

Síntesis y caracterización del ligante sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol)

Israel López^a, Mayra Mata^a, Manuel Ceballos^a, Eugenio Hernández^b, Idalia Gómez^{a*}

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Materiales I, Av. Universidad, Cd. Universitaria, 66451 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

^bUniversidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Química Industrial, Av. Universidad, Cd. Universitaria, 66451 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*e-mail: idaliagomezmx@yahoo.com.mx

Recibido 15 de diciembre de 2012, Aceptado 19 de diciembre 2012

Abstract

In this work, we present the synthesis of the N,N' -[1,4-phenylenbis(methanylyliden)]bis(4-aminothiophenol) molecule from the condensation reaction between 4-aminothiophenol and terephthaldehyde, both of them in ethanolic solution. The obtained ligand was characterized by means of infrared spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance, differential thermal analysis, and thermogravimetric analysis. Furthermore, solubility tests were carried out in different solvents; the ligand speciation is very sensitive to pH values in aqueous solutions. The aromatic dithiols are promising candidates for use as molecular linkers between metallic and semiconducting nanoparticles, which present exciton-plasmon interactions.

Keywords: Sulfured ligand, condensation reaction, aromatic dithiol.

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis del ligante sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) a partir de la reacción de condensación entre 4-aminotiofenol y tereftaldehído; ambos en solución etanólica. El ligante obtenido fue caracterizado por medio de espectroscopía de infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de protón, análisis térmico diferencial y termogravimétrico. También, se realizaron pruebas de solubilidad en distintos solventes; la especiación del ligante es muy sensible a los valores pH en soluciones acuosas. Los ditiolos aromáticos son candidatos prometedores para ser utilizados como conectores moleculares entre nanopartículas metálicas y semiconductoras, las cuales presentan interacciones excitón-plasmón.

Palabras clave: Ligante sulfurado, reacción de condensación, ditiol aromático

1. Introducción

Las interacciones excitón-plasmón representan un elemento fundamental para la ingeniería futura de dispositivos optoelectrónicos a escala nanométrica [1]. Uno de los principales factores que afectan las interacciones excitón-plasmón es la distancia entre las nanopartículas y el grado de conductividad del conector, por lo que controlar este parámetro es primordial en el diseño de dispositivos [2].

Entre los principales métodos para acoplar el excitón de una nanopartícula semiconductoras con el plasmón de una metálica destaca el utilizar moléculas de ditiolos alifáticos como conector; sin embargo, la multiplicidad de conformaciones estructurales que pueden adoptar estas moléculas provoca que la longitud entre las nanopartículas sea variable [3]. Además, se han utilizado diferentes tipos de conectores moleculares para acoplar

dichas nanopartículas, entre los que se encuentran conectores inorgánicos [4] y biológicos [5].

En este trabajo se presenta la síntesis del ligante sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) a partir de la reacción de condensación entre 4-aminotiofenol y tereftaldehído, ambos en solución etanólica. Asimismo, se reporta la caracterización estructural y térmica del compuesto orgánico obtenido.

2. Procedimiento experimental

Todos los reactivos y solventes utilizados son de grado reactivo y fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. La pureza del producto obtenido fue determinada por medio de cromatografía en capa fina.

Para la síntesis del ligante sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) primeramente se preparó una solución etanólica de cada uno de los precursores. Para la solución de tereftaldehído se utilizaron 0.1733 g del compuesto en 25 mL de solvente; para el caso del 4-aminotiofenol, se disolvieron 0.3190 g del sólido en 25 mL de solvente.

La síntesis del ligante sulfurado se llevó a cabo agregando gota a gota la solución de tereftaldehído a la solución de 4-aminotiofenol. Después, el sólido obtenido se filtró al vacío y finalmente se lavó con etanol en repetidas ocasiones.

Para la espectroscopía infrarroja se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One. El análisis de Resonancia Magnética Nuclear se realizó en un espectrometro Varian Mercury de 400 MHz. Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico se llevaron a cabo en un analizador térmico simultáneo Linseis STA PT 160.

3. Resultados y Discusión

La figura 1 muestra el espectro de infrarrojo del 4-aminotiofenol. El espectro muestra dos bandas estrechas de intensidad media características de una amina primaria. Estas bandas vibracionales se encuentran localizadas a 3353 y 3436 cm^{-1} , las cuales corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces H-N-H, respectivamente.

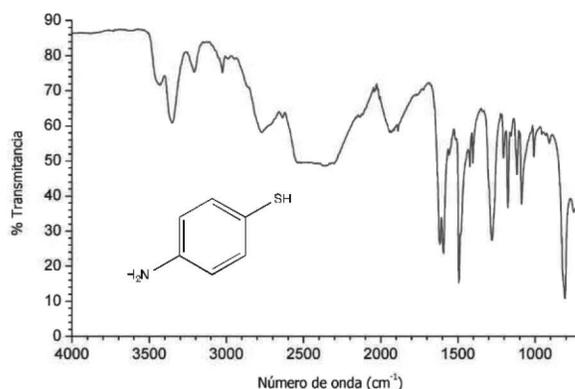


Figura 1. Espectro de infrarrojo del 4-aminotiofenol.

De manera similar, en la figura 2 se muestra el espectro de infrarrojo del tereftaldehído. Este espectro presenta una banda estrecha de intensidad alta característica del grupo carbonilo. Dicha banda vibracional se encuentra localizada a 1685 cm^{-1} y corresponde al estiramiento del enlace C=O.

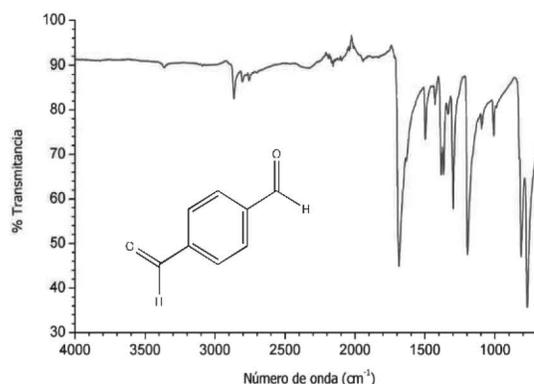


Figura 2. Espectro de infrarrojo del tereftaldehído.

Los espectros anteriores sirvieron para determinar los grupos funcionales que desaparecen y aparecen en la reacción. El espectro infrarrojo del ligante sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se muestra en la figura 3. El espectro no presenta las señales de los estiramientos simétrico y asimétrico de los enlaces H-N-H de 4-aminotiofenol, ni la correspondiente al estiramiento del enlace C=O del tereftaldehído; estos grupos funcionales desaparecen en el producto. Además, el espectro presenta una banda estrecha de intensidad media característica de un grupo imino, el cual fue formado en la reacción de condensación. Esta banda vibracional se encuentra localizada a 1691 cm^{-1} y corresponde al estiramiento del enlace C=N.

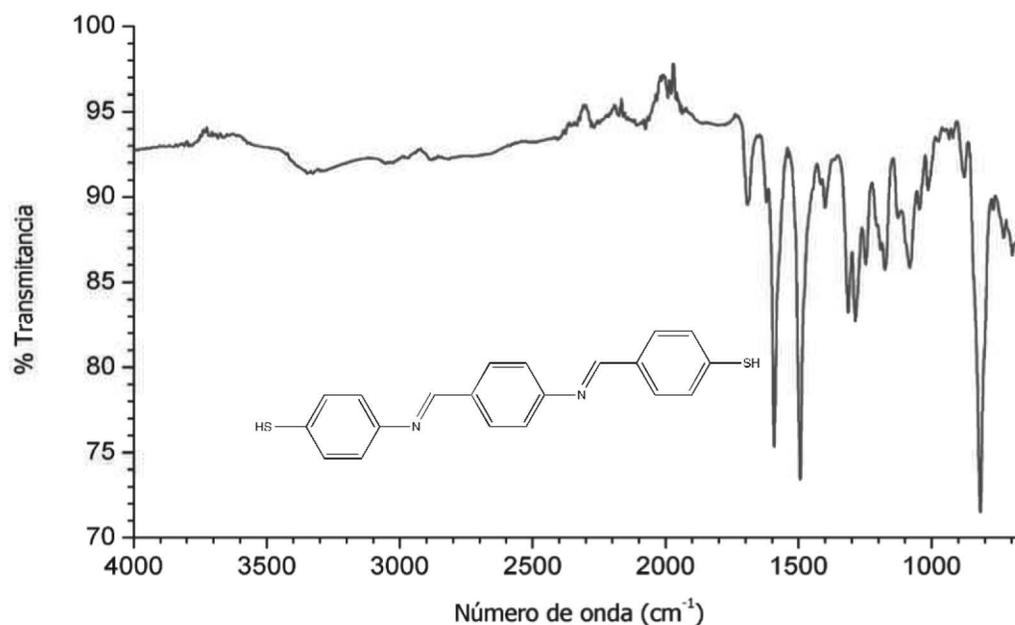


Figura 3. Espectro de infrarrojo del *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

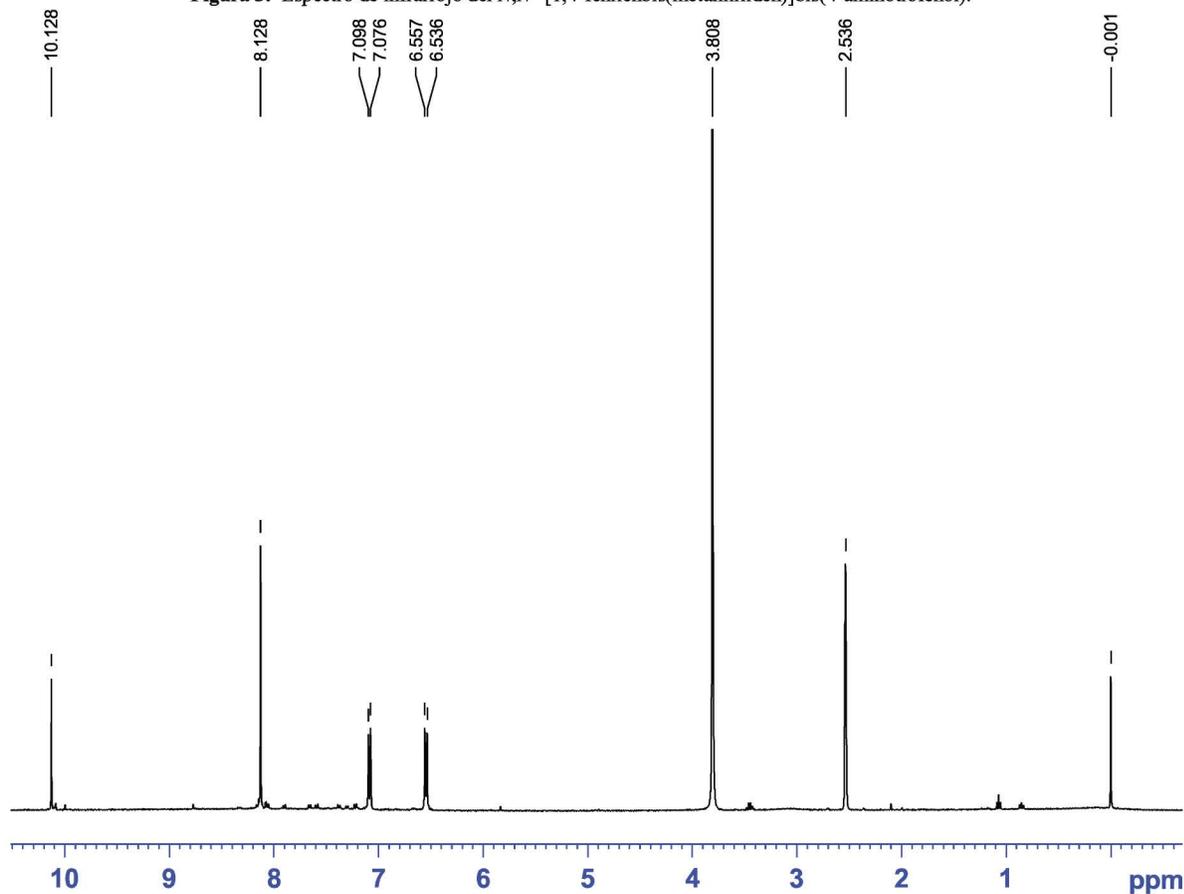


Figura 4. Espectro de RMN-¹H del *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

La estructura molecular del ligante sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se terminó de elucidar mediante Resonancia Magnética

Nuclear de protón (RMN-¹H). En la figura 4 se muestra el espectro de RMN-¹H del ligante, obtenido a 400 MHz en dimetilsulfóxido (DMSO-d₆), en su forma deuterada.

El espectro presenta la señal del tetrametilsilano (TMS) a un desplazamiento químico (δ) de 0.00 ppm, el cual es utilizado como estándar interno para determinar los desplazamientos químicos de los hidrógenos del ligante. La señal localizada a 2.54 ppm corresponde a la señal del disolvente DMSO, estas señales son generadas por el intercambio protónico existente entre el ligante y el solvente DMSO-d₆ [6]. Los hidrógenos de los dos grupos mercapto, -SH, aparecen como un singulete a 3.81 ppm, los hidrógenos de los dos grupos imino, -CH=N-, se localizan a 10.13 ppm en forma de singulete, los cuatro hidrógenos del anillo central aparecen como un singulete a 8.13 ppm, ya que forman un sistema A-Ar-A en posición para; finalmente los hidrógenos de los anillos laterales aparecen como dos dobletes centrados a 6.54 y 7.08 ppm, con una constante de acoplamiento ($^3J_{orto}$) de 8.6 Hz, estas señales pertenecen a un sistema A-Ar-B en posición para. Este espectro confirma la obtención de la molécula objetivo.

La figura 5 muestra los análisis térmico diferencial y termogravimétrico del ligante sulfurado. La molécula muestra estabilidad estructural hasta los 500 °C perdiendo menos del 20% de la masa. Entre los 500 y 600 °C se pierde 70% del peso de la molécula.

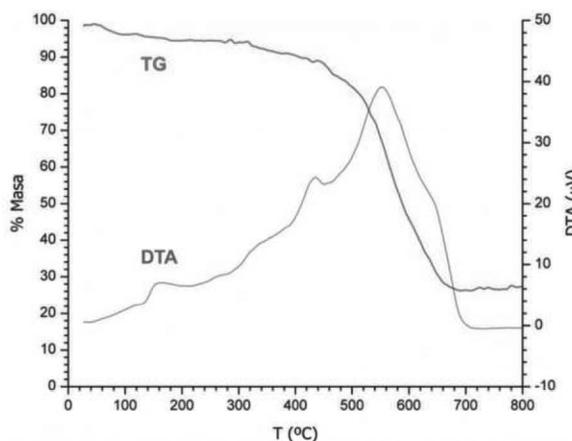


Figura 5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico del *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

El ligante sulfurado presentó solubilidad limitada en diclorometano, agua y DMSO. Las soluciones acuosas del ligante sulfurado presentaron distintas coloraciones atribuidas a la protonación de los grupos imino y desprotonación de los grupos mercapto, en función de los valores de pH.

4. Conclusiones

Se logró la obtención del ligante sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) por medio de la reacción de condensación entre los

precursores 4-aminotiofenol y tereftaldehído, ambos en solución etanólica. Los espectros infrarrojos permitieron confirmar la formación del grupo imino, -CH=N-, y el espectro de RMN-¹H confirmó la obtención de la molécula objetivo. En solución acuosa, el ligante es sensible a los valores de pH.

5. Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Materiales I y al Laboratorio de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas por el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

6. Referencias

1. Achermann, M. Exciton-plasmon interactions in metal-semiconductor nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2837-2843.
2. Govorov, A.O., Bryant, G.W., Zhang, W., Skeini, T., Lee, J., Kotov, N.A., Slocik, J.M., Naik, R. Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Letters* **2006**, *6*, 984-994.
3. Wu, J., Lee, S., Reddy, V.R., Manasreh, M.O., Weaver, B.D., Yakes, M.K., Furrow, C.S., Kunets, V.P., Benamara, M., Salamo, G. Photoluminescence plasmonic enhancement in InAs quantum dots coupled to gold nanoparticles. *Materials Letters* **2011**, *65*, 3605-3608.
4. Torimoto, T., Horibe, H., Kameyama, T., Okazaki, K., Ikeda, S., Matsumura, M., Ishikawa, A., Ishihara, H. Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold particles. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2057-2062.
5. Zhao, W.W., Yu, P.P., Shan, Y., Xu, J.J., Chen, H.Y. Exciton-plasmon interactions between CdS quantum dots and Ag nanoparticles in photoelectrochemical system and its biosensing application. *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 5892-5897.
6. Gottlieb, H.E., Kotlyar, V., Nudelman, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.