



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“LIGANTES DITIOCARBAMATO DE CADENA LARGA EN LA
PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA
NAYELY TORRES GÓMEZ

DIRIGIDA POR:

Dr. IVAN GARCIA OROZCO

Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

Dra. ROSA MARIA GOMEZ ESPINOSA

TOLUCA, MÉXICO; ENERO 2014.





El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Inorgánica 3 del Centro Conjunto de Investigación en Química sustentable UAEM-UNAM, bajo la dirección del Dr. Iván García Orozco y una estancia de investigación en el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Texas de San Antonio (UTSA) del 14 de enero al 12 de abril de 2013 a cargo del Dr. José Miguel Yacamán.

El número de registro de protocolo de tesis de este proyecto es MCM-0112 y con número (CVU/Becario): **411770/258167** del CONACYT.



Agradecimientos

Agradezco a las siguientes personas que me apoyaron en la caracterización de los productos obtenidos, en este trabajo de investigación.

Dr. Marco Antonio Camacho López, Espectroscopia Raman.
Dr. Enrique Viguera Santiago, Espectroscopia de infrarrojo e UV-Vis-NIR.
Dra. Dora Alicia Solís Casados, Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
Dr. Gustavo López Téllez, Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.
M. en C. Alejandra Núñez Pineda, Espectroscopia de infrarrojo.
M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Espectroscopia de infrarrojo.
M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia, Resonancia magnética nuclear
Dr. Daniel Bahena Uribe, Microscopia electrónica.
Dr. Jesús Velázquez, Microscopia electrónica.

A los profesores que intervinieron en mi formación académica.

A los revisores, que aportaron sus valiosos conocimientos para mejorar este trabajo.



Universidad Autónoma del Estado de México
UAEM

Facultad de Química



3er. oficio de Evaluación de Grado
238/2013

Toluca, México
14 de junio de 2013

P. de Maestría en Ciencia de Materiales Nayely Torres Gómez
Facultad de Química, UAEM
Presente

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dr. Iván García Orozco
PRESIDENTE

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor
SECRETARIO

Dr. David Díaz
PRIMER VOCAL

Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
SEGUNDO VOCAL

Dr. Erick Cuevas Yañez
TERCER VOCAL

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía
SUPLENTE

Dra. Claudia Elizabeth Gutierrez Wing
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enriquez"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA

c.c.p. Archivo



Paseo Colón, Esq. Paseo Tolloca, Toluca Estado de México. Tel. y Fax (01 722) 217-51-09 y 217-38-90.
e-mail: fquimica@uaemex.mx



Índice

Resumen.....	10
Abstract.....	11
Introducción.....	12
1. Antecedentes.....	13
1.1 Ditiocarbamatos como ligantes.....	13
1.1.1 Propiedades.....	14
1.1.2 Caracterización de DTC.....	14
1.1.3 Aplicaciones.....	15
1.2 Cobre.....	15
1.2 Nanopartículas.....	16
1.2.1 Métodos de síntesis.....	17
1.2.2 Nanopartículas metálicas.....	18
1.3 Nanopartículas modificadas con ligantes.....	20
2. Hipótesis.....	23
3. Objetivos.....	24
4. Metodología experimental.....	25
4.1 Disolventes y reactivos.....	25
4.2 Síntesis de los ligantes ditiocarbamato.....	25
4.3 Síntesis de los complejos de cobre(II).....	26
4.4 Síntesis de nanopartículas.....	27
4.5 Caracterización.....	28
4.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	28
4.5.2 Espectroscopia Raman.....	28
4.5.3 Espectroscopia de UV-Vis-NIR.....	28
4.5.4 Difracción de rayos X.....	28
4.5.4 Microscopia electrónica de barrido.....	28



5.5.5 Microscopia electrónica de transmisión	29
6. Carta de envío de artículo 1	30
Synthesis and characterization of copper complexes with long chain dithiocarbamates.	30
Comentarios de los revisores del artículo 1.....	31
7. Carta de envío del artículo 2	39
Synthesis of copper(I) sulfide nanoparticles from long chain dithiocarbamate.....	39
Anexos.....	49
a) Espectroscopia de Raman de los ligantes y las nanopartículas.	49
b) Estudio de diferentes relaciones ligante/metal por espectroscopia UV-Vis en la formación de nanopartículas.....	59
c) Estudios de microscopia SEM y EDS de las nanopartículas	65
d) Estudios de microscopia electrónica de transmisión de las nanopartículas	72
Conclusiones generales.....	82
Perspectivas futuras.....	83
Apéndice: Tarjetas JPCDS.....	84
Bibliografía	86



Índice de tablas y figuras

Figura 1. Estructura general de los ditiocarbamatos	13
Figura 2. Esquema de síntesis de los DTC	13
Figura 3. Híbridos de resonancia presentes en la sal sódica del DTC	14
Figura 4. Plasmón superficial (efecto físico) ^[38]	19
Figura 5. Espectros de emisión de nanoestructuras de (a,a')Ag, (b,b')Au y (c,c')Cu ^[33]	20
Figura 6. TEM de partículas de AgDTC10 variando la relación ligante/metál: (A)0.5, B)1, C)1.5 ^[2]	21
Figura 7. Espectro Raman del compuesto D12.	50
Figura 8. Espectros Raman de los ligantes (a) D12 y (b) D18.....	51
Figura 9. Espectro FTIR (a) y Raman (b) del ligante D12	52
Figura 10. Espectro Raman del n-dodecilditiocarbamato de cobre(II).....	53
Figura 11. Espectros Raman de los complejos (a) DCu6, (b) DCu12 y (c) DCu18.....	54
Figura 12. Espectro FTIR (a) y Raman (b) del complejo DCu12.....	55
Figura 13. Fotografía de los productos obtenidos de la síntesis de nanopartículas (a) Ditiocarbamato (D16) de cobre en etanol (b) Nanopartículas en etanol (de izquierda a derecha relación molar ligante/metál 1:4, 1:2, 1:1, 3:2)	56
Figura 14. Espectro Raman de NP16 con la relación molar ligante/metál 1:1.	57
Figura 15. Esquema propuesto de la interacción de la nanopartícula con el DTC.	58
Figura 16. Espectros de UV-Vis de D16 (a) y DCu16 (b).....	59
Figura 17. Espectro de UV-Vis-NIR de las nanopartículas (NP16) con diferentes relaciones molares ligante/sal precursora, 24 horas después de la síntesis. (a)1:4, (b)1:2, (c)1:1, (d)3:2.....	61
Figura 18. Espectro de UV-Vis-NIR de las nanopartículas (NP16) con diferentes relaciones molares ligante/sal precursora, 40 días después de la síntesis. (a)1:4, (b)1:2, (c)1:1, (d)3:2. El inserto corresponde al espectro de absorción solo en la región del infrarrojo cercano.....	62
Figura 19. Mecanismo de descomposición del ditiocarbamato	63
Figura 20. Espectro de FTIR de la disolución de NP16	64
Figura 21. Micrografía representativa de SEM del D12 a 2000x.	65
Figura 22. Micrografía representativa de SEM del D18 a 2000x.	66



Figura 23. Micrografía representativa de SEM del DCu6.....	66
Figura 24. Micrografía representativa de SEM del DCu12.....	67
Figura 25. Micrografía representativa de SEM del DCu18. (a) 2000x, (b) 5000x.	67
Figura 26. Micrografía representativa de SEM del NP6.....	68
Figura 27. Micrografía representativa de SEM del NP12.....	69
Figura 28. Micrografía representativa de SEM del NP18.....	69
Figura 29. Mapeo de nanopartículas NP16.....	70
Figura 30. Espectro de EDS de NP12.....	71
Figura 31. (a) y (c) Micrografías de nanopartículas (NP6) de la síntesis a partir del DCu6. (b) Histograma de distribución de tamaños	72
Figura 32. Micrografía de alta resolución de nanopartículas NP6 sintetizadas a partir del DCu6	74
Figura 33. Micrografía de alta resolución de nanopartículas (NP6) sintetizadas a partir del DCu6, las distancias corresponden a la covelita (CuS) (JPCDS 03-0724)	74
Figura 34. (a) Micrografía de nanopartículas (NP12) sintetizadas a partir del DCu12. (b) Histograma de distribución de tamaños	75
Figura 35. (a) Micrografía de nanopartículas (NP18) sintetizadas a partir del DCu18. (b) Histograma de distribución de tamaños	76
Figura 36. Micrografía de STEM (HAADF) de la relación molar ligante/sal precursora 1:4 (NP16).....	77
Figura 37. Micrografía de STEM (BF) de NP16 obtenidas con una relación molar ligante/metal 1:4. Las distancias interplanares corresponden óxido de cobre(II), tenorita (JPCDS 05-0661).....	78
Figura 38. Micrografía de STEM (HAADF) de NP16 obtenidas con una relación molar ligante/metal 1:4. Las distancias interplanares corresponden a sulfuro de cobre(II), covelita (JPCDS 03-0724).....	78
Figura 39. Micrografía de STEM (HAADF) de NP16, relación molar 1:2 ligante/metal. La distancia interplanar corresponden a sulfuro de cobre(II), covelita (tarjeta JPCDS 03-0724)	79
Figura 40. Micrografía de STEM (a) HAADF y (b) BF; de NP16, relación molar 1:2 ligante/metal	79
Figura 41. Micrografía de HRTEM de NP16, obtenidas con la relación molar 1:1 ligante/metal. Las distancias interplanares corresponden al óxido de cobre(II), tenorita (JPCDS 005-0661).....	80
Figura 42. Micrografía de STEM (BF) de NP16, con una relación molar 3:2 ligante/metal.....	81



Tabla 1. Resumen de bandas de Infrarrojo y Raman de los compuestos D12 y D18	51
Tabla 2. Resumen de bandas de Infrarrojo y Raman de los compuestos DCu6, DCu12, DCu18.....	55
Tabla 3. Resumen de los porcentajes en peso y atómicos obtenidos de EDS de las nanopartículas (NP6, NP12 y NP18)	71



Resumen

Se prepararon ligantes n-alquilditiocarbamato (DTC) de cadena larga (6, 12, 16 y 18 átomos de carbono) a partir de CS_2 y la amina correspondiente, los cuales fueron utilizados en la obtención de nanopartículas de sulfuro de cobre por un método de síntesis sencillo y rápido. Los ligantes obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo, Raman y UV-Vis, así como difracción de rayos X de polvos y microscopia electrónica de barrido. Con el fin de identificar la forma de enlace del ditiocarbamato a los núcleos de cobre, se obtuvieron los complejos de cobre(II) de los DTC y se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo, Raman y UV-Vis. Posteriormente la síntesis de las nanopartículas se llevo a cabo utilizando como sal precursora CuCl_2 y como agente reductor NaBH_4 , en presencia de los ligantes sintetizados, obteniéndose sulfuro de cobre en lugar del cobre metálico esperado. Se estudió el efecto de diferentes relaciones ligante/sal precursora en el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, las cuales fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo, UV-Vis, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

Los resultados obtenidos muestran que se pueden obtener nanopartículas de cobre (CuO y CuS) con tamaños menores a 10nm, que dispersadas en etanol son estables. Los ditiocarbamatos cumplen con la función de estabilizar las nanopartículas, además de generar nanopartículas de sulfuro de cobre.



Abstract

Long-chain (6, 12, 16, 18 C-atoms) n-alkyldithiocarbamate (DTC) ligands were prepared from CS_2 and the corresponding amine. Copper sulfide and copper oxide nanoparticles were obtained using DTC in a simple and efficient methodology. Ligands synthesized were characterized by infrared, Raman and UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Subsequently, the copper nanoparticles synthesis was carried out using CuCl_2 as a precursor salt and NaBH_4 as a reducing agent assisted by the ligands previously synthesized. Different ligand/copper ratios were studied to assess their effect on nanoparticles synthesis. Copper nanoparticles using DTC as capping agent were observed by transmission electron microscopy, and binding nature between Cu-nanoparticles and DTC were studied by infrared and UV-Vis spectroscopy on the copper dithiocarbamate complexes.

The results show Cu-nanostructures (CuO and CuS) with diameters smaller than 10 nm, which are stable in ethanol. Dithiocarbamates have the function of stabilizing the nanoparticles, as capping agent to prevent aggregation. In addition, the copper dithiocarbamate complexes generated copper sulfide nanoparticles.



Introducción

Los compuestos de coordinación que contienen ligantes con átomos de azufre han interesado a los investigadores en los últimos años, ya que pueden ser utilizados como precursores para la síntesis de nanopartículas.^[1,2,3]

Este trabajo de investigación describe la síntesis de ligantes ditiocarbamato de cadena larga, para su posterior aplicación en la obtención de nanoestructuras de cobre, mediante una síntesis química.

Se hace una reseña de los conceptos y fundamentos en los que se basó el planteamiento del problema, así como una descripción del método de síntesis y las técnicas de caracterización utilizadas. Como parte de la discusión de los resultados se presentan los artículos generados en la investigación, y enviados a revistas científicas indexadas en el Journal Citation Reports (JCR). Finalmente, los resultados no incluidos en las publicaciones se presentan como anexos que incluyen los estudios de Raman, UV-Vis, así como SEM, EDS y TEM de las nanopartículas obtenidas.

1. Antecedentes

1.1 Ditiocarbamatos como ligantes

Un ligante es un compuesto que contiene pares de electrones no enlazados en su estructura, que puede compartir para formar enlaces covalentes coordinados. Los pares de electrones se encuentran en átomos tales como O, N, S, entre otros. Los ligantes son importantes ya que pueden modificar la reactividad de los centros metálicos, el estado de oxidación, los potenciales redox, la solubilidad, etc. [3]

Los Ditiocarbamatos (DTC) son compuestos que contienen átomos de carbono, nitrógeno y azufre en su estructura (Figura 1). Debido a que los átomos de N y S tienen pares de electrones no enlazados, los DTC se comportan como ligantes.

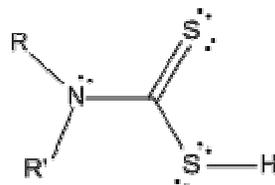


Figura 1. Estructura general de los ditiocarbamatos

Los DTC se obtienen a partir de una reacción exotérmica entre un equivalente de disulfuro de carbono (CS_2) y una amina primaria o secundaria, en presencia de una base que puede ser un álcali (NaOH) o un exceso de amina (Figura 2). [4]

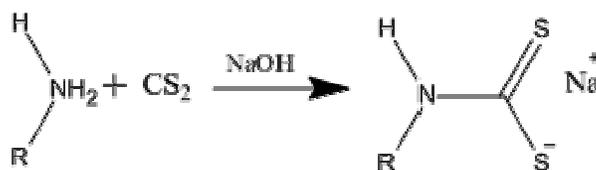


Figura 2. Esquema de síntesis de los DTC

Se ha propuesto estructuras resonantes para la sal sódica del DTC (Figura 3) que presentan una mayor densidad de carga negativa sobre los átomos de azufre. La estructura resonante (c) apoya lo anterior, y se corrobora por la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{N})$ en IR (espectroscopia de infrarrojo), en la región de $1480\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$. [4,5,6,7,8] A través de los átomos de azufre, los DTC pueden formar enlaces de coordinación como ligantes monodentados, bidentados o puente, hacia una gran variedad de metales.

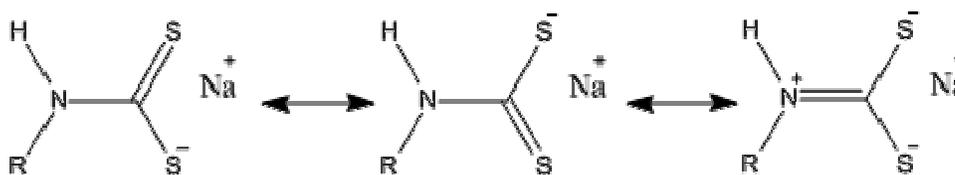


Figura 3. Híbridos de resonancia presentes en la sal sódica del DTC

1.1.1 Propiedades

Las sales de potasio y sodio de los DTC son solubles en agua y relativamente insolubles en disolventes orgánicos.^[5,9] Estas se utilizan comúnmente in situ o en el caso necesario de aislarlas se precipitan en forma de sólidos blancos en metanol, etanol o cualquier otro alcohol. Las sales de amonio de los DTC son solubles en solventes orgánicos comunes.^[9]

La mayoría de los DTC se descomponen bajo condiciones ácidas en la amina correspondiente^[4,5,11] pero en condiciones básicas o neutras son estables. Los DTC derivados de aminas primarias se descomponen en condiciones básicas para formar isotiocyanatos,^[4,5,10] lo cual ha reducido su uso.

Un aspecto importante de los DTC es su capacidad como ligantes que pueden estabilizar iones metálicos en diferentes estados de oxidación. Las formas resonantes (a) y (b) de la Figura 3 ayudan a estabilizar iones con estados de oxidación bajo, mientras que la forma resonante (c) puede estabilizar iones con estados de oxidación alto.^[12] Adicionalmente, los DTC tienen la capacidad de deslocalizar la carga del metal en el complejo,^[13] así como su ángulo de mordida (2.8-2.9Å) estabilizando la coordinación a diferentes iones metálicos.^[14]

1.1.2 Caracterización de DTC

Los ditiocarbamatos absorben fuertemente en la región de UV-Vis.^[15] En sus espectros se observan bandas de absorción atribuidas a las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ de los grupos $N-C=S$ y $S-C=S$.^[4] Cuando forman complejos con metales se observan además bandas de transferencia de carga, así como las atribuidas a transiciones d-d del metal.^[15]

Los espectros de infrarrojo (IR) de los DTC son característicos, ya que por lo general muestran tres bandas principales. Una banda intensa entre 1450 y 1550 cm^{-1} que se atribuye a la vibración $\nu(C-N)$.^[4,5,6,10] Esta primera señal se conoce como banda tiourea, la cual se encuentra entre las vibraciones observadas para los grupos $C-N$ ($1250-1350\text{ cm}^{-1}$) y $C=N$ ($1640-1690\text{ cm}^{-1}$).^[4,16,17] La segunda señal



corresponde a la vibración $\nu(\text{C-S})$ y aparece entre 900 y 1000cm^{-1} .^[4,9,17] El número de señales está relacionada con la forma de coordinación del ligante y sirve para diferenciar entre los modos monodentado y bidentado. Una sola banda está relacionada a la coordinación bidentada. Dos bandas con una separación de $\pm 20\text{cm}^{-1}$ se asigna a un ligante monodentado. Aunque algunos investigadores han cuestionado este criterio, sigue siendo ampliamente utilizado. La tercera banda aparece entre 200 y 400cm^{-1} y se atribuye a las vibraciones $\nu(\text{M-S})$ en los complejos.^[6,17]

1.1.3 Aplicaciones

Los DTC tienen una gran variedad de aplicaciones en diversos campos. Una de las más importantes es su uso como fungicidas y bactericidas, donde se pueden encontrar compuestos comerciales como: zineb, maneb, mancoceb, nabam, tiram, ferbam, bunema, vapam, metiram y metilmetiram.^[18] También se utilizan como antioxidantes^[19], aceleradores del proceso de vulcanizado^[20], aditivos en aceites lubricantes^[21] y en la determinación cuantitativa de metales pesados en aguas.^[22]

Debido a su fácil preparación y su buena afinidad con los centros metálicos, son una excelente alternativa en la coordinación con nanopartículas, tanto como pasivante superficial, como en el control de sus propiedades.^[2,3,23]

1.2 Cobre

El cobre tiene una distribución amplia en la naturaleza como metal, sulfuros, arseniuros, cloruros, carbonatos, etc. Aunque se extrae de sus minerales por procesos húmedos su refinación se da por procesos electrolíticos. Este metal es tenaz, suave y dúctil y su conductividad eléctrica y calorífica es solamente inferior al de la plata. En presencia de aire se oxida para formar una capa de hidroxocarbonato e hidroxosulfato.^[24]

El cobre reacciona a temperaturas elevadas con el oxígeno del aire para dar óxido de cobre(I) y óxido de cobre(II). El óxido de cobre(II) existe como el mineral tenorita. Se utiliza como pigmento en cerámicas, en la fabricación de rayón, como suplemento dietético en animales, en pilas secas y es un semiconductor tipo "p", que se utiliza en aplicaciones fotoconductoras y fototérmicas.^[25]

La composición de los sulfuros de cobre varía entre Cu_2S (calcocita) y CuS (covelita), incluyendo varios compuestos no estequiométricos. En la preparación de estos materiales se han utilizado varios métodos tales como: reacciones en estado sólido, solvotermales, métodos de precipitación, síntesis asistida por microondas o ultrasonido.^[26] La obtención de sulfuro de cobre a partir de su síntesis química ha utilizado como precursores azufre elemental, ditiosemicarbazonas, tiourea o ácido



sulfhídrico. Comúnmente los sulfuros de cobre se utilizan como semiconductores de tipo “p” en celdas solares y en materiales fotovoltaicos.

1.2 Nanopartículas

“La esencia de la nanotecnología es la capacidad de trabajar a nivel molecular, átomo por átomo, para crear grandes estructuras con organización molecular fundamentalmente nueva. El objetivo es explorar estas propiedades controlando las estructuras y dispositivos a escala atómica.” [27]

Actualmente la nanotecnología es usada en muchos procesos y productos comerciales: como catalizadores, materiales compuestos, portadores de fármacos, materiales para almacenamiento de energía, entre otros. [28]

Se dice que los materiales que tienen al menos una dimensión menor a 100nm son nanoestructurados. Estos materiales exhiben propiedades fisicoquímicas distintas en comparación con materiales de mayores dimensiones, a pesar de tener la misma composición. La razón por la que dichas propiedades se acentúan de manera radical es por el incremento en la relación área superficial / volumen, así como el predominio de los efectos cuánticos. [29] El alta área específica de las nanopartículas implica un gran número de átomos en la superficie, por lo que se emplean con éxito como catalizadores, materiales compuestos, portadores de fármacos, materiales para almacenamiento de energía, entre otros. [30]

Las propiedades de los nanocompuestos están relacionadas con su tamaño y forma. [29] La comprensión de dicha relación es un paso fundamental en el diseño y fabricación de materiales. En los últimos años, se ha avanzado notablemente la capacidad de fabricar nanopartículas de forma controlada; por ejemplo varillas, alambres, y nanopartículas con formas ramificadas, especialmente en solución. [29,30] De acuerdo a sus dimensiones, las nanopartículas se pueden clasificar de la siguiente manera: [31]

- ✘ Cero dimensionales (0D): estructuras con sus tres dimensiones dentro de la escala nanométrica (<100nm). Ejemplo: nanopartículas esféricas, nanocristales.
- ✘ Una dimensión (1D): Una de las dimensiones supera por lo menos en un orden de magnitud a las otras dos, que se mantienen en la escala nanométrica. Ejemplo: nanorodillos, nanoalambres, nanotubos.



- ✘ Dos dimensiones (2D): Dos de las dimensiones son de al menos un orden de magnitud mayor que la tercera. Ejemplo: nanodiscos.

1.2.1 Métodos de síntesis

La preparación de nanopartículas puede generalizarse en dos métodos principales:

- ✘ Top-down: se parte de un material de tamaño grande reduciendo sus dimensiones hasta llegar a un tamaño nanométrico. Estos métodos permiten la preparación de partículas de tamaño relativamente grande y una distribución de tamaños heterogénea.
- ✘ Bottom-up: se inicia con la manipulación de átomos que se agregan en solución o fase gaseosa para formar partículas de tamaño nanométrico. Estos métodos permiten obtener partículas uniformes, con tamaños, formas y estructuras determinadas.

La síntesis a partir de fuentes atómicas o moleculares (*bottom-up*) tiene la capacidad de controlar las propiedades y características deseadas en el producto final a diferencia de los métodos top-down, por lo que ésta puede ser de mucha utilidad en la generación de partículas con un diseño específico.

Los métodos de síntesis de nanopartículas también puede clasificarse de acuerdo a su naturaleza, en los siguientes tipos: ^[29,30]

- ✘ Métodos físicos. En estos pueden incluirse la formación de nanopartículas por evaporación, dispersión de átomos metálicos solvatados, pulverización con plasma y condensación de gas inerte, ablación láser en fase líquida y gaseosa, etc.
- ✘ Métodos químicos. Los utilizados más comúnmente son: microemulsión, reducción química de sales metálicas, electroquímico, sol-gel.
- ✘ Métodos biológicos. En general son procesos de óxido – reducción, donde la formación de nanopartículas es asistida por microorganismos, plantas u hongos.

En el caso de los primeros dos tipos de métodos, debido a la enorme energía superficial de las partículas es necesario estabilizarlas con agentes protectores como polímeros, ligantes o surfactantes, los cuales además pueden afectar su tamaño y forma. ^[32]



El método más común para preparación de nanopartículas metálicas es la reducción química de sales en presencia de agentes estabilizantes. Las principales ventajas de éste método son su reproducibilidad y la posibilidad de obtener nanopartículas monodispersas con una distribución estrecha de tamaños. La formación de nanopartículas por éste método inicia con la reducción de la sal metálica, formando átomos que actúan como centros de nucleación cuyo crecimiento continúa mientras se mantenga el suministro de átomos. Sin embargo las partículas sólo son estables cinéticamente, por lo que es necesario estabilizarlas recubriendo su superficie para prevenir la aglomeración. ^[23,33,34]

1.2.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas han despertando un gran interés en el mundo científico debido a las propiedades electrónicas, catalíticas, magnéticas y ópticas que presentan. ^[35] Las nanopartículas con tamaños que van de 1 a 50nm son aquellas con mayor cantidad de aplicaciones como sensores químicos, dispositivos electrónicos, diodos, litografía industrial, entre otros. ^[36,37] Estos pequeños agregados metálicos no pueden tratarse como partes diminutas de un metal en bloque, ya que la banda de conducción está ausente y en su lugar existen estados discretos de energía. Los electrones sufren reclusión o confinamiento en pequeñas partículas de metal, lo que resulta en un número finito de estados energéticos cuánticos disponibles (puntos cuánticos).

Una de las características más importantes de las nanopartículas metálicas es su absorción de luz en la región visible, debido a la promoción de electrones libres a niveles de energía más altos. Un haz incidente provoca oscilaciones colectivas cuando su frecuencia coincide con la frecuencia de oscilación intrínseca de los electrones libres. La energía absorbida se conoce como resonancia superficial plasmónica (SPR, por sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance). Esta energía se transforma en calor y luz, además de que ocasiona una distribución de las cargas superficiales (Figura 4). El tamaño, la forma, la naturaleza química, la polidispersidad, así como las sustancias absorbidas en la superficie de las nanopartículas ^[36] influyen en la posición y la forma del pico de absorción del plasmón de resonancia. ^[37,38]

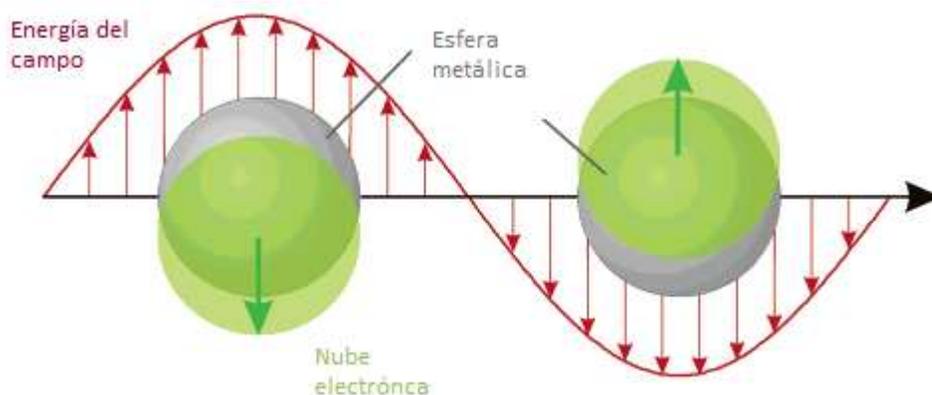


Figura 4. Plasmón superficial (efecto físico) ^[38]

En general, el pico de absorción tiende a ubicarse hacia longitudes de onda mayores, a medida que el tamaño de la partícula aumenta. Por ejemplo, en el caso de la plata la emisión de un pico a 400nm corresponde a nanopartículas de menos de 5nm de diámetro, si el pico de absorción se desplaza a 420nm, el tamaño predominante de las partículas esta alrededor de 20nm. ^[39] Además, la agregación de las nanopartículas provoca una disminución en la intensidad del pico, y la aparición de “hombros” en longitudes de onda mayores. ^[40] Por otra parte, el número de picos de resonancia disminuye con el incremento de la simetría de la partícula. ^[41] De acuerdo con la teoría de Mie, una sola banda de resonancia de plasmón superficial se presenta en espectros de absorción de nanopartículas esféricas, mientras que en partículas de forma anisotrópica se pueden presentar dos o más bandas, dependiendo de su forma (Figura 5). ^[36]

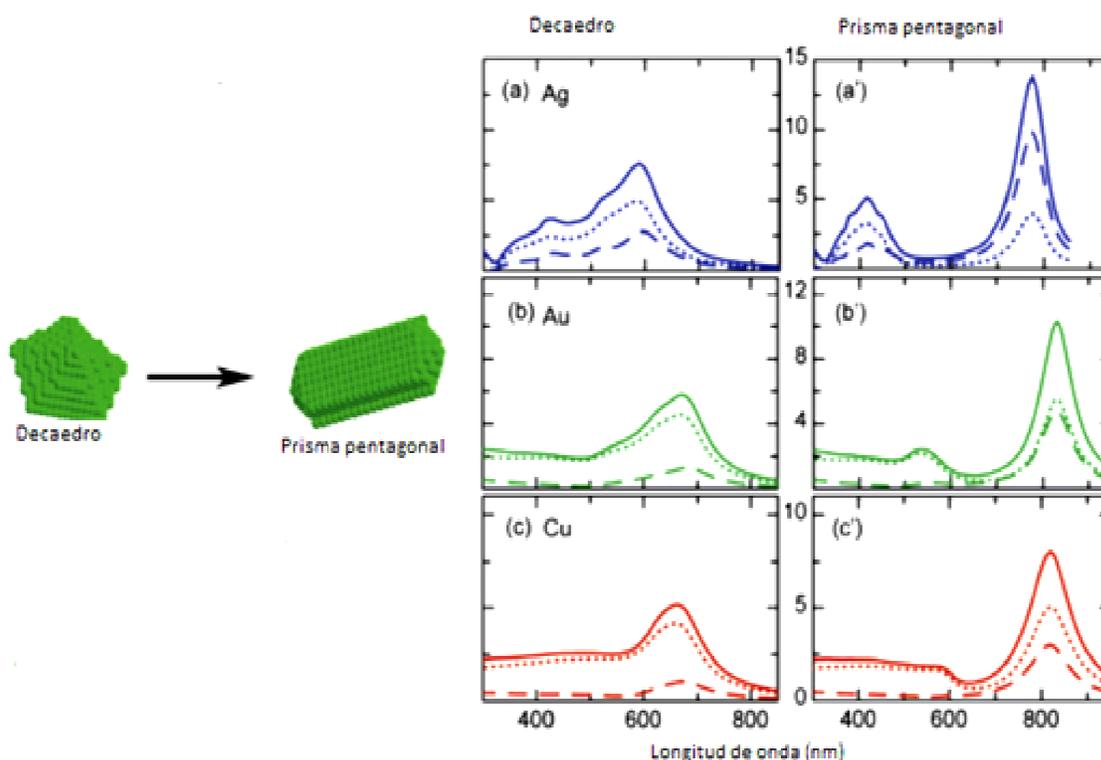


Figura 5. Espectros de emisión de nanoestructuras de (a,a')Ag, (b,b')Au y (c,c')Cu ^[33]

1.3 Nanopartículas modificadas con ligantes

La capacidad de sintetizar nanopartículas de diferentes composiciones, tamaños y formas específicas es cada vez más importante. Las nanopartículas de cobre y sus derivados (óxidos y sulfuros) se utilizan en almacenamiento de energía, medios de identificación biológica, etc. Además de que son una alternativa para sustituir al oro y la plata en algunos campos, donde se necesitan materiales más eficientes y de menor costo. ^[42,43,44]

Existen varios métodos para la preparación de nanopartículas de cobre. En la reducción de sales metálicas en disolución, las partículas metálicas tienden a aglomerarse debido a fuerzas de Van der Waals y a la ausencia de fuerzas repulsivas. Sin embargo, debido a que este metal sufre una rápida oxidación en la superficie en presencia de oxígeno se provoca también la agregación. Con el fin de prevenir la oxidación se han implementado diversos métodos de protección superficial, ^[34] como la dispersión de las partículas en una matriz polimérica. ^[43,44] Sin embargo, la encapsulación de las nanopartículas reduce sus propiedades ópticas. ^[1,45] Uno de los métodos que en los últimos años se está utilizando para la síntesis y estabilización de nanopartículas es la reducción de compuestos organometálicos, generando partículas metálicas a bajas temperaturas. ^[46] Otra estrategia es

proteger la superficie de las partículas coloidales con moléculas que las mantengan suspendidas. [1,3] Además de funcionar como estabilizantes, los agentes protectores (pasivantes o ligantes) también influyen en la solubilidad, reactividad, tamaño y forma de las nanopartículas. Se ha observado que el largo de cadena de algunos pasivantes afecta el tamaño: a mayor peso molecular del agente protector menor tamaño promedio. [1]

Existen diferentes tipos de estabilizantes de nanopartículas dependiendo de su aplicación. [1,34] Actualmente se está estudiando la coordinación de ligantes ditiocarbamato con nanopartículas metálicas debido a su fácil preparación y afinidad con el metal. [2,3,23]

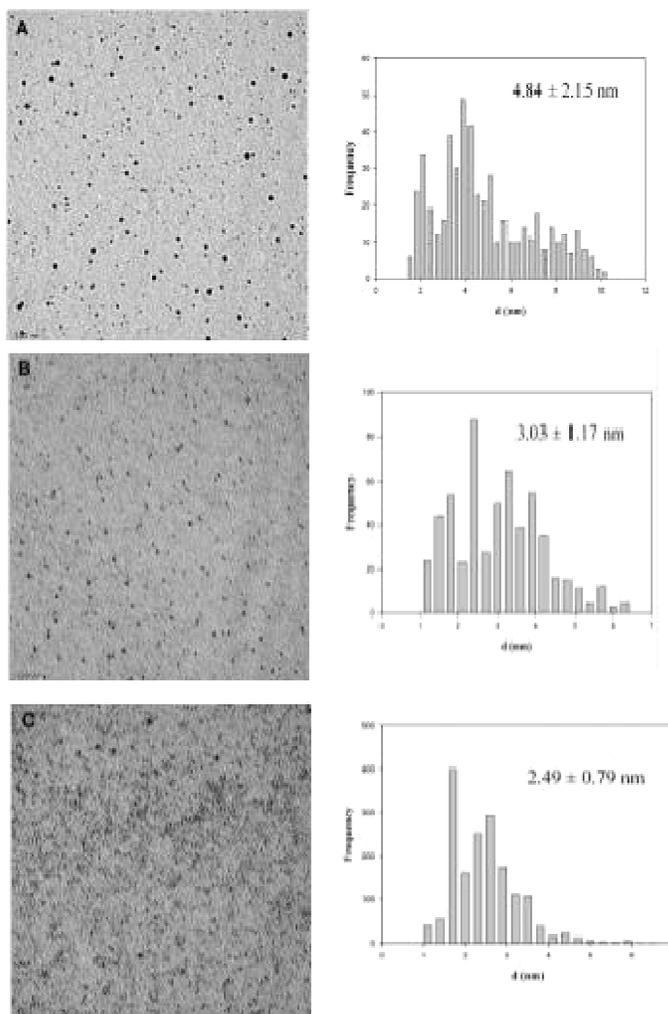


Figura 6. TEM de partículas de AgDTC10 variando la relación ligante/metal: (A)0.5, B)1, C)1.5 [2]



Al utilizar ligantes ditiocarbamato con una cadena de diez átomos de carbono (DTC10) ^[2] en la preparación de nanopartículas de plata se ha observado que al variar la relación ligante/metal pueden obtenerse tamaños controlados y distribuciones de tamaño estrechas (Figura 6).

Considerando que las nanopartículas de cobre pueden obtenerse en presencia de surfactantes y que al utilizar DTC10 se han obtenido partículas de plata de tamaño controlado, ^[2] en el presente proyecto se estudió la estrategia de obtener nanopartículas de cobre y sus derivados (óxidos y sulfuros) modificadas en su superficie por ligantes de tipo ditiocarbamato de cadena larga, evitando su agregación y estudiando la modificación de su tamaño en distintas relaciones ligante/metal.



2. Hipótesis

Debido a la obtención de nanopartículas metálicas utilizando sales de ditiocarbamatos y a los estudios sobre el tamaño de la partícula en función del largo de la cadena del surfactante, se propone que la relación ligante/metal precursor y la longitud de la cadena del ligante ditiocarbamato controlará el tamaño de nanopartículas de cobre.



3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Preparar nanopartículas de cobre en presencia de ligantes tipo ditiocarbamato de cadena larga, analizando el tamaño de la partícula como una función del largo de cadena y de la relación ligante / metal precursor.

3.2 Objetivos específicos

1. Preparar ligantes ditiocarbamato ($L = \text{RNHCS}_2^-$), donde R: $\text{C}_6\text{H}_{13}-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}-$.
2. Obtener nanopartículas metálicas de Cu a partir de ligantes de tipo ditiocarbamato de cadena larga, un agente reductor (NaBH_4) y la sal precursora del metal (CuCl_2) en relaciones ligante / metal precursor de 0.5, 1 y 1.5.



4. Metodología experimental

4.1 Disolventes y reactivos

Los reactivos fueron utilizados como se suministran, sin posterior purificación. n-Hexilamina ($C_6H_{13}NH_2$), Dodecilamina ($C_{12}H_{25}NH_2$), Hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$), y Octadecilamina ($C_{18}H_{37}NH_2$) fueron adquiridos de Sigma - Aldrich; disulfuro de carbono (CS_2), cloruro de cobre (II) dihidratado ($CuCl_2 \cdot H_2O$), el hidróxido de sodio (NaOH) y el etanol se adquirieron de Fermont grado reactivo.

4.2 Síntesis de los ligantes ditiocarbamato

Síntesis del ácido n-dodecilditiocarbámico. (D12)

A una solución de n-dodecilamina (0.28g, 1.5mmol) en 4ml de etanol, se le agregó 1ml de una solución 0.23M de CS_2 en etanol en agitación a temperatura ambiente. Al momento de la adición se forma un precipitado blanco el cual se filtró a vacío lavándose con etanol. Punto de fusión 98.0-99.6°C. IR (cm^{-1} , ATR): 3213m, 2954m, 2916f, 2850f, 2362d, 2338d, 1581m, 1481f, 1469f, 1329d, 1315d, 1292m, 1276m, 1133d, 1116d, 1060d, 1010d, 937f, 721m, 667m.

Síntesis del ácido n-hexadecilditiocarbámico. (D16)

Siguiendo el procedimiento descrito para D12 se utilizaron 0.40g de hexadecilamina (1.7×10^{-2} mmol), obteniéndose un sólido blanco. Punto de fusión 98-99.6°C. IR (cm^{-1} , ATR): 3221d, 2954d, 2916d, 2850f, 2362d, 2338d, 1581d, 1488f, 1469f, 1329d, 1315d, 1292d, 1276d, 1133d, 1116d, 1060d, 1010d, 937f, 721m, 667m.

Síntesis del ácido n-octadecilditiocarbámico. (D18)

Siguiendo el procedimiento descrito para D12 se utilizaron 0.40g de n-octadecilamina (1.5mmol), obteniéndose un sólido blanco. Punto de fusión 98.2-99.6°C. IR (cm^{-1} , ATR): 3221d, 2954d, 2916d, 2850f, 2360d, 2341d, 1581d, 1489f, 1383d, 1342d, 1292d, 1280d, 1122d, 1086d, 1051d, 1017d, 941f, 717m, 667m.



4.3 Síntesis de los complejos de cobre(II)

Síntesis del complejo de cobre (II) del n-hexilditiocarbamato. (DCu6)

A una solución de n-hexilamina (0.28ml, 1.5mmol) en 1ml de etanol, se le agregó 1ml de una solución 0.23M de CS₂ en etanol en agitación a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se adiciona lentamente a una solución de cloruro de cobre(II) (0.13g, 0.75mmol) en 2ml de etanol y se deja en agitación. La solución de cobre cambia de un color verde a una tonalidad amarilla, con una gran cantidad de sólidos formados. La reacción se filtra a vacío, se lava con etanol y se seca a vacío obteniéndose un sólido amarillo-verde. Punto de fusión 141.3°C (descompone). IR (cm⁻¹, ATR): 3321d, 3005d, 2974d, 2908d, 1489m, 1435d, 1408d, 1373m, 1334d, 1234d, 1184d, 1126d, 1103d, 1076d, 1049d, 1010d, 976f, 838d, 763d, 721d, 686d, 644m.

Síntesis del complejo de cobre (II) del n-dodecilditiocarbamato. (DCu12)

Siguiendo el procedimiento descrito para DCu6, se utilizaron 0.28g de dodecilamina (1.5mmol). Obteniéndose una solución amarilla, con gran cantidad de sólidos. La reacción se filtra a vacío, se lava con etanol y se seca a vacío obteniéndose un sólido amarillo-verde. Punto de fusión 134.6°C (descompone). IR (cm⁻¹, ATR): 3267m, 2952d, 2916m, 2850m, 1489f, 1473f, 1384m, 1365m, 1350m, 1330m, 1303d, 1284d, 1195d, 1134d, 1107d, 1060d, 1010d, 929f, 713m, 671d, 644d, 597m.

Síntesis del complejo de cobre (II) del n-hexadecilditiocarbamato. (DCu16)

Siguiendo el procedimiento descrito para DCu6, se utilizaron 0.40g de hexadecilamina (1.7x10²mmol). Obteniéndose una solución amarilla, con gran cantidad de sólidos. La reacción se filtra a vacío, se lava con etanol y se seca a vacío obteniéndose un sólido amarillo-verde. Punto de fusión 130.6°C (descompone). IR (cm⁻¹, ATR): 3278m, 2954d, 2916m, 2850m, 1489f, 1473f, 1384m, 1365m, 1350m, 1331m, 1305d, 1284d, 1195d, 1134d, 1107d, 1060d, 1010d, 948f, 720m, 676d, 644m.

Síntesis del complejo de cobre (II) del n-octadecilditiocarbamato (DCu18)

Siguiendo el procedimiento descrito para DCu6, se utilizaron 0.40g de octadecilamina (1.5mmol). Obteniéndose una solución amarilla, con gran cantidad de sólidos. La reacción se filtra a vacío, se lava con etanol y se seca a vacío obteniéndose un sólido amarillo-verde. Punto de fusión 120.2°C (descompone). IR (cm⁻¹, ATR): 3278d, 3174d, 2966d, 2927f, 2858f, 1512f, 1481m, 1396d, 1381d, 1327d, 1099d, 1064d, 948f, 914d, 867d, 732m, 686d, 659m, 609d.



4.4 Síntesis de nanopartículas

Síntesis de nanopartículas modificadas con n-hexilditiocarbamato (NP6)

A una solución de n-hexilamina (0.278ml, 1.5mmol) en 1ml de etanol, se le agregó 1ml de una solución 0.23M de CS₂ en etanol en agitación a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se adiciona lentamente a una solución de cloruro de cobre(II) (0.128g, 0.75mmol) en 2ml de etanol, al terminar la adición se agregan 10 ml de etanol y se deja en agitación a temperatura ambiente. La solución de cobre cambia de un color verde a un tono amarillo. Posteriormente se adicionaron 3ml de una solución 5mM de borohidruro de sodio en etanol en agitación. La reacción cambia a un tono café inmediatamente. IR (cm⁻¹, ATR): 3331d, 2972d, 2926d, 2882d, 1653d, 1482d, 1455d, 1419d, 1379d, 1324d, 1087m, 1045m, 932d, 879m, 576d, 531d, 430d.

Síntesis de nanopartículas modificadas con n-dodecilditiocarbamato. (NP12)

Siguiendo el procedimiento descrito para NP6 se utilizaron 0.28g de dodecilamina (1.5mmol). IR (cm⁻¹, ATR): 3287d, 2957d, 2920f, 2850f, 2384d, 2349d, 2331d, 2301d, 1644f, 1540d, 1465m, 1421d, 1391m, 1376m, 1240d, 1133d, 1106d, 996d, 829d, 774d, 716d, 679d, 657d, 612m, 476d, 444d.

Síntesis de nanopartículas modificadas con n-hexadecilditiocarbamato. (NP16)

Siguiendo el procedimiento descrito para NP6 se utilizaron 0.4g de hexadecilamina (1.7x10²mmol). IR (cm⁻¹, ATR): 3290d, 2955d, 2915f, 2847f, 2384d, 2349d, 2331d, 2301d, 1644f, 1540d, 1463m, 1419d, 1391m, 1376m, 1240d, 1133d, 1106d, 994d, 829d, 774d, 716d, 679d, 657d, 612m, 474d, 441d.

Síntesis de nanopartículas modificadas con n-octadecilditiocarbamato. (NP18)

Siguiendo el procedimiento descrito para NP6 se utilizaron 0.40g de octadecilamina (1.5mmol). IR (cm⁻¹, ATR): 3290d, 2955d, 2915f, 2847f, 2384d, 2349d, 2331d, 2301d, 1644f, 1540d, 1463m, 1419d, 1391m, 1376m, 1240d, 1133d, 1106d, 994d, 829d, 774d, 716d, 679d, 657d, 612m, 474d, 441d.



4.5 Caracterización

4.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los ligantes y los complejos obtenidos se filtraron y se secaron a vacío, mientras que para la solución de nanopartículas se centrifugó y se retiró el sobrenadante, secándose a temperatura ambiente para su caracterización. Los espectros de IR fueron obtenidos en un rango 3000 a 500 cm^{-1} , utilizando Espectrofotómetro FTIR, Prestige-21, marca Shimadzu con una resolución de 8cm^{-1} o Espectrómetro Tensor 27, Bruker con una resolución de 4cm^{-1} , ambos con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

4.5.2 Espectroscopia Raman

Las muestras secadas a vacío se colocaron en un portaobjetos y sus espectros se obtuvieron en un rango de 3000 a 200 cm^{-1} , utilizando un equipo Micro-Raman modelo LabRaman HR-800 de la marca Jobin–Yvon-Horiba, resolución espectral de 2 cm^{-1} , Laser de He–Ne (632.8 nm), acoplado a un microscopio Olympus modelo BX-41.

4.5.3 Espectroscopia de UV-Vis-NIR

Los productos obtenidos se dispersaron en etanol y se colocaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, los espectros de los ligantes y los complejos se obtuvieron en un rango de 230 a 1100nm y los de las nanopartículas en un rango de 230 a 1300nm, utilizando un Espectrofotómetro UV/Vis/NIR, Cary 5000 Varian con una resolución 0.01nm.

4.5.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de los productos secos se obtuvieron en un rango 2θ de 5 a 70° con un tamaño de paso de 0.02°, y una potencia del tubo de 25mA y 35kV, en un equipo Bruker D8-Advance con un tubo de descarga con ánodo de cobre y detector Linxeye.

4.5.4 Microscopia electrónica de barrido

Los productos secos se dispersaron en etanol y se colocó una gota sobre un cuadro de silicio de 2x2mm, que se fijó con cinta de carbono en el portamuestras del microscopio. Se utilizó un



Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 15 y 20 kV, filamento de tungsteno, con detector de electrones secundarios, en modalidad de alto vacío; (resolución máxima de 5nm). El microscopio tiene acoplada una sonda de dispersión de energía (EDS) marca Oxford con una resolución de 137eV. También se utilizó un Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-5500 con resolución 0.4nm y voltaje de aceleración 15kV.

5.5.5 Microscopia electrónica de transmisión

Los estudios de microscopia electrónica de transmisión se obtuvieron en los siguientes equipos:

- (a) Los análisis de TEM (Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un JEOL-2100 a 200 kV con filamento de LaB_6 . Con una resolución de 0.23nm punto a punto y 0.14nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. El equipo cuenta con detectores para STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy, por siglas en inglés), de campo claro (detector BF) y anular de campo oscuro (detector ADF).
- (b) Los análisis de HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un equipo JEOL JEM-2010F (FEG-TEM) con una resolución de 0.1nm, utilizando rejillas comerciales lacey de cobre para las muestras.
- (c) Los análisis de STEM se obtuvieron en un equipo JEOL-ARM 200F (FEG-STEM/TEM) operado a 200kV con una resolución de 0.07nm. Cuenta con un corrector hexapolar CEOS GmbH para la sonda de electrones. El tamaño de la sonda utilizada para la adquisición de HAADF (High Angle Annular Dark Field, por sus siglas en inglés), así como las imágenes en BF-STEM fue 0.095nm con una corriente de 23.2 pÅ .



6. Carta de envío de artículo 1

Synthesis and characterization of copper complexes with long chain dithiocarbamates.

22/04/13 Re: Paper del Congreso CNCIM 2013 - Outlook Web Access Light

Microsoft Office Outlook Web Access

Escriba aquí para realizar la búsqueda Esta carpeta Libreta de direcciones Opciones Cerrar sesión

Correo Calendario Contactos

Bandeja de entrada (6) Borradores Correo no deseado Elementos eliminados Elementos enviados

Haga clic para ver todas las carpetas Administrar carpetas...

Responder Responder a todos Reenviar Mover Eliminar Cerrar

Re: Paper del Congreso CNCIM 2013
cncim2013 [cncim2013@gmail.com]

Respondió el 03/04/2013 06:03 p.m.

Enviado el: viernes, 22 de febrero de 2013 09:57 a.m.
Para: Ivan Garcia Orozco

Estimado autor,
confirmamos recepción de extenso.
Gracias
IV CNCIM

El 21 de febrero de 2013 12:53, Ivan Garcia Orozco <jgarcia@uaemex.mx> escribió:
Buenos días:
Envío adjunto el artículo del trabajo presentado, para solicitar su publicación.
Quedo en contacto por este medio para cualquier situación relacionada al respecto.
Saludos

Dr. Ivan García Orozco
Centro de Investigación en Química Sustentable
Facultad de Química UAEM
Toluca Edo. Mex.
E-mail: jgarcia@uaemex.mx
ivan.garcia.orozco@gmail.com



Comentarios de los revisores del artículo 1

Dear: **Iván García Orozco**

The reviewer has now commented on your paper. You will see they are advising that you must revise your manuscript. If you are prepared to undertake the work required, I would be pleased to reconsider my decision.

For your guidance, the reviewer's comments are appended below.

If you decide to revise the work, please submit a list of changes or a rebuttal against each point which is being raised when you submit the revised manuscript. Your revised manuscript should be submitted within 2-3 weeks. If you do not do so, we will assume that you do not wish to submit a revised version and your manuscript will be withdrawn from consideration.

Please send the revised paper as a new message, **do not reply to this e-mail**. Fill in the subject of the new message as **“Revised paper AMR-R## (## is the number of your work)”**

Yours sincerely,
Dr Jesús García Serrano.

Reviewer's comments:

- | | | | | |
|--|-----|-------------------------------------|----|--------------------------|
| Is the article original with new important results? | Yes | <input checked="" type="checkbox"/> | No | <input type="checkbox"/> |
| Is the title of article appropriate? | Yes | <input checked="" type="checkbox"/> | No | <input type="checkbox"/> |
| Is the quality of illustrations and tables appropriate? | Yes | <input checked="" type="checkbox"/> | No | <input type="checkbox"/> |
| Are the abstract and keywords appropriate? | Yes | <input checked="" type="checkbox"/> | No | <input type="checkbox"/> |
| Is the article well organized and clearly written? | Yes | <input checked="" type="checkbox"/> | No | <input type="checkbox"/> |
| Are the conclusions and overall quality of articles sufficiently high? | Yes | <input checked="" type="checkbox"/> | No | <input type="checkbox"/> |



Comments:

The manuscript reports the synthesis and characterization of Cu(II) complexes with long chain dithiocarbamates. The information presented is enough and clear. However some minor changes are recommended.

- a) The title must include the synthesis and characterization of Cu(II) complexes
- b) I recommend checking the abstract in order to mention the “Common spectroscopy techniques” used.
- c) It is important to mention if the IR spectra were obtained in KBr pellets or in solution.
- d) Please add the solvent and the concentration used during the UV-Vis experiments.
- e) Please check the Figure captions (Fig. 4 and 5). In the actual form, they do not explain the Figures correctly

Recommendation regarding this manuscript:

Publish in Advanced Materials Research

As is

Minor revisions

Major revisions

Reject



Synthesis and characterization of copper(II) complexes with long chain dithiocarbamates.

Nayely Torres-Gómez^{1,a}, Alfredo R. Vilchis-Nestor^{1,b}, Rosa Ma. Gómez-Espinosa^{1,c}, Ivan García-Orozco^{*1,d}.

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, C. P. 50200, Mexico.

^anash.togoz@gmail.com, ^barvn44@hotmail.com, ^crosamarigo@gmail.com, ^digarciao@uaemex.mx.

Keywords: Dithiocarbamates, copper complexes.

Abstract. Copper complexes of dithiocarbamates ligands were obtained from RNH₂ (R = C₆H₁₃-, C₁₂H₂₅- y C₁₈H₃₇-) and an excess of CS₂ in the presence of NaOH. Sodium hexyldithiocarbamate is not possible to isolate from solution but the other two were obtained and characterized by infrared spectroscopy, UV-vis and powder X-ray diffraction. Copper complexes were obtained in situ from ligand solution as greenish powders. All the complexes were characterized by infrared spectroscopy, UV-vis, powder X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy. The complexes show an amorphous phase in the case of DCu12 and nanocrystalline structure for DCu18, as observed in XRD.

Introduction

Dithiocarbamates are mono-anionic chelating ligands which form stable complexes with the majority of transition elements. They are easily prepared from amines with good solubility in water and organic solvents [1]. These ligands are able to stabilize metals in a variety of oxidation states [2]. The most studied dithiocarbamates are those with small substituent chains or heterocyclic rings [3], while long chain dithiocarbamates are scarce studied. However, relevant applications has been proposed, for example in determination of Ru(III) and Rh(III) using octadecyl dithiocarbamate [4]. In addition, metal complexes of *N,N*-dialkyldithiocarbamates are more stables than *N*-alkyldithiocarbamates from different chemical reactivity. The presence of dissociable N-H proton could eliminate metal sulfide via heterolytic C-S activation process, yield the corresponding isothiocyanate [5].

In this paper we describe the synthesis and structure of three copper(II) dithiocarbamate complexes, obtained in an easy one pot synthesis. The main interest is obtaining materials which made a synergy between the well-known biological activities of both dithiocarbamate and copper ions.



Experimental

n-Hexylamine (C₆H₁₃NH₂), dodecylamine (C₁₂H₂₅NH₂) and octadecylamine (C₁₈H₃₇NH₂) were acquired from Aldrich; Carbon disulfide, ethanol, CuCl₂ and NaOH were acquired from Fermont and used without further purification. FTIR spectra were collected on Bruker Tensor27 FTIR spectrometer with an ATR accessory. UV-vis spectra were obtained on Perkin Elmer UV-vis Lambda Preasely 15 spectrophotometer, using concentrations of 4 – 8 mM in ethanol. Powder X-ray diffraction data were acquired using Bruker D8 Advance diffractometer. The morphology of complexes was observed on JEOL JSM-6510LV microscope.

In a typical procedure, to a solution of *n*-hexylamine (0.2 mL, 1.5 mmol) and 1 equiv of NaOH in ethanol was added an ethanolic solution of carbon disulfide (0.3 mL, 3.1 mmol). After stirring for 5 min, a solution of CuCl₂ (128 mg, 0.75 mmol) in ethanol was added to this mixture. The precipitate was filtered and dried overnight under vacuum.

Results and discussion.

The reaction between a sodium *N*-alkyldithiocarbamate salt (NaDX, X = 6, 12, 18) and copper chloride in ethanol solution (Fig. 1) cleanly produces bis(*N*-alkyldithiocarbamate)copper(II) complexes (CuDX) in good yield and purity. The ligands D12 and D18 are obtained as white precipitate in the reaction media suggesting a decrease solubility of large chain dithiocarbamates on water and common used solvents.

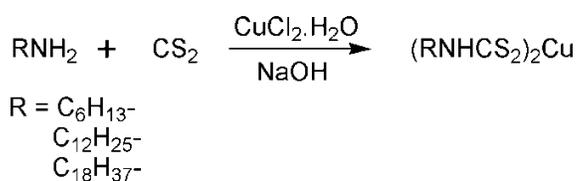


Fig. 1. Synthesis of dithiocarbamates copper complexes CuD6, CuD12 and CuD18.

The IR spectra of the complexes show the typical structure of dithiocarbamates (Fig. 2). Bands at 2916, 2846, 1370 and 598 cm⁻¹, evidence the alkyl chain structure, while bands at 1500 and 929 cm⁻¹ correspond to C-N y C-S vibrations respectively [3, 6]. It is important to note the presence of a single sharp absorption peak near 3270 cm⁻¹ that is assigned to an N-H stretching mode, for complexes CuD6 and CuD12. In complex CuD18 there are two bands: one narrow at 3267 cm⁻¹ and one slightly broad at 3167 cm⁻¹. The form of the latter band suggests intramolecular Hydrogen bonding or an interaction with a water molecule.

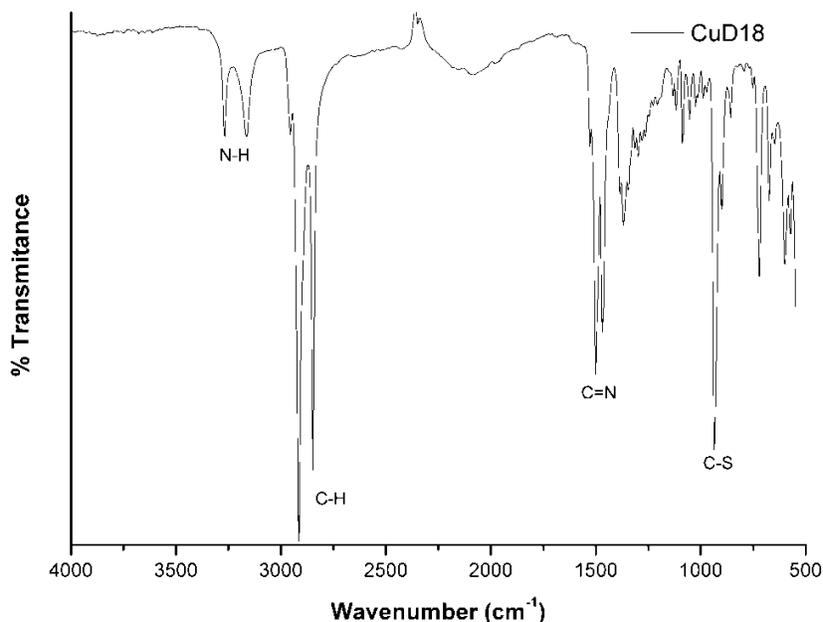


Fig. 2. IR spectra of dithiocarbamate copper complexes (CuD6, CuD12 and CuD18).

The synthesis of the complexes was followed by UV-vis spectroscopy. Spectra of the corresponding amines show a band centered in 220 nm, assigned to $n-\pi^*$ transition associate to N atom. The reaction of amine with carbon disulfide shows two signals: an intense band centered in 290 nm and a weak absorption centered in 380 nm probably due to $n-\pi^*$ transition, associated to S atom. The substantial modification of UV-vis spectrum was observed in the copper complexes (Fig. 3). The UV-vis spectra of complexes CuD6, CuD12 and CuD18 give two intense bands centered on 255 and 290 nm, which were assigned to $n-\pi^*$ transition on N atoms, and two weak bands centered in 340 and 430 nm. Band centered in 340 nm is assigned to $n-\pi^*$ transition of S atom, which is shifted 40 nm toward lower wavenumber respect to ligand, evidencing S-coordination to metal [3]. Absorption near 430 nm was assigned to d-d transitions of copper atom in a penta-coordinated structure [7,8].

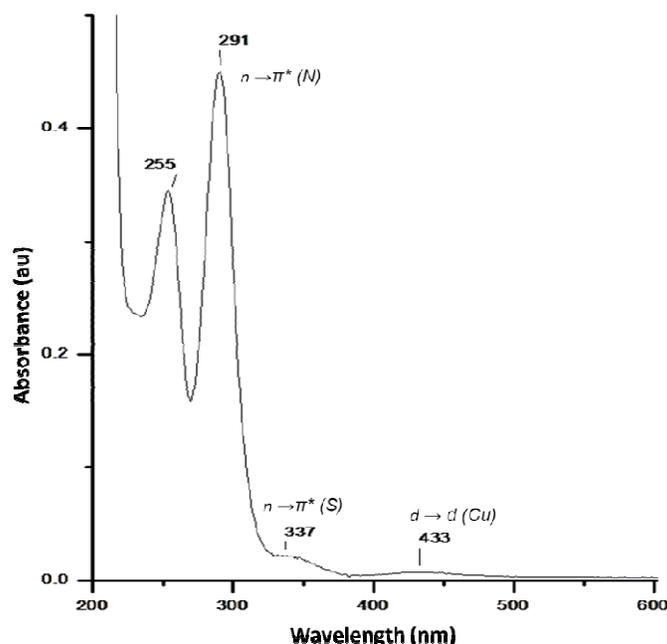


Fig. 3. UV-vis spectrum of the complex CuD6.

The X-ray diffraction studies of ligands (D12, D18) and complexes (CuD12, CuD18) show that ligands have defined diffraction peaks evidencing high ordered structure, associated to their surfactant behavior. However the complexes are not all crystalline. The X-ray diffraction analysis of complex CuD12 shows that sample is amorphous (Fig 4a). The length of carbon chain does not allow organize the molecules in a crystalline material. However, XRD of complex CuD18 shows broad crystalline peaks (Fig. 4b), which could be related to nanosized particles.

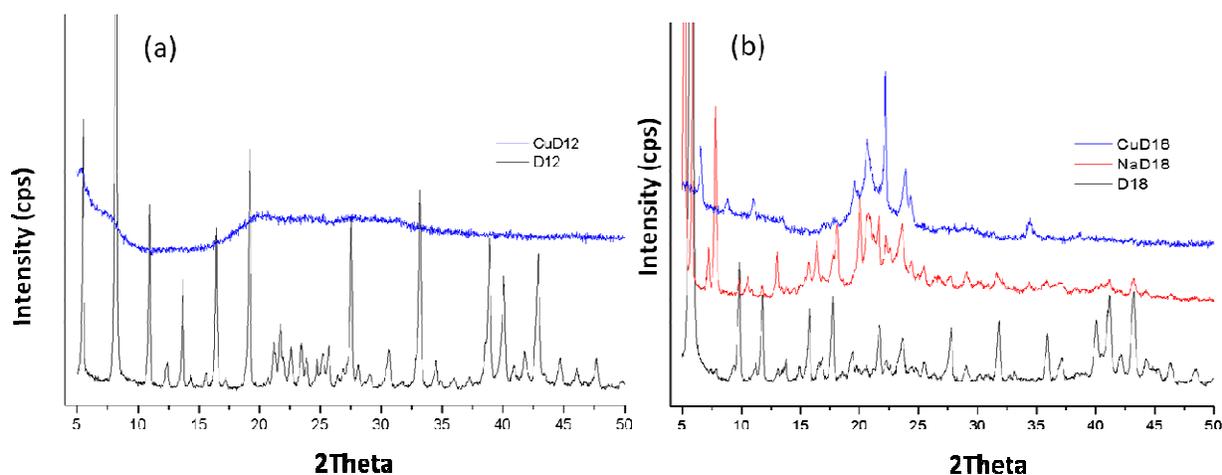


Fig. 4. X-ray diffraction comparisons of ligand and copper complex of D12 (a) and D18 (b).

The ligands XRD show a crystalline sample with a low angle Bragg peak of high intensity, which remembered the crystal patron of laminar materials (clays) [9]. The crystalline structure has evident when sodium dithiocarbamates salt was obtained as shown in its XRD pattern (Fig. 4b). The high intense peak at low angle is once more observed in NaD18, suggesting the laminar structure of the compound [10]. The XRD of copper complex CuD18 show a similar peak pattern than NaD18 around 20° in 2θ . Some peaks are shifted to higher angle changing its intensity in some cases. It is important to note that low angle peak is shifted to higher angle with a minor intensity. Consequently, the CuD18 structure is different from laminar NaD18 structure. Figure 5 shows SEM images of complexes CuD12 and CuD18, confirming those observed in XRD studies. The images 4a and 4c show the layered morphology of ligands D12 and D18. The 4b micrograph shows a great dispersion of shapes and sizes of CuD12 complex, as an amorphous material. The 4d micrograph for CuD18 complex shows particles whit defined shape and a quasi-homogeneous distribution of particle size, as observed in XRD analyses.

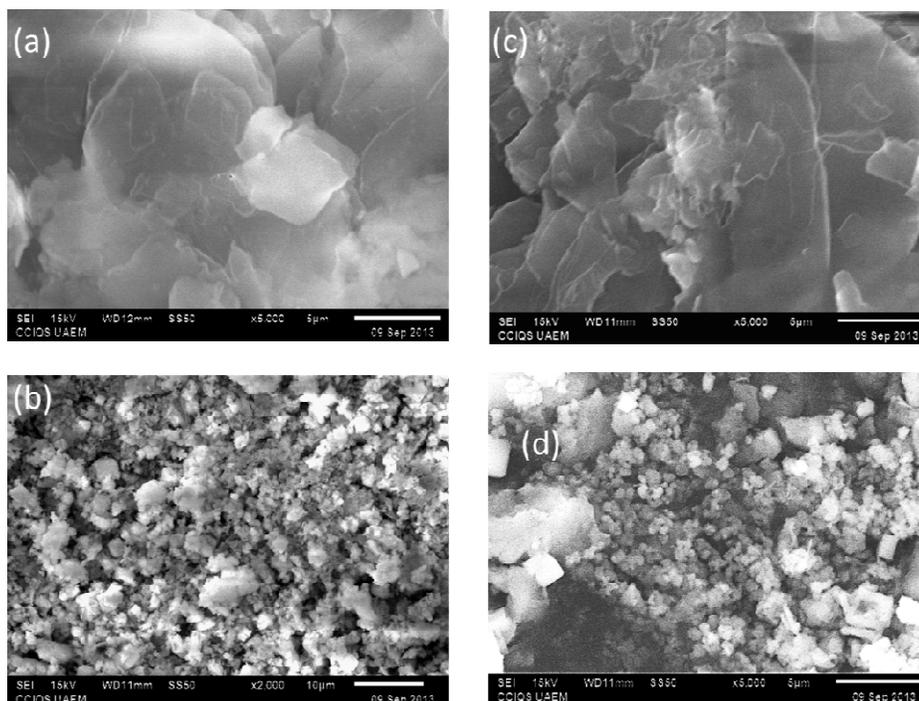


Fig. 5. SEM images of CuD12 (a, b) and CuD18 (c, d) complexes.

Conclusions.

N-alkyldithiocarbamate copper complexes were obtained in good yields and purity. On base of spectroscopic evidences, the complexes have a penta-coordinated geometry on the copper center, with two ligands in a bidentate fashion and a water molecule in an axial position. The XRD analyses of



ligands resemble the structure of clays, probably due to their surfactant properties. The length of ligand carbon chain in copper complexes of long chain dithiocarbamates could be related to their solid morphology observed in XRD analyses: Long chain ligand ($C_{x>12}$) shows defined particle size and shape, while short chains are amorphous solids.

Acknowledgements.

Authors thank to CONACYT for financial support (Grant No. 258167). We thank Marco A. Camacho, Gabriela Roa, Gustavo López-Téllez, Nieves Zavala, Alejandra Núñez, and Lizbeth Triana for their invaluable technical assistance in characterization techniques.

References

- [1] G. Hogarth: *Mini Rev Med Chem* Vol. 12 (2012), p. 1202.
- [2] G., Hogarth, C.-R Ebony-Jewel, C.R. Rainford-Brent., E., Shariff, I., Kabir, James Richards, D.E.T. Wilton-Ely and Q. Zhang: *Inorganica Chimica Acta* Vol. 362 (2009), p. 2026.
- [3] D.J. Halls: *Mikrochimica Acta* (1969), p. 62.
- [4] K. Malathi, M. Subbaiyan: *Talanta* Vol. 42 (1995), p.1487.
- [5] L.H. van Poppel, T.L. Groy, and M.T. Caudle: *Inorg. Chem.* Vol. 43 (2004), p. 3180.
- [6] A.Z. Halimehjanian, K. Marjanian, A. Ashouria, V. Amanib: *Inorg. Chimica Acta* Vol 373 (2011), p. 282.
- [7] J.S. Papa, B. Kriplia, V. Bányai, M. Giorgib, L. Koreczc, T. Gajdad, D. Árusd, J. Kaizera, G. Speiera: *Inorg. Chimica Acta* Vol 376 (2011), p. 158.
- [8] I. Sousa, V. Claro, J.L. Pereira, A.L. Amaral, L. Cunha-Silva, B. de Castro, M.J. Feio, E. Pereira, P. Gameiro: *Journal of Inorganic Biochemistry* Vol. 110 (2012), p. 64.
- [9] K. Ozalas, B.F. Hajek: *Clays and Clay Minerals* Vol. 44 (1996), p. 811.
- [10] P.A. Ajibadea, D.C. Onwudiwea, M.J. Molotob: *Polyhedron* Vol. 30 (2011), p. 246.



7. Carta de envío del artículo 2

Synthesis of copper(I) sulfide nanoparticles from long chain dithiocarbamate.

15/05/13 Acknowledgement of receipt MS#JNRS-1320 - Outlook Web Access Light

Microsoft Office Outlook Web Access

Escriba aquí para realizar la búsqueda Esta carpeta

Libreta de direcciones Opciones Cerrar sesión

Correo

Calendario

Contactos

Bandeja de entrada (1)

Borradores [1]

Correo no deseado

Elementos eliminados

Elementos enviados

Haga clic para ver todas las carpetas

Administrar carpetas...

Responder Responder a todos Reenviar Mover Eliminar Cerrar

Acknowledgement of receipt MS#JNRS-1320

mwnm_13@ifuap.buap.mx [mwnm_13@ifuap.buap.mx]

Enviado el: miércoles, 15 de mayo de 2013 09:02 p.m.

Para: Ivan Garcia Orozco

Dear Dr. Ivan Garcia-Orozco,

This is in acknowledgement of receipt of your manuscript entitled "Synthesis of copper(I) sulfide nanoparticles from long chain dithiocarbamate" which was submitted for the special issue of the Journal of Nano Research.

Assigned manuscript # JNRS-1320

Please refer this number for any future communication related to this manuscript. The handling Guest Editor of your manuscript is Dr. U. Pal (upal@ifuap.buap.mx).

We will contact you again on receiving the reviewers' comments on your manuscript.

Thank you very much for your contribution in the J. Nano Research.

Dr. Umapada Pal
Guest Editor
JNR, Special issue.



Synthesis of copper(I) sulfide nanoparticles from long chain dithiocarbamate.

Nayely Torres-Gomez^{1,a}, A. Rafael Vilchis-Nestor^{1,b}, Ivan García-Orozco^{1,c,*}.

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, C.P.50200

^anash.togoz@gmail.com, ^barvilchisn@uaemex.mx, ^cigarciao@uaemex.mx.

[Don't type anything in this line, it'll show the date of receipt and acceptance]

Keywords: nanoparticles, copper sulfide, dithiocarbamates, long chain ligand.

Abstract. The antimicrobial activity of polymer nanocomposites is an important area of research but it is necessary to improve the affinity between metals and polymers. Our strategy is to use dithiocarbamate ligands, resulting in a better dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix. The present paper describes the synthesis and structural characterization of copper sulfide nanoparticles with a long chain dithiocarbamate ligand. The IR and UV-vis analyses show the coordination of dithiocarbamate to metal particle, which was confirmed by XPS. Furthermore, the presence of copper(I) oxide and copper(I) sulfide were observed by the XPS analysis. Non-aggregated quasi-spherical nanoparticles were detected by TEM microscopy. Nanoparticles obtained by this approach could be of great importance to develop core-shell nanostructures.

Introduction

Polymers are wide used materials in our life. Polymers that have been reinforced with small quantities of nanoparticles are called Polymer nanocomposites. The applications of nanocomposites can be seen in different areas such as food packaging, vacuum filters, biomedicine, nonlinear optical materials, among others [1]. Metal nanoparticles are used as filler in polymer nanocomposites obtaining for example high abrasion resistance properties. Especial interest is focused to materials with antimicrobial properties [2]. Silver nanoparticles have been shown to be effective as antimicrobial moiety [3-5], due to their larger surface area available to interact with microbial cell membranes [6, 7]. Copper is a metal more abundant and cheaper than silver, which also has remarkable antimicrobial activities [8, 9]. Recently copper and copper(I) oxide nanoparticles were incorporated into a polypropylene matrix, in order to prevent and stop the growing of *E. coli* on the polymeric support [10]. However, the metallic nanoparticles form agglomerates which reduce the properties of the polymer matrix. In this sense, it is necessary to use additives to improve the dispersion of the particles inside the polymer; additives should promote adhesion between particles and different polymeric supports [11, 12]. The strategy we propose is to use a ligand of a dithiocarbamates group to improve the affinity between the metallic nanoparticles and the polymer



(by a long chain of carbon atoms), resulting in a better dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix.

To our best knowledge, there are scarce reports of nanoparticles modified with long chain ligands [13]. In this paper we describe the synthesis and structural characterization of copper sulfide nanoparticles with a long chain dithiocarbamate ligand.

Experimental

n-Hexylamine from Aldrich; Carbon disulfide, ethanol, CuCl₂ and NaOH from Fermont, were used without further purification. Infrared spectra were acquired in a Shimadzu Prestige-21 FT-IR spectrometer with a HART diamond MIRacle-Reflection accessory with a resolution of 8 cm⁻¹. UV-vis spectra were obtained on Perkin Elmer UV-vis Lambda Preasely 15 spectrophotometer. Powder X-ray diffraction data were acquired using Bruker D8 Advance diffractometer. The morphology of complexes was observed on JEOL JEM-2010F transmission electron microscope. The XPS spectra were obtained on JEOL JPS-9200 equipped with an X-ray source of Mg (1253.6 eV), operated at 200 W, the spectra were collected from 1 mm² analysis area with 10⁻⁸ Torr of vacuum. The spectrum was corrected with the signal of carbon (C1s) at 284.5 eV. The two components S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} of the S 2p spectrum was fitted with a fixed separation of 1.18 eV and a FWHM value of 1.26 eV.

The nanoparticles were synthesized as follow: to a solution of *n*-hexylamine (0.2 mL, 1.5 mmol) and 1 equiv of NaOH in ethanol was added an ethanol solution of carbon disulfide (0.3 mL, 3.1 mmol). Then a solution of CuCl₂ (128 mg, 0.75 mmol) in ethanol was added to this mixture and stirring was maintained for a further 1 h. The obtained green powder was filtered and dried overnight under vacuum. For the reduction, the powder was suspended in 10 mL of ethanol and a NaBH₄ solution (4 mg, 10.5 mmol) was added under stirring. The brownish precipitate was isolated by filtration and washed with water.

Results and Discussion.

Synthesis of Copper sulfide nanoparticles. The reaction of carbon disulfide and the *n*-hexylamine in the presence of sodium hydroxide, yield the sodium *N*-hexyldithiocarbamate salt (NaD6). In the same reaction, addition of copper chloride produces bis(*N*-hexyldithiocarbamato)copper(II) complexes (CuD6) which was reduced with sodium borohydride yielding copper sulfide nanoparticles (N6).



Infrared spectroscopy (IR). The IR spectra of the dithiocarbamate and its copper complex show the typical structure of dithiocarbamates (for example the hexyldithiocarbamate spectra in Fig. 1). Bands at 2916, 2846, 1370 and 598 cm^{-1} , evidence the alkyl chain structure, while bands at 1490 and 935 cm^{-1} correspond to C-N y C-S vibrations respectively [14, 15]. It is important to note the presence of a single sharp absorption peak near 3270 cm^{-1} that is assigned to an N-H stretching mode, for ligand D6 and complex CuD6. The band shape suggests no Hydrogen bonding with amine group.

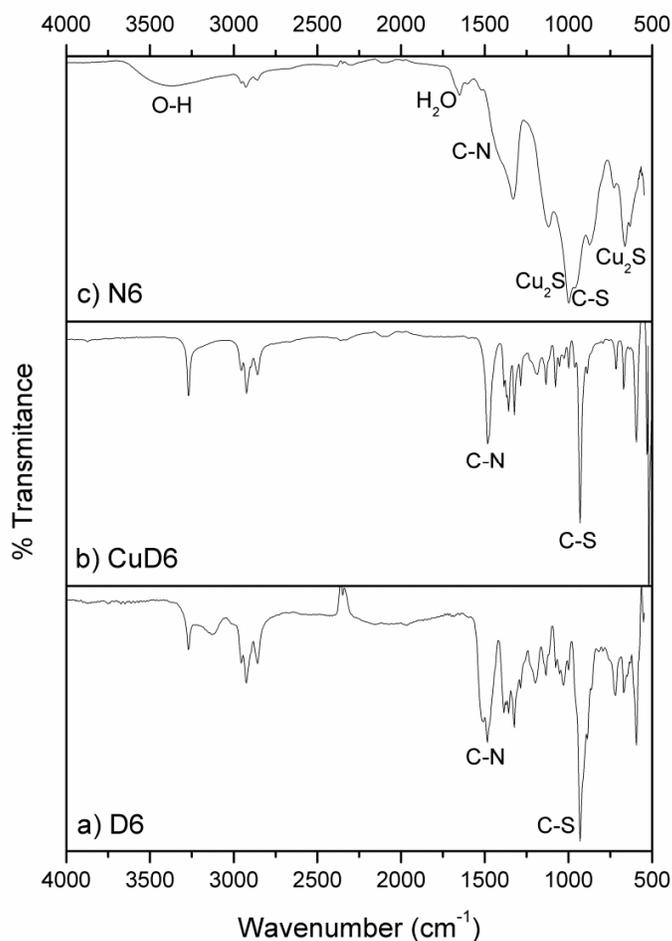


Fig. 1. IR spectra of a) hexyldithiocarbamate, b) bis(N-hexyldithiocarbamate)copper(II) complex and c) copper (I) sulfide nanoparticle

The spectrum of copper sulfide nanoparticles N6 (Fig. 1c), in addition of dithiocarbamates signals, exhibit a broad band centered on 3400 cm^{-1} and a broad band on 1650 cm^{-1} which suggest adsorbed water. Furthermore, bands in 1000 and 665 cm^{-1} are similar to those observed for copper(I) sulfide materials [16]



UV-vis analyses. The UV-vis spectrum of sodium ligand salt (Fig. 2a) shows two bands: a band centered in 254 nm, which was assigned to $n-\pi^*$ transition associate to N atom, and a strong absorption centered in 290 nm probably due to $n-\pi^*$ transition associated to S atom. The spectra of sodium salt and copper complex of dithiocarbamate are similar suggesting a similar coordination of ligand [14]. However, the substantial modification of UV-vis spectrum was observed in copper sulfide nanoparticles (Fig. 2a). Both bands are shifted toward 245 and 272 nm. The visible region of NaD6 spectrum shows no electronic transitions, although in CuD6 spectrum is clearly observed a broad band centered in 430 nm, assigned to d-d transitions of copper atom in a penta-coordinated structure [17,18].

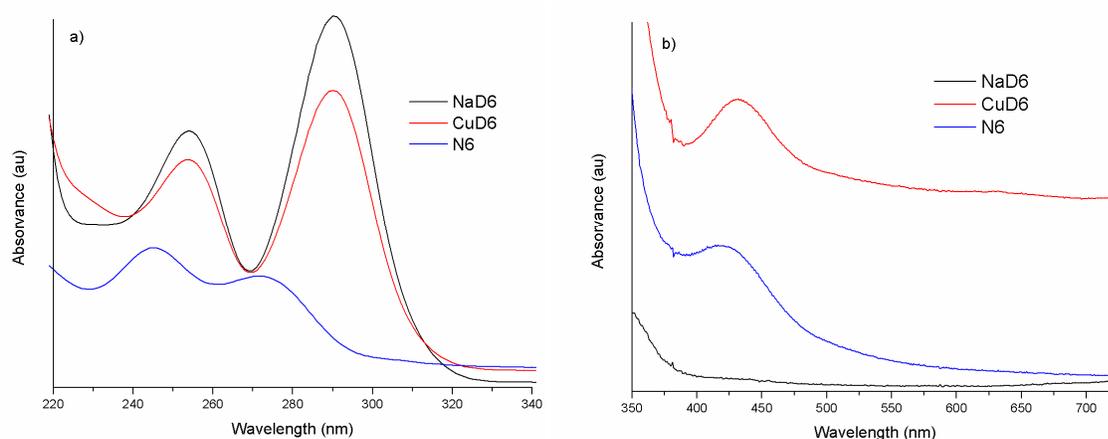


Fig. 2. UV-vis spectrum of ligand D6, complex CuD6 and nanoparticle N6: a) UV region, b) visible region.

No plasmonic absorption band was observed for the Cu NPs (560 nm [19,20]) and the surface plasmon resonance of CuS NPs (1000 nm [21]) is on NIR region. However, the N6 spectrum exhibit a broad band centered in 420 nm, which was assigned to d-d transitions similar to those of complex DCu6.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The surface chemical composition of the nanoparticles was confirmed by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. The S 2p core level XPS spectrum shows two signals centered on 167 and 162 eV each of them with $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ peak doublet (Fig. 3). The $2p_{3/2}$ peak at 161.8 eV was attributed to sulfur at binding energies consistent with reported values for bidentated dithiocarbamates (161.6 eV) [22]. The $2p_{3/2}$ peak at 167.5 eV is in agreement with a previous report for Cu_2S [23].

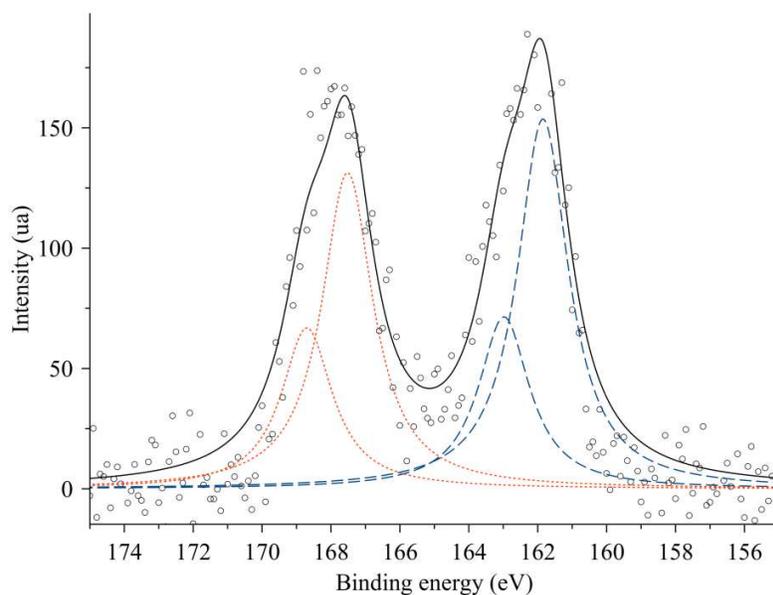


Fig. 3. XPS spectrum of S 2p shows the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components for nanoparticles N6. The fit curves to the data are drawn in dots and slashes; the sum of the fit curves is drawn in black.

Deconvolution of the O 1s XPS spectrum (Fig.4) shows a peak centered at 529.8 eV assigned to H_2O adsorbed on the surface [24], which is according to IR spectra. The peak at 530.5 eV is similar to Cu_2O species [25].

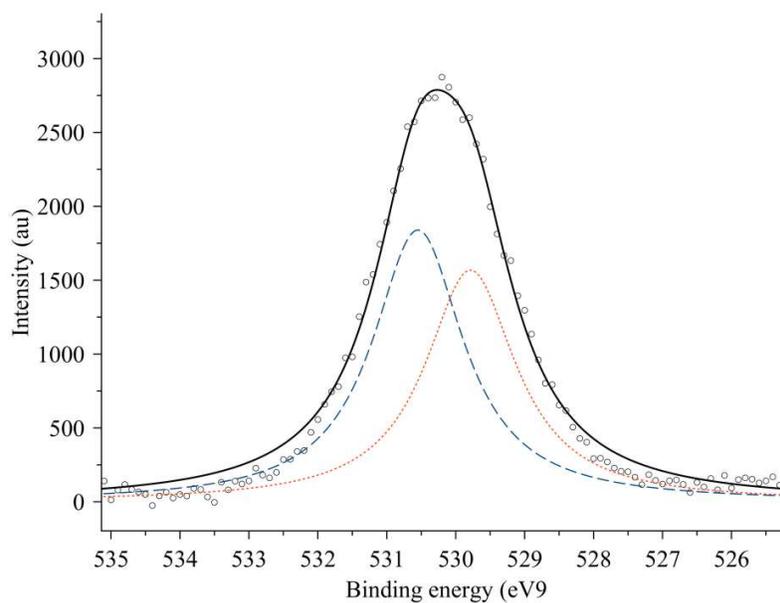


Fig. 4. XPS spectrum of O 1s for nanoparticles N6. The fit curves to the data are drawn in dots and slashes; the sum of the fit curves is drawn in black.



The spectrum of Cu 2p (Fig. 5) shows the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components. Absence of satellite peaks suggest a diamagnetic close shell Cu(I) atoms in the nanoparticles. The observed value of the binding energy for Cu $2p_{3/2}$ (929.1 and 929.9 eV) are lower than those found for Cu_2S (932.1 eV [26]) or Cu_2O (932.0 eV [27]). To assess their assignation was used the doublet separation for photoelectron lines of each deconvoluted $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$ peak doublet.

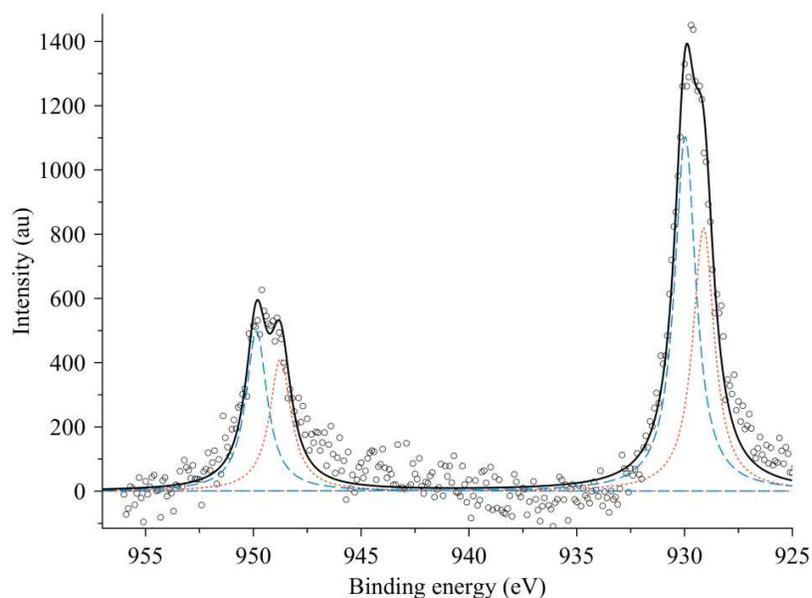


Fig. 5. XPS spectrum of Cu 2p shows the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components for nanoparticles N6. The fit curves to the data are drawn in dots and slashes; the sum of the fit curves is drawn in black.

The peak doublet at 949.9 and 930.0 eV (slashes on Fig. 5) has a doublet separation value of 19.9 eV, ascribable to Cu_2O species [25]. The peak doublet at 948.7 and 929.1 (dots on Fig. 5) with a doublet separation of 19.7 eV was assigned to Cu_2S [25].

Powder X-ray diffraction analyses. Diffractograms of N6 versus their respective ligand D6 are shown in Fig. 6. It is noteworthy to note the high crystallinity of both samples. It could not be possible to identify the presence of copper sulfide or copper oxide, probably due to the high dispersion of the nanoparticles by the dithiocarbamate.

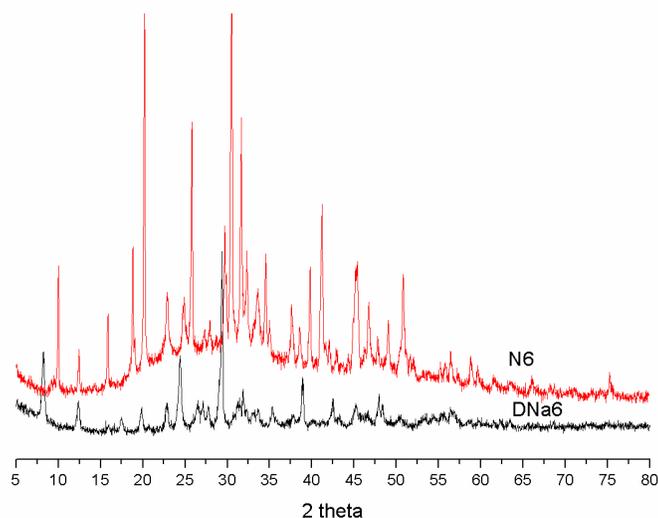


Fig. 6. X-ray powder diffraction of samples D6 and N6.

Transmission electron microscopy analyses. Micrographs of N6 (Fig. 7) shows nonaggregated crystalline quasi-spherical nanoparticles (Fig. 7a). The particles all appear to be about 9 to 22 nm in size. The interplane distances measured in Fig. 7b were about 0.234 and 0.214 nm. These distances correspond to (105) and (106) planes of copper(II) sulfide, respectively (0.233 and 0.214 nm for JPCD 33-0490).

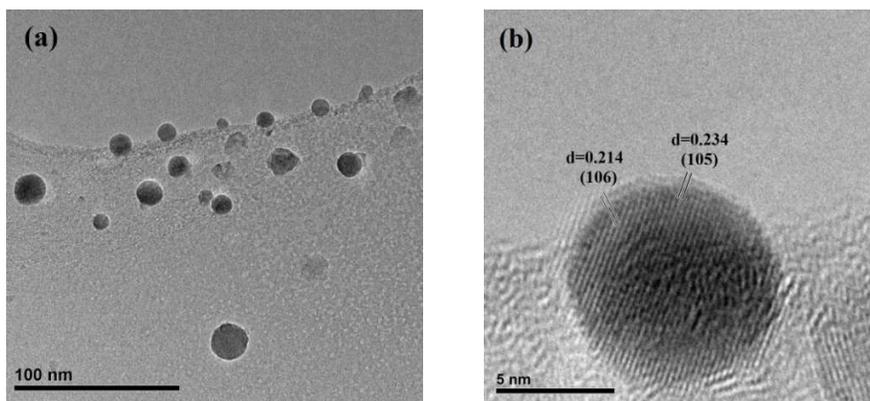


Fig. 7. Micrographs of sample N6.

Conclusions.

Copper sulfide nanoparticles are obtained by the use of dithiocarbamate ligands in nanoparticles synthesis. The presence of water molecules on the particle surface is evidence of the partial charge of nanoparticles.



Acknowledgements.

Authors thanks to CONACYT for Grant No. 258167 (N, T-G). We thank Gabriela Roa, Gustavo López-Téllez, Alejandra Núñez, Lizbeth Triana for their invaluable technical assistance in characterization techniques. This project was supported by a grant from the National Institute on Minority Health and Health Disparities (G12MD007591) from the National Institutes of Health.

References

- [1] B. Ready, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, InThech, New York, 2011.
- [2] W. Liu, *Nanoparticles and their biological and environmental applications*, *J. Bioscience and Bioengineering*, 102 (2006) 1-7.
- [3] C. Aymonier, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J. C. Tiller, & S. Mecking, *Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties*. *Chemical Communications*, (2002) 3018-3019.
- [4] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275 (2004) 177-182.
- [5] H. Yu, X. Xu, X. Chen, T. Lu, P. Zhang, X. Jing, *Preparation and antibacterial effects of PVA-PVP hydrogels containing silver nanoparticles*. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(2007) 125-133.
- [6] J. An, M. Zhang, S. Wang, J. Tang, *Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP*. *LWT - Food Science and Technology*, 41 (2008) 1100-1107.
- [7] L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová, M. Kolář, R. Večeřová, R. Prucek, M. Holecová, R. Zbořil, *Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs)*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008)5825-5834.
- [8] J. Ramyadevia, K. Jeyasubramaniana, A. Marikanib, G. Rajakumarc, A. Abdul Rahumanc, *Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles*, *Materials Letters*, 71 (2012) 114–116.
- [9] F. Rispolia, A. Angelovb, D. Badiab, A. Kumarc, S. Sealc, V. Shah, *Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli*, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 212–216.
- [10] K. Delgado, R. Quijana, R. Palma, H. Palza, *Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent*, *Letters in Applied Microbiology*. 53 (2011) 50-54
- [12] H. Schmidt, *Nanoparticles by chemical synthesis - processing to materials an innovative applications*, *Applied Organometallic Chemistry*, 15 (2001) 331-343.



- [13] L. Chen, J. Chen, H. Zhou, L. Liu, H. Wan, The use of CTAB to control the size of N,N-dioctylthiocarbamates monolayer-stabilized copper sulfide nanoparticles, *Materials Letters* 61 (2007) 1974–1977
- [14] D.J. Halls, The propiedades of ditiocarbamates, *Mikrochimica Acta* (1969) 62-77
- [15] A.Z. Halimehjanian, K. Marjania, A. Ashouria, V. Amanib, Synthesis and characterization of transition metal dithiocarbamate derivatives of 1-aminoadamantane: Crystal structure of (N-adamantyldithiocarbamato) nickel (II), *Inorg. Chimica Acta* 373 (2011) 282- 285
- [16] M.R. Hosseini, M. Schaffie, M. Pazouki, E. Darezereshki, M. Ranjbar, Biologically synthesized copper sulfide nanoparticles: Production and characterization, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15 (2012) 222–225.
- [17] J.S. Papa, B. Kriplia, V. Bányai, M. Giorgib, L. Korecz, T. Gajdad, D. Árusd, J. Kaizera, G. Speiera, Tetra-, penta- and hexacoordinate copper (II) complexes with N₃ donor isoindoline-based ligands: Characterization and SOD-like activity, *Inorg. Chimica Acta* 376 (2011) 158-169.
- [18] I. Sousa, V. Claro, J.L. Pereira, A.L. Amaral, L. Cunha-Silva, B. de Castro, M.J. Feio, E. Pereira, P. Gameiro, Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper (II) levofloxacin ternary complex, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 110 (2012) 64-71.
- [19] S. Chen, J.M. Sommers, Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8816- 8820.
- [20] S. Chen, K. Huang, J.A. Stearns, Alkanethiolate-Protected Palladium Nanoparticles, *Chem. Mater.* 12 (2000) 540-547.
- [21] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J.J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 4253–4261.
- [22] P. Morf, F. Raimondi, H.G. Nothofer, B. Schnyder, A. Yasuda, J.M. Wessels, T.A. Jung, Dithiocarbamates: Functional and Versatile Linkers for the Formation of Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, 22 (2006) 658-663.
- [23] X.R. Yu, F. Liu, Z.Y. Wang, Y. Chen, Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 50 (1990) 159-166.
- [24] S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Kettler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 184025.
- [25] B.R. Strohmeier, D.E. Leyden, R.S. Field, D.M. Hercules, Surface spectroscopic characterization of CuAl₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 94 (1985) 514-530.
- [26] V.G. Bhide, S. Salkalachen, A.C. Rastogi, C.N.R. Rao, M.S. Hegde, Depth profile composition studies of thin film CdS:Cu₂S solar cells using XPS and AES, *J. Phys. D.* 14 (1981) 1647.
- [27] T. Robert, M. Bartel, G. Offergeld, Characterization of oxygen species adsorbed on copper and nickel oxides by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.* 33 (1972) 123-130.



Anexos

El conocimiento de la composición química de un compuesto no resulta suficiente para describir su estructura, mucho menos para entender sus posibles aplicaciones. Es necesario un conocimiento profundo de su estructura y propiedades físico-químicas, las cuales dependen del método de preparación y de la naturaleza de las materias primas. En la actualidad se tiene disponibilidad de una gran variedad de técnicas que se pueden emplear para la caracterización de compuestos de coordinación, sin embargo en lo que se refiere al *n*-alquilditiocarbamato de cobre(II) se presenta un problema debido a que es insoluble en la mayoría de los solventes ya tiene un comportamiento similar a un polímero,^[4b] además de la dificultad para obtener mono-cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos-X. Por lo que la falta de información estructural ha sido resuelta empleando una combinación de métodos indirectos de caracterización, como la espectroscopia Raman, UV-Vis, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión, que además ayudarán en el estudio de las nanopartículas sintetizadas y su interacción con los DTC; resultados que son discutidos en este capítulo.

a) Espectroscopia de Raman de los ligantes y las nanopartículas.

El análisis mediante *espectroscopia Raman* se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia, esto provoca movimientos característicos de la densidad electrónica en un enlace. En combinación con la espectroscopia de Infrarrojo, la espectroscopia Raman permite identificar los cambios en los grupos funcionales durante la síntesis de los complejos y las nanopartículas, en relación al espectro de los ligantes, para determinar la forma de unión entre los ditiocarbamatos (DTC) y los centros metálicos de cobre. Además son herramientas para determinar la forma de coordinación entre el cobre(II) y los átomos de azufre en el ditiocarbamato. Con frecuencia partes de los espectros Raman son complementarios de los espectros de infrarrojo, y cada una se asocia a un conjunto de modos vibracionales dentro de una molécula.

Recordando, los espectros de FTIR de los DTC por lo general muestran tres bandas principales: (a) Una banda intensa entre 1450 y 1550 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de tensión (ν) del C-N^[4,5,6,10] (b) La segunda señal correspondiente a la vibración $\nu(\text{C-S})$ y aparece entre 900 y 1000 cm^{-1} ^[4,9,17] (c) Y la tercera banda entre 200 y 400 cm^{-1} , atribuida a la vibración $\nu(\text{M-S})$ de los complejos.^[6,17] Se puede relacionar estos modos vibracionales presentes en los espectros de infrarrojo de los DTC, con los desplazamientos observados en los espectros Raman, y confirmar así, si se ha formado el producto el deseado.



En el espectro de Raman de los ligantes, en 3220cm^{-1} se observa una señal de baja intensidad relacionada con la señal en 3213cm^{-1} en el espectro de FT-IR que se atribuye a la vibración de tensión N-H. Alrededor de 2890cm^{-1} se observa una banda intensa relacionada con la banda en FT-IR de 2916cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión C-H de la cadena alquílica. En 1484cm^{-1} está presente una banda ancha asociada con la banda en 1489cm^{-1} del IR asignada a la vibración C-N. Una banda intensa en 668cm^{-1} se asocia a la vibración C-S de los DTC, y junto con las bandas anteriores se confirma la presencia de los ligantes (Figura 7).

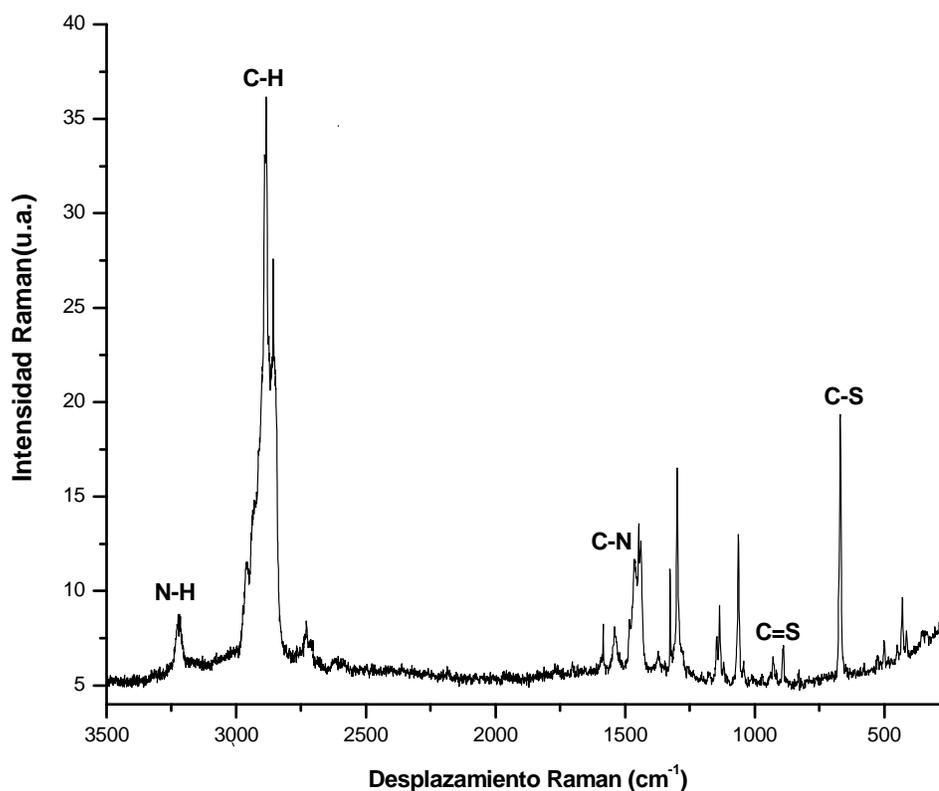


Figura 7. Espectro Raman del compuesto D12.

El espectro Raman de D12 y D18 tiene la misma forma (Figura 8), de lo que se concluye que presentan una estructura similar, donde solo cambia el largo de la cadena alquílica de la amina precursora. En la tabla 1 se muestra un resumen de las bandas observadas en los espectros de Infrarrojo y Raman.

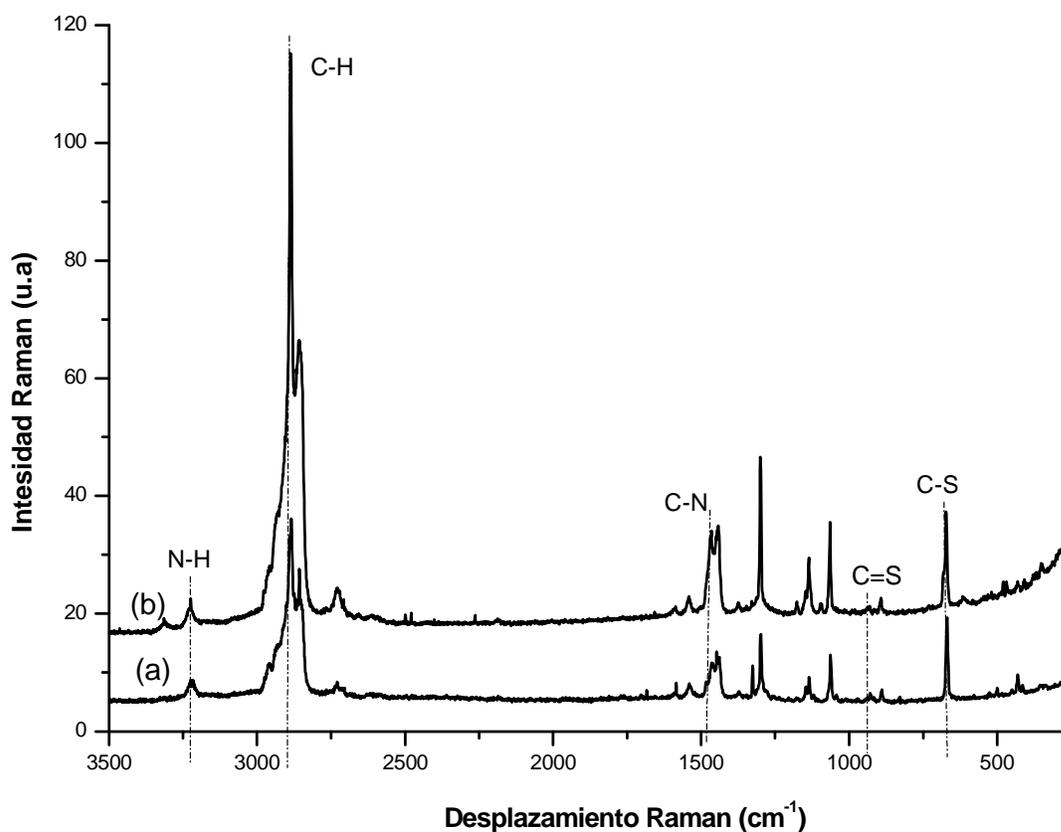


Figura 8. Espectros Raman de los ligantes (a) D12 y (b) D18

Tabla 1. Resumen de bandas de Infrarrojo y Raman de los compuestos D12 y D18

Asignación de picos	D12		D18	
	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)
$\nu(\text{N-H})$	3220	3213	3224	3221
$\nu(\text{C-H})$	2890	2916	2892	2916
$\nu(\text{C-N})$	1484	1489	1484	1489
$\nu(\text{C=S})$	935*	937	937*	941
$\nu(\text{C-S})$	668	667	672	667
$\delta(\text{C-S})$	430	▲	432	▲

Nota: *señal débil, ▲ no se observa debido a que el espectro de IR se obtuvo de 3500 a 500cm⁻¹.
 ν : tensión, δ : deformación

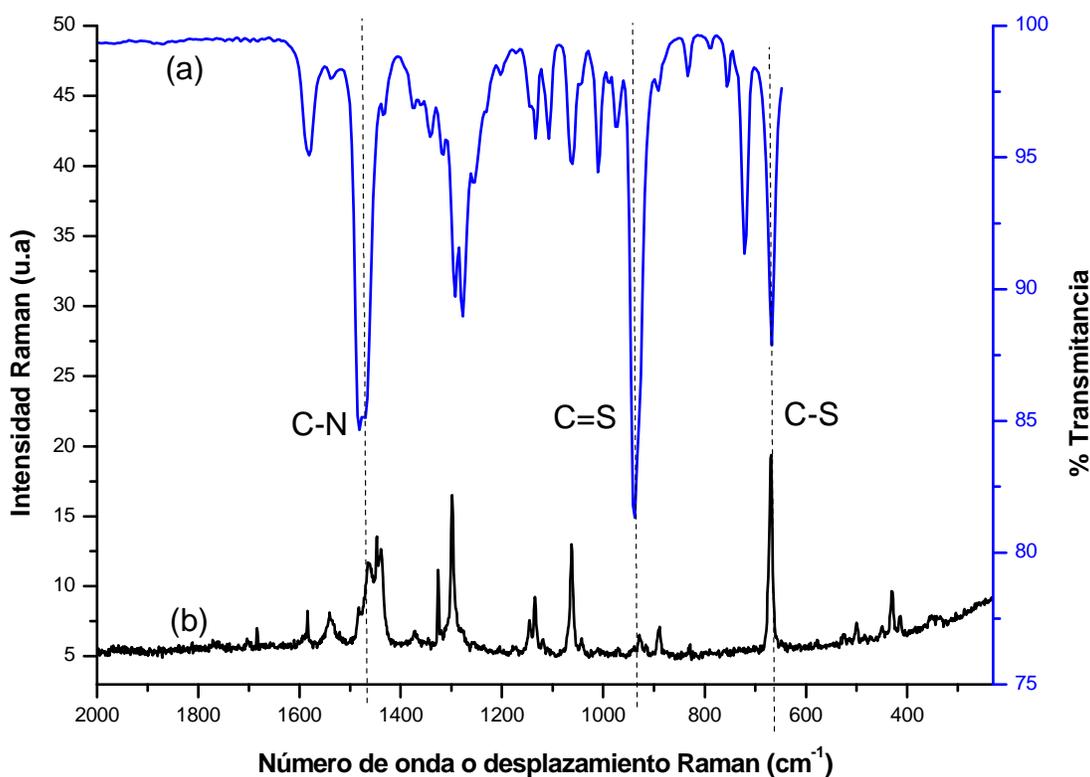


Figura 9. Espectro FTIR (a) y Raman (b) del ligante D12

La comparación entre los espectros de IR y Raman del n-dodecilditiocarbamato (D12) se muestran en la figura 9. Las diferencias entre ambos espectros, permiten estudiar la estructura de los DTC. La vibración de tensión asignada a C=S en la región $950\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ en el espectro de Raman es muy débil. Sin embargo la vibración de tensión en 667cm^{-1} y la banda en 430cm^{-1} asignadas a la tensión y deformación del enlace C-S, respectivamente, pueden relacionarse a su mayor presencia en comparación a C=S.

En los espectros Raman de los complejos se hace la siguiente asignación de las bandas observadas. En 3275cm^{-1} se observa una señal de baja intensidad que se atribuye a la vibración N-H. Alrededor de 2884cm^{-1} se observa una banda intensa correspondiente a las vibraciones C-H de la cadena alquílica. En 1495cm^{-1} está presente una banda ancha que se asigna a la vibración C-N. Una banda en 673cm^{-1} se asocia a la vibración C-S de los DTC, y junto con las bandas anteriores se confirma la presencia de los ligantes. Adicional en 273cm^{-1} una banda asignada a la vibración Cu-S, confirma la coordinación del DTC con el ión cobre(II). (Figura 10)

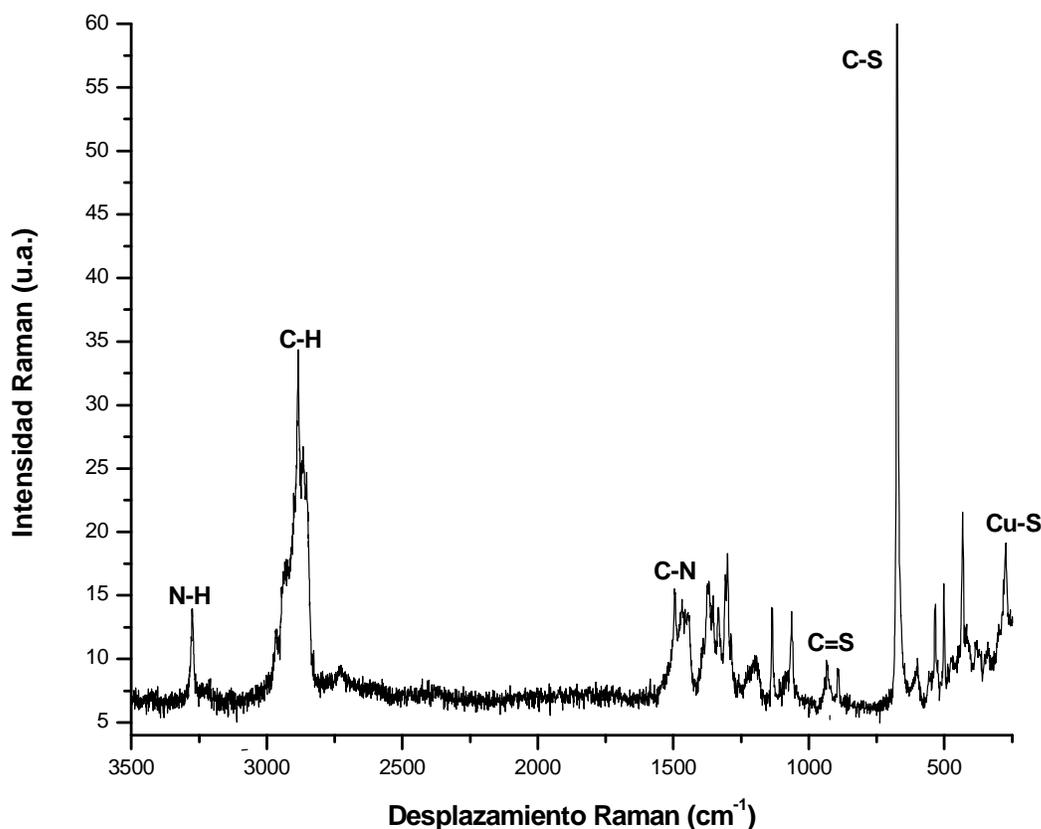


Figura 10. Espectro Raman del n-dodecilditiocarbamato de cobre(II)

Los espectros Raman de todos los complejos sintetizados presentan la misma forma, por lo que se puede inferir que tienen la misma estructura (Figura 11). Podemos observar desplazamientos en las bandas asignadas a las vibraciones N-H y C=S, con respecto a las presentes en los ligantes, debido a la coordinación con el cobre. En la tabla 2 se muestra un resumen de las bandas observadas en los espectros de Infrarrojo y Raman.

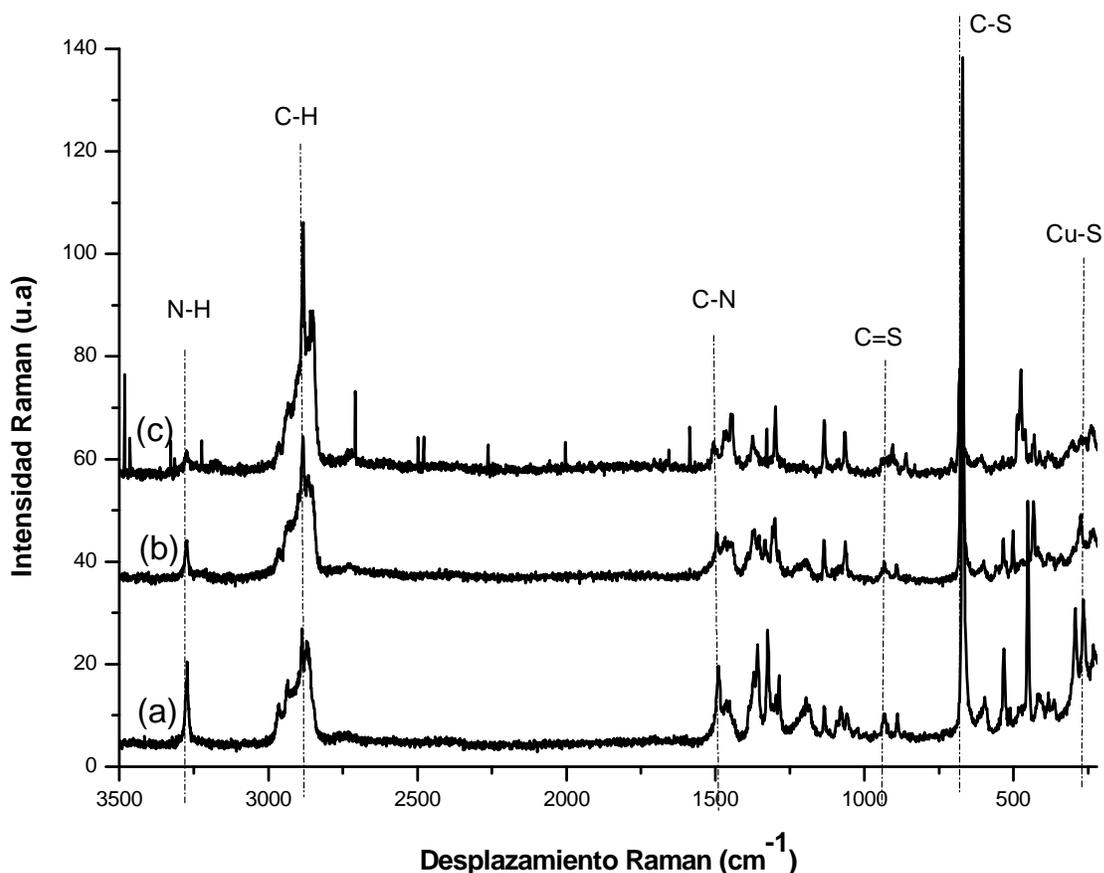


Figura 11. Espectros Raman de los complejos (a) DCu6, (b) DCu12 y (c) DCu18

De acuerdo con la literatura, ^[47] en los n-alkilditiocarbamatos de metales se observa el desplazamiento y la disminución en la intensidad de la banda asociada al enlace M-S, si aumenta el número de átomos de carbono en la cadena alquílica; comparando el DCu6, DCu12 y DCu18, tenemos la dispersión Raman ubicada en 264, 273 y 278 cm^{-1} respectivamente; esto se presenta debido a que el tamaño de la cadena aumenta la densidad electrónica en el grupo ditiocarbamato y la energía del enlace se hace más fuerte.



Tabla 2. Resumen de bandas de Infrarrojo y Raman de los compuestos DCu6, DCu12, DCu18.

Asignación de picos	DCu6		DCu12		DCu18	
	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)
v(N-H)	3272	3321	3275	3267	3275	3278
v(C-H)	2887	2974	2884	2916	2884	2927
v(C-N)	1494	1489	1495	1489	1496	1489
v(C=S)	936*	976	936*	929	936*	948
v(C-S)	674	686	673	673	676	676
δ(C-S)	432	▲	433	▲	430	▲
v(Cu-S)	264	▲	273	▲	278	▲

Nota: *señal débil, ▲ no se observa debido a que el espectro de IR se obtuvo de 3500 a 500cm⁻¹.

v: tensión, δ: deformación

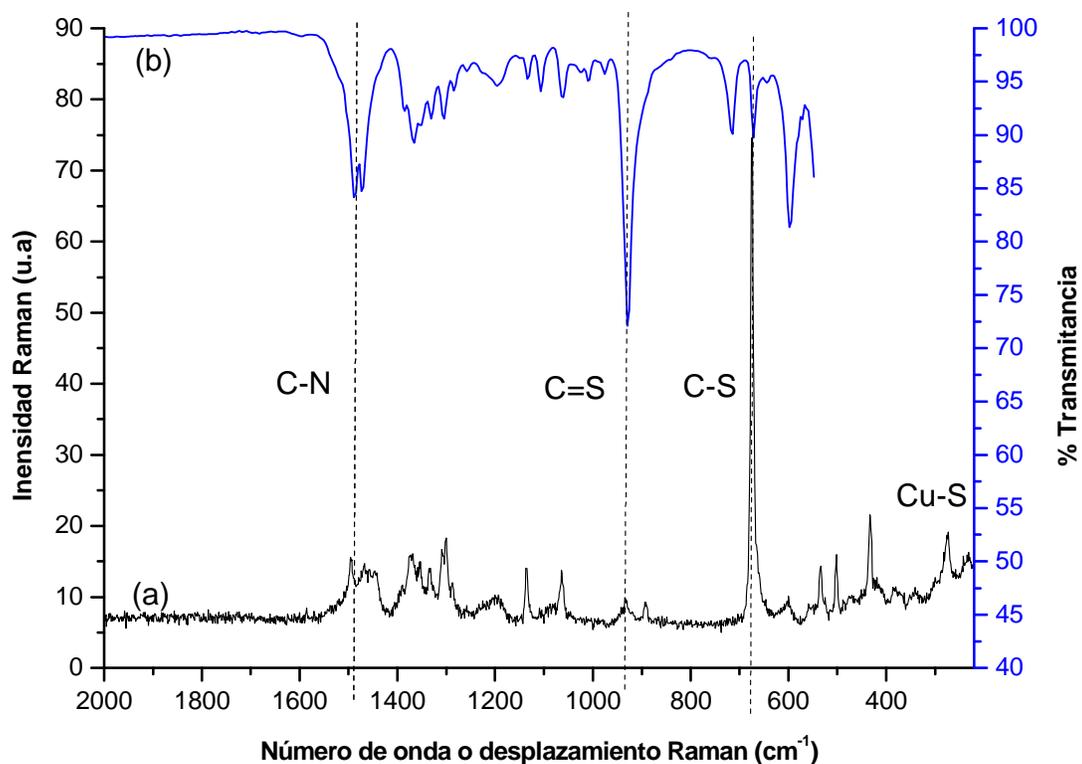


Figura 12. Espectro FTIR (a) y Raman (b) del complejo DCu12

La comparación de los espectros de FTIR y Raman para el n-dodecilditiocarbamato de cobre(II) se muestra en la figura 12, donde solo se indican las bandas características de los DTC. Se observa que las señales que son activas en IR también son activas en Raman, aunque en algunos casos solo varía la intensidad, éste fenómeno se presenta cuando la molécula es no centrosimétrica.

La parte sustancial de obtener el espectro Raman es corroborar que el ión cobre(II) se está coordinando con el azufre y se confirma con la banda en 273cm^{-1} asignada a la vibración de tensión de Cu-S.

La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la metodología experimental, se hace reaccionar CS_2 con la amina correspondiente, usando etanol como disolvente, se le adiciona CuCl_2 para formar el complejo y posteriormente se agrega NaBH_4 , para obtener las nanopartículas de cobre estabilizadas en la superficie con él DTC. En la figura 13a se observa la disolución del complejo ditiocarbamato de cobre la cual tiene una coloración amarilla-verdosa, después de que se le agrega el NaBH_4 la disolución cambia inmediatamente a un color ocre (Figura 13b), que varía de intensidad de acuerdo a las relaciones molares ligante/sal precursora que fueron usadas en la síntesis.

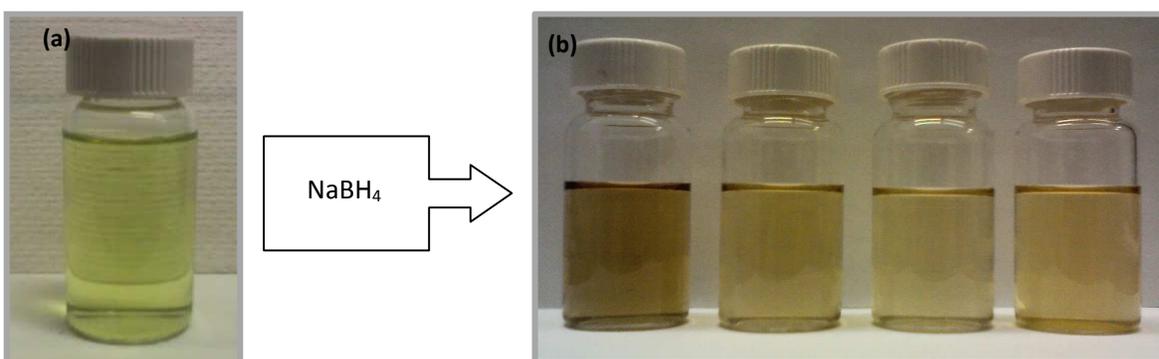


Figura 13. Fotografía de los productos obtenidos de la síntesis de nanopartículas (a) Ditiocarbamato (D16) de cobre en etanol (b) Nanopartículas en etanol (de izquierda a derecha relación molar ligante/metal 1:4, 1:2, 1:1, 3:2)

Los espectros Raman de las nanopartículas NP6, NP12, NP18, no se muestran ya que no se puede distinguir ninguna señal Raman definida, a pesar de que todos los espectros se obtuvieron bajo las mismas condiciones, una de las alternativas fue aumentar el tiempo de adquisición pero la muestra se quemó. Por lo que se optó por obtener los espectros a partir de la disolución en etanol, de la síntesis de las nanopartículas NP16, que son las que presentaron una dispersión homogénea en disolución.



En el espectro Raman de las nanopartículas (Figura 14), se asignaron las señales de la siguiente manera: 274cm^{-1} $\nu(\text{Cu-S})$, 353cm^{-1} $\delta(\text{CNS})$, 430cm^{-1} $\delta(\text{C-S})$, 470cm^{-1} $\nu(\text{Cu-O})$ y 679cm^{-1} $\nu(\text{C-S})$. Las bandas correspondientes a los enlaces Cu-S y C-S, permanecen sin cambios con relación a los complejos, por lo que se pueden inferir que el ligante todavía está presente después de haber realizado la síntesis. Alrededor de 500cm^{-1} se exhibe una banda ancha de emisión, éste fenómeno puede ser atribuido a transferencias de carga de óxidos de cobre(II), considerando que se observa una banda en 470cm^{-1} asignada a Cu-O, la formación del óxido se justifica debido a que la síntesis se realizó en etanol y el cobre de la sal precursora formó el óxido por la presencia del oxígeno del aire y/o agua presente.

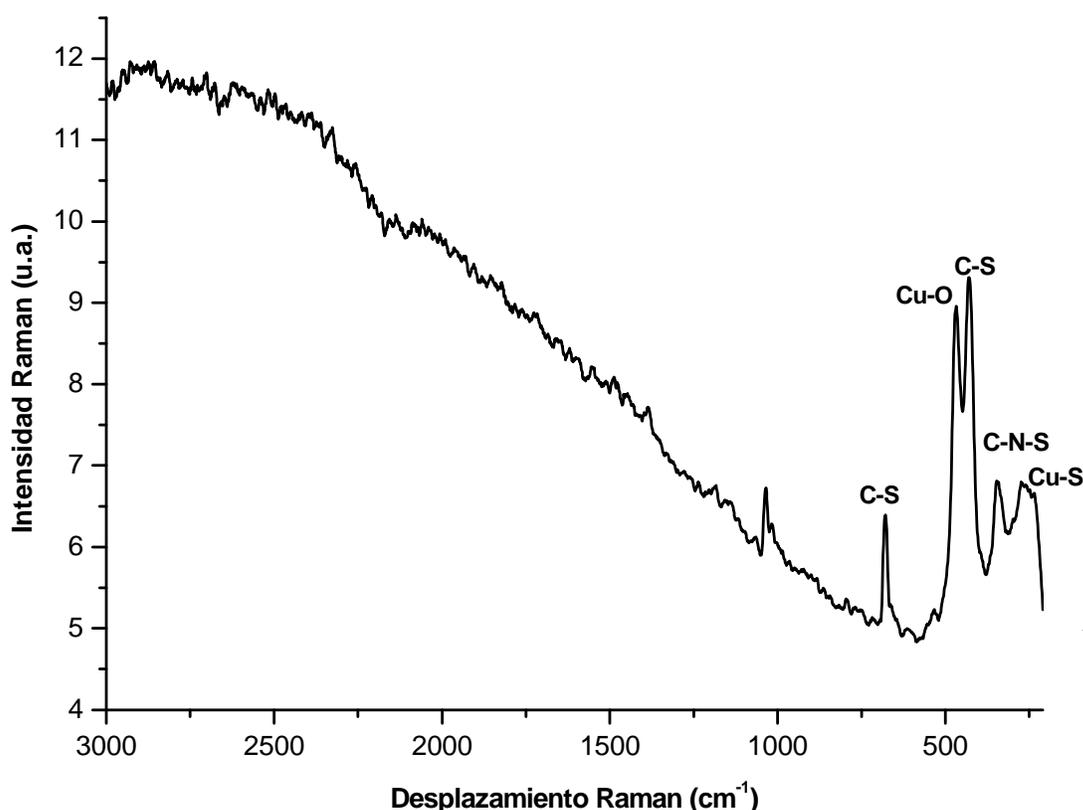


Figura 14. Espectro Raman de NP16 con la relación molar ligante/metal 1:1.

En la literatura se reporta que los DTC se pueden identificar por efecto SERS (Surface Enhanced Raman Scattering, por sus siglas en inglés) cuando están sobre nanopartículas de oro y plata.^[48] El aumento de la señal Raman es significativo solo cuando el analito está sobre un material metálico nanoestructurado, en el caso de los óxidos el efecto SERS no se ha observado aún si se tienen dimensiones nanométricas.



Como se observó del estudio Raman de las nanopartículas por el método de síntesis empleado, éstas se oxidaron a pesar de que la presencia que los DTC lo evitarían, por lo que se esperaba observar el fenómeno de SERS con las nanopartículas metálicas obtenidas.

Los espectros de FTIR y Raman de las nanopartículas de cobre, parecen indicar que el cobre no está en su forma reducida, y se encuentra asociado al surfactante como agente estabilizante, debido a que encontramos bandas que dan indicios de esto. Por lo que se propone la interacción entre la nanopartícula formada y el Ditiocarbamato como surfactante. (Figura 15)

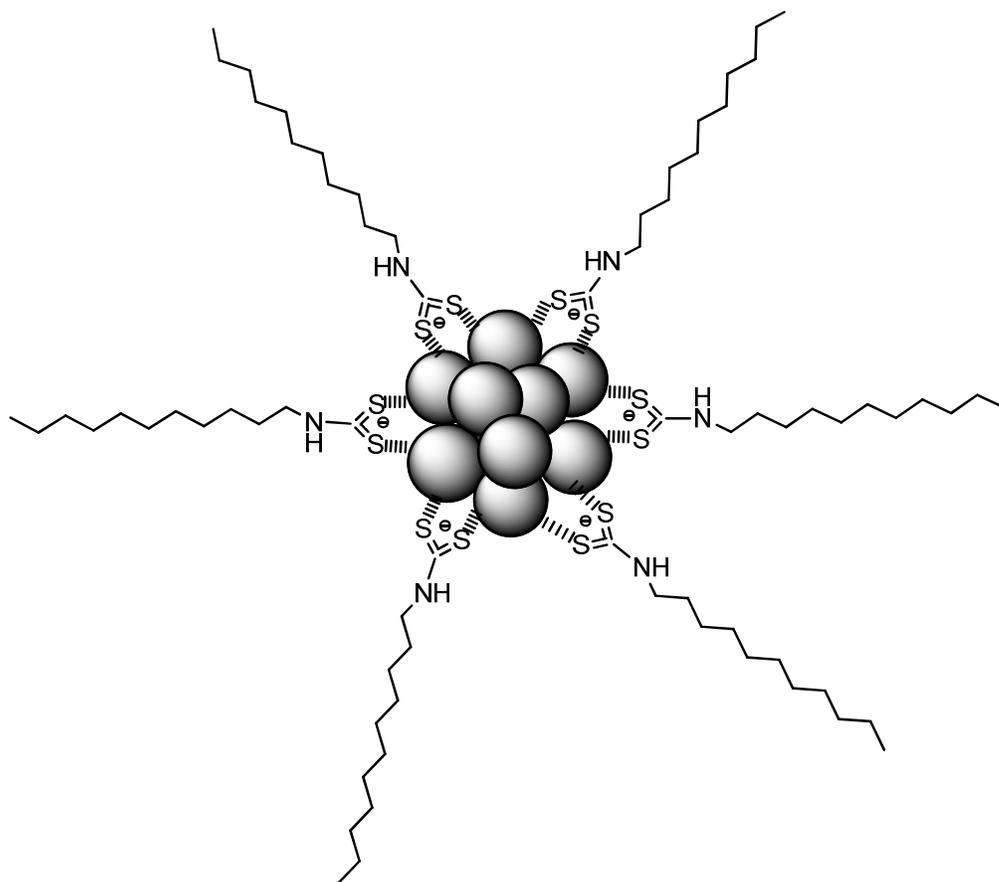


Figura 15. Esquema propuesto de la interacción de la nanopartícula con el DTC.



b) Estudio de diferentes relaciones ligante/metal por espectroscopia UV-Vis en la formación de nanopartículas

La espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) utiliza radiación del espectro electromagnético comprendida en las regiones Ultravioleta (80 – 380 nm) y visible (380 – 780 nm). En estas regiones se observa la absorción de energía causada por la promoción de electrones desde orbitales en el estado basal a estados excitados. Dichas absorciones dependen de la estructura electrónica de la molécula y es una herramienta de caracterización importante en la química, ya que pueden identificarse grupos funcionales característicos en moléculas complejas. En general, los grupos estructurales de naturaleza orgánica absorben en la región ultravioleta de forma intensa.

El análisis por medio de ésta técnica, sirvió para corroborar si se llevo a cabo la coordinación del cobre con el ligante, así como estudiar el tipo de interacción del ditiocarbamato con las nanopartículas y la naturaleza de las mismas.

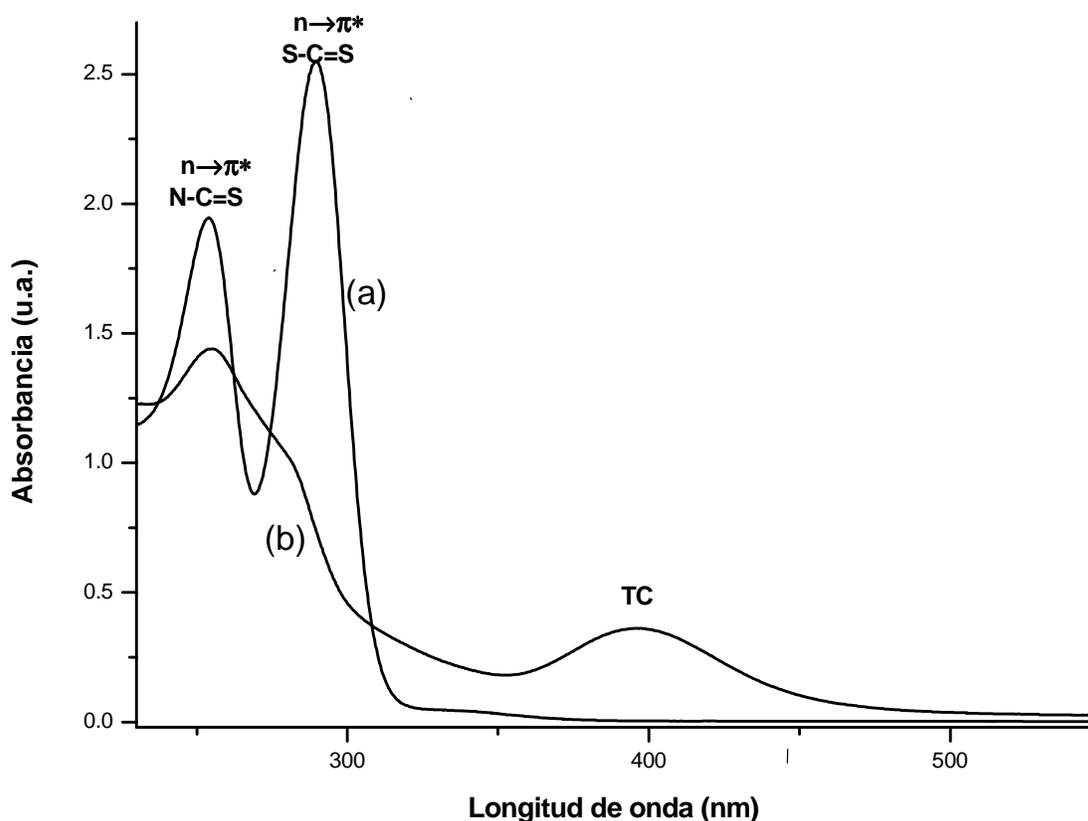


Figura 16. Espectros de UV-Vis de D16 (a) y DCu16 (b).



En 254nm está centrada una banda de absorción asignada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del par de electrones del átomo del nitrógeno en grupo funcional N-C=S. En 289nm la absorción de la transición $n \rightarrow \pi^*$ del par de electrones en el átomo de azufre del enlace S-C=S, confirma la presencia de los ligantes ditiocarbamato. Para el caso de los complejos se observa un desplazamiento hipsocrómico en la banda de absorción asignada al enlace S-C=S (Figura 16). Además se puede observar un efecto hipocrómico en la banda centrada en 285nm debido a que el par de electrones del átomo de azufre ya no se encuentra tan disponible para realizar la transición, confirmando que la coordinación del ditiocarbamato con el cobre se lleva a cabo por los átomos de azufre.

La banda centrada en 400nm se asigna a la interacción Cu-DTC, y es similar a aquella observada en los complejos. Debido a la absorbancia relativa de la banda, la cual es mayor a lo esperado a la asociada a las transiciones d-d del metal, se puede asignar a transferencia de carga entre el ión metálico y el DTC. Se ha reportado bandas anchas en 435nm características para complejos $\text{Cu}(\text{DTC})_2$ (DTC=dietilditiocarbamato). También se han asignado bandas anchas en 385-435nm a mezclas de complejos $[\text{Cu}(\text{DTC})]^+$ y $\text{Cu}(\text{DTC})_2$. Por lo tanto se considera que la interacción del DTC con la superficie de la nanopartícula se establece a través de complejos CuDTC .^[49]

La espectroscopia de UV-Vis-NIR es una de las técnicas que permite determinar la presencia de nanopartículas, por lo que se caracterizaron las soluciones de las síntesis obteniéndose los espectros (Figura 17) correspondientes a las nanopartículas (NP16) con diferentes relaciones molares ligante/metal.

Comparando los espectros de absorción de los ligantes y las nanopartículas, la banda de absorción alrededor de 250nm asignada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del N-C=S tiene un desplazamiento hacia longitudes menores $\sim 10\text{nm}$ (efecto hipsocrómico) debido a la interacción del ligante con la nanopartícula, esta banda se toma de referencia para comparar los cambios en los espectros con las diferentes relaciones molares utilizadas.

En la relación molar 1:4 y 1:2, donde se tiene una mayor concentración de metal, en la zona del ultravioleta se mantienen presentes las bandas asociadas al ligante y solo se observa una disminución en las intensidades (efecto hipocrómico) de la banda $\sim 280\text{nm}$ de la transición S-C=S y de la banda de transferencia de carga en $\sim 380\text{nm}$. Éste efecto se presenta debido a que los electrones que realizan la transición ya no están tan disponibles debido a la interacción electrostática del ditiocarbamato con la superficie de la nanopartícula.

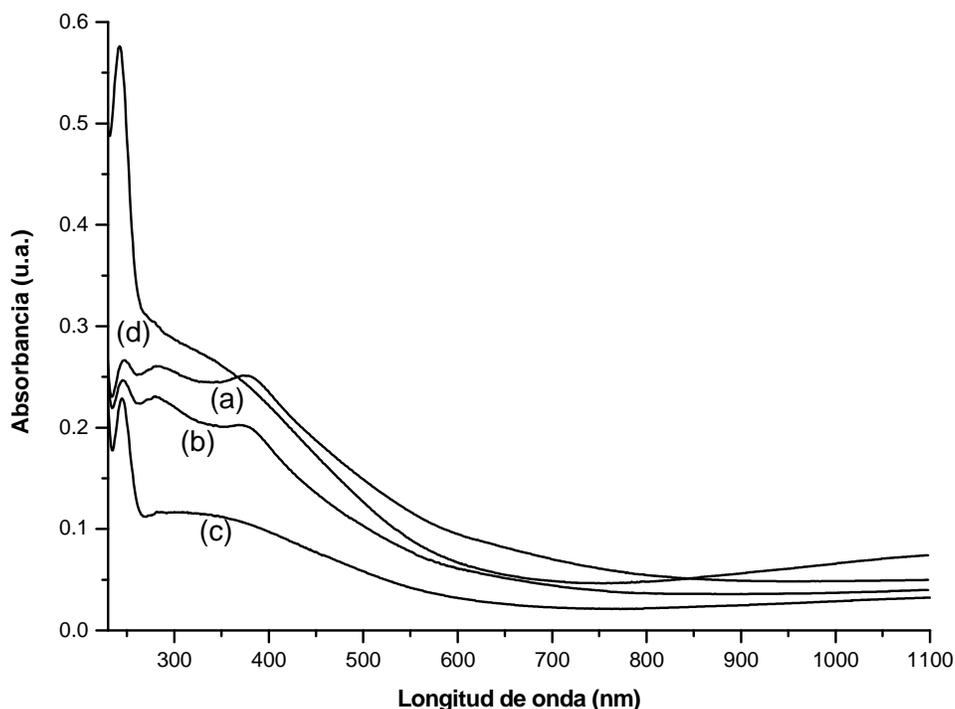


Figura 17. Espectro de UV-Vis-NIR de las nanopartículas (NP16) con diferentes relaciones molares ligante/sal precursora, 24 horas después de la síntesis. (a)1:4, (b)1:2, (c)1:1, (d)3:2.

Para las relaciones molares 1:1 y 3:2, la banda de absorción asignada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del S-C=S del ligante desaparece, así como la banda de transferencia de carga. En la zona del infrarrojo cercano existe un cambio en la pendiente de la curva del espectro alrededor de 800nm, que puede ser atribuido a la presencia de nanopartículas de sulfuro de cobre(II),^[53] considerando que el ligante se descompone y forma sulfuros cuando se tiene la relación 3:2.^[56]

Yanase y Komiyama,^[50] así como Lisiecki y Pileni,^[51] reportan que las nanopartículas de cobre metálico tienen una banda de absorción centrada en 570nm asignada a la resonancia del plasmón superficial, pero debido a que el cobre se oxida fácilmente en condiciones ambientales, las nanopartículas presentan una monocapa de óxido la cual puede ser identificada como una banda de absorción residual centrada en 800nm. En los espectros de UV-Vis-NIR de la figura 18 en 570nm no se observa ninguna banda de absorción por lo que se concluye que las nanopartículas sintetizadas no son de cobre metálico, aunque de observe un cambio en la pendiente alrededor de 800nm no puede ser asociado a transiciones de óxido de cobre(II). Cabe mencionar que no se controlaron las condiciones de síntesis para evitar la oxidación del cobre, ya que se ha reportado que los ligantes dialquilditiocarbamatos pueden ser utilizados para evitar este fenómeno.^[52]



Aunque ocurren desplazamientos en las bandas de absorción en los espectros de UV-Vis-NIR de las nanopartículas podemos concluir que está presente el ligante en los productos obtenidos, y que estos desplazamientos son ocasionados por la interacción del DTC con la superficie de la nanopartícula.

Para las soluciones de las síntesis de las nanopartículas se obtuvieron otros espectros de UV-Vis-NIR (Figura 18), después de 40 días, para observar la estabilidad de las nanopartículas en solución.

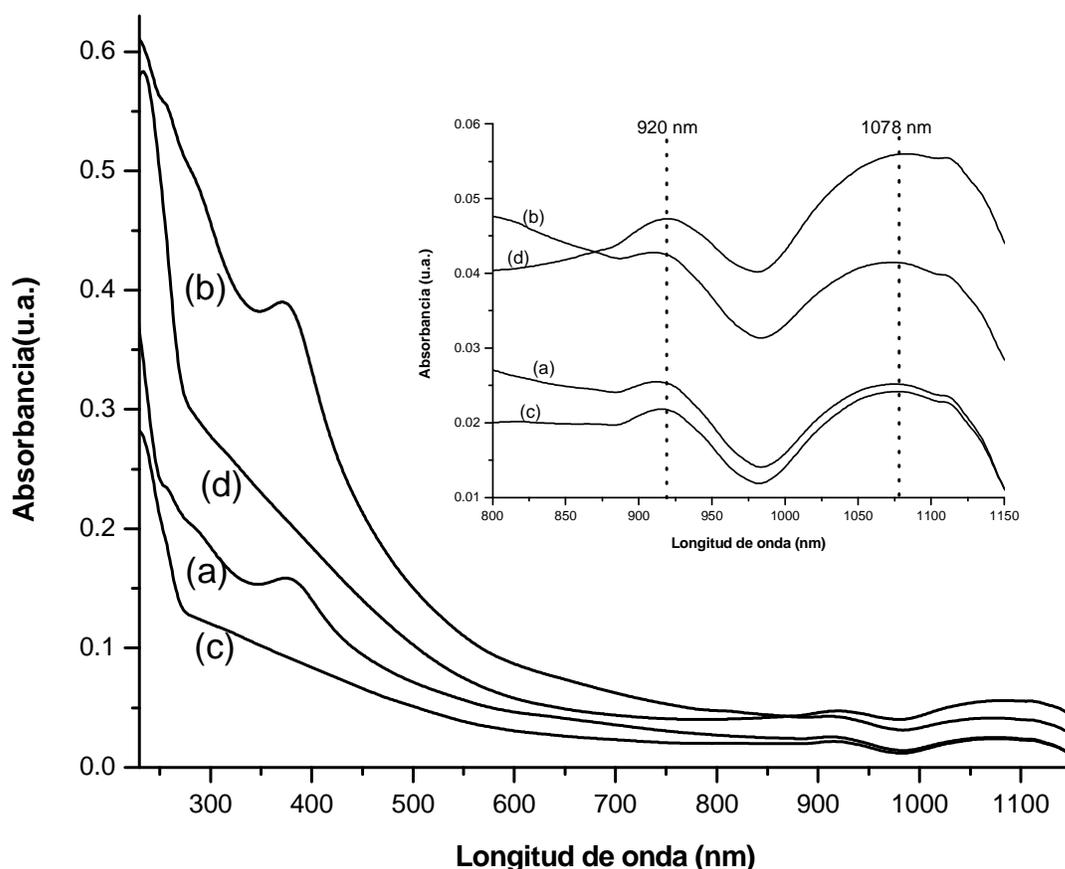


Figura 18. Espectro de UV-Vis-NIR de las nanopartículas (NP16) con diferentes relaciones molares ligante/sal precursora, 40 días después de la síntesis. (a)1:4, (b)1:2, (c)1:1, (d)3:2. El inserto corresponde al espectro de absorción solo en la región del infrarrojo cercano.

Se observa en la figura 18 que existe un cambio comparado con la figura 17, en la región del UV las bandas de absorción asignadas a los ligantes desaparecen, y solo en las relaciones molares 1:4 y 1:2 se observa una banda de absorción centrada en 374nm correspondiente a las transferencias de carga. En la región del infrarrojo cercano (Figura 18, inserto) para las cuatro relaciones molares ligante/metal utilizadas se observan dos bandas de absorción anchas, la primera centrada en 920nm asociada a la



formación de nanopartículas sulfuro de cobre(I) y la segunda centrada en 1078nm relacionada con nanopartículas de sulfuro de cobre(II).

Silvester y colaboradores ^[53] reportan que la banda de absorción del sulfuro de cobre(II) nanoestructurado presenta un máximo en un rango de 1000-1100nm y que la posición depende de la morfología de la nanoestructura, además de que la absorción entre 800-900nm puede ser asociada al sulfuro de cobre(I), que es un compuesto intermedio en la formación del CuS.

En los resultados mostrados en la figura 18, comparando las absorbancias de las bandas asignadas a Cu₂S y CuS se puede deducir que la formación de CuS aumenta respecto a Cu₂S cuando la relación ligante/metal es mayor.

Con la información obtenida de los espectros de UV-Vis-NIR de las diferentes relaciones molares ligante/metal utilizadas en la síntesis de las nanopartículas, se concluye que se obtuvieron partículas de sulfuro de cobre(II) y sulfuro de cobre(I), y los DTC's actúan como estabilizantes de la partícula. Además se observa que conforme aumenta la presencia de sulfuros en la disolución desaparece la presencia del DTC, lo cual nos indica que el ligante se va descomponiendo.

Dicha descomposición puede explicarse mediante la figura 19. Las características ácidas del H-N del ditiocarbamato permitirían se abstracción por una base, lo cual generaría la descomposición del DTC en un isotiocianato y sulfuro de cobre. La presencia del isotiocianato en la disolución se confirmó en los espectros de infrarrojo de la misma donde se observa un pico ancho en 2094cm⁻¹(Figura 20).

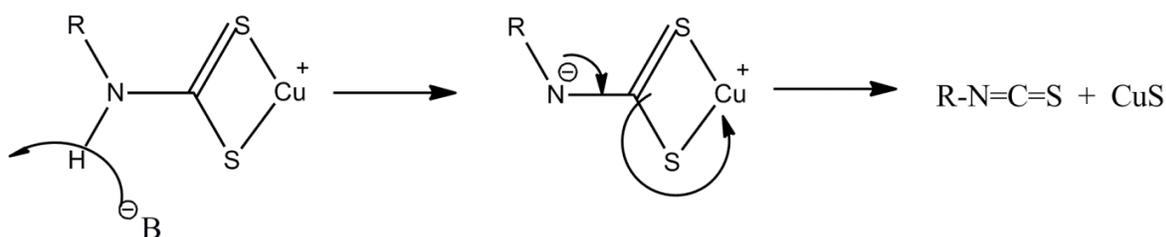


Figura 19. Mecanismo de descomposición del ditiocarbamato

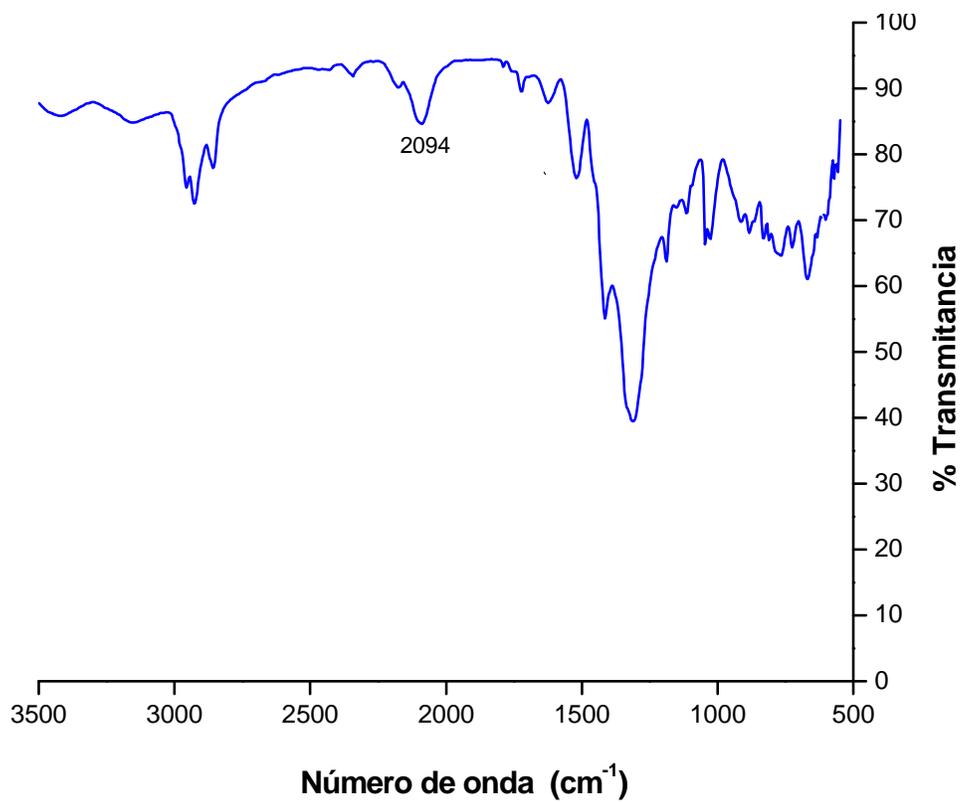


Figura 20. Espectro de FTIR de la disolución de NP16



c) Estudios de microscopia SEM y EDS de las nanopartículas

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) consiste en la generación de una imagen de electrones secundarios y retrodispersos mediante el barrido de un haz de electrones acelerados y enfocados sobre la superficie. Esta técnica permite observar además de la topografía, cambios en la densidad y composición superficial hasta profundidades máximas del orden de 1 μm , dependiendo de la densidad de la muestra. Se realizó la caracterización de los productos obtenidos mediante SEM para obtener información morfológica y estructural de los ligantes, complejos y nanopartículas. Además por EDS, se obtuvo el mapeo químico de la superficie de los productos obtenidos.

Las diferencias morfológicas entre los ligantes, complejos y nanopartículas, así como el efecto del cambio en la cadena alquílica de la amina precursora en los diferentes compuestos se pueden observar en las figuras 21 a 28. Donde se reportan las morfologías de los ligantes en las figuras 21-22, los complejos en las figuras 23-25 y las nanopartículas en las micrografías de las figuras 24-26.

En las micrografías de las figuras 21 y 22 correspondientes a los ligantes ditiocarbamato D12 y D18, se observan estructuras laminares. H. van Poppel ^[9] reporta que los ligantes ditiocarbamato son un sólido blanco en forma de hojuelas o escamas (flakes). Adicionalmente se observan en algunas zonas acumulación de carga que puede ser atribuida a que los ligantes no son conductores de electricidad.

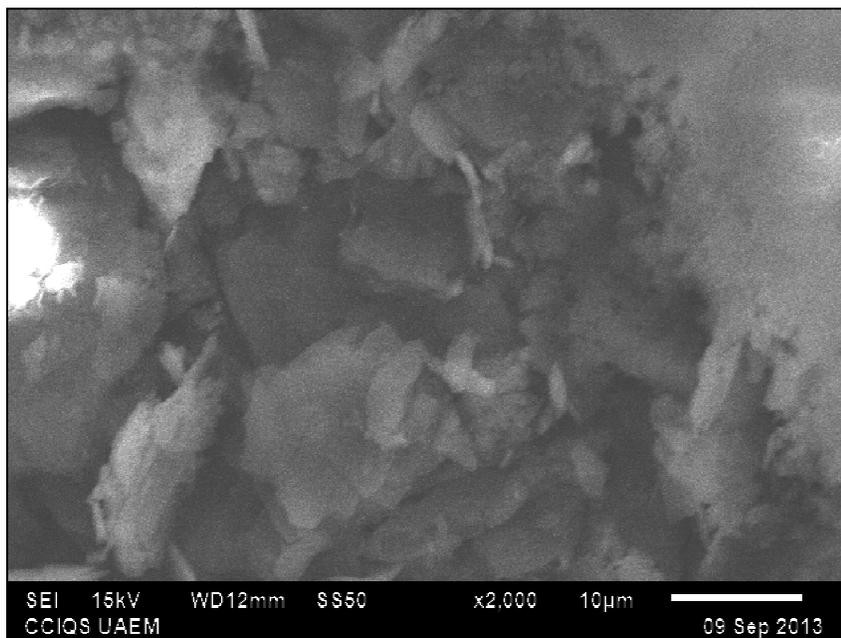


Figura 21. Micrografía representativa de SEM del D12 a 2000x.

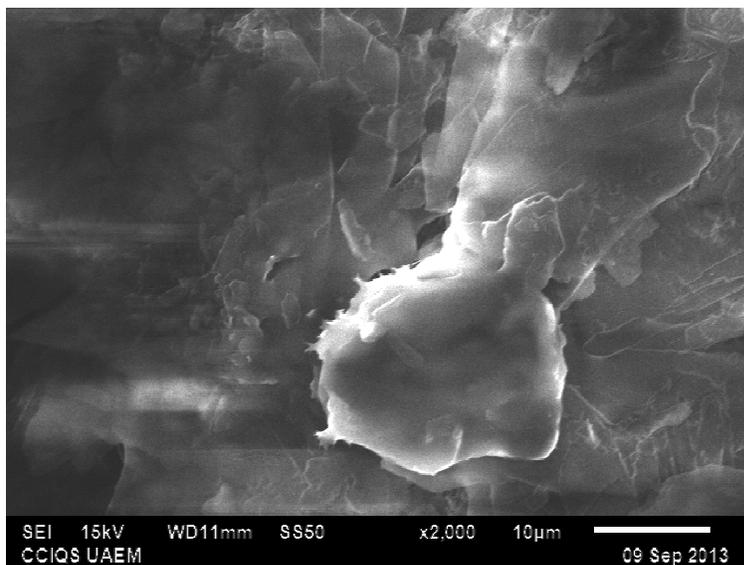


Figura 22. Micrografía representativa de SEM del D18 a 2000x.

Se puede apreciar que la morfología entre los ligantes y los complejos es diferente. En las figuras 23-25 correspondientes a los n-alquiditiocarbamatos de cobre(II) se observan partículas granuladas de tamaño variado, donde cada grano se encuentra formado por grupos de escamas compactadas. Una de las diferencias que se pueden observar entre los ligantes y los complejos es que a pesar de que se obtuvieron bajo las mismas condiciones, en las micrografías de los complejos se aprecia menor acumulación de carga, asociado al centro metálico presente en estos compuestos.

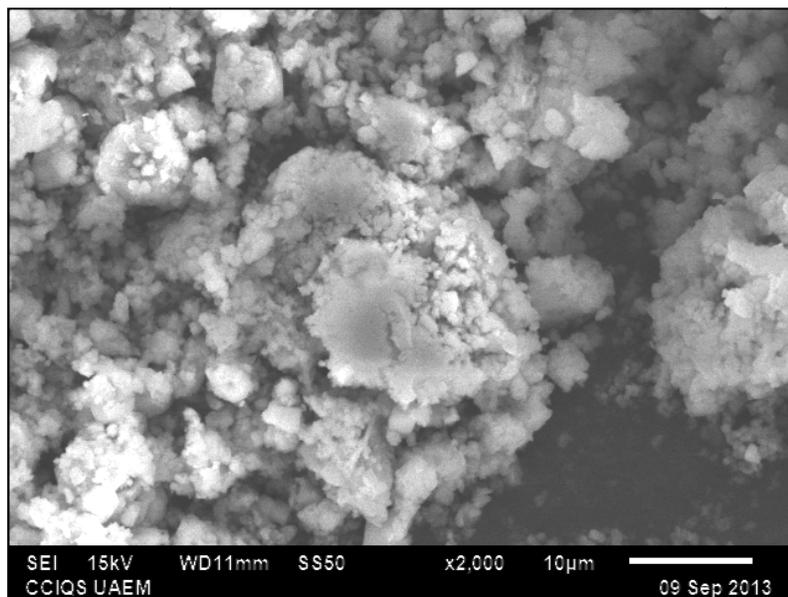


Figura 23. Micrografía representativa de SEM del DCu6.

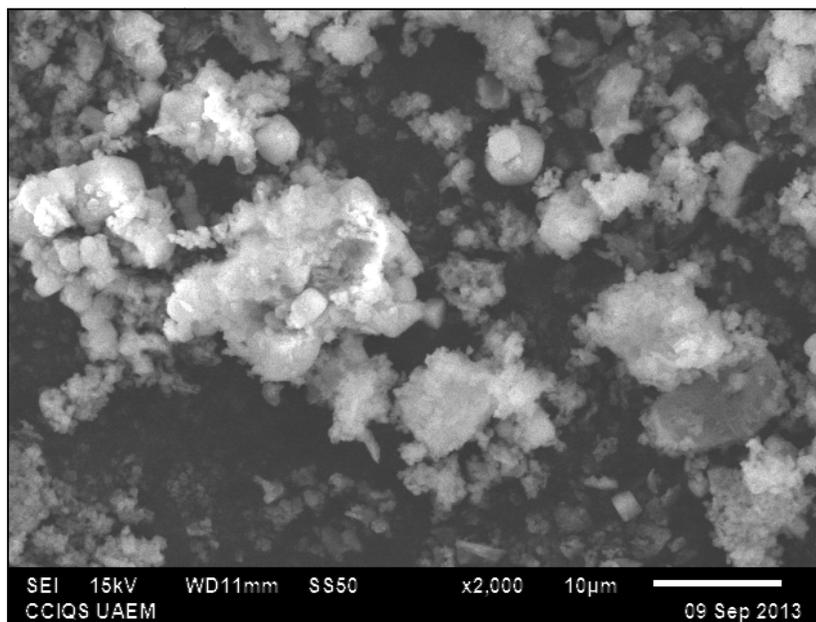


Figura 24. Micrografía representativa de SEM del DCu12.

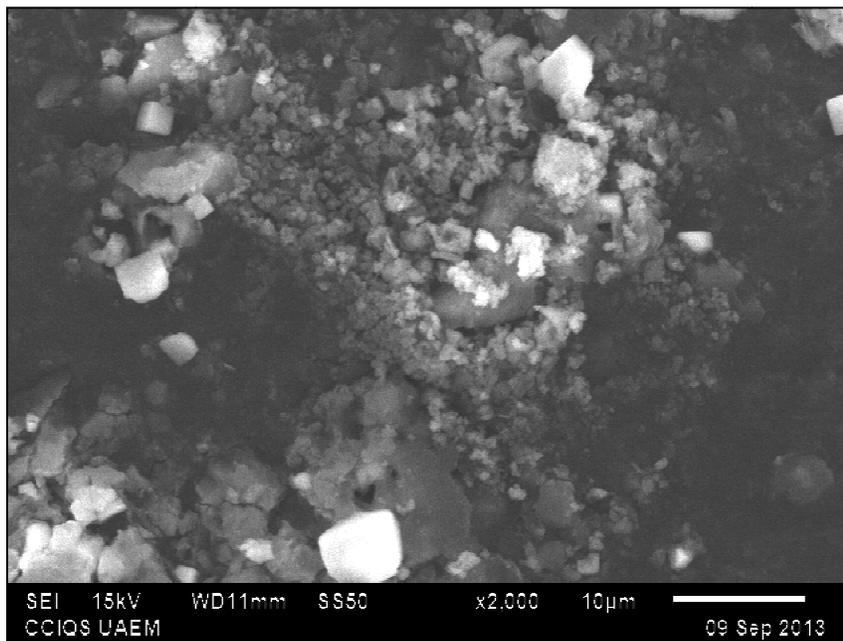


Figura 25. Micrografía representativa de SEM del DCu18. (a) 2000x, (b) 5000x.



En las micrografías de las figuras 26-28 se muestra la morfología de las nanopartículas sintetizadas. Para las nanopartículas sintetizadas a partir del n-hexadecilditiocarbamato de cobre(II) (Figura 26) se observan aglomerados de estructuras laminares de varios tamaños, y no hay zonas con acumulación de carga lo que puede dar indicios que es un compuesto con propiedades conductoras diferentes al complejo. En la figura 27 correspondiente a la micrografía de las nanopartículas NP12 se observan aglomerados de partículas granulares y algunas láminas de tamaño micrométrico. La micrografía correspondiente a las nanopartículas N18 (Figura 28) no muestra un cambio sustancial en la morfología en comparación con el complejo DCu18 y se observan zonas con acumulación de carga que están relacionados con el ligante.

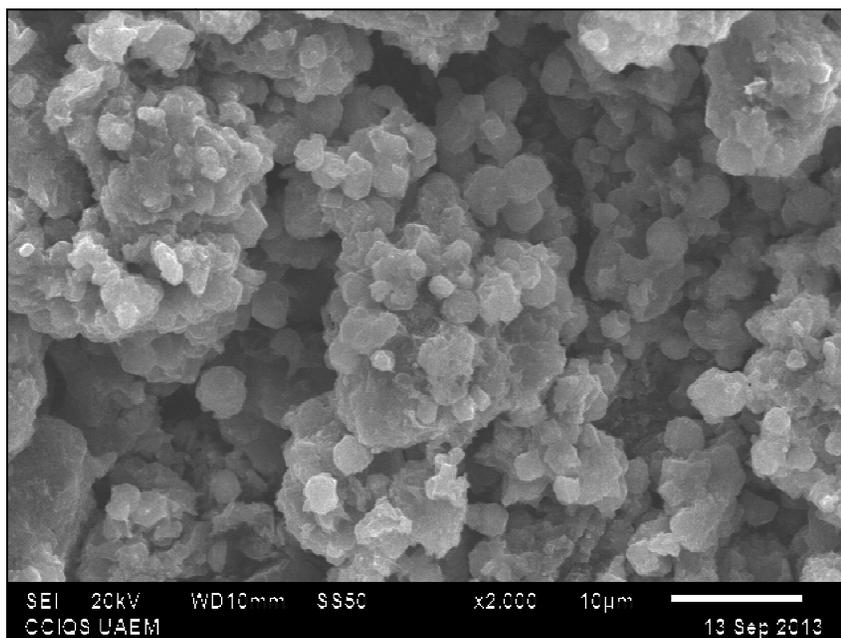


Figura 26. Micrografía representativa de SEM del NP6.

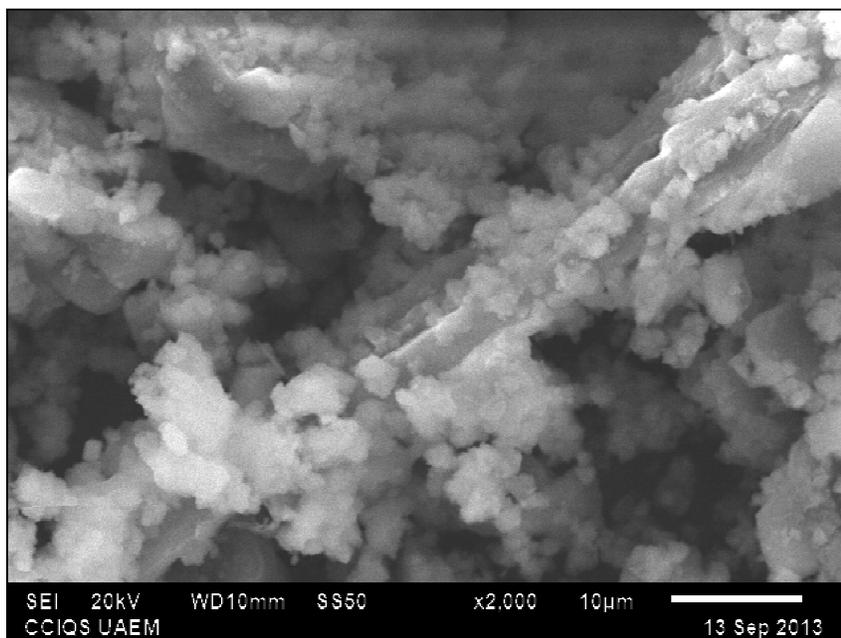


Figura 27. Micrografía representativa de SEM del NP12.

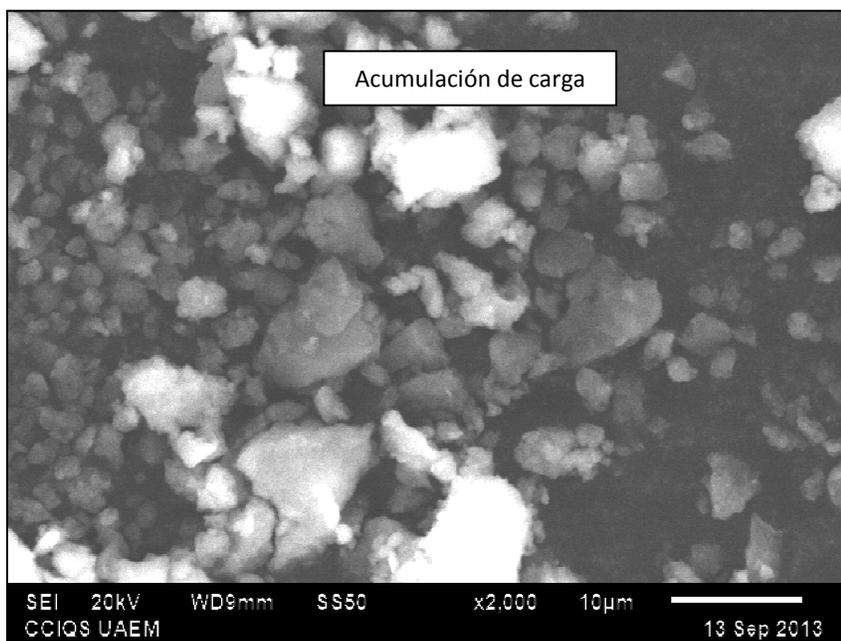


Figura 28. Micrografía representativa de SEM del NP18.



Kumar ^[54] y Zou ^[55] sintetizaron sulfuro de cobre(II) nanoestructurado utilizando como agente precursor tiourea, de estructura parecida a los DTC, obteniéndose diferentes morfologías al cambiar el disolvente y la sal precursora. Cuando usaron cloruro de cobre(II) y etanol como disolvente, resultan aglomerados de estructuras laminares, que son similares con la morfología observada en las micrografías de NP6 y NP12 (Figura 26 y 27).

Se realizó un mapeo en EDS (Figura 29) para observar cómo está presente la distribución de los elementos en la muestra y se distingue que hay una relación espacial entre la ubicación del cobre y el azufre. Se puede concluir que relacionando las áreas que ocupa cada elemento, tenemos las nanopartículas y el ligante, siendo una manera cualitativa de decir que estos elementos están asociados.

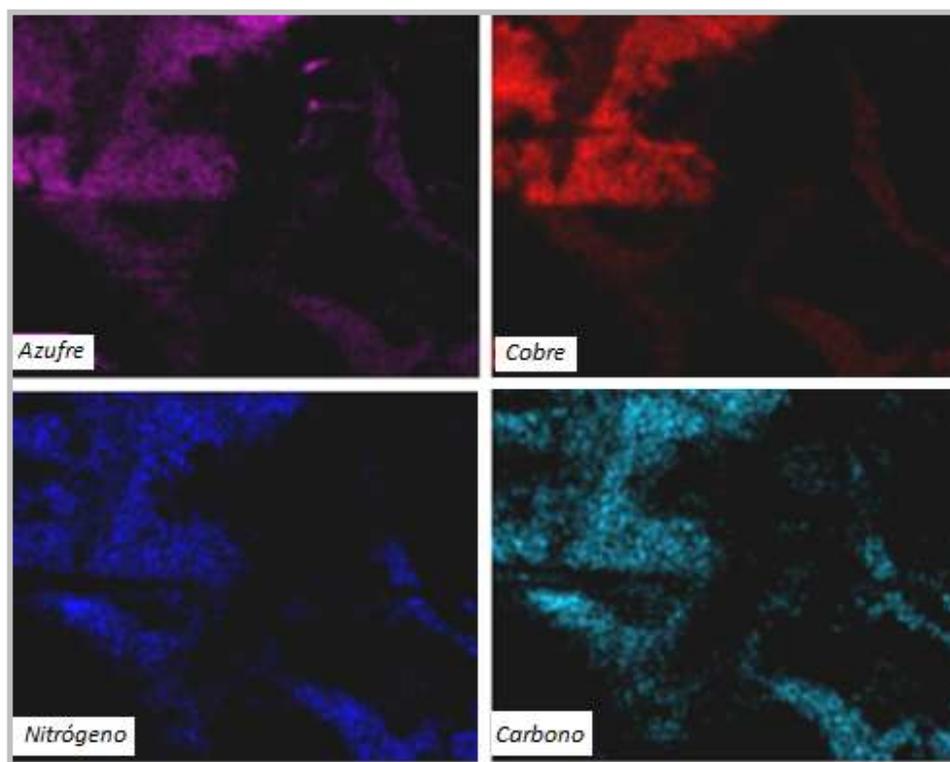


Figura 29. Mapeo de nanopartículas NP16

También se obtuvieron espectros de EDS, para realizar una estimación semicuantitativa de los elementos presentes en las muestras. En la figura 30 se muestra un espectro representativo de las nanopartículas y en la tabla 5 el porcentaje en peso obtenido de los análisis de las nanopartículas (NP6, NP12 y NP18)

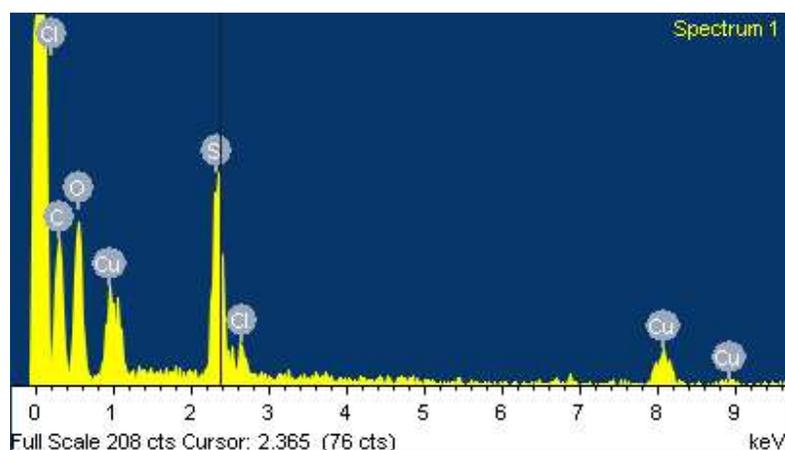


Figura 30. Espectro de EDS de NP12

Tabla 3. Resumen de los porcentajes en peso y atómicos obtenidos de EDS de las nanopartículas (NP6, NP12 y NP18)

Elemento	NP6		NP12		NP18	
	%peso	%atómico	%peso	%atómico	%peso	%atómico
C			21.40	28.56	51.09	63.74
S	14.49	11.61	5.60	2.8	4.86	2.27
Cl	15.46	11.20	0.79	0.36		
Cu	23.72	9.59	5.44	1.37	5.16	1.22
O	32.48	52.14	66.76	66.9	38.89	32.78
Na	13.85	15.47				
Total:	100	100	100	100	100	100

Con la cuantificación en porcentaje en peso (%w) del EDS, se concluye que hay una relación 1:1 en peso entre el azufre y el cobre en todos los casos, correspondiente a la estequiometría del sulfuro de cobre (II). Están presentes también Cl, Na y O, que provienen de los precursores. Adicionalmente el oxígeno, puede estar formando óxido de cobre (II).

d) Estudios de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas

La técnica principal para describir características de materiales nanoestructurados como morfología, tamaño, polidispersidad (de tamaño y forma), es la microscopía electrónica de transmisión.

La figura 31a, muestra la micrografía del producto de la síntesis de las nanopartículas NP6 a partir del DCu6 (n-hexilditiocarbamato de cobre(II)), se observa la presencia de nanopartículas dispersas con un diámetro promedio de $4.82 \pm 1.03 \text{ nm}$, que pueden ser corroboradas con la micrografía de la figura 31b. Las micrografías fueron colectadas en un microscopio termoiónico (JEM2100) y uno de emisión de campo (JEM2010-F) operado a 200kV.

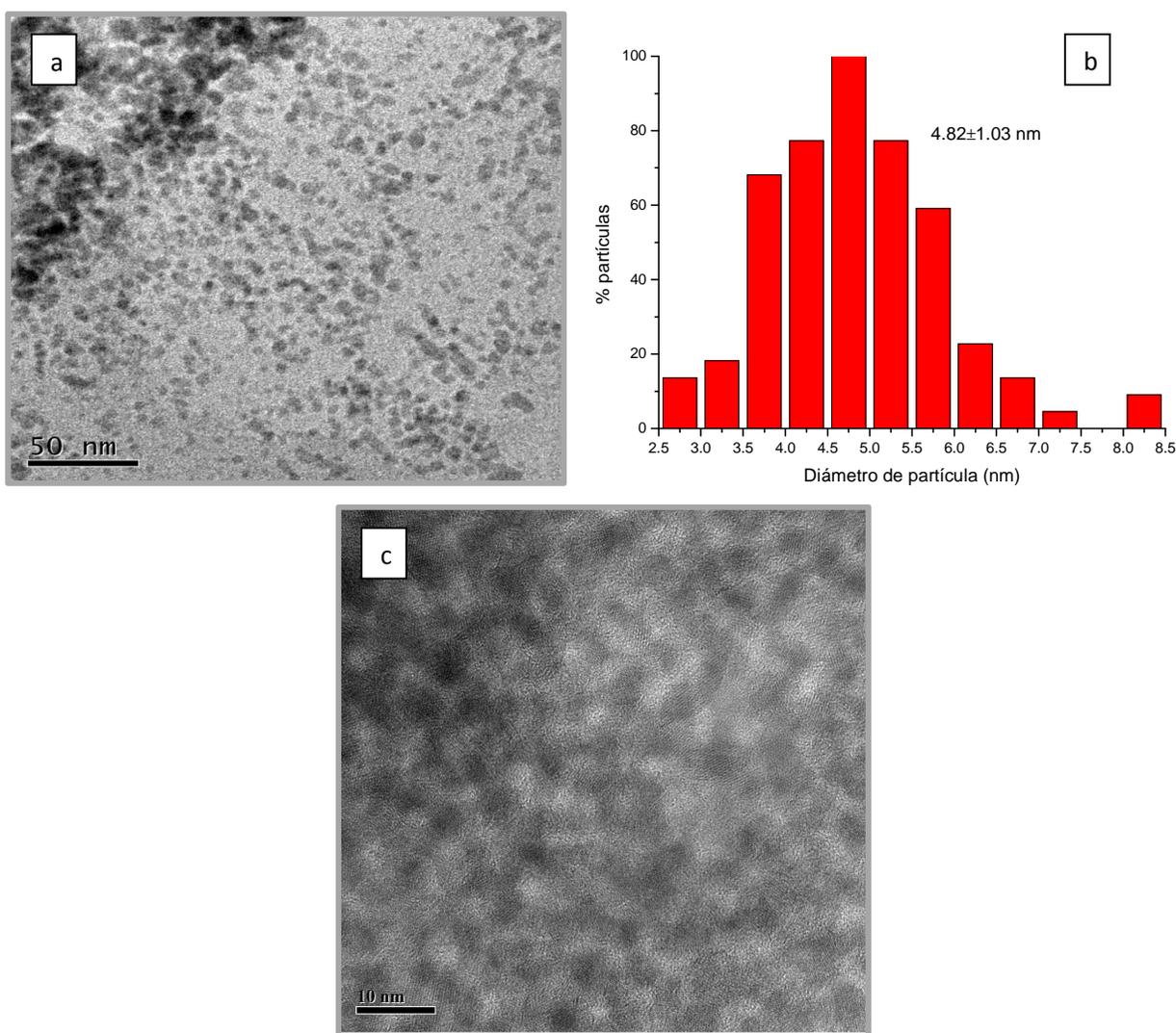


Figura 31. (a) y (c) Micrografías de nanopartículas (NP6) de la síntesis a partir del DCu6. (b) Histograma de distribución de tamaños



En las figuras 31 (a) y (c), se distingue que las nanopartículas tienen una morfología similar y una distribución de tamaño uniforme. Las formas son principalmente elipsoidales, aunque también se observan cuasi-esferas, lo que sugiere que el ligante D6 tiene un efecto positivo en el control de tamaño y forma.

En la micrografía de la figura 31c se observa en algunas zonas desenfocada, lo que puede estar asociado a que la muestra presenta diferentes alturas, causadas por un apilamiento de las nanopartículas. También puede relacionarse a la presencia de material orgánico asociado al ligante utilizado en la síntesis (D6), que puede estar estabilizando la superficie de la partícula evitando que coalescan.

A pesar de haber tomado la micrografía con equipo TEM de emisión de campo, el desenfoque aún se presenta en la muestra, siendo más intenso en los límites de cada estructura nanométrica, lo cual puede asociarse a la presencia de moléculas orgánicas, en nuestro caso el D6, que controla la forma y el tamaño. Si el DTC se retira por completo de la muestra, estas empiezan a coalescer. El proceso de remoción completo del ligante de las nanopartículas no es sencillo y se requiere de disolventes orgánicos. Cuando esto se logra las partículas empiezan a coalescer lo cual prueba la afinidad que tiene el grupo S=C-S con la superficie del cobre, logrando así un efecto pasivante durante la formación de las nanopartículas y su consecuente control morfológico.

En la figura 32 se muestra una micrografía de alta resolución de las nanopartículas NP6, a partir de la cual se determinaron las distancias 1.96 \AA y 2.01 \AA , correspondientes a los planos $(\bar{1}12)$ y $(30\bar{8})$ de la tenorita (CuO) (tarjeta JPCDS 05-0661), en que tiene un sistema cristalino monoclinico, con parámetros de celda unitaria $a=4.694$, $b=3.4250$ y $c=5.1290$. La distancia de 1.75 \AA corresponde al plano (108) de la covelita (CuS) (tarjeta JPCDS 03-0724) en un sistema cristalino hexagonal, con parámetros de celda $a=b=3.82$ y $c=16.43$.

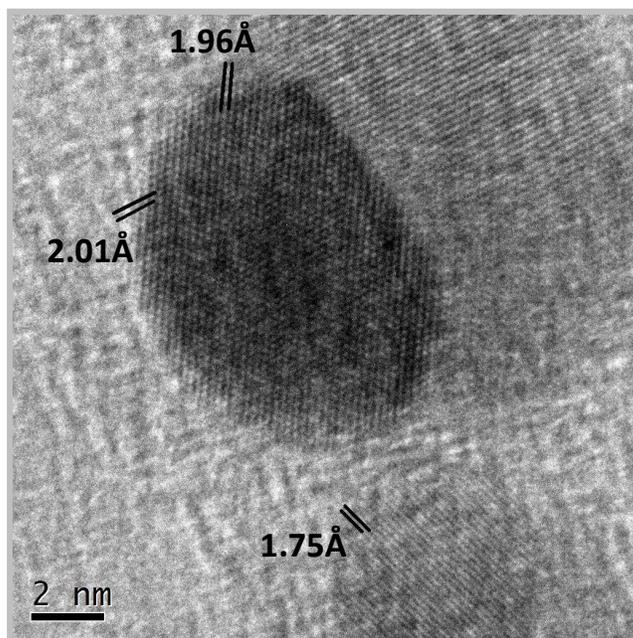


Figura 32. Micrografía de alta resolución de nanopartículas NP6 sintetizadas a partir del DCu6

La fase cristalina identificada para NP6 se confirmó con la imagen de microscopia electrónica de alta resolución (Figura 33). Las distancias interplanares 2.14Å y 2.34Å , se asocian a los planos (106) y (105) respectivamente, según la tarjeta JPCDS 03-0724, que corresponde a la covelita (CuS).

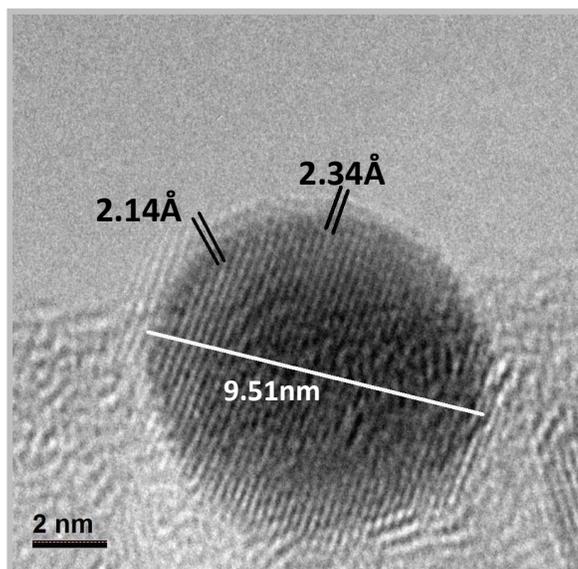


Figura 33. Micrografía de de alta resolución de nanopartículas (NP6) sintetizadas a partir del DCu6, las distancias corresponden a la covelita (CuS) (JCPDS 03-0724)



En la micrografía de la figura 34, se muestran las nanopartículas NP12, sintetizadas a partir del n-dodecilditiocarbamato de cobre(II), se observó que hay partículas con una distribución uniforme de tamaños, con diámetro promedio de $6.25 \pm 1.23 \text{ nm}$ y morfologías tanto elipsoidales como esféricas. Se identifica una fase orgánica que puede asociarse al ligante, el cual permite un buen control morfológico sobre las partículas. aunque probablemente permita la difusión de iones Cu^{2+} , al interior de la partícula desde su acumulación primaria, razón por la cual el control sobre el tamaño no sea bueno para el caso de ligante D12.

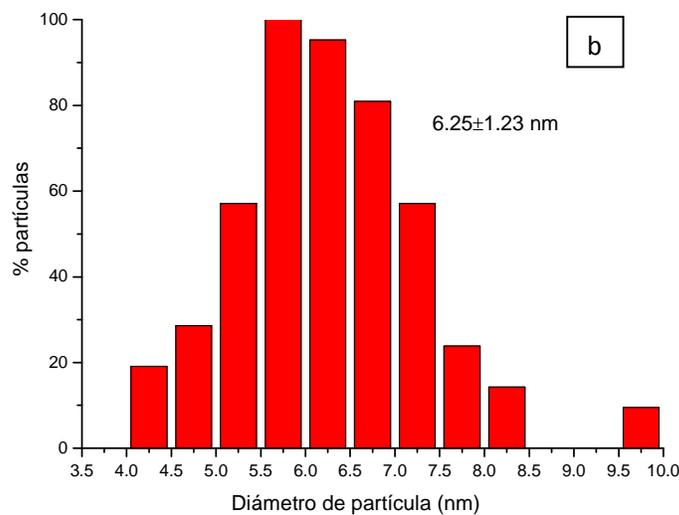
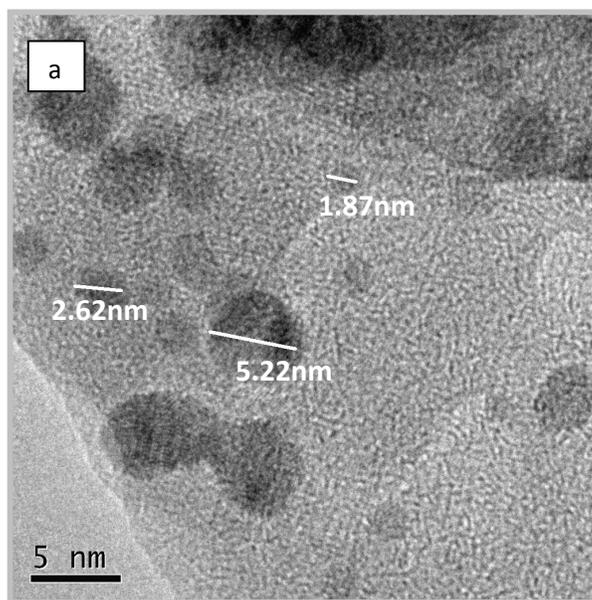


Figura 34. (a) Micrografía de nanopartículas (NP12) sintetizadas a partir del DCu12. (b) Histograma de distribución de tamaños



En la figura 35, se observan las nanopartículas NP18 sintetizadas a partir del DCu18 (n-octadecilditiocarbamato de cobre(II)), que al igual que las NP12 tienen una morfología más esférica y distribución de tamaños uniforme con un diámetro de partícula promedio de $7.24 \pm 1.60 \text{ nm}$.

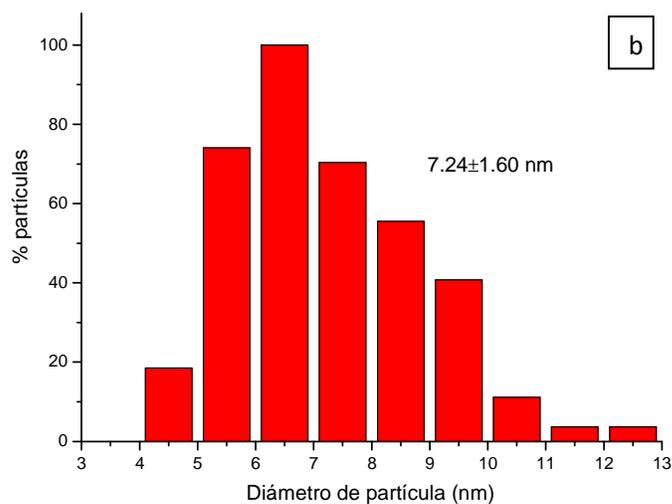
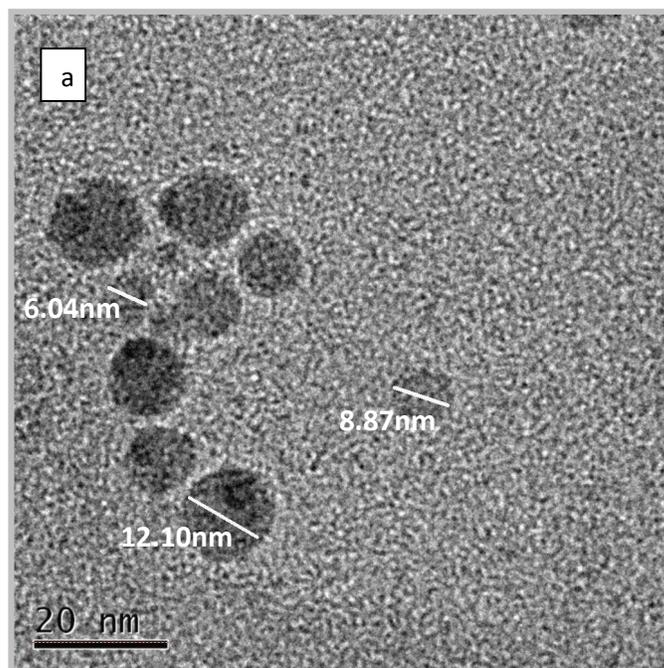


Figura 35. (a) Micrografía de nanopartículas (NP18) sintetizadas a partir del DCu18. (b) Histograma de distribución de tamaños

Al incrementar el tamaño de la cadena alquílica en los ligantes de DTC, se observa un mejor control morfológico, hacia partículas esféricas o cuasi-esféricas, un mayor tamaño promedio, pero una distribución de tamaños más amplia. Es probable que una cadena alquílica mayor favorezca el rompimiento del enlace C-S, incrementando el tamaño de la nanopartícula. Por otro lado las cadenas pequeñas pueden formar una capa más estable en la superficie de la partícula limitando el crecimiento en dichos planos, lo cual podría generar estructuras menos simétricas.

De la síntesis realizada con las diferentes relaciones molares de ligante/sal precursora, utilizando como ligante el n-hexadecilditiocarbamato, se estudiaron por TEM y STEM las nanopartícula obtenidas en las diferentes condiciones.

En la Figura 36a se observa que en la relación 1:4 ligante/sal precursora, se observan partículas de tamaño y morfología homogénea, con diámetros menores a 10nm. En la Figura 36b se observa que la nanopartícula presenta en la superficie material orgánico lo cual que nos confirma la presencia del ligante como pasivante de la superficie.

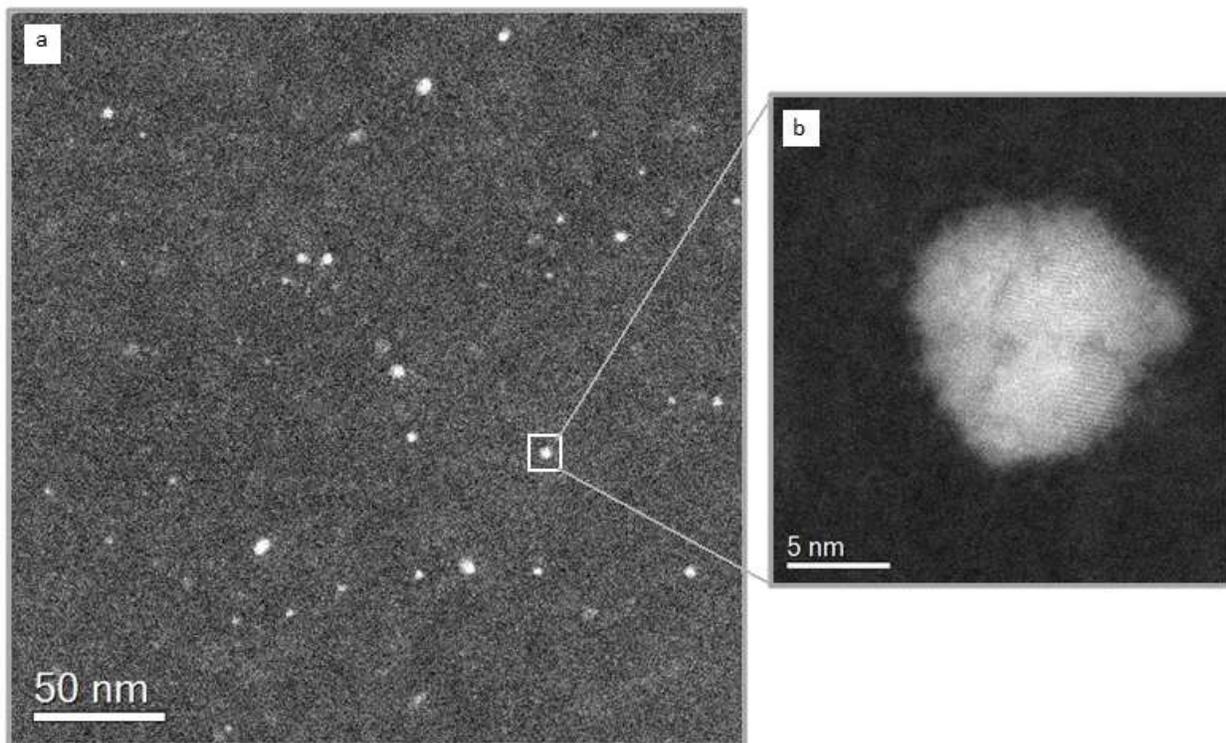


Figura 36. Micrografía de STEM (HAADF) de la relación molar ligante/sal precursora 1:4 (NP16)

En las micrografías de las figuras 37 y 38, se indican las distancias interplanares de las nanopartículas

NP16, que corresponden a óxido de cobre (II), CuO, fase tenorita (JPCDS 05-0661) y sulfuro de cobre (II), CuS, fase covelita (JPCDS 03-0724), respectivamente. En la figura 38, también se observa a la nanopartícula rodeada de material orgánico que relacionado con las caracterizaciones de las espectroscopias corresponde al ligante.

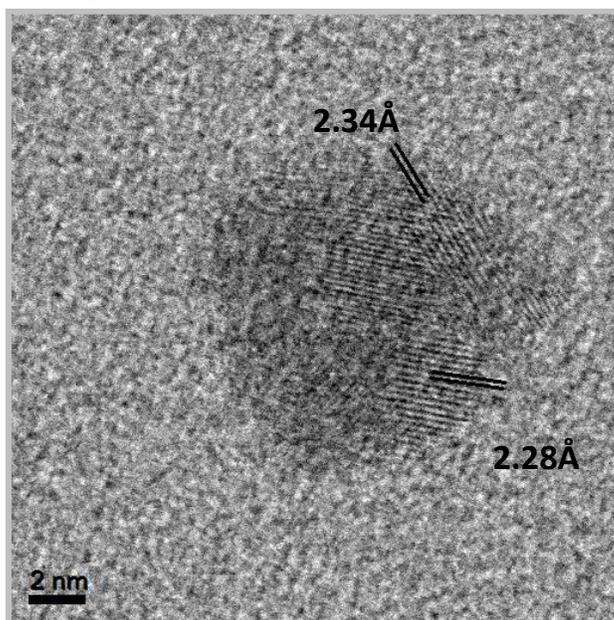


Figura 37. Micrografía de STEM (BF) de NP16 obtenidas con una relación molar ligante/metal 1:4. Las distancias interplanares corresponden óxido de cobre(II), tenorita (JPCDS 05-0661)

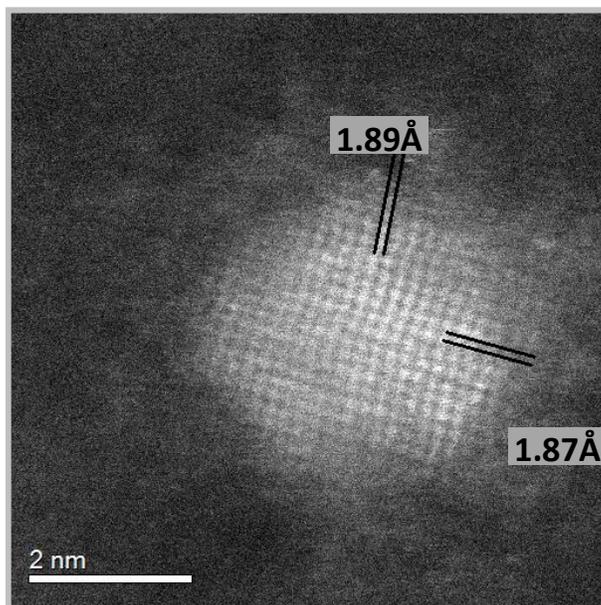


Figura 38. Micrografía de STEM (HAADF) de NP16 obtenidas con una relación molar ligante/metal 1:4. Las distancias interplanares corresponden a sulfuro de cobre(II), covelita (JPCDS 03-0724)



La micrografía de la figura 39, se muestran las nanopartículas sintetizadas con la relación molar 1:2 ligante/metal, la distancia mostrada corresponde al plano (006) de la fase de covelita (CuS), y en la parte superior se observa un cambio de contraste que se asocia a material orgánico que se encuentra en la superficie de la nanopartícula, que puede ser corroborado en las micrografías de la figura 40.

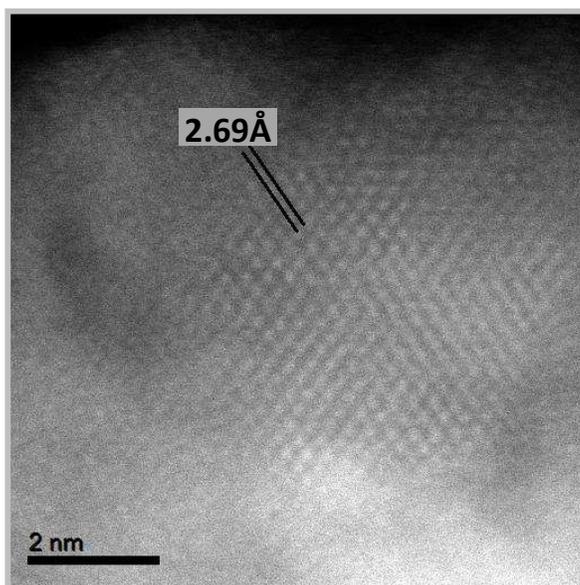


Figura 39. Micrografía de STEM (HAADF) de NP16, relación molar 1:2 ligante/metal. La distancia interplanar corresponden a sulfuro de cobre(II), covelita (tarjeta JPCDS 03-0724)

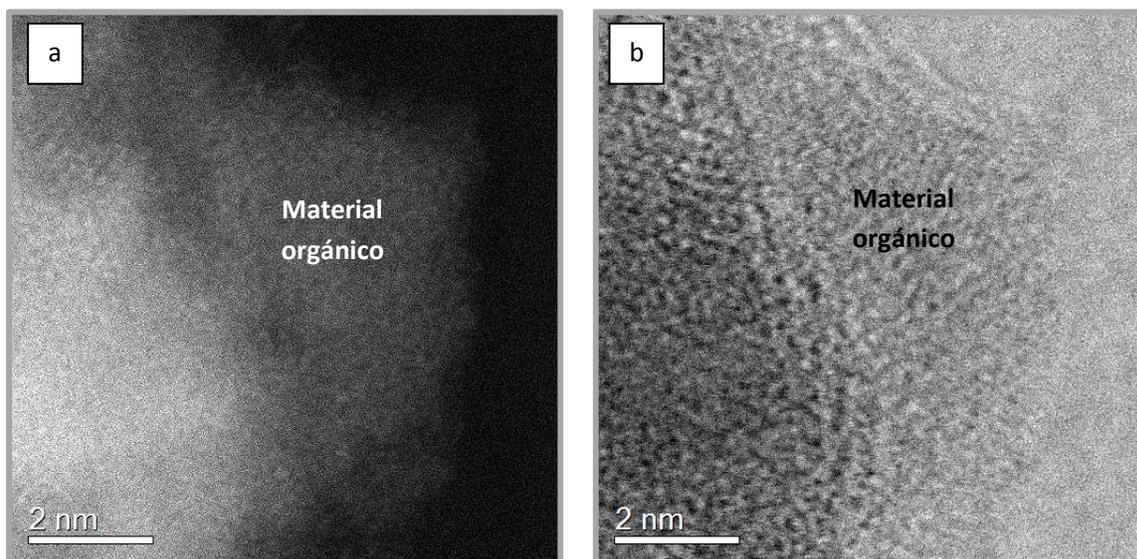


Figura 40. Micrografía de STEM (a) HAADF y (b) BF; de NP16, relación molar 1:2 ligante/metal



La figura 41, corresponde a la micrografía de alta resolución de NP16 con la relación molar 1:1, en la que se muestran los planos $(\bar{1}12)$, (200) y (111) con las distancias 1.95Å, 2.29Å y 2.31Å respectivamente, referidos a óxido de cobre(II), tenorita (JPCDS 05-0661).

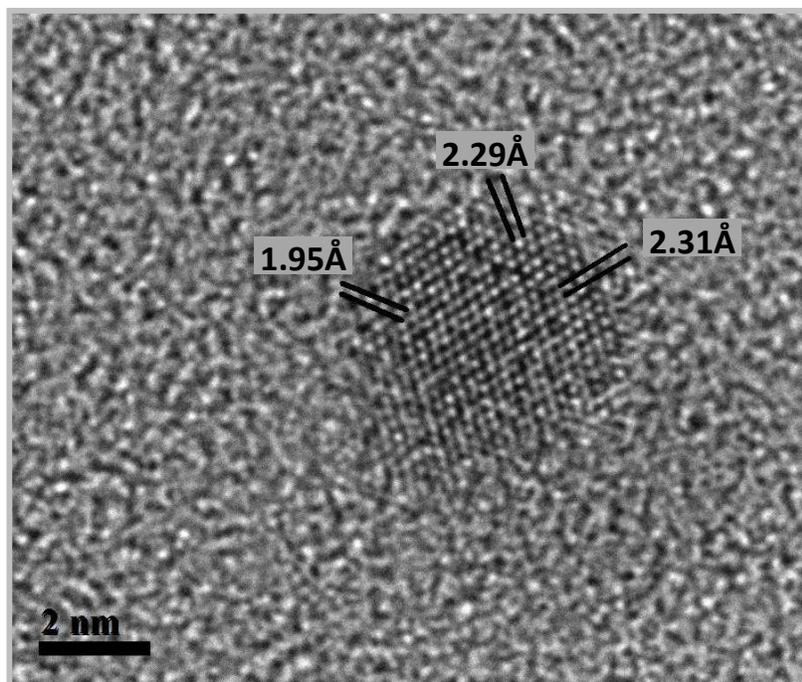


Figura 41. Micrografía de HRTEM de NP16, obtenidas con la relación molar 1:1 ligante/metal. Las distancias interplanares corresponden al óxido de cobre(II), tenorita (JPCDS 005-0661)

Adicional a las partículas dispersas de óxido de cobre(II) y sulfuro de cobre(II) con morfologías y tamaños homogéneos, se observó en las muestras que independientemente de la relación usada, había aglomerados de nanopartículas (Figura 42). En la micrografía se ve un ordenamiento de varias partículas, las cuales fueron asociadas al efecto del ditiocarbamato como surfactante, ya que la concentración empleada en la preparación debe ser mayor a la concentración micelar crítica (CMC) del ligante. Cabe hacer mención que no existen datos de la CMC de los ditiocarbamatos empleados en el presente trabajo, por lo que se abre con ello un área para explorar este fenómeno.

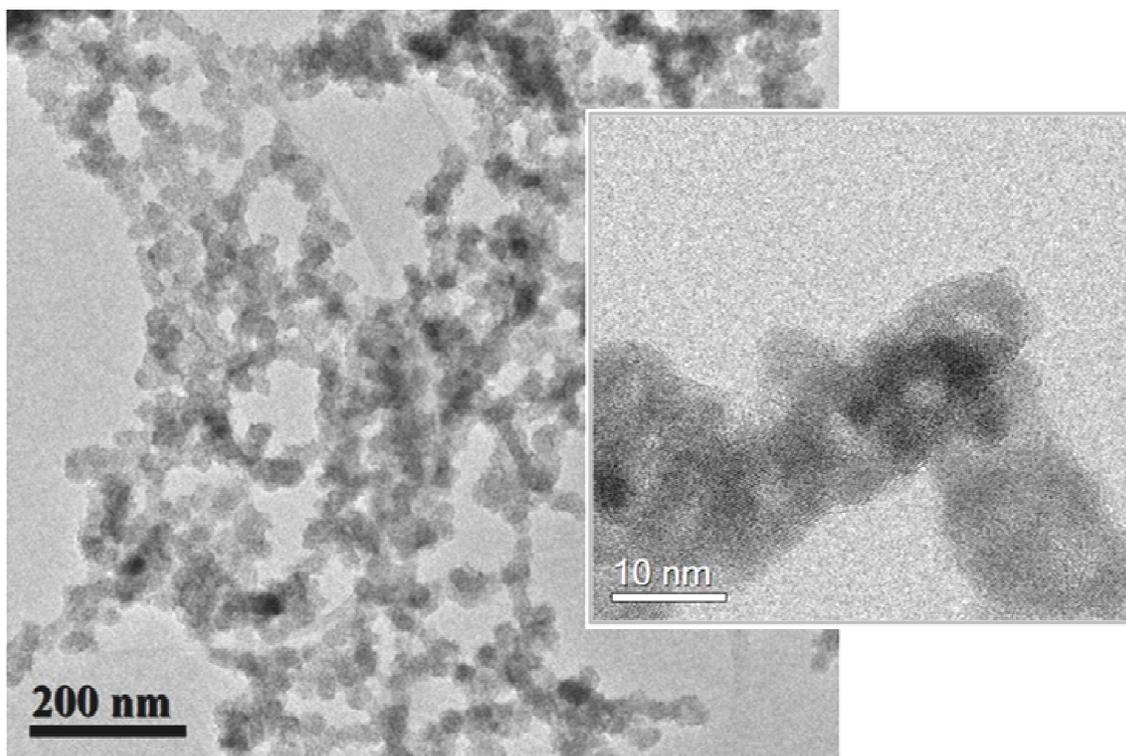


Figura 42. Micrografía de STEM (BF) de NP16, con una relación molar 3:2 ligante/metal

Con la caracterización realizada mediante microscopía electrónica de transmisión se concluye que se obtienen partículas con una distribución de tamaños promedio menores de 10nm, con morfologías elipsoidales, esféricas y cuasi-esféricas; características controladas por el largo de la cadena alquílica presente en el ditiocarbamato.

Estas nanopartículas presentan un halo en la superficie que corresponde a material orgánico relacionado con el ligante, el cual está actuando como pasivante, evitando que se presente el fenómeno de coalescencia.

Realizando los estudios cristalográficos las fases encontradas en las micrografías de TEM de alta resolución, estas corresponden a sulfuro de cobre(II), (covelita), y óxido de cobre(II), (tenorita), que corroboran los datos obtenidos en la caracterización mediante espectroscopia.



Conclusiones generales

En el presente trabajo se desarrollo un método rápido y eficiente para la formación de nanopartículas de sulfuro de cobre(II), a partir de la generación in situ de ditiocarbamatos.

Los ditiocarbamatos juegan diferentes roles en este sistema:

- a) Como estabilizante de las nanopartículas a través de complejos CuDTC en interacción con la nanopartícula.
- b) Como generador de las nanopartículas de sulfuro de cobre, por su descomposición.
- c) Al incrementar la cadena alquílica de los DTC se presenta un mejor control morfológico hacia partículas esféricas o cuasi-esféricas, un mayor tamaño promedio, pero una distribución de tamaños más amplia.

Al utilizar diferentes relaciones ligante/metal un mayor valor de ésta genera la formación de CuS respecto de Cu₂S. En relaciones ligante/metal altas se forman agregados de nanopartículas debido a la interacción de las cadenas del ditiocarbamato debido posiblemente a una mayor CMC.

La hipótesis propuesta “Debido a la obtención de nanopartículas metálicas utilizando sales de ditiocarbamatos y a los estudios sobre el tamaño de la partícula en función del largo de la cadena del surfactante, se propone que la relación ligante/metal precursor y la longitud de la cadena del ligante ditiocarbamato controlará el tamaño de nanopartículas de cobre” resultó parcialmente acertada.

La obtención de nanopartículas metálicas de plata y rutenio utilizando in situ DTC de cadena larga se ha reportado con buenos resultados. Los complejos de cadmio (II) y rutenio (III) de ditiocarbamatos dialquílicos son más estables que los complejos con DTC monoalquílicos, debido a que estos últimos presentan descomposición del ligante para general sulfuros metálicos. Solo existe un reporte de nanopartículas de cobre con DTC dialquílicos obtenidos por reducción con hidracina. Con base en dicho artículo se propuso la obtención de nanopartículas de cobre con DTC monoalquílicos, sin tomar en cuenta que estos no pueden estabilizar la formación de nanopartículas de cobre sino que permite la obtención de óxidos, además de que pueden generar sulfuros por su descomposición. Esto es un fallo importante en nuestra hipótesis.

Por otro lado, la longitud de la cadena del DTC mostró influencia en el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas, aun cuando estas fueron de sulfuros y óxidos de cobre. A mayor tamaño de la cadena se forman nanopartículas de tamaño promedio más grande. Esto puede racionalizarse considerando que los DTC de cadena larga actúan como surfactantes y por lo tanto en una solución



polar como la que se trabajó forman miscelas con la cabeza polar hacia afuera de la misma. Por lo tanto la complejación con los iones Cu^{2+} y su descomposición para formar las nanopartículas está influida por el tamaño de la miscela y este por el largo de la cadena del DTC. Entonces a pesar de obtener nanopartículas de sulfuros de cobre, se cumplió la consideración en la hipótesis de que la longitud de la cadena controlaría el tamaño de la nanopartícula.

El estudio de las diferentes relaciones ligante/metal precursor mostró que a mayor cantidad de ligante se presenta una mayor agregación de nanopartículas de óxidos y sulfuros de cobre. Sin embargo quedó pendiente la determinación del tamaño de las nanopartículas obtenidas por lo que no se puede llegar a una conclusión en esta parte de la hipótesis

En lo referente a los objetivos, se logró la preparación de los ligantes DTC de cadena larga con 6, 12, 16 y 18 átomos de carbono. Sin embargo la obtención de nanopartículas de cobre no se logró, debido a lo expuesto anteriormente y a que se trabajó en atmósfera abierta no se pudo controlar la formación de óxidos de cobre en el proceso de reducción. Por otro lado, es bien conocido que el BH_4^- reacciona con alcoholes para formar además de hidrógeno, ésteres B(OR)_3 y alcóxidos (RO^-) .^[55,56] Las características básicas de ésta última especie podrían abstraer el protón de los ditiocarbamatos de cobre, acelerando su descomposición y la formación de sulfuros de cobre. Los ésteres B(OR)_3 son compuestos líquidos solubles en alcoholes por lo que probablemente se eliminaron durante el proceso de purificación de las nanopartículas.

Perspectivas futuras

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo se pone de manifiesto nuevos supuestos de estudio. Uno de ellos sería el uso de complejos metálicos de monoalquilditiocarbamatos como precursores en la obtención de nanopartículas de sulfuros. También proponerse el estudio de diferentes condiciones de reacción (disolventes, concentraciones, tiempos de reacción, temperatura, etc) en la obtención de nanopartículas de sulfuros metálicos de diferentes tamaños y morfologías.

El trabajo presenta como perspectivas a futuro el estudio de control morfológico a través del uso de diferentes disolventes, así como de la determinación de la CMC de los ligantes, y la utilización de diferentes concentraciones de estos.



Apéndice: Tarjetas JPCDS

Name : 00-003-0724		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted	
CuS		<i>a</i> (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Copper Sulfide Covellite		3.39000	40		
		3.21000	40	1	0
		3.03000	80	1	0
		2.85000	100	1	0
		2.77000	80	0	0
		2.59000	20	1	0
		2.41000	40	1	0
		2.23000	20	0	0
		1.99000	100	1	1
		1.74000	70	1	0
		1.59000	60	1	1
		1.46000	20	1	0
		1.39000	20	1	1
		1.30000	40	2	0
		1.28000	20	0	0
		1.21000	40	1	0
		1.16000	20	0	0
		1.10000	60	2	1
		1.06000	40	1	0
		1.02000	40	3	0
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 95.61			
S.G. : P63/mmc (194)		Volume [CDJ] = 205.68			
<i>a</i> = 3.80200		<i>Dx</i> = 4.631			
<i>c</i> = 16.43000		<i>Dm</i> = 4.760			
Z = 6					
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS 00-006-0464. Sample Source or Locality: Specimen from Sardinia, Sardinia. Data collection flag: Ambient.					
British Museum (Natural History)					
Radiation : CuKα1		Filter :			
Lambda : 1.54050		<i>d-sp</i> : Not given			
SS/FOM : F19- 2(0.1818,60)					



Pamam : 00-005-0661		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted	
CuO		<i>d</i> (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Copper Oxide		2 75100	12	1	0
Tenorite, syn		2 53000	10	0	2
		2 52300	100	-1	1
		2 32300	56	1	1
		2 31200	30	0	0
		1 95900	3	-1	2
		1 85600	25	-2	2
		1 77800	2	1	3
		1 71400	8	0	0
		1 58100	14	0	2
		1 52500	20	-1	3
		1 41800	12	0	2
		1 41000	15	1	1
		1 37500	19	0	1
		1 30400	7	0	4
		1 26500	6	0	2
		1 26200	7	0	2
		1 19610	2	0	3
		1 16970	3	0	1
		1 16200	3	1	2
		1 15850	2	0	2
		1 15550	4	0	0
		1 12330	2	0	3
		1 09160	5	-1	1
		1 07370	2	1	3
		1 03940	1	0	4
		1 01780	3	0	4
		1 00740	4	0	3
		0 98210	1	0	2
		0 98000	4	-1	5
		0 85760	3	0	3
		0 84350	1	0	2
		0 83900	4	0	2
		0 83320	2	0	4
		0 82080	1	1	3
		0 81000	2	0	3
		0 90390	1	-5	1
Lattice : Base-centered monoclinic S.G. : C2/c (15)		Mol. weight = 79.55 Volume [CD] = 81.16 Dx = 6.510			
a = 4.68400 b = 3.42500 c = 5.12900 a/b = 1.36759 c/b = 1.49752		beta = 99.47 Z = 4 I/Cor = 1.90			
Analysis: Spectroscopic analysis: faint traces of Fe and Mg. Color: Black. Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-048-1548, higher FN. Set 48 dupe review. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Cornwall, England: R3R%-211-25.7, Disp.-Std. Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey Company. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Vickers Hardness Number: VHN100-304-339. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.					
Swanson, Talge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 49 (1953)					
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F30= 18(0.0370,46)		Filter : Beta d-sp : Not given			



Bibliografía

- [1] (a) X.Cheng, X.Zhang, H.Yin, A.Wang, Y.Xu. *Applied Surface Science*. 253 **(2006)**, 2727-2732. (b) P.Ajibade, D.Onwudiwe, M.Moloto. *Polyhedron*. 30 **(2011)**, 246-252.
- [2] M.Tong, W.Chen, J.Sun, D. Ghosh, S.Chen. *J.Phys.Chem B*. 110**(2006)**, 19238-19242.
- [3] (a) W.Chen, D. Ghosh, J.Sun, M.C. Tong, F. Deng, S. Chen. *Electrochimica Acta*. 53 **(2007)**, 1150-1156. (b) J. Ribas Gispert. *Coordination Chemistry*. Willey VCH: Weinheim. **(2008)** Alemania.
- [4] D.J. Halls. *Mikrochimica Acta*. **(1969)**, 62-77.
- [5] K.D. Harlin. *Prog.Inorg.Chem*. 53 **(2005)**, 71.
- [6] B.B. Haul, B.P. Pandeya. *Transtion Met. Chem*. 4 **(1979)**, 112-114.
- [7] M. Sarwar, S. Ahmad, S. Ali, S.A. Awan. *Transtion Met. Chem*. 32 **(2007)**, 199-203.
- [8] A. Golcu, P. Yavuz. *Russ. J. Coord. Chem*. 34 **(2008)**, 106-114.
- [9] L.H. van Poppel, T.L. Groy, M. Tyler Caudle. *Inorganic Chemistry*. 43 **(2004)**, 3180-3188.
- [10] W. Rudolf. *J. Sulphur Chem*. 28 **(2007)**, 295-339.
- [11] A. Golcu. *Transtion Met. Chem*. 31 **(2006)**, 405-412.
- [12] H.S. Rathore, G. Varshney, S.C. Mojumdar, M.T. Saleh. *J.Therm. Anal. Calorim*. 90 **(2007)**, 681-686.
- [13] L.I. Victoriano. *Coord. Chem. Rev*. 196 **(2000)**, 383-398.
- [14] S. Khan, S.A.A. Nami, K.S. Siddiqi. *J. Mol. Struct*. 875 **(2008)**, 478-485.
- [15] B. Marcias, M.V. Villa, E. Chicote, S. Martín-Valesso., A. Castineiras, J. Borrás. *Polyhedron*. 21 **(2002)**, 1899-1904.
- [16] Y. Yang, B. Zuo, J. Li, G. Chen. *Spectrochim. Acta Parta A*. 52 **(1996)**, 1915-1919.
- [17] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons. **(1986)** USA.



- [18] (a) http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/96_eva/thiram.pdf (Fecha de consulta: 22 de agosto de 2011) (b) <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/631> (Fecha de consulta: 22 de agosto de 2011)
- (c) [http://www.bayercropscience.com.mx/bayer/cropscience/bcsmexico.nsf/files/extranet/\\$file/MODOS%20DE%20ACCION%20DE%20FUNGICIDAS.pdf](http://www.bayercropscience.com.mx/bayer/cropscience/bcsmexico.nsf/files/extranet/$file/MODOS%20DE%20ACCION%20DE%20FUNGICIDAS.pdf) (Fecha de consulta: 22 de agosto de 2011)
- [19] <http://www.tiarco.com/Gease%20and%20Lube%20Dithiocarbamates.htm> (Fecha de consulta: 9 de septiembre de 2011)
- [20] P.J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, W. J. McGill. *Rubber Chem. Technol.* **70(1997)**, 368.
- [21] R. Tianhui, X. Qunji, W. Hanqing. *Wear.* **172(1994)**, 59-64.
- [22] G. J. Batterham, N.C. Munksgaard, D.L. Parry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **12(1997)**, 1277-1280.
- [23] G. Schmid. *Nanoparticles. From theory to application.* Wiley-VCH. **(2004)**.
- [24] F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Química inorgánica.* Limusa. **(1976)**.
- [25] A.E. Rakshni. *Solid State Electron.* **29(1986)**, 7.
- [26] (a) A. Ghezelbash, B.A. Korgel. *Langmuir.* **21(2005)**, 9451. (b) S.H. Choi, K. An, J.H. Yu, J.H. Kim, T. Hyeon. *Adv. Funct. Mater.* **19(2009)**, 1645. (c) J.N. Solanki, H. Sengupta, Z.V.P. Murthy. *Solid State Sci.* **12(2010)**, 1560. (d) S.K. Haram, A.R. Mahadeshwar, S.G.J. Dixit. *Phys. Chem.* **100(1996)**, 5868.
- [25] <http://www.crnano.org/whatis.htm> (Fecha de consulta: 1 de septiembre 2011)
- [26] (a) O. Choi, K. Deng, N. Kim, L. Ross, R.Y. Surampalli, Z. Hu. *Water research.* **42 (2008)**, 3066-3074. (b) E. Ozkaraoglu, I. Tunc, S. Suzer. *Polymer.* **50 (2009)**, 462-466. (c) A. Sárkány, Z. Papp, I. Sajó, Z. Schay. *Solid*
- [27] R. Nagarjan. *Nanoparticles: building blocks for nanotechnology.* American Chemical Society. **(2008) USA.**
- [28] C.P. Poole, F.J. Owens. *Introduction to nanotechnology.* Willey Interscience. **(2003) USA.**
- [30] W.G. Kreyling, M. Semmler-Nehnke, Q. Chaudhry. *Nano Today.* **5 (2010)**, 165-168
- [31] (a) D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C. Zhong. **23 (2007)**, 5740-5745. (b) P. Khanna, S. Gaikwad, P. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu. **61 (2007)**, 4711-4714.



- [32] (a) O.Choi, K.Deng, N.Kim, L.Ross, R.Y.Surampalli, Z.Hu. *Water research*, 42 (2008)
- [33] T.M. Dung Dang, T.T. Tuyet, E. Fribourg-Blanc, M.Chien Dang. *Adv.Nat.Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2(2011), 7pp.
- [34] L.M, Liz-Marzán. *Materials Today*. (2004), 26-31
- [35] R. Krahne, G. Morello, A. Figuerola, Ch. Goerge, S. Deka, L. Manna. *Physics Reports*, 501 (2011), 75-221
- [36] C. Noguéz. *J.Phys.Chem C*, 111 (2007), 3806-3819.
- [37] K.Lance, E. Coronado, L. Zhao, G.C. Schatz. *J.Phys.Chem B*. 107 (2003), 668-677.
- [38] J.An, M.Zhang, S.Wang, J.Tang. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*. 41 (2008), 1100-1107.
- [39] S.Kapoor. *Langmuir*. 14 (1998), 1021-1025.
- [40] Y.Zhao, Y.Jiang, Y. Fang. *Spectrochimica. Acta Part A*. 65 (2006), 1003-1006.
- [41] J.H. Kim, S.H. Ehrman, T.A. Germer. *Appl. Phys. Lett*. 84 (2004), 1278-1280.
- [42] O.A. Yeshchenko, I.M. Dmytruk, A.A. Alexeenko, A.M., Dmytruk. *Phys. Rev. B*. 75 (2007), 1-6
- [43] R.L. Zong, J. Zhou, B. Li, M. Fu, S.K. Shi, L.T. Li. *J. Chem. Phys*. 123 (2005), 1-5
- [44] K.Delgado, R.Quijana, R. Palma, H.Palza. *Letters in Applied Microbiology* . 53(2011), 50-54.
- [45] (a) J.S Bradley,E.W. Hill, S. Behal, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil. *Chem. Mater*, 4 (1992), 1234-1239. (b) F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset,M.J. Casanove, B. Chaudret.*J. Chem.*, 22 (1998), 703-712. (c) C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret. *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), 11638-11639. (d) J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto and A. Fert. *J. Phys. Chem*. 100 (1996), 14571-14574. (e) D. de Caro,J.S. Bradley.*Langmuir*. 13 (1997), 3067-3069. (f) T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret. *Chem. Mater (Communication)*, 11 (1999), 526-529.
- [46] (a) R. Kellner. *Inorganica Chimica Acta*. 94 (1984), 233-239. (b) K. Nakamoto, J. Fujita, R.A. Condrate, V. Morimoto. *J. Chem. Phys*. 39 (1963), 423-427. (c) R. Kellner, G. Gidaly, G.St. Nikolov, S.



- Trendafilova. Mikrochimica Acta. **(1983)**, 183-195. (d) J. Knoeck, J. Witt. Spectrochimica Acta. 32 **(1976)**, 149-155.
- [47] (a) Y. Zhao, W. Pérez-Segarra, Q. Shi, A. Wei. JACS (Communications). 127 **(2005)**, 7328-7329. (b) T.Yuen Koh. Spectrochimica Acta Parta A. 51 **(1991)**, 2177-2192.
- [48] A. Yanese, H. Komiyama. Surf. Sci. 248 **(1991)**, 11-19.
- [49] G.Bhaskar Raju, W. Forsling. Colloids and Surfaces. 60**(1991)**, 53-69.
- [50] I. Lisiecki, M.P. Pileni. J. Am. Chem. Soc. 115 **(1993)**, 3887-3896.
- [51] (a) P.K. Khanna, S. Gaikwad, P.V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu. Materials Letters. 61 **(2007)**, 4711-4714. (b) G. Yang, S. Chai, X. Xion, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 22 **(2012)**, 366-372.
- [52] (a) X. Yu, Ch. Cao, H. Zhu, Q. Li, Ch. Liu, Q. Cong. Adv. Funct. Mater. 17 **(2007)**, 1397-1401. (b) Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J.J. Zhu, C. Burda. JACS. 131 **(2009)**, 4253-4261. (c) R.H. Kore, J.S. Kulkarni, S.K. Haram. Chem Mater. 13 **(2001)**, 1789-1793. (d) A. Ontam, M. Ogawa. Applied Clay Science. 51 **(2011)**, 182-186. (e) A.M. Qin, Y.P. Fang, H.D. Ou, H.Q. Liu, Ch.Y. Su. Crystal Growth & Desing. 5 **(2005)**, 855-860. (f) E.J. Silvester. F. Grieser. B.A. Sexton, T.W. Healy. Lagmuir. 7 **(1991)**, 2917-2922.
- [53] P. Kumar, M. Gusain, R. Nagarajan. Inor. Chem. 50 **(2011)**, 3065-3070.
- [54] J. Zou, J. Zhang, B. Zhang, P. Zhao, K.X. Huang. Materials Letters. 61 **(2007)**, 5029-5032.
- [55] A.M.L. Jackelen, M. Jungbauer, G.N. Glavee. Langmuir. 15**(1999)**, 2322-2326.
- [56] M. Valle-Orta, D. Díaz, P. Santiago-Jacinto, A. Vázquez-Olmos, E. Reguera. J.Phys.Chem.B. 112**(2008)**, 14427-14434.