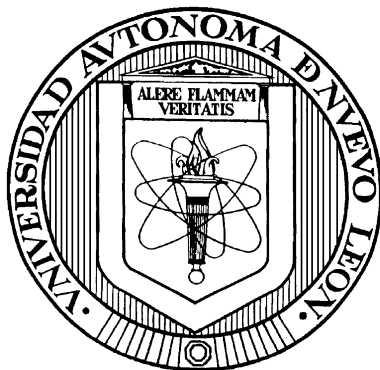


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



COMPUESTOS DE Sn (IV) FLUORESCENTES DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y FABRICACIÓN DE UN DISPOSITIVO OPTOELECTRÓNICO.

PRESENTA

ARELLY MONTSERRAT CANTÓN DÍAZ

PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES

FEBRERO 2016

**COMPUESTOS DE Sn (IV) FLUORESCENTES DERIVADOS DE BASES DE
SCHIFF: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y FABRICACIÓN DE UN
DISPOSITIVO OPTOELECTRÓNICO.
POR**

INGENIERO QUÍMICO. ARELLY MONTSERRAT CANTÓN DÍAZ

Director de tesis: Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Co-directora: Dra. Blanca M. Muñoz Flores

Lugar de Realización: División de Estudios de Posgrado de Ciencias Químicas
Laboratorio de Materiales III.

Fecha: febrero de 2016

**Compuestos de Sn (IV) Fluorescentes Derivados de Bases de Schiff:
Síntesis, Caracterización y Fabricación de un Dispositivo optoelectrónico.**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Director de Tesis

Dra. Perla Elizondo Martínez

Comité de Tesis

Dr. Eugenio Hernández Fernández

Comité de Tesis

Dr. Alejandro Vázquez Dimas

Comité de Tesis

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**Compuestos De Sn (IV) Fluorescentes Derivados De Bases De Schiff:
Síntesis, Caracterización Y Fabricación De Un Dispositivo
Optoelectrónico.**

Revisores de la Tesis:

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Director de Tesis

Dra. Perla Elizondo Martínez

Comité de Tesis

Dr. Eugenio Hernández Fernández

Comité de Tesis

Dr. Alejandro Vázquez Dimas

Comité de Tesis

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Arelly Montserrat Cantón Díaz

Febrero 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Compuestos de Sn (IV) Fluorescentes Derivados de Bases de Schiff: Síntesis, Caracterización y Fabricación de un Dispositivo optoelectrónico.

Número de páginas: 148

Candidato para el grado de
Maestro en Ciencias con
Orientación en Química de los materiales

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de estudio: Este trabajo se realizó en dos etapas principales, la primera se enfocó en la síntesis en microondas por el método multicomponente para la obtención de seis nuevos compuestos de Sn(IV) luminiscentes derivados de bases de Schiff. La segunda etapa consistió en la caracterización fotofísica y la elaboración de un dispositivo optoelectrónico con el que presentó mejores propiedades luminiscentes para su uso como materiales emisores con importantes aplicaciones optoelectrónicas, entre ellos celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVs) y diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)

Conclusiones y contribuciones: Se reportan la síntesis vía microondas de seis nuevas estructuras de Sn(IV) luminiscentes derivados de bases de Schiff caracterizados espectroscópicamente y espectrométricamente, que indicaron que los complejos se obtuvieron con éxito. Se determinó las propiedades fotofísicas y se eligió el compuesto con las características idóneas para la realización de un dispositivo optoelectrónico (OLED o celda solar). Se logró ensamblar el dispositivo ITO/PEDOT:PSS/3/Al obteniendo como resultado una curva voltaje-corriente, indicando baja electroluminiscencia en el material. Dadas las características encontradas en el ensamblado del OLED, se usó en celdas solares obteniéndose con dos órdenes de magnitud mayor con respecto a celdas con compuestos de base de Schiff reportadas por. Kaya I, *et al.*

FIRMA DEL ASESOR

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales III, en el área de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez. Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (592501) y fue complementado con una estancia corta con la colaboración de la Dra. Ivana Moggio.

DIVULGACIÓN DEL PROYECTO Y ESTANCIAS REALIZADAS.

El estudio realizado en esta tesis se ha presentado en 1 congreso nacional

Arely M. Cantón-Díaz, Víctor M. Jiménez-Pérez, Blanca M. Muñoz-Flores, Ivana Moggio, Eduardo Árias, R. Ramírez-Durón, N. Waksman. 7o Encuentro de Química Inorgánica EQI-2015 Saltillo, Coahuila, México. Realizadas los días 22 al 25 de septiembre del 2015.

Fue realizada una estancia:

1 de Febrero -1 mayo 2015 en el departamento de materiales avanzados del Centro de Investigación en Química Aplicada, con la colaboración de la Dra. Ivana Moggio, en donde se logró obtener una colaboración y apoyo para complementar la tesis de maestría.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez y a la Dra. Blanca Muñoz Flores, director y Codirectora de mi tesis, por todo el apoyo, el tiempo y la paciencia brindada. Por transmitirme sus conocimientos y su ímpetu para aprender día con día de la ciencia.

Gracias a la Dra. Ivana Moggio y al Dr. Carlos Gallardo por todo el tiempo brindado durante la estancia en el Centro de Investigación en Química Aplicada, así como a todos los amigos y compañeros del laboratorio de materiales avanzados, así mismo agradezco al proyecto de infraestructura MFR-2014-02, número 229761.

Gracias al Comité de Tesis, al Dr. Eugenio Hernández, Dr. Alejandro Vázquez y a la Dra. Perla Elizondo de Cota, por sus correcciones, sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

Con todo mi aprecio y sincero agradecimiento a mis amigos y compañeros del grupo de investigación, al Dr. Rodrigo Chan y a la Dra. Concepción García, por su apoyo incondicional.

Gracias a ti señor por siempre bendecirme, gracias por haberme dado la oportunidad de realizar, concluir este proyecto y por darme la dicha de conocer grandes personas al recorrer este camino.

Pero sobre todo agradezco infinitamente a mi FAMILIA, que incondicionalmente me apoyaron en mis decisiones de llegar a una ciudad totalmente diferente y desconocida para mí, gracias a mis padres por entenderme, escucharme pero sobre todo aconsejarme en cada paso que doy, y que a pesar de los miles de kilómetros que ahora nos separan, siempre estuvieron ahí en los mejores momentos celebrando mis triunfos, y dándome fuerzas para no dejarme vencer en los momentos más difíciles de este proyecto.

DEDICO ESTA TESIS

A mis padres Arelly Díaz León y Marcos Cantón Valenzuela por siempre apoyarme e impulsarme a la realización de todos mis objetivos y proyectos de vida, por todo el esfuerzo y sacrificio que han dado por que sus hijos sean profesionistas.

A mi hermano Irving Cantón Díaz, porque a pesar de la distancia sé que siempre estas apoyándome.

A ti abuelita Catalina León te dedico especialmente esta tesis porque a la persona que más pensaba antes de dejar Mérida eras tú, por tu paciencia de esperarme para verme de nuevo, sencillamente nunca pensé volver y no verte de nuevo...

Porque simplemente ésta tesis marca el principio de una vida sin ti a mi lado.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1. ASPECTOS GENERALES DE LOS COMPUESTOS DE ESTAÑO.....	5
2.2. LUMINISCENCIA.....	5
2.3. ESTRUCTURA DE UN OLED.	6
2.4. COMPUESTOS DE ESTAÑO LUMINISCENTES.	7
2.5. COMPLEJOS DE ESTAÑO DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF.	9
2.6. MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA COMPUESTOS DE ESTAÑO.	10
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	11
3.1. HIPÓTESIS.	11
3.2. OBJETIVO GENERAL.....	12
3.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4. METODOLOGÍA	62
4.1. MATERIAL, EQUIPO	62
4.2. ABSORBANCIA, EMISIÓN Y RENDIMIENTO CUÁNTICO DE LUMINISCENCIA.	62
4.3. ENSAMBLAJE DEL DISPOSITIVO.	63
4.4. LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS.	64
4.5. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS.	65
4.5. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE ESTAÑO DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF.	67
4.6. RUTA DE SÍNTESIS GENERAL.	67
4.6.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 1.....	68
4.6.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 2.	69
4.6.3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 3.....	70
4.6.4. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 4.	72
4.4.5. REACCIÓN OXIDATIVA.....	73
4.4.6. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 5.	73
4.4.7. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 6.	75
4.5. DISPOSICIÓN DE RESIDUOS.	76
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	77
5.1. ESPECTROSCOPIA DE ¹ H RMN.....	77
5.2. ESPECTROSCOPIA DE ¹³ C Y ESPECTROSCOPIA DE ¹¹⁹ Sn RMN	78
5.3. ESPECTROSCOPIA DE IR.....	79
5.4. LOS ESPECTROS DE MASAS, ION MOLECULAR Y LA FRAGMENTACIÓN.....	80
5.5. RAYOS X.....	82
5.6. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS.	92
5.7. ANÁLISIS UV.....	92
5.8. COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MOLAR EN SOLUCIÓN “E”	93
5.9. BRECHA ENERGÉTICA O BAND-GAP.....	94
5.10. FLUORIMETRÍA.....	96
5.11. RENDIMIENTO CUÁNTICO.	99

5.12. DESPLAZAMIENTOS DE STOKES. “ ΔV ”	100
5.13. ELABORACIÓN DEL DIODO.	101
5.14. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS.	101
5.15. MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS.	101
5.16. CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO.....	103
5.17. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS.....	104
5.18. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS.	106
5.19. ELABORACIÓN DE LA CAPA ACTIVA	107
5.20. CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS.	108
6. CONCLUSIONES.....	114
6.1. TRABAJO A FUTURO.....	115
7. REFERENCIAS	117

Índice de Figuras

Figura	Página
1. COMPLEJOS DE ESTAÑO (IV) PROPUESTOS PARA ESTE PROYECTO.....	4
2. ESTRUCTURA DE UN OLED.	7
3. COMPUESTOS DE ESTAÑO LUMINISCENTES.....	9
4. COMPLEJOS DE ESTAÑO DERIVADOS DE BASES DE SHIFF X-XIV.	10
5. CONFIGURACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN DISPOSITIVO OPTOELECTRÓNICO.....	64
6. FUNCIONAMIENTO DEL SPIN COATING.....	65
7. PROTOTIPOS OLED'S.....	66
8. ESTRUCTURA DE RAYOS X DE LOS COMPUESTOS MOLECULARES 1 Y 2.	82
9. ESTRUCTURA DE RAYOS X DEL COMPUESTO MOLECULAR 4.	83
10. ESTRUCTURA DE RAYOS X DEL COMPUESTO MOLECULAR 5 Y 6.	83
11. INTERACCIONES MOLECULARES DEL COMPUESTO 1 Y 2.	84
12. INTERACCIONES MOLECULARES DEL COMPUESTO 4.	84
13. INTERACCIONES MOLECULARES DE LOS COMPUESTOS 5 Y 6.	85
14. PLANO DE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS 1 Y 2.....	85
15. PLANO DE LA ESTRUCTURA DEL COMPUESTO 4.....	86
16. PLANO DE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS 5 Y 6.....	86
17. ESPECTRO DE UV-VIS DE LOS LIGANTES 1, 3, 6 DE LOS COMPLEJOS DE ESTAÑO.	93
18. ESPECTRO DE UV-VIS DE LOS COMPUESTOS 1-6.....	93
19. CÁLCULO DE LA BAND-GAP ÓPTICA "EG" EN UN ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VIS.	95
20. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DE LOS COMPUESTOS 1-6 EN CLOROFORMO A 370 NM DE EXCITACIÓN. EN LA FIGURA INSERTADA SE OBSERVA EL ESPECTRO DE UV- VIS Y EL ESPECTRO DE EXCITACIÓN DEL COMPUESTO 3.....	97
21. ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DE LOS COMPUESTOS 1-6 EN CLOROFORMO A 445 NM.	98
22. SUSTRATOS DE ITO CUBIERTOS CON PEDOT-PSS Y SUSTRATOS DE ITO CUBIERTOS CON PEDOT-PSS Y LA CAPA ACTIVA.	101
23. IMÁGENES DE AFM A 10X10 MM BIDIMENSIONALES Y TRIDIMENSIONALES DE LAS PELÍCULAS DEL COMPUESTO 3.	102
24. IMÁGENES DE AFM A 10X10 MM BIDIMENSIONALES Y TRIDIMENSIONALES DE LAS PELÍCULAS DEL COMPUESTO 4.	102
25. GRÁFICA I-J-V CON CONFIGURACIÓN ITO/PEDOT:PSS/3/AL.....	103
26. ESTRUCTURA UTILIZADA EN CELDAS SOLARES.	105
27. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL P3HT.....	106
28. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PCBM.....	106
29. CURVA CARACTERÍSTICA I-V.....	108
30. ESQUEMA DEL SISTEMA EMPLEADO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS.	109
31. CURVA CORRIENTE –VOLTAJE PARA LA CELDA CON EL COMPUESTO P3HT/PCBM	110
32. CURVA CORRIENTE –VOLTAJE PARA LA CELDA CON EL COMPUESTO PCBM/P ₃ HT/3.	111

33. CURVA CORRIENTE –VOLTAJE PARA LA CELDA CON EL COMPUESTO P3HT/3.....	111
34. IMÁGENES BIDIMENSIONALES DE AFM A 10X10 MM DE PCBM/3 (ARRIBA) Y P3HT/3 (ABAJO).	112

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla	Página
1. TIPO DE RESIDUOS ORGÁNICOS.....	76
2. SEÑALES PARA LOS PROTONES DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS Y SUS SUSTITUYENTES.	78
3. SEÑALES ^1H ($^N\text{J}^1\text{H}$ - ^{119}SN), ^{13}C [$^N\text{J}^{13}\text{C}$ - ^{119}SN], Y ^{119}SN (PPM).	79
4. PRINCIPALES BANDAS DE IR (INFRARROJO) COMPUESTOS 1-6 EN CM^{-1}	80
5. DATOS CRISTALINOS Y PARÁMETROS DE LOS COMPUESTOS 1, 2, 4	87
6. DATOS CRISTALINOS Y PARÁMETROS DE LOS COMPUESTO 5, 6	88
7. SELECCIÓN DE LONGITUDES DE ENLACE (Å) PARA LOS COMPUESTOS 1 Y 2.	89
8. SELECCIÓN DE ÁNGULOS ($^\circ$) PARA LOS COMPUESTOS 1 Y 2.	89
9. SELECCIÓN DE LONGITUDES DE ENLACE (Å) PARA LOS COMPUESTO 4.	90
10. SELECCIÓN DE ÁNGULOS ($^\circ$) PARA LOS COMPUESTO 4.....	90
11. SELECCIÓN DE ÁNGULOS ($^\circ$) PARA LOS COMPUESTOS 5 Y 6.	91
12. SELECCIÓN DE LONGITUDES DE ENLACE (Å) PARA LOS COMPUESTOS 5 Y 6.	91
13. COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MOLAR EN SOLUCIÓN “E” DE LOS COMPUESTOS.	94
14. BAND-GAP DE LOS COMPLEJOS DE ESTAÑO (IV).....	95
15. DATOS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE LOS COMPLEJOS 1-6 CLOROFORMO	96
16. DATOS DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO	100
17. DESPLAZAMIENTOS DE STOKES. “ ΔV ” A EXCITACIÓN DE 450 NM	100
18. COMPUESTOS CON SUS DIFERENTES MEZCLAS Y SOLVENTES	107
19. COMPUESTOS CON SUS DIFERENTES MEZCLAS Y SOLVENTES	107
20. PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LAS CELDAS.	113

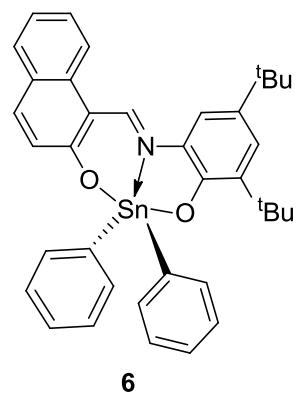
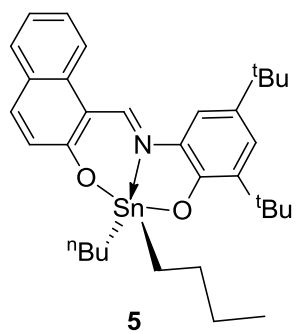
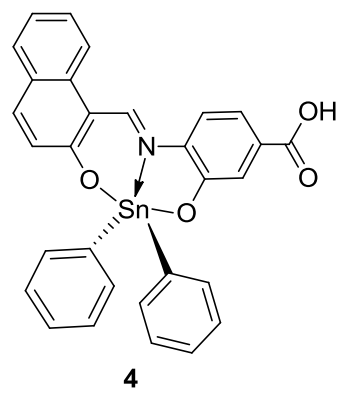
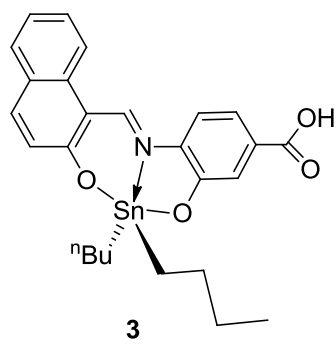
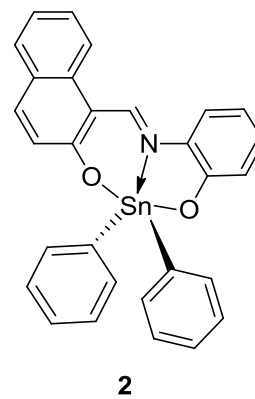
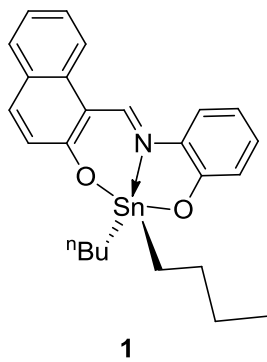
ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema	Página
1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ESTAÑO (IV) REPORTADOS EN LA UANL	3
2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 1-6 EN SOLUCIÓN	61
3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ESTAÑO (IV).....	68
4 COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 1.....	69
5 COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 2.....	70
6 COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 3.....	71
7 COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 4.....	72
8 REACCIÓN OXIDATIVA.....	73
9 COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 5	74
10 COMPLEJO DE ESTAÑO (IV) 6.....	75
11 PROPUESTA DE FRAGMENTACIONES DEL COMPLEJO 1 Y 2.....	81
12 PROPUESTA DE FRAGMENTACIONES DEL COMPLEJO 1, 3, 5 Y 6	82

LISTA DE ABREVIATURAS

Ab.	Significado	Ab.	Significado
Sn	Estaño	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
2D	Dos dimensiones	IR	Infrarrojo
eV	electrón volts	mL	Mililitros
ppm	Partes por millón	min	Minutos
m/z	Relación masa-carga	Ph	Fenilo
Å	Armstrong	V	Voltaje
HETCOR	Heteronuclear correlation	I	Densidad de corriente
COSY	Correlation Spectroscopy	HSQC	Heteronuclear single-quantum
HMBC	Heteronuclear multiple-	ⁿ Bu	<i>n</i> -butilo
TCSPC	Time Correlated Single	^t Bu	<i>Tert</i> -butilo
ACS	Sulfato de sodio anhidro	mmol	Milimol
ACN	Acetonitrilo	Gr	Gramo
Kr	Decaimiento radiativo	Kn	Decaimiento no radiativo
E _g	Banda de energía	Δ _v	Desplazamiento de Stokes
λ	Longitud de onda	Φ	Rendimiento cuántico
Δ _v	Desplazamiento de	OLED	Diodo orgánico emisor de luz
MHz	Megahertz	ITO	Oxido de estaño e indio
AFM	Microscopia de fuerza	Nm	Nanómetros
Cd/m ²	Unidad de luminancia	HOMO	Orbital molecular ocupado de
mA/cm ²	Unidad de densidad de	LUMO	Orbital molecular no ocupado de
M ⁻¹ cm ⁻¹	Unidad de coeficiente de	u.m.a.	Unidades de masa molar
h	Constnte de Plank	-C=N	Grupo azometino
Δ	Desplazamiento químico	PEDOT:P	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-
MLCT	Transferencia de carga	λ _{max}	Pico máximo de absorción
π-π*	Transiciones electrónicas	C ₁₁ H ₈ O ₂	Ácido naftoico
C ₆ H ₇ NO	2-aminofenol	BU ₂ SnO	Óxido de dibutil estaño
C ₁₄ H ₂₅ NO	4,6-Ditertbutil-1-fenol-2-	Ph ₂ SnO	Óxido de difenil estaño
Mm	Micrómetros	μL	Microlitros

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



1. INTRODUCCIÓN .

Los materiales orgánicos luminiscentes son aquellos que emiten energía en forma de luz después de absorberla, esta emisión se debe a la absorción de radiación que se incide en un material, que va a producir el paso desde el estado electrónico y vibracional fundamental a un estado electrónico excitado en cualquiera de los posibles estados vibracionales excitados. Este proceso de excitación tiene lugar en un tiempo del orden de los 10^{-15} segundos. (1) Los materiales luminiscentes tienen importantes aplicaciones como sensores, (2) biomarcadores, (3) para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tales como celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVs) (4) y diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). (5) Los OLEDs son dispositivos basados en el fenómeno electroluminiscente, los cuales permiten el ahorro de energía eléctrica aproximadamente desde un 70 hasta un 90 %, en comparación con lámparas incandescentes, y de un 50 % respecto a los lámpara fluorescentes (6). Este tipo de dispositivos tienen precios elevados. Sin embargo, aunque aún es limitada esta tecnología, representa un área de oportunidad para la investigación y la obtención de OLEDs eficientes a bajo costo.

Los materiales emisores de luz orgánicos, comparados con sus análogos inorgánicos, así como con los componentes de las pantallas de cristal líquido, ofrecen la posibilidad de depositarlos sobre sustratos flexibles, fácil manipulación, bajo costo de síntesis comparado con polímeros conjugados, bajo consumo de energéticos, capacidad de modulación de las propiedades optoelectrónicas mediante modificaciones estructurales.

Algunos compuestos que se han utilizado en la fabricación de OLEDs (7) contienen elementos como el Al, Ir y Pt, que en comparación con los complejos de Sn(IV), estos últimos se caracterizan por poseer atractivas propiedades

luminiscentes, tener una fácil manipulación, ser estables al aire y versatilidad estructural,

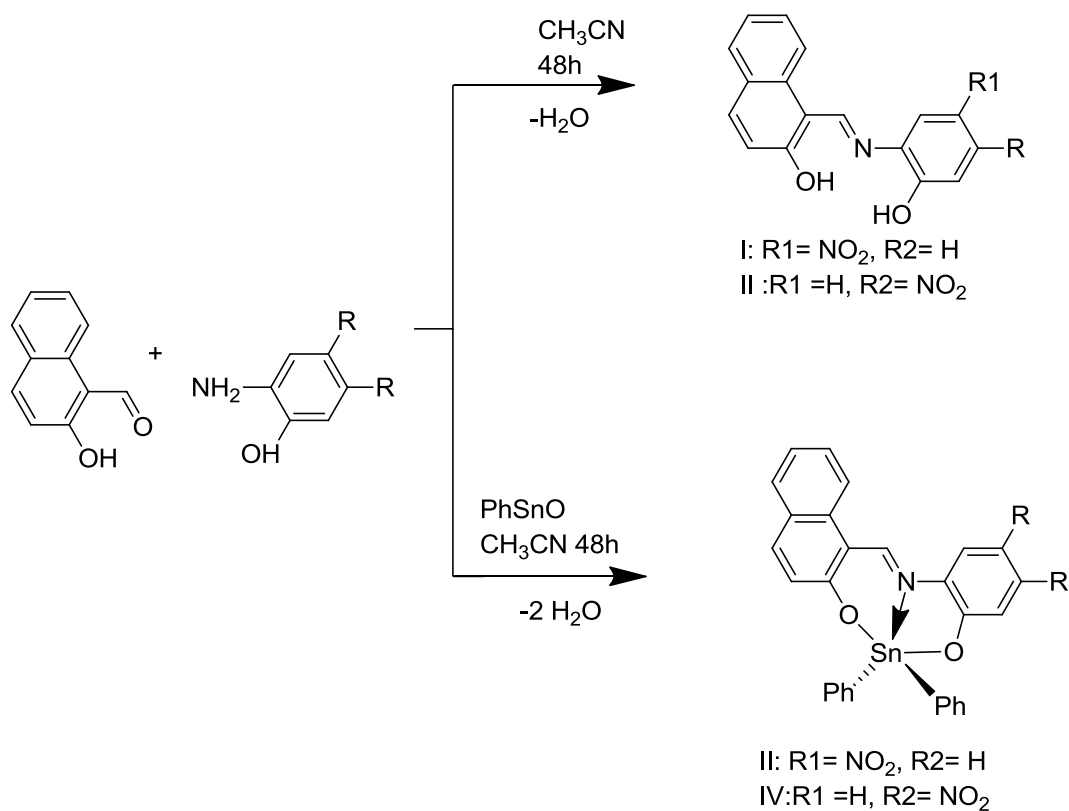
Existen escasos reportes de la fabricación de OLEDs con complejos de Sn(IV), sin embargo, uno de ellos, publicado en el 2008 en el cual se sintetizaron dos nuevos complejos orgánico de Sn(IV), donde su capa emisora, mostró luminiscencia azul y verde con una banda de emisión en torno a 440-490 nm y 535 nm, las bandas fotoluminiscentes se encontraron aproximadamente a 447 y 515 nm. La electroluminiscencia de los dispositivos utilizando Sn(IV) como la capa que emite mostró emisión de luminiscencia azul y verde, el cual los complejos orgánicos de Sn(IV) emplean como la capa de agujero de bloqueo. El mayor rendimiento y menor tensión de encendido se podrían lograr a partir de la excelente propiedad de agujero de bloqueo, debido a los altos niveles de energía HOMO. Cabe mencionar que el dispositivo OLED mostró luminancia de 17,600 cd/cm² a 9.5 V (8).

Los complejos orgánicos de estaño (IV) son una parte importante de la química organometálica debido al resultado de diferentes aplicaciones, hoy en día, la investigación sobre la preparación de complejos de estaño se ha convertido en una cuestión de gran interés, y en la aplicación

Nuestro grupo de investigación está interesado en la síntesis, caracterización y potencial aplicación de los complejos de estaño como fármacos (9), degradadores del polietilentereftalato de etilo (PET, por sus siglas en inglés polyethyleneterephthalate) (10) y en la fabricación de OLEDs. (11) En la última investigación, se reportó la síntesis de complejos de Sn(IV) (Esquema 1) los cuales mostraron aceptables propiedades fotofísicas menores al 5 %. (12) También se reportó la gráfica de voltaje-corriente donde se observó conducción y un bajo fenómeno de electroluminiscente del dispositivo OLED debido a la presencia del grupo nitro (13) el cual es un grupo electroattractor fuerte, por lo que los oxígenos le restan densidad electrónica al anillo aromático por lo que no

se tiene una buena deslocalización en la molécula. En el estudio fotofísico se pudo observar que existe pérdida de energía no radiante en forma de calor debido a la gran cantidad de colisiones moleculares. Una de las estrategias para mejorar las propiedades luminiscentes es: la modificación estructural en el ligante.

Teniendo en cuenta lo anterior, los compuestos de estaño ofrecen una serie de ventajas con respecto a otros elementos del grupo principal así como metales de transición. Además, respecto a la síntesis, existen diferentes métodos de preparación de complejos de estaño, de los cuales, la técnica asistida por microondas se encuentra poco explorada (*vide infra*); no obstante, brinda ventajas como tiempos cortos de reacción, altos rendimientos y la selectividad.



Esquema 1. Síntesis de complejos de estaño (IV) reportados en la UANL

Con base en lo anteriormente expuesto, se diseñó una serie de complejos de Sn(IV) con el objetivo de mejorar sus propiedades optoelectrónicas. Se consideró la modificación estructural sobre el anillo aminofenólico, ya que es fácil y económica, por lo que se decidió eliminar los grupos nitro en las diferentes posiciones. Otra modificación estructural es la adición de un grupo carboxílico, donde se observó una mayor luminancia en comparación con un grupo nitro, ya que el ácido carboxílico es un electroattractor débil. Con base en lo anterior, en este proyecto se propone la síntesis por microondas, caracterización química-óptica y fabricación de un OLED derivado de los compuestos de Sn(IV) (Figura 1)

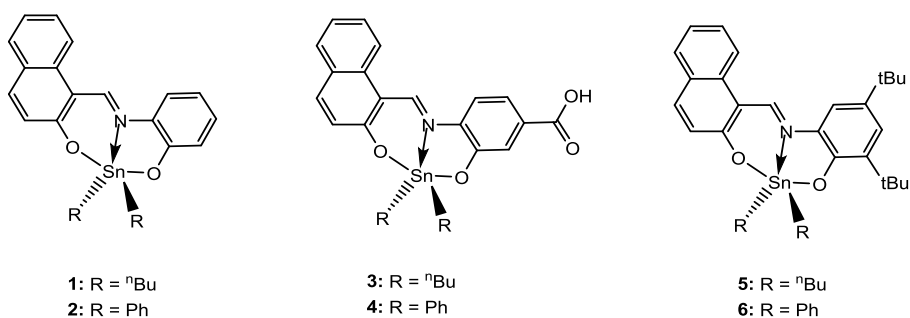


Figura 1. Complejos de estaño (IV) propuestos para este proyecto

2. ANTECEDENTES

2.1. Aspectos generales de los compuestos de estaño.

La química del estaño ha sido ampliamente estudiada debido a las potenciales aplicaciones en química medicinal, catalítica, de coordinación y de materiales. (14) Por ejemplo los compuestos de Sn(IV) presentan actividad anticancerígena (15) y antimicrobiana (16) o el estaño en estado de oxidación Sn(II) actúa como una base de Lewis. (17) Cabe mencionar que la parte orgánica de algunos complejos de Sn(IV) pueden ser biodegradables, (18) por organismos procariotes y eucariotes, (19) lo que permite considerar a la química del estaño como una química amigable con el ambiente.

2.2. Luminiscencia.

La luminiscencia es la emisión de fotones ultravioleta, visibles o infrarrojos de una especie electrónicamente excitada, que en oposición a la incandescencia, ésta es generada a temperatura ambiente. Existen diversos tipos de luminiscencia, estos se clasifican en función del modo de excitación; algunos de estos son: fotoluminiscencia, radioluminiscencia, bioluminiscencia, triboluminiscencia, fosforescencia y la electroluminiscencia

El término de electroluminiscencia es un fenómeno electroóptico donde materiales emiten luz cuando se les aplica una corriente eléctrica. Este fenómeno es el resultado de la recombinación radiativa de electrones y huecos en un material, muy a menudo un semiconductor, la excitación de electrones produce su propia energía foto-lumínica. La fotoluminiscencia se refiere al caso particular en el que la excitación tiene lugar por absorción de fotones.

De acuerdo con la rapidez con la que regresa el electrón excitado se distinguen dos procesos: la fosforescencia y la fluorescencia. La fluorescencia es cuando las moléculas pasan entre la absorción y la emisión, a través de un estado intermedio estable o inestable y por lo tanto ya no es capaz de alcanzar el estado de emisión sin recibir desde el medio de una cierta cantidad de energía, la fosforescencia por el contrario, persiste la emisión de luz después de que la excitación es finalizada. (20) La fluorescencia de un material depende de varios factores y se dividen en dos grupos; 1) aquellos que están relacionados directamente con la estructura molecular y 2) el entorno químico que lo rodea como: pH, disolvente, temperatura, concentración y presencia de oxígeno. (21)

2.3. Estructura de un OLED.

Los OLED están constituidos mínimo por cuatro componentes, cátodo, película emisora, película conductora y finalmente el ánodo. (Figura 2) La capa emisora se estructura por un compuesto electroluminiscente que con una determinada estimulación eléctrica, genera y emite luz por sí mismo. Un material electroluminiscente debe tener la capacidad de: a) formar una película uniforme delgada, b) tener capacidad de conducción y emisión de electrones, c) poseer un elevado rendimiento fluorescente, d) ser estable al calor, e) poseer una adecuada diferencia de energía entre orbitales moleculares HOMO/LUMO que faciliten el transporte y la inyección de carga.

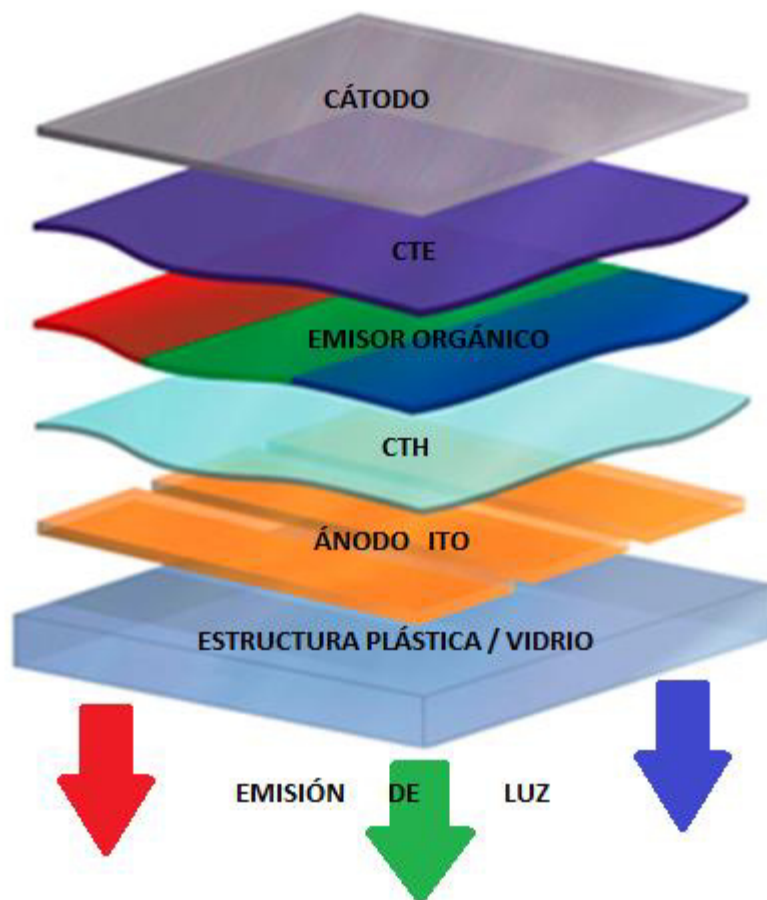


Figura 2. Estructura de un OLED.

2.4. Compuestos de estaño luminiscentes.

Los compuestos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff pueden presentar mejores propiedades sintéticas debido a la covalencia de sus enlaces Sn-C, Sn-O y Sn-N, mayor estabilidad térmica e hidrolítica. Cuando el estaño se encuentra enlazado a moléculas orgánicas, con sistemas deslocalizados rígidos, surgen propiedades ópticas (22) y ópticas no lineales. (23) La fluorescencia en complejos de Sn(IV) principalmente se debe a las transferencia de carga ligante-metal cuando se encuentra bajo radiación UV. (24)

En el 2003 Wang *et al.* reportaron el primer compuesto de Sn (IV) con propiedades luminiscentes derivados de 2,6-bis-indolil-piridina (**I**, Figura 3), en la cual la fluorescencia (banda de emisión 490 nm, $\Phi = 0.19$) se genera por las transiciones ligante-centrado $\pi-\pi^*$ en estado sólido y en solución, y el Sn(IV) mejora la luminiscencia respecto al ligante. (25) La luminiscencia de los complejos de Sn(IV) se puede explicar mediante las transiciones de transferencia de carga metal-ligante. (26) A continuación se mencionan algunos trabajos enfocados a la síntesis de compuestos de Sn(IV) que presentan propiedades luminiscentes.

En el 2000 Tao *et al.* reportaron la síntesis y propiedades electroluminiscentes de complejos organometálicos de difenil estaño bi-hidroxiquinolina (Sph_2Q_2). Éstos compuestos fueron preparados por la reacción de dicloro difenil estaño con 8-hidroxiquinolina y mostró una absorción a una longitud de onda de 460 nm y una brillante fotoluminiscencia con una banda a una longitud de onda de 508 nm. Las propiedades electroluminiscentes y las propiedades de inyección de carga de Sph_2Q_2 son características de éstos compuestos los cuales tienen fácil solubilidad en disolventes orgánicos. También se reportó la realización de un dispositivo OLED, en donde al realizarse la curva voltaje-corriente el dispositivo mostró una luminancia de 1 cd/m^2 a 5 V, los resultados indicaron que el compuesto de estaño tetravalentes son de una potencial emisión y materiales de inyección de carga para su aplicación electroluminiscente. (27)

En el 2012 Fazaeli *et al.* reportaron compuestos de estaño (IV) derivados de hidroxiquinolininas, las cuales presentan una variación en la propiedad de fotoluminiscencia, según Fazaeli, esto solo puede ser afectado por los sustituyentes más que los ligeros cambios en distancias de enlace o ángulos en el ligante al modificar los grupos. (28)

El reporte más reciente es el de nuestro grupo de investigación en donde se realizó un dispositivo optoelectrónico a base de complejos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff el cual mostró baja luminiscencia y rendimiento cuántico menor al 5%. Sin embargo, en estos compuestos de Sn(IV) se han

encontrado que propiedades ópticas y optoelectrónicas pueden variar enormemente con tan solo realizar un cambio estructural en la molécula, por ello cada una de ellas se estudia individualmente buscando factores como cristalinidad, solubilidad etc. Por esta razón se pretende mejorar las características optoelectrónicas y para ello se varió la estructura del aminofenol, incrementando la deslocalización y cambiando los sustituyentes en el ligante.

Con base a la búsqueda bibliográfica, hasta el momento se han encontrado pocos reportes de complejos de Sn(IV) al cual se le determinaron sus propiedades fotoluminiscentes y electroluminiscentes.

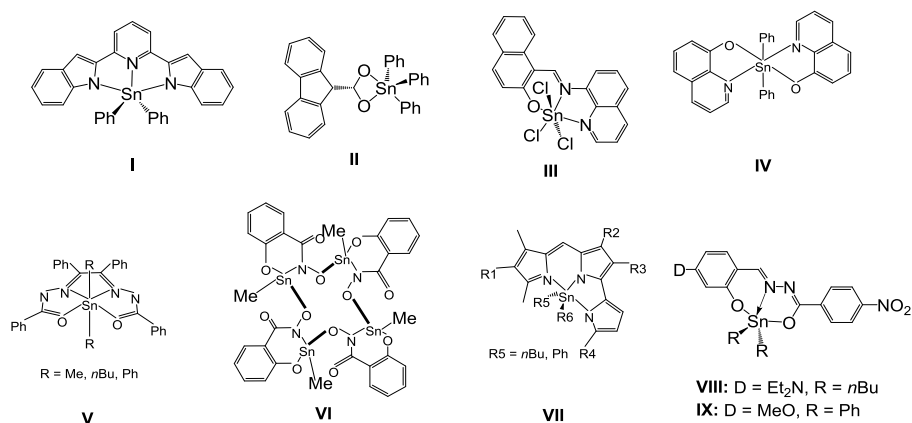


Figura 3. Compuestos de estaño luminiscentes.

2.5. Complejos de estaño derivados de bases de Schiff.

Hace más de dos décadas que se reportó la primer estructura molecular por difracción de rayos-X de un complejo de Sn(IV) pentacoordinado derivado de bases de Schiff (Figura 4) (29) así como otros diferentes complejos de estaño (Figura 3 V-XII) lo que muestra la versatilidad del uso de este elemento

en compuestos, sin embargo, ningún reporte ha mostrado interés en estudiar sus propiedades luminiscentes, lo que permite incursionar en esta línea de investigación.

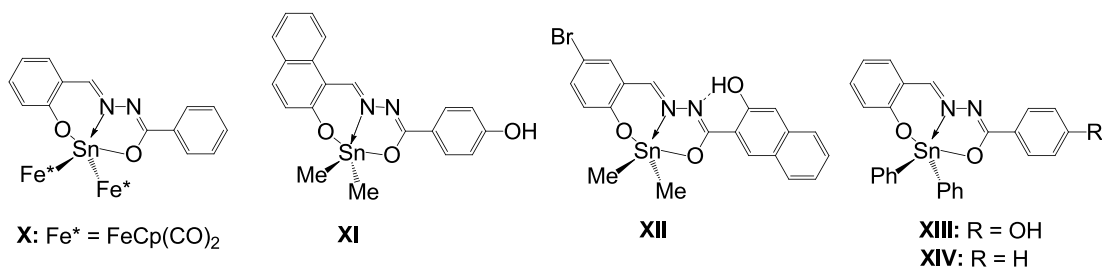


Figura 4. Complejos de estaño derivados de bases de Schiff X-XIV.

2.6. Métodos de síntesis para compuestos de estaño.

Actualmente existen diferentes métodos de síntesis para preparar compuestos de estaño como los convencionales, mecano-síntesis, electrosíntesis, sonosíntesis, y microondas. (30) Nosotros estamos interesados en este último método en donde el calentamiento del material es casi instantáneo calentando desde el núcleo hacia afuera de una manera homogénea y selectiva, las reacciones pueden completarse en tan solo unos minutos con un ahorro energético, se utiliza menos disolvente, desarrollando una forma fácil y procedimiento sintético conveniente para el organoestaño, además esta síntesis no daña el ambiente y el rendimiento de la síntesis de microondas es mayor en comparación al convencional.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

3.1. Hipótesis.

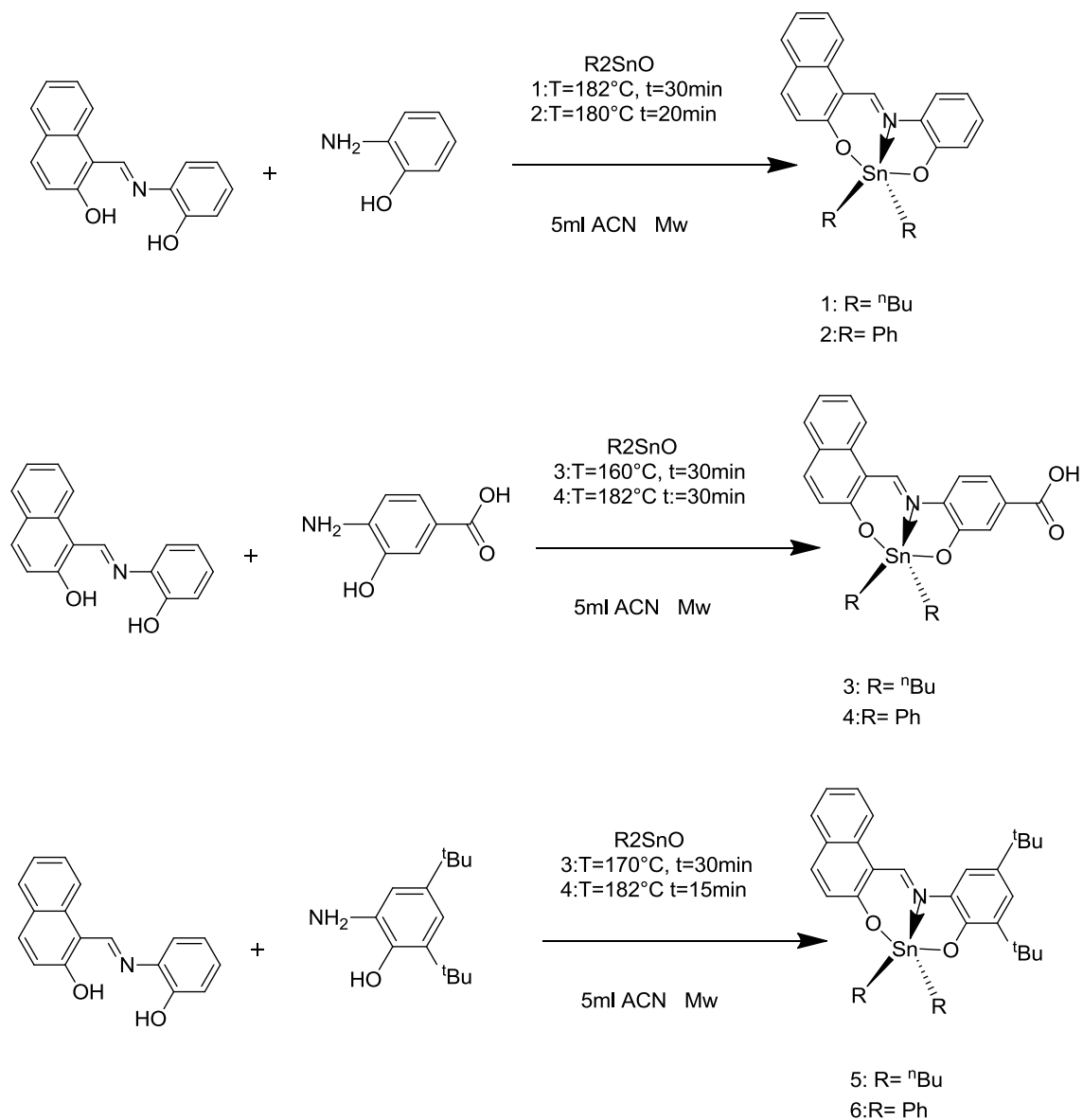
Los complejos orgánicos pentacoordinados de Sn(IV) derivados de bases de Schiff, muestran propiedades optoelectrónicas para una potencial fabricación de un dispositivo optoelectrónico.

3.2. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar los complejos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff y fabricar un OLED con aquel material que presente las características optoelectrónicas idóneas para la fabricación del dispositivo electroluminiscente.

3.3. Objetivos específicos

- I. Encontrar las mejores condiciones de reacción por microondas para la síntesis de los complejos **1-6** en solución. (esquema **2**)
- II. Caracterizar los compuestos de estaño por métodos espectroscópicos, espectrométricos y fluorimetría.
- III. Fabricar un dispositivo optoelectrónico a partir del compuesto de Sn(IV) que presente las mejores características optoelectrónicas.



Esquema 2 Síntesis de los complejos 1-6 en solución.

4. METODOLOGÍA.

4.1. Material, equipo

Todos los materiales de partida fueron adquiridos de la compañía de química Aldrich. Los solventes se utilizaron sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp electrotérmico y están sin corregir. Se registraron los espectros de infrarrojo utilizando un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con un Pike Milagro™ Accesorio ATR con una sola reflexión cristal ZnSe ATR

Experimentos de resonancia magnética multinucleares como ^1H , ^{13}C , y los espectros ^{119}Sn se registraron en un espectrómetro Bruker DPX 400. Los espectros de masas se registraron en un AB Sciex API 2000™ LC / MS / MS del sistema. Los espectros de masas de alta resolución fueron adquiridos por LC / MSD TOF en un instrumento con Agilent Technologies

Los datos de rayos X de los compuestos **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, se registraron en un Bruker SMART APEX CCD equipado con sistemas de área de detección de criosistema de enfriamiento Oxford 700.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando SHELXL-97.42 correcciones de absorción se aplicaron utilizando SADABS.

4.2. Absorbancia, emisión y rendimiento cuántico de luminiscencia.

Los espectros de absorción UV-Vis se midieron en un Shimadzu 2401PC espectrofotómetro. Las mediciones se llevaron a cabo con disolventes en grado espectroscópico (cloroformo y metanol) recién destilada y las soluciones eran estudiadas al ser preparadas. La brecha de banda óptica (E_g) se determinó a partir de la intersección con el eje X de la tangente del espectro de absorción dibujado a una absorbancia de 0,1. (31) Los espectros de emisión han sido registrados con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS 50B, excitando 10 nm por debajo de la banda de absorción de longitud de onda más

larga. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia en solución (ϕ) se determinaron de acuerdo con el procedimiento presentado en literatura (32) y usando sulfato de quinina en H₂SO₄ 0,1 M ($\phi = 0,54$ a 310 nm) como estándar. La temperatura se regula a $25,0 \pm 0,5$ ° C con un baño de circulación de agua.

Cuatro soluciones con la absorbancia a la longitud de onda de excitación se analizaron inferior a 0,1 fueron analizadas para cada una de las muestras, se obtuvo el rendimiento cuántico promediado. Los valores de desplazamiento de Stokes se calcularon a partir de la excitación y fluorescencia máxima.

Los tiempos de vida de fluorescencia se obtuvieron a temperatura ambiente con la técnica correlacionada de recuento de fotones individuales (TCSPC). En un Instrumento Horiba Jobin Yvon Temprow con un láser NANOLED de 370 nm de excitación (1MHz tasa de repetición) y mediante el uso de una dispersión en agua ultrapura 0,01 % de Ludox AS40 (Aldrich) para la señal del sistema. Fits se realizaron en el software de la DAS6. (33)

4.3. Ensamblaje del dispositivo.

Para el desarrollo de un diodo electroluminiscente orgánico con propiedades optoelectrónicas adecuadas para su empleo en un dispositivo de amplia gama de colores, es necesario optimizar los parámetros involucrados en su fabricación y desempeño lo cual requiere de un estudio profundo de las propiedades químicas y fisicoquímicas de las moléculas, además de las propiedades ópticas, morfológica y eléctricas de las películas, hasta la caracterización del dispositivo, para ello se tiene el siguiente planteamiento experimental.

Un diodo electroluminiscente monocapa se compone básicamente de tres elementos, el sustrato ITO (ánodo), la nanopelícula (material orgánico) y el metal que puede ser Ca, Al, Mg-Ag (cátodo). (Figura 5) Para la elaboración de estos dispositivos es de suma importancia evitar corto circuito por contacto directo entre el cátodo y el ánodo, ya que el dispositivo se hace inservible, para evitarlo hay que tener en cuenta la calidad y el espesor de la película de la capa orgánica para evitar huecos, especialmente para no tener contacto directo con

el cátodo – ánodo al contacto con los caimanes de prueba y finalmente con el adecuado depósito del cátodo (velocidad de evaporación).

Los sustratos empleados (Aldrich) constan de una base de vidrio recubiertos con una capa de ITO de aproximadamente 200 nm de espesor. Estos fueron cortados en piezas de 2.5 x 1.5 cm. Antes de colocar la película orgánica es de suma importancia cuidar la limpieza de los sustratos

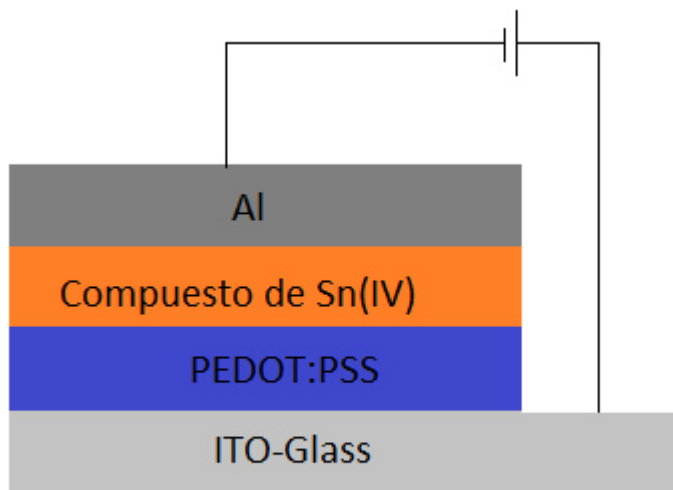


Figura 5. Configuración esquemática de un dispositivo optoelectrónico.

4.4. Limpieza de los sustratos.

El tratamiento de limpieza de los sustratos es un punto muy importante en la preparación de películas, los sustratos que tenían field's metal y cinta, se les retiró, seguidamente se seleccionó el solvente adecuado para la limpieza de la celda (en este caso se utilizó cloruro de metileno CH_2Cl_2). Se agregó el solvente a la cuba limpia, se tapó y se dejó en ultrasonido 5 min y se repitió el proceso una vez más. Como no se removió la capa activa se utilizó cloroformo (CHCl_3) se le dejó en el ultrasonido por 5min, y el resto de la capa activa se removió con el mismo solvente y un algodón. Se lavó con detergente ALCANOX por 5 minutos y se enjuagó con agua destilada 2 veces cada uno por

5 minutos. Se eliminó los restos de agua con aire y se secaron los sustratos en la estufa de 20 a 25 min. A 60°C

Para el tratamiento de las celdas se añadió cloruro de metileno (CH_2Cl_2) en una cuba limpia con los sustratos y se dejó en ultrasonido 5 min. Se repitió el proceso una vez más con una cuba limpia. Seguidamente se añadió hexano (C_6H_{14}) y se dejó en ultrasonido 5 min. Se repitió el proceso una vez más con una cuba limpia. Se añadió etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) en una cuba limpia con los sustratos y se dejó en ultrasonido 20 min. Se repitió el proceso una vez más con una cuba limpia pero con un tiempo de 40 minutos en el ultrasonido.

4.5. Elaboración de Películas.

Un factor esencial para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos es la adecuada preparación de nanopelículas, ya que estas deben de reunir ciertas propiedades y así poder ser destinadas para: una adecuada caracterización en estado sólido, un sentido eficaz morfológico, una caracterización electroquímica efectiva y un dispositivo eficiente. En este estudio se empleó un equipo Spin Processor Laurell modelo WS-400B-6NPP-LITE. (Figura 6)

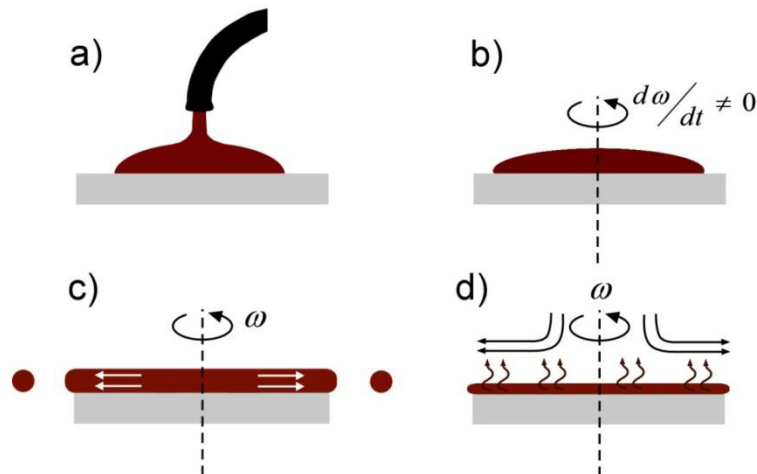


Figura 6. Funcionamiento del spin coating

La primera capa a depositar es la del PEDOT-PSS para lo cual se realizó primeramente un filtrado antes de depositarlo por medio del spin coating a 5000 rpm a 25 s con un segundo paso a 2500 rpm y se dejó 30 minutos en la estufa,

seguidamente se depositó la capa activa del compuesto **3** a 800 rpm y para el compuesto **4** a 600 rpm, para que al término del depósito darle un tratamiento térmico y por último, se procedió a colocarle el field's metal. Este paso es muy importante, ya que el calentamiento del field's metal es muy importante para el funcionamiento del dispositivo, para ello se tiene que colocó una parrilla de calentamiento a temperatura entre 60 y 80°C, así también se tiene que estuvo moviendo el field's metal hasta dejarlo como un espejo, para luego pasarlo al sustrato y retirar las cintas que ayudaron a marcar donde se quería colocar el cátodo. Para finalmente caracterizar el dispositivo en oscuro (Figura 7)



Figura 7. Prototipos OLED's

Cabe mencionar que para la obtención adecuada del espesor a <100 nm de la capa emisora se fueron midiendo por medio de la perfilometría y el microscopio de fuerza atómica (AFM)

Las características eléctricas y luminiscentes de los dispositivos se midieron mediante el uso de una unidad de medida de fuente (Keithley 2420) y una fuente de poder óptica (Newport 1930 -C)

Para las celdas solares la fabricación fue similar, a diferencia de la capa activa que fue mezclada con P3HT (poli3-hexiltiofeno) y/o PCBM (fenil-C61-ácido butírico metil ester), para la caracterización se utilizó la fuente de poder (Keithley 2420) y un simulador solar (XPS 400)

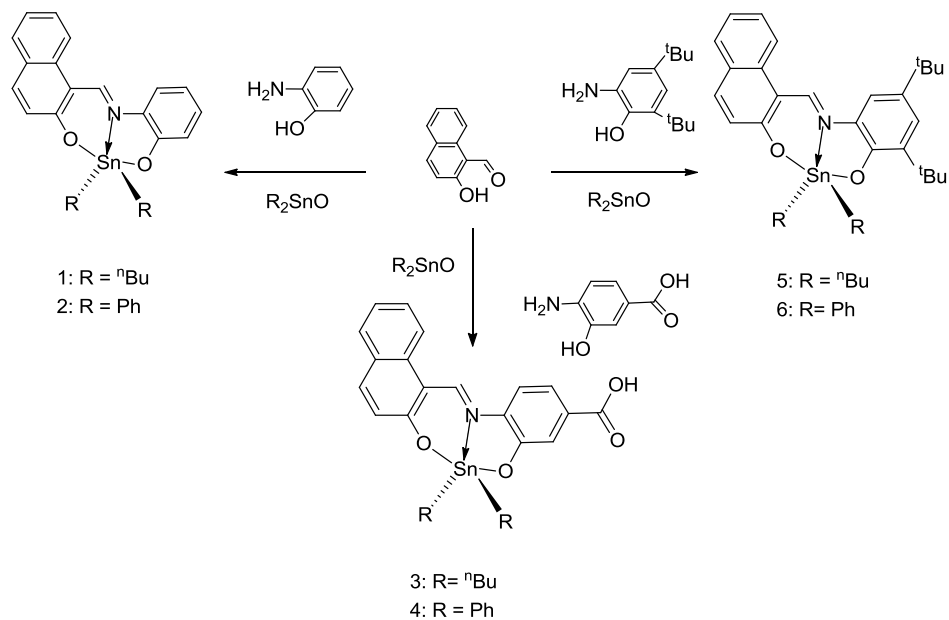
4.5. Síntesis de los complejos de estaño derivados de bases de Schiff.

La síntesis de compuestos organometálicos pentacoordinados de Sn(IV) derivados de bases de Schiff se llevó a cabo mediante el método de multicomponente, el cual se basa en la mezcla de tres o más reactivos que forman un aducto final a través de un único mecanismo, para el calentamiento de esta reacción se utilizó la técnica por microondas. (Esquema 3) El solvente utilizado fue acetonitrilo, la temperatura y el tiempo se ajustaron dependiendo de las características de los compuestos. La eliminación de agua, que se produjo durante la reacción, se llevó a cabo mediante la adición de una sal higroscópica inorgánica. Por otro lado, las reacciones con microondas se realizaron en fase de solución.

4.6. Ruta de síntesis General.

Primeramente se colocó un tubo de microondas con un agitador magnético, se agregaron, 2-hidroxinaftaldehído, la imina y el óxido de dibutil estaño o el óxido de difenil estaño, así como un agente para la eliminación del agua, en este caso se utilizó sulfato de sodio anhidro y como disolvente acetonitrilo. Se cerró el tubo, se colocó en el microondas con un programa de temperaturas y tiempos diferentes, los cuales se mencionan en los siguientes apartados, así como y el resultado de caracterizaciones que indicaron que el compuesto es el esperado.

Al finalizar la síntesis se procedió a purificar el compuesto por lo que se filtró para separar la muestra del sulfato de sodio anhidro, seguidamente se eliminó el disolvente con la ayuda de un rotavapor y se realizaron lavados, secados y algunas filtraciones para finalmente obtener el compuesto purificado.

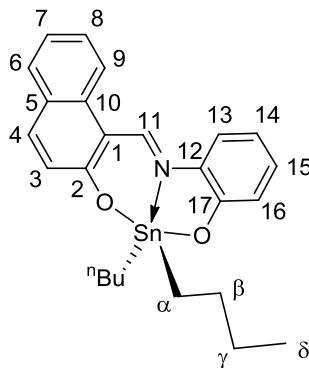


Esquema 3. Síntesis de complejos de estaño (IV)

4.6.1. Síntesis del Complejo de Estaño (IV) 1.

Se colocó un tubo de microondas con un agitador magnético, se agregó 0.1 g (5.8 mmol) $C_{11}H_8O_2$, 0.0633 g (5.8 mmol) C_6H_7NO , más 0.144 g (5.78 mmol) de Bu_2SnO 98 % así como un agente 0.2813 g (1.98 mmol) para la eliminación del agua, en este caso se utilizó sulfato de sodio anhidro (ACS) en 5 ml de acetonitrilo (ACN). Se colocó el tubo cerrado en el equipo de microondas a una temperatura de 182 °C a 30 minutos. (Esquema 4)

Al término del calentamiento se procedió a filtrar el complejo para separar la muestra del ACS, se evaporó el solvente con la ayuda de un rotavapor y se lavó con hexano (C_6H_{14}) para favorecer la precipitación de la impureza, posteriormente se filtró para eliminar la impureza y se recuperó el compuesto color rojo con consistencia aceitosa en un vial.

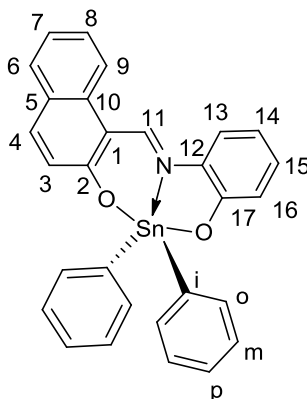


Esquema 4. Complejo de Estaño (IV) **1**.

El producto resultante fue un aceite color naranja soluble en disolventes orgánicos. Rendimiento 0.27 g (95 %) $^1\text{H RMN}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ = 0.76 (t, 6H, δ , CH_3), 1.23 (m, 4H, γ , CH_2), 1.57 (m, 4H, β CH_2), 1.45 (t, 4H, α , CH_2), 6.82 (d, H3, 1H), 7.68 (d, H4, 1H), 7.43 (d, H6, 1H), 7.24 (t, H7, 1H), 7.35 (d, H8, 1H), 7.49 (d, H9, 1H), 9.41 (s, 1H, N-H), 7.94 (d, H13, 1H), 7.56 (H14, 1H), 7.56 (H15, 1H), 7.70 (d, H16, 1H) $^{13}\text{C RMN}$ (75.45 MHz, CDCl_3) δ = 13.57 (δ , 2C), 26.38 (γ , 2C), 27.04 (β , 2C), 21.83 (α , 2C), 109.22 (C1, 1C), 175.91 (C2, 1C), 123.70 (C3, 1C), 137.40 (C4, 1C), 129.61 (C5, 1C), 127.17 (C6, 1C), 124.93 (C7, 1C), 114.58 (C8, 1C), 118.78 (C9, 1C), 173.93 (C10, 1C), 157.27 (C11, 1C), 158.67 (C12, 1C), 120.02 (C13, 1C), 128.76 (C14, 1C), 118.89 (C15, 1C), 139.46 (C16, 1C), 134.23 (C17, 1C), $^{119}\text{Sn RMN}$ (100.7 MHz, C_6D_6) δ : -181.28 **EM** (TOF) $[\text{M}^+]$: 495.12 **IR** (KBr) ν (cm^{-1}) N-H 1480, C-H 2954-2849, C=N 1609 C=C aromáticos 1618

4.6.2. Síntesis Del Complejo De Estaño (IV) 2.

El procedimiento de síntesis y purificación es muy similar al del compuesto de Sn (IV) **1**. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ 0.1 g (5.8 mmol), $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ 0.0633 g (5.8 mmol), Ph_2SnO 97 % 0.16781 g (5.81 mol), así como 0.2813 g (1.98 mmol) ACS y 5 ml ACN. Temperatura 170 °C Tiempo 30 min. (Esquema 5) Para la recuperación del compuesto en la última filtración se obtiene el sólido, se pesa para cristalizarlo y obtener su pureza. Para ello se pesa 100 mg del polvo en 10 ml de hexano/acetona ($\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 5:5 en la solución caliente se filtró y colocó en un tubo de ensayo hasta la evaporación del solvente.



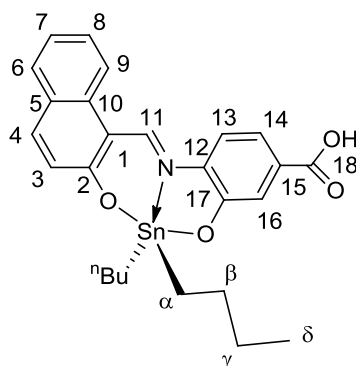
Esquema 5. Complejo de Estaño (IV) 2.

El producto resultante fue un polvo color naranja soluble en disolventes orgánicos. Rendimiento 0.23 g (75 %). Pf (212-214 °C) $^1\text{H RMN}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ = 7.92 (d, 4H, H-o), 7.37 (d, 4H, H-m), 7.39 (d, 4H, H-p), 6.76 (d-t, H3, 1H), 7.71 (d-d, H4, 1H), 7.40 (d, H6, 1H), 7.24 (t, H7, 1H), 7.32 (d, H8, 1H), 7.52 (d, H9, 1H), 9.56 (s, 1H, N-H), 7.93 (d, H13, 1H), 7.21 (H14, 1H), 7.11 (H15, 1H), 8.02 (d, H16, 1H) $^{13}\text{C RMN}$ (75.45 MHz, CDCl_3) δ = 128.30 (C-i, 2C), 136.58 (C-o, 4C), 134.15 (C-m, 4C), 130.48 (C-p, 2C), 109.22 (C1, 1C), 172.82 (C2, 1C), 117.24 (C3, 1C), 128.75 (C4, 1C), 127.50 (C5, 1C), 114.92 (C6, 1C), 125.08 (C7, 1C), 123.86 (C8, 1C), 129.60 (C9, 1C), 132.80 (C10, 1C), 156.30 (C11, 1C), 158.66 (C12, 1C), 139.35 (C13, 1C), 129.70 (C14, 1C), 118.85 (C15, 1C), 118.93 (C16, 1C), 134.28 (C17, 1C), $^{119}\text{Sn RMN}$ (100.7 MHz, C_6D_6) δ : -324.82 **EM** (TOF) $[\text{M}^+]$: 536.06 **IR** (KBr) ν (cm $^{-1}$) N-H 1476, C=N 1608 C=C aromáticos 1619

4.6.3. Síntesis Del Complejo De Estaño (IV) 3

El procedimiento es similar al complejo 1. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ 0.1 mg (5.81 mmol), $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ 0.088 mg (5.75 mmol) BU_2SnO 98 % 0.144 mg (5.78 mmol), así como 0.2813 g (1.98 mmol) ACS y 5 ml ACN. Temperatura 170°C tiempo 30 min. (Esquema 6) Como la muestra resultó demasiado aceitosa se añadió acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) para pasar todo el material del tubo a un matraz bola de 250 ml y se procedió eliminar el solvente con ayuda de un rotavapor, se lavó con hexano/diclorometano ($\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) y se eliminó el solvente, se añadió

hexano (C₆H₁₄) se dejó reposar un día, se le añadió diclorometano/hexano (CH₂Cl₂/C₆H₁₄) para finalmente filtrarlo. El compuesto quedó en forma de aceite de color rojo.

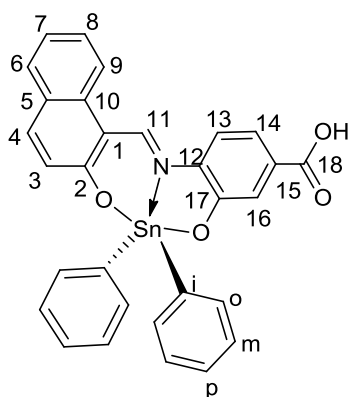


Esquema 6. Complejo de Estaño (IV) **3**.

El producto resultante fue un aceite color rojo soluble en disolventes orgánicos. Rendimiento 0.28 g (90 %). **¹H RMN** (400.13 MHz, CDCl₃) δ= 0.76 (t, 6H, δ, CH₃), 1.27 (m, 4H γ, CH₂), 1.60 (m, 4H, β CH₂), 1.46 (t, 4H, α, CH₂), 6.64 (d, H₃, 1H), 6.84 (d, H₄, 1H), 7.37 (d, H₆, 1H), 7.16 (t, H₇, 1H), 7.51 (d, H₈, 1H), 7.62 (d, H₉, 1H), 9.30 (s, 1H, N-H), 7.07 (d, H₁₃, 1H), 7.25 (H₁₄, 1H), 7.86 (H₁₆, 1H), 1.99 (s, H₁₈, 1H) **¹³C RMN** (75.45 MHz, CDCl₃) δ= 12.46 (δ, 1C), 20.40 (γ, 1C), 25.91 (β, 1C), 25.47 (α, 1C), 107.83 (C₁, 1C), 171.56 (C₂, 1C), 115.41 (C₃, 1C), 117.06 (C₄, 1C), 123.97 (C₅, 1C), 127.26 (C₆, 1C), 122.23 (C₇, 1C), 128.29 (C₈, 1C), 137.31 (C₉, 1C), 132.00 (C₁₀, 1C), 154.99 (C₁₁, 1C), 157.97 (C₁₂, 1C), 128.10 (C₁₃, 1C), 113.84 (C₁₄, 1C), 123.71 (C₁₅, 1C), 117.57 (C₁₆, 1C), 133.08 (C₁₇, 1C), 29.74 (C₁₈, 1C) **¹¹⁹Sn RMN** (100.7 MHz, C₆D₆) δ: -185.90 **EM** (TOF) [M⁺]: 538.22 **IR** (KBr) ν (cm⁻¹) N-H 1474, C-H 2955-2852, C=N 1605 C=C aromáticos 1624

4.6.4. Síntesis Del Complejo De Estaño (IV) 4.

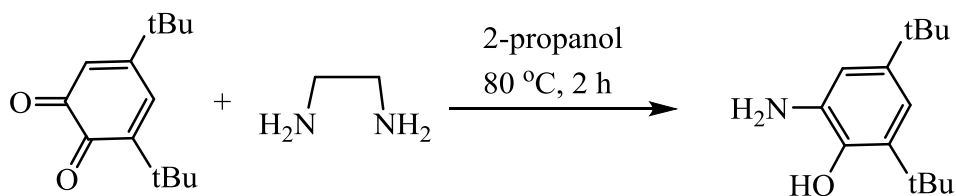
El procedimiento es similar al complejo 1. $C_7H_7O_3N$ 0.1 mg (5.8 mmol) $C_{11}H_8O_2$, 0.088 mg (5.75 mmol) Ph_2SnO 97 % 0.1678 mg (5.8 mol) así como 0.2813 g (1.98 mmol) ACS y 5 ml ACN. Temperatura $180^\circ C$, tiempo 20 min. (Esquema 7) Para su purificación, se filtró la muestra con metanol (CH_4O), con esto se eliminó el ACS. Se colocó la muestra en el rotavapor para la eliminación del solvente y se lavó con hexano/metanol (C_6H_{14}/CH_4O), se filtró y se guardó en un vial para su cristalización con hexano/acetona (C_6H_{14}/C_3H_6O) 5:5



Esquema 7. Complejo de Estaño (IV) 4.

El producto resultante fue un polvo color naranja. Rendimiento 0.28 g (75 %). 1H RMN (400.13 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.94 (d, 4H, H-o), 7.39 (d, 4H, H-m), 7.398(d, 4H, H-p), 9.43 (s, 1H, N-H) ^{119}Sn RMN (100.7 MHz, C_6D_6) δ : -320.41 EM (TOF) $[M^+]$: 580.05 IR (KBr) ν (cm $^{-1}$) N-H 1473, C-H 2955, C=N 1605 C=C aromáticos 1624

4.4.5. Reacción oxidativa.



Esquema 8. Reacción Oxidativa.

Para la realización de la materia prima() que se utilizó en la síntesis de los compuestos **5** y **6**, se utilizó un matraz bola en donde se añadió 8.0 g (36.3 mmol), 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinona (C₁₄H₂₀O₂) en 70 ml de 2-propanol (C₃H₈O) y posteriormente se agrega 9 ml de 1,2-etilendiamina (C₂H₈N₂) en 70 % en agua la mezcla se dejó a reflujo por 2 horas. (Esquema **8**) El solvente se removió a presión reducida y posteriormente es suspendido en hexano (C₆H₁₄).

Para su purificación, se eliminó el solvente de la muestra, con ayuda del rotavapor, se lavó con hexano (C₆H₁₄) con 1 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y se dejó por un día, como se evaporó el solvente se volvió a añadir hexano (C₆H₁₄) y se procedió a filtrar para la eliminación de impureza (34)

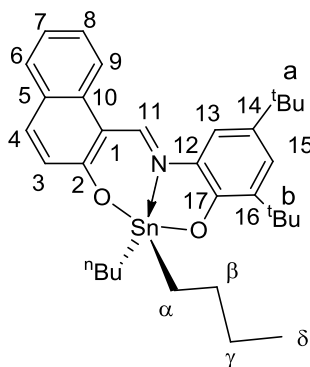
El producto resultante fue polvo blanco cristalino.

Pf.165–167 °C. **E.M.** (EI, 20 eV) m/z [M⁺] 221. **IR** (KBr) ν (cm⁻¹) 3367, 3290, 2714, 2598, 1594, 1491, 1420, 1359, 1314, 1235, 951. **Análisis elemental** C, 75.81; H, 10.32; N, 6.39. Calc. C₁₄H₂₃NO: C, 75.98; H, 10.46; N, 6.32 %.

4.4.6. Síntesis Del Complejo De Estaño (IV) **5**.

El procedimiento es similar al complejo **1**. C₁₁H₈O₂ 0.1 mg (5.8 mmol), C₁₄H₂₅NO, 0.1284 (5.80 mmol), BU₂SnO 98 %0.1447 mg (5.78 mol), así como 0.2813 g (1.98 mmol) ACS y 5 ml ACN. Temperatura 182 °C Tiempo 30 min. (Esquema **9**) Para su purificación, se filtró la muestra para eliminar ACS, y seguidamente se eliminó el solvente con ayuda del rotavapor, se le agregaron unas gotitas de hexano (C₆H₁₄) y se dejó por un día, se raspó el matraz para

obtener la muestra y se cristalizó con acetona (C₃H₆O) con 100 mg de la muestra y 10 ml del solvente.

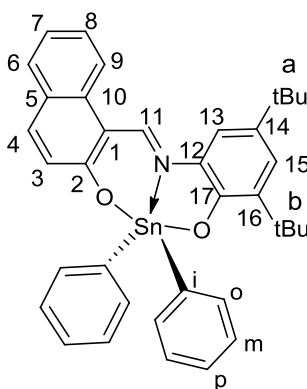


Esquema 9. Complejo de Estaño (IV) **5**.

El producto resultante fueron cristales color rojo soluble en disolventes orgánicos. Rendimiento 0.32 g (91 %) **Pf.** (132-134 °C) **¹H RMN** (400.13 MHz, CDCl₃) δ= 0.84 (t, 6H, δ, CH₃), 1.33 (m, 4H, γ, CH₂), 1.65 (m, 4H, β CH₂), 1.44 (t, 4H, α ,CH₂), 1.43 (s, H-b, 9H, CH₃), 1.37 (s, H-a, 9H, CH₃), 6.93 (d, H₃, 1H), 7.69 (d, H₄, 1H), 7.25 (d, H₆, 1H), 7.23 (t, H₇, 1H), 7.32 (d, H₈, 1H), 7.54 (d, H₉, 1H), 9.43 (s, 1H, N-H), 7.99 (d, H₁₃, 1H), 7.77 (H₁₅, 1H) **¹³C RMN** (75.45 MHz, CDCl₃) δ= 13.41 (δ, 1C), 20.81 (γ, 1C), 26.86 (β, 1C), 26.45 (α, 1C), 31.57 (C-b, 1C), 29.08 (C-a, 1C), 108.17 (C₁, 1C), 171.90 (C₂, 1C), 124.90 (C₃, 1C), 129.24 (C₄, 1C), 126.94 (C₅, 1C), 123.19 (C₆, 1C), 106.21 (C₇, 1C), 122.99 (C₈, 1C), 128.14 (C₉, 1C), 132.00 (C₁₀, 1C), 155.70 (C₁₁, 1C), 155.77 (C₁₂, 1C), 118.53 (C₁₃, 1C), 137.60 (C₁₄, 1C), 137.49 (C₁₅, 1C), 137.89 (C₁₆, 1C), 134.16 (C₁₇, 1C), 34.31 (C₁₈, 1C), 31.57 (C₁₉, 1C) **¹¹⁹Sn RMN** (100.7 MHz, C₆D₆) δ: -184.89 **EM** (TOF) [M⁺]: 606.42 **IR** (KBr) ν (cm⁻¹) N-H 1476, C-H 2955-2852, C=N 1603, C=C aromáticos 1600

4.4.7. Síntesis Del Complejo De Estaño (IV) 6.

El procedimiento es similar al complejo **1**. $C_{11}H_8O_2$ 0.1 mg (5.81 mmol) $C_{14}H_{25}NO$ 0.1284 (5.80 mmol), Ph_2SnO 98 % 0.1447 mg (5.81 mmol), así como 0.2813 g (1.98 mmol) ACS y 5 ml ACN. Temperatura 182 °C, con un tiempo de 15 min. (Esquema **10**). Para su purificación se filtró la muestra y se eliminó el solvente mediante un rotavapor, se lavó con acetona (C_3H_6O) para luego filtrar la muestra, en la parte del papel filtro quedó el ACS y parte del compuesto por lo que este se pasó a un matraz bola y se lavó nuevamente con acetona (C_3H_6O) para filtrarlo y colocar toda la muestra pura en un mismo vial.



Esquema 10. Complejo de Estaño (IV) **6**

El compuesto obtenido es de color rojo y se obtiene con rendimiento 0.33 g (88 %). Pf (212-214 °C) 1H RMN (400.13 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.86 (d, 4H, H-o), 7.28 (d, 4H, H-m), 7.26 (d, 4H, H-p), 1.29 (s, H-b, 9H, CH_3), 1.52 (s, H-a, 9H, CH_3), 6.76 (d-t, H3, 1H), 7.62 (d-d, H4, 1H), 7.16 (d, H6, 1H), 7.19 (d, H7, 1H), 7.25 (d, H8, 1H), 7.44 (d, H9, 1H), 9.43 (s, 1H, N-H), 7.89 (d, H13, 1H), 7.79 (H15, 1H), 8.02 (d, H16, 1H) ^{13}C RMN (75.45 MHz, $CDCl_3$) δ = 139.35 (C-i, 2C), 136.58 (C-o, 4C), 128.86 (C-m, 4C), 130.48 (C-p, 2C), 109.22 (C1, 1C), 172.82 (C2, 1C), 117.24 (C3, 1C), 128.75 (C4, 1C), 127.50 (C5, 1C), 114.92 (C6, 1C), 125.08 (C7, 1C), 123.86 (C8, 1C), 129.60 (C9, 1C), 132.80 (C10, 1C), 156.30 (C11, 1C), 158.66 (C12, 1C), 139.15 (C13, 1C), 129.70 (C14, 1C), 118.85 (C15, 1C), 118.93 (C16, 1C), 134.28 (C17, 1C), ^{119}Sn RMN (100.7 MHz, C_6D_6) δ : -324.82 **EM** (TOF) $[M^+]$: 536.06 **IR** (KBr) ν (cm⁻¹) N-H 1528, C-H 2964-2852, C=N 1610, C=C aromáticos 1600

4.5. Disposición de Residuos.

Los residuos peligrosos generados en el laboratorio fueron dispuestos de acuerdo al plan de gestión integral de residuos peligrosos establecidos en la Universidad Autónoma de Nuevo León como se indica en la siguiente tabla:

Tabla 1. Tipo de Residuos Orgánicos

Residuo	Tipo	Disposición
THF, tolueno, éter, hexano, diclorometano	Solventes orgánicos	Contenedor E
Aminas	Aminas	Contenedor C
Sales inorgánicas	Sales	Contenedor B
Ácidos y bases inorgánicos	Ácidos y bases inorgánicos	Contenedor A

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de bases de Schiff de los compuestos 1-6 por medio de una reacción de condensación mediante un naftilo y aminas con diferentes sustituyentes en disolvente ACN por el método de microondas con un tiempo estimado de 15 a 30 min con rendimientos entre 75 y 95%. Los productos son obtenidos después de la filtración en forma de polvo o aceite en color naranja y rojo, con excepción del compuesto 4 los compuestos son solubles en disolventes orgánicos comunes tales como diclorometano, cloroformo y acetona. Los complejos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (IR, RMN de 1D y 2D), espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal

5.1. Espectroscopia de ^1H RMN

La espectroscopía de ^1H , ^{13}C es una herramienta fiable y potente para obtener información sobre la estructura. El análisis de RMN, puede proporcionar información altamente valiosa y por lo tanto se utilizan para la caracterización de compuestos de organoestaño

Con el espectro de ^1H RMN se confirmó la formación de la base de Schiff de los complejos **1** -**6**, con una señal para el protón H-11 en el rango de 9.30 a 9.56 ppm, el cual comparado con lo reportado por Santillán *et al.* (35) se puede decir que estas señales son típicas de una imina de protón. De la misma manera es posible ver las señales satelitales para el protón del grupo imino ($^3J^{1\text{H}-^{119}\text{Sn}}$: 47-63 Hz) debido al acoplamiento con el estaño ^{119}Sn , la cual su coordinación está reportada para compuestos organoestaño por Smith. (36)

Para los compuestos **2**, **4** y **6** el acoplamiento de los protones orto debido a la proximidad de estaño es apreciado, además de las señales de los protones de los anillos aromáticos de la molécula, también es posible notar en la parte alifática del espectro, las señales para los compuestos **1**, **3** y **5** de los

sustituyentes CH₂- α encontrados a 1.44 a 1.45 ppm, CH₂- β en el rango de 1.57 a 1.65 ppm, CH₂- γ a 1.23 a 0.33 ppm y los protones de CH₃- δ entre 0.76 a 0.84 ppm. (Tabla 2)

La asignación inequívoca de las señales de ¹H y ¹³C RMN de los compuestos se logró mediante los experimentos de dos dimensiones, el experimento de HMBC mostró la correlación heteronuclear a dos y tres enlaces de distancia entre los átomos de carbono e hidrógeno, debido al traslape de señales en ¹H RMN que se presentó, se optó por un experimento COSY el cual mostró las correlaciones homonucleares entre los protones a un enlace de distancia, en el caso del experimento COSY se puede observar la correlación de los hidrógenos que se acoplan. En base a lo anterior podemos concluir que los nuevos compuestos de Sn(IV) se obtuvieron con éxito.

Tabla 2. Señales para los protones de los anillos aromáticos y sus sustituyentes.

Compuesto	CH ₂ - α	CH ₂ - β /CH-o	CH ₂ - γ /CH-m	CH ₃ - δ /CH-p
1	1.45	1.57	1.23	0.76
2		7.92	7.37	7.36
3	1.45	1.59	1.25	0.76
4		7.88	7.31	7.26
5	1.44	1.65	1.33	0.84
6		7.86	7.28	7.26

5.2. Espectroscopía de ¹³C y Espectroscopía de ¹¹⁹Sn RMN

En los espectros ¹³C NMR de compuestos de estaño **1-6**, se observan los valores de los desplazamientos químicos correspondientes a C-11 / C-8 (C=N) entre 154.99 a 157.25 ppm, C-2 (CO) con los cambios entre 171.56 y 175.91 ppm y C-12 / C- 9 (N=CO) que aparecen entre 156.06 a 158.67 ppm

La existencia del enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$ está evidenciado por el ^{119}Sn RMN en el espectro de los complejos **1-6** se pueden observar valores del desplazamiento químico que confirman que el compuesto es pentacoordinado. Los compuestos pentacoordinados presentan señales en el ^{119}Sn RMN frecuencias mucho más bajas que las de los derivados tetracoordinados. Estas señales han sido encontradas a -181.28 a -324.82ppm lo cual indica que se encuentra el átomo de estaño pentacoordinado en la molécula, éstos desplazamientos químicos obtenidos son similares a los que se encuentran en la literatura (33) (Tabla 3).

Tabla 3. Señales 1H ($^nJ^1H-^{119}Sn$), ^{13}C [$^nJ^{13}C-^{119}Sn$], y ^{119}Sn (ppm).

Compuesto	1H	^{13}C				^{119}Sn
	H-11	C-11	C- α /C-i	C-1	C-12	
1	9.41 (47.38)	157.25 [67.02]	26.38 [577]	109.22 [27]	158.67 [24]	-181.28
2	9.56 (51.49)	156.20 [69]	128.75 [312.90]	109.29 [20]	158.66 [19]	-324.82
3	9.30 (51.49)	154.99 [54]	25.47 [527]	107.83 [22]	157.97 [19]	-185.90
4	9.53 (60.00)	157.25 [40]	128.29 [183]	109.33 [28.7]	157.25 [21]	-321.71
5	9.43 (51.60)	155.70 [41]	26.45 [595]	108.21 [16]	155.77 [29]	-184.89
6	9.43 (63.05)	156.06 [62]	128.30 [265]	109.07 [24]	156.06 [27]	-324.82

5.3. Espectroscopía de IR.

Es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético, basado en frecuencias de los enlaces químicos de las sustancias como vibración específicas que corresponden a los niveles de energía de la molécula.

El análisis espectral IR mostró que la vibración de las bandas de estiramiento C=N para los compuestos **1-6** se encuentran entre 1603 a 1610 cm^{-1} dependiendo del compuesto, el rango del mismo enlace de los compuestos de Sn(IV) es muy similar a los realizados anteriormente por el grupo de investigación, (33) en donde se puede observar que las bandas se desplazaron a longitudes de onda más bajas en comparación de sus ligandos (1628 cm^{-1}) por lo tanto se puede concluir que hay una disminución en la fuerza que une a los átomos cuando se forma el nuevo enlace dativo. Las bandas principales se muestran en la Tabla 4:

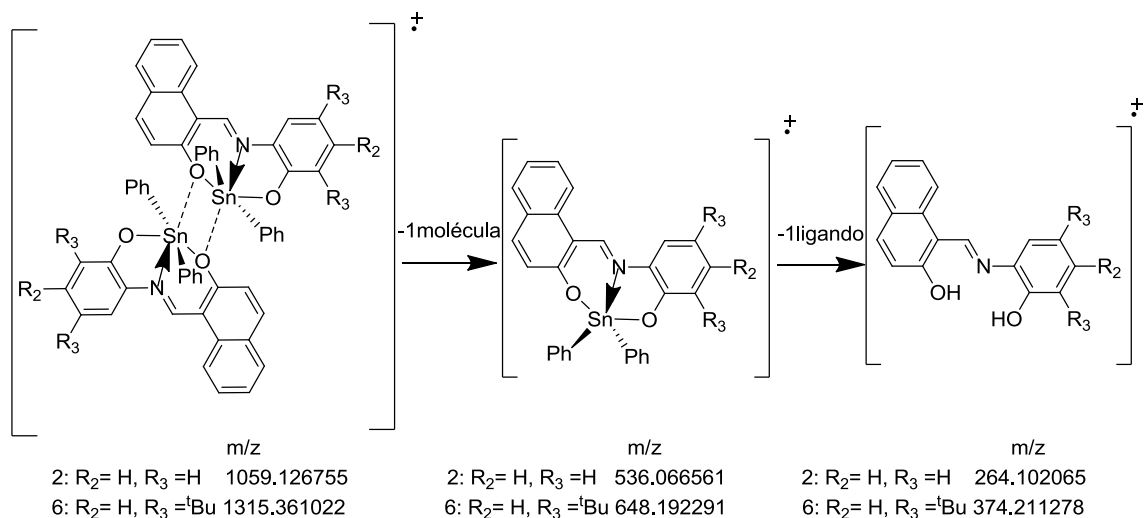
Tabla 4. Principales bandas de IR (infrarrojo) compuestos **1-6** en cm^{-1}

Bandas	1	2	3	4	5	6
C=N tens.	1601	1600	1599	1599	1604	1608
C-H tens	2924		2926		2958	2953
C-H arom	3062	3054	3069	3053	3072	3050
C-O flex	1265	1268	1253	1254	1263	1257
C-Harom F.P.	750	733	750	764	743	738
C-Harom E.P.	1202	1200	1200	1201	1189	1192
C-Hsp³flex	1387		1428		1387	1388

5.4. Los espectros de masas, ion molecular y la fragmentación.

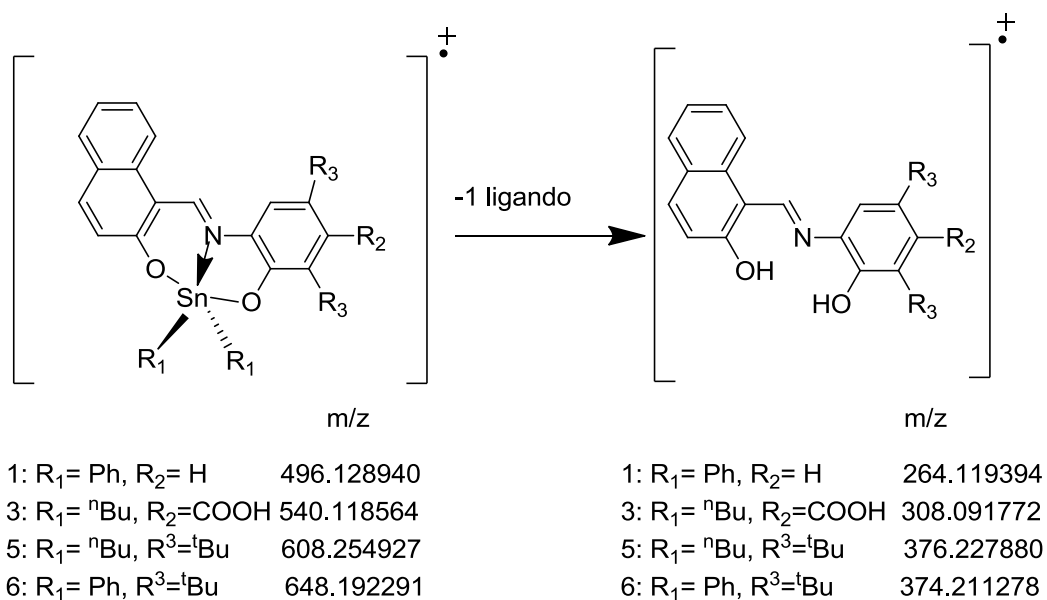
Los espectros de masas de las seis moléculas, se obtuvieron por el método TOF, (*time of flight*). En el espectro de masas del complejo **2 y 4** se observa el pico base después de la pérdida de su ligante, mientras que para los demás compuestos, el pico base corresponde a su ion molecular.

Para el compuesto **2** (esquema **11**) se observó la fragmentación de la molécula primero con una molécula a m/z 580.054972 seguido por la pérdida del ligante a m/z 264.293294 cuando se elimina la cadena alifática junto con el estaño.



Esquema 11. Propuesta de fragmentaciones del complejo **1** y **2**.

Para los demás complejos se observó la pérdida de su ligante como se ve en el esquema **12**



Esquema 12. Propuesta de fragmentaciones del complejo **1**, **3**, **5** y **6**.

5.5. Rayos X.

Las estructuras de los compuestos **1** y **2**, **4**, **5** y **6** se presentan en las figuras **8**, **9**, y **10**, los datos cristalográficos en las tablas **5**, **6** y **7**, y las distancias y los ángulos en las tablas de la **8** a **13**. El compuesto **2** pertenece a una estructura monoclinica, grupo espacial es P21/c, los compuestos **1** y **4** a una estructura triclinica con un grupo espacial P-1, al **5** mostró una estructura ortorrómbica con un grupo espacial P21/a y el **6**, a una estructura ortorrómbica con un grupo espacial Pbc_a.

Las estructuras cristalinas de los compuestos muestran que las moléculas contienen un átomo pentacoordinado de estaño, y la formación de cinco anillos quelatos fusionados con el enlace de coordinación N→Sn con longitudes de enlace entre 2.162 a 2.5851 Å, respectivamente, característicos de este tipo de enlace. El enlace C-C de los sistemas aromáticos corresponde a los datos previamente reportados de moléculas similares. (33)

Los compuestos de Sn(IV) son químicamente similares, pero cristalográficamente diferentes en la unidad asimétrica. En el caso del compuesto **1** y **2** se puede observar que son muy similares al igual que el compuesto **3** y **4**, la diferencia son los anillos fenilo que se encuentran en la parte baja, en el compuesto **4** se puede encontrar una molécula de ácido carboxílico presente en la celda unitaria asimétrica, a comparación de los compuestos **5** y **6** que tienen *tert*-butilos como sustituyente.

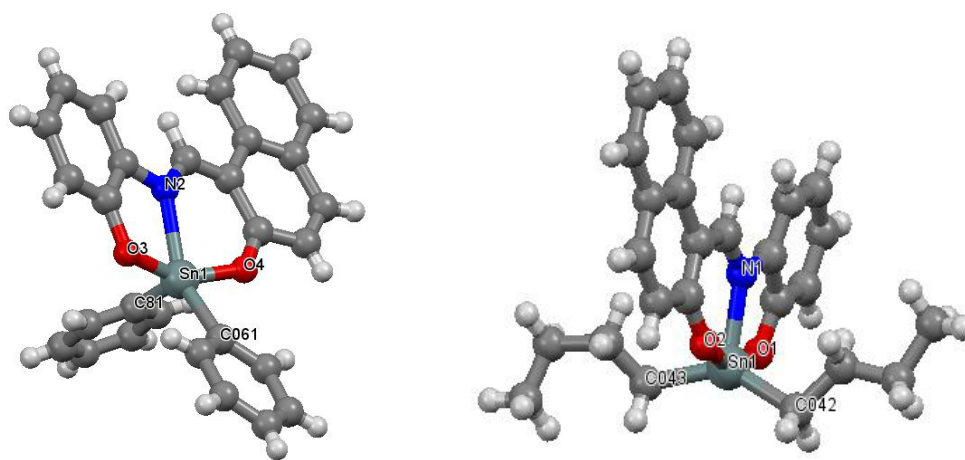


Figura 8. Estructura de Rayos X de los compuestos moleculares **1** y **2**.

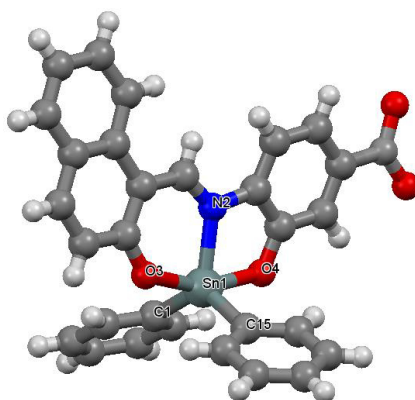


Figura 9. Estructura de Rayos X del compuesto molecular **4**.

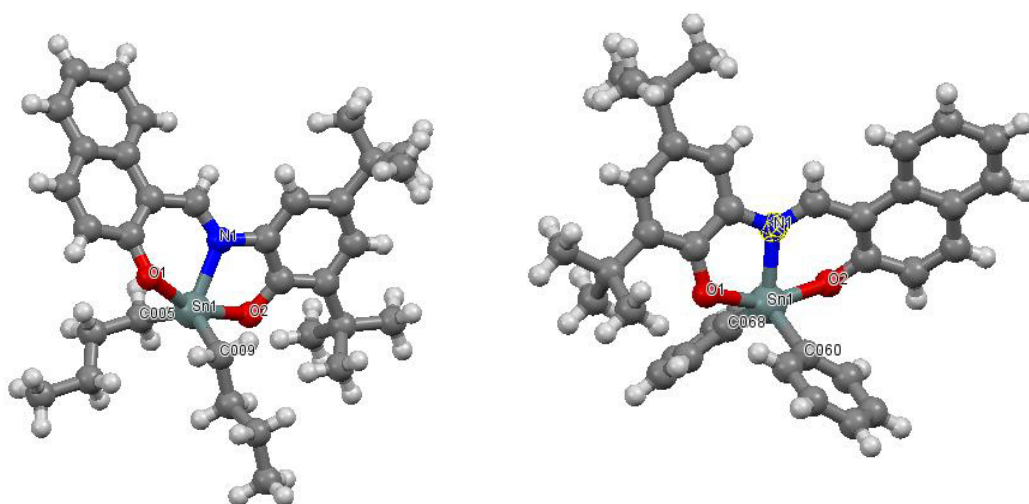


Figura 10. Estructura de Rayos X del compuesto molecular **5** y **6**.

Para todos los compuestos se puede observar que en la molécula el átomo de estaño adopta geometría bipiramidal trigonal distorsionada, donde la posición apical es ocupada por el átomo de oxígeno. (Para el compuesto **1** Sn-O1 2.101(3) Å, para el Sn-O2 2.163 (3) Å, **2** Sn-O4 1.9578 (5) Å, para el Sn-O3 1.928 (5) Å, para el compuesto **4** Sn-O3 2.009 (16) Å y Sn-O4 2.078(16), para el compuesto **5** Sn-O1 2.102 (3) Å y Sn-O2 2.102), para el compuesto **5** y para el compuesto **6** Sn-O1 2.074(3) Å, para el Sn-O2 2.111 (3)

En todos los compuestos se observan los ángulos de enlace O-Sn-O en el intervalo 148.84 (2) a 160.07 (7) lejano al ángulo ideal (O-Sn-O 180°) debido a la tensión generada por la formación de los cinco anillos encontrados en el plano.

Otro aspecto importante que se observó por análisis de rayos X son las interacciones intramoleculares entre los protones orto de los anillos aromáticos del grupo fenilo, con los pares de electrones no compartidos de oxígeno; además interacciones intermoleculares como los enlaces de hidrógeno en infinidad de cadenas pueden ser observadas. (Figura 11, 12 y 13)

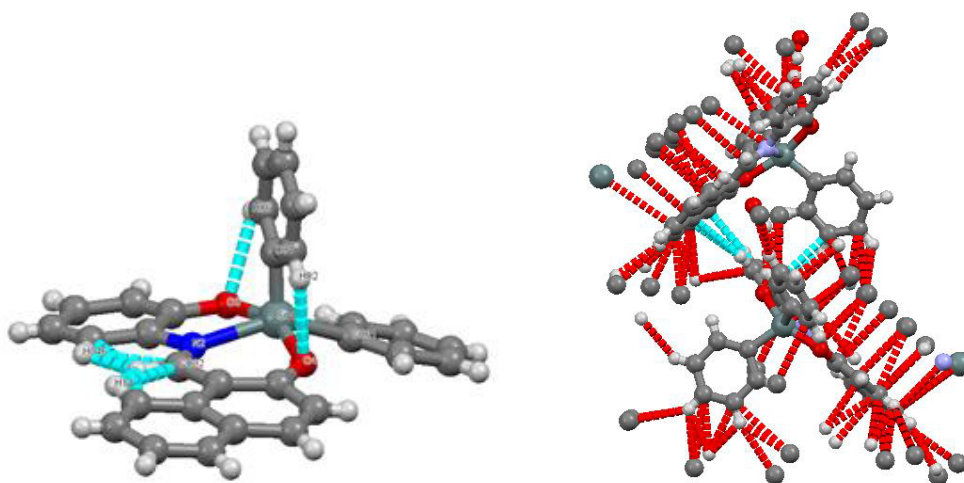


Figura 11. Interacciones moleculares del compuesto 1 y 2.

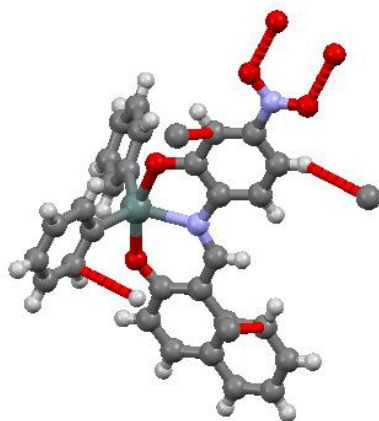


Figura 12. Interacciones moleculares del compuesto 4.

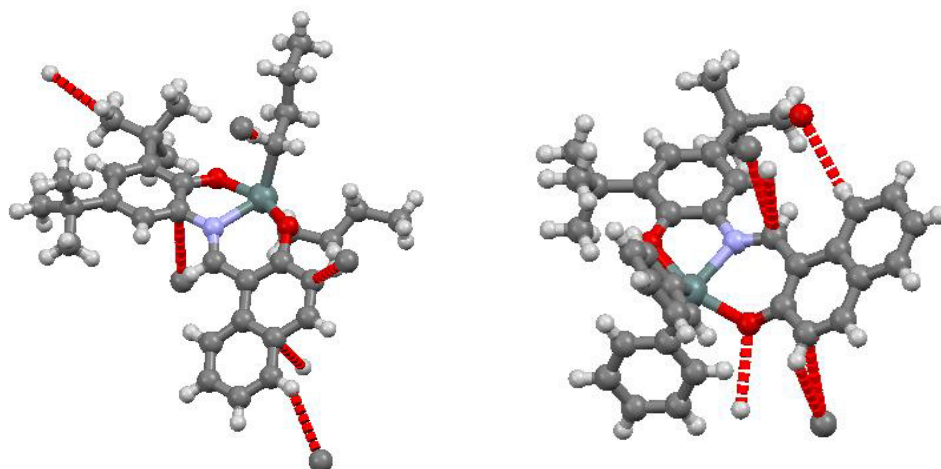


Figura 13. Interacciones moleculares de los compuestos **5** y **6**.

Las figuras **14**, **15** y **16** muestran que la estructura de los compuestos se encuentran fuera del plano, por lo que es posible que se esté afectando los parámetros de luminiscencia en los compuestos, cabe mencionar que la estructura **4** es la que se encuentra más cerca del plano, esto se deduce a partir de los ángulos de los dos anillos aromáticos presente en las moléculas (89.95°) para los demás compuestos, se deduce que no presenta rendimiento cuántico mayor al compuesto **4**, a pesar de que éste compuesto antes mencionado presenta un electroatractor débil.

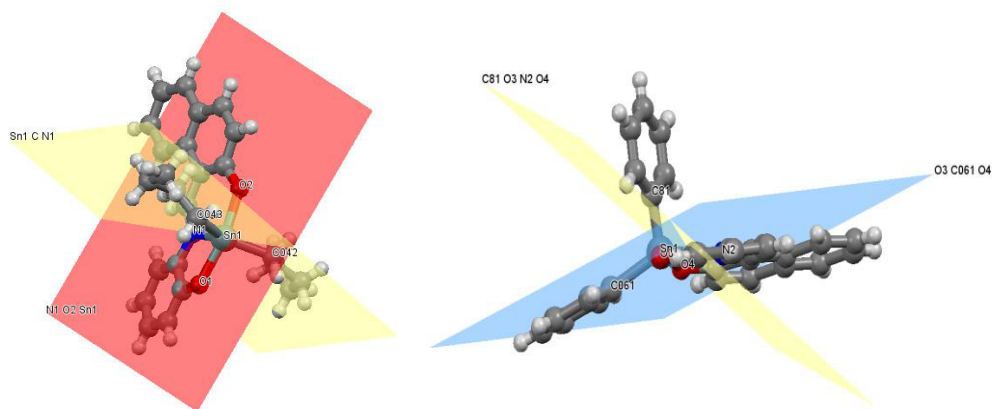


Figura 14. Plano de la estructura de los compuestos **1** y **2**.

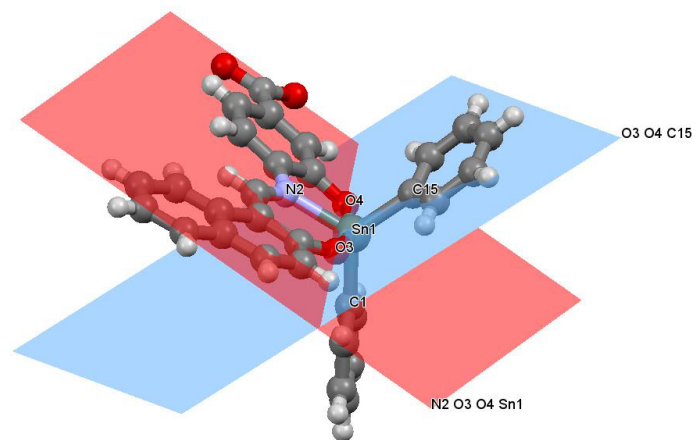


Figura 15. Plano de la estructura del compuesto 4.

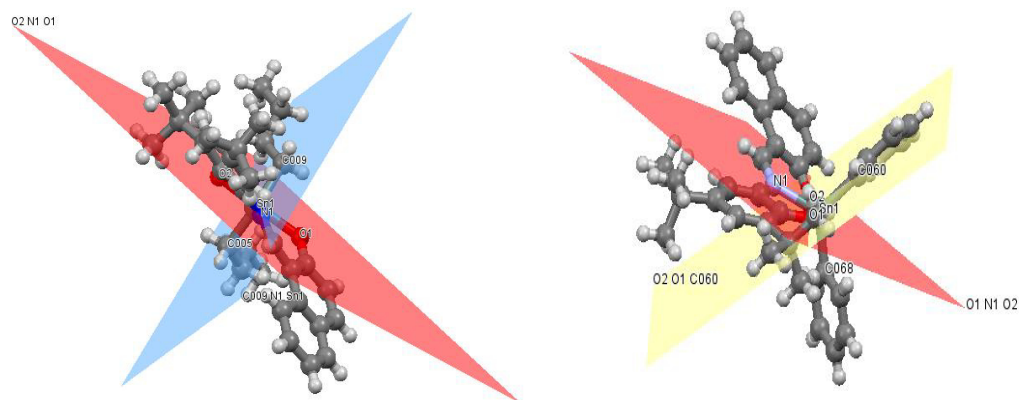


Figura 16. Plano de la estructura de los compuestos 5 y 6.

Tabla 5. Datos cristalinos y parámetros de los compuestos **1, 2, 4**

Datos.	1	2	4
Fórmula química	C ₂₅ H ₂₉ NO ₂ Sn	C ₂₄ H ₁₆ H ₄ NSn	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ Sn
Peso Molecular	494.18	534.19	578.20
Temperatura [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda	0.71073	0.71073	0.71073
Tam. del cristal [mm]	0.10x0.08x0.06	0.13x0.07x0.05	0.10x0.06x0.05
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínica	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P21/c	P-1
a, [Å]	12.1038(5)	15.6910(2)	10.30980(2)
b, [Å]	14.7568(6)	18.789(3)	10.99460(2)
c, [Å]	15.3023(6)	15.762(2)	12.57950(2)
α, [Å]	115.990(2)	90	67.3730 (10)
β, [Å]	94.709(2)	89.97(10)	79.3330(10)
γ, [Å]	104.671(2)	90	75.1900(10)
V, [Å³]	2317.36(17)	4647.00(11)	1266.41(4)
Z	4	8	4
ρ(calcd.)[Mg/m³]	1.416	1.126	1.519
M[mm⁻¹]	1.122	1.13	1.046
F000	1008	2140	580
Intervalos Indexados	-15 ≤ h ≤ 20, -	-22 ≤ h ≤ 24, -	-12 ≤ h ≤ 13, -
2θ[°]		3.088 -33.237	3.846-27.476
Refl. Colectadas	30647	38311	31732
Refl. Únicas	10500	9590	3.846
Refl. Observ (4sigma)	5216	7699	5192
R(int)	0.1297	0.082	0.0344
GooF	1.007	1.018	1.110
Final R (4sig)	0.0513	0.0918	0.0296
Final wR2	0.1592	0.064	0.0777

Tabla 6. Datos cristalinos y parámetros de los compuesto **5, 6**

Datos.	5	6
Fórmula química	C ₃₃ H ₄₅ NO ₂ Sn	C ₃₇ H ₃₇ NO ₂ Sn
Peso Molecular	606.39	646.36
Temperatura [K]	293(2)	293(2)
Longitud de onda	0.71073	0.71073
Tam.del cristal [mm]	0.280x0.200x0.150	0.13x0.07x0.05
Sistema cristalino		Ortorómbico
Grupo espacial	P21/a	Pbca
a, [Å]	9.9315(8)	12.0196(6)
b, [Å]	31.015(3))	19.2549(7)
c, [Å]	10.3163(8)	26.9805(13)
α, [Å]	90	90
β, [Å]	94.315(3)	90
γ, [Å]	90	90
V, [Å³]	3168.7(5)	6244.3(5)
Z	4	8
ρ(calcd.)[Mg/m³]	1.271	1.375
M[mm⁻¹]	0.833	0.851
F000	1264	2656
Intervalos Indexados	-12≤h≤20, -39≤k≤39,	-15≤h≤14, -21≤k≤24, -
2θ[°]	3.033-27.264	3.020-27.515
Refl. Colectadas	8228	28840
Refl. Únicas	4943	6750
Refl. Observ. (4sigma)	3967	376
R(int)	0.0465	0.0827
GooF	1.0448	0.998
Final R (4sig)	0.0465	0.0442
Final wR2	0.1218	0.1202

Tabla 7. Selección de longitudes de enlace (Å) para los compuestos **1** y **2**.

Átomos	1	Átomos	2
Sn(1)-O(1)	2.101 (3)	Sn(1)-O(3)	1.928 (5)
Sn(1)-O(2)	2.163 (3)	Sn(1)-O(4)	1.958 (5)
Sn(1)-C(43)	2.119 (6)	Sn(1)-N(2)	2.585 (6)
Sn(1)-C(42)	2.103 (6)	Sn(1)-C(061)	2.393 (6)
Sn(1)-N(1)	2.191 (4)	Sn(1)-C(18)	1.887 (4)
C(029)-O(1)	1.338 (6)	C(055)-O(4)	1.328 (8)
C(020)-O(2)	1.304 (6)	C(22)-O(3)	1.581 (9)
C(38)-N(1)	1.441 (6)	C(053)-N(2)	1.444 (7)
C(024)-N(1)	1.304 (6)	C(032)-N(2)	1.245 (7)

Tabla 8. Selección de ángulos (°) para los compuestos **1** y **2**.

Átomos	1	Átomos	2
Sn(1)-O(1)-N(1)	76.83 (14)	Sn(1)-O(4)-N(2)	85.16 (18)
Sn(1)-C(042)-N(1)	111.5 (2)	Sn(1)-N(2)-C(061)	149.98 (17)
Sn(1)-C(043)-N(1)	108.5 (2)	Sn(1)-N(2)-C(81)	98.6 (2)
Sn(1)-O(2)-N(1)	80.33 (14)	Sn(1)-N(2)-O(3)	69.61 (19)
Sn(1)-O(1)-C(042)	97.17 (19)	Sn(1)-C(061)-O(4)	84.3 (2)
C(043)-O(1)-Sn(1)	97.4 (2)	C(81)-O(4)-Sn(1)	112.9 (2)
O(1)-O(2)-Sn(1)	157.07 (15)	O(4)-O(3)-Sn(1)	148.5 (2)
C(042)-Sn(1)-C(043)	139.5 (3)	C(061)-Sn(1)-C(81)	111.4 (2)
C(042)-Sn(1)-O(2)	89.19 (19)	C(061)-Sn(1)-O(3)	108.0 (2)
C(043)-Sn(1)-O(2)	91.8 (2)	C(81)-Sn(1)-O(3)	90.0 (2)

Tabla 9. Selección de longitudes de enlace (Å) para los compuesto **4**.

Átomos	4
Sn(1)-N(2)	2.167 (17)
N(2)-C(8)	1.314 (3)
N(2)-C(9)	1.418 (3)
Sn(1)-O(3)	2.099 (16)
Sn(1)-O(4)	2.078 (16)
C(15)-Sn(1)	2.123 (3)
C(1)-Sn(1)	2.126 (3)
C(2)-O(3)	2.314 (3)
C(10)-O(4)	1.331(3)
O(2)-C(31)	1.267 (3)
O(1)-C(31)	1.273 (3)

Tabla 10. Selección de ángulos (°) para los compuesto **4**.

Átomos	4
Sn(1)-N(2)-O(4)	77.64 (6)
N(2)-C(1)-Sn(1)	119.50 (8)
N(2)-C(15)-Sn(1)	112.78 (8)
Sn(1)-O(3)-N(2)	82.46 (7)
Sn(1)-O(4)-C(1)	95.04 (9)
C(15)-Sn(1)-O(4)	96.22 (9)
O(4)-Sn(1)-O(3)	160.07 (7)
C(1)-C(15)-Sn(1)	127.80 (9)
C(1)-O(3)-Sn(1)	93.85 (9)
O(3)-C(15)-Sn(1)	92.33 (9)

Tabla 11. Selección de ángulos (°) para los compuestos **5** y **6**.

Átomos	5	Átomos	6
Sn(1)-N(1)-O(2)	75.42 (12)	N(1)-Sn(1)-O(1)	76.85 (10)
N(1)-Sn(1)-C(009)	117.9 (2)	N(1)-C(068)-Sn(1)	123.05 (12)
N(1)-Sn(1)-C(005)	109.2 (2)	N(1)-Sn(1)-C(060)	115.11 (13)
N(1)-Sn(1)-O(1)	80.23 (12)	O(2)-Sn(1)-N(1)	80.88 (10)
Sn(1)-C(009)-O(2)	96.28 (19)	O(1)-Sn(1)-C(068)	96.5 (13)
O(2)-Sn(1)-C(005)	96.76 (19)	C(060)-Sn(1)-O(1)	97.28 (13)
O(1)-Sn(1)-O(2)	155.25 (12)	O(1)-Sn(1)-O(2)	157.15 (10)
C(009)-Sn(1)-C(005)	132.8 (2)	O(2)-O(68)-Sn(1)	91.28 (12)
O(1)-C(009)-Sn(1)	91.18 (18)	O(68)-O(60)-Sn(1)	121.83 (14)
C(005)-Sn(1)-O(1)	95.32 (18)	O(60)-Sn(1)-O(2)	96.75 (13)
C(020)-C(2)-C(010)	113.4 (6)	C(16)-C(1)-C(059)	111.9 (13)

Tabla 12. Selección de longitudes de enlace (Å) para los compuestos **5** y **6**.

Átomos	5	Átomos	6
Sn(1)-N(1)	2.162 (3)	N(1)-C(021)	1.417 (4)
O(2)-Sn(1)	2.102 (3)	N(1)-C(045)	1.310 (4)
O(1)-Sn(1)	2.122 (3)	N(1)-Sn(1)	2.171 (3)
C(009)-Sn(1)	2.124 (5)	O(1)-Sn(1)	2.074 (2)
Sn(1)-C(005)	2.122 (5)	O(2)-Sn(1)	2.111 (3)
O(023)-N(1)	1.307 (5)	C(068)-Sn(1)	2.123 (4)
N(1)-C(017)	1.421 (5)	C(060)-Sn(1)	2.128 (4)
C(08)-O(1)	1.312 (5)	C(057)-O(1)	1.345 (4)
O(02)-C(031)	1.333 (5)	O(2)-C(010)	1.318 (4)
C(010)-C(020)	1.524 (6)	C(1)-C(016)	1.531 (5)
C(020)-C(2)	1.412 (11)	C(059)-C(1)	1.516 (6)
C(09)-C(026)	1.510 (7)		
O(1)-C(31)-O(2)	123.5 (2)		

5.6. Propiedades fotofísicas.

Las propiedades fotofísicas de los compuestos fueron investigados en dos disolventes de diferente constante dieléctrica: metanol y cloroformo. Todos los datos fueron recolectados en tablas **A** y **B**. (Ver anexo página 113 y 114)

5.7. Análisis UV.

El espectro de absorción UV-Vis (figura **17**), muestra que los ligantes libres presentan una banda principal de absorción en la región UV (450-480 nm), debido a la transición electrónica HOMO - LUMO a través de la molécula, El paso de 450 a 480 nm en la serie depende de la contribución global de los sustituyentes electrónicos en la posición meta y/o para de los dos anillos de fenilo. Una banda más puede ser observada en la región de longitud de onda corta (320 nm) la cual puede estar relacionada con las transiciones electrónicas de orbitales moleculares no ocupados de más baja energía (LUMO)

Después de la unión coordinada de $N \rightarrow Sn$, se puede observar un corrimiento de la banda principal hacia el rojo alrededor de 480 a 490 nm (figura **18**) debido a las transiciones electrónicas HOMO-LUMO del metal-ligante (MLTE) y una banda menos intensa alrededor de 350 nm que se puede atribuir a las transiciones electrónicas de orbitales moleculares subyacentes a LUMO, o los enlaces de absorción intraligante $\pi-\pi^*$.

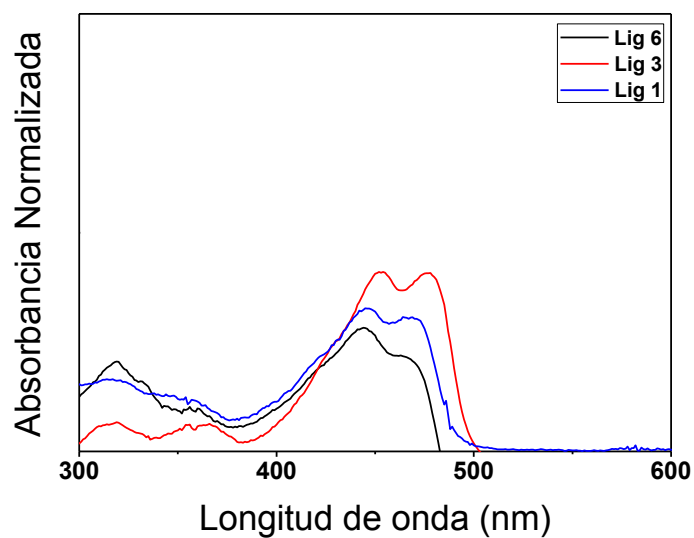


Figura 17. Espectro de UV-Vis de los ligantes **1, 3, 6** de los complejos de estaño.

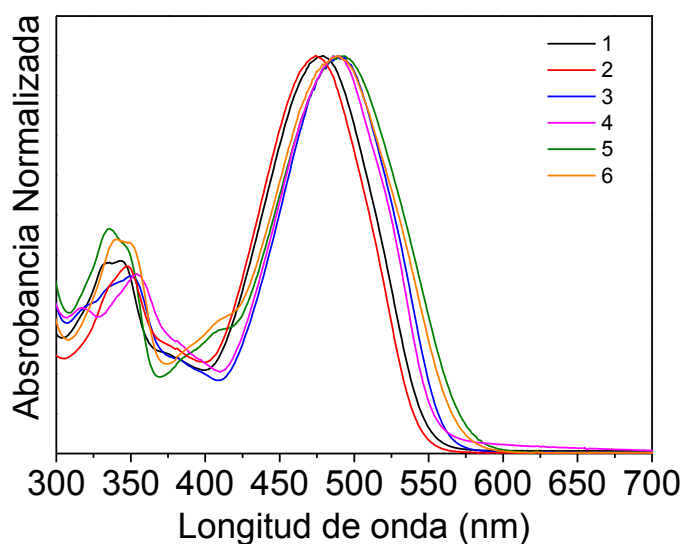


Figura 18. Espectro de UV-Vis de los compuestos **1-6**

5.8. Coeficiente de extinción molar en solución “ ϵ ”

El coeficiente de extinción molar es un parámetro que define cuan fuertemente una sustancia absorbe la luz a una dada longitud de onda, por unidad de masa o por concentración molar, respectivamente. Con los datos obtenidos de absorbancia, se obtiene el coeficiente de extinción molar en

solución “ε” de cada compuesto. En la tabla **13** se observó que el compuesto con mayor absorción en disolvente cloroformo es el compuesto **4** con un coeficiente de extinción molar en solución de $1.74 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y el compuesto con mayor absorción en disolvente metanol, es el compuesto **2** con $2.41 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, esto nos indica que los compuestos que obtienen mayor absorción, su molécula se encuentra más conjugada y por lo tanto se necesita menos absorción de energía para que emita la molécula.

Tabla 13. Coeficiente de extinción molar en solución “ε” de los compuestos.

Compuesto	$\epsilon[10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\epsilon[10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$
	cloroformo	Metanol
1	1.73	1.63
2	1.32	2.41
3	0.99	1.77
4	1.74	0.93
5	1.66	1.06
6	1.48	1.93

5.9. Brecha energética o band-gap.

Para realizar la aproximación del band-gap, utilizamos la longitud de onda del espectro de UV-vis, en este caso se utiliza la ecuación de la ecuación de energía de Einstein [1.2] como se menciona en la literatura. (37)

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(eV \cdot s) \left(\frac{m}{s}\right)}{m}$$

Dónde:

E_g : representa la brecha energética óptica (eV).

h : Constante de Planck ($4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$).

c : velocidad de la luz en el vacío ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

λ : longitud de onda (m)

Se toma como λ , la longitud de onda donde la absorbancia comienza a crecer trazando una línea tangencial al inicio de la curva de absorción. (Figura 19)

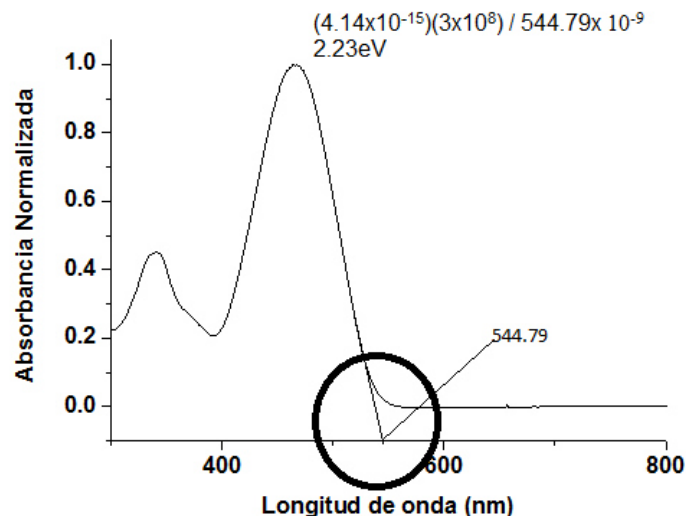


Figura 19. Cálculo de la band-gap óptica “Eg” en un espectro de absorción UV-vis.

Para estos compuestos de estaño se puede apreciar que el band-gap de los compuestos se encuentra relacionado con la longitud de onda, ya que mientras más grande es la onda, menor es el band-gap, estos valores se encuentran entre 2.13 a 2.33 eV para ambos solventes, con estos datos se puede decir que son valores propios de un semiconductor, por lo que estos compuestos pueden ser utilizados en el ensamblaje de dispositivos optoelectrónicos. (Tabla 14)

Tabla 14. Band-gap de los complejos de estaño (IV).

Compuesto	Long. de onda*	Long. de onda**	Band-gap	Band-gap
1	551	537	2.25	2.31
2	551	532	2.25	2.33
3	564	550	2.20	2.25
4	559	540	2.22	2.29
5	581	570	2.13	2.17
6	567	560	2.18	2.21

*cloroformo ** metanol

5.10. Fluorimetría.

Para la obtención de los espectros de emisión, éstos fueron excitados a dos diferentes longitudes de onda, (tabla 15) los cuales fueron elegidos utilizando las absorciones más cercanas a los máximos de absorción que presenta la molécula y así evitar una dispersión de Rayleigh que nos dificulte el estudio con interferencias. Para la excitación de absorción de alta energía (370 nm) aparecen dos bandas de fluorescencia, una de ellas alrededor de 440 nm, para todos los compuestos y la otra banda va de 550 hasta 598 nm, particularmente se observa un desplazamiento hacia el rojo al pasar de 1-4 a 5-6 (figura 20). La disustitución de fenilo con el grupo tert-butilo aumenta la conjugación general en el estado excitado, con la excepción del compuesto 5, la intensidad de la banda es desplazada al rojo superior. Al excitar a una segunda longitud de onda, (450 nm) ésta se encontró cerca de la banda de absorción de energía baja (450 nm), por lo que desaparece la emisión de 440 nm. (Figura 21) Se observó que las propiedades de emisión de los compuestos 3 y 4 presentan diferentes apariencias espectrales con respecto a los demás compuestos.

Tabla 15. Datos de absorción y emisión de los complejos 1-6 cloroformo

Compuesto	Max. Absorción. (nm)	Emisión (nm)
1	343, 479*	441, 563* (370)
2	348, 474*	443,558* (370)
3	351, 489*	442, 565*(370)
4	349, 489*	442, 558* (370)
5	354, 486*	444*, 598 (370)
6	335, 489*	443*,597 (370)

*Longitud máxima, () Longitud de excitación

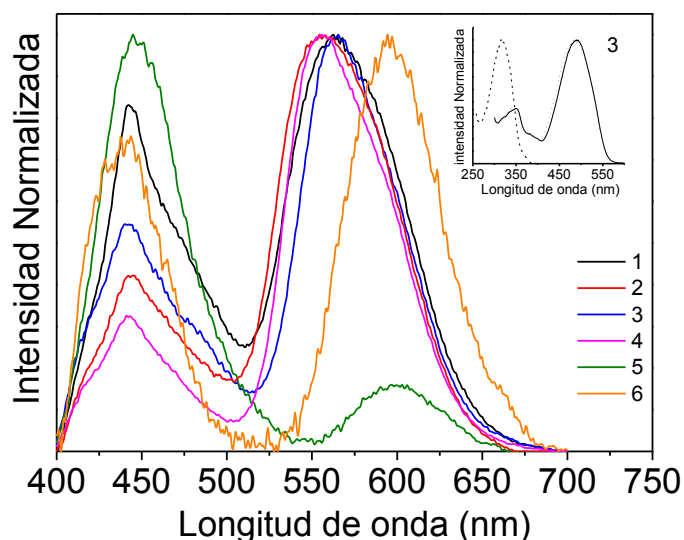


Figura 20. Espectro de fluorescencia de los compuestos **1-6** en cloroformo a 370 nm de excitación. En la figura insertada se observa el espectro de UV-Vis y el espectro de excitación del compuesto **3**.

Las propiedades de emisión del compuesto **3** y **4** presentan diferentes características espectrales con respecto al resto de los complejos:

- 1) Ambos exhiben espectros de fluorescencia excitónica con un máximo alrededor de 480 nm y la réplica vibrónica centrada en 510 nm
- 2) Los tiempos de vida son cortos (alrededor de 3.8 ns) comparado con complejos que tiene un tiempo de vida de $10^{-10}/10^{-11}$ los cuales son similares a los complejos de boro y estaño reportados en la literatura. (IV)
- 3) El espectro de fluorescencia para los compuestos **3** y **4** no cambia con la longitud de onda de excitación en forma o posición de las bandas, (figura **20**) además para el **4**, el espectro de excitación registrada por la fijación de la banda más intensa o el hombro es el mismo. (Figura **21**)
- 4) Estos dos comportamientos indican que hay sólo una especie de emisores relacionados con la misma transición electrónica
- 5) Los rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ) de los compuestos **3** y **4** son de 1.44 y 1.87, los cuales son altos para el resto de todos los compuestos.

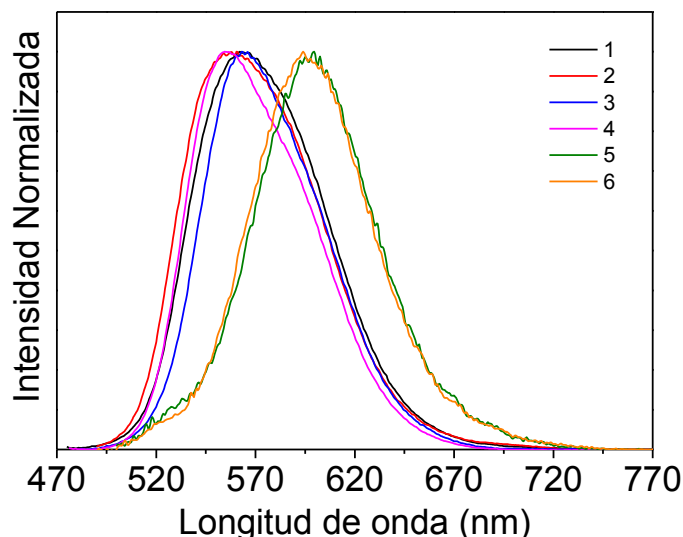


Figura 21. Espectro de fluorescencia de los compuestos **1-6** en cloroformo a 445 nm.

El espectro de excitación se adapta muy bien con la absorción, (figura 20 insertada) se puede concluir que las bandas observadas en la región UV de los espectros de absorción **3** y **4** son asociadas a transiciones electrónicas de orbitales moleculares subyacentes a LUMO, en tanto que las absorciones intraligando $\pi-\pi^*$ que hubiera correspondido a la emisión del naftilo o el segmento fenilimina. Por el contrario, los espectros de fluorescencia de los complejos de **1-2** y **5-6** cambió tanto en forma y posición de las bandas con la longitud de onda de excitación.

En los espectros de fluorescencia del compuesto **5** se observó una excitación de 370 nm en donde la primera banda de fluorescencia es más intensa que la segunda banda, caso contrario a los espectros de fluorescencia de los demás compuestos. En lo que respecta al espectro de excitación correspondiente también es modificada.

Para el compuesto **5**, el espectro de excitación correspondiente se empareja bien con la banda UV en el espectro de absorción por lo que la fluorescencia de energía se le asignó a la emisión del grupo del naftilo.

El cambio de emisión hacia el rojo se atribuyó a la transferencia de carga metal liando (MLCT), ya que su espectro de excitación corresponde al espectro de absorción completa. Para los otros complejos, las dos bandas de fluorescencia no cambian al excitar diferente longitud de onda, sólo cambian su intensidad relativa. De acuerdo con el estudio de la CE Glazer, (38) el estado MLCT para **3** y **4** se localiza en toda la molécula, esto ocurre en la mayoría de las moléculas orgánicas pequeñas, donde los estados excitados implican orbitales que se extiende sobre toda la molécula.

En estudios previos, se encontró que los complejos derivados de salicilidenbenzohidrazinas de organoboro presentan rendimientos muy bajos (<0,4 cuántico%) (33) y los espectros de fluorescencia no cambiaron con la longitud de onda de excitación. En comparación con los complejos orgánicos de Sn(IV) derivados de 2-hidroxinaftaldehído, éstos mostraron mejores rendimientos cuánticos a los reportados de compuestos de boro.

5.11. Rendimiento Cuántico.

Este dato es una de las características más importantes en este estudio, como se puede observar en la tabla **16**, los compuestos con mayor rendimiento cuántico son los compuestos **3** y **4**, y en el disolvente donde se obtuvo un mejor rendimiento fue el cloroformo con 1.44 y 1.87, esto es debido a que en cloroformo es más soluble el compuesto, cabe mencionar que en estos compuestos no se esperaba obtener el rendimiento cuántico comparándolo con los demás compuestos, ya que las moléculas tienen un electroatractor suave, lo cual en un principio se pensaba que el grupo electroatractor nitro era el que estaba afectando la deslocalización de la molécula haciendo que las propiedades luminiscentes no sean las adecuadas. Los tiempos de vida de fluorescencia para los complejos son más cortos con ambos disolventes (alrededor de 3,8 ns donde empieza a decaer), comparado con otros complejos que presentan τ de 10^{-10} / 10^{-11} s. los cuales son similares a compuestos de Sn(IV) y boro reportados en la literatura. (39,40)

Tabla 16. Datos del rendimiento cuántico

Compuesto	(Φ) Cloroformo	(Φ) Metanol
1	0.32 (370)	0.46 (370)
2	0.45 (370)	0.69 (370)
3	0.69 (370)	0.45 (370)
4	0.94 (370)	0.12 (370)
5	0.15 (370)	0.05(370)
6	0.30 (370)	0.05 (370)

5.12. Desplazamientos de Stokes. “ ΔV ”

Los desplazamientos de Stokes son para todas las moléculas alrededor de 1950 a 3886 cm^{-1} en cloroformo y de 2992.83 a 3459.00 cm^{-1} en metanol, estos datos indica porque es bajo el rendimiento cuántico de la molécula, ya que mientras más grande el valor de desplazamiento de Stokes quiere decir que hay existencia de una pérdida de energía absorbida antes de ser liberada como fluorescencia, los compuestos que pierden menos energía en este proceso son los compuestos **3** y **4** para ambos disolventes. (Tabla 17)

Tabla 17. Desplazamientos de Stokes. “ ΔV ” a excitación de 450 nm

Compuesto	ΔV Cloroformo [cm^{-1}]	ΔV Metanol [cm^{-1}]
1	3115	3487.35
2	3177	3330.00
3	2690	2992.83
4	1950	2320.95
5	3886	3415.87
6	3650	3459.00

5.13. Elaboración del diodo.

Para la elaboración del diodo se realizaron varias pruebas con diferentes sustratos, las cuales se verán a continuación.

5.14. Elaboración de Películas.

Se realizaron pruebas con diferentes concentraciones, se preparó la muestra a depositar con 5mg en 500 μ l y 10mg en 500 μ l en sustratos (Figura 22) con diferentes espesores a 2500, 1000, 800, 600, 400 rpm

El grosor obtenido a 600 fue de 82 nm para el compuesto **3**, el cual es un grosor ideal para la realización del dispositivo. En el caso del compuesto **4** la película no fue homogénea y poco soluble en los disolventes, por lo que para la realización del OLED, se procedió a realizar con el compuesto **3**.

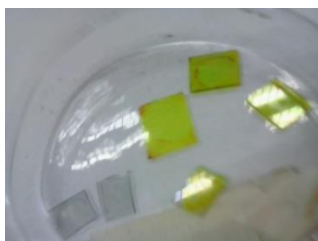


Figura 22. Sustratos de ITO cubiertos con PEDOT-PSS y sustratos de ITO cubiertos con PEDOT-PSS y la capa activa.

5.15. Morfología de las películas.

Las películas se analizaron por microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping, mientras que el espesor se determinó por perfilometría.

Las figuras **23** y **24** reportan las imágenes bi y tridimensionales en barridos de 10X10 μ m² para películas de **3** y **4**, preparadas bajo las mismas condiciones de spin coating. Se puede observar que la película del complejo **4** presenta morfología granular indicativa de aglomeración. Esto debido a la baja solubilidad de esta molécula en los solventes orgánicos que comúnmente se usan para hacer los dispositivos (cloroformo, tolueno, clorobenceno). Por esta razón, se descartó la molécula **4** para la realización de celdas.

En cuanto a la película del complejo **3** se observa morfología muy plana, con baja rugosidad, los espesores óptimos fueron obtenidos a 600 rpm y con una concentración de 10 g/L. Ambos materiales presentan morfología granular es decir formada por la coexistencia de una capa fina con granos producidos por aglomeración del material sin embargo la molécula **4** presenta aglomerados de mucho mayor tamaño y por ende se descartó para la fabricación de las celdas.

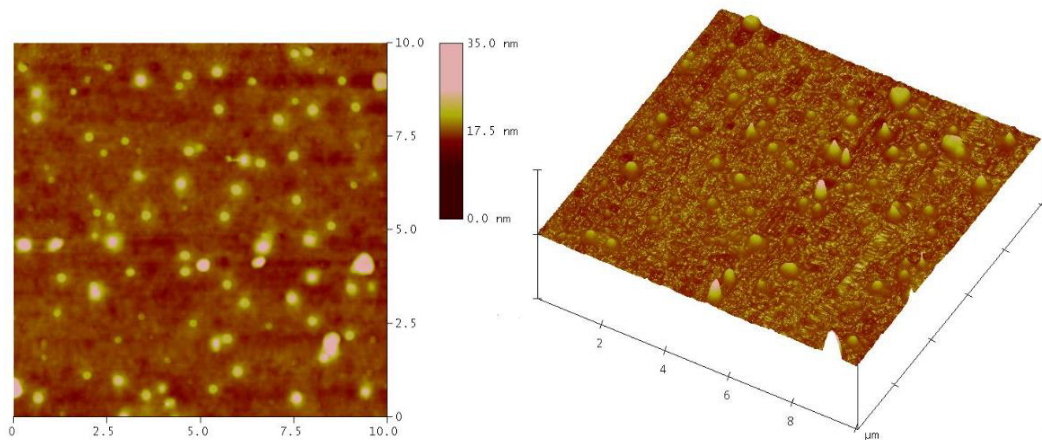


Figura 23. Imágenes de AFM a 10X10 μm bidimensionales y tridimensionales de las películas del compuesto **3**.

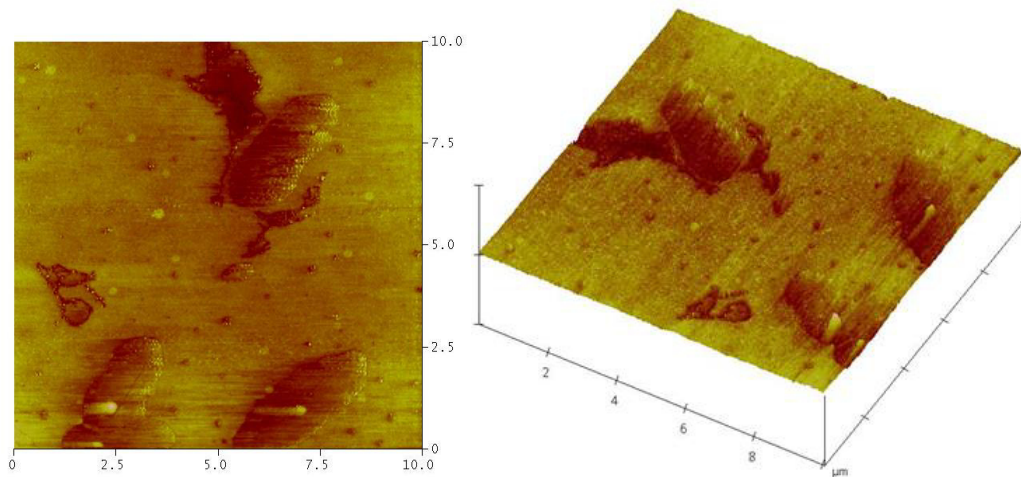


Figura 24. Imágenes de AFM a 10X10 μm bidimensionales y tridimensionales de las películas del compuesto **4**.

5.16. Caracterización del dispositivo.

En el caso del dispositivo con configuración ITO/PEDOT:PSS/3/Al, (figura 25) la curva muestra densidad de corriente insignificante, debido al bajo rendimiento cuántico en solución (1.87%), estos materiales muestran un rendimiento de luminiscencia pobre en comparación con otros materiales electroluminiscentes tales como el Alq2 (~15 %). (41)

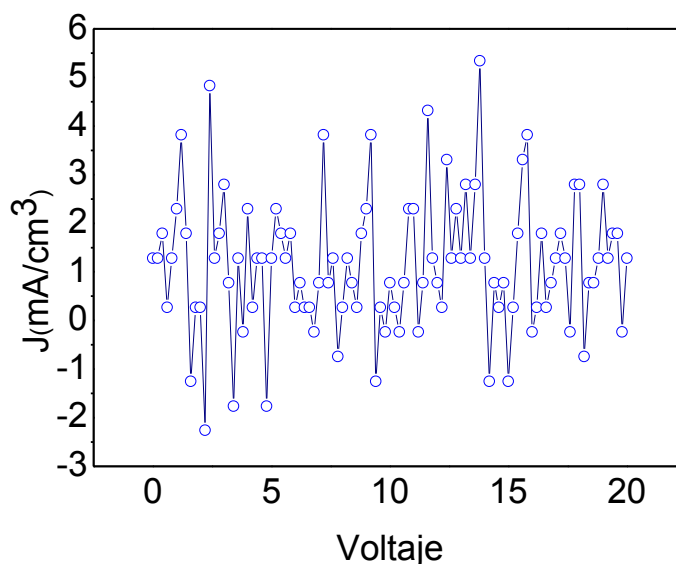


Figura 25. Gráfica I-J-V con configuración **ITO/PEDOT:PSS/3/Al**.

Como se puede observar en la parte fotofísica los complejos de Sn(IV) no son viables para la construcción de un OLED, primeramente se puede observar debido a la fuerte conversión interna como se indica por los grandes valores de desplazamiento de Stokes, también se observó el decaimiento no radiativo de las moléculas, donde los valores nos dan a entender que existe pérdida de energía no radiativa en forma de calor. Estas son algunas de las explicaciones de porque los complejos tienen un rendimiento cuántico bajo.

5.17. Celdas Solares Orgánicas

Como aportación adicional al proyecto, teniendo en cuenta las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados, (rendimiento cuántico de <1% en solución y baja solubilidad), adecuadas para su aplicación en celdas solares, se llevó a cabo la construcción de celdas fotovoltaicas.

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos optoelectrónicos que se ensamblan como los OLEDs, es decir a partir de un material semiconductor depositado entre dos electrodos como película delgada (aprox. 100 nm). Al igual que en el OLED el material debe ser capaz de formar excitones, los cuales deben de poder separarse en las cargas, electrón y hueco que se colectan en los electrodos dando corriente eléctrica. Para poder realizar este paso (la disociación del excitón en cargas), debe de generarse un campo eléctrico interno, lo cual puede ocurrir al tener dos grupos; electrón aceptor y electrón donador como parte de la misma molécula o bien mezclados.

Las celdas solares orgánicas son atractivas como dispositivos debido a que los materiales orgánicos pueden ser depositados en sustratos flexibles a partir de soluciones por medio de técnicas sencillas y baratas. La primera celda orgánica fue descrita por Tang en 1986 y después de décadas de investigación se han reportado eficiencias hasta del 12%, sin embargo no es suficiente para su aplicación comercial. (42)

Para la creación de materiales con aplicación en celdas solares es necesaria la absorción de luz y la fotogeneración de portadores de carga, así como la habilidad para transportar los portadores de carga. Ambas propiedades se encuentran comúnmente en materiales que contienen enlaces π conjugados, los cuales normalmente forman y transportan preferentemente huecos (materiales electrón donadores como el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). (43)

En el caso de los compuestos de Sn(IV) que se utilizaron para las celdas, tienen las características adecuadas para realizar la aplicación de la celda, ya que los complejos son semiconductores, se pueden utilizar para la realización de películas, y como no se conocían si los compuestos de Sn(IV)

tienen características de aceptor o donador, se realizaron mezclas con P3HT y con PCBM. Las celdas solares fabricadas fueron del tipo bulk heterojunction (heterounión en masa), es decir mezcla física de los materiales con carácter electrón donador y electrón aceptor. En la figura 26 se muestra el esquema que se utilizó en la fabricación de la celda.

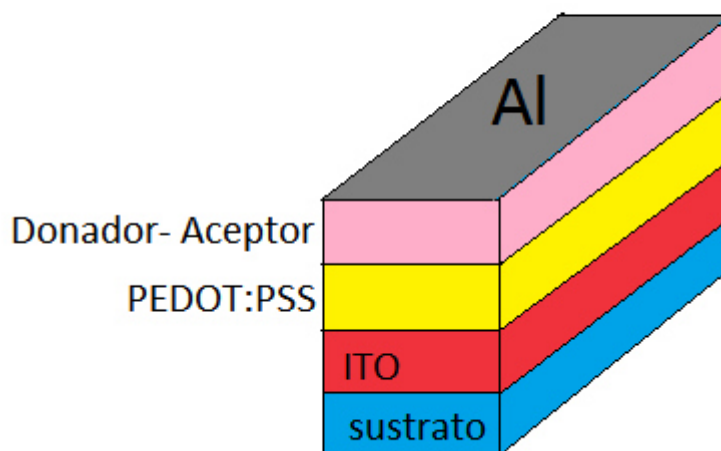


Figura 26. Estructura utilizada en celdas solares.

Según este diseño de fabricación, la primer capa de PEDOT:PSS actúa como modulador de huecos para reducir las barreras energéticas del lado del ánodo ITO (44). Del lado del cátodo, no se depositó alguna capa ya que generalmente las diferencias energéticas entre cátodo y LUMO del electrón aceptor no son tan altas como las del ánodo al HOMO del electrón donador. Como material electrón donador se consideró el poli(3-hexiltiofeno) o P3HT. (Figura 27) Como material electrón aceptor, el 6,6- fenil-C60 ácido butírico metil éster PCBM. (Figura 28)

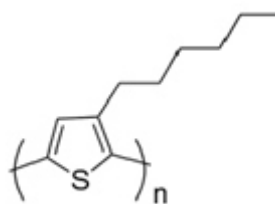


Figura 27. Estructura química del **P3HT**

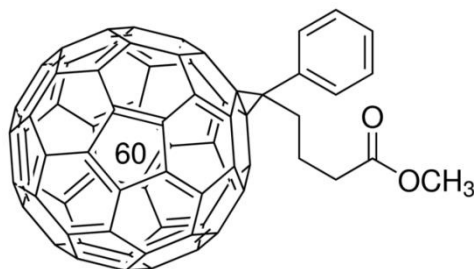


Figura 28. Estructura química del **PCBM**

5.18. Elaboración de Películas.

Para la elaboración de películas se realizó una mezcla de 10mg del compuesto de estaño **4** más una combinación de 10mg de P3HT en 500 μ l de cloroformo y otra solución con los mismos mg pero en solvente clorobenceno (C_6H_5Cl), se tapó la muestra para no tener contacto con la luz, se dejó la mezcla durante 24 h en agitación con calor, para la deposición en el sustrato se realizó a diferentes rpm (2400, 1200, 800, 600). En el caso de este compuesto se observó baja solubilidad en solventes orgánicos por lo que no fue posible obtener una película uniforme. Para las demás soluciones también se realizó en agitación mínima durante 24 h, como se observa en la tabla **18**; se realizaron varias soluciones con diferentes muestras, jugando con la concentración, el solvente y las revoluciones en el spin coating.

Tabla 18. Compuestos con sus diferentes mezclas y solventes

Compuesto mg)	Mezcla (mg)	Solvente (µl)
3 (10)	P ₃ HT (10)	CHCl ₃ (500)/C ₆ H ₅ Cl (500)
3 (10) *	P ₃ HT(10)+PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500) y C ₆ H ₅ Cl (500)
3 (10)	PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500)/C ₆ H ₅ Cl (500)
4 (10)	P ₃ HT (10)	CHCl ₃ (500)/C ₆ H ₅ Cl (500)
4 (10) *	P ₃ HT(10)+PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500)/C ₆ H ₅ Cl (500)
4 (10)	PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500)/C ₆ H ₅ Cl (500)

(Todas las muestras fueron realizadas a 2500, 1500, 800, 600 rpm)

Para las mezclas que contienen P₃HT y PCBM-60 se utilizó 500 µl de cloroformo para diluir el compuesto de estaño, se dejó agitar por 4 h, seguidamente se añadió el P₃HT y PCBM-60 en 500 µl de clorobenceno, se dejó agitar por 24 h y se procedió a la realización de la película. Para las soluciones con compuesto **3**, también se realizó en agitación mínima durante 24 h.

5.19. Elaboración de la capa activa

Como describimos anteriormente, se realizaron varias soluciones con diferentes muestras, variando con la concentración, el solvente y las revoluciones en el spin coating que fueron de 2500, 1500, 800, 600 rpm para cada muestra de la tabla **19**.

Tabla 19. Compuestos con sus diferentes mezclas y solventes

Compuesto (mg)	Mezcla (mg)	Solvente (µl)
3 (10)	P ₃ HT (10)	CHCl ₃ (500) /C ₆ H ₅ Cl (500)
3 (10) *	P ₃ HT (10) + PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500) y C ₆ H ₅ Cl (500)
3 (10)	PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500) /C ₆ H ₅ Cl (500)
4 (10)	P ₃ HT (10)	CHCl ₃ (500) /C ₆ H ₅ Cl (500)
4 (10) *	P ₃ HT (10) + PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500) /C ₆ H ₅ Cl (500)
4 (10)	PCBM-60 (10)	CHCl ₃ (500) / C ₆ H ₅ Cl (500)

Para las mezclas que contienen P3HT y PCBM-60 se utilizó 500 μl de cloroformo para diluir el compuesto de estaño, se dejó agitar por 4 h, seguidamente se añadió el P3HT y PCBM-60 en 500 μl de clorobenceno, se dejó agitar por 24 h y se procedió a la realización de la película.

5.20. Caracterización de las celdas.

Para la caracterización de las celdas se procedió a utilizar una fuente de poder Keithley 2420 y un simulador Solar Light Co. Modelo XPS 400 el cual tiene un filtro solar tipo AM 1.5 que tiene una distribución espectral equivalente a la del sol en la tierra con una incidencia de 48.2° y una lámpara de Xenón, con una irradiancia de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, y la celda se conectó a una fuente de poder Kiethley 2420.

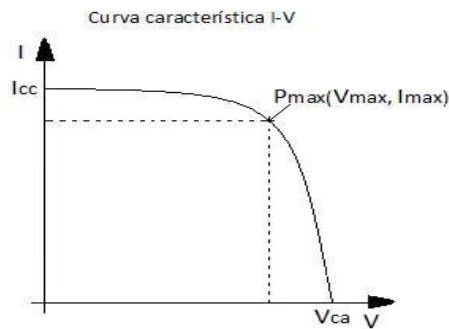


Figura 29. Curva característica I-V

La caracterización eléctrica de la celda solar se realizó al medir la eficiencia de conversión (η) bajo la condición de iluminación. Para evaluar la eficiencia de una celda solar es necesario generar una gráfica de Corriente-Voltaje, (**figura 29**) para ello se necesitó saber los parámetros más importantes para calcular la eficiencia de conversión en una celda solar. (**Figura 30**)

- Corriente de corto circuito (I_{cc}).
- Voltaje a circuito abierto (V_{ca}).
- Potencia máxima generada por la celda ($PM= V_M I_M$.)
- Factor de llenado ($FF= V_M I_M / V_{ca} I_{cc}$).

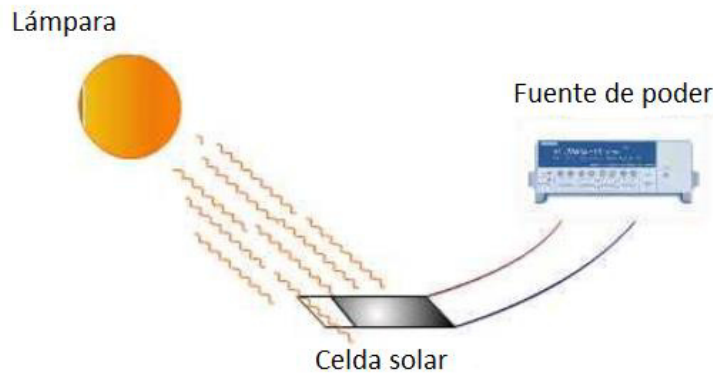


Figura 30. Esquema del sistema empleado para la caracterización de las celdas.

El Factor de llenado (FF) y la eficiencia están definidos por las ecuaciones (1.6) y (1.7), donde P_{in} es la intensidad de iluminación incidente. Para lograr altas eficiencias de conversión eléctrica se requiere tener los máximos valores de V_{ca} , J_{cc} , y FF

$$\eta = FF \frac{V_{ca} I_{cc}}{P_{in}} \text{ ec. 1}$$

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{ca} J_{sc}} \text{ ec.2}$$

De antemano se procedió a fabricar una celda de dos materiales comerciales; el poli (3-hexyltiofeno) P3HT y el fulereno C61 PCBM. Esto con las siguientes finalidades; 1) familiarizarse con la metodología de fabricación de las celdas al ser materiales ampliamente estudiados en la literatura y en el grupo de trabajo, 2) como sistema de comparación con los dispositivos obtenidos incorporando el complejo 3.

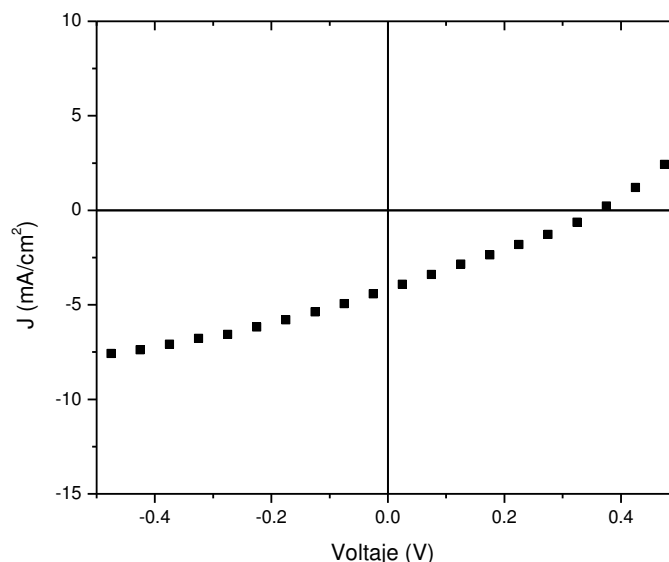


Figura 31. Curva corriente –voltaje para la celda con el compuesto **P3HT/PCBM**

En la figura **31** se muestra la curva característica de la celda P3HT/PCBM cuyos parámetros característicos se resumen en la Tabla **14**.

Debido a que el complejo **3** es una molécula la cual no se encuentra reportada, no se conoce su comportamiento electrónico, es decir, si se comporta como un electrón donador o bien un electrón aceptor o como sensibilizador, se estudiaron tres configuraciones: 1) **P3HT/PCBM/3** (figura **32**). En esta configuración se pretendía evaluar el efecto del complejo como sensibilizador al mejorar las propiedades ópticas o bien morfológicas del sistema de referencia P3HT/PCBM. Como se puede observar comparando la figura **32** con la anterior y los parámetros característicos, la incorporación del complejo **3** no mejoró el comportamiento fotovoltaico de la celda sugiriendo que no se puede utilizar como sensibilizador.

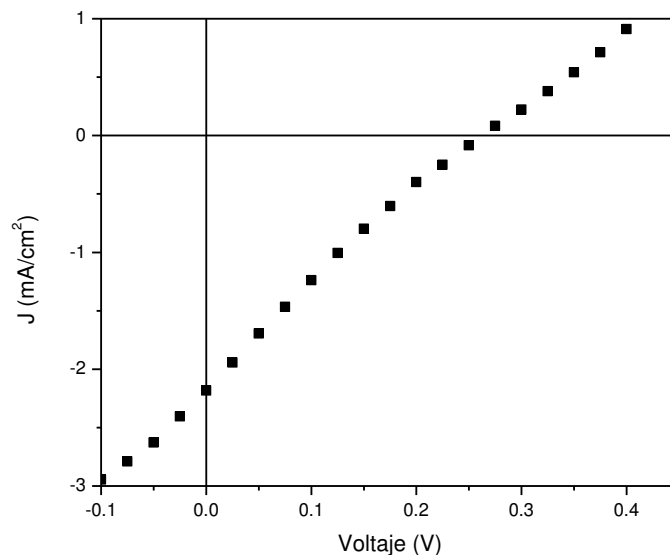


Figura 32. Curva corriente –voltaje para la celda con el compuesto **PCBM/P₃HT/3**.

También se observó que la celda PCBM/3 no existe fotogeneración, por lo que concluimos que el compuesto **3** no requiere de un aceptor como el PCBM, por el contrario con P3HT el cual es donador de electrones, se obtuvo la curva de la figura **33**.

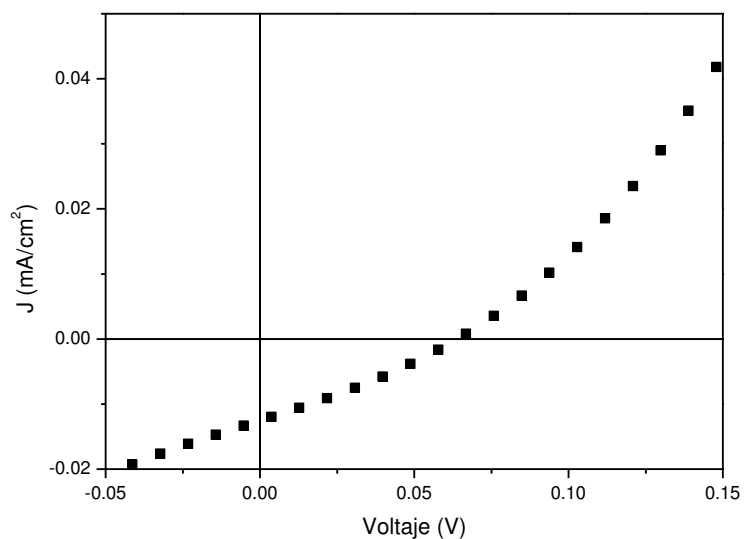


Figura 33. Curva corriente –voltaje para la celda con el compuesto **P3HT/3**

El análisis morfológico de las capas activas de PCBM/3 y de P3HT/3 (figura 34) muestran como en el primer caso se mantiene la morfología granular observada para el material puro con alturas de hasta 650 nm mientras que al agregar el P3HT la película es muy homogénea con alturas de unos 25 nm, lo cual podría explicar el mejor desempeño de este dispositivo. Sin embargo es importante realizar estudios voltamétricos para determinar los niveles HOMO-LUMO del complejo para visualizar el diagrama de energía con respecto al PCBM o el P3HT.

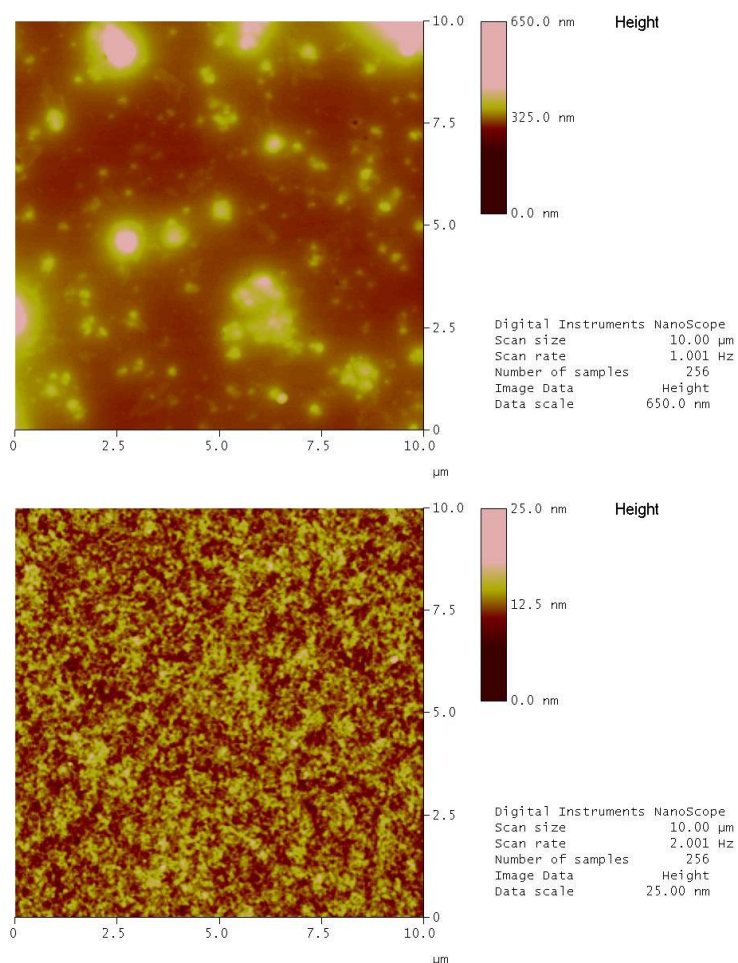


Figura 34. Imágenes bidimensionales de AFM a 10X10 μm de **PCBM/3** (arriba) y **P3HT/3** (abajo).

De la **tabla 20** se puede observar que la eficiencia de los dispositivos es baja comparada con valores reportados en literatura para celdas orgánicas donde se ha reportado hasta 12%, esto es debido principalmente a las condiciones de laboratorio que se utilizaron para la fabricación del dispositivo en donde no se optimizaron los electrodos ni se prepararon en atmósfera controlada las diferentes capas, sin embargo los resultados obtenidos son mayores de dos órdenes de magnitud con respecto a celdas a base de otros compuestos de base de Schiff reportadas por. Kaya I, et al. (45)

Cabe resaltar particularmente el resultado obtenido en la configuración **P3HT/3** que indica la capacidad del complejo **3** de funcionar como material electrón aceptor, abriendo su posible aplicación como sustituto del **PCBM** que hasta la fecha es el material orgánico más utilizado como electrón aceptor, a pesar de su alto costo.

Tabla 20. Parámetros característicos de las celdas.

Capa activa	I_{cc}	V_{oc}	FF	η(%)
PCBM/P3HT	4.21	0.36	0.275	0.422
PCBM/P3HT/3	2.19	0.26	0.219	0.125
P3HT/3	0.012	0.06	0.326	2.35 10⁻⁴
PCBM/3	-	-	-	-

6. CONCLUSIONES.

En resumen se sintetizaron seis nuevos complejos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff con cinco anillos fusionados, la síntesis se realizó por el método de multicomponentes bajo la técnica vía microondas en donde los tiempos de reacción fueron a un tiempo estimado entre 15 y 30 min a diferentes rangos de temperatura. La caracterización mediante espectroscopia ^1H y ^{13}C RMN. Espectroscopía de IR, espectrometría de masas y difracción de rayos X en monocristal, indican que se obtuvieron los compuestos.

Los compuestos con el mejor rendimiento cuántico fueron los complejos **3** y **4**, encontrados por debajo del 2 % al realizar el encendido del dispositivo, se observó densidad de corriente insignificante en un rango de 0 a 20 V. Los rendimientos no son altos principalmente debido a una fuerte conversión interna como indican los grandes valores de desplazamiento Stokes, también se observó que los valores de decaimiento no radiante indican que existe gran cantidad de colisiones moleculares que favorecen la emisión de la energía en forma de calor.

En las estructuras **1** y **2**, donde se esperaba obtener el mejor rendimiento, por medio de rayos X se observó que no se encuentran en el plano, comparando la planaridad de la **4** con las moléculas **1** y **2**, se observa que **4** se encuentra mucho más dentro del plano, por lo que aun teniendo un electroatractor suave como el COOH, se obtiene mejor rendimiento.

El dispositivo electroluminiscente tipo OLED se fabricó usando el compuesto **3** como emisor y transporte de electrones ya que además de ser uno de los que obtuvieron mejores propiedades fotofísicas, este compuesto es adecuado para la realización de películas

Los resultados de eficiencia de las celdas con el compuesto **3** son mayores por dos órdenes de magnitud comparados con respecto a celdas a base de otros compuestos con base de Schiff reportadas por. Kaya I,

Se evaluó el compuesto **3** en celdas fotovoltaicas donde se observó que al incorporarlo al PCBM y P₃HT empeoró el comportamiento fotovoltaico de la celda por lo tanto no se puede utilizar como sensibilizador.

La configuración **P₃HT/3** indicó la capacidad del complejo **3** de funcionar como material electrón aceptor, abriendo su posible aplicación como sustituto del PCBM que hasta la fecha es el material orgánico más utilizado como electrón aceptor, a pesar de su alto costo.

Los resultados obtenidos en esta tesis contribuyen al conocimiento de la química del estaño, proporcionando la determinación ópticas, evaluación del comportamiento de la electroluminiscente de estos materiales, y su eficiencia en celdas siendo un área interesante por su potencial estudio.

6.1. Trabajo a futuro.

Se pretende modificar la estructura del compuesto de Sn(IV) luminiscente introduciendo grupos electrodonadores en la parte del grupo naftilo, ya que se ha observado que los cambios estructurales en el aminofenol no están funcionando como se esperaba.

Experimentar otras rutas de síntesis con compuestos dinucleares para que se logre mejor deslocalización en toda la molécula y poder obtener mayores rendimientos cuánticos en las moléculas, cuidando la solubilidad de éstas en solventes orgánicos para la obtención de películas delgadas y la posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Estudiar más a fondo la parte de las celdas y utilizar otro material electrón aceptor con una mayor afinidad electrónica utilizando compuestos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff . Por otra parte, aplicar los complejos como materiales transportadores de huecos y electrones; además, que pueda ser utilizado como capa bloqueadora de huecos, así como, realizar el estudio por voltametría para encontrar el valor de los niveles HOMO y LUMO y así explicar el origen de la baja eficiencia.

7. Referencias

- (1) Valeur B, Berberan Santos N, Chem J. *A Brief History Of Fluorescence And Phosphorescence Before The Emergence Of Quantum Theory*. Educ. **2011**,88,731-8.
- (2) Wang L, Fine D, Sharma D, Torsi L, and Dodabalapur A. *Nanoscale Organic And Polymeric Field-Effect Transistors As Chemical Sensors*. Anal. Bioanal. Chem. **2006**, 384,310–21.
- (3) Canbaz MC, Sezginurk MK. *Fabrication Of A Highly Sensitive Disposable Immunosensor Based On Indium Tin Oxide Substrates For Cancer Biomarker Detection* Analytic Biochemistry. **2014**,446,9-18.
- (4) Itaru O, Takamichi M, Masahiro N. *Organic Semiconductors Based on [1]Benzo[thieno[3,2-b][1]benzothiophene Substructure*. Accounts of chemical Research. **2014**,47,1493-502
- (5) Tang C.W, And Van Slyke S.A, *Organic electroluminescent diodes* Appl. Phys. Lett. **1987**, 51, 913–15; b) Tang C. W, VanSlyke, S. A., Chen, C. H. Electroluminescent of doped organic thin films. J. Appl. Phys. **1989**,65,3610-16.
- (6) Rosenow TC, Furno M, Reineke S, Olthof S. Lüsse B. et al. *Highly Efficient White Organic Light-Emitting Diodes Based On Fluorescent Blue Emitters* Journal Of Applied Physics. **2010**,108,113113
- (7) a) Li-Hsin Chan, Rong-Ho Lee, Chia-Fen Hsieh, Hsiu-Chih Yeh, and Chin-Ti Chen, *Optimization of High-Performance Blue Organic Light-Emitting Diodes Containing Tetraphenylsilane Molecular Glass Materials* J. Am. Chem. Soc. **2002**,124,6469-79. b) Virendra Kumar Rai, Masayoshi Nishiura, Masanori Takimoto, Shanshan Zhao, Yu Liu, and Zhaomin Hou *Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing Ancillary Guanidinate Ligands. Synthesis, Structure, and Highly Efficient Electroluminescence* Inorg. Chem. **2012**,51,822–35. c) J. Kalinowski et al. *Coordination Chemistry. Reviews* **2011**,255, 2401– 2425
- (8) Park JK, Kim WS, Otgondemberel G, Lee BJ, Kim DE, Kwon YS. *Photoluminescence and Electroluminescence Properties Of Organotin (IV) Complexes* Coll. Surf. A:Physicochem Eng. **2008**,321,266-270.

-
- (9) Chandrasekhar V, Gopal K, Sasikumar P, Thirumoorthi R. *Organooxotin Assemblies From Sn-C Bond Cleavage Reactions*. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 745-65.
- (10) Lin H, Yu J, Wang N, et al. *Fabrication and Properties of DC Magnetron Sputtered Indium Tin Oxide on Flexible Plastic Substrate* *J. Mater. Sci. Technol.* **2009**, *25*, 119-22.
- (11) Chan LS, Lee RH, Hsieh CF, Yeh HC, Chen CT. *Optimization of High-Performance Blue Organic Light-Emitting Diodes Containing Tetraphenylsilane Molecular Glass Materials*. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6469–79
- (12) García-López MC, Muñoz-Flores BM, Jiménez-Pérez VM, Moggio I, Arias E, Chan-Navarro R, Santillan R. *Synthesis And Photophysical Characterization Of Organotin Compounds Derived From Schiff Bases For Organic Light Emitting Diodes*. *Dyes and Pigments*. **2014**, *106*, 188-96
- (13) Fazaeli Y, Mostafa M, Janghour M, Jalilan A, Weng S, Najafi E. *Synthesis and Characterization of 8-hydroxyquinoline Complexes of Tin(IV) and Their Application in Organic Light Emitting Diodes*. *J. Fluoresc.* **2012**, *22* 1263–70
- (14) a) Pettinari, C. J. *Special Issue: Recent Advances In Organotin Chemistry* *Organomet. Chem.* **2006**, *69*, 1435-6. b) Gielen M; Davies AG, Pannell K, Tiekink E, Wiley E. *Tin Chemistry: Fundamentals Frontiers, and Applications* **2008**.
- (15) a) Shang X, Meng X, Alegria EC, Li Q, Guedes da Silva MF, Kuznetsov ML, Pombeiro AJ. "Syntheses, Molecular Structures, Electrochemical Behavior, Theoretical Study, And Antitumor Activities Of Organotin(IV) Complexes Containing 1-(4-Chlorophenyl)-1-Cyclopentanecarboxylato Ligands" *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8158-67.
- (16) Tushar S, Basu B. *Antimicrobial Activity Of Organotin(IV) Compounds* *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 195-204.
- (17) Asay M, Jones C, Driess M. *Heterocyclic Carbene-Analogues with Low- Valent Group 13 and Group 14 Elements: Syntheses, Structures and Reactivities of a New Generation of Multitalented Ligands*. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-96.
- (18) a) Champ. M. A. *A Review Of Organotin Regulatory Strategies, Pending Actions, Related Costs And Benefits*. *Sci. Total. Environ.* **2000**, *21*, 21-71. b) Jenkins SM,

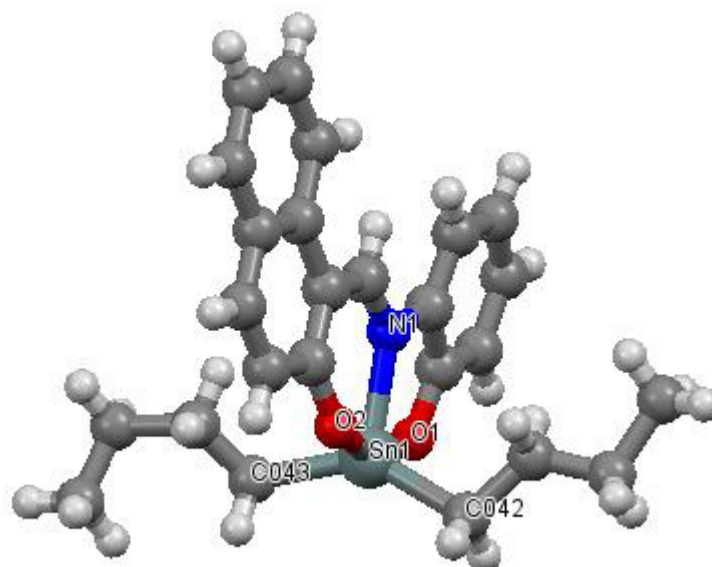
-
- Barone S. *Toxicol. Lett.* **2004**,147,63-72 c) Piver WT. "Organotin Compounds: Industrial Applications And Biological Investigation" *Environ Health Perspect.* **1973**, 4, 61-79.
- (19) a) Hoch, M. *Organotin compounds in the environment.* *Appl. Geochem.* **2001**,16,719-43. b) Buck-Koehntop BA, Porcelli F, Lewin JL, Cramer CJ, Veglia GJ. *Organometallic Chemistry Research Perspectives* *Organomet. Chem.* **2006**,691,1748-55.
- (20) Herman B., Wang X. F., Wodnicki P., Perisamy A., Mahajan N., Berry G. and Gordon G. "Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy, in: Rettig W. et al. (Eds), *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**,491–507
- (21) Skoog, Holler y Nieman, *Principio de Análisis Instrumental Análisis Instrumental.* 5ta Ed. Mc Graw Hill. Madrid **2001**.
- (22) Katritzky A, Taylor R. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations // Organometallics* Edit. Elsevier **2005**.
- (23) a) Marcel Gielen *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications.* 3a edición..John Wiley & Sons. **2008**. b) Lequan M, Branger C, Simon J, Thami T, Chauchard E, Persoons A. *First Hyperpolarizability Of Organotin Compounds With Td Symmetry.* *Adv. Mater.* **1994**,6,851-3. c) Fiorini C, Nunzi JM, Raimond P, Branger C, Lequan M, Lequan RM. *Symmetry Of The All-Opticalorientation Dynamics Of An Octupolar Azo-Dye Salt* *Synth. Met.* **2000**,115,127-31. d) Reyes, H. García, C.; Farfán, N.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K.; Lepetit. C. J. *Organometallic. Chem.* **2004**,689,2303-10
- (24) a) Parab K, Venkatasubbaiah K, Jakle F. *Luminescent Triarylborane-Functionalized Polystyrene: Synthesis, Photophysical Characterization, and Anion-Binding Studies* *J. Am. Chem. Soc.* **2006**,128,12879-85. b) Jia WL, Liu QD, Wang R, Wang S. *Novel Phosphorescent Cyclometalated Organotin(IV) and Organolead(IV) Complexes Of 2,6-Bis(2'-Indolyl)Pyridine And 2,6-Bis[2'-(7-Azaindolyl)]Pyridine.* *Organometallics.* **2003**,22,4070-8. c) Shuang-Lian C, Yong C, Wen-Xia S, Hui L, Yun C, Shi-Shan Y. *2-, 3-, And 4-(1-Oxo-1h-2,3-Dihydroisoindol-2-Yl)Benzoic Acids And Their Corresponding Organotin Carboxylates: Synthesis, Characterization, Fluorescent, And Biological Activites* *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**,20,5649-52.

-
- (25) Jia WL, Liu QD, Wang R, Wang S. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II Organometallics* **2003**,22,4070-78.
- (26) Zhao XJ, Zhang Q F, Li DC, Dou JM, Wang DQ. "Syntheses, Structural Characterizations And Properties Of 12-MC-4 Organotin(IV) Metallacrowns: [12-MC_{rsn(IV)N(Shi)}-4] And [12-MC_{rsn(IV)N(Clshi)}-4] (R = Et, Bu, Ph; H_{3shi} = Salicylhydroxamic Acid; H_{3Clshi} = 5-chlorosalicylhydroxamic Acid)" *J. Organomet. Chem.* 2010,695,2134-41.
- (27) Tao X. T, Shimomura M, Suzuki H, Miyata S, Sasabe H. *Tervalent tin complex with high electron affinity for electroluminescent applications.* *Appl. Phys. Lett* **2000**,76, 3522-24
- (28) Fazaeli Y, Amini MM, Najafi E, Mohajerani E, Janghour M, Jalilian A. et al. *Synthesis And Characterization Of 8-Hydroxyquinoline Complexes Of TIN(IV) And Their Application In Organic Light Emitting Diode.* *J. Fluoresc.* **2012**,22,1263–1270.
- (29) Samanta B, Chakraborty J, Dey D, Gramlich V, Mitra S. *Struct. Chem.* **2007**,18,287.
- (30) Singh RV, Chaudhary P, Chauhan S, Swami M. "Microwave-Assisted Synthesis, Characterization And Biological Activities Of Organotin (IV) Complexes With Some Thio Schiff Bases" *Spectrochimica Acta Part A* **2009**, 72, 260-8.
- (31) A. Singh, R. Tripathi, R. Kumar, N. Kumar, K.P Singh, A. Shrivastav. *Biogenic synthesis and photocatalytic activity of CdS nanoparticles.* *RSC. ADV.* **2014**,4,9484-90
- (32) A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer.* *Analyst* **1983**, 108,1067-1071.
- (33) S.A. El-Daly, S. A. El-Azim, F. M. Elmekawey, B.Y. Elbaradei, S. A. Shama, A.M. Asiri. *Photophysical Parameters, Excitation Energy Transfer, and Photoreactivity of 1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene (POPOP) Laser Dye* *Int. J. Photoenergy*, **2012**,2012,10 pages.
- (34) V.M.Jiménez-Pérez *et al* "New hexacyclic binuclear tin complexes derived from bis-(3,5-di-tert-butyl-2-phenol)oxamide." *Journal of organometallic chemistry.* **2000**,614-615, 283-293.
- (35) B. Muñoz, R. Santillan, M. Rodriguez, J. Méndez, M. Romero, N- Farfán, P. Lacroix, K. Nakatani, G. Ramos, J. Maldonado et. al. *Synthesis, cristal structure*

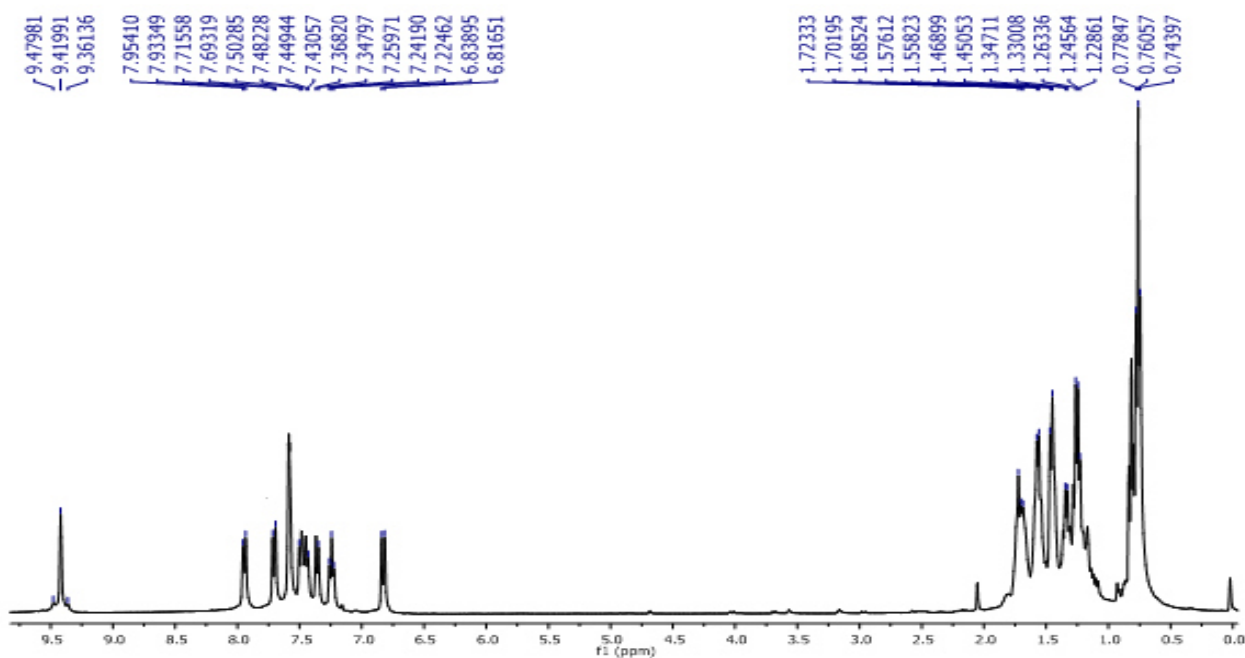
and non.linear optical properties of boronates derivatives of salicylideniminophenols. J. Organomet. Chem. **2008**,690,351- 57.

- (36) P. J. Smith. *Chemical Shifts of 119Sn Nuclei in Organotin Compounds.* Annual Reports on NMR Spectroscopy. **1978**,8,291-370
- (37) A. Singh, R.M. Tripathi, R. Kumar, N. Kumar, R.P. Singh, A. Shrivastav. "Biogenic synthesis and photocatalytic activity of CdS nanoparticles". RSC ADV. **2014** 4,9484-90
- (38) E Taffarel, S. Chirayil, W. Y. Kim, R. P. Thummel, R.H. Schmehl "Coexistence of Ligand Localized and MLCT Excited States in a 2-(2'-Pyridyl)benzo[g]quinoline Complex of Ruthenium(II)" Inorg. Chem.**1996**,3,7,2127–31
- (39) R. Chan-Navarro, V.M. Jiménez-Pérez, B.M. Muñoz-Flores, H.V. Rsaika Dias, I. Moggio, E. Arias, G. Ramos-Ortíz, R. Santillán, C. García, M.E. Ochoa, M. Yousufuddin, N. Waksman, Dyes and Pigments 2013,99,1036-1043.
- (41) Zhang H., Cheng H., Kaigi Y., Peng Z., Wenjing T., Wang Y. *Synthesis, structures, and luminescent properties of phenol-pyridyl boron complexes.* Inorg. Chem. **2006**,45,2788-94.
- (42) Park SH, Roy A, Beaupre S, Cho S, Coates N, Moon JS, Moses D, Leclerc M, Lee K, and Heeger AJ. *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100&percnt.* Nat Photonics. **2009**,3,297-302.
- (43) Hoppe H and Sariciftci,NS. *Organic Solar Cells: An Overview*,Materials Research Society **2004**,19,1924-1945
- (44) Rowell MW, Topinka MA, McGehee MD, Prall H-J, Dennler G, Sariciftci NS, Hu L, and Gruner G. Applied Physics Letters **2006**,88(23):233506-233503
- (45) Kaya I, Kamacı M. *Synthesis, Optical, Electrochemical, And Thermal Stability Properties Of Poly(Azomethine-Urethane)*S. Prog Org Coat **2012**,74,204–14.

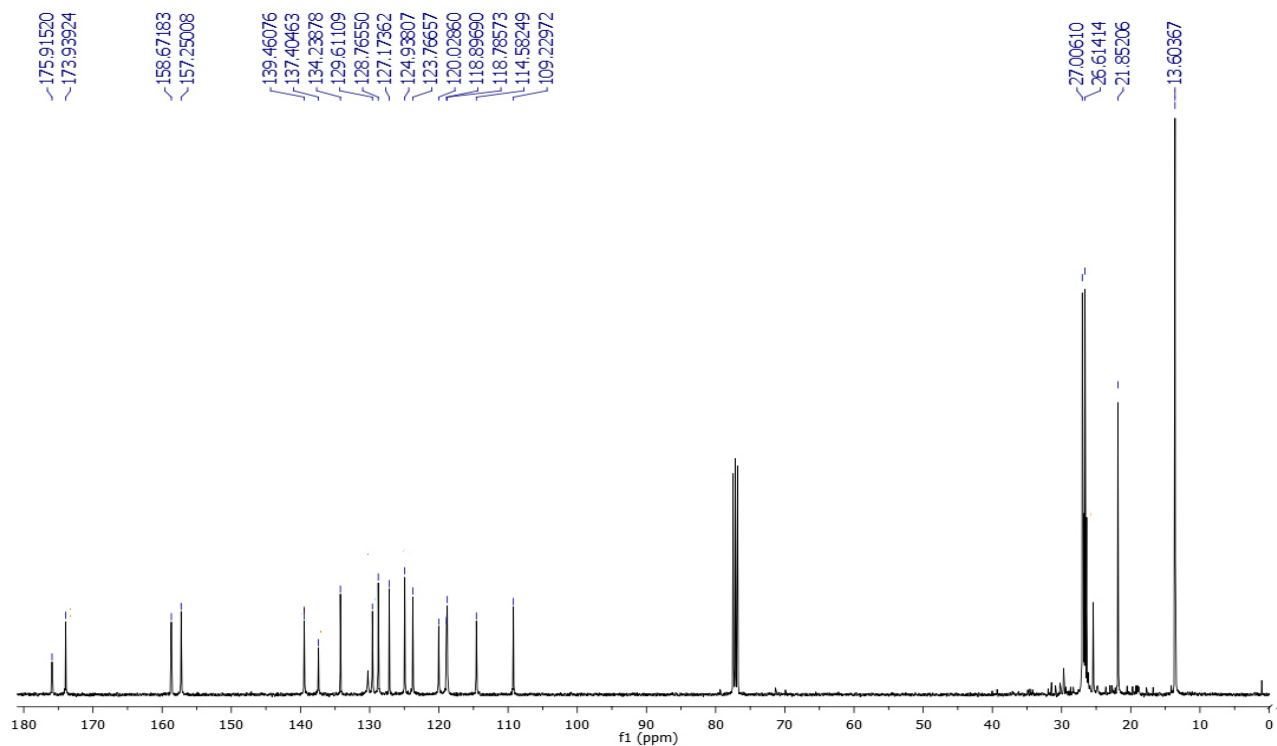
8. Anexos.



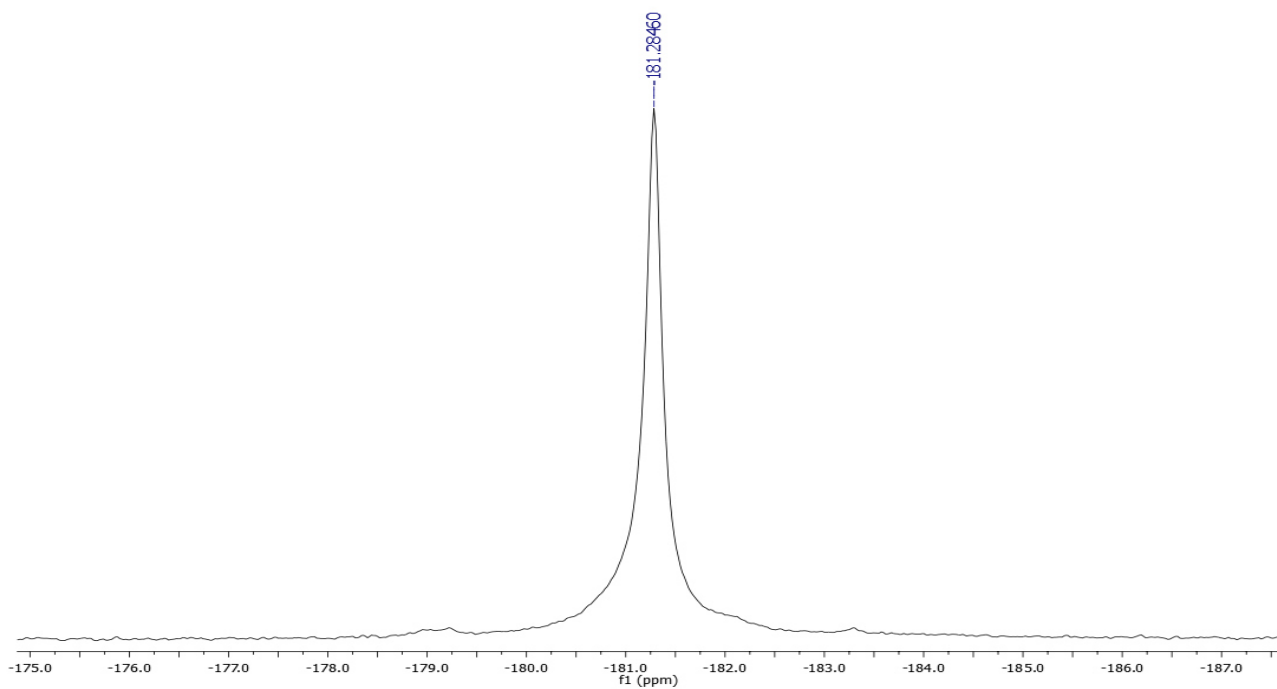
Compuesto 1



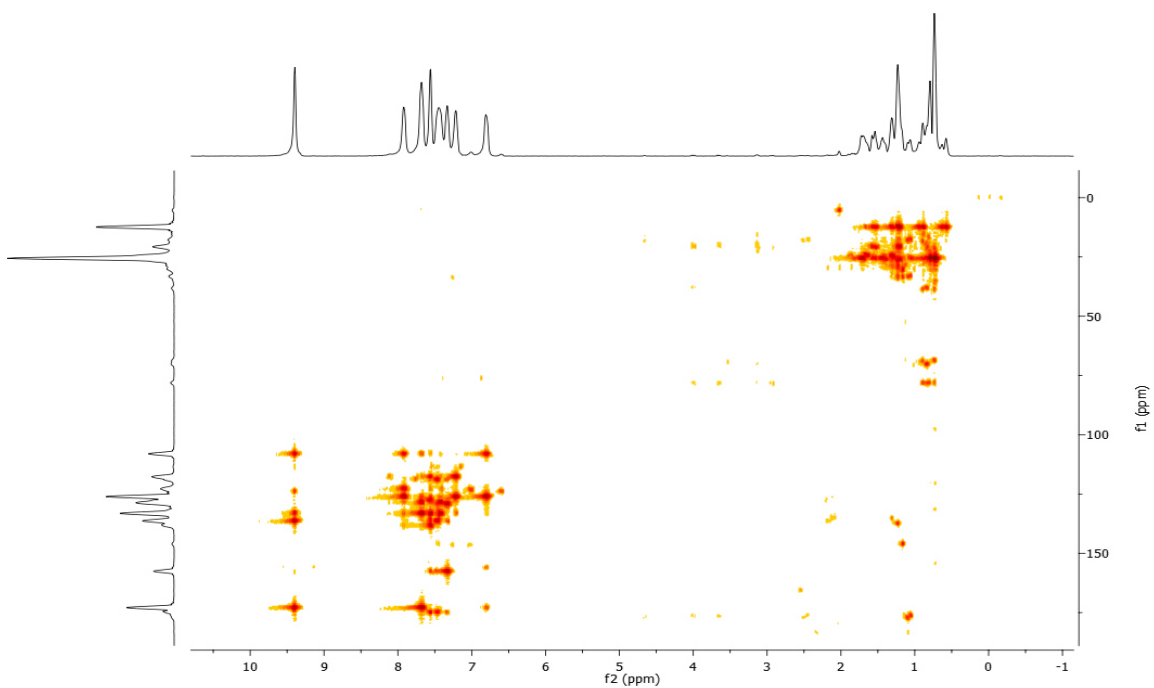
Espectro ^1H RMN (CDCl_3) del compuesto 1.



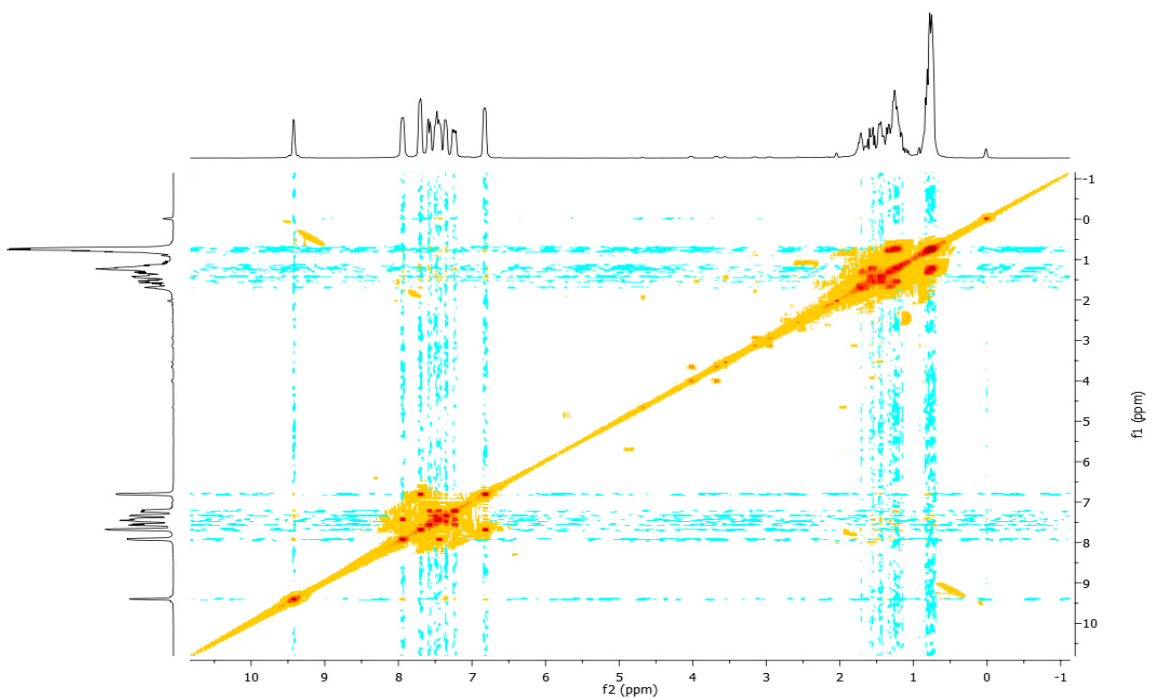
Espectro de ^{13}C RMN del Compuesto 1



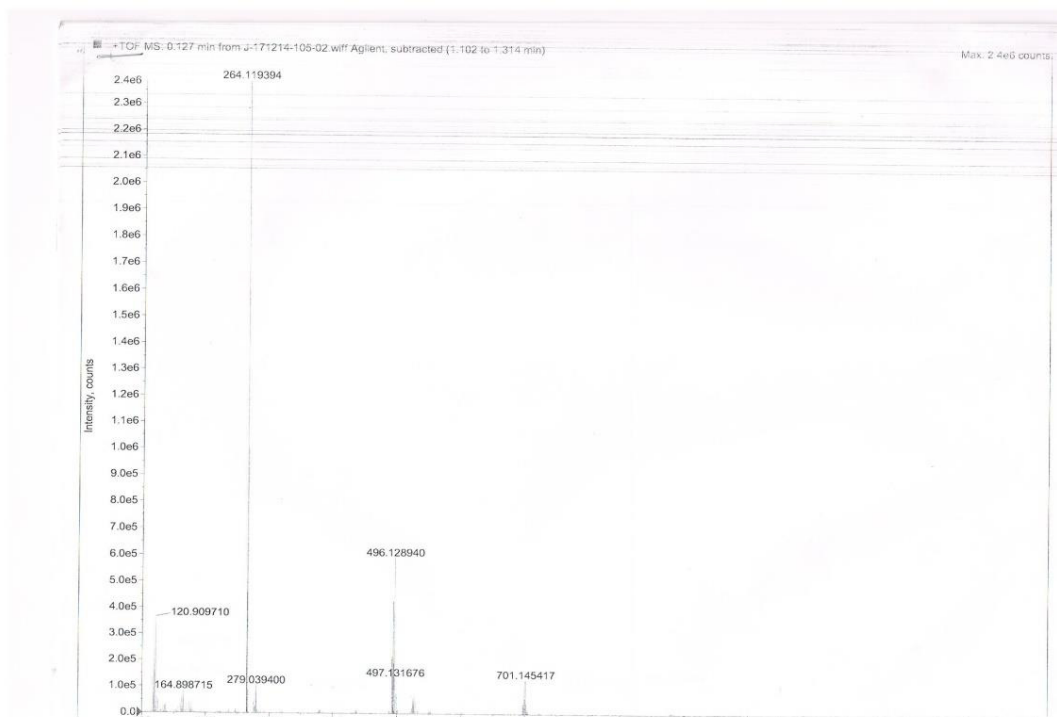
Espectro ^{119}Sn RMN del compuesto1



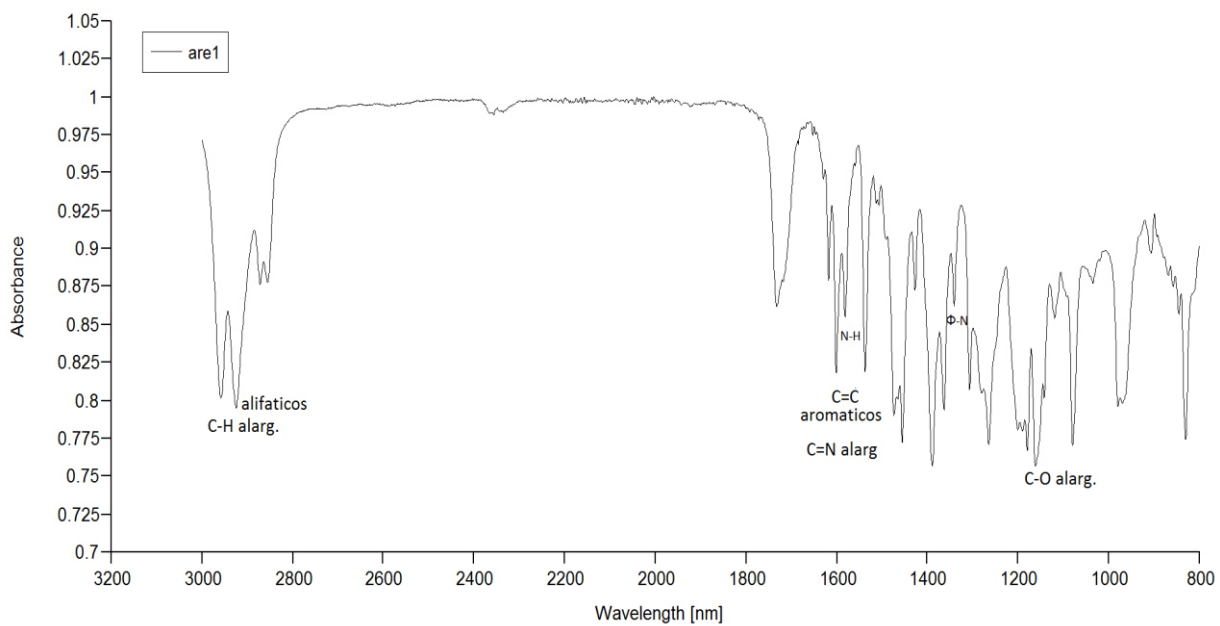
Espectro de RMN HETCOR del Compuesto 1.



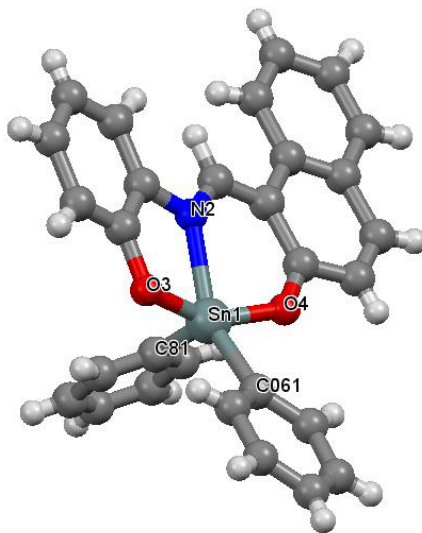
Espectro de RMN COSY del Compuesto 1.



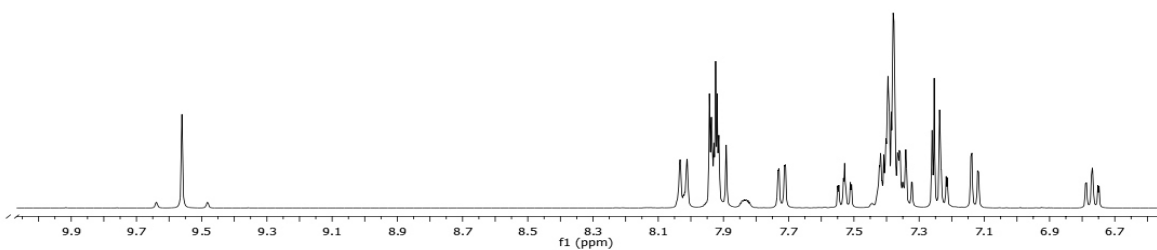
Espectro de masas del compuesto 1



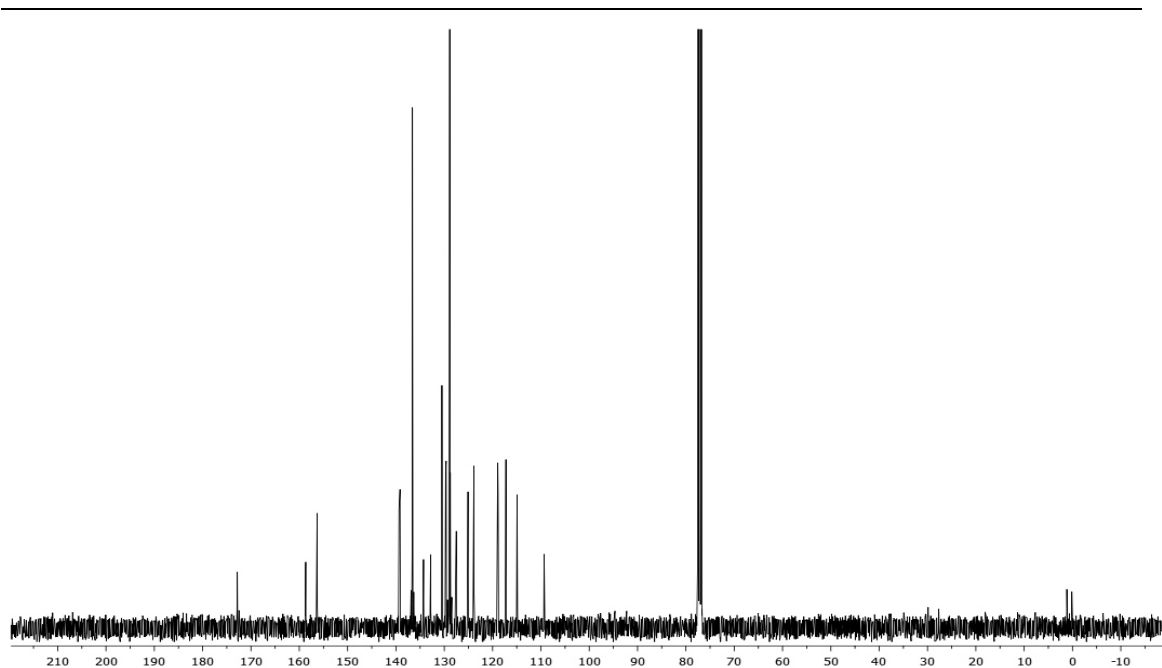
Espectro de Infrarrojo del compuesto 1



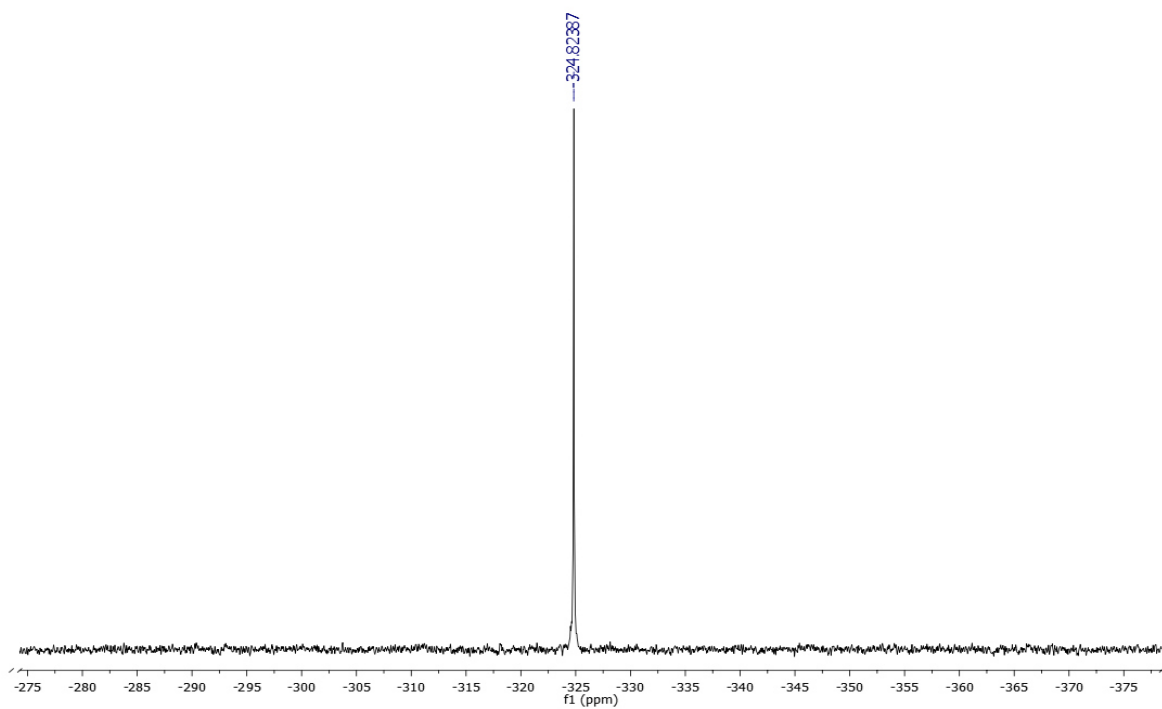
Compuesto 2.



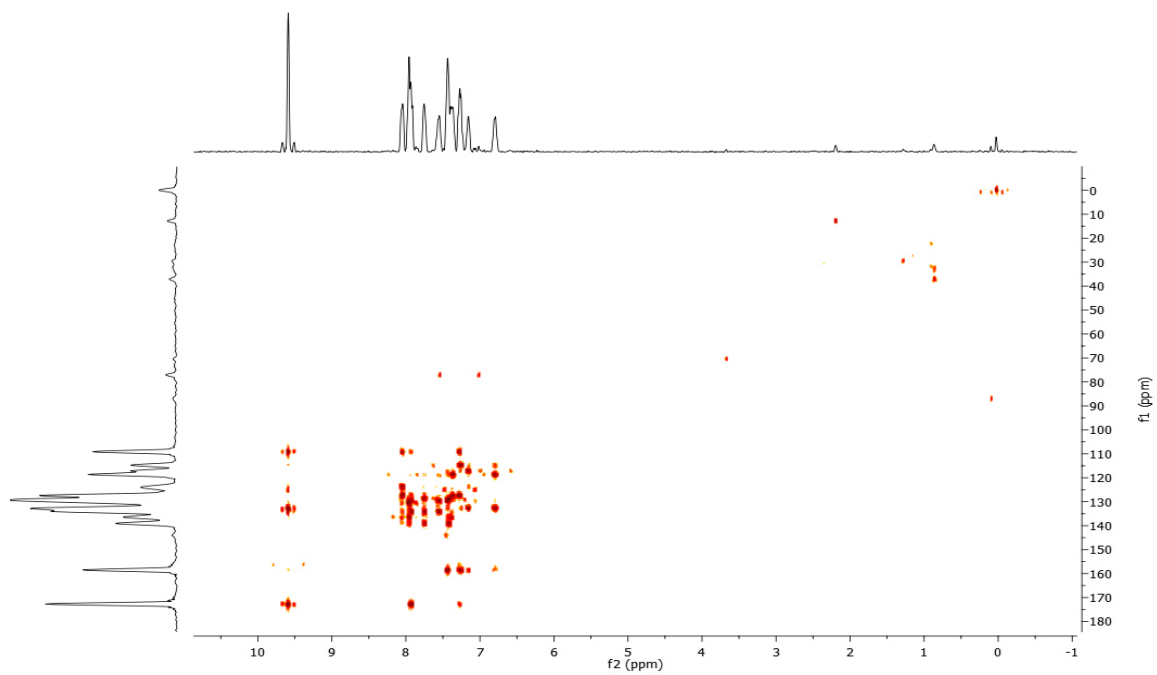
Espectro ^1H RMN del compuesto 2.



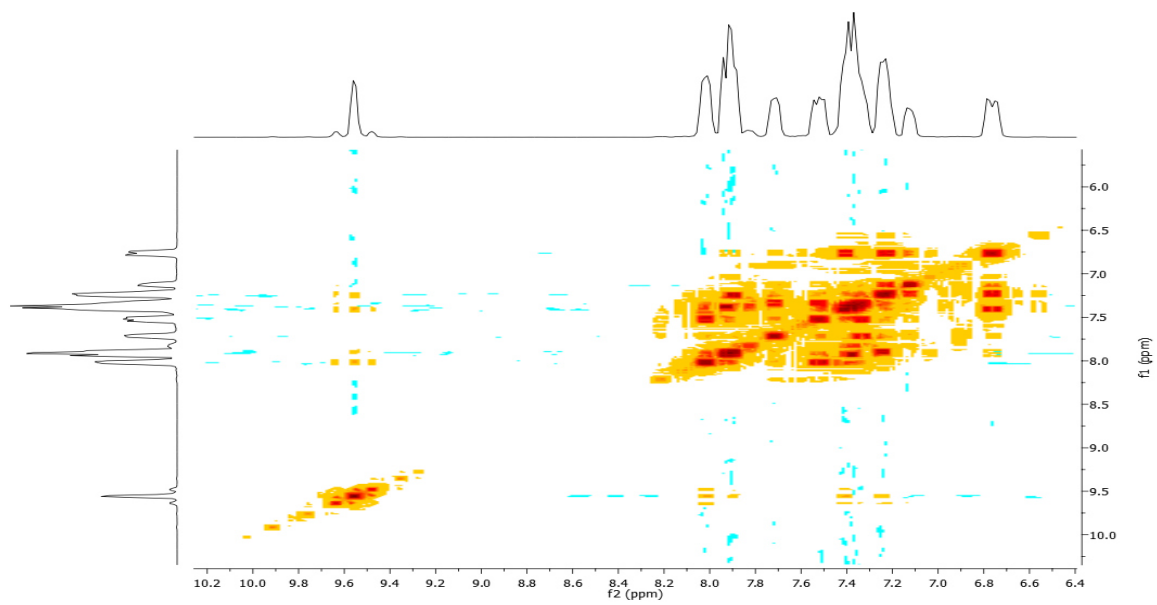
Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2.



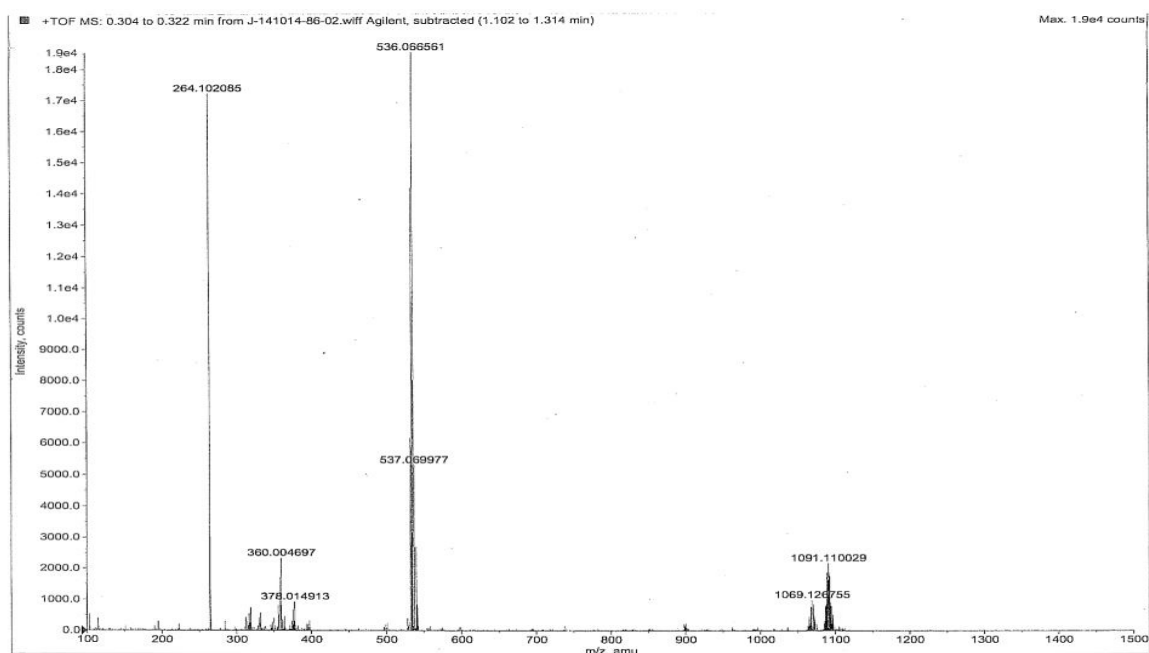
Espectro de RMN ^{119}Sn del compuesto 2.



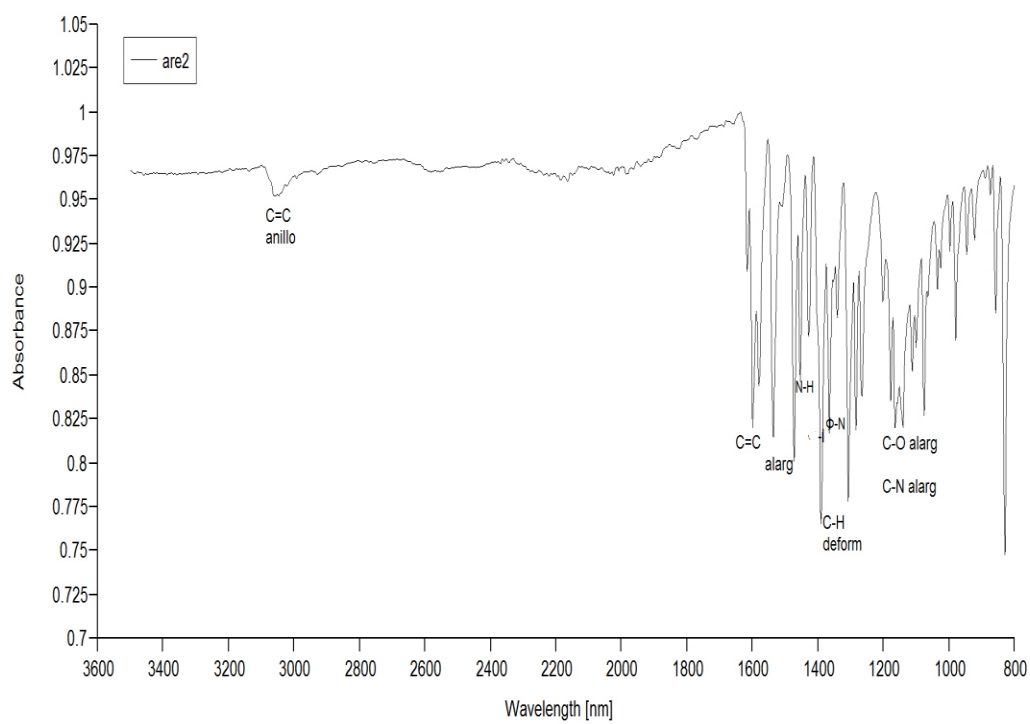
Espectro de RMN HETCOR del Compuesto 2.



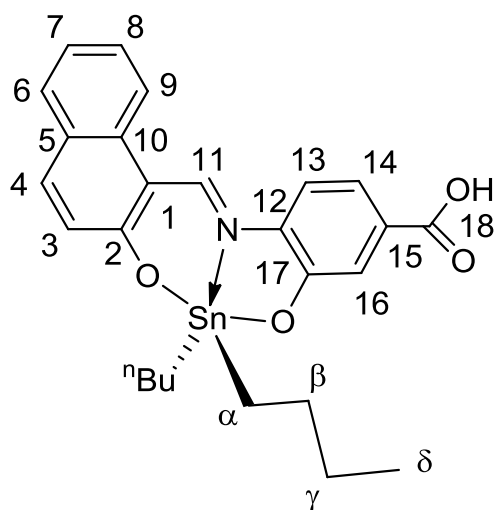
Espectro de RMN COSY del Compuesto 2.



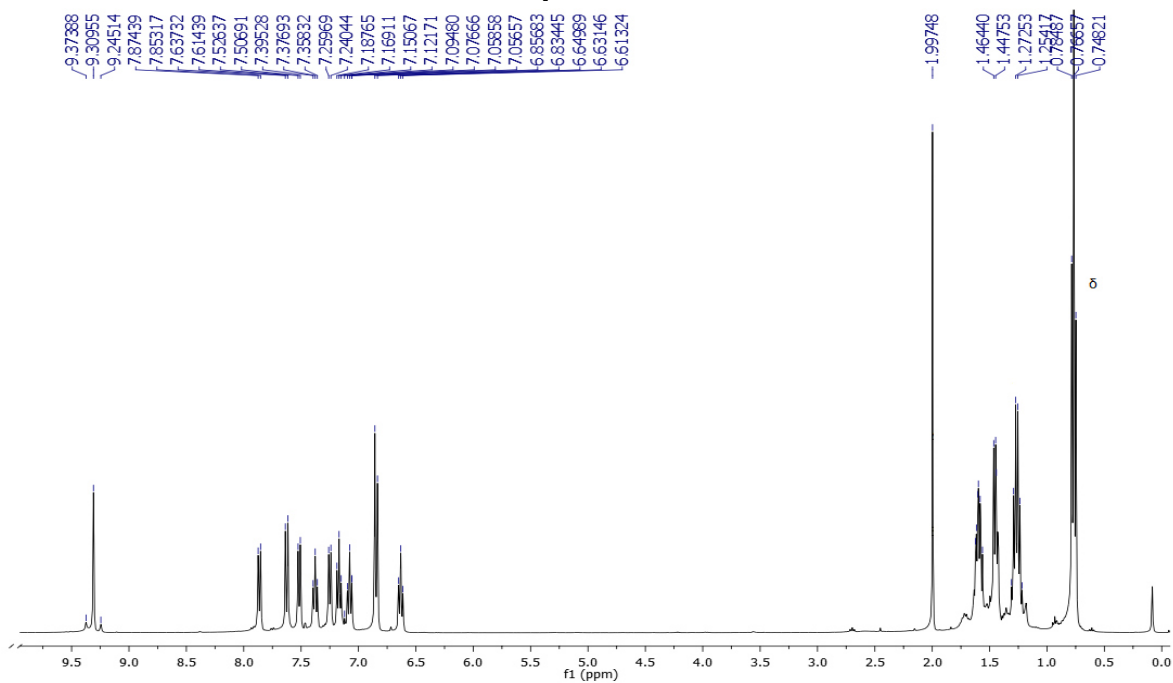
Espectro de masas del compuesto 2.



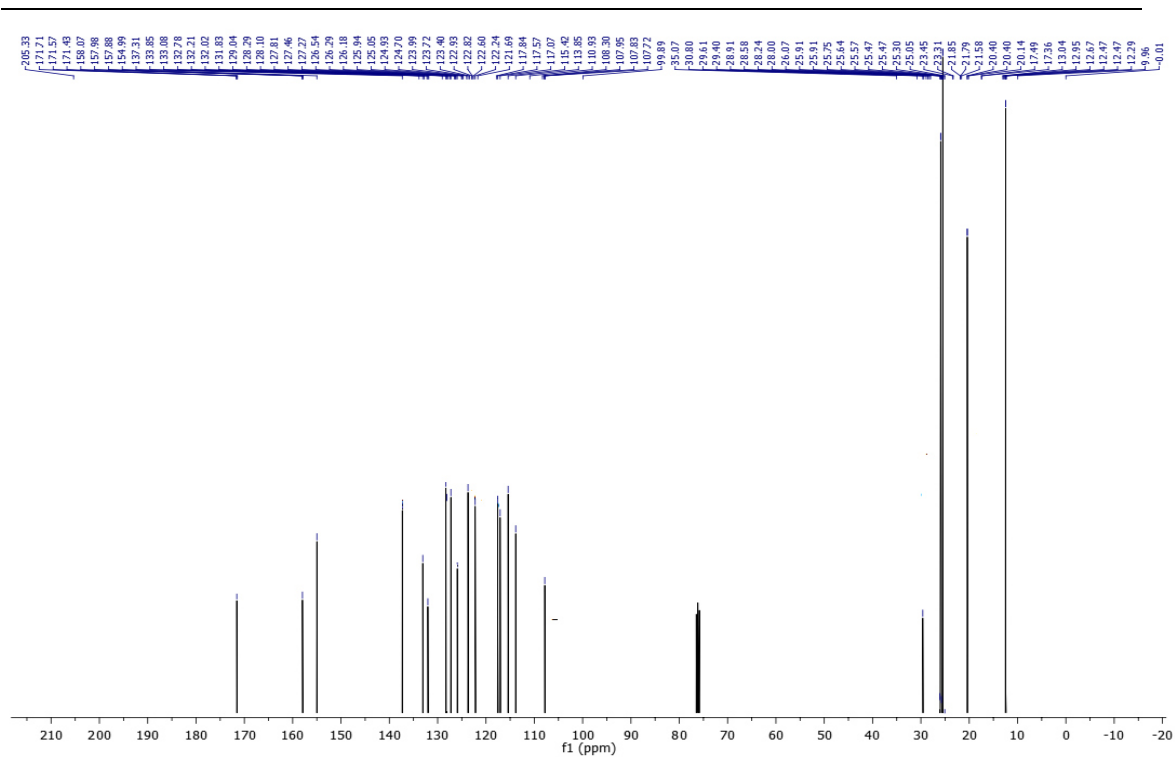
Espectro de Infrarrojo del Compuesto 2



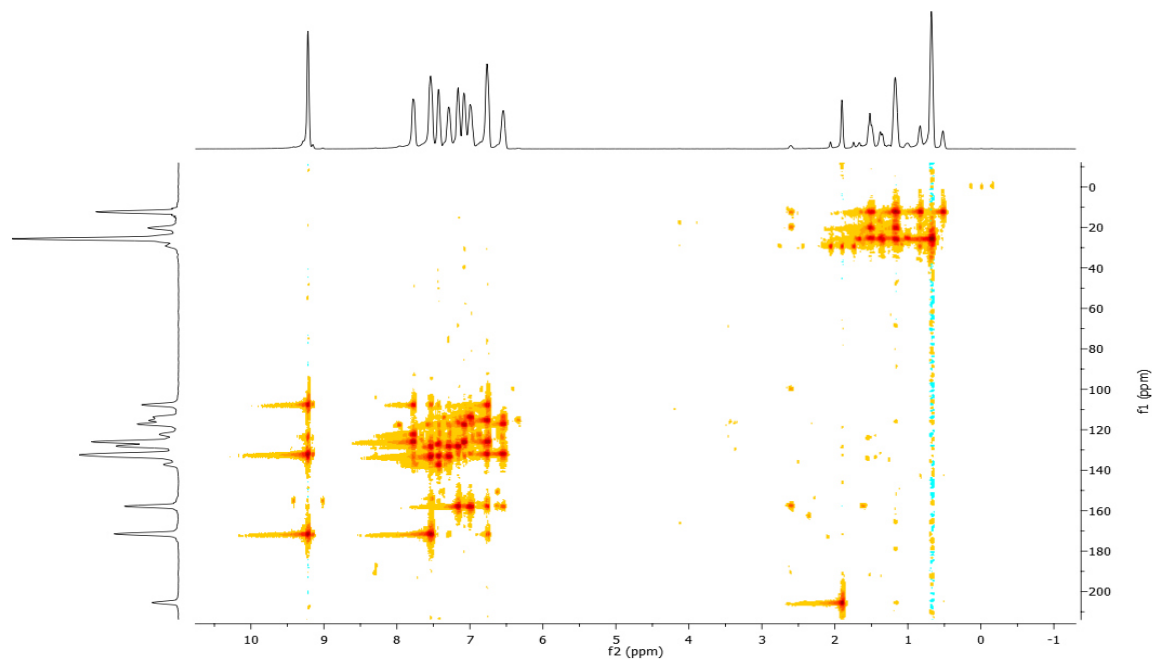
Compuesto 3



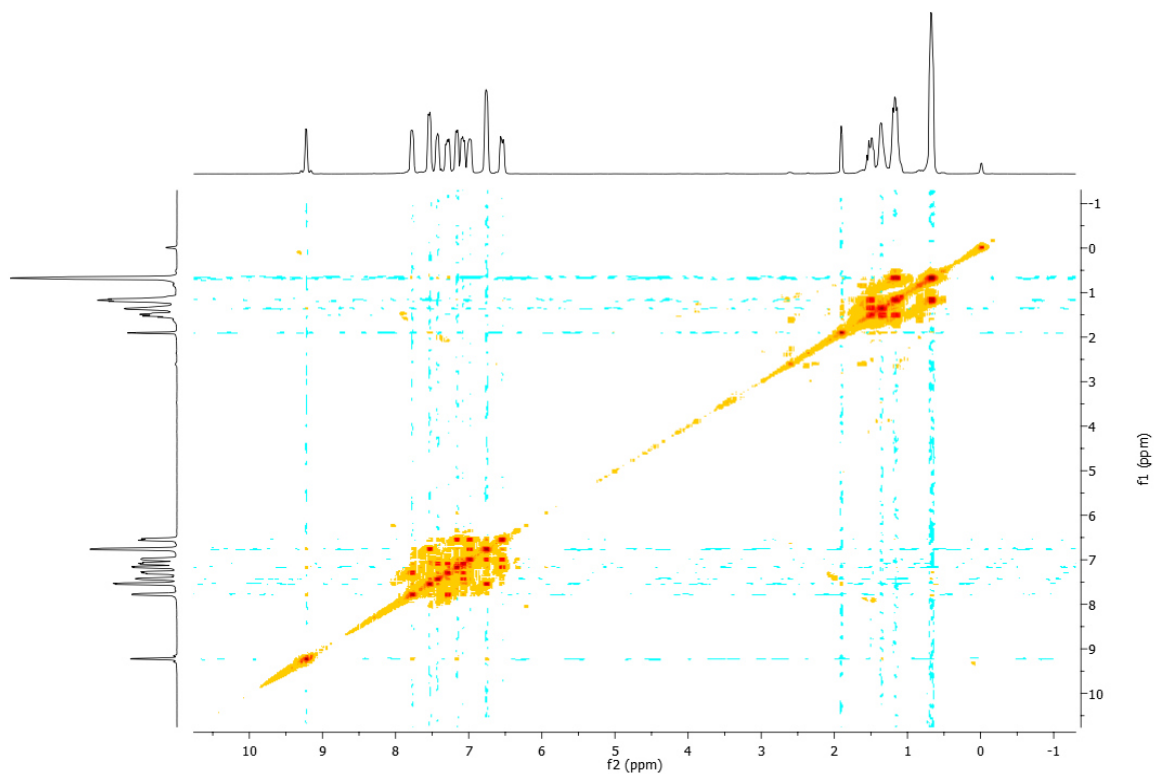
Espectro ¹H RMN del compuesto 3



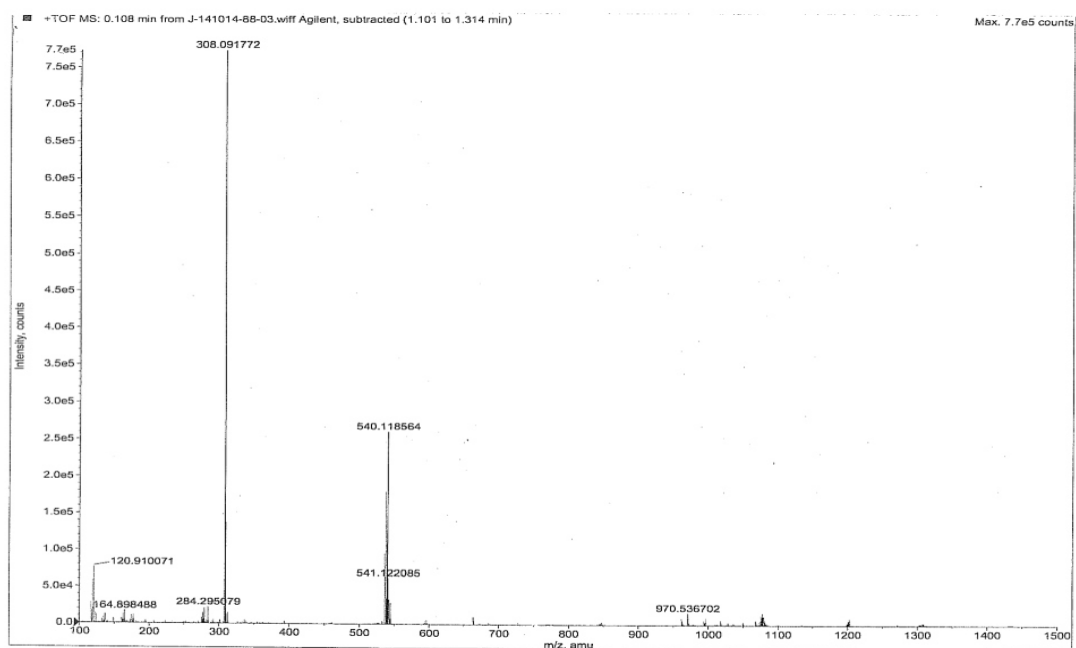
Espectro de RMN ^{119}Sn del compuesto 3.



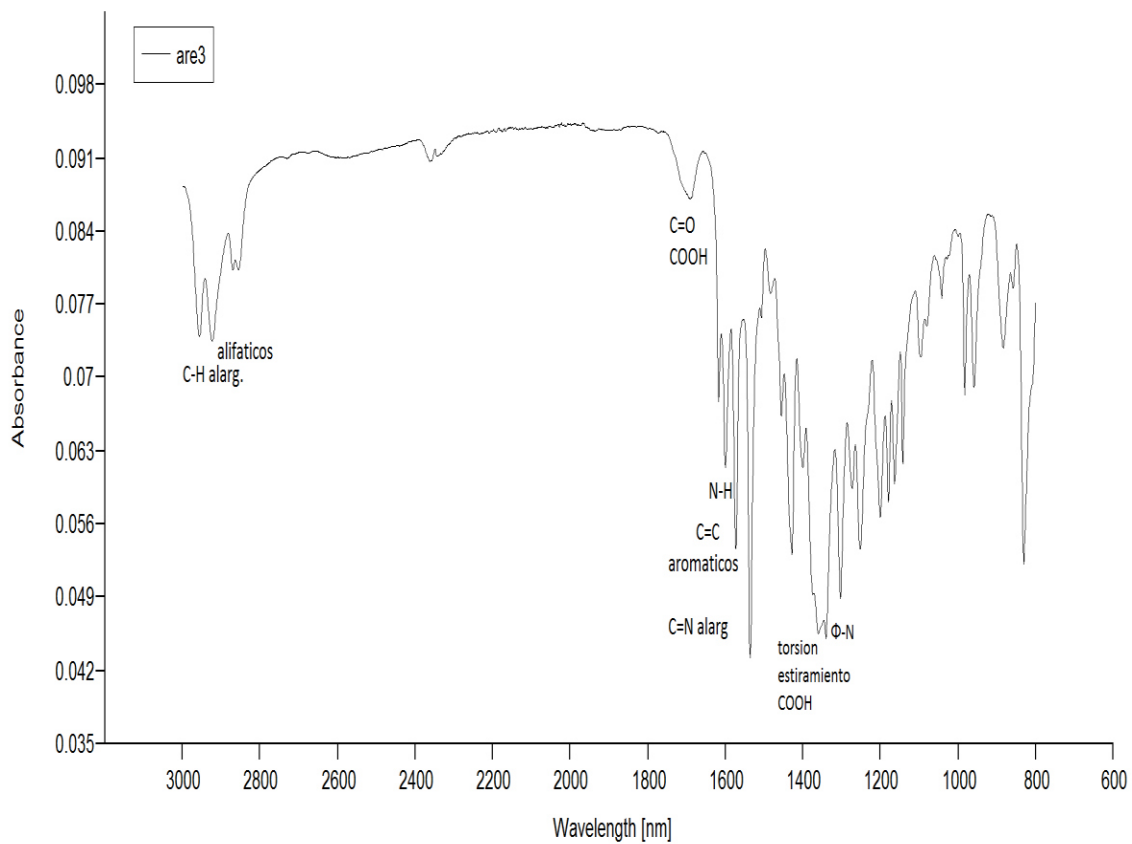
Espectro de RMN HETCOR del compuesto 3.



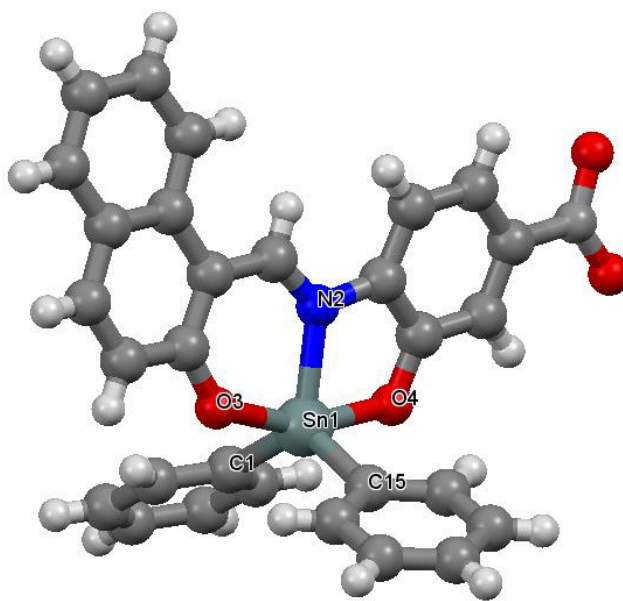
Espectro de RMN COSY del Compuesto 3



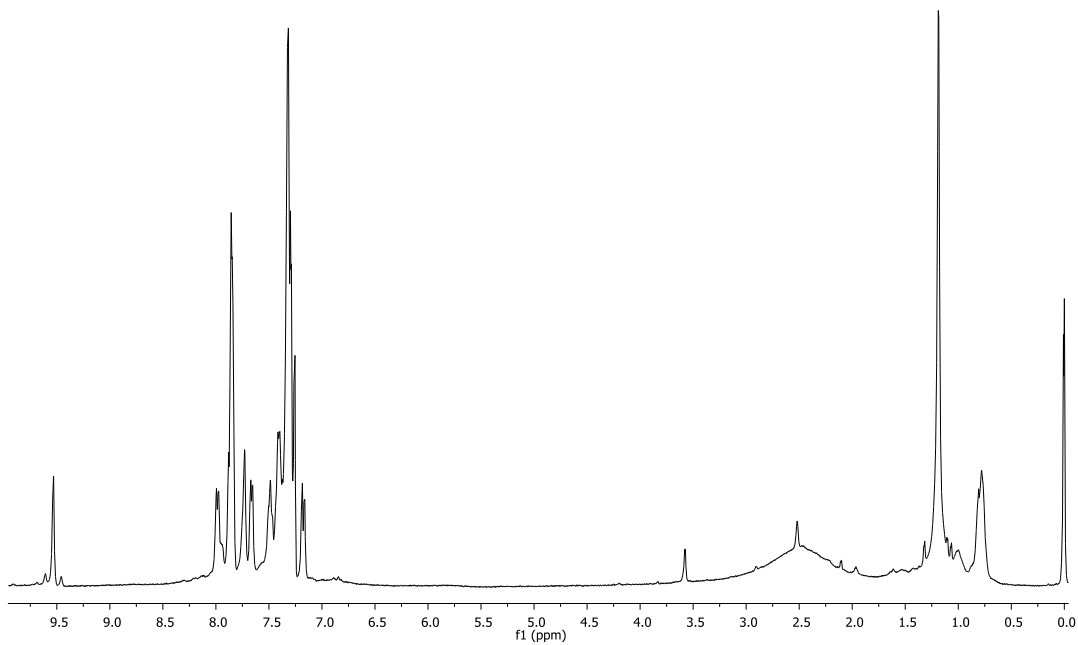
Espectro de masas del compuesto 3.



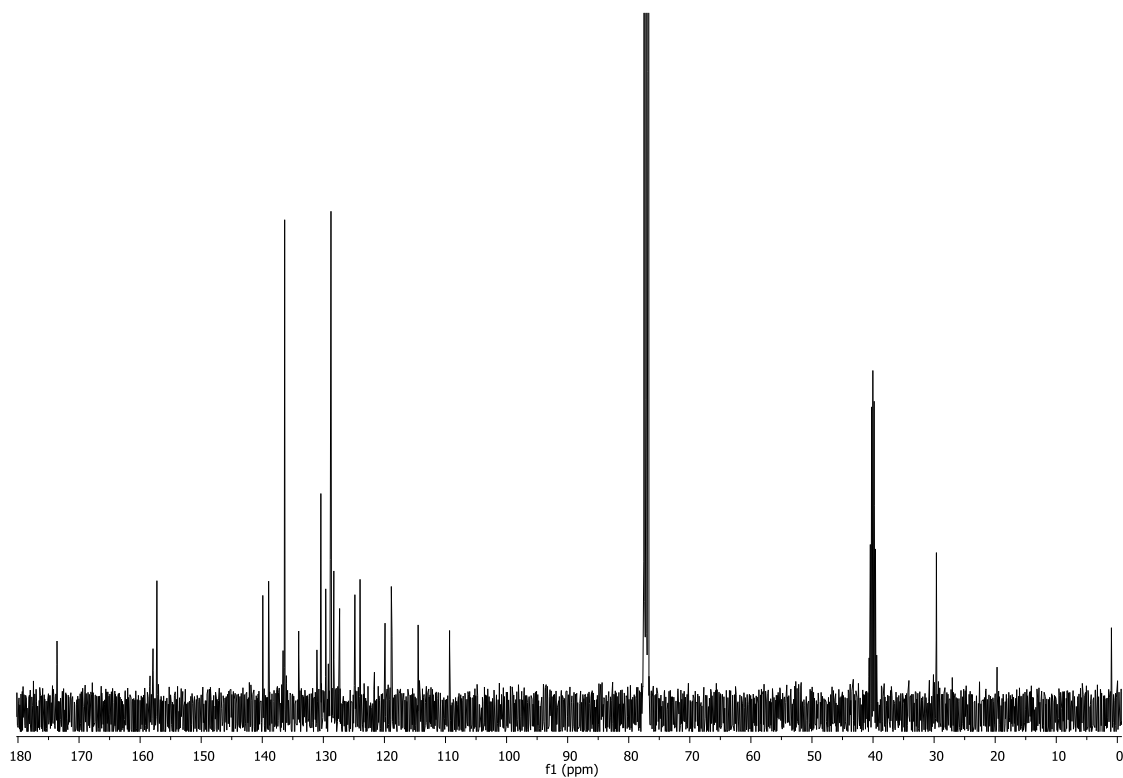
Espectro de Infrarrojo del compuesto 3.



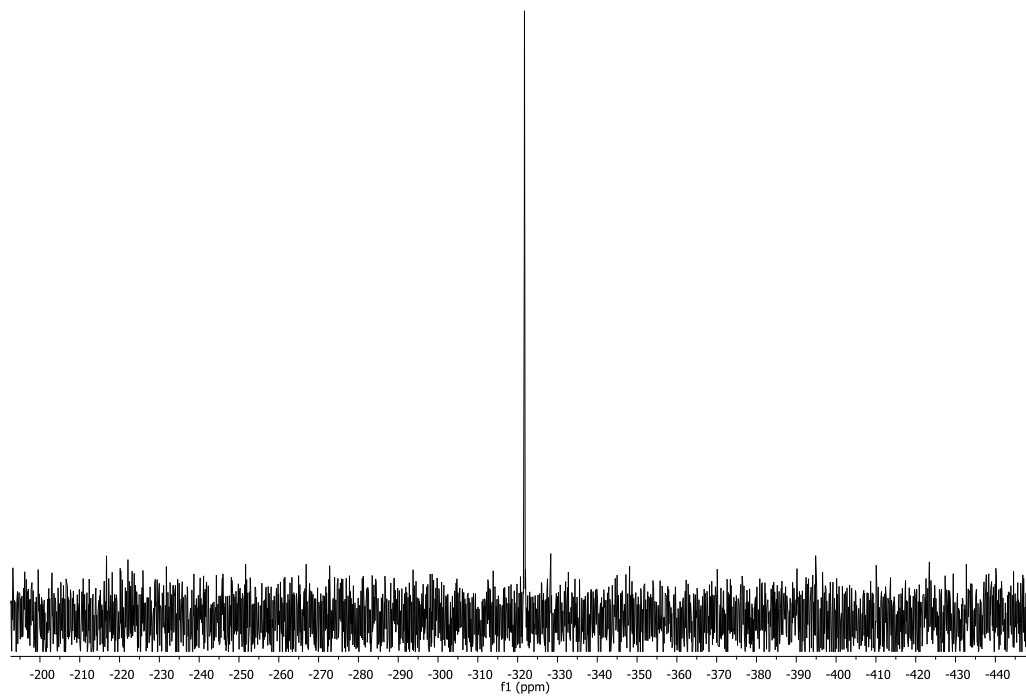
Compuesto 4



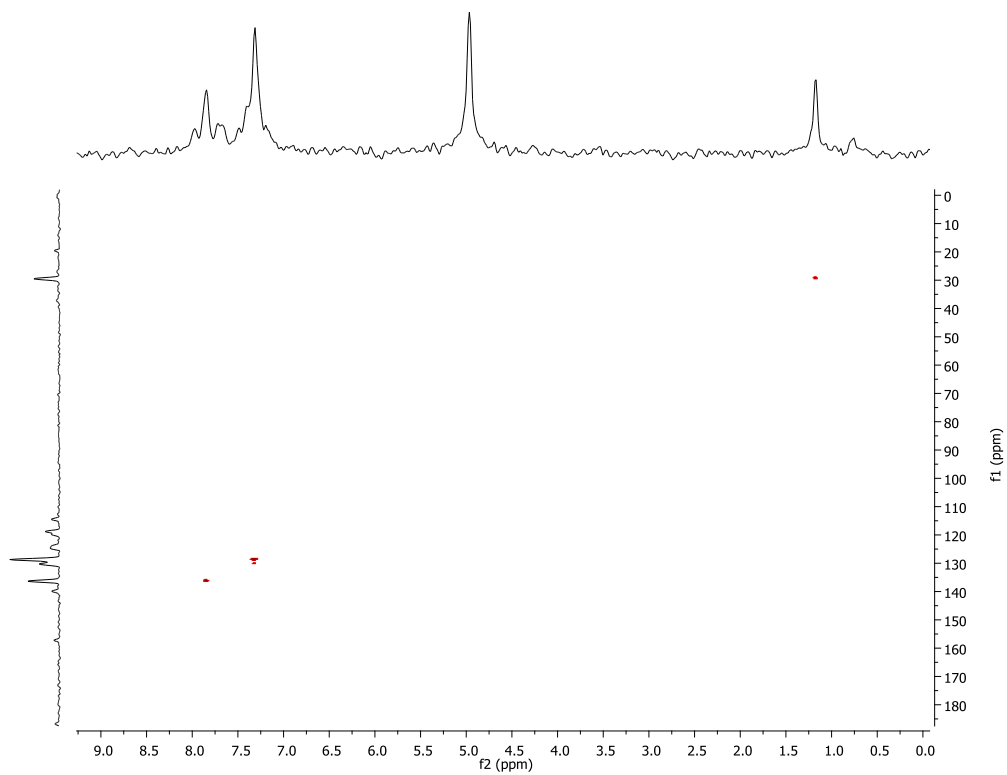
Espectro de RMN ^1H del Compuesto 4



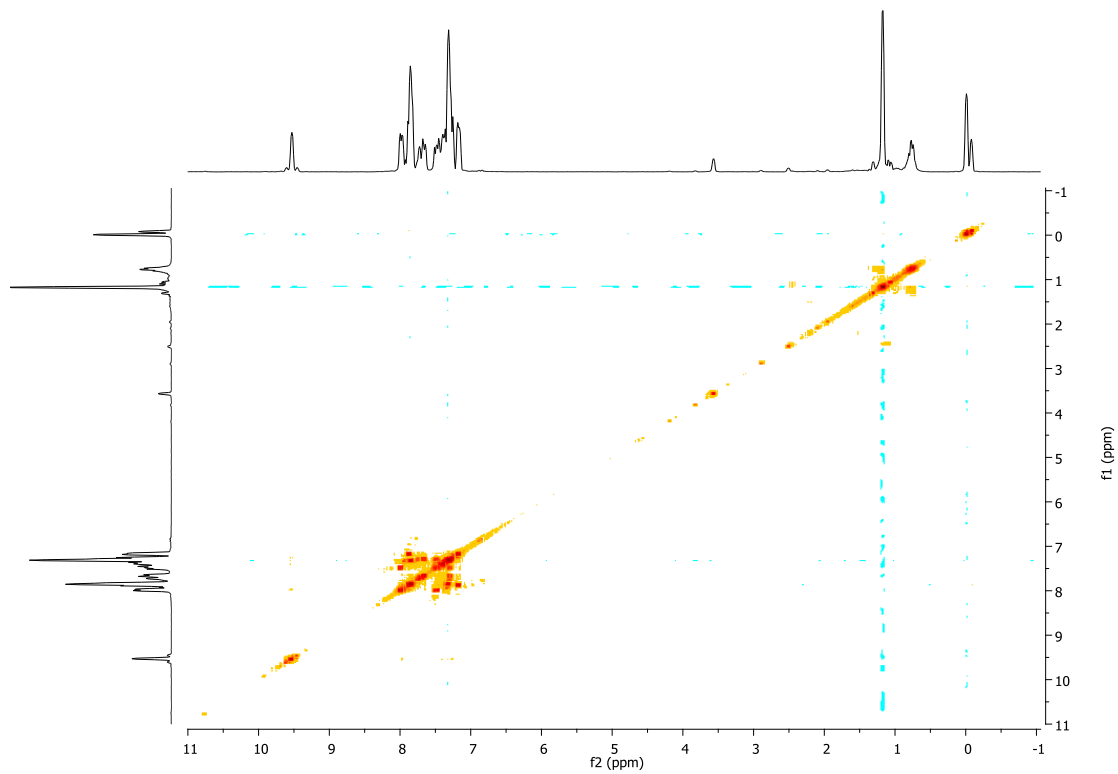
Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 4.



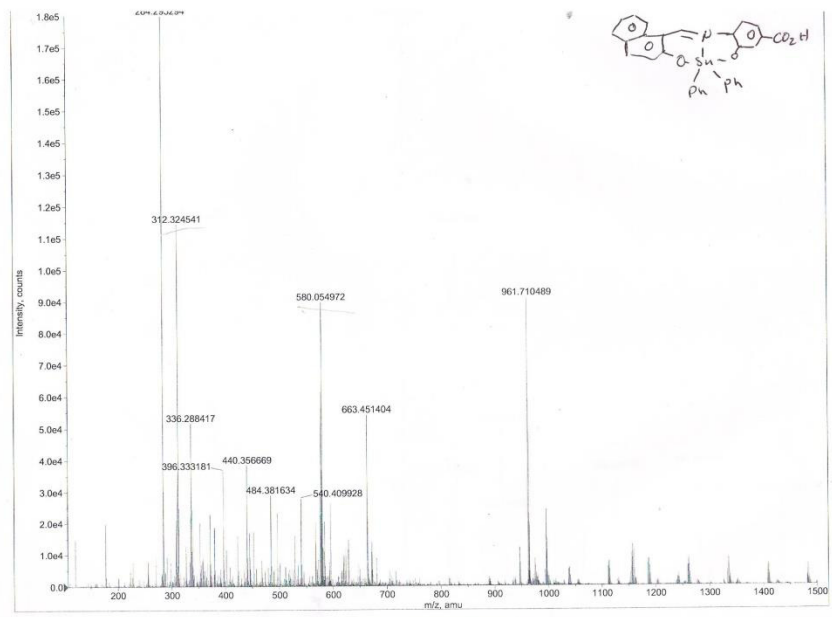
Espectro de RMN ^{119}Sn del compuesto 4.



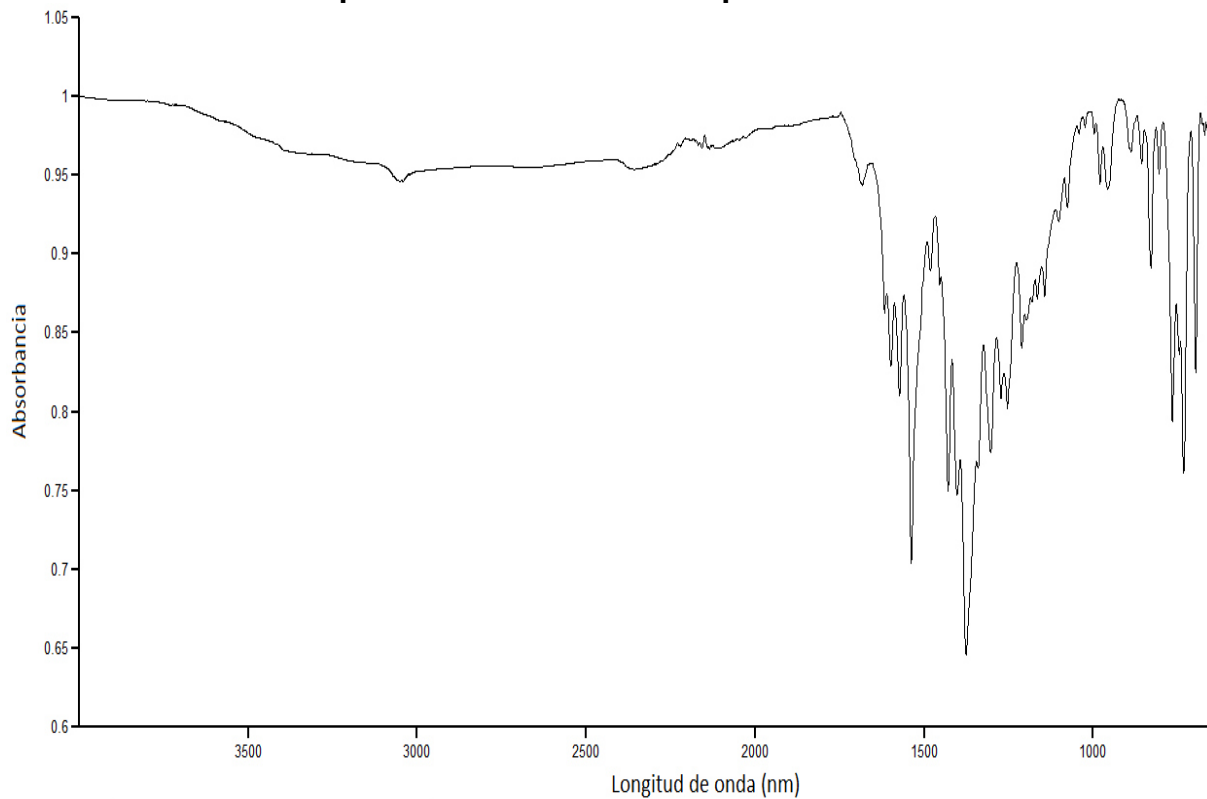
Espectro de RMN HETCOR del compuesto 4.



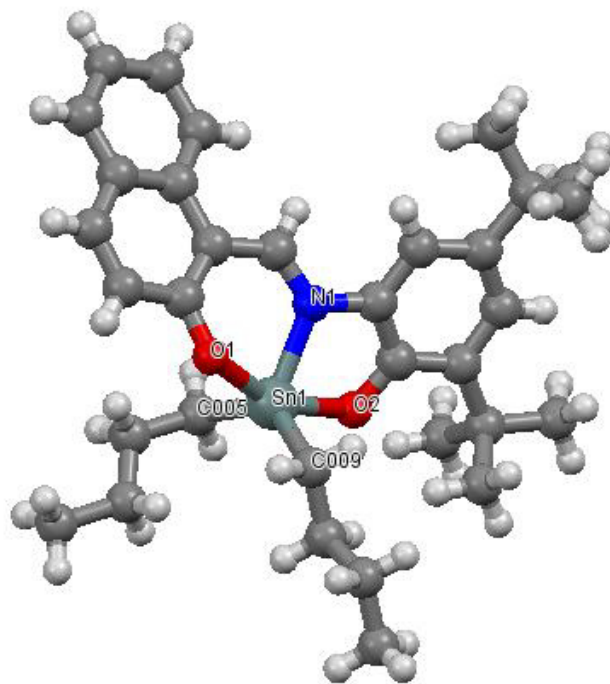
Espectro de RMN COSY del Compuesto 4



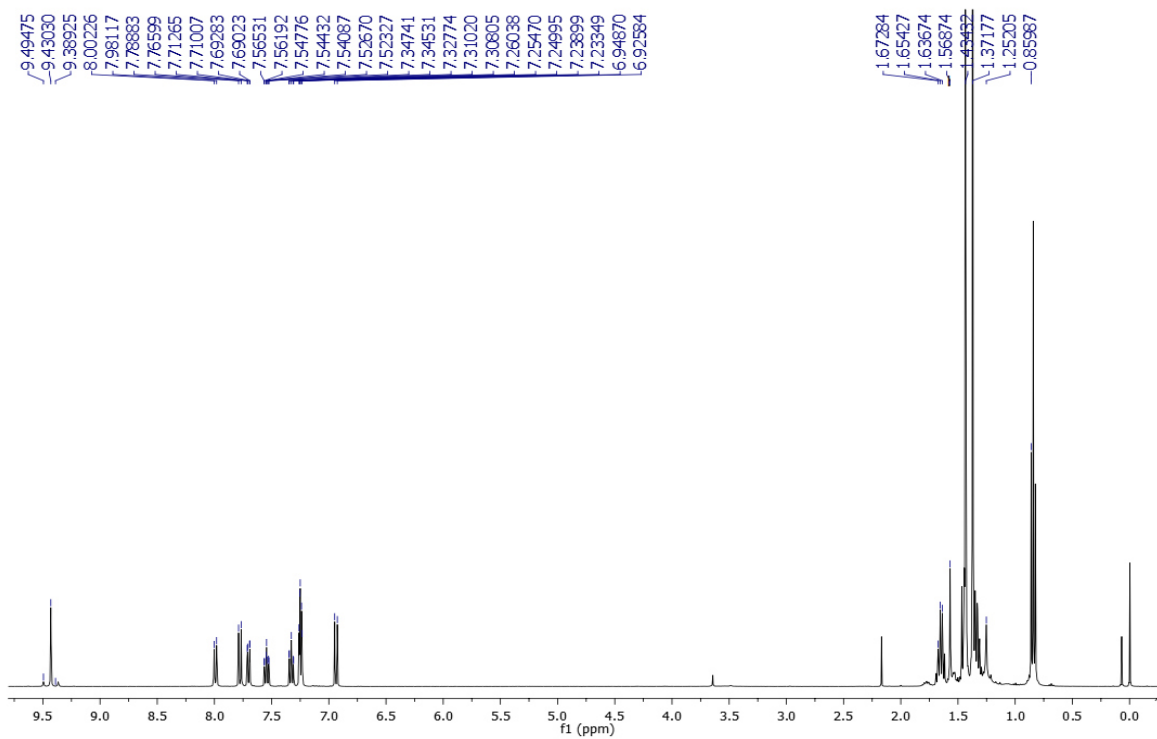
Espectro de masas del compuesto 4



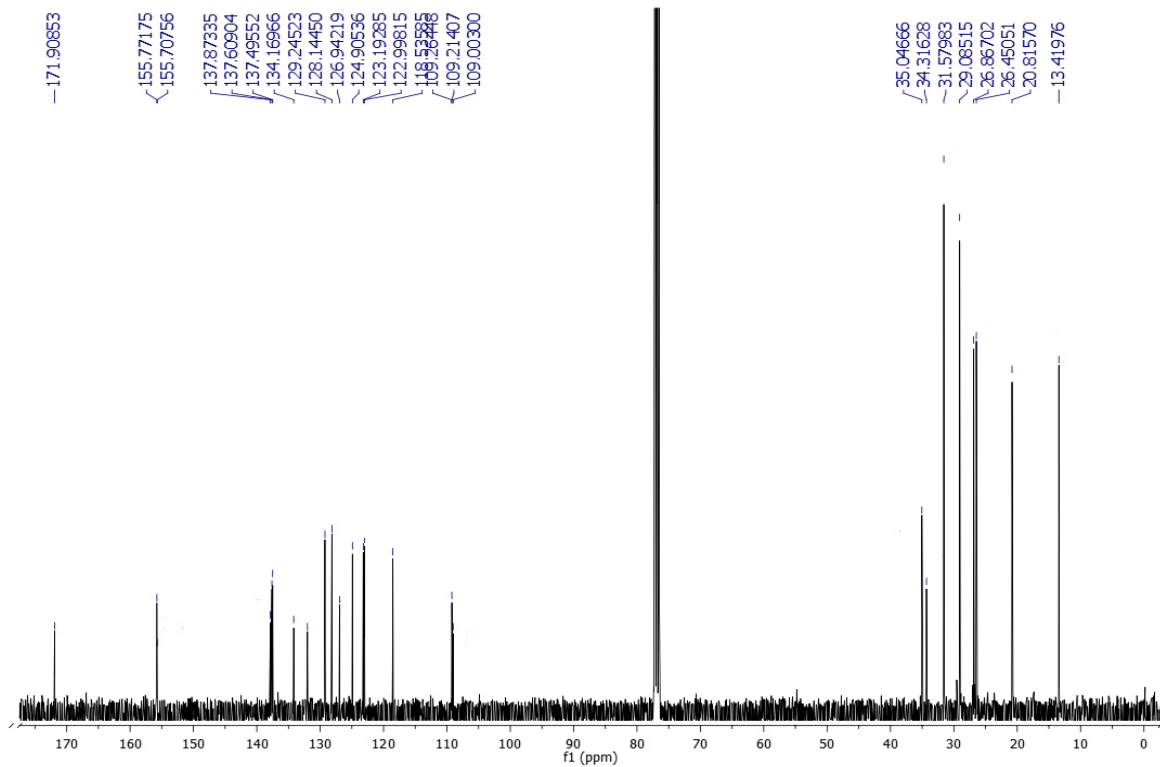
Espectro de infrarrojo del compuesto 4



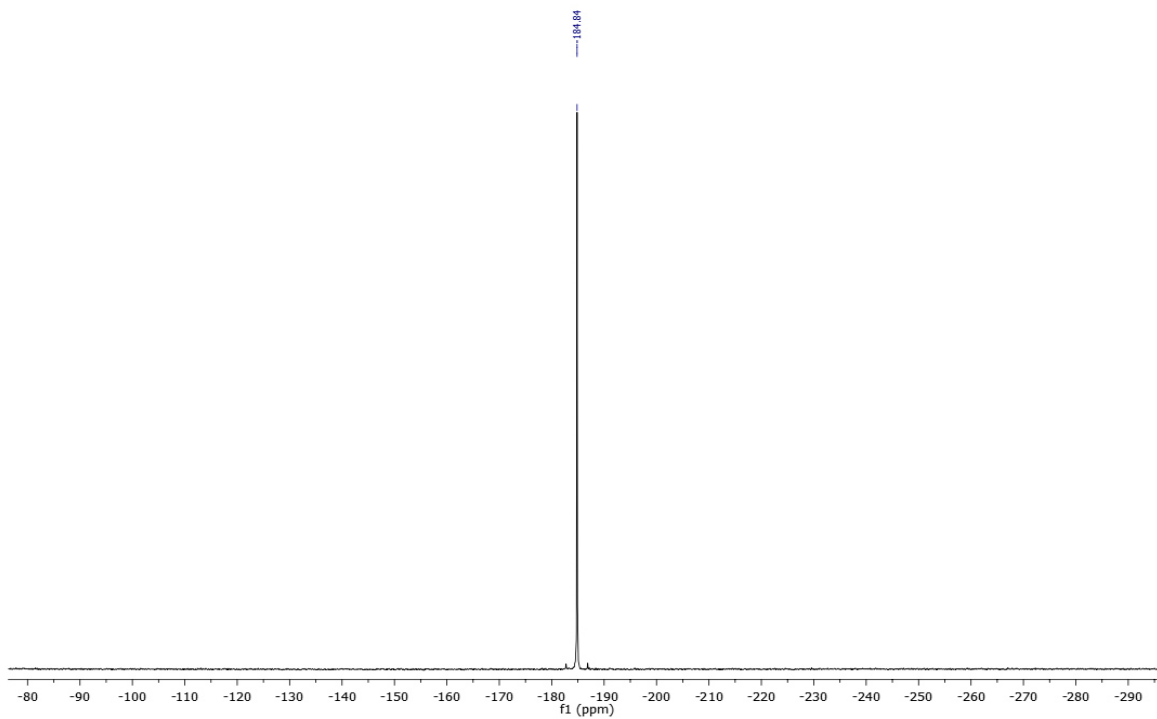
Compuesto 5



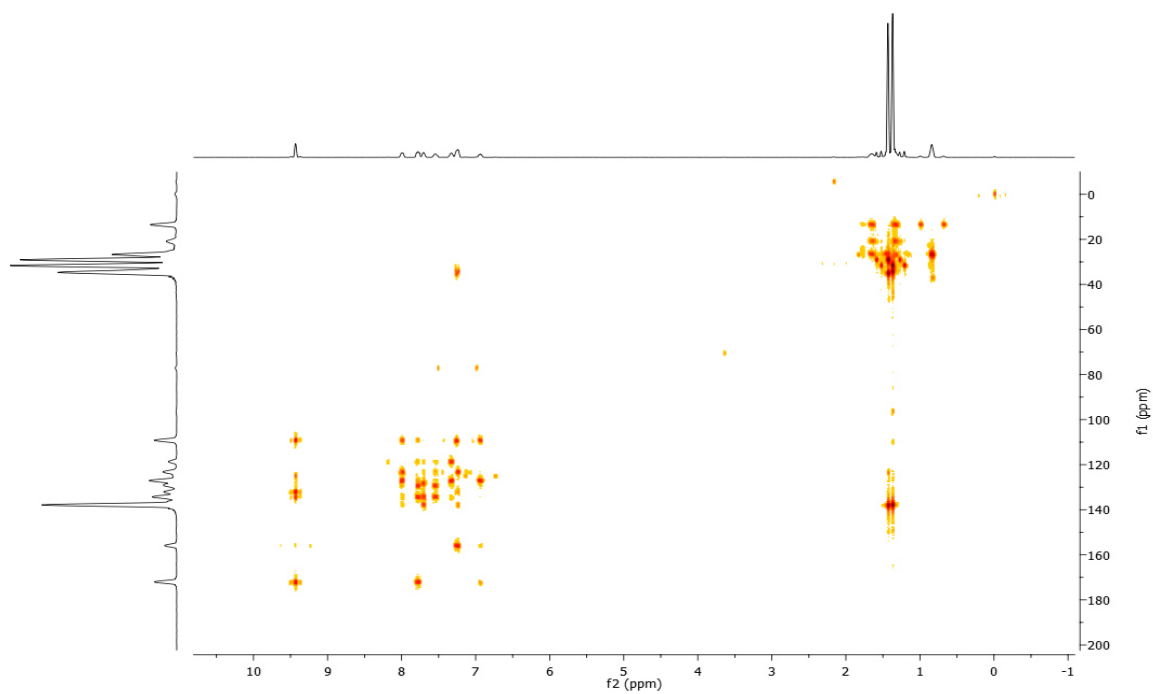
Espectro de RMN ^1H del compuesto 5.



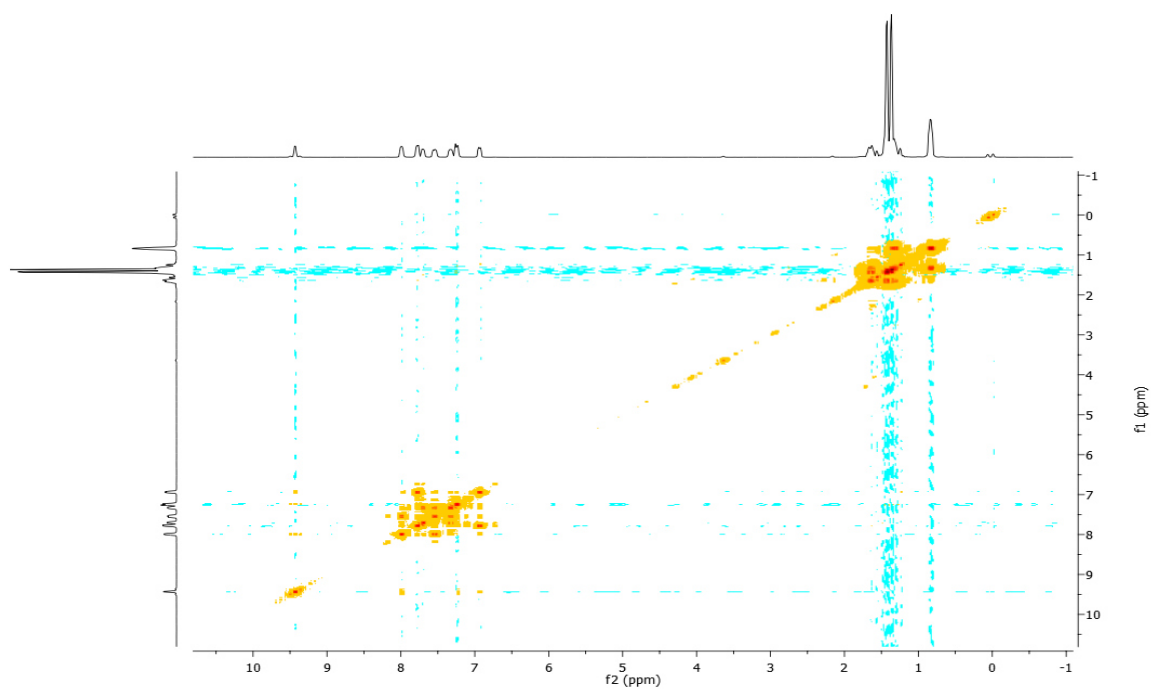
Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 5.



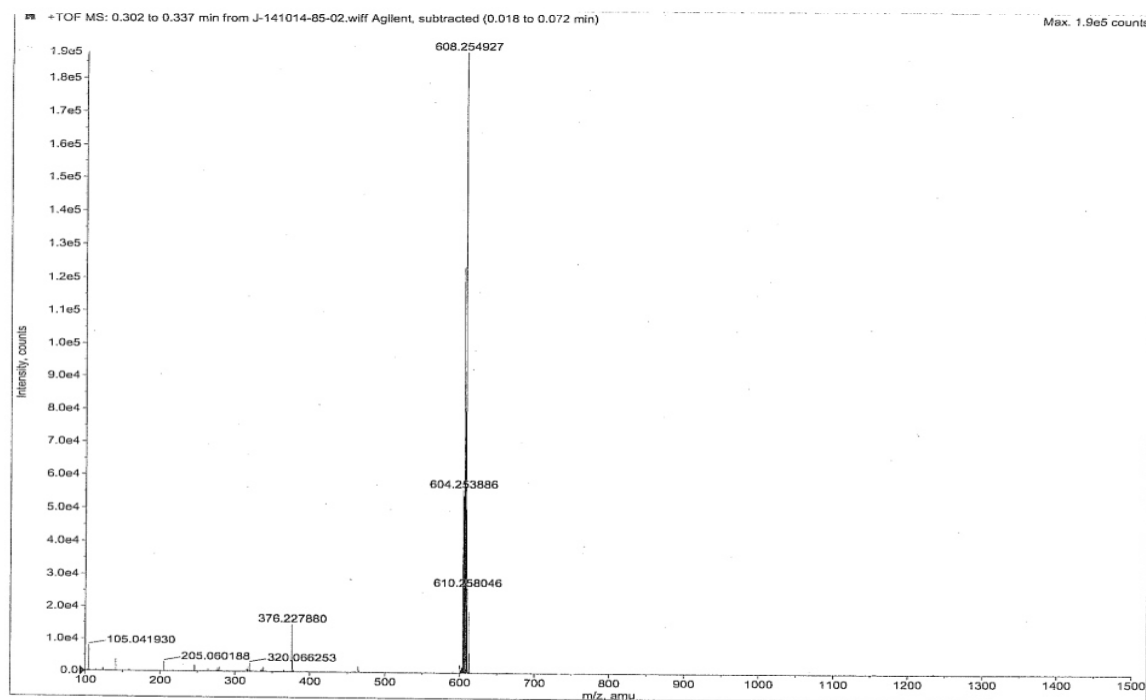
Espectro de RMN ^{119}Sn del compuesto 5.



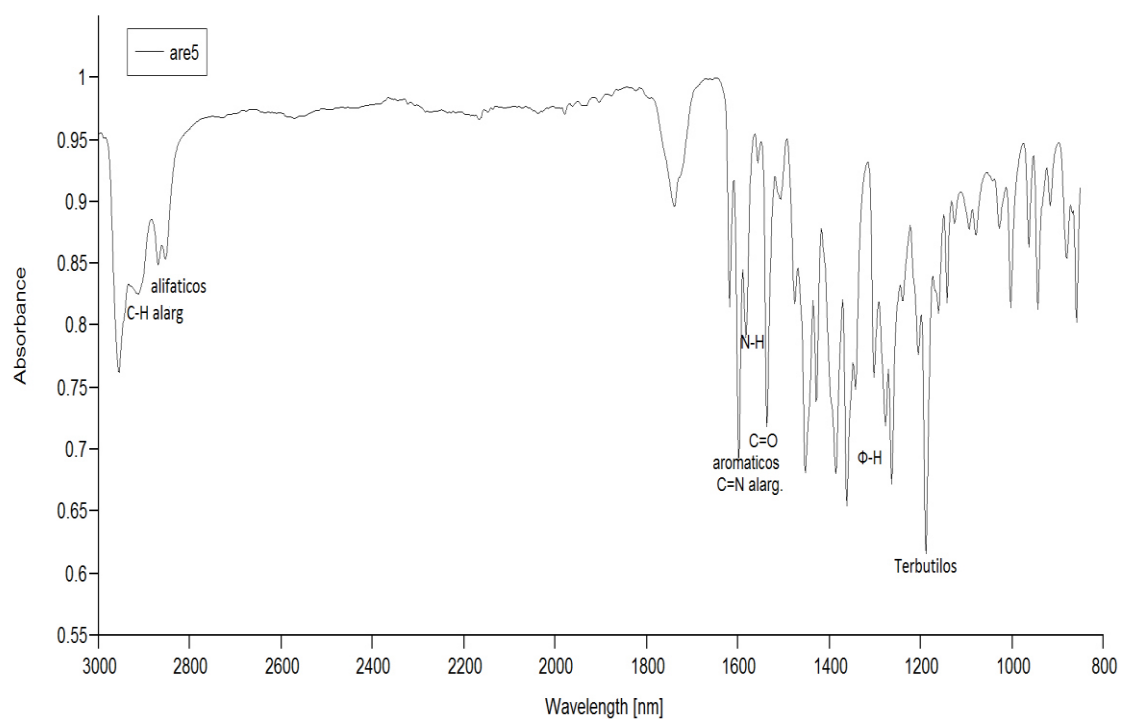
Espectro de RMN HETCOR del compuesto 5.



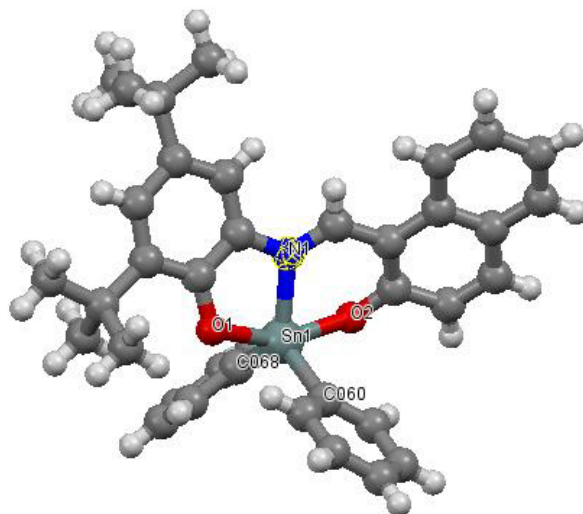
Espectro de RMN COSY del compuesto 5.



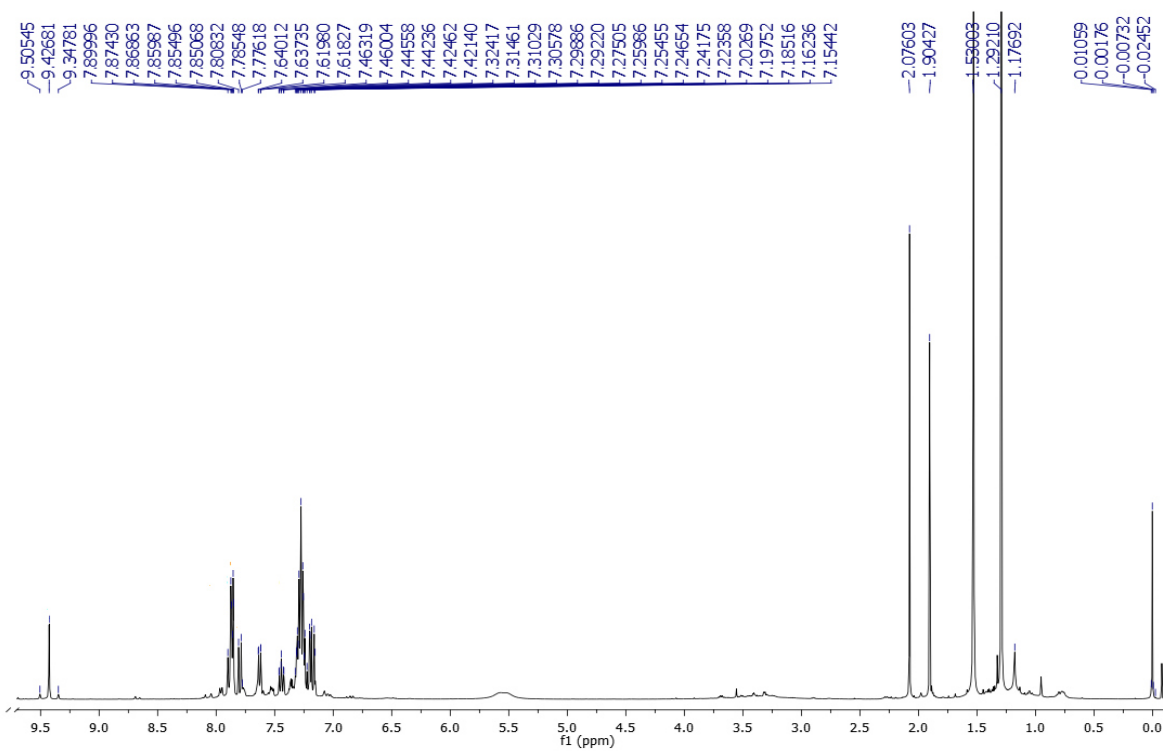
Espectro de masas del compuesto 5.



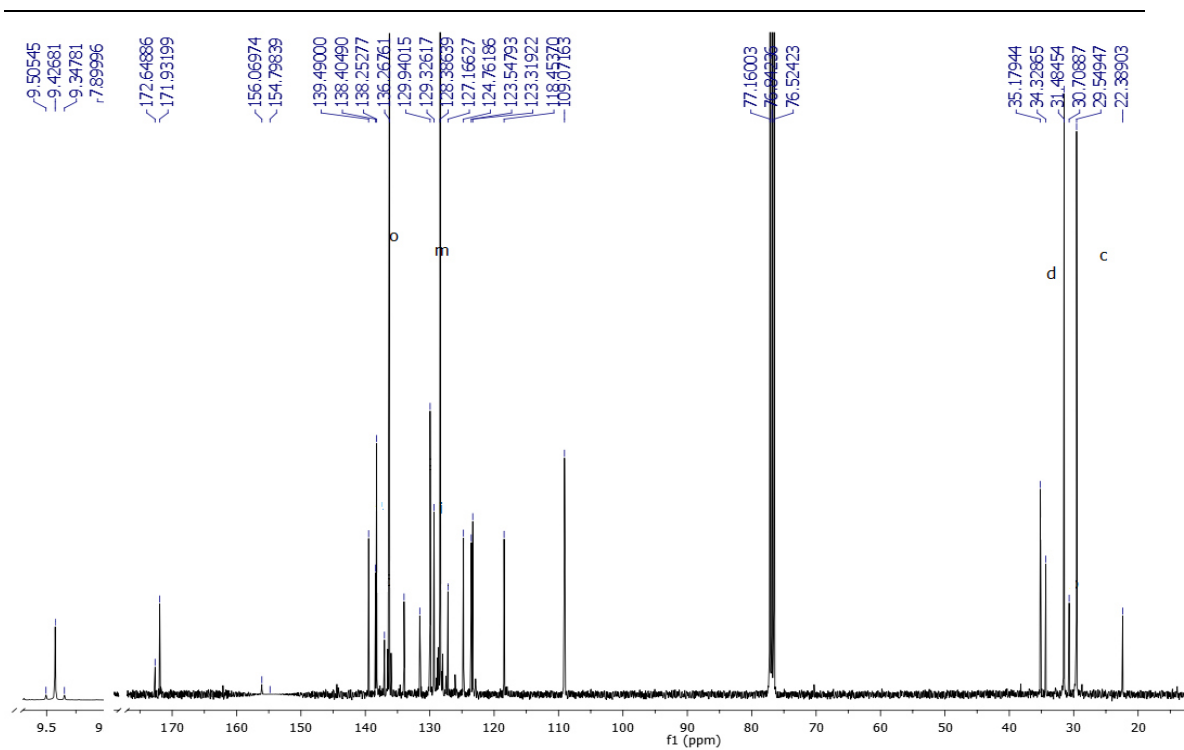
Espectro de Infrarrojo del compuesto 5.



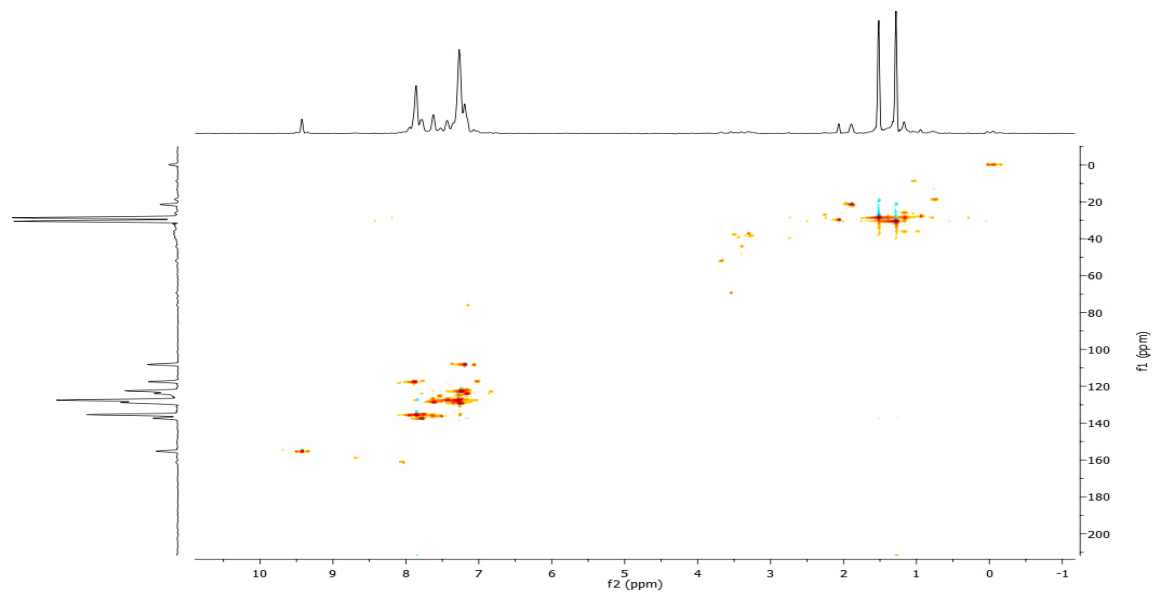
Compuesto 6.



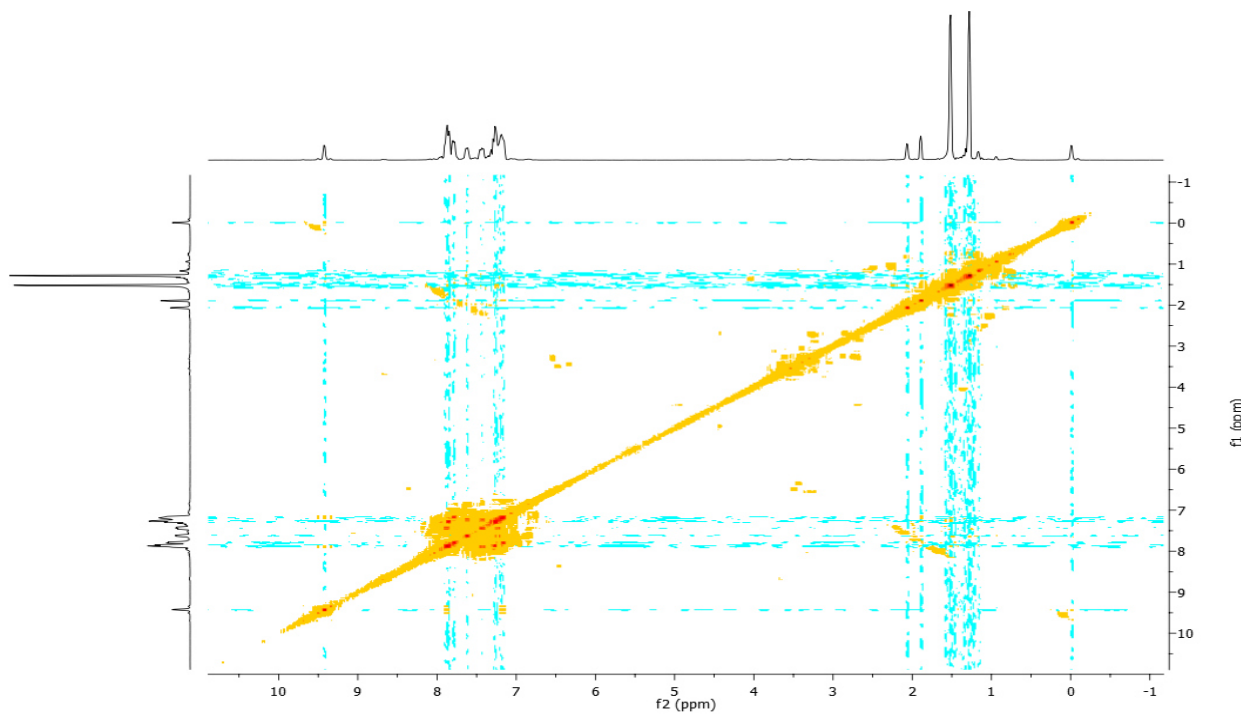
Espectro de RMN ¹H del compuesto 6



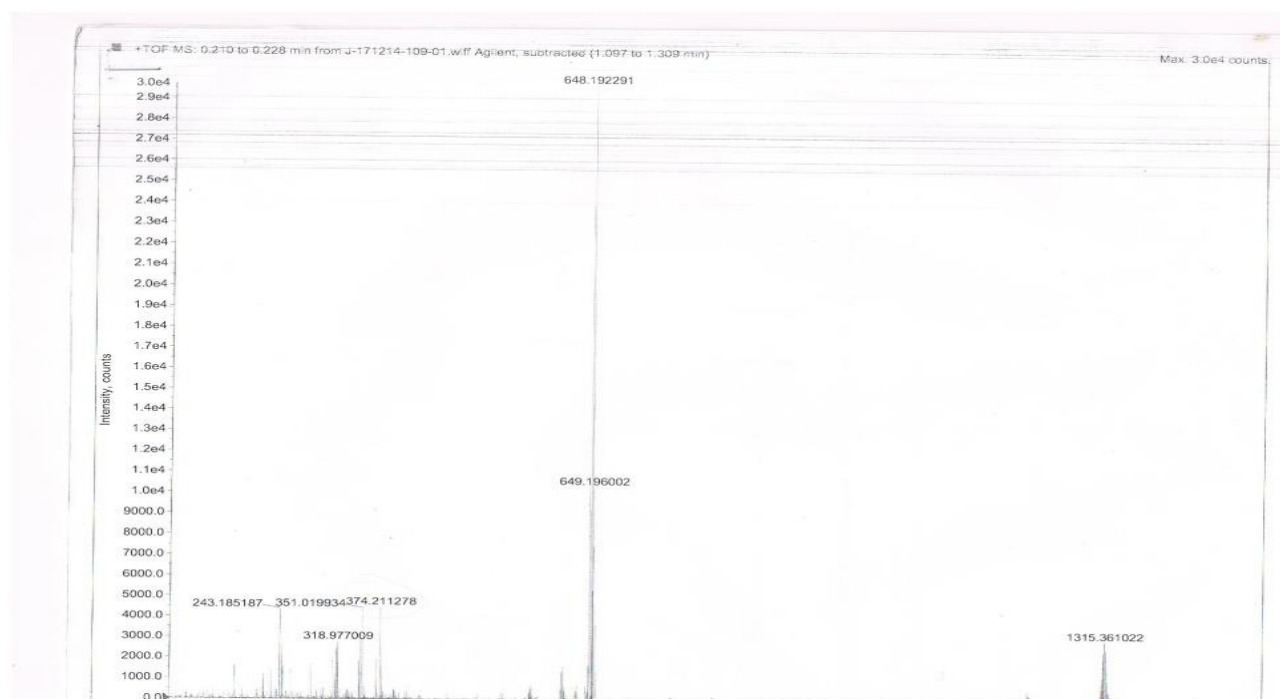
Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 6



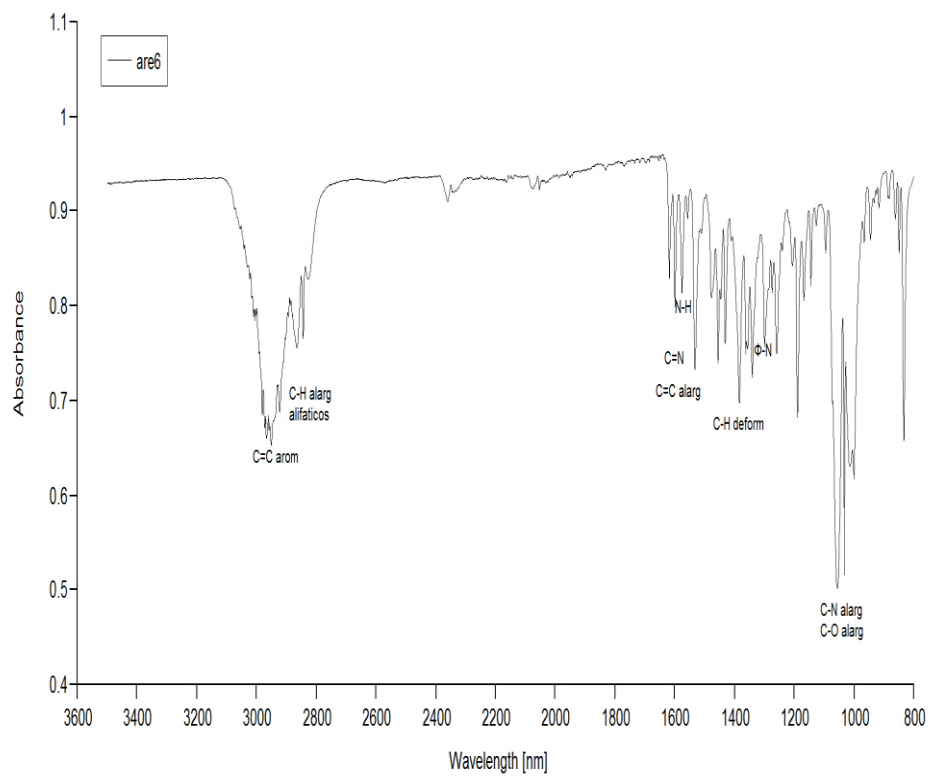
Espectro de RMN HETCOR del compuesto 6



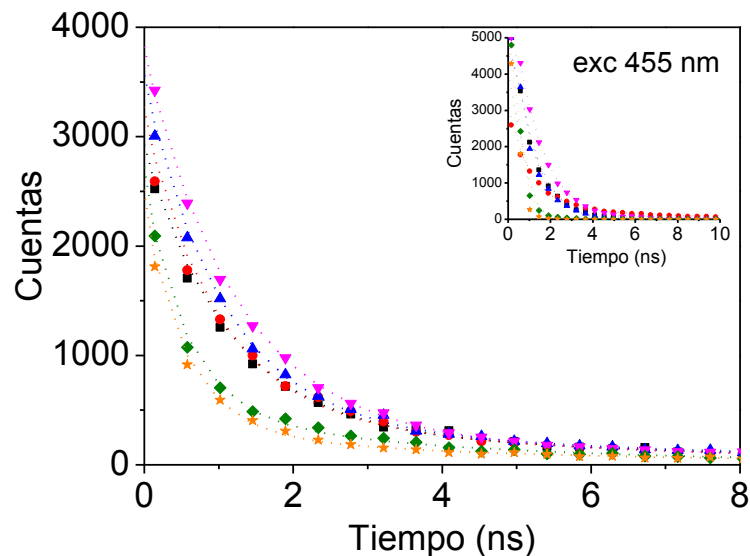
Espectro de RMN COSY del compuesto 6



Espectro de masas del compuesto 6



Espectro de Infrarrojo del compuesto 6



Gráfica de tiempo de vida de los compuestos de Sn(IV) cuadrados=1, círculos=2, triángulos=3, triángulo invertido=4, diamante=5 estrellas=6.

Tabla propiedades fotofísicas con disolvente cloroformo

Compuesto	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{em} [nm]*	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	Φ [%]*	τ [ns]*	$K_f \times 10^{10}$ [s^{-1}]	$K_{nr} \times 10^9$ [s^{-1}]*
1	343, 479	1.73	441, 563 (370) 562(450)	3115 (450)	0.32 (370) 0.89 (450)	9.80(370) 0.99 (455)	0.32 (370) 0.09(460)	0.10(370) 1.01(460)
2	348, 474	1.32	443, 558 (370) 560 (450)	3177 (450)	0.45 (370) 1.25(450)	6.73 (370) 1.17 (455)	0.01 (370) 0.01(460)	0.15(370) 0.84 (460)
3	351, 489	0.99	442, 565 (370) 563 (450)	2690 (450)	0.69 (370) 1.44 (450)	7.32 (370) 0.90 (455)	0.01 (370) 0.02(460)	0.13(370) 1.09(460)
4	349, 489	1.74	442, 558 (370) 554 (450)	1950 (450)	0.94 (370) 1.87 (450)	1.22 (370) 1.20 (455)	0.08(370) 0.01(460)	0.81(370) 0.82(460)
5	354, 486	1.66	444 , 598 (370) 599 (450)	3886 (450)	0.15 (370) 0.10 (450)	6.53(370) 0.32 (455)	0.02 (370) 0.03(460)	0.15(370) 3.12(460)
6	335, 489	1.48	443 , 597 (370) 594 (450)	3650 (450)	0.30 (370) 0.16 (450)	8.97 (370) 0.31(455))	0.03(370) 0.0051(460)	0.11(370) 3.22(460)

* En paréntesis, la longitud de onda de excitación.

Tabla propiedades fotofísicas con disolvente metanol

Compuesto	λ_{abs} [nm]	ϵ [$10^4 M^{-1}cm^{-1}$]	λ_{em} [nm]*	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	Φ [%]*	τ [ns]*	$K_r \times 10^{10}$ [s^{-1}]	$K_{nr} \times 10^9$ [s^{-1}]*
1	343, 479	1.73	441, 563 (370) 562(450)	3115 (450)	0.32 (370) 0.89 (450)	9.80(370) 0.99 (455)	0.32 (370) 0.09(460)	0.10(370) 1.01(460)
2	348, 474	1.32	443, 558 (370) 560 (450)	3177 (450)	0.45 (370) 1.25(450)	6.73 (370) 1.17 (455)	0.01 (370) 0.01(460)	0.15(370) 0.84 (460)
3	351, 489	0.99	442, 565 (370) 563 (450)	2690 (450)	0.69 (370) 1.44 (450)	7.32 (370) 0.90 (455)	0.01 (370) 0.02(460)	0.13(370) 1.09(460)
4	349, 489	1.74	442, 558 (370) 554 (450)	1950 (450)	0.94 (370) 1.87 (450)	1.22 (370) 1.20 (455)	0.08(370) 0.01(460)	0.81(370) 0.82(460)
5	354, 486	1.66	444, 598 (370) 599 (450)	3886 (450)	0.15 (370) 0.10 (450)	6.53(370) 0.32 (455)	0.02 (370) 0.03(460)	0.15(370) 3.12(460)
6	335, 489	1.48	443, 597 (370) 594 (450)	3650 (450)	0.30 (370) 0.16 (450)	8.97 (370) 0.31(455))	0.03(370) 0.0051(460)	0.11(370) 3.22(460)

* En paréntesis, la longitud de onda de excitación.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.

I.Q. ARELLY MONTSERRAT CANTÓN DÍAZ

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con Orientación
en Química de los Materiales

Tesis:

Compuestos De Sn (IV) Fluorescentes Derivados De Bases De Schiff: Síntesis,
Caracterización Y Fabricación De Un Dispositivo Optoelectrónico.

Campo de Estudio: Química de los materiales.

Biografía: Nacida en Mérida, Yucatán el 1 de diciembre de 1989.

Educación: Graduada del Instituto Tecnológico de Mérida, con la obtención del
grado en Ingeniera Química en 2013.

Diplomados y Cursos

Diplomado de Higiene y seguridad industrial
Instituto Tecnológico de Mérida.

Experiencia profesional:
Prácticas profesionales en el departamento de ambiental del Instituto
Tecnológico de Mérida