al.* achieved a generation 6 dendrimer derived from bismethylolpropionic acid in less than a day (including the synthesis of starting materials) using the reactivity of carbonyldiimidazole and CsF as a catalyst.³

These efforts punctuate a long standing challenge to the community—the rapid and facile synthesis of dendrimers. To this end, many different approaches have been pursued.⁴ In most of the cases, hypermonomers are employed that exploit the simplicity of Michael additions,⁵ acid-amine conjugations,⁶ thiol-ene photoadditions⁷ and click chemistry.⁸ The “onion peel” dendrimers described by Roy *et al.* provide a noteworthy example.⁹ Our own efforts in accelerating the syn-

thesis of triazine dendrimers using microwave irradiation have inspired us to take on this “24 hour challenge” to synthesis. We have shown that microwave irradiation substantially decrease times of reaction in low generation dendrimers synthesized by convergent route.¹⁰ In light of this success and motivated by the long standing interest of performing an easy and fast synthesis, we decide to extend this chemistry to large generation triazine dendrimers using a divergent approach. We have shown that triazine dendrimers may have potential applications in many areas based on the ability to create versatile structures including areas in gene and drug delivery as well as materials science.¹¹

Results and discussion

The synthesis strategy employed here to reach generation 9 dendrimers utilizes a macromonomer, **3**, that affords two generations per iterative reaction cycle (Scheme 1).¹² This macromonomer comprises hydrophilic linkers based on 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine and BOC-piperazine groups. Previous studies have established that piperazine and other constrained secondary amines provide the necessary reactivity for substitution of a monochlorotriazine.¹³ All three building blocks employed; BOC-piperazine, cyanuric chloride, and 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine are commercially available and used as received. Cost analysis based on yields and solvent



Scheme 1 Synthesis of macromonomer **3** from **1** and **2**. See text for details.

^aDepartment of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, TX 76129, USA. E-mail: e.simanek@tcu.edu

^bDepartamento 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., México

† Electronic supplementary information (ESI) available: Spectral data and assignments. See DOI: 10.1039/c5py00899a

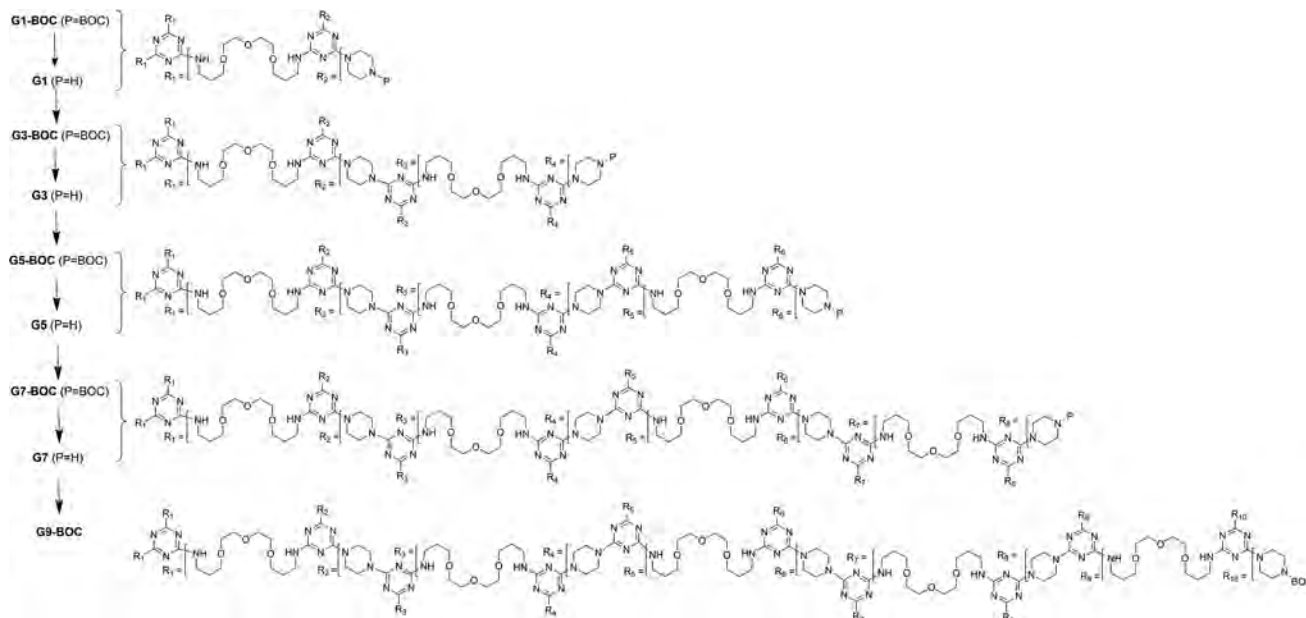


Chart 1 Dendrimers prepared in this study.

consumption for both synthesis and purification lead to a cost of \$280 per g of generation 9 dendrimer at the modest scales employed here. Macromonomer **3** is readily prepared in three steps in 50 minutes of total reaction time (Scheme 1). Specifically, cyanuric chloride was disubstituted with BOC-piperazine in tetrahydrofuran (THF) using diisopropylethylamine (DIPEA) as a base with an irradiation time of 10 minutes at 60 °C. The product, **1**, is recovered by precipitation. Next, monochlorotriazine **1** is reacted with an excess of 4,7,10-trioxo-1,13-tridecane-diamine in dioxane at 95 °C for 30 minutes using cesium carbonate as a base. Following chromatography, amine **2**, was reacted with cyanuric chloride in THF at 60 °C for 10 minutes with DIPEA as a base to yield **3**. Macromonomer **3** was purified by chromatography. The overall yield for this three-step procedure is 55%.

Chart 1 shows the structures of the dendrimers prepared in this study. These materials are named by the generation number “x” as **G_x**. Intermediates carrying BOC protecting groups are identified as **G_x-BOC**. The synthesis is divergent and rests on the availability of large amounts of macromonomer **3**. To prepare the generation one dendrimer, **G₁**, macromonomer **3** is reacted with additional **2**. The primary amine of **2** reacts much more sluggishly with monochlorotriazines than piperazine groups. Accordingly, in presence of an excess of **2** in dioxane with cesium carbonate as a base, the reaction requires 95 °C for 2.5 hours. The result, **G₁-BOC** is obtained at 60% yield after chromatography.

Deprotection to yield **G₁** in dioxane/HCl requires only 6 minutes at 60 °C in the microwave. The product is obtained quantitatively and used without further purification.

The remaining steps of the synthesis follow this iterative process of addition of **3** and acid-catalyzed deprotection.

Compd	Rxn Time	Yield (%)	Cume (%)	Iso.	Isolation Time	Ends	MW (Da)
1	10 min	82	82	Prec	1 hr	NA	484
2	30 min	70	57	Chrm	2 hr	NA	667
3	10 min	95	55	Chrm	1 hr	NA	1446
G₁-BOC	2.5 h	60	33	Chrm	1 hr	6	2077
G₁	6 min	Quant.	33	Extr.	30 min	6	1477
G₃-BOC	4 h	82	27	Chrm.	1 hr	24	9936
G₃	6 min	Quant.	27	Extr.	30 min	24	7535
G₅-BOC	4 h	75	20	Prec	1 hr	96	41K
G₅	6 min	Quant.	20	Extr.	30 min	96	32K
G₇-BOC	6 h	85	17	Prec	1 hr	384	167K
G₇	6 min	90	15	Extr.	30 min	384	128K
G₉-BOC	6 h	80	12	Prec	1 hr	1536	670K

Chart 2 Targets, reaction times, yields for individual reactions and the cumulative process (cume) over the entire sequence, isolation procedure (precipitation, chromatography, or extraction), isolation time and theoretical characteristics of the products.

All addition reactions are executed at 95 °C under microwave irradiation. All deprotection reactions are executed similarly, but at 60 °C. Beyond **G₁**, the solvent system used for addition of **3** is dioxane : methanol : water at 2 : 1 : 0.1. Deprotections are carried out in 2 : 1 dioxane : conc. HCl. Chart 2 summarizes the individual yields, cumulative yields, and other attributes of the target molecules. The time for addition of **3** increases as the dendrimer generation increases. However, this increase is offset by the ease of purification: **3** and product dendrimer show markedly different solubility in ether with trace methanol.

Throughout the course of the synthesis, the intermediates and targets can be characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry. ¹H NMR spectra show characteristic loss of BOC groups on deprotection, and appearance of substituted piperazine groups at δ 2.81–2.87. Mass spectrometry shows isotopic resolution and lines for materials

up to **G5-BOC**. Defects for **G5** and **G5-BOC** can be seen by ESI-MS. Larger dendrimers show a broad peak that can be attributed to incomplete reaction. Using GPC analysis, PDI values were possible to calculate for **G1-BOC**, **G3-BOC**, **G5-BOC**, and **G7-BOC** (1.05, 1.09, 1.11 and 1.18). When **G5** dendrimer was resubjected to reaction conditions with additional **3**, the PDI value did not decrease, remaining 1.11. No PDI could be obtained for **G9-BOC**.

While reaction times for synthesis of dendrimers up to **G9** might suggest that effort can be executed in under a day, purification does increase the burden. To simplify purification we use an automated flash chromatography unit that allows a total purification time of approximately 5 h for gram scale reactions for the four steps indicated. Precipitations can be performed repeatedly to incrementally increase yields as well.

Experimental

Compound 1

1-Boc-piperazine (11.14 g, 60 mmol) was added to a solution of cyanuric chloride (5.02 g, 27 mmol) in THF (200 mL). Afterwards DIPEA (19 mL, 0.109 mol) was added dropwise. The solution was stirred for 2 minutes in order to allow reagents to mix. Then, the solution was separated in multiple vessels and irradiated in the microwave while stirring for 10 minutes at 60 °C using dynamic mode. The crude product was purified by precipitations hexanes/EtOAc to give **1** (10.83 g, 82%) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.74 (br, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.44 (br, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.45 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 169.6, 164.4 (C_3N_3), 156.5 (CO), 80.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{ClN}_7\text{O}_4$ 483.2361, found 484.3702 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$.

Compound 2

A solution of **1** (3 g, 6 mmol) with 4,7,10-trioxo-1,13-tridecane-diamine (13.65 mL, 62 mmol) and Cs_2CO_3 (4 g, 12 mmol) in 40 mL of 1,4 dioxane was stirred for 2 minutes. Then, the solution was separated in multiple vessels and irradiated in the microwave while stirring for 30 minutes at 95 °C and then evaporated under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with brine solution and dried over MgSO_4 , filtered, and evaporated under vacuum. The solvent system (in column volumes) used was the following: 5CV (100% DCM), 5CV (95 : 5 = DCM : MeOH), 5CV (90 : 10 = DCM : MeOH), 5CV (85 : 15 = DCM : MeOH), 5CV (80 : 20 = DCM : MeOH) to give **2** (3.26 g, 79%) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.73 (br, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.67–3.57 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.44 (br, 10H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 2.81 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.84 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.76 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.47 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 166.3, 165.2 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.5 (two lines, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 43.8 (piperazine),

39.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 32.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{N}_9\text{O}_7$ 667.4381, found 668.5915 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$.

Compound 3 (macromonomer)

Compound **2** (3.26 g, 4.8 mmol) was added to a solution of cyanuric chloride (0.411 g, 2.2 mmol) in THF (20 mL). Afterwards DIPEA (3.2 mL, 18 mmol) was added dropwise, and the solution was sonicated for 2 minutes in order to allow reagents to mix. Then, the solution was irradiated in the microwave while stirring for 10 minutes at 60 °C using dynamic mode. The solvent system (in column volumes) used was the following: 5 CV (100% DCM), 5 CV (95 : 5 = DCM : MeOH), 5CV (90 : 10 = DCM : MeOH), 5CV (85 : 15 = DCM : MeOH), 5 CV (80 : 20 = DCM : MeOH) to give **3** (3.07 g, 95%) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.73 (br, 16H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.69–3.57 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.44 (br, 24H, $\text{C}_3\text{N}_3\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 1.86 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.48 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 166.3 (C_3N_3), 165.7 (C_3N_3), 165.2 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.9 (piperazine), 38.9 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.3 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.8 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{65}\text{H}_{112}\text{ClN}_{21}\text{O}_{14}$ 1445.8386, found 1447.1735 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$.

Compound 4 (G1-Boc)

A solution of **3** (0.743 g, 0.5 mmol) with **2** (1.042 g, 2 mmol) and Cs_2CO_3 (1.066 g, 3 mmol) in 5 mL of 1,4 dioxane and 0.5 mL MeOH was stirred for 2 minutes. Then, the solution was irradiated in the microwave while stirring for 2 hours 30 minutes at 95 °C using dynamic mode and then evaporated under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with brine solution and dried over MgSO_4 , filtered, and evaporated under vacuum. The crude was purified by automated chromatography. The solvent system (in column volumes) used was the following: 20CV (100% DCM), 5CV (90 : 10 = DCM : MeOH) to give **4** (0.709 g, 66%) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.71 (br, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBoc}$), 3.64–3.52 (m, 36H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{OCH}_2$), 3.43 (br, 36H, $\text{C}_3\text{N}_3\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{BocNCH}_2\text{-CH}_2\text{N}$), 1.83 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.46 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 166.3, 165.26 (C_3N_3), 154.8 (CO), 79.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 (two lines, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.2 (two lines, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 42.9 (piperazine), 38.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 38.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{168}\text{N}_{30}\text{O}_{21}$ 2077.3000, found 2079.6681 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$.

Compound 5 (G1 deprotected)

A solution of **4** (0.800 g, 0.385 mmol) in concentrated HCl (3 mL) and 1,4 dioxane (6 mL) was stirred for 1 min at room temperature and then was irradiated in the microwave while stirring for two periods of 3 minutes at 60 °C using dynamic mode and then evaporated with air. The residue was dissolved

in dichloromethane, washed with 5 M NaOH (aq.), dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum to give **5** (0.571 g, quantitative) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.69 (br, 24H, NCH₂CH₂NH), 3.64–3.51 (m, 36H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.40 (br, 12H, C₃N₃–NHCH₂–CH₂CH₂O), 2.83 (br, 24H, HNCH₂CH₂N), 1.82 (m, 12H, OCH₂CH₂CH₂NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.2 (C₃N₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (two lines, OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 69.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 46.0 (NCH₂CH₂NH), 44.2 (NCH₂CH₂NH), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O); MS (ESI-TOF) calcd for C₆₆H₁₂₀N₃₀O₉ 1476.9855, found 1478.2639 (M + H)⁺.

Compound 6 (G3-Boc)

A solution of **3** (2.35 g, 1.624 mmol) with **5** (0.200 g, 0.135 mmol) and DIPEA (0.42 mL, 2.44 mmol) in 4 mL of 1,4 dioxane and 0.5 mL MeOH was stirred for 2 minutes. Then, the solution was irradiated in the microwave while stirring for 4 hours at 95 °C using dynamic mode and then evaporated under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with brine solution and dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum. The crude was purified by automated chromatography. The solvent system (in column volumes) used was the following: 5CV (99 : 1 = EtoAc : MeOH), 5CV (98 : 2 = EtoAc : MeOH), 5CV (100% DCM) to give **6** (1.1 g, 82%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.72 (br, 144H, NCH₂CH₂NBoc, NCH₂CH₂N), 3.66–3.53 (m, 180H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.45 (br, 156H, C₃N₃–NHCH₂–CH₂CH₂O, BocNCH₂CH₂N), 1.86 (m, 60H, OCH₂CH₂CH₂NH), 1.47 (s, 216H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.26 (C₃N₃), 154.8 (CO), 79.8 (C(CH₃)₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (two lines, OCH₂CH₂O), 69.3 (two lines, NHCH₂CH₂–CH₂O), 42.9 (piperazine), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O), 28.4 (C(CH₃)₃); MS (ESI-TOF) calcd for C₄₅₆H₇₈₆N₁₅₆O₉₃ 9936.16, found 9944.5803 (M + H)⁺.

Compound 7 (G3 deprotected)

A solution of **6** (0.650 g, 65.4 μmol) in concentrated HCl (3 mL) and dioxane (6 mL) was stirred for 1 min at room temperature and then was irradiated in the microwave while stirring for two periods of 3 minutes at 60 °C using dynamic mode and then evaporated with air. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with 5 M NaOH (aq.), dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum to give **7** (0.493 g, quantitative) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.72 (br, 144H, NCH₂CH₂NH, NCH₂CH₂N), 3.67–3.53 (m, 180H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.47 (br, 60H, C₃N₃–NHCH₂CH₂CH₂O), 2.87 (br, 96H, HNCH₂CH₂N), 1.85 (m, 60H, OCH₂CH₂CH₂NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.2 (C₃N₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (OCH₂CH₂O), 69.3 (two lines, NHCH₂CH₂CH₂O), 46.0 (NCH₂CH₂NH), 44.2 (NCH₂CH₂NH), 43.0 (NCH₂CH₂N), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O); MS (ESI-TOF) calcd for C₃₃₆H₅₉₄N₁₅₆O₄₅ 7534.90, found 7541.6290 (M + H)⁺.

Compound 8 (G5-Boc)

A solution of **3** (1.84 g, 1.274 mmol) with **7** (0.200 g, 26.53 μmol) and DIPEA (0.33 mL, 1.9 mmol) in 6 mL of 1,4 dioxane, 0.5 mL MeOH and 0.5 mL H₂O was stirred for 2 minutes. Then, the solution was irradiated in the microwave while stirring for 4 hours at 95 °C using dynamic mode and then evaporated under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with brine solution and dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum. The crude was purified by several washes with a solution of 98 : 2 = EtoEt : MeOH to give **8** (0.76 g, 75%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.73 (br, 624H, NCH₂CH₂NBoc, NCH₂CH₂N), 3.67–3.53 (m, 756H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂–CH₂OCH₂), 3.44 (br, 636H, C₃N₃–NHCH₂CH₂CH₂O, BocNCH₂CH₂N), 1.85 (m, 252H, OCH₂CH₂CH₂NH), 1.48 (s, 864H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.2, 165.1 (C₃N₃), 154.8 (CO), 79.8 (C(CH₃)₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (two lines, OCH₂CH₂O), 69.3 (two lines, NHCH₂CH₂–CH₂O), 42.9 (piperazine), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (two lines, NHCH₂CH₂CH₂O), 28.4 (C(CH₃)₃); MS (ESI-TOF) calcd for C₁₈₉₆H₃₂₅₈N₆₆₀O₃₈₁ 41371.59, found 41404.7224 (M + H)⁺.

Compound 9 (G5 deprotected)

A solution of **8** (0.400 g, 9.67 μmol) in concentrated HCl (2 mL) and dioxane (4 mL) was stirred for 1 min at room temperature and then was irradiated in the microwave while stirring for three periods of 3 minutes at 60 °C using dynamic mode and then evaporated with air. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with 5 M NaOH (aq.), dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum to give **9** (0.307 g, quantitative) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.68 (br, 624H, NCH₂CH₂NH, NCH₂CH₂N), 3.62–3.49 (br m, 756H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.40 (br, 252H, C₃N₃–NHCH₂CH₂CH₂O), 2.81 (br m, 384H, HNCH₂CH₂N), 1.80 (m, 252H, OCH₂CH₂CH₂NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.2 (C₃N₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 69.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 46.0 (NCH₂CH₂NH), 44.2 (NCH₂CH₂NH), 43.0 (NCH₂CH₂N), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O); MS (ESI-TOF) calcd for C₁₄₁₆H₂₄₉₀N₆₆₀O₁₈₉ 31766.55, found 31792.1374 (M + H)⁺.

Compound 10 (G7-Boc)

A solution of **3** (1.75 g, 1.2 mmol) with **9** (0.200 g, 6.3 μmol) and DIPEA (0.33 mL, 1.91 mmol) in 7 mL of 1,4 dioxane, 1 mL MeOH and 0.5 mL H₂O was stirred for 2 minutes. Then, the solution was irradiated in the microwave while stirring for 6 hours at 95 °C using dynamic mode and then evaporated under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with brine solution and dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum. The crude was purified by several washes with a solution of 97 : 3 = EtoEt : MeOH to give **10** (0.850 g, 81%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.73 (br, 2544H, NCH₂CH₂NBoc, NCH₂CH₂N),

3.65–3.52 (m, 3060H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.43 (br, 2556H, C₃N₃–NHCH₂CH₂CH₂O, BocNCH₂CH₂N), 1.84 (m, 1020H, OCH₂CH₂CH₂NH), 1.48 (s, 3456H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.2 (C₃N₃), 154.8 (CO), 79.8 (C(CH₃)₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (two lines, OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 69.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 42.9 (piperazine), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O), 28.4 (C(CH₃)₃); MS (ESI-TOF) calcd for C₇₆₅₆H₁₃₁₄₆N₂₆₇₆O₁₅₃₃ 167113.30, not found.

Compound 11 (G7 deprotected)

A solution of **10** (0.390 g, 2.3 μmol) in concentrated HCl (2.5 mL) and dioxane (5 mL) was stirred for 1 min at room temperature and then was irradiated in the microwave while stirring for three periods of 3 minutes at 60 °C using dynamic mode and then evaporated with air. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with 5 M NaOH (aq.), dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum to give **9** (0.270 g, 90%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.71 (br, 2544H, NCH₂CH₂NH, NCH₂CH₂N), 3.64–3.51 (br m, 3060H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.44 (br, 1020H, C₃N₃–NHCH₂CH₂CH₂O), 2.84 (br, 1536H, HNCH₂CH₂N), 1.83 (m, 1020H, OCH₂CH₂CH₂NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.3, 165.2 (C₃N₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 69.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 46.0 (NCH₂CH₂–NH), 44.2 (NCH₂CH₂NH), 43.0 (NCH₂CH₂N), 38.1 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.7 (NHCH₂CH₂CH₂O); MS (MALDI-TOF) calcd for C₅₇₃₆H₁₀₀₇₄N₂₆₇₆O₇₆₅ 128693.17, not found.

Compound 12 (G9-Boc)

A solution of **3** (0.430 g, 0.30 mmol) with **11** (0.050 g, 0.39 μmol) and DIPEA (0.08 mL, 0.45 mmol) in 3 mL of 1,4 dioxane, 1 mL MeOH and 0.5 mL H₂O was stirred for 2 minutes. Then, the solution was irradiated in the microwave while stirring for 6 hours at 95 °C using dynamic mode and then evaporated under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane, washed with brine solution and dried over MgSO₄, filtered, and evaporated under vacuum. The crude was purified by several washes with MeOH to give **10** (0.209 g, 80%) as a white wax. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.71 (br, 10224H, NCH₂CH₂NBoc, NCH₂CH₂N), 3.63–3.52 (br m, 12276H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 3.41 (br, 10236H, C₃N₃–NHCH₂CH₂CH₂O, BocNCH₂CH₂N), 1.80 (m, 4092H, OCH₂CH₂CH₂NH), 1.46 (s, 13824H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.2, 165.2 (C₃N₃), 154.7 (CO), 79.8 (C(CH₃)₃), 70.6 (OCH₂CH₂O), 70.2 (OCH₂CH₂O), 69.3 (NHCH₂CH₂CH₂O), 42.9 (piperazine), 38.2 (NHCH₂CH₂CH₂O), 29.6 (NHCH₂CH₂CH₂O), 28.4 (C(CH₃)₃); MS (MALDI-TOF) calcd for C₃₀₆₉₆H₅₂₆₉₈N₁₀₇₄₀O₆₁₄₁ 670080.15, not found.

Conclusions

Advancing dendrimers to applications requires readily available materials. While low generation triazine dendrimers have been readily available for some time,¹⁴ the efficient prepa-

ration of moderate and higher generation dendrimers has been elusive until now. Triazines now join the architectures advanced by Hawker, Malkoch, and Roy as rapidly assessable at high generations.

Acknowledgements

We thank the Robert A. Welch Foundation (A-0008) and DOD (W81XWH-12-1-0338) for support. FRC and RR thank CONACyT for a fellowship (227152-332714) and funding (167356). RR also thanks PAPIIT for support (IN117514).

Notes and references

- (a) A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali and B. Delavaux-Nicot, *Dendrimers: towards Catalytic, Material and Biomedical Uses*, Wiley, United Kingdom, 1st edn, 2011; (b) S. Campagna, P. Ceroni and F. Puntoriero, *Designing Dendrimers*, Wiley, New Jersey, 1st edn, 2012; (c) R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Taylor & Francis Group, Florida, 3rd edn, 2011; (d) C. Bouillon, A. Tintaru, V. Monnier, L. Charles, G. Quelever and L. Peng, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 8685–8688.
- P. Antoni, M. J. Robb, L. Campos, M. Montanez, A. Hult, E. Malmstrom, M. Malkoch and C. J. Hawker, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6625.
- S. Garcia-Gallego, D. Hult, J. V. Olsson and M. Malkoch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 2416.
- M. V. Walter and M. Malkoch, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **13**, 4593.
- (a) M. Xinpeng, Z. Zhou, E. Jin, Q. Sun, B. Zhang, J. Tang and Y. Shen, *Macromolecules*, 2013, **46**, 37; (b) S. Chatani, M. Podgorski, C. Wang and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2014, **47**, 4894.
- Y. Ito, T. Higashihara and M. Ueda, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4175.
- (a) N. Kottari, Y. M. Chabre, T. C. Shiao, R. Rej and R. Roy, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1983; (b) A. R. Jennings and D. Y. Son, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3467.
- (a) M. Arseneault, I. Levesque and J.-F. Morin, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3687; (b) V. Haridas, Y. K. Sharma, S. Sahu, R. P. Verma, S. Sadanandan and B. G. Kacheswar, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 1873.
- (a) R. Sharma, N. Kottari, Y. M. Chabre, L. Abbassi, T. C. Shiao and R. Roy, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 13300; (b) R. Sharma, K. Naresh, Y. M. Chabre, R. Rej, N. Saadeh and R. Roy, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 4321.
- A. E. Enciso, Z. M. Abid and E. E. Simanek, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 4635.
- (a) J. Lim, B. Turkbey, M. Bernardo, L. H. Bryant, Jr., M. Garzoni, G. M. Pavan, T. Nakajima, P. L. Choyke, E. E. Simanek and H. Kobayashi, *Bioconjugate Chem.*, 2012, **23**, 2291–2299; (b) C. S. Lee, S.-T. Lo, J. Lim, V. C. P. da Costa, S. Ramezani, O. K. Oz, G. M. Pavan, O. Annunziata,

- X. Sun and E. E. Simanek, *Mol. Pharmaceutics*, 2013, **10**, 4452–4461; (c) O. M. Merkel, M. A. Mintzer, D. Librizzi, O. Samsonova, T. Dicke, B. Sproat, H. Garn, P. J. Barth, E. E. Simanek and T. Kissel, *Mol. Pharmaceutics*, 2010, **7**, 969–983; (d) S. Yoo, S. Yeu, R. L. Sherman, D. E. Shantz, E. E. Simanek and D. A. Ford, *J. Membrane Sci.*, 2009, **334**, 16–22.
- 12 J. Lim, G. M. Pavan, O. Annunziata and E. E. Simanek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1942.
- 13 (a) K. X. Moreno and E. E. Simanek, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 1152; (b) M. B. Steffensen and E. E. Simanek, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2359–2361.
- 14 A. Chouai and E. E. Simanek, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 2357.

Article

Thermoregulated Coacervation, Metal-Encapsulation and Nanoparticle Synthesis in Novel Triazine Dendrimers

Fermín Ramírez-Crescencio ¹, Alan E. Enciso ², Mirza Hasan ², Viviana C. P. da Costa ², Onofrio Annunziata ², Rocío Redón ¹, Jeffery L. Coffey ² and Eric E. Simanek ^{2,*}

¹ Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, A.P. 70-186, C.P., Cd. Mx. 04510, Mexico; qfermin@gmail.com (F.R.-C.); rredon@unam.mx (R.R.)

² Department of Chemistry & Biochemistry, Texas Christian University, Fort Worth, TX 76129, USA; a.encisobarros@tcu.edu (A.E.E.); mirza.hasan@tcu.edu (M.H.); v.costa@tcu.edu (V.C.P.C.); o.annunziata@tcu.edu (O.A.); j.coffey@tcu.edu (J.L.C.)

* Correspondence: e.simanek@tcu.edu; Tel.: +1-817-257-5355

Academic Editor: Ashok Kakkar

Received: 9 March 2016; Accepted: 28 April 2016; Published: 11 May 2016

Abstract: The synthesis and solubility behaviors of four generation five (G5) triazine dendrimers are studied. While the underivatized cationic dendrimer is soluble in water, the acetylated and propanoylated derivatives undergo coacervation in water upon increasing temperature. Occurring around room temperature, this behavior is related to a liquid-liquid phase transition with a lower critical solution temperature (LCST) and is explained by differences in composition, notably, the hydrophobic nature of the terminal groups. Interestingly, the water solubility of the acetylated dendrimer is affected by the addition of selected metal ions. Titrating solutions of acetylated dendrimer at temperatures below the LCST with gold or palladium ions promoted precipitation, but platinum, iridium, and copper did not. Gold nanoparticles having diameters of 2.5 ± 0.8 nm can be obtained from solutions of the acetylated dendrimer at concentrations of gold less than that required to induce precipitation by treating the solution with sodium borohydride.

Keywords: dendrimer; triazine; LLPS; LCST; thermoresponsive; nanoparticle, gold

1. Introduction

The temperature-induced, reversible coacervation of macromolecules in solution is a result of liquid-liquid phase separation (LLPS) [1]. Depending on the chemical nature of macromolecule and solvent, LLPS may be induced either by decreasing or increasing temperature. The corresponding temperature-composition phase diagrams will exhibit either an upper critical solution temperature (UCST) or a lower critical solution temperature (LCST), respectively.

This phase transition has been extensively investigated for solutions of linear polymers due to their importance for mixture thermodynamics, separation technologies, self-assembly processes, catalysis and the preparation of thermoresponsive materials [1–5]. However, corresponding studies on dendrimer solutions are scarce [6], which is surprising given the significant overlap between the scopes of dendrimers and LLPS applications. In the case of catalysis, a thermoregulated formation of coacervates of dendrimers could be employed to separate these nanoreactors from the reaction products. In the case of extraction, LLPS could be used to separate the molecules sequestered by the host dendrimers from solution with applications to purification and drug loading. Finally, the coupling of coacervation with chemical crosslinking could be applied to produce crosslinked coacervates with high guest loading capacity, relevant to drug delivery applications.

Our own interest rests in triazine dendrimers [7]. Recent interest in metal nanoparticles led to the serendipitous discovery of dendrimers displaying LLPS behaviors. Specifically, two of these systems undergo reversible opacification upon increasing temperature, characteristic of the LCST type of behavior. To our knowledge, no previous LLPS study has been reported for solutions of triazine dendrimers.

2. Results and Discussion

2.1. Design and Synthesis

The compounds examined in this study derive from **1** (Figure 1), a generation 5 triazine dendrimer composed of triazines linked by 4,7,10-trioxodecanediamine and piperazine [8–10]. Like **1**, dendrimers **2**, **3**, and **4** are generation 5 dendrimers with 96 end groups and molecular weights of approximately 40 kDa. The compound numbers (**2**, **3**, **4**) conveniently reflect the number of carbons in their acyl groups (acetyl, propanoyl, isobutanoyl).

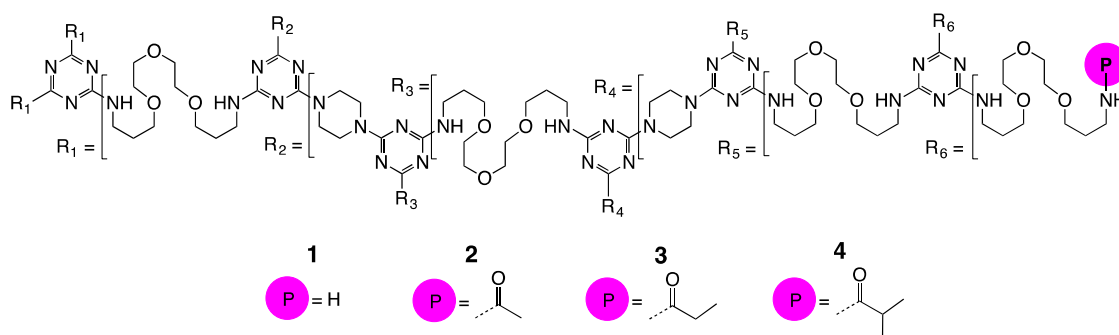


Figure 1. The molecules used in this study.

Generation 5 dendrimers were chosen because this generation shows an onset of globular structure with high degrees of porosity and diameters measuring 6 nm [10]. This size was considered ideal for the creation of dendrimer-encapsulated nanoparticles, the initial impetus for this work [11–24]. The choice of linkers reflects a balance of needs for reactivity during synthesis (piperazine groups) [25,26] and water solubility (4,7,10-trioxodecanediamine) [8–10,27]. Additionally, polyethyleneglycol tethers have been shown to influence Au nanoparticle formation and stability [19,20].

The acetylated dendrimer, **2**, was the first target based on literature precedent. Wang *et al.* have shown that acetylated PAMAM dendrimers lead to the formation of dendrimer-encapsulated nanoparticles that are more biocompatible [22]. Pietsch has shown that acetylation leads to better control over nanoparticle size and shape [23].

To arrive at **2**, progenitor **1** was acetylated with acetic anhydride. Indeed, to arrive at **3** and **4**, **1** was subjected to the commercially available acid anhydrides as well. The preparation of **1** relied on condensing two published molecules, **5** and **6** (Figure 2) to yield **7**. Both **5** and **6** are available by a rapid, microwave and macromonomer-mediated synthesis [8,9]. In addition to providing water solubility, these building blocks were perceived to yield dendrimers that were both large and flexible with pores envisioned to support nanoparticle growth. The reaction is facilitated by the presentation of secondary amines (piperazine) on **5** that show higher reactivity than primary amines [25,26] for monochlorotriazines like **6**. Upon isolation of **7**, a BOC-derivative displaying no water solubility, **1** can be obtained by treatment with acid.

During the course of manipulating **2**, we observed an LCST in water. Manipulating the LCST of a system is commonly done by affecting the hydrophobic/hydrophilic balance. In polyacrylamides, for example, the LCST of a polymer comprising *N*-isopropyl groups can be increased by introducing *N*-ethyl groups or decreased by introducing isobutyl groups [28]. To probe the impact that the acyl group has on LCST, the acetylated dendrimer, **2**, was compared with those presenting propanoyl

groups, **3**, and isobutanoyl groups, **4**. Like **1**, **4** was insoluble in water at room temperature, precluding further analysis.

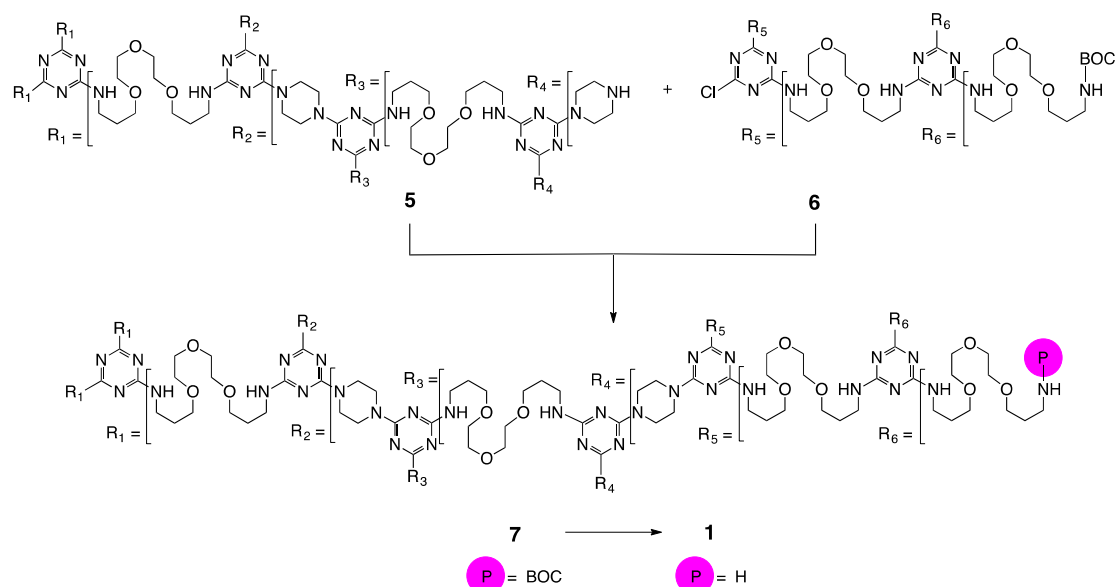


Figure 2. The synthesis of **1** relies on the use of **5** and **6** [12].

2.2. Liquid-Liquid Phase Separation (LLPS) Temperatures

LLPS temperatures, T_{ph} , were determined using the turbidity method described in the Experimental Section. The temperature-induced opacification of aqueous solutions of **2** and **3** at 4 mg/mL are shown in Figure 3. We obtain $T_{ph} = 28^\circ\text{C}$ for **2** and $T_{ph} = 20^\circ\text{C}$ for **3**.

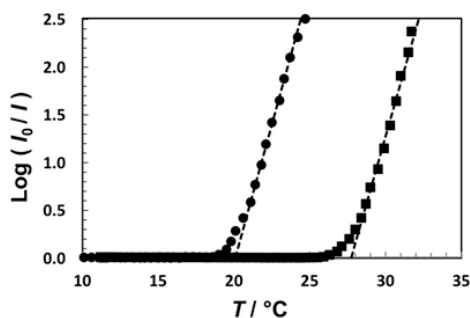


Figure 3. Temperature-turbidity profiles for aqueous solutions of **2** (squares) and **3** (circles). The dendrimer concentration is 4 mg/mL in both cases. The dashed lines, which are linear fits through the data with $\text{Log}(I_0/I) > 0.5$, show the values of $T_{ph} = 20^\circ\text{C}$ (**3**) and $T_{ph} = 28^\circ\text{C}$ (**2**) extrapolated at $\text{Log}(I_0/I) = 0$.

LCST behavior is observed for aqueous solutions of polyethylene glycol (PEG) [29]. At room temperature, water is a good solvent for this polymer due to the formation of hydrogen bonds between the PEG ethoxy groups and water molecules. As temperature increases, water becomes a poorer solvent for PEG, thereby leading to LLPS [30]. In our case, PEG-like linkers are used between triazines to enhance water solubility of these dendrimers at room temperature. The observed LCST type of behavior is attributed to the PEG-like domains of our triazine dendrimers. As temperature increases, the hydration of the PEG-like linkers decreases [31], and the solubility of triazine dendrimers is expected to reduce giving rise to LLPS. Similar desolvation behavior of the PEG-like domains has been observed in computational models of these and other dendrimers [32].

The actual location of the LLPS temperature is expected to strongly depend on the chemical nature of the dendrimer terminal groups. That the value of T_{ph} in the case of **3** is lower than that in the case of **2** correlates with the higher hydrophobicity of the propanoyl group compared to that of the acetyl group. Furthermore, our analysis suggests that the LLPS of aqueous solutions of **4** should be located at lower temperatures, consistent with the observed poor solubility of **4** in water. In summary, our findings show that the modifications of the terminal groups of these triazine dendrimers can be used to modulate the LLPS temperature around room temperature.

2.3. Influence of Metal Ions on Solubility of **2**

Dendrimer **2** was chosen for hosting nanoparticles because the LCST was sufficiently high to facilitate their synthesis. However, upon adding approximately 100 mole equivalents of gold in the form of $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to solutions of **2**, a precipitate formed. While we recognize that the equivalence point is close to the number of end groups, additional studies will be required to ascertain the mechanistic basis for this coincidence. A similar behavior was seen with additions of Na_2PdCl_4 . In contrast, titrated additions of K_2PtCl_4 , $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, or $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ did not promote precipitation. The selectivity observed could be useful, as the separation of gold or palladium from copper is of some interest in the recycling of microelectronic waste streams [33–36]. Simple sequestration strategies are also attracting attention [37,38]. Dendrimers are largely unexplored in this capacity, but the scalable synthesis of triazines makes such opportunities of interest.

2.4. Formation of Nanoparticles

At low molar ratios of Au^{3+} : Dendrimer (approximately 60:1), soluble dendrimer-encapsulated nanoparticles could be prepared by the addition of sodium borohydride, a reagent required to generate Au at room temperature. Figure 4 summarizes the results of these experiments. The mean diameters of these particles was 2.55 ± 0.84 nm. The particles are red in solution and UV-Vis spectroscopy reveals an absorption maximum at 510 nm, consistent with the well-known surface plasmon of gold. Preliminary experiments show that nanoparticles of palladium, platinum, iridium and copper are also accessible, but these studies are preliminary and will be reported in due course. For gold nanoparticles, we note that not only is the particle size reasonably homogeneous, but the spacing between the particles is very similar and close to 6 nm, the diameter of the dendrimer. That is, the micrograph is consistent with a single gold nanoparticle encapsulated within a single globular macromolecule that sterically separates it from its neighbor. Additional experiments will be required to bear out this hypothesis.

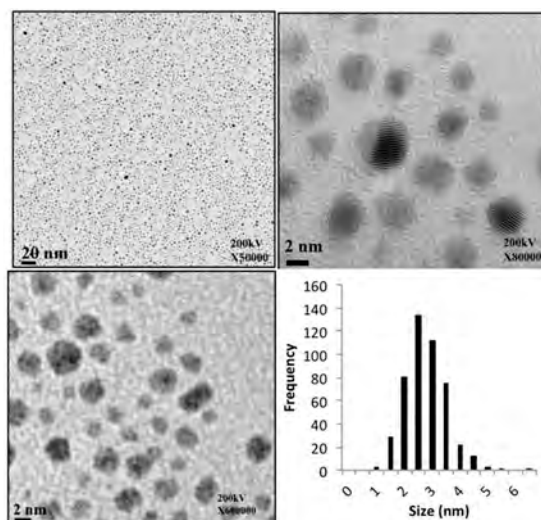


Figure 4. A TEM micrographs at three magnifications of dendrimer-encapsulated gold nanoparticles derived from **2** and the distribution of their sizes.

3. Materials and Methods

3.1. General Experimental

All reagents were used as received. Methanol, dichloromethane, dioxane, diethylether, acetic anhydride, HAuCl₄, D₂O, CDCl₃ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA); triethylamine (TEA), DIPEA, Na₂PdCl₄, K₂PtCl₄, IrCl₃·x H₂O (Pressure Chemical, Pittsburgh, PA, USA). Microwave reactions were carried on using a CEM SP Discover microwave (CEM Corporation, Matthews, NC, USA). NMR experiments were conducted on a Bruker 400 Ascend spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA); UV-Vis spectra were obtained on an Agilent 8453 (Agilent, Santa Clara, CA, USA) were recorded at room temperature in water 18 mΩ. The NMR data listed shows the theoretical number of protons expected for the molecule reported. Error prevents an accurate assessment of the true numbers, but integration of the spectra corroborate this expectation.

3.2. Preparation of **1**

A solution of **7** (0.2605 g, 4 μmol) in dioxane (6 mL) was mixed with HCl conc. (3 mL) and heated 3 min at 60 °C using dynamic mode. Afterwards, solvent was evaporated under vacuum and residue dissolved in water; pH was adjusted to 12 using 5 M NaOH (aq). The product was extracted with dichloromethane and, after solvent evaporation, deprotected dendrimer was obtained as a white thick oil (0.2069 g, quantitative yield). ¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ 3.77–3.11 (m, 2592H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂, C₃N₃-NHCH₂CH₂CH₂O, C₃N₃-NCH₂CH₂N), δ 2.74–2.92 (br, 192H, NH₂CH₂), δ 1.86–1.59 (br, 636H, OCH₂CH₂CH₂NH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.06 (C₃N₃), δ 165.14 (C₃N₃), δ 70.57 (OCH₂CH₂O), δ 70.16 (two lines, OCH₂CH₂O), δ 69.42 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 69.28 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 43.01 (NCH₂CH₂N), δ 39.50 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 38.08 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 33.12 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 29.68 (NHCH₂CH₂CH₂O); MS (MALDI-TOF) calcd for C₁₉₉₂H₃₈₃₄N₆₆₀O₄₇₇ 44639.60, found 40742.54. See the Supplementary Materials (Figures S4–S6) for the NMR and MS data of **1**.

3.3. Preparation of **2**

A mixture of **1** (0.0917 g, 2 μmol), acetic anhydride (93 μL, 985 μmol) and triethylamine (165 μL, 1183 μmol) in methanol (13 mL) was stirred overnight at room temperature. Afterwards, solvent was evaporated and residue dissolved in water; then, impurities were filtered off using ultracentrifugation (30 min, 14,000 rpm) and product was washed two more times with pure water. After liophylization, a pale yellow sticky solid was obtained (0.0497g, 50% yield). ¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ 3.12–3.60 (m, 2592H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂, C₃N₃-NHCH₂CH₂CH₂O, C₃N₃-NCH₂CH₂N), δ 3.05–3.12 (t, 192H AcNHCH₂), δ 1.57–1.77 (br, 636H, OCH₂CH₂CH₂NH), δ 1.84 (s, 288H, COCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ 173.44 (CO), δ 164.76 (br, C₃N₃), δ 69.70 (OCH₂CH₂O), δ 69.42 (two lines, OCH₂CH₂O), δ 68.64 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 68.45 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 42.88 (NCH₂CH₂N), δ 37.50 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 36.49 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 28.96 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 28.35 (NHCH₂CH₂CH₂O), δ 21.89 (C(CO)); MS (MALDI-TOF) calcd for C₂₁₈₄H₄₀₂₆N₆₆₀O₅₇₃ 48672.62, found 40652.96. See the Supplementary Materials (Figures S7–S9) for the NMR and MS data of **2**.

3.4. Preparation of **3**

A mixture of **1** (0.039 g, 0.873 μmol), propionic anhydride (53 μL, 419 μmol) and triethylamine (70 μL, 503 μmol) in methanol (10 mL) was stirred overnight at room temperature. Afterwards, solvent was evaporated and residue dissolved in water; then, impurities were filtered off using ultracentrifugation (30 min, 14,000 rpm) and product was washed two more times with pure water. After liophylization, a pale yellow sticky solid was obtained (0.009 g, 21% yield). ¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ 3.10–3.60 (m, 2592H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂, C₃N₃-NHCH₂CH₂CH₂O, C₃N₃-NCH₂CH₂N), δ 2.10–2.04 (m, 192H CH₃CH₂CONHCH₂), δ 1.45–1.95 (br, 636H, OCH₂CH₂CH₂NH), δ 0.91–0.97 (t, 288H, COCH₂CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O)

δ 176.6 (CO), δ 165.2 (br, C_3N_3), δ 69.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 69.4 (two lines, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 68.5 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 42.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 37.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 36.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 29.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 29.0 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 28.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}$), δ 9.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}$); MS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{2280}\text{H}_{4218}\text{N}_{660}\text{O}_{573}$ 50018.12, found 47376.9. See the Supplementary Materials (Figures S10–S12) for the NMR and MS data of **3**.

3.5. Preparation of **4**

A mixture of **1** (0.039 g, 0.873 μmol), isobutyric anhydride (100 μL , 603 μmol) and triethylamine (14 μL , 100 μmol) in methanol (10 mL) was heated overnight at 40 °C. Afterwards, solvent was evaporated and residue dispersed in water; then, impurities were filtered off using ultracentrifugation (30 min, 14,000 rpm) and product was washed two more times with pure water. After lyophilization, a pale yellow sticky solid was obtained (0.029 g, 65% yield). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ 3.21–3.60 (m, 2592H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 3.05–3.22 (m, 192H $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHCH}_2$), δ 2.31–2.38 (m, 96, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), δ 1.64–1.73 (br, 636H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), δ 0.99–0.97 (d, 576H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ 180.0 (CO), δ 165.2 (br, C_3N_3), δ 69.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 69.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 69.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 68.5 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 42.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 38.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 37.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 35.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), δ 28.7 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 18.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); MS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{2376}\text{H}_{4506}\text{N}_{660}\text{O}_{573}$ 51460.37, not found. See the Supplementary Materials (Figures S13 and S14) for the NMR spectra of **4**.

3.6. Preparation of **7**

Synthesis of **7** was accomplished following an analogous procedure to the one reported for Enciso *et al* [9]. A solution of **5** (0.0711 g, 9 μmol) in methanol (0.5 mL) was mixed with another solution of **6** (0.9157 g, 461 μmol) in dioxane (4 mL), and DIPEA (0.2 mL, 1148 μmol) was added. Then mixture was heated for 6 h at 95 °C. Solvent was evaporated and product impurities were removed washing the crude several times with diethyl ether. A white solid, **7**, was obtained (0.3681 g, 71% yield). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.25–3.95 (m, 2592H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 3.02–3.25 (br, 192H BocNHCH_2), δ 1.54–1.96 (br, 636H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), δ 1.38 (s, 864H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 164.56 (br, C_3N_3), δ 156.04 (CO), δ 78.77 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ 70.53 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 70.15 (two lines, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 69.48 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 69.15 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 43.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 38.24 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 38.45 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 29.58 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 29.46 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 28.44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (MALDI-TOF) calcd for $\text{C}_{2472}\text{H}_{4602}\text{N}_{660}\text{O}_{669}$ 54244.64, found 50180.07. See the Supplementary Materials (Figures S1–S3) for the NMR and MS data of **7**.

3.7. Measurement of the Cloud Point

The phase separation temperature, T_{ph} , was determined by measuring the turbidity of binary dendrimer-water samples as function of temperature. A binary dendrimer-water homogenous sample with a dendrimer concentration of 4 mg/mL was prepared by mixing known amounts of water and dendrimer. The turbidity meter is comprised of a programmable circulating bath (1197P, VWR), a calibrated thermocouple (± 0.1 °C), a homemade optical cell, where the initially-transparent sample (optical path of 0.4 cm) and a thermocouple probe are located. Collimated light from a solid state laser (633 nm, 5 mW, Coherent) passes through the sample and its transmittance is recorded by a photodiode detector coupled with a computer-interfaced optical meter (1835-C Newport). After recording the transmitted intensity of the transparent sample, I_o , the temperature of the bath is changed at a constant rate of ± 0.5 °C/min and the transmitted intensity, I , is recorded as a function of temperature, T . We identify T_{ph} as the temperature at which a sharp decrease in intensity is observed (see Figure 3).

3.8. Titrations

A stock solution of **2** (0.0184 g, 0.37 μmol) in water (3 mL) were prepared. For every complexation experiment, 100 μL of stock solution were diluted with 900 μL of water in a 1 mL quartz cuvette to yield a dendrimer concentration (1.25×10^{-5} M). Aqueous solutions of metal salts (typically at $10 \times$ lower concentration) were freshly prepared and added under stirring using a micropipette; no more than 100 μL were added to the dendrimer solution to avoid dilution effects; mixtures were allowed to equilibrate 10 minutes (Cu, Pt, Ir, and Au) or 15 min (Pd).

3.9. Nanoparticle Synthesis

The same stock solution of metal-dendrimer (**2**) titration experiments was used. For every reduction experiment 100 μL of stock solution were diluted with 900 μL of water in a 1 mL quartz cuvette. Aqueous solutions of metal precursors were freshly prepared and added under stirring using a micropipette (30 μL , 60 metal equivalents). Mixture was left to equilibrate for a period of 15 min before NaBH_4 were added (20 μL , metal to NaBH_4 ratio 1:4) under vigorous stirring. The procedure was carried out at room temperature.

3.10. Electron Microscopy

Samples of dendrimer-encapsulated gold nanoparticles were analyzed using transmission electron microscopy (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) on a JEOL JEM-2100 operating at 200 kV. Approximately 50 μL of a given sample was applied to a carbon-coated copper grid and allowed to air dry.

4. Conclusions

Aqueous solutions of some generation 5 triazine dendrimers display LLPS with an LCST type of behavior. The LCST of these materials can be varied with the choice of terminal acyl group: Acetylated dendrimers remain soluble at higher temperatures than propanoylated dendrimers. Curiously, the LCST appears to be affected by the addition of some metal ions, but not others. Indeed, this behavior could translate into strategies for the selective recovery of some precious metal salts like gold and palladium in the presence of less valuable ones such as copper. Gold nanoparticles can still be achieved, however, by performing the reduction at concentrations below which precipitation occurs.

Supplementary Materials: Supplementary materials can be accessed at: <http://www.mdpi.com/1420-3049/21/5/599/s1>.

Acknowledgments: Eric E. Simanek thanks the Robert A. Welch Foundation (P-0008) and DOD (W81XWH-12-1-0338) for support. Fermín Ramírez-Crescencio and Rocío Redón thank CONACyT for a fellowship (227152-332714) and funding (167356). Rocío Redón also thanks PAPIIT for support (IN117514). Jeffery L. Coffey also thanks the Robert A. Welch Foundation for financial support (Grant P-1212).

Author Contributions: F.R.-Z. and A.E.E. conceived and executed the experiments under the direction of R.R. and E.E.S., respectively. M.H. collected the TEM micrographs under the supervision of J.L.C., V.C.P.C. performed the measurements of LCST under the direction of O.A. All authors contributed to the preparation of the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

DEN	Dendrimer-encapsulated nanoparticle
G5	Generation 5
LCST	Lower critical solution temperature
LLPS	Liquid-liquid phase separation
PAMAM	Polyamidoamine
PPI	Polypropyleneimine

NaBH ₄	Sodium tetrahydroborane
TEM	Transmission electron microscopy

References

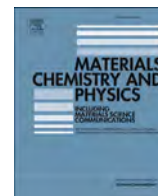
1. Albertsson, P.A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*; Wiley: New York, NY, USA, 1986.
2. Zhang, Y.; Cremer, P.S. Chemistry of Hofmeister Anions and Osmolytes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 63–83. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Lima, A.C.; Sher, P.; Mano, J.F. Production methodologies of polymeric and hydrogel particles for drug delivery applications. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2012**, *9*, 231–248. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Keating, C.D. Aqueous Phase Separation as a Possible Route to Compartmentalization of Biological Molecules. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 2114–2124. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Elbert, D.L. Liquid-liquid two-phase systems for the production of porous hydrogels and hydrogel microspheres for biomedical applications: A tutorial review. *Acta. Biomater.* **2011**, *7*, 31–56. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Da Costa, V.C.P.; Annunziata, O. Unusual liquid-liquid phase transition in aqueous mixtures of a well-known dendrimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28818–28829. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Simanek, E.E.; Abdou, H.; Lalwani, S.; Lim, J.; Mintzer, M.; Venditto, V.J.; Vittur, B. The 8 year thicket of triazinedendrimers: Strategies, targets and applications. *Proc. R. Soc. A* **2010**, *466*, 1445–1468. [[CrossRef](#)]
8. Enciso, E.; Abid, Z.M.; Simanek, E.E. Rapid, semi-automated convergent synthesis of low generation triazine dendrimers using microwave assisted reactions. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4635–4640. [[CrossRef](#)]
9. Enciso, A.E.; Ramirez-Crescencio, F.; Zeiser, M.; Redon, R.; Simanek, E.E. Accelerated synthesis of large generation triazine dendrimers using microwave assisted reactions: A 24 hours challenge. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5219–5224. [[CrossRef](#)]
10. Lim, J.; Pavan, G.M.; Annunziata, O.; Simanek, E.E. Experimental and Computational Evidence for an Inversion in Guest Capacity in High-Generation Triazine Dendrimer Hosts. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1942–1945. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R.M. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878. [[CrossRef](#)]
12. Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *287*, 114–136. [[CrossRef](#)]
13. Yamamoto, K.; Imaoka, T. Precision Synthesis of Subnanoparticles Using Dendrimers as a Superatom Synthesizer. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1127–1136. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Nemanashi, M.; Meijboom, R. Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *389*, 260–267. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Esumi, K.; Isono, R.; Yoshimura, T. Preparation of PAMAM and PPI metal (Silver, Platinum, and Palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir* **2004**, *20*, 237–243. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Wang, D.; Astruc, D. Dendritic catalysis-Basic concepts and recent trends. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2317–2334. [[CrossRef](#)]
17. Myers, V.S.; Weir, M.G.; Carino, E.V.; Yancey, D.F.; Pande, S.; Crooks, R.M. Dendrimer-encapsulated nanoparticles: New synthetic and characterization methods and catalytic applications. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1632–1646. [[CrossRef](#)]
18. Crooks, R.M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L.K. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181–190. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Boisselier, E.; Diallo, A.K.; Salmon, L.; Ruiz, J.; Astruc, D. Gold nanoparticles synthesis and stabilization via new “clicked” polyethyleneglycoldendrimers. *Chem. Commun.* **2008**, *39*, 4819–4821. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Li, N.; Echeverría, M.; Moya, S.; Ruiz, J.; Astruc, D. “Click” Synthesis of Nona-PEG-branched Triazole Dendrimers and Stabilization of Gold Nanoparticles That Efficiently Catalyze *p*-Nitrophenol Reduction. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6954–6961. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

21. Deraedt, C.; Salmon, L.; Astruc, D. “Click” Dendrimer-Stabilized Palladium Nanoparticles as a Green Catalyst Down to Parts per Million for Efficient C-C Cross-Coupling Reactions and Reduction of 4-Nitrophenol. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2525–2538. [[CrossRef](#)]
22. Wang, X.; Zhang, Y.; Li, T.; Tian, W.; Zhang, Q.; Cheng, Y. Generation 9 Polyamidoamine Dendrimer Encapsulated Platinum Nanoparticle Mimics Catalase Size, Shape, and Catalytic Activity. *Langmuir* **2013**, *29*, 5262–5270. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Pietsch, T.; Appelhans, D.; Gindy, N.; Voit, B.; Fahmi, A. Oligosaccharide-modified dendrimers for templating gold nanoparticles: Tailoring the particle size as a function of dendrimer generation and size structure. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *341*, 93–102. [[CrossRef](#)]
24. Golpidas, K.R.; Whitesell, J.K.; Fox, M.A. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of a Palladium-Nanoparticle-Cored Dendrimer. *Nano. Lett.* **2003**, *3*, 1757–1760. [[CrossRef](#)]
25. Steffensen, M.B.; Simanek, E.E. Chemoselective building blocks for dendrimers from relative reactivity data. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2359–2361. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Moreno, K.X.; Simanek, E.E. Identification of Diamine Linkers with Differing Reactivity and their Application in the Synthesis of a Melamine Dendrimers. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1152–1154. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Lim, J.; Kostianen, M.; Maly, J.; da Costa, V.C.; Annunziata, O.; Pavan, G.M.; Simanek, E.E. Synthesis of Large Dendrimers with the Dimensions of Small Viruses. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4660–4663. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Bergbreiter, D.E. Using soluble polymers to recover catalysts and ligand. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3345–3383. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Malcolm, G.N.; Rowlinson, J.S. The Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Polyethylene Glycol, Polypropylene Glycol and Dioxane. *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 921–931. [[CrossRef](#)]
30. Matsuyama, A.; Tanaka, F. Theory of Solvation-Induced Reentrant Phase Separation in Polymer Solutions. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 341–344. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Dormidontova, E.E. Role of Competitive PEO-Water and Water-Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior. *Macromolecules* **2002**, *35*, 987–1001. [[CrossRef](#)]
32. Simanek, E.E.; Enciso, A.E.; Pavan, G.M. Computational design principles for the discovery of bioactive dendrimers: [s]-triazines and other examples. *Expert Opin. Drug Discov.* **2013**, *8*, 1057–1069. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Fogarasi, S.; Imre-Lucaci, F.; Imre-Lucaci, A.; Ilea, P. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *273*, 215–221. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Ha, V.H.; Lee, J.C.; Huyhn, T.H.; Jeong, J.; Pandey, B.D. Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone. *Hydrometallurgy* **2014**, *149*, 118–126. [[CrossRef](#)]
35. Zhang, Z.Y.; Zhang, F.S. Selective recovery of palladium from waste printed circuit boards by a novel non-acid process. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *279*, 46–51. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Deng, S.; Tang, H.; Xiao, G. Regenerating Method and Process for Recycling Rare Precious Metals from Electronic Wastes. CN 103397186-A, 20 November 2013.
37. Tong, S.; Jia, Q.; Song, N.; Zhou, W.; Duan, T.; Bao, C. Determination of gold(III) and palladium(II) in mine samples by cloud point extraction preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* **2011**, *172*, 95–102.
38. Behbahani, M.; Gorji, T.; Mahyari, M.; Salarian, M.; Bagheri, A.; Shaabani, A. Application of Polypropylene Amine Dendrimers (POPAM)-Grafted MWCNTs Hybrid Materials as a New Sorbent for Solid-Phase Extraction and Trace Determination of Gold(III) and Palladium(II) in Food and Environmental Samples. *Food Anal. Methods* **2014**, *7*, 957–966. [[CrossRef](#)]

Sample Availability: Not Available.



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Facile obtaining of Iridium(0), Platinum(0) and Platinum(0)-Iridium(0) alloy nanoparticles and the catalytic reduction of 4-nitrophenol



Fermín Ramírez-Crescencio ^a, Rocío Redón ^{a, *}, Alberto Herrera-Gomez ^b, Gustavo Gomez-Sosa ^{b, 1}, Mariela Bravo-Sanchez ^{b, 2}, Ana-Leticia Fernandez-Osorio ^c

^a Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, A.P. 70-186, C.P. 04510, Coyoacán, Cd. de Mx., Mexico

^b CINVESTAV-Unidad Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro, 76230, Mexico

^c FES-Cuautitlan, Universidad Nacional Autónoma de México, Edo. de México, Mexico

HIGHLIGHTS

- Pt(0), Ir(0), and Pt(0)-Ir(0) alloy NPs are readily obtained in a solventless and aerobic process at room temperature.
- XRD and TEM analysis demonstrate nanometric size particles with crystalline structure.
- XPS studies show energy shifts attributable to the formation of a Pt(0)-Ir(0) alloy.
- Specific reactivity on 4-nitrophenol reduction allows determining characteristic features for the synthesized NPs.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 March 2017

Received in revised form

27 June 2017

Accepted 7 August 2017

Available online 10 August 2017

Keywords:

Metallic nanoparticles

Pt(0)Ir(0) alloy nanoparticles

4-nitrophenol reduction

ABSTRACT

The obtaining of Pt(0), Ir(0), and Pt(0)-Ir(0) nanoparticles (NPs) is accomplished using readily available metallic precursors through their reduction with NaBH₄ in solid state. Byproducts are removed by water/acetone washes and the influence of a final heat treatment step whether using air or nitrogen is compared with untreated samples. Characterization by PXRD shows NPs with diameters >10 nm and satisfactory results for unheated samples. Further analysis by XPS, TEM, and catalytic reduction of 4-nitrophenol provides evidence to confirm the presence of zero-valent NPs and the formation of an alloy in the Pt(0)-Ir(0).

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last decades, research on metallic nanoparticles (NPs) has become a vast field that influences areas such as catalysis [1], biomedicine [2], and materials science [3]. Of particular interest are bimetallic systems, which generally exhibit improved properties with respect to their individual components arising from

* Corresponding author.

E-mail address: rredon@unam.mx (R. Redón).

¹ Currently working at Centro de Tecnología e Investigación Viakable (CETIV), Apodaca, Nuevo León, Mexico.

² Currently working at Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, San Luis Potosí, Mexico.

synergistic effects [4]. In this regard, Pt(0)-Ir(0) nanoparticles have been extensively studied; their applications include oxidation reactions (hydrogen peroxide [5], ammonia [6–8], methanol [9–11], ethanol [12–14], formic acid [15], borohydride [16], CO [17]), oxygen reduction/evolution reactions [14,18–22], hydrogenolysis reactions (ethane [23], n-hexane [24], propane [25]), naphtha reforming [26,27], hydrogenation of cyclohexane [28], liquid phase catalytic exchange [29], and HI decomposition [30].

The reported synthetic methodologies to obtain Pt(0)-Ir(0) nanoparticles can be divided into three main categories: **i) impregnation-reduction**: which is based on impregnating a support (carbonaceous or inorganic oxide) with an adequate metallic precursor solution; afterwards, the product is separated and reduced using molecular hydrogen at 200 °C–500 °C [7,12,17,23–25,27,29–32]; **ii) reduction in solution**: accurate metal precursors are reduced in solution (in the presence or absence of a support) and, sometimes, an additional hydrogen reduction step could be necessary to remove oxides and/or impurities [5,6,8,10,11,14–16,18–22]; **iii) physical methods**: these include metal-organic chemical vapor deposition of Pt and Ir compounds [28], laser ablation of a previously-formed PtIr alloy [33], and DC Magnetron co-sputtering of platinum and iridium targets [9].

Even when the aforementioned methodologies provide satisfactory materials for catalytic applications there are opportunities to minimize the complexity of work with high temperature/pressure hydrogen, precisely control the metal reduction conditions (solvent, reduction time, pH, concentration) and work with expensive equipment. Thus, the aim of this work is to overcome some of these issues using a mechanosynthetic approach.

In mechanosynthesis, a variety of devices can be used to induce chemical reactions taking advantage of two basic mechanical actions such as impact and attrition [34]. Even when several types of ball milling devices are now commercially available, a simple agate mortar can be useful to carry on qualitative investigations [35]. Reactions typically need minimal or no solvent at all to occur which is highly desirable to develop more sustainable methods avoiding the extensive use of organic solvents [36]. This issue has been addressed not only in NPs synthesis but also in fields such as solar cells or batteries [37].

Thereby, choosing appropriate reagents, it has been possible to obtain zero-valent nanoparticles of noble metals such as Iridium(0) and Ruthenium(0) [38]. Nonetheless, this alternative has not been explored to obtain more complex systems like the Pt(0)-Ir(0) alloy nanoparticles.

In the light of this, we proposed the application of a procedure which needs no solvent during the reduction step and facilitates the removal of byproducts because of their solubility properties. Two readily available metal precursors were analyzed to obtain Pt and Ir NPs, and a post-reduction heat treatment study was carried out. Characterization of the products through PXRD, HRTEM, and XPS techniques, along with chemical reactivity on 4-nitrophenol reduction, provided us with enough information to assess the viability of the proposed methodology.

2. Materials and methods

2.1. Solvents and reagents

These were used as received. NaBH₄ ≥99%, 4-nitrophenol ≥99%: Sigma-Aldrich. Acetone A.R.: Reasol. Deionized water: HYCEL. IrCl₃·xH₂O, PtCl₂, and K₂PtCl₄: Pressure Chemical Co. [Ir(COD)Cl]₂ was obtained according to a well-known procedure [39].

2.2. Powder X-Ray diffraction (PXRD)

X-ray diffraction (XRD) patterns of powder samples were recorded at room temperature with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in a D5000 Siemens diffractometer.

2.3. Transmission electron microscopy (TEM)

TEM micrographs were obtained on a JEOL 2010 FETEM instrument operating at 200 kV. Samples were prepared by placing several drops of ethanol-redispersed NPs on 200 mesh copper grids coated with a carbon/collodion layer.

2.4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

These analyses were run on an Intercovamex-assembled system equipped with a monochromatic Al K α (1486.7 eV) X-ray source (XR5 model from Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK) and a hemispherical electron analyzer with seven channeltrons (XPS110 model from Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK). We optimized resolution by using pass energy of 10 eV for each core level and 50 eV for the survey spectrum. The base pressure of the analysis chamber was 10⁻⁹ Torr for data acquisition. The XPS data were deconvoluted using an interactive least-squares computer program (AAnalyzer[®] Version 1.2) [40a]; the C1s peak signal was used as a charge correction reference (284.5 eV).

3. Experimental

3.1. Influence of the precursors in the Pt and Ir NPs synthesis

The same methodology was applied for each case; the quantities employed are summarized in Table 1 (samples 1–4). As an example, platinum NP synthesis is detailed. PtCl₂ and NaBH₄ were grinded in an agate mortar for approximately 10 min. The resultant powder was transferred to a test tube with the help of water (10 mL) and the mixture was centrifuged (for 5 min, 3500 rpm). The supernatant was discarded and the product was washed/centrifuged two more times with water (10 mL), and two more times with acetone (5 mL). Afterwards, the product was vacuum-dried for 20 min. Finally, the black powder was placed in a porcelain crucible and heated for 2 h at 200 °C using a conventional furnace.

3.2. Effect of the heat treatment in Pt and Ir NPs synthesis

The experimental procedure was the same as in the preceding subsection except that, after the vacuum-drying step, every product was subject to a specific thermal treatment. The quantities employed and thermal treatment conditions are summarized in Table 1 (samples 5–8).

3.3. Preparation of Pt-Ir NPs

First, PtCl₂ and [Ir(COD)Cl]₂ were mixed in an agate mortar to obtain a homogeneous mixture. Then, reduction, purification, and thermal treatment processes were carried out as for the previous samples. The quantities employed and thermal treatment conditions are summarized in Table 1 (samples 9–11).

3.4. Catalytic reduction of 4-nitrophenol

Experiments were carried out at room temperature and freshly prepared solutions were used every time.

The NaBH₄ solution (90 mL, 0.57 M) was added to the 4-nitrophenol solution (250 mL, 0.002 M) under stirring; the

Table 1
Summary of the samples prepared and their corresponding experimental conditions.

Analysis	Precursor			Reductor (NaBH ₄)		Thermal treatment ^a	Particle size ^b (nm)	Sample
	Formula	mg	Metal mmol	mg	mmol			
Use of different precursors	PtCl ₂	52.56	0.197	28.64	0.757	AHT	6.8	1
	K ₂ PtCl ₄	50.08	0.120	18.36	0.485	AHT	5.3	2
	IrCl ₃ ·xH ₂ O	50.27	0.168	25.65	0.678	AHT	3.8	3
	[Ir(COD)Cl] ₂	45.05	0.134	20.77	0.549	AHT	—	4
Influence of a thermal treatment step	PtCl ₂	25.44	0.095	14.66	0.387	NHT	5.4	5
	PtCl ₂	25.31	0.095	14.53	0.384	WHT	5.6	6
	[Ir(COD)Cl] ₂	45.46	0.135	20.95	0.553	NHT	5.9	7
	[Ir(COD)Cl] ₂	45.08	0.134	21.05	0.556	WHT	1.8	8
Synthesis of Pt-Ir NPs	PtCl ₂	25.05	0.094	28.85	0.762	AHT	4.3	9
	[Ir(COD)Cl] ₂	31.90	0.094					
	PtCl ₂	25.15	0.094	28.90	0.763	NHT	3.9	10
	[Ir(COD)Cl] ₂	31.60	0.094					
	PtCl ₂	25.32	0.095	28.99	0.766	WHT	3.6	11
	[Ir(COD)Cl] ₂	31.63	0.094					

^a AHT (Air Heat Treatment): the products were heated in a conventional furnace for 2 h at 200 °C. NHT (Nitrogen Heat Treatment): the products were heated in a tubular furnace, under a nitrogen flow, for 2 h at 200 °C. WHT (Without Heat Treatment): products were isolated after the vacuum-drying step.

^b Particles mean diameter was estimated using the Scherrer's equation [41].

solution color went from slightly yellow to an intense yellow. Afterwards, the calculated amount of catalyst (nearly 1 mg) was dispersed in 10 mL of water and sonicated for 2 min. The dispersion was added to the reactant mixture and stirred for 1 min before the first absorbance value was measured. The total volume of the reaction mixture was 350 mL and the final concentrations in every reaction mixture were [4-nitrophenol] = 1.5×10^{-3} M, [NaBH₄] = 1.5×10^{-1} M, [catalyst] = 1.5×10^{-5} M.

To measure absorbance values, a 100 µL aliquot was taken at a certain time and it was diluted with 2.4 mL of water in a quartz cuvette.

4. Results and discussion

In general, we found a similar behavior in all the experiments: when the metallic precursors were grinded in the presence of NaBH₄, a gradual change in their color to a darker powder was observed, which indicated the end of the reduction reaction. When water was added to the reaction crude, bubbles were formed due to the reaction with residual NaBH₄. After centrifugation, a black powder was recovered and subsequent washes showed no more bubbling. In the cases where products were heated, there were no evident differences in their physical appearance.

4.1. Influence of the precursor in the Pt and Ir NPs synthesis

The synthesis was carried out using the quantities described on Table 1 (samples 1–4). Fig. 1 shows the diffraction patterns of the obtained products and signals were assigned to either metallic platinum (PDF 4–802) or iridium (PDF 6–598). None of the samples presented signals corresponding to either oxides or byproducts. Moreover, the presence of rather broad peaks implies a small particle size and/or low degree of crystallinity [21]. Using the Scherrer equation [41] the NP mean size was estimated and results are summarized in Table 1 (samples 1–4).

The difference in NP size using PtCl₂ or K₂PtCl₄ does not seem to be substantially large; however, after running every experiment by triplicate, a better reaction yield was always obtained using PtCl₂ (90 ± 3%) and K₂PtCl₄ showed poor reproducibility (57 ± 30%). In the case of Ir, a direct comparison of average particle size was not possible. We assume the lack of diffraction peaks, in [Ir(COD)Cl]₂, to be an indicator of a small particle size and low degree of crystallinity [21].

4.2. Effect of the heat treatment on Pt(0) and Ir(0) NPs synthesis

Studies on bulk Pt-Ir alloys [42] have found that a phase separation is too slow to be observed at temperatures lower than 700 °C. In contrast, studies on supported Pt-Ir NPs [17,31,43,44] have shown that lower temperature processes (200–250 °C) are necessary to avoid a phase separation in nanoparticulate systems. In the light of this, it was proposed to investigate the influence of a temperature of 200 °C on the properties of the Pt, Ir, and PtIr NPs prepared for the present work.

In line with the preceding results, PtCl₂ and [Ir(COD)Cl]₂ were selected as sources of Pt and Ir NPs, respectively. Three different samples were synthesized: i) without being exposed to heat treatment (WHT), ii) after heat treatment under air (AHT), and iii) after heat treatment under nitrogen atmosphere (NHT). Characterization of the resultant products by PXRD is depicted in Fig. 2.

The inspection of the results in Fig. 2 and Table 1 (samples 1, 5, 6) shows small differences for the platinum NP size obtained with every methodology. For the iridium NPs (samples 4, 7, 8), there are small differences between the AHT and WHT samples in contrast with the NHT samples.

Even when thermal treatments have demonstrated the utility for both removal of volatile impurities [16] and promotion of nanostructure crystallinity [18] the diffractograms in Fig. 2 did not show any appreciable change in the obtained products, also the calculated NP diameter shows only small variations. Thus, the proposed WHT methodology has evident advantages since it can save time and energy by avoiding the additional heating step.

4.3. Preparation of Pt(0)-Ir(0) NPs

These nanoparticles were synthesized using PtCl₂ and [Ir(COD)Cl]₂ as starting materials. As in the previous experiments, three different heat treatments (WHT, AHT, and NHT) were investigated. The products were characterized using PXRD and results are shown in Fig. 3 and Table 1 (samples 9–11).

X-Ray diffraction studies on Pt_{1-x}Ir_x alloys have demonstrated a linear dependence between the iridium metal content (x) and the obtained lattice parameter [19,24,32,42b]; such phenomenon has been explained using Vegard's law [45]. In the case of the diffractograms in Fig. 3, it was not possible to use that model because the peaks are too broad to identify such small differences in the lattice parameter. Even so, the diffractograms were useful to

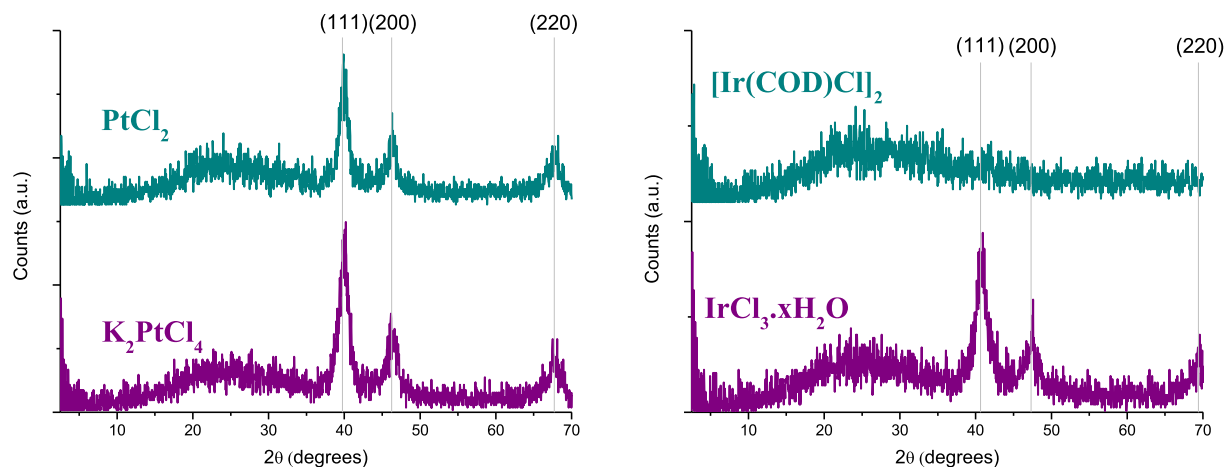


Fig. 1. Diffraction patterns of NPs synthesized using different metal precursors. Numbers in parentheses indicate diffraction planes assigned to Pt (PDF 4–802) or Ir (PDF 6–598).

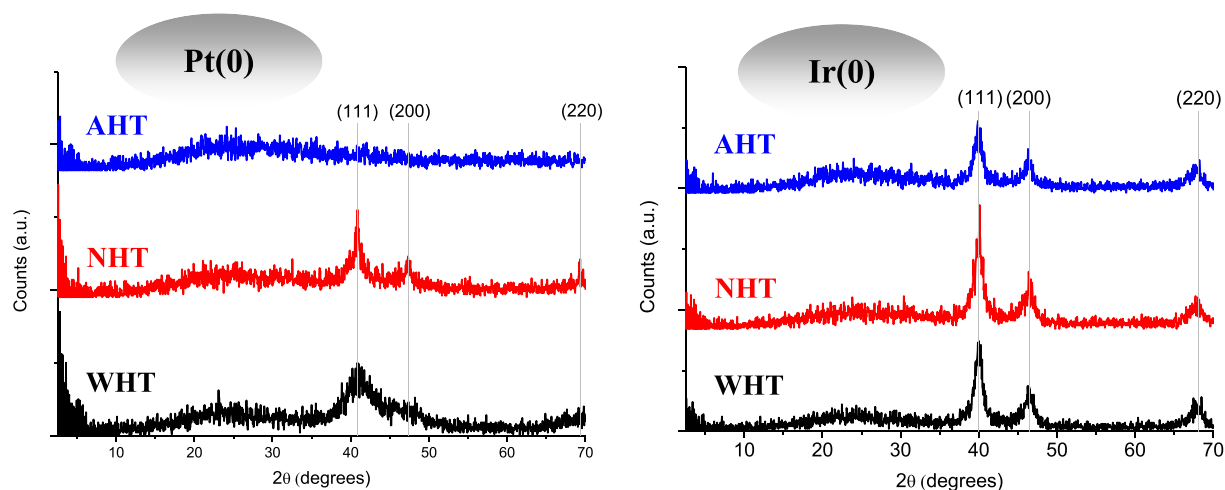


Fig. 2. Diffractograms of Ir and Pt nanoparticles synthesized under different heat treatment conditions (see details in text). Numbers in parenthesis indicate diffraction planes assigned to Pt (PDF 4–802) or Ir (PDF 6–598).

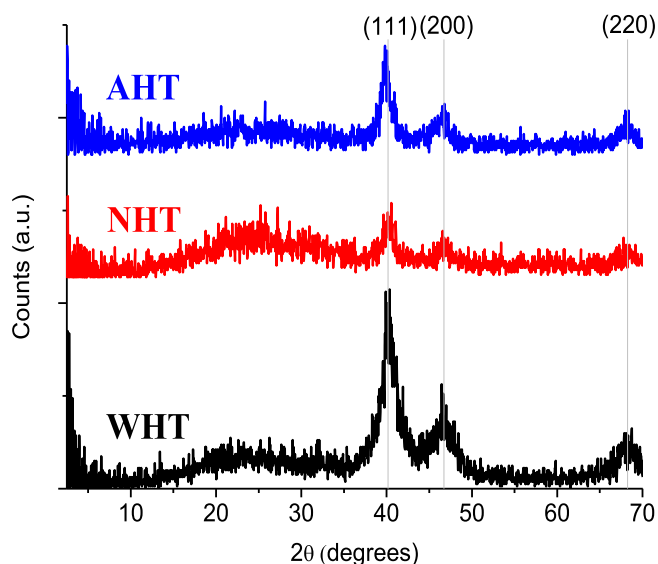


Fig. 3. Pt(0)-Ir(0) nanoparticles synthesized under different heat treatment conditions (see details in text). Numbers in parentheses indicate diffraction planes assigned using previously published data [19,24,32,42b].

determine that crystalline products were obtained and ruled out the presence of impurities such as borates or metal oxides.

Considering that our samples were not exposed to temperatures higher than 200 °C and that there is no evident signal splitting in their diffractograms [32] it is proposed that a true alloy was obtained for all the Pt(0)-Ir(0) samples. Additional characterization techniques (TEM and XPS) were employed to support this assumption (*vide infra*).

4.4. Analysis of samples by TEM

Based on the PXRD results, we decided to focus our studies on the WHT samples. Thus, Fig. 4 displays the micrographs corresponding to the Pt(0), Ir(0) and Pt(0)-Ir(0) NPs synthesized without heat treatment. All of the three samples look alike and show agglomerated nanoparticles smaller than 10 nm. Metal nanoclusters have an excess surface free energy compared to the lattice energy, making them thermodynamically unstable. Because of the lack of a stabilizing agent in the analyzed samples a low-energy situation could be achieved through NP agglomeration [3].

The lack of well-defined isolated particles made it impossible to estimate a mean particle size by particle counting; nonetheless, micrographs are helpful to determine the size of the monometallic

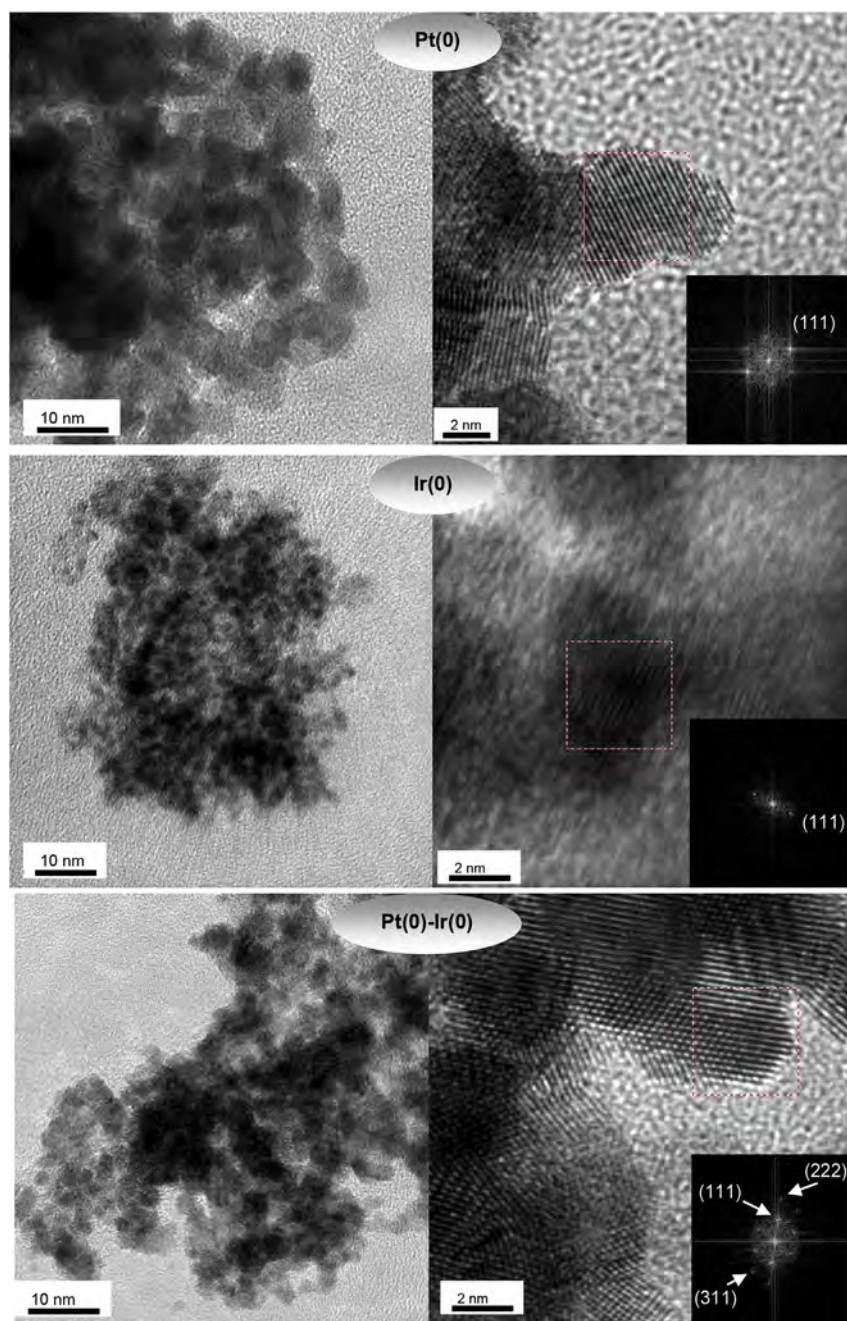


Fig. 4. TEM (left) and HRTEM (right) images of Pt(0), Pt(0)-Ir(0), and Ir(0) NPs synthesized without heat treatment. Scale bars are 10 nm (TEM) and 2 nm (HRTEM), respectively.

and bimetallic products. Moreover, high resolution images (Fig. 4) showed that products are crystalline and FFTs of selected areas (red squares) show diffraction spots assigned to characteristic interplanar distances.

4.5. Analysis of samples by XPS

X ray Photoelectron Spectroscopy has been reported as a useful tool to determine the oxidation states of Pt and Ir in Pt-Ir alloys [6,7,9,14,15,18,19,29,46]. Moreover, characteristic shifts in binding energy (BE) have been found and conveniently explained considering a charge transfer process between Pt and Ir [7,15,18,19].

The survey spectra of the Pt(0), Ir(0), and Pt(0)-Ir(0) WHT samples (see Figure S1, S3, and S5 in the supplementary

information) corroborate the absence of impurities such as Na, Cl or boron. Furthermore, deconvolution of the high-resolution XPS spectra in the Pt and Ir 4f regions and, deconvolution of the high-resolution XPS spectra in the Pt and Ir 4f regions (see Figure S2, S4, and S6 in the supplementary information) suggested the absence of oxides in all these products.

A comparison of the high-resolution spectra of the three samples (Fig. 5, Table 2) makes the signal shift attributed to the presence of an alloy in the Pt-Ir sample evident; an additional sample (Pt(0) + Ir(0)) was analyzed to support this assumption.

Two samples (Pt(0) and Ir(0)) were synthesized following the WHT procedure. After purification, a mixture (1:1) was prepared in an agate mortar by milling both metal nanoparticles for 15 min. In this way, the electrical contact between the Pt and Ir particles was

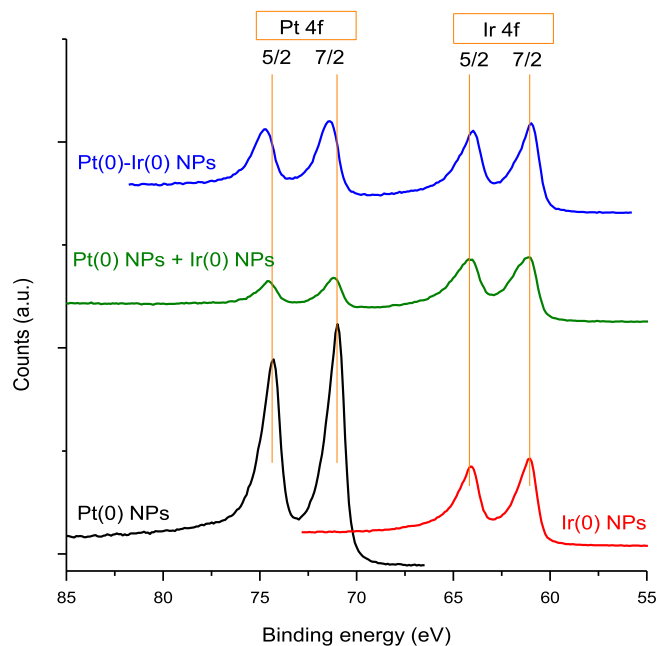


Fig. 5. High resolution XPS spectra for Pt(0), Ir(0), Pt(0)-Ir(0), and a mixture of Pt(0) + Ir(0) NPs. These samples were obtained without heat treatment.

guaranteed. The resultant product (Pt(0)+Ir(0)) was analyzed by XPS and no byproducts were detected (see Fig. S7 in the supplementary information). As we expected, the BE values of the Pt(0)+Ir(0) mixture resembled the results of the isolated monometallic samples and the Pt(0)-Ir(0) alloy showed more pronounced BE shifts with respect to the initial values.

4.6. Catalytic activity of Pt(0), Ir(0), and Pt(0)-Ir(0) NPs in the 4-nitrophenol reduction reaction

The reduction of 4-nitrophenol with NaBH₄ has been extensively studied for metallic nanoparticles and is considered a model reaction [47a-d]. The reaction progress, under appropriate experimental conditions, can be monitored by UV-Vis absorption spectroscopy and modeled considering a pseudo-first order process. After an induction time, reaction reaches a stationary state characterized by the apparent constant (k_{app}) of the reaction.

Experimentally, the absorbance of 4-nitrophenol at a fixed wavelength ($\lambda_{max} = 400$ nm) is measured and the apparent rate

constant arises from the linear correlation of $\ln(A/A_0)$ with time [47c].

Thus, it was decided to test the activity of Pt(0), Ir(0), and Pt(0)-Ir(0) NPs. Again, a sample of Pt(0) + Ir(0) NPs was prepared to be compared with the Pt(0)-Ir(0) alloy. The results are summarized in Figure S9, S10, S11, and S12, respectively (see the supplementary info). In general, the time lapse employed for these experiments did not allow the determination of an induction period, although the reaction rate was slow enough to observe the expected stationary state in all the performed experiments. The calculated values for k_{app} are shown on Fig. 6.

The catalytic activity of Pt in 4-nitrophenol reduction has been extensively studied [47c-f] but not many reports exist in the case of Ir NPs [47f]. Even so, it is known that both metals are catalytically active and our results shown a substantial different activity between them. The largest k_{app} value was obtained using Pt(0) as catalyst (0.0248 min^{-1}) whereas Ir(0) showed the lowest activity (0.0013 min^{-1}).

To the best of our knowledge, there are no reports about the catalytic activity of Pt-Ir NPs on the reduction of 4-nitrophenol. The k_{app} value found in the present study (0.0057 min^{-1}) was approximately 4 times lower than that of Pt(0) whereas the Pt(0) + Ir(0) mixture displayed a k_{app} value (0.0121 min^{-1}) almost half of that presented by Pt(0). That is, the mixture behaves as if the two metals were not interacting at all, and the alloy shows changes that are not directly a function of the metal content.

From studies on Au NPs, it has been established that 4-nitrophenol and BH₄⁻ must be adsorbed on nearby sites of the metallic surface to react [47b]. Additionally, there is evidence of the strong tendency of both Pt and Ir to adsorb BH₄⁻ species [48]. In the performed experiments, NaBH₄ is always in excess so the differences in the catalytic activity can be explained considering a stronger tendency of 4-nitrophenol to be adsorbed on Pt rather than Ir NPs. Therefore, it is reasonable to assume that, for the alloy sample, a random distribution of Pt and Ir atoms implies a lower degree of 4-nitrophenol molecules adsorbed resulting in a lower reaction rate.

5. Conclusions

The proposed mechanochemical procedure to synthesize Pt(0) NPs (from K₂PtCl₄ or PtCl₂) and Ir(0) NPs (from IrCl₃.xH₂O and [Ir(COD)Cl]₂) was accurate and low cost. The analysis of the resultant products led to select PtCl₂ and [Ir(COD)Cl]₂ as sources to prepare the Pt(0)-Ir(0) alloy NPs. The influence of a post-synthesis thermal treatment was determined to be negligible which simplified much more the proposed synthetic methodology. XPS analyses

Table 2
Calculated binding energies for Pt(0), Ir(0), Pt(0)-Ir(0), and a Pt(0)+Ir(0) mixture [40a].

Sample	Core Level	4f _{7/2} BE eV	Spin-Orbit Splitting ^a	Peak Width FWHM		Double-Lorentzian Asymmetry ^b	Shirley-Sherwood ^c
				Gaussian eV	Lorentzian eV		
Pt (0)	Pt 4f	70.83	-3.34	0.37	0.44	3.22	0.05
Ir (0)	Ir 4f	60.89	-3.00	0.36	0.47	3.73	0.05
Pt(0)+Ir(0) mixture	Pt 4f	70.94	-3.35	0.55	0.29	4.97	0.024
	Ir 4f	60.88	-3.00	0.48	0.47	5.32	0.0049
Pt(0)-Ir(0) alloy	Pt 4f	71.16	-3.32	0.64	0.33	4.40	0.054
	Ir 4f	60.77	-3.01	0.37	0.49	4.16	0.049

^a A fixed value of 0.75 was used for the 4f_{7/2} to 4f_{5/2} signal ratio.

^b This asymmetry corresponds to a double Lorentzian line peak fitting [40b].

^c The Pt and Ir samples needed a combination of Baseline, Shirley-Sherwood, and slope background. The Pt-Ir and Pt + Ir samples were fitted using a Shirley-Vegh-Salvi-Castle background [40c].

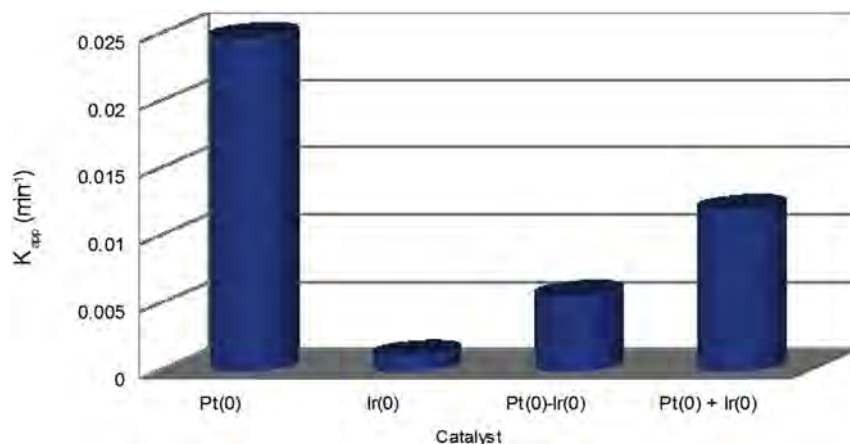


Fig. 6. Calculated k_{app} (min^{-1}) values using different catalysts in the reduction of 4-nitrophenol with NaBH_4 .

along with chemical reactivity in the 4-nitrophenol reduction demonstrated that a Pt(0) + Ir(0) mixture behaves markedly differently from the Pt(0)-Ir(0) alloy system obtained; nevertheless, the reaction is more effective with the platinum nanoparticles alone, than with iridium NPs alone or the nanoparticulate alloy Pt(0)-Ir(0).

Acknowledgements

Fermín Ramírez-Crescencio and Rocío Redón thank CONACYT for a fellowship (227152–332714) and funding (167356). Rocío Redón also thanks PAPIIT for financial support (IN117514 and IN114217).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.006>.

References

- [1] F. Tao, *Metal Nanoparticles for Catalysis*, the Royal Society of Chemistry, UK, 2014.
- [2] a) J.H. Soh, Z. Gao, *Metal nanoparticles in biomedical applications*, in: T.K. Sau, A.L. Rogach (Eds.), *Complex-shaped Metal Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527652570.ch15>; b) M. Rai, N. Duran, *Metal Nanoparticles in Microbiology*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2011, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18312-6>.
- [3] B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, Elsevier, The Netherlands, 2008.
- [4] R.L. Johnston, J. Wilcoxon, *Metal nanoparticles and nanoalloys*, in: R.E. Palmer (Ed.), *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, Oxford, UK, 2012.
- [5] S.-H. Chang, M.-H. Yeh, J. Rick, W.-N. Su, D.-G. Liu, J.-F. Lee, C.-C. Liu, B.-J. Hwang, *Sens. Actuators, B* 190 (2014) 55–60, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.022>.
- [6] A. Allagui, M. Oudah, X. Tuavev, S. Ntais, F. Almomani, E.A. Baranova, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2455–2463, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.079>.
- [7] L. Cunci, C.V. Rao, C. Velez, Y. Ishikawa, C.R. Cabrera, *Electrocatalysis* 4 (2013) 61–69, <http://dx.doi.org/10.1007/s12678-012-0120-3>.
- [8] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Power Sources* 171 (2007) 448–456, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.015>.
- [9] E.I. Papaioannou, A. Siokou, Ch Comninellis, A. Katsaounis, *Electrocatalysis* 4 (2013) 375–381, <http://dx.doi.org/10.1007/s12678-013-0171-0>.
- [10] H. Tsapraillis, V.I. Birss, *Electrochim. Solid-State Lett.* 7 (2004) A348–A352, <http://dx.doi.org/10.1149/1.1792253>.
- [11] A. Aramata, T. Kodaera, M. Masuda, *J. Appl. Electrochem* 18 (1988) 577–582, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01022253>.
- [12] J. Tayal, B. Rawat, S. Basú, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14884–14897, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.035>.
- [13] J. Ribeiro, D.M. dos Anjos, K.B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, P. Olivi, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6997–7006, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.017>.
- [14] Y.-W. Lee, E.T. Hwang, D.-H. Kwak, K.-W. Park, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 569–576, <http://dx.doi.org/10.1039/c5cy01054c>.
- [15] W. Chen, S. Chen, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9169–9178, <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm00077b>.
- [16] E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwood, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A150–A158, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2131831>.
- [17] J.A. Sawicki, K. Marcinkowska, F.E. Wagner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec B268* (2010) 2544–2555, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.04.028>.
- [18] M. Zeng, X.X. Wang, Z.H. Tan, X.X. Huang, J.N. Wang, *J. Power Sources* 264 (2014) 272–281, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.097>.
- [19] T. Ioroi, K. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1917–A1924, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2006547>.
- [20] R.M. Félix-Navarro, M.I. Salazar-Gastélum, M. Beltrán-Gastélum, E. Reynoso-Soto, S.W. Lin, S. Pérez-Sicairos, F. Paraguay-Delgado, G. Alonso-Núñez, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H845–H853, <http://dx.doi.org/10.1149/2.0991412jes>.
- [21] A. Zahoor, M. Christy, Y. Kim, A. Arul, Y.S. Lee, K.S. Nahm, *J. Solid State Electrochem* 20 (2016) 1397–1404, <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-016-3134-6>.
- [22] T. Zhang, S.-C. Li, W. Zhu, Z.-P. Zhang, J. Gu, Y.-W. Zhang, *Nanoscale* 9 (2017) 1154–1165, <http://dx.doi.org/10.1039/c6nr08359e>.
- [23] S. Subramanian, J.A. Schwarz, *Appl. Catal.* 74 (1991) 65–81, [http://dx.doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)90009-W](http://dx.doi.org/10.1016/0166-9834(91)90009-W).
- [24] A. Zecua-Fernández, A. Gómez-Cortés, A.E. Cordero-Borboa, A. Vázquez-Zavala, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 1–11, [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00361-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00361-0).
- [25] R.W. Rice, D.C. Keptner, *Appl. Catal. A* 262 (2004) 233–239, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.031>.
- [26] J.H. Sinfelt, Exxon Research and Engineering Co, 1976. Patent US3953368.
- [27] J.C. Rasser, W.H. Beindorff, J.J.F. Scholten, *J. Catal.* 59 (1979) 211–222, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517\(79\)80026-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517(79)80026-3).
- [28] S.C. Colindres, J.R.V. García, J.A.T. Antonio, C.A. Chavez, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 406–409, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.097>.
- [29] S. Hu, L. Xiong, X. Ren, C. Wang, Y. Luo, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8723–8732, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.052>.
- [30] Z. Wang, L. Wang, S. Chen, P. Zhang, J. Xu, J. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8862–8867, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.125>.
- [31] H.v. Brandis, F.E. Wagner, J.A. Sawicki, K. Marcinkowska, J.H. Rolston, *Hyperfine Interact.* 57 (1990) 2127–2131, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02405775>.
- [32] J.H. Sinfelt, *Rev. Mod. Phys.* 51 (1979) 569–589, <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.51.569>.
- [33] J. Jakobi, A. Menéndez-Manjón, V.S.K. Chakravadhanula, L. Kienle, P. Wagener, S. Barcikowski, *Nanotechnology* 22 (2011) 145601, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/14/145601>.
- [34] F. Delogu, R. Orrù, G. Cao, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 815–821, [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00612-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00612-7).
- [35] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35442J>.
- [36] 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>.
- [37] a) T. Premkumar, K.E. Geckeler, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 772–777, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.047>; b) F. Bella, S. Galliano, M. Falco, G. Viscardi, C. Barolo, M. Grätzel, C. Gerbaldi, *Green Chem.* 19 (2017) 1043–1051, <http://dx.doi.org/10.1039/c6gc02625g>; c) F. Chen, Z.Y. Leong, H.Y. Yang, *Energy Storage Mater.* 7 (2017) 189–194, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2017.02.001>.

- [38] a) 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>;
b) N.G. García-Peña, R. Redón, A. Herrera-Gomez, A.L. Fernández-Osorio, M. Bravo-Sanchez, G. Gomez-Sosa, Appl. Surf. Sci. 340 (2015) 25–34, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.186>.
- [39] J.L. Herde, J.C. Lambert, C.V. Senoff, M.A. Cushing, Cyclooctene and 1-5-cyclooctadiene complexes of iridium(I), in: G.W. Parshall (Ed.), *Inorganic Syntheses*, vol. XV, McGraw-Hill, USA, 1974, pp. 18–20.
- [40] a) AAnalyzer[®]: A Peak-fitting Program For Photoemission Data, rdataa.com/aanalyzer, accessed: June, 2017. b) 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>;
c) A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, M.O. Vazquez-Lepe, Surf. Interface Anal. 46 (2014) 897–905, <http://dx.doi.org/10.1002/sia.5453>.
- [41] A.L. Patterson, Phys. Rev. 56 (1939) 978–982, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [42] a) M. Ahmad, T.T. Tsong, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 40–42, <http://dx.doi.org/10.1063/1.94544>;
b) Y. Yamabe-Mitarai, T. Aoyagi, T. Abe, J. Alloys Compd. 484 (2009) 327–334, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.105>.
- [43] F.E. Wagner, J.A. Sawicki, J.H. Rolston, Hyperfine Interact. 41 (1988) 733–736, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02400495>.
- [44] Hv Brandis, F.E. Wagner, J.A. Sawicki, J.H. Rolston, Hyperfine Interact. 46 (1989) 575–582, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02398245>.
- [45] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A 43 (1991) 3161–3164, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- [46] A. Hamnett, B.J. Kennedy, Electrochim. Acta 33 (1988) 1613–1618, [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80233-0](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(88)80233-0).
- [47] a) P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, D. Astruc, Coord. Chem. Rev. 287 (2015) 114–136, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.002>;
b) S. Gu, S. Wunder, Y. Lu, M. Ballauff, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 18618–18625, <http://dx.doi.org/10.1021/jp5060606>;
c) P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L.M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 5577–5587, <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35029g>;
d) T. Aditya, A. Pal, T. Pal, Chem. Commun. 51 (2015) 9410–9431, <http://dx.doi.org/10.1039/c5cc01131k>;
e) Q. Wang, Q. Li, R. Yanzhang, J. Zhang, X. Zhang, Mater. Chem. Phys. 189 (2017) 80–83, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.051>;
f) D. Xu, P. Diao, T. Jin, Q. Wu, X. Liu, X. Guo, H. Gong, F. Li, M. Xiang, Y. Ronghai, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 16738–16749, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b04504>.
- [48] M.C.S. Escañó, E. Gyenge, R.L. Arevalo, H. Kasai, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 19883–19889, <http://dx.doi.org/10.1021/jp207768e>.