



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Estudio fotofísico de una base de Schiff y su derivado de Sn (IV) para su posible aplicación en optoelectrónica.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Karla Anahí Moreno Hernández**

**CIUDAD DE MÉXICO, 2020**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** CRISTINA DEL CARMEN JIMÉNEZ CURIEL

**VOCAL:** JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

**SECRETARIO:** MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

**1ER SUPLENTE:** MARIO ALBERTO MARTÍNEZ VITELA

**2DO SUPLENTE:** ARTURO ANTONIO GARCÍA FIGUEROA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

Laboratorio de nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM.

## **ASESORA DEL TEMA**

Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro

## **ASESORA TÉCNICA**

Dra. Violeta Álvarez Venicio

## **SUSTENTANTE**

Karla Anahí Moreno Hernández

## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a las siguientes instituciones, programas y personas por su apoyo incondicional, ya que hicieron posible el desarrollo de esta investigación:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por brindarme todas las herramientas necesarias para iniciar mi desarrollo profesional.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares por brindarme todas las facilidades instrumentales, técnicas y bibliográficas en el desarrollo de este proyecto.
- Al equipo de trabajo del Laboratorio de Nanomateriales quienes hicieron de ese espacio un lugar lleno de aprendizaje y de hermosos momentos de amistad.
- A la Facultad de Química, por ser mi segundo hogar; lugar donde encontré la motivación de ser una mejor versión de mí y desarrollarme en el ámbito de la investigación.
- Al proyecto PAPITT número IN-207421, por brindarme las facilidades económicas para que este proyecto pudiera llevarse a cabo.
- A los miembros del jurado: Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dra. Cristina del Carmen Jiménez Curiel, Dr. José Luis López Cervantes y a mi asesora técnica la Dra. Violeta Álvarez Venicio, por brindarme sus conocimientos y apoyo para la realización de este escrito.
- Al Dr. Víctor Hugo Meza Laguna por los estudios de AFM.
- A M. en C. Manuel Aguilar Franco, Jaqueline R. D. Cañetas Ortega y al Arq. Diego Quiterio Vargas del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física por los estudios de SEM.
- A Martín Cruz Villafañe de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática, por todo el apoyo y soporte técnico recibido en el área de cómputo.
- Al Dr. Toscano, quien me ayudó con la determinación de la estructura cristalina de mi compuesto.
- A la Mtra. María Magdalena Sierra, María de la Luz Escamilla y Yolsi Gamboa de la Unidad de Biblioteca e Información del ICN.

## ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	2
2	ANTECEDENTES .....	3
	2.1 Química del estaño.....	3
	2.2 Organoestaños .....	5
	2.3 Bases de Schiff.....	7
	2.3.1. Rutas de Síntesis de bases de Schiff.....	9
	2.4. Generalidades de organoestaños derivados de Bases de Schiff.....	9
	2.5 Diseño de materiales orgánicos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos .....	10
	2.5.1 Luminiscencia .....	10
	2.5.2. Materiales orgánicos luminiscentes con aplicación en optoelectrónica. ....	12
	2.5.3. Caracterización y estudio por espectroscopía UV-vis de materiales luminiscentes .....	13
	2.5.4. Caracterización y estudio de películas delgadas de materiales luminiscentes .....	15
3	JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO .....	22
4	OBJETIVOS .....	23
	4.1 Objetivo General.....	23
	4.2 Objetivos Particulares .....	23
5	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
	5.1 Material y Equipo .....	24
6	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	26
	6.1 Preparación de la Base de Schiff [Ligante].....	26
	6.2 Preparación del complejo de Sn (IV) [SnLPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	26
	6.3 Preparación de películas delgadas .....	26
	6.4 Caracterización de Películas Delgadas.....	27
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
	7.1 Síntesis de las moléculas .....	28
	7.2 Caracterización de las moléculas.....	28
	7.2.1 Espectroscopía IR .....	28
	7.2.2 <sup>1</sup> H-RMN.....	31
	7.2.3 Cristalografía de Rayos X.....	32
	7.2.4 Propiedades Fotofísicas .....	35
	7.2.5 Estudio de películas delgadas .....	38
8	CONCLUSIONES .....	45
9	REFERENCIAS.....	47
	ANEXO A. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO .....	52

## ABREVIATURAS

ADN: ácido desoxirribonucleico

alif.: alifático

anh.: anhidro

ARN: ácido ribonucleico

AFM: microscopia de fuerza atómica

CHCl<sub>3</sub>: cloroformo

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: diclorometano

$E_{g_{eV}}^{Opt.}$ : energía del band gap óptico en electronvolts.

eq.: equivalente

est.: estiramiento

eV: electronvolt

<sup>1</sup>H-RMN: resonancia magnética nuclear de hidrógeno

hrs: horas

IR: infrarrojo

ITO: óxido de indio y estaño

kV: kilovoltios

$\lambda$ : longitud de onda

$\lambda_{máx}^{Abs}$ : longitud de onda máxima de absorbancia

$\lambda_{máx}^{Emi}$ : longitud de onda máxima de emisión

$\lambda_{ex}$ : longitud de onda de excitación

MeOH: metanol

MHz: megahertz

mL: mililitro

mm: milímetro

nm: nanómetros

ns: nanosegundos

OFET: transistor de efecto de campo orgánico

OLED: diodo orgánico de emisión de luz

P.F.: punto de fusión

ppm: partes por millón

rpm: revoluciones por minuto

RX: rayos X

SC: spin coating

SEM: microscopia electrónica de barrido

Sn: estaño

SnLPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: referencia al complejo de Sn (IV)

T<sub>amb</sub>: temperatura ambiente

tor.: torsión

TRF: fluorescencia resuelta en tiempo

UV: ultravioleta

UV-vis: ultravioleta-visible

3D: tercera dimensión

%T: porcentaje de transmitancia

$\mu$ m: micrómetros

$\nu$ : frecuencia

$\epsilon$ : coeficiente de absortividad molar

## RESUMEN

Hoy en día la ciencia de materiales tiene un enfoque en compuestos orgánicos que tengan funcionalidad química, estructuras y propiedades de transporte electrónico específicas, de tal manera que puedan utilizarse en dispositivos optoelectrónicos, y esto es en gran parte a las propiedades mecánicas que poseen dichas moléculas orgánicas comparadas con las inorgánicas, puesto que los compuestos semiconductores orgánicos son materiales flexibles y no rígidos como en el caso de los inorgánicos.

Recientemente se ha encontrado que moléculas derivadas de bases de Schiff pueden cumplir con estas características; es por eso, que en este trabajo se estudió una base de Schiff con su respectivo complejo derivado de Sn (IV), ya que investigaciones previas catalogan a este tipo de moléculas como biológicamente activas, sin embargo, si observamos su naturaleza química, podemos inferir que también tienen potencial para utilizarse en la rama de la optoelectrónica, debido al número de electrones libres que interactúan en su estructura. Para ello, se estudiaron las propiedades ópticas de dichas moléculas a través de técnicas de absorción y emisión en disolución; posteriormente se realizaron películas delgadas por medio de la técnica *spin coating* para poder comparar y evaluar sus propiedades ópticas en estado sólido; finalmente se analizaron las superficies de las películas a través de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

El estudio confirmó que las bases de Schiff y su derivado de Sn (IV) tienen propiedades ópticas interesantes como es el proceso de luminiscencia para poder utilizarse en optoelectrónica, sin embargo, dicha característica puede verse afectada en disolución o en estado sólido antes y después de la complejación, debido a los posibles cambios estructurales que interfieren con el transporte electrónico y el transporte de energía en las moléculas.

# 1 INTRODUCCIÓN

---

El inicio del estudio de los organoestaños se comenzó descubriendo nuevas rutas sintéticas para materiales con aplicaciones en la agricultura con características catalizadoras y estabilizadoras de polímeros<sup>[1,2]</sup>; con el paso del tiempo se ha demostrado que los organoestaños también tienen propiedades que permiten su aplicación en las Ciencias Biomédicas, por ejemplo, los derivados del Sn (IV) se han utilizado para el desarrollo de antibióticos por su actividad biológica para contrarrestar bacterias.<sup>[3,4]</sup>

Así mismo, los organoestaños (IV) se estudian como fármacos antitumorales que pueden tener excelentes propiedades anticancerígenas en experimentos *in vitro*<sup>[5]</sup>, así como un papel importante en quimioterapia debido al carácter de poder inducir la apoptosis celular.

Algunos compuestos de Sn (IV) que se pueden coordinar a moléculas del tipo bases de Schiff, presentan mejores propiedades en cuanto a síntesis, debido a la covalencia que pueden presentar los enlaces Sn-C, Sn-O y Sn-N<sup>[6]</sup>, lo cual les confiere una mayor estabilidad térmica e hidrolítica; hoy en día, el diseño molecular de los complejos derivados de sendos ligandos está basado en la unión de derivados de azometinas con diferentes moléculas para crear compuestos de diferentes tamaños y combinaciones, de donde se conocen estructuras de quelatos tetra, penta y hexa coordinados<sup>[7,8]</sup>. La estabilidad de dichos compuestos va a estar en función del tipo de ligando utilizado para estabilizar los átomos metálicos en diferentes estados de oxidación, ya que de esto va a depender el número de coordinación de la molécula y por lo tanto las propiedades fisicoquímicas que deriven de cada complejo.

Otro descubrimiento reciente sobre el desarrollo de organoestaños derivados de bases de Schiff es que se pueden potencializar las propiedades ópticas de dichos compuestos, debido a la transferencia de carga a través de la interacción Ligante-Metal cuando se encuentra bajo radiación ultravioleta<sup>[9,10]</sup>, es por ello que este trabajo pretende brindar una aportación en este ámbito dándole a los organoestaños una gama más amplia de aplicaciones como podría ser en el uso de dispositivos optoelectrónicos.



## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Química del estaño

El estaño aparece alrededor de la mitad en el orden de la lista de elementos con base a su abundancia en rocas, junto con otros elementos a una concentración de 1-2 ppm:

Elemento	Br	U	Sn	Eu	Be	As
ppm	2.5	2.3	2.1	2.1	2.0	1.8
orden	46	47	48	=48	50	51

Tabla 1.- Concentración relativa de algunos elementos encontrados en el subsuelo, incluyendo el estaño.<sup>[11]</sup>

El estaño se encuentra mayoritariamente en la forma de SnO<sub>2</sub> y es la principal fuente de obtención de dicho elemento. Para obtener Sn a partir de SnO<sub>2</sub>, el principal problema al que se enfrenta este mineral, es que en él se encuentran presentes considerables cantidades de Fe que le confieren propiedades desfavorables al producto de obtención. Para ello, el mineral es sometido a condiciones bajamente reductoras para obtener estaño con hasta 2% de Fe y por otro lado se obtiene una escoria rica en estaño que es sometida a una reducción en condiciones más drásticas que las anteriores, con el fin de obtener una aleación de composición monotéctica (80% Sn; 20% Fe), a la cual se le conoce como “cabeza dura”, que se recircula a la primera etapa y así progresivamente hasta la formación de polvos con alta ley de Sn; una manera de optimizar dicho proceso es reducir los recirculantes en hornos separados y la escoria que se forma de éstos se combina con concentrados frescos para alimentarlos a un reverbero; la ventaja de esta metodología es que podemos obtener polvos de SnO<sub>2</sub> libres de Fe, de los cuales podemos volatilizar el Sn de manera más pura <sup>[11]</sup>.

El estaño en la tabla periódica se encuentra en la familia 14 y tiene una configuración electrónica [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>, a su vez el estado de oxidación más estable es Sn<sup>4+</sup>, sin embargo, el Sn<sup>2+</sup> también está presente en una variedad de compuestos inorgánicos y organometálicos; en el Sn<sup>2+</sup> sus orbitales 5p participan en la formación de enlaces, mientras que los electrones de los orbitales 5s no se comparten.<sup>[12]</sup> Así mismo, es un elemento que funde a 231.9 °C, tiene alta fluidez cuando está fundido y su punto de ebullición es de 2270 °C, es maleable y resiste la corrosión en muchos medios; estas propiedades permiten que el Sn pueda utilizarse como recubrimiento de envases de acero para la conservación de alimentos y bebidas, así como emplearse en aleaciones para soldar o de uso industrial como bronce y peltres.<sup>[11]</sup>

Grosso modo, los derivados químicos del Sn, tanto inorgánicos como orgánicos, se utilizan en industrias importantes como galvanoplastia, cerámica y polímeros.

Dependiendo de la valencia del estaño en los compuestos, podemos clasificarlos en estanilenos si se tiene Sn (II) y estananos si se tiene Sn (IV), la geometría en ambos casos dependerá del ligante y de la acidez del centro metálico. En el caso de los estanilenos, estos pueden adoptar geometría del tipo piramidal  $sp^3$ , como los complejos  $:SnX_3$ , o una bipirámide trigonal  $sp^3d$  en complejos  $:SnX_4$ . En cambio, los estananos pueden tener geometría de bipirámide trigonal  $sp^3d$ , en complejos  $SnX_5$  u octaédrica en compuestos  $SnX_6$ .<sup>[12]</sup>

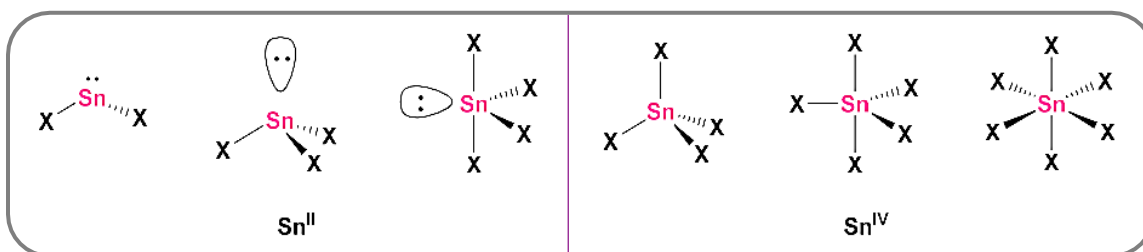


Figura 1. Geometrías para complejos de Sn (II) y Sn (IV).<sup>[12]</sup>

Aunado a lo anterior, se han descrito números de coordinación para el Sn de siete y ocho, dependiendo del número de átomos donadores presentes en los diferentes ligantes, los cuales pueden formar enlaces de coordinación intramoleculares como se muestra en la Figura 2.

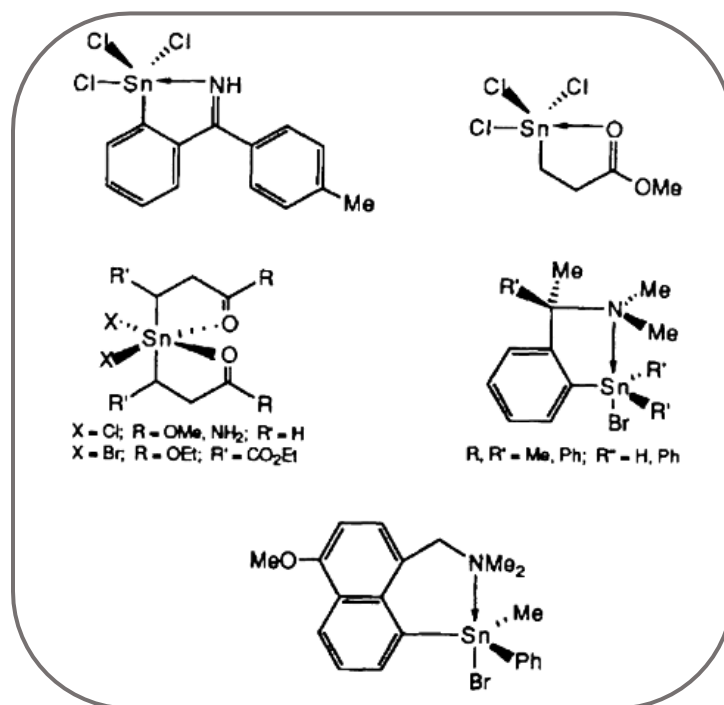


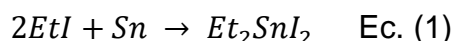
Figura 2. Ejemplos de enlaces coordinados intramoleculares en derivados de halogenuros de Sn.<sup>[13]</sup>

Los halogenuros de Sn (IV),  $\text{SnX}_4$ , y organoestaños derivados de halogenuros,  $\text{SnR}_{4-n}\text{X}_n$ , son buenos ácidos de Lewis y capaces de aceptar moléculas donadoras neutras. La acidez de Lewis de dichos compuestos aumenta en el orden  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$  y  $1 < 2 < 3 < 4$ .<sup>[12]</sup>

## 2.2 Organoestaños

Se dice que un compuesto es organoestañoso si en su estructura química contiene al menos un enlace Sn-C; los organoestaños que tienen alguna aplicación en la industria tienen la fórmula  $\text{R}_4\text{Sn}$ ,  $\text{R}_3\text{SnX}$ ,  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  y  $\text{RSnX}_3$ , donde R es un grupo orgánico, por ejemplo, metilo o fenilo y X es un sustituyente inorgánico, por ejemplo, algún halogenuro, carboxilatos, tioles, etc.<sup>[12]</sup>

La historia de la química de los organoestaños se remonta hacia 1849 cuando Frankland<sup>[14-16]</sup> hizo reaccionar yoduro de metilo con diferentes metales a temperaturas elevadas, obteniendo como uno de varios compuestos el diyoduro de dimetilestaño [Ec. (1)]; con este descubrimiento se inició también el desarrollo de la Química Organometálica. Tomando como referencia el trabajo de Frankland, en 1859 Buckton<sup>[17]</sup> descubrió un método indirecto para la obtención de organoestaños al hacer reaccionar tetracloruro de estaño con dietilzinc para obtener tetraetilestaño [Ec. (2)]. Posteriormente Frankland<sup>[18]</sup> mejoraría este método indirecto, ya que él se dio cuenta de que reemplazando el halogenuro de Sn (IV) por uno de Sn (II) la reacción era más fácil de controlar [Ec. (3)].



Por otro lado, Letts y Collie<sup>[19]</sup> pudieron desarrollar un método directo para la síntesis de organoestaños calentando yoduro de etilo con polvo de zinc y estaño, obteniendo también tetraetilestaño [Ec. (5)].



Comenzando el siglo XX varios artículos se publicaron utilizando ambos métodos (directo e indirecto) para sintetizar organoestaños, poco después se encontró más adecuado el uso de métodos indirectos como los propuestos por Grignard, convirtiéndose en la metodología

convencional para la síntesis organometálica. En un principio, el estudio de los organoestaños estaba basado en la investigación de nuevas rutas sintéticas y caracterización para posteriormente encontrar alguna aplicación, como por ejemplo, se comenzaron a utilizar en la agricultura, como catalizadores de polímeros y estabilizadores del cloruro de polivinilo <sup>[1,2]</sup>; sin embargo, en los años recientes se han elaborado investigaciones de gran relevancia en las Ciencias Biomédicas, que muestran que compuestos de coordinación derivados del Sn pueden aplicarse a varios propósitos. En el caso particular de los complejos derivados de Sn (IV) se empiezan a considerar en el desarrollo de antibióticos de alto potencial, debido a la importante actividad biológica que presentan, pues son capaces de dañar la membrana celular de las bacterias bloqueando la síntesis de proteínas o no permitiendo la replicación de ácido Ribonucleico (ARN) y ácido Desoxirribonucleico (ADN) en dichos microorganismos. <sup>[3,4]</sup>

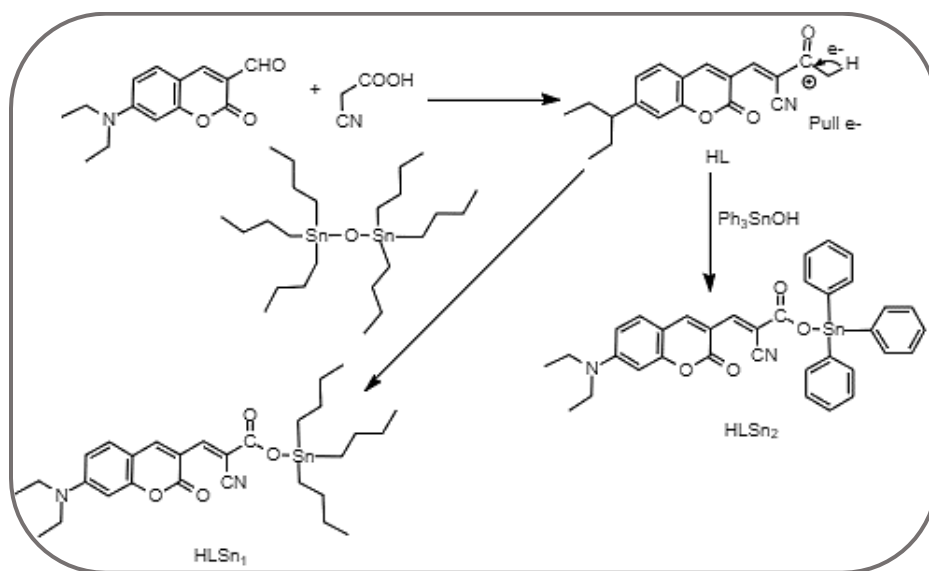


Figura 3. Ruta sintética para la formación de dos organoestaños con actividad antibacteriana. <sup>[9]</sup>

Algunos complejos de organoestaños (IV) se han estudiado en quimioterapia debido al carácter de poder inducir la apoptosis celular, así como fármacos antitumorales ya que pueden tener excelentes propiedades citotóxicas y de antiproliferación *in vitro*<sup>[5]</sup>; a comparación de moléculas con platino, los complejos de Sn (IV) presentan propiedades como mayor solubilidad en sistemas acuosos, favorable metabolismo en el organismo con menores efectos secundarios, baja toxicidad biológica, así como no favorecer la resistencia del tumor al fármaco. <sup>[20-24]</sup>

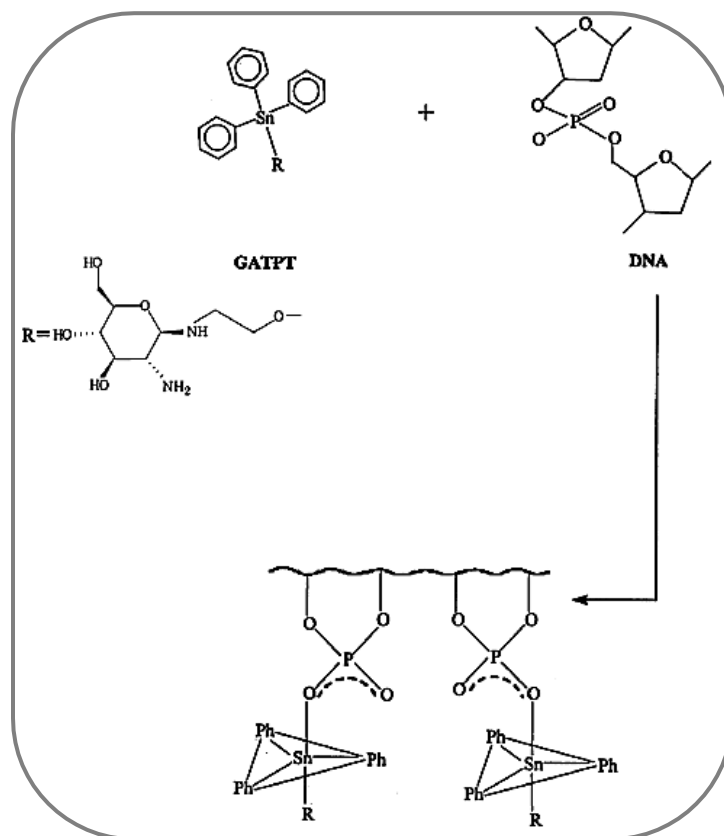


Figura 4. Mecanismo de interacción con el ADN propuesto para un organoestaño, para inducir la apoptosis en células cancerígenas. [20]

### 2.3 Bases de Schiff

Hoy en día uno de los intereses en la rama de la síntesis orgánica se basa en el estudio de los compuestos conocidos como *Bases de Schiff*, los cuales contienen una imina que llevan un grupo hidrocarbilo en el átomo de nitrógeno; estos compuestos se forman a partir de la condensación de un grupo carbonilo (1) y una amina primaria (2), durante la reacción se produce una carbinolamina como intermediario, la cual se deshidrata para posteriormente formar un doble enlace C=N (3).

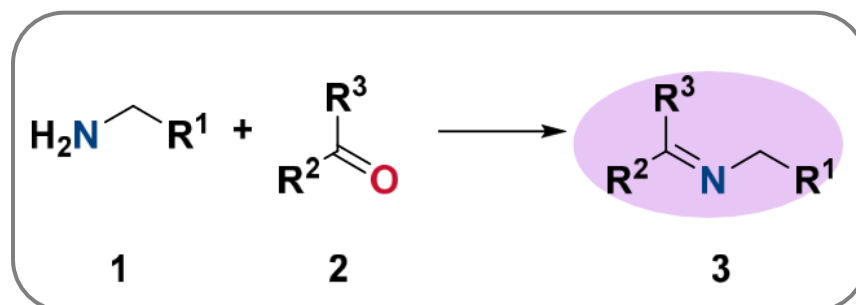


Figura 5. Esquema de formación de una base de Schiff.[12]

El enlace C=N característico de una base de Schiff, desempeña un rol importante en el diseño molecular de compuestos orgánicos, debido al carácter electrofílico y nucleofílico otorgado por el

carbono y nitrógeno respectivamente, brindando la posibilidad de reaccionar con una amplia variedad de moléculas. Así mismo, el nitrógeno actúa como base de Lewis en compuestos de coordinación, sin embargo, se ha demostrado que la estabilidad de dichos compuestos la otorgan átomos adyacentes capaces de donar densidad electrónica, por lo que los compuestos de coordinación derivados de bases de Schiff suelen ser de tipo quelato, de donde se conocen estructuras de quelatos tetra, penta y hexa coordinados. La estabilidad de dichos compuestos va a estar en función del tipo de ligando utilizado para estabilizar los átomos metálicos en diferentes estados de oxidación, ya que de esto va a depender el número de coordinación de la molécula y por lo tanto las propiedades fisicoquímicas que deriven de cada complejo.

Las bases de Schiff como ligandos quelantes se han estudiado debido a su importancia en aplicaciones de índole biológico como: antiinflamatorio, analgésico, antimicrobiano, antiepilépticos, antitubercular, anticancerígeno, antioxidante, antihelmíntico, entre otros.<sup>[17]</sup>

De manera general, poseen propiedades como la facilidad de sintetizarlos, buena solubilidad en disolventes comunes y la capacidad de poder coordinarse y formar complejos estables con la mayoría de los metales. Se ha demostrado que dichos compuestos pueden coordinarse con facilidad en condiciones suaves, de esta manera, se convierten en una herramienta de gran versatilidad para la química organometálica y supramolecular; muestra de ello, son las aplicaciones que se les han encontrado, en los que se encuentra el efecto catalizador con metales de transición como el níquel, cobre y molibdeno en reacciones de polimerización; los complejos de bases de Schiff también se han utilizado para el diseño de sitios de metaloenzimas y metaloproteínas, como antifúngicos, herbicidas, para el acarreamiento de cationes por potenciometría y como materiales fotoluminiscentes.

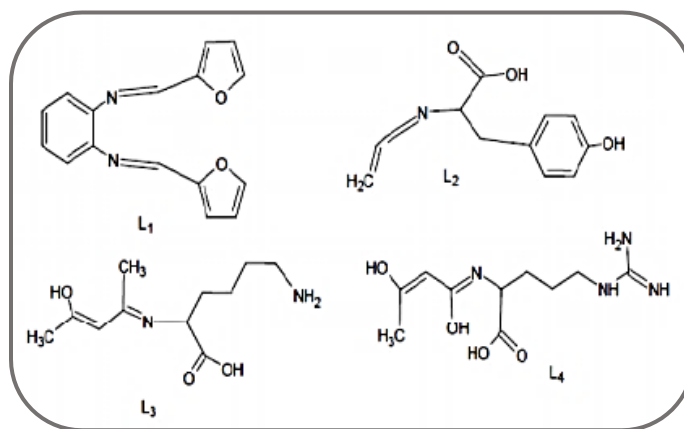


Figura 6. Estructuras de algunas bases de Schiff importantes como antibacteriales. <sup>[25]</sup>

### 2.3.1. Rutas de Síntesis de bases de Schiff

La ruta de síntesis comúnmente empleada es la descrita en su momento por Hugo Schiff<sup>[12]</sup>, la cual parte de una amina primaria y un grupo carbonilo proveniente de una cetona o aldehído, durante dicha reacción se produce una condensación tras una deshidratación del intermediario. Debido a que la reacción es reversible, suele favorecerse llevando a reflujo y eliminando el agua producida con ayuda de una trampa de Dean Stark, o empleando agentes desecantes como la malla molecular, sulfato de sodio, entre otros. Sin embargo, en caso de que se quiera utilizar aldehídos alifáticos existe la reacción competitiva de formación de producto debido al equilibrio ceto-enol de dicho grupo funcional, generando un aldol. La reacción utilizando una cetona en lugar de su aldehído análogo, hay que considerar que es más lenta, por lo que también suele trabajarse a mayor temperatura.

Otra manera de obtener iminas es a partir de un proceso oxidativo, ya que la mayoría de cetonas y aldehídos se obtienen de la oxidación de un alcohol, por lo que el grupo carbonilo se forma *in situ* por una oxidación catalítica para posteriormente reaccionar con la amina.

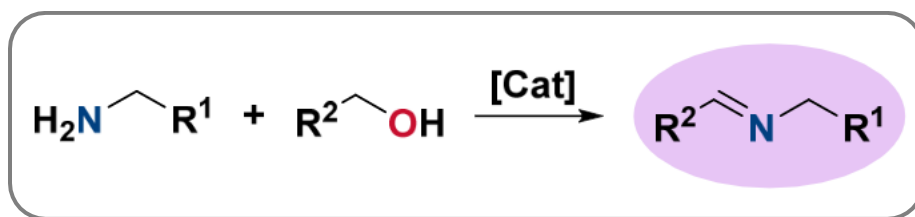


Figura 7. Síntesis de iminas por oxidación de alcoholes. <sup>[12]</sup>

### 2.4. Generalidades de organoestaños derivados de Bases de Schiff

Los compuestos de Sn (IV) se pueden coordinar fácilmente a moléculas del tipo Bases de Schiff, <sup>[6]</sup>, ya que presentan mejores propiedades en cuanto a síntesis debido a la covalencia que pueden presentar los enlaces Sn-C, Sn-O y Sn-N, lo cual les confiere una mayor estabilidad térmica e hidrolítica; hoy en día, el diseño molecular de los complejos derivados de sendos ligandos está basado en la unión de derivados de azometinas con diferentes moléculas para crear compuestos de diferentes tamaños y combinaciones. <sup>[7,8]</sup>

Otra característica encontrada en los organoestaños que derivan de bases de Schiff es que potencializan las propiedades ópticas de dichos compuestos, debido a la transferencia de carga a través de la interacción Ligante-Metal cuando se encuentra bajo radiación UV <sup>[9,10]</sup> y además pueden formar películas delgadas <sup>[26]</sup> o estructuras de materiales híbridos auto ensamblables. <sup>[27]</sup>

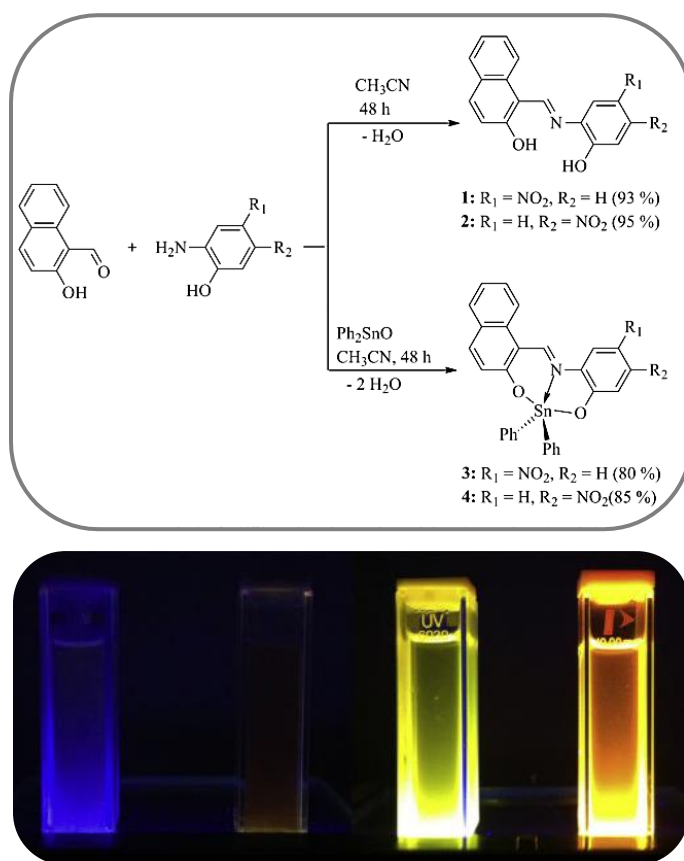


Figura 8. Esquema de reacción y propiedades fotoluminiscentes de bases de Schiff (1 y 2) y sus derivados de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  (3 y 4). [28]

## 2.5 Diseño de materiales orgánicos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos

### 2.5.1 Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz de un sistema excitado por alguna forma de energía. Para que este fenómeno ocurra, los luminóforos (moléculas luminiscentes) son excitados por lo general con *quátums* de luz (fotones), los cuales serán absorbidos por dichas moléculas para llevar un electrón de un estado basal a uno excitado, posteriormente el electrón regresará al estado basal y emitirá una cierta cantidad de luz correspondiente a la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado.

La rapidez de emisión en fluorescencia es típicamente de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  por lo que el tiempo de vida media de fluorescencia es aproximadamente 10 ns. La fluorescencia es prácticamente característica de los compuestos aromáticos, y la fosforescencia será propia de moléculas que contengan átomos pesados como los halógenos, ya que estos facilitan el entrecruzamiento de los sistemas electrónicos moleculares, mejorando así su eficiencia. [29]



El profesor Alexander Jablonski (Ucrania 1898), estudió Física atómica en la Universidad de Kharkov. Entre las décadas de los 20's y 30's, trabajó de manera teórica y experimental en el Departamento de Física Experimental de la Universidad de Warsaw, resolviendo los problemas fundamentales de la fotoluminiscencia en disolución y del efecto de la presión en las líneas de los espectros atómicos de los gases. [29] Para poder describir los fenómenos de luminiscencia, se puede hacer uso de un diagrama de potenciales de energía, conocidos como diagramas de Jablonski, en nombre al profesor; donde el eje vertical corresponde al incremento en la energía del sistema y el eje de las abscisas no tiene significado físico, pero nos ayuda a designar los fenómenos ocurridos. Los estados electrónicos se representan como  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$  que representan a los estados singlete fundamental, primero y segundo excitado respectivamente y  $T_1$  es el estado triplete de  $S_1$ . Así mismo, los procesos fotofísicos se clasifican en radiativos y no radiativos dependiendo del tipo de transición entre los estados electrónicos. Para el caso del diagrama, los procesos radiativos se indican en línea continua y los no radiativos con líneas punteadas.

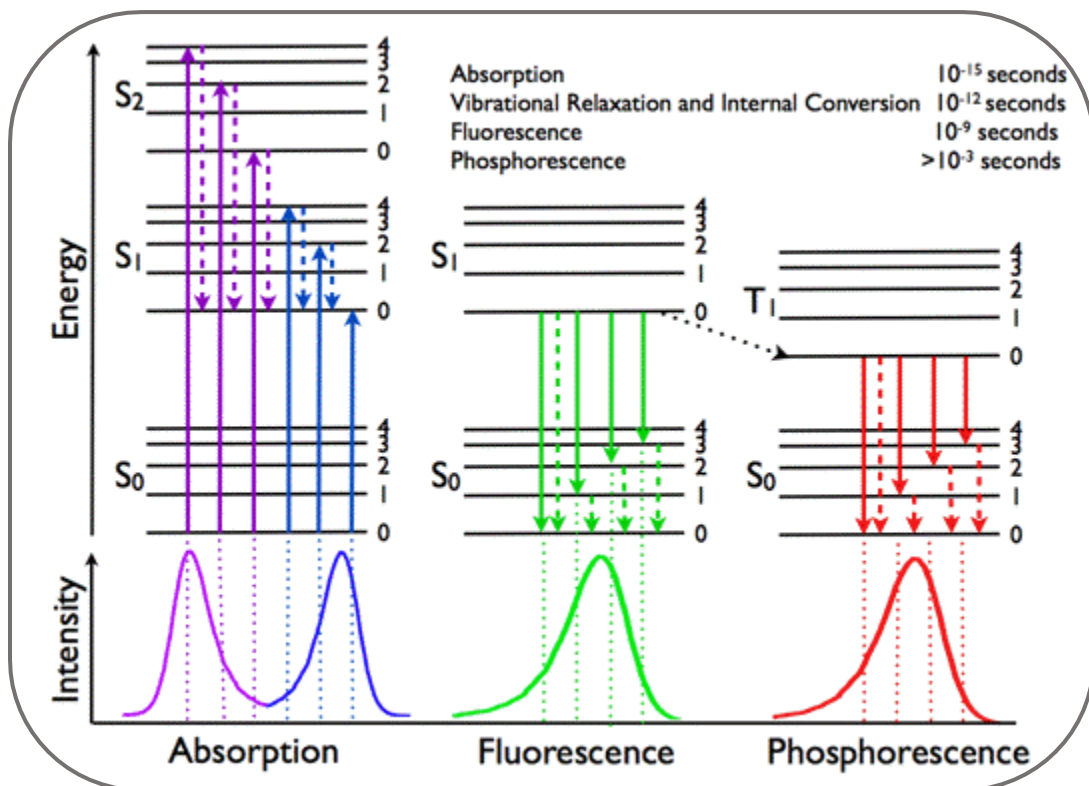


Figura 9. Diagrama de Jablonski. Posición relativa de las bandas de absorción, fluorescencia y fosforescencia. [29]

En particular, existe el fenómeno de *fluorescencia*, en donde durante el proceso fotofísico, las transiciones electrónicas son radiativas, esto quiere decir que se lleva a cabo entre niveles energéticos permitidos. Así mismo, en la disipación de la energía durante dichos procesos, suelen

intervenir transiciones no radiativas, las cuales serán las responsables de que el 100% de las moléculas excitadas no flourezcan, por lo que la flourescencia se originará siempre desde un estado excitado conocido como  $S_1$ , y dicho perfil no variará con la longitud de onda de excitación y propiciará a que el máximo de emisión se recorra a mayores valores, o sea, de menor energía, que el máximo de absorción. Este corrimiento se conoce desplazamiento de Stokes. <sup>[29]</sup>

En los últimos años, la flourescencia ha expandido sus usos y aplicaciones, comenzando dicho desarrollo en las ciencias biológicas; por ejemplo, la espectroscopía de flourescencia y la técnica TRF (time-resolved flourescence) son herramientas imprescindibles para la Bioquímica y Biofísica. Así mismo, las técnicas de flourescencia se encuentran presentes en biotecnología, diagnósticos clínicos, secuenciación de ADN, medicina forense, análisis genéticos e investigación de nuevos materiales por mencionar algunos ejemplos. Algunas ventajas de dichas técnicas son que tienen una sensibilidad alta y no presenta dificultades mayores al momento de preparar muestras. <sup>[29]</sup>

### **2.5.2. Materiales orgánicos luminiscentes con aplicación en optoelectrónica.**

La revolución de los compuestos orgánicos aplicados a dispositivos tecnológicos de última generación, parte del descubrimiento de polímeros orgánicos conductores, lo cual les valió a los profesores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa el premio Nobel de Química en el 2000. Sin embargo, los antecedentes de dicho descubrimiento se remontan a la década de los 70's. <sup>[30]</sup> Como sabemos, los compuestos orgánicos están constituidos por un esqueleto en su mayoría formado por átomos de carbono, sin embargo, la característica que permite que dichos compuestos tengan propiedades electrónicas es la presencia de dobles enlaces a lo largo de su estructura. Cuando una molécula orgánica está formada por varias unidades moleculares o monómeros y tiene a su vez dobles enlaces alternados, se dice que tenemos un polímero conjugado, de los cuales, a su vez se derivan los semiconductores orgánicos que hoy en día conocemos. La conjugación en las moléculas orgánicas permite que los orbitales de tipo p se traslapen de manera eficiente, lo que da lugar a la formación de bandas de energía, donde a su vez, puedan llevarse a cabo transiciones electrónicas. La tendencia general para moléculas simples es que, a mayor conjugación, disminuye la brecha energética (*band gap*) de transición, por lo que los electrones necesitan menos energía para ser excitados de un orbital a otro. Sin embargo, no es una regla ya que, para moléculas más complejas, la facilidad para llevar a cabo transiciones electrónicas depende de otros factores como el disolvente en caso de estudios de bulto o su ordenamiento molecular si se encuentran en estado sólido; así como de la planaridad de la molécula, entre otros. <sup>[31]</sup>

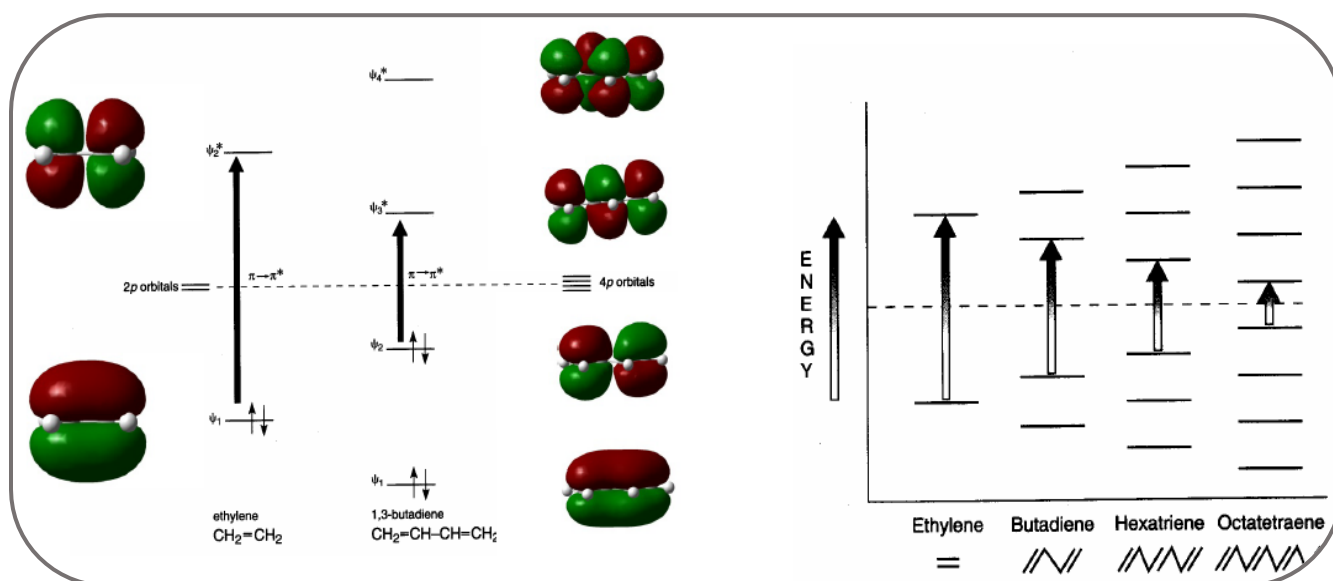


Figura 10. Esquema de transiciones electrónicas de compuestos orgánicos simples. [Fernández, Germán. (2015) *Química Orgánica*]

Los niveles energéticos u orbitales moleculares se denominan HOMO y LUMO, por sus siglas en inglés, donde el primero es el de mayor energía ocupado y el segundo el de menor energía desocupado. Las transiciones electrónicas se llevan a cabo de HOMO a LUMO, o de electrones del estado  $\pi$  al estado  $\pi^*$ , a su vez, dichos electrones pueden formar una nube de densidad electrónica debido a la deslocalización de los electrones, haciendo que su libre movimiento produzca en los materiales orgánicos propiedades ópticas y electrónicas.

Los semiconductores orgánicos, a comparación de los inorgánicos como el Si, GaAs o CdTe, son más ligeros, más flexibles, presentan una versatilidad de metodologías sintéticas y de procesamiento en disolución, además de ser más fáciles de sintetizar, por lo que disminuyen considerablemente los costos de producción y minimizan la generación de residuos.<sup>[32]</sup>

### 2.5.3. Caracterización y estudio por espectroscopía UV-vis de materiales luminiscentes

Una de las técnicas más importantes para el estudio y caracterización de compuestos luminiscentes es la espectroscopía UV-vis, puesto que las energías de radiación de este tipo de luz son resonantes con la energía de transiciones electrónicas en la capa de valencia de dichas moléculas. Los electrones que participan en dicho fenómeno, tienen la característica de estar menos atraídos por el núcleo atómico que compone la estructura química y cuyos estados energéticos puedan ser descritos por la teoría de orbitales moleculares. Debido a esto, es de gran utilidad el poder clasificar a los orbitales moleculares, según su posición en la capa de valencia; para moléculas orgánicas:<sup>[33]</sup>

**Orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$ :** para el caso de los primeros orbitales, estos generan una densidad electrónica en la región internuclear, por lo que su carácter es fuertemente enlazante. Mientras que orbitales tipo  $\sigma^*$ , presentan un plano nodal perpendicular al eje del enlace en la región internuclear, provocando el efecto contrario a los orbitales  $\sigma$ .

**Orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$ :** son los que describen los enlaces múltiples, los cuales representan las regiones de mayor densidad electrónica; el carácter enlazante o antienlazante se va a observar menos acentuado que en el caso de los orbitales tipo sigma.

**Orbitales n:** estos orbitales tienen un marcado carácter local y describen pares electrónicos libres asociados con heteroátomos (O, S, N, Halógenos). Energéticamente van a presentar un carácter no-enlazante.

Existen grupos funcionales denominados *cromóforos* que son responsables de la absorción de la energía, y contienen en su estructura insaturaciones entre átomos de C o con heteroátomos como N, S, O, los cuales a su vez poseen pares de electrones comúnmente disponibles para compartir. [34] Por otro lado, existen los auxócromos, que son grupos funcionales que no son capaces de absorber de manera eficiente energía en forma de radiación, por ejemplo, grupos metilo, hidroxilo, halógenos, entre otros. Sin embargo, éstos tienden a modificar las propiedades de los cromóforos, las cuales se pueden observar a partir de diferentes fenómenos:

- Desplazamiento batocrómico, la absorción del cromóforo se desplaza hacia mayores longitudes de onda.
- Desplazamiento hipsocrómico, la absorción del cromóforo se desplaza hacia menores longitudes de onda.
- Efecto hipsocrómico. Aumenta la intensidad de absorción de la banda característica.
- Efecto hipocrómico. Disminuye la intensidad de absorción.

Grupo Funcional	Transición	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Log $\epsilon$	Grupo Funcional	Transición	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Log $\epsilon$
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R-NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2
R-NH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R <sub>2</sub> CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3
R <sub>2</sub> C $\equiv$ CR <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1
RC $\equiv$ N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1
R-N=N-R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1
R-NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1	RCONH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	210	1
R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2				
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1				
R <sub>2</sub> CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3				
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1				
RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1				
RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1				
RCONH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	210	1				

Figura 11. Transiciones electrónicas de cromóforos activos en UV-vis. [Fernández, Germán. (2015) Química Orgánica]

## 2.5.4. Caracterización y estudio de películas delgadas de materiales luminiscentes

### 2.5.4.1 Películas delgadas

La necesidad de obtener nuevas tecnologías en la industria óptica y electrónica, ha hecho que el desarrollo en las técnicas de obtención de películas delgadas sea riguroso. Dicha importancia se origina del uso de dispositivos como la computadora que es una tecnología esencial hoy en día, y la cual está basada en el uso de semiconductores en forma de películas delgadas. Es por ello, que en la actualidad se estudia la física y la química de las películas, superficies, interfaces, así como el desarrollo en instrumentación analítica para su análisis.<sup>[35]</sup>

### 2.5.4.2 Formación de películas de recubrimiento por giro (*Spin Coating*)

A pesar de que existen numerosas técnicas diseñadas para el depósito de películas delgadas, la mayoría requiere de equipo especializado costoso, este hecho limita su uso como herramienta experimental en laboratorios académicos. Afortunadamente, existe una técnica muy simple utilizada

llamada *recubrimiento por rotación o spin coating*, la cual ha sido ampliamente utilizada para el depósito de materiales semiconductores,<sup>[36]</sup> empleando un aparato simple conocido como *spin-coater* y una solución del material a depositar.

En la industria, el recubrimiento por *spin coating* se recomienda a velocidades mayores a 1000 rpm para garantizar la mejor uniformidad en menor tiempo; sin embargo, en investigación en el área de optoelectrónica y nanotecnología, se suelen utilizar hasta 200 rpm para ralentizar la evaporación y permitir el autoensamblaje molecular.<sup>[36]</sup>

El procedimiento de la técnica se puede dividir en 4 pasos:<sup>[36]</sup>

- **Deposición:** Es el paso inicial, en donde se coloca la disolución a estudiar sobre el sustrato, generalmente usando una pipeta. Si el sustrato ya está girando (recubrimiento de giro dinámico) o se hace girar después de la deposición (recubrimiento de giro estático), el movimiento centrífugo extiende la disolución a través del sustrato.
- **Spin-up:** Es cuando el sustrato alcanza la velocidad de rotación deseada, la cual puede ser inmediatamente o después de una dispersión de menor velocidad. En esta etapa, la mayoría de la disolución se retira del sustrato. Inicialmente, el fluido puede estar girando a una velocidad diferente que el sustrato, pero eventualmente las velocidades de rotación coincidirán cuando el arrastre equilibre las aceleraciones rotacionales, lo que conducirá a que el fluido se nivele.
- **Spin-off:** En esta etapa el fluido ahora comienza a adelgazarse, ya que predominan las fuerzas viscosas. A medida que se va retirando el fluido, frecuentemente la película cambiará de color debido a los efectos de interferencia, los cuales son fenómenos naturales que se producen cuando ondas de luz reflejadas por los límites superior e inferior de una película delgada interfieren uno con el otro, potenciando o reduciendo la luz reflejada. Cuando el color deja de cambiar, indica que la película está mayormente seca. Los efectos de borde a veces se ven porque el líquido forma gotas en los bordes para ser expulsado.
- **Evaporación:** El flujo de salida de fluido se detiene y el adelgazamiento está dominado ahora por la evaporación del disolvente. La velocidad de evaporación del solvente dependerá de su volatilidad, la presión de vapor y las condiciones ambientales. Las no uniformidades en la

película y en el borde del sustrato, son causas de las no uniformidades en la velocidad de evaporación.

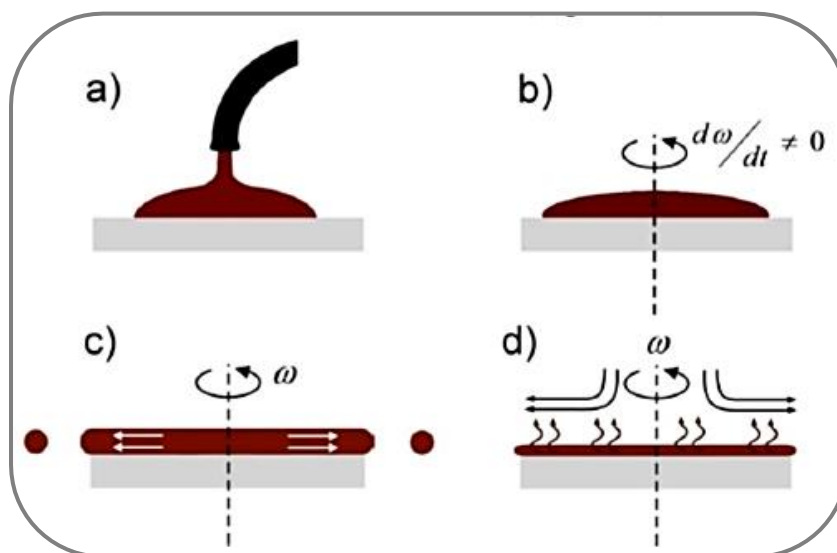


Figura 12. Representación de la técnica de spin coating [ S.L. Hellstrom, Basic Models of Spin Coating]

Varios investigadores manejan una regla de proporcionalidad simple, <sup>[36]</sup> que permite describir el espesor final de una película formada por la técnica de spin coating, la cual se expresa como:

$$h_f \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

Ec. [6]. Relación simple utilizada para aproximar el espesor de una película por spin coating.

Donde:

$\omega$ : la velocidad angular / velocidad de centrifugado

$h_f$ : es el espesor final de la película.

Sin embargo, esta resolución no siempre se aplica, ya que no permite predicciones del grosor de la película sin datos experimentales. Debido a lo anterior, se ha intentado describir matemáticamente el proceso de una manera más rigurosa.

En 1958, Alfred Emslie, Francis Bonner y Leslie Peck hicieron la primera y más simple aproximación, la cual supone que todos los disolventes utilizados se comportan como un fluido viscoso no volátil posado en un disco giratorio infinito.<sup>[37]</sup> Por lo tanto, esto implica que se ignoran los efectos de evaporación, cuyo criterio de validez dependerá esencialmente de las propiedades fisicoquímicas del disolvente; así mismo, se ignora la posibilidad de que el disolvente se comporte

como un fluido no newtoniano, lo que implica que su viscosidad será constante. Dicho modelo está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\rho\omega^2 r}{\eta} h^2 \frac{\partial h}{\partial r} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta}$$

Ec. [7]. Modelo de Emslie, Bonner y Peck para la dinámica de fluidos durante el *spin coating*.

Donde:

t: tiempo (desde el inicio del proceso)

$\omega$ : es la velocidad angular

r: distancia desde el centro de rotación

$\rho$ : es la densidad

$\eta$ : es la viscosidad

h: es el espesor de la capa de fluido (en lugar del espesor seco película).

$\partial h / \partial t$ : representa la tasa de cambio de espesor

$\partial h / \partial r$ : la tasa de propagación

El revestimiento de sustratos por rotación se utiliza en una amplia gama de industrias y sectores tecnológicos. La principal ventaja de la técnica *spin coating* sobre otros métodos es su capacidad para producir películas muy uniformes de manera rápida y sencilla.<sup>[36]</sup>

El uso del *spin coating* en ramas como electrónica orgánica y nanotecnología se ha extendido y basado en muchas de las técnicas utilizadas en otras industrias de semiconductores, por ejemplo, se puede usar para recubrir sustratos pequeños (de unos pocos mm<sup>2</sup>) o televisores de panel plano que pueden tener un metro o más de diámetro; para recubrir sustratos utilizados en fotoprotectores, aislantes, semiconductores orgánicos, metales sintéticos, nanomateriales, precursores de metales y óxidos metálicos, óxidos conductores transparentes y muchos más materiales.<sup>[36]</sup>

Las películas deben ser relativamente delgadas y necesitan alta uniformidad para una preparación efectiva del dispositivo en cuestión, así como la necesidad de autoensamblaje y organización durante el proceso de fundición, por lo que podrían necesitarse algunas diferencias en el método.<sup>[36]</sup>



Las ventajas de la técnica *spin coating*, son principalmente la simplicidad y la relativa facilidad con la que se puede manipular un proceso, así como lograr un recubrimiento delgado y uniforme. Debido a la capacidad de llegar a altas velocidades de centrifugado, el alto flujo producido de aire conduce a tiempos de secado rápidos, lo que da como resultado una alta consistencia tanto en escalas macroscópicas como en nanoescalas.

La desventaja de esta técnica es que es un proceso inherentemente discontinuo (sustrato único), por lo tanto, tiene un rendimiento relativamente bajo comparado con los procesos de *roll-to-roll*, la cual es una técnica de depósito para superficies grandes. Los tiempos de secado rápidos también pueden conducir a un rendimiento más bajo para algunas nanotecnologías particulares (por ejemplo, un Transistor de Efecto de Campo Orgánico, *OFET*, de molécula pequeña), las cuales requieren del tiempo suficiente para autoensamblarse y/o cristalizar. Finalmente, el uso real de material en un proceso de *spin coating* es típicamente muy bajo, alrededor del 10% o menos, y el resto es desperdiciado. Si bien esto no suele ser un problema para los entornos de investigación, es claramente un desperdicio para la fabricación a escala industrial. <sup>[36]</sup>

A pesar de estos inconvenientes, la técnica *spin coating* suele ser el punto de partida y de referencia para la mayoría de los procesos académicos e industriales que requieren un recubrimiento delgado y uniforme.

#### **2.5.4.3 Caracterización Morfológica de Películas Delgadas**

La primera observación que podemos hacer en los materiales es simplemente el análisis visual en el que, para tener una mayor precisión, hacemos uso de la microscopía; la tecnología de nuestros días nos permite observar la estructura atómica de un material y relacionar a ésta, diversas propiedades reflejadas en una morfología característica. La microscopía es un área multidisciplinar, por lo que se utiliza para una variedad enorme de materiales con aplicaciones diferentes, siendo una de ellas, el estudio de películas delgadas.

- ***Microscopía de Fuerza Atómica***

Una de las técnicas más utilizadas hoy en día para el estudio de superficies a nanoescala es la microscopía de fuerza atómica (AFM). Los microscopios de este tipo monitorizan la fuerza ejercida entre la superficie y la punta de una sonda, a su vez, puede operar en dos modos, tal como se muestra en la *Figura 13.1 y 13.2*, el primero en un modo de distancia de contacto cercana *A*), donde dominan las fuerzas repulsivas núcleo-núcleo con la superficie; el segundo modo es en nulo

contacto B), con una separación mayor, de esta manera, las fuerzas predominantes serán referidas en gradientes de potencial de Van der Waals. Otra característica de esta técnica es que es sensible al componente vertical de las fuerzas de la superficie de estudio; el uso del AFM nos permite obtener información sobre la topografía y los defectos estructurales de una superficie a distancias próximas a la escala atómica.<sup>[38]</sup> En la figura 13.1 y 13.2 se muestran imágenes de topografía y fase de AFM para granos de SnS depositados por CSVT. Área de barrido:  $5 \mu\text{m}^2$  <sup>[39]</sup>

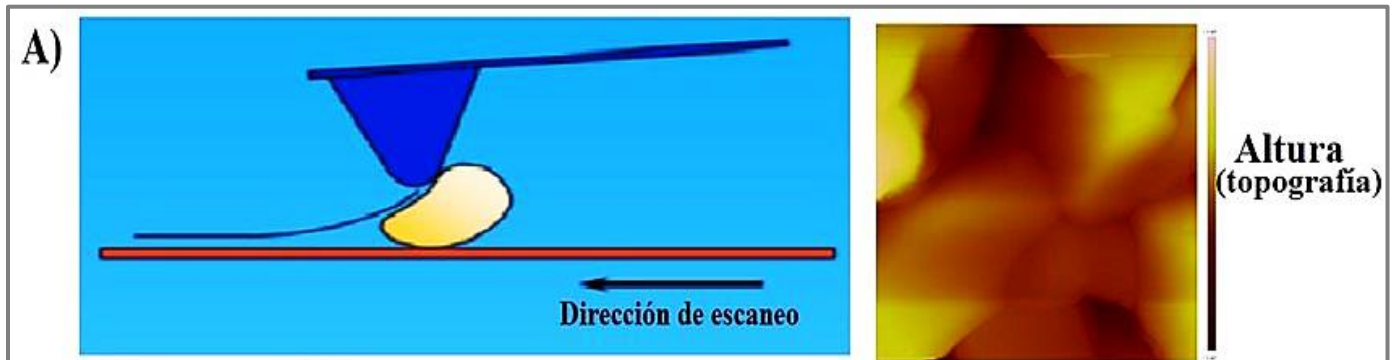


Figura 13.1 Modos de operación del AFM. A) Modo de fuerza constante (contacto).

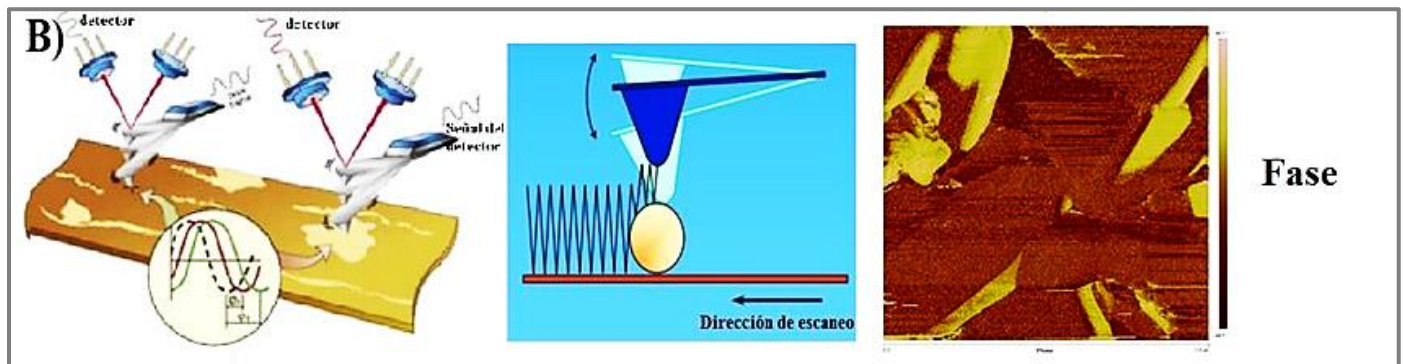
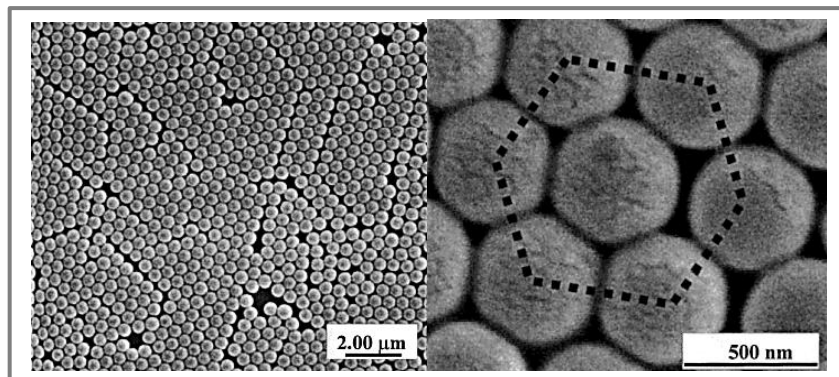


Figura 13.2 Modos de operación del AFM. B) Modo de altura constante (no contacto: tapping).<sup>[39]</sup>

### **Microscopía Electrónica de Barrido**

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscope*) fue inventado en 1931 por el físico alemán Ernst Ruska, el cual, sustituyó el haz de luz por uno de electrones; así mismo, las lentes se cambiaron por electroimanes y la preparación de muestra es sencilla, puesto que, si dicha muestra no es conductora, se recubre de un material que sí lo sea para poder analizarla.<sup>[40]</sup> El microscopio SEM utiliza electrones para formar una imagen, los cuales viajan a través de un cañón, donde son condensados por los electroimanes. Posee un detector que mide la cantidad de electrones que emite la muestra y los traduce a imágenes en 3D.

Produce imágenes de alta resolución y tiene una alta profundidad de campo que, se traduce a un mayor enfoque en la muestra analizada (*Figura 14*). Esta técnica es una de las más versátiles para la examinación y análisis microestructural de la materia en estado sólido. Algunos de los avances tecnológicos de esta técnica involucran el mejoramiento de mecanismos de contrastes que permiten obtener mejores imágenes, donde no afecten la variación de orientación de los cristales o los dominios magnéticos.<sup>[40]</sup>



*Figura 14. Micrografías SEM de películas de nanoesferas de silicio sobre superficies de Au a diferentes aumentos.* <sup>[41]</sup>

### 3 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

---

En el grupo de trabajo se ha llevado a cabo el estudio, síntesis y caracterización de nuevos materiales semiconductores. con la finalidad de incorporarlos en dispositivos optoelectrónicos es por esto que la presente investigación se enfocará en el diseño y síntesis de compuestos derivados de una base de Schiff y su complejo de Sn (IV), debido a que en los últimos años se han utilizado en aplicaciones de índole biológico debido a la biocompatibilidad que han presentado, por lo que además son compuestos amigables con el medio ambiente. Así mismo, debido a su naturaleza química, estos compuestos han demostrado tener propiedades ópticas interesantes; sin embargo, éstas últimas se han estudiado muy poco.

Se pretenderá explorar la posibilidad de obtener propiedades luminiscentes en dichos compuestos, para que se puedan utilizar en el diseño de materiales para fabricar Diodos Orgánicos de Emisión de Luz, mejor conocidos como *OLED*'s, por sus siglas en inglés, y/o celdas solares; ampliando así, la gama de compuestos utilizados en ese tipo de dispositivos.

## 4 OBJETIVOS

---

### 4.1 Objetivo General

- Evaluar las propiedades ópticas de una base se Schiff y su complejo de Sn (IV) en disolución y en película delgada mediante las técnicas de espectroscopia UV-vis y fluorescencia.

### 4.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar una base de Schiff utilizando N, N-dimetil-4,4-azodianilina y 9-formil-8-hidroxiquinolina y la coordinación de dicha base con un compuesto de Sn (IV).
- Caracterizar la base de Schiff y su complejo de estaño por medio de espectroscopía IR,  $^1\text{H}$ -RMN y cristalografía de rayos X.
- Formar películas delgadas de la base se Schiff y el complejo de Sn (IV) por medio de *Spin Coating* y evaluar las propiedades morfológicas de las películas obtenidas mediante SEM y AFM.
- Evaluar las propiedades ópticas de la base de Schiff y su complejo de Sn (IV) en disolución y estado sólido -película delgada- con las técnicas de espectroscopia UV-Vis y fluorescencia.
- Relacionar las estructuras cristalinas y las propiedades ópticas de los compuestos obtenidos.

## 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

### 5.1 Material y Equipo

Se llevó a cabo la síntesis del ligante y una vez obtenido se purificó y se caracterizó. Posteriormente, se realizó la síntesis de su complejo. Una vez obtenidos ambos compuestos, se determinó su punto de fusión con ayuda del equipo MELT-TEM Electrothermal, en una escala de (0 – 350°C)°C por el método del capilar abierto. Después se procedió a analizar con espectroscopía FTIR utilizando un espectrofotómetro Spectrum Two de Perkin Elmer. También se llevó a cabo la  $^1\text{H}$ -RMN con un equipo Bruker Ascend a 400 MHz.

Se obtuvo la cristalografía de rayos X del ligante con un difractómetro Bruker Amart Apex CCD (Mo K $\alpha$ ) para analizar las características estructurales. Posteriormente, se analizaron las propiedades ópticas, para lo cual se prepararon 6 disoluciones de 5 mL para cada compuesto, con concentraciones de  $1 \times 10^{-6}$  M hasta  $6 \times 10^{-6}$  M utilizando como disolvente cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ . Las mediciones de absorción y fluorescencia se hicieron el mismo día bajo condiciones de temperatura constante para evitar algún tipo de fotodescomposición o *quenching*, empezando con un espectrofotómetro de absorción Cary y posteriormente un espectrofluorímetro LS55 de Perkin Elmer.

Finalmente se obtuvieron películas delgadas con el equipo spin coater WS-650-23 de Laurell Technologies, el estudio de las características morfológicas y topográficas de las películas formadas se llevó a cabo mediante la caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), utilizando un equipo JEOL JSPM4210 en modo de contacto intermitente (tapping mode). Las imágenes de Microscopía electrónica de barrido (SEM) se adquirieron con un equipo JEOL SEM5600LV a 15kV con diferentes aumentos. En la *Figura 15* se muestra el diagrama de flujo de la metodología experimental:

Diagrama de Flujo:

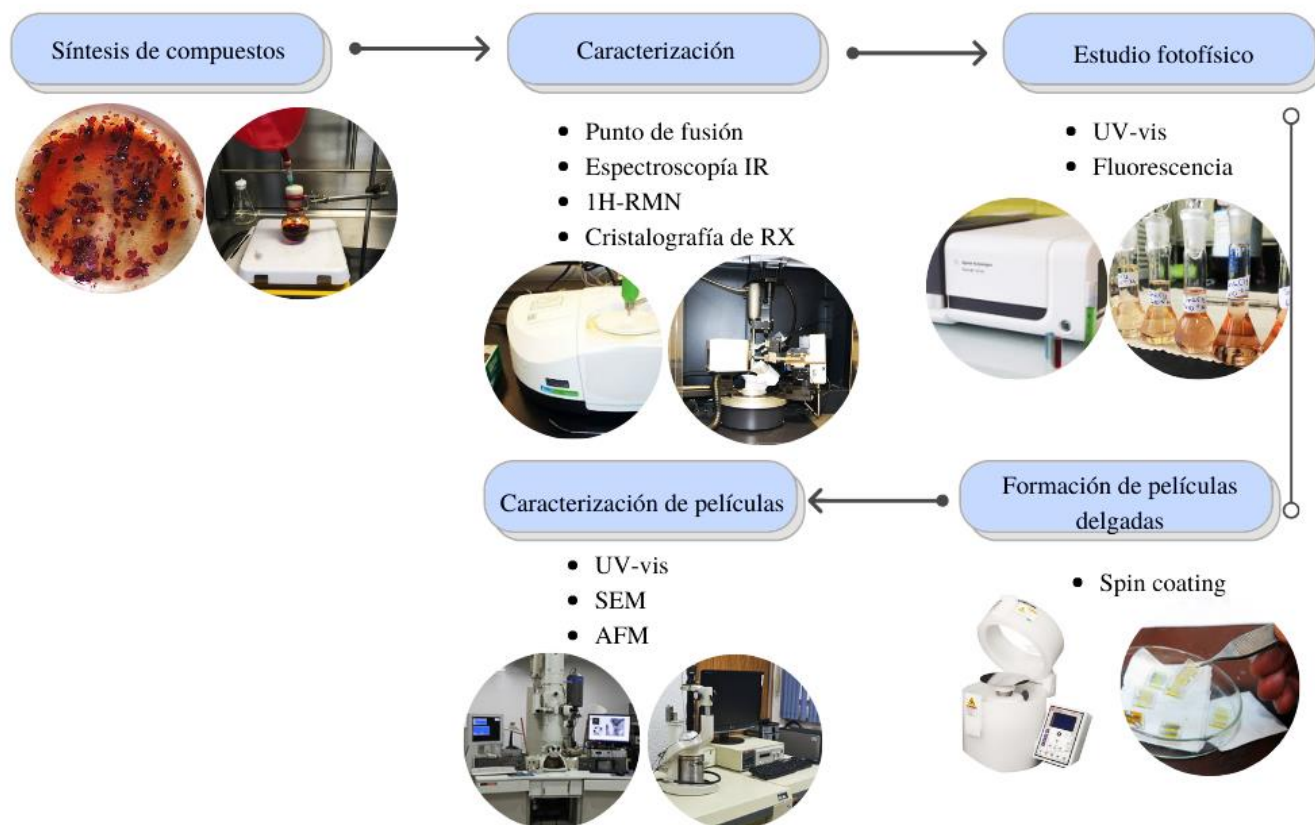


Figura 15. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

Por simplicidad, nos referiremos a la base de Schiff como *Ligante*, ya que es la molécula que se une al átomo de Sn (IV) para formar un complejo de coordinación, y al complejo formado lo denominaremos SnLPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, como referencia a los átomos que lo conforman.

## 6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 6.1 Preparación de la Base de Schiff [Ligante]

Se colocaron 1.2 eq. de N, N-dimetil-4,4-azodianilina y 1 eq. de 9-formil-8-hidroxijulolidina en 50 mL de metanol, la mezcla se burbujeó con argón por 10 minutos y posteriormente se llevó a reflujo (70-80°C) con agitación constante por un día. El producto en crudo se obtuvo evaporando el disolvente y se cristalizó de metanol.

### 6.2 Preparación del complejo de Sn (IV) [SnLPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Se colocaron 1 eq. del ligante previamente sintetizado y 1 eq. de diclorodifenilestaño (IV) en 30 mL de diclorometano y se burbujeó con argón por 10 minutos. La mezcla se dejó en agitación constante durante hora y media a temperatura ambiente.

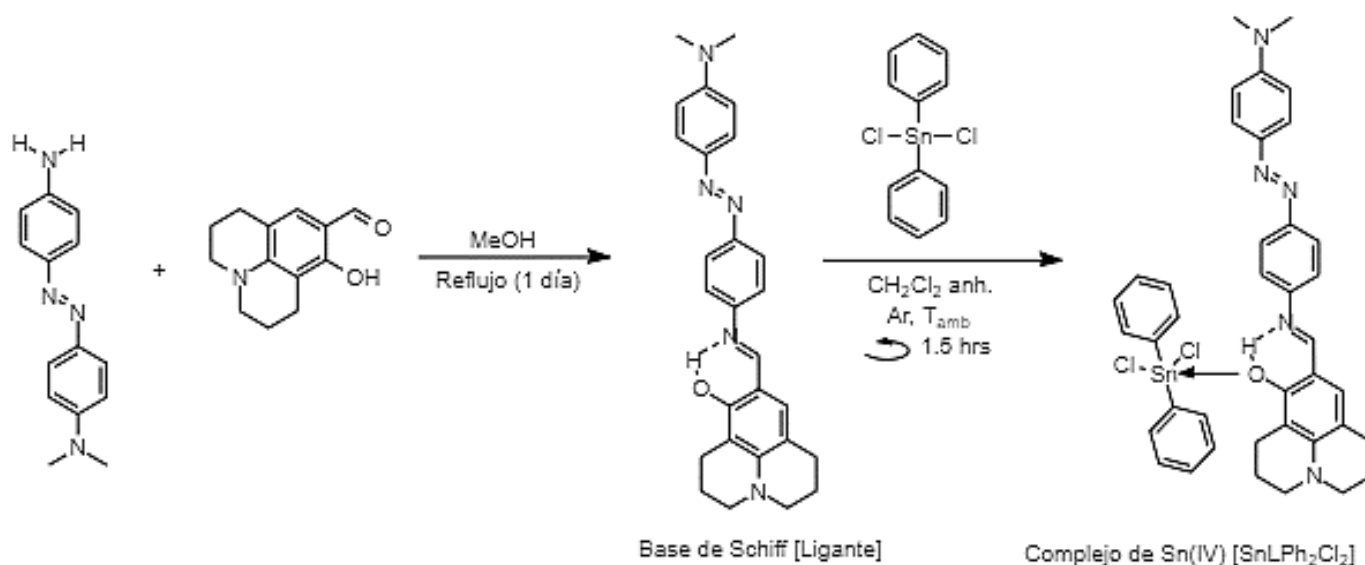


Figura 16. Esquema general de la síntesis de la base de Schiff (Ligante) y su complejo de Sn (IV) (SnLPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### 6.3 Preparación de películas delgadas

Para la elaboración de películas delgadas se tomaron como referencia las condiciones típicas para trabajar en laboratorio y a nivel industrial, como se mencionó en el marco teórico (sección 2.5.4.2), de la siguiente manera:

Se colocó 1 mg de cada compuesto y se disolvió en 1 ml de disolvente (se utilizó cloroformo para ambos); se evaporó burbujeando nitrógeno hasta dejar 0.5 ml de disolución. Los sustratos utilizados fueron de vidrio con recubrimiento ITO previamente preparados; sobre los cuales se colocaron 2



diferentes cantidades de disolución de los compuestos y una vez en el *spin coater*, se elaboraron películas a dos velocidades de centrifugación, manteniendo el tiempo de centrifugación constante:

Rotulación -1: Inyección de 250  $\mu\text{l}$  (2000 rpm) durante 1 min. (Industrial)

Rotulación -2: Inyección de 100  $\mu\text{l}$  (300 rpm) durante 1 min. (Laboratorio)

#### **6.4 Caracterización de Películas Delgadas**

Las películas obtenidas por *spin coating* se analizaron por espectroscopía UV-Vis y emisión a una  $\lambda_{\text{ex}}= 362$  nm para el ligante y de  $\lambda_{\text{ex}}= 405$  nm para el complejo.

Las micrografías en el microscopio SEM tanto del ligante como de su complejo se hicieron a una potencia de 15kV y a aumentos de 1000 y x16000X.

Las micrografías de AFM del ligante y su complejo se hicieron en modo fase para obtener el contraste composicional y posteriormente se utilizó el modo *tapping* para obtener las micrografías de topografía. La escala utilizada fue a 1  $\mu\text{m}$  de aumento en ambos casos. Con ayuda del software Gwyddion v. 2.55, se obtuvieron las medidas del grosor de las películas.

## 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 7.1 Síntesis de las moléculas

El resumen de las características físicas y estructurales obtenidas después de la síntesis se describen a continuación:

**Ligante.** Se obtuvo un sólido cristalino de color rojo intenso. **Rendimiento:** 86.96 % **PF.** 211-212°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CHCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$ =14.08 ppm (OH);  $\delta$  =8.39 ppm (HC=N);  $\delta$ =7.33 ppm (H<sub>ar</sub>);  $\delta$ =6.77 pmm (H<sub>ar</sub>);  $\delta$ =3.25 ppm (H<sub>alif</sub>);  $\delta$ =3.09 ppm (-CH<sub>3</sub>);  $\delta$ =1.96 ppm (H<sub>alif</sub>);  $\delta$ =1.56 ppm (H<sub>alif</sub>). **IR** (cm<sup>-1</sup>): 2934 (C-H)<sub>est</sub>, 2846 (C-C)<sub>est</sub>, 1622(C=N), 1147(C-O)<sub>est</sub>, 550(=C-H)<sub>tor</sub>.

**Complejo:** Se obtuvo un sólido morado que reflejaba un color verde metálico. **Rendimiento:** 37.27% **PF.** 85-87°C. **<sup>1</sup>H-NMR** (CHCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$ =13.74 ppm (OH);  $\delta$  =8.32 ppm (HC=N);  $\delta$ =7.87 ppm (H<sub>ar</sub>);  $\delta$ =7.70 pmm (H<sub>ar</sub>);  $\delta$ =7.52 pmm (H<sub>ar</sub>);  $\delta$ =7.18 pmm (H<sub>ar</sub>);  $\delta$ =6.79 pmm (H<sub>ar</sub>)  $\delta$ =3.29 ppm (H<sub>alif</sub>);  $\delta$ =3.12 ppm (-CH<sub>3</sub>);  $\delta$ =2.27 ppm (H<sub>alif</sub>);  $\delta$ =1.97 ppm (H<sub>alif</sub>). 2934 (C-H)<sub>est</sub>. **IR** (cm<sup>-1</sup>): 2947 (C-C)<sub>est</sub>, 1620 (C=N), 1297 (C-O)<sub>est</sub>, 435(Sn-O).

### 7.2 Caracterización de las moléculas

#### 7.2.1 Espectroscopía IR

Como se observa en la *Figura 17*, para ambos casos en el rango de 2950-2830 cm<sup>-1</sup> se encuentran las señales de baja intensidad del estiramiento C-H, C-C y =C-H de metilos y metilenos que en su mayoría pertenecen al cuerpo del ligante; cabe mencionar que en ese mismo rango, no se percibe la señal característica del grupo -OH, debido a que tanto en el ligante libre como en el coordinado, éste se encuentra participando en un puente de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno de la imina, el cual es lo suficientemente fuerte como para reducir la frecuencia y la intensidad de vibración de la tensión de dicho enlace; por ello, este tipo de señales suelen traslaparse con las señales ya mencionadas para metilos y metilenos o incluso pueden desaparecer.<sup>[42]</sup>

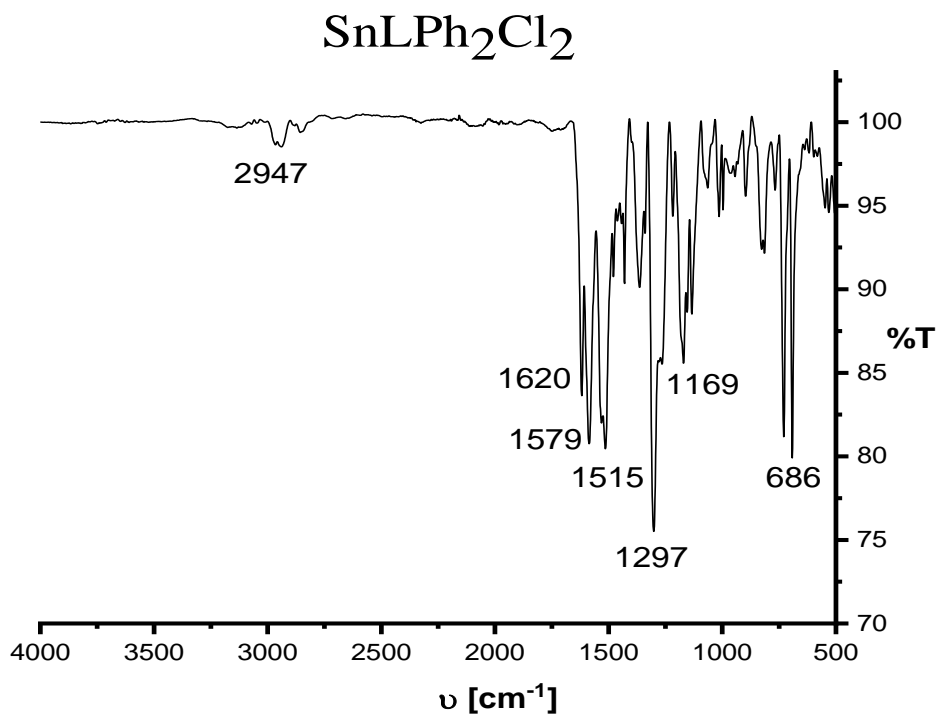
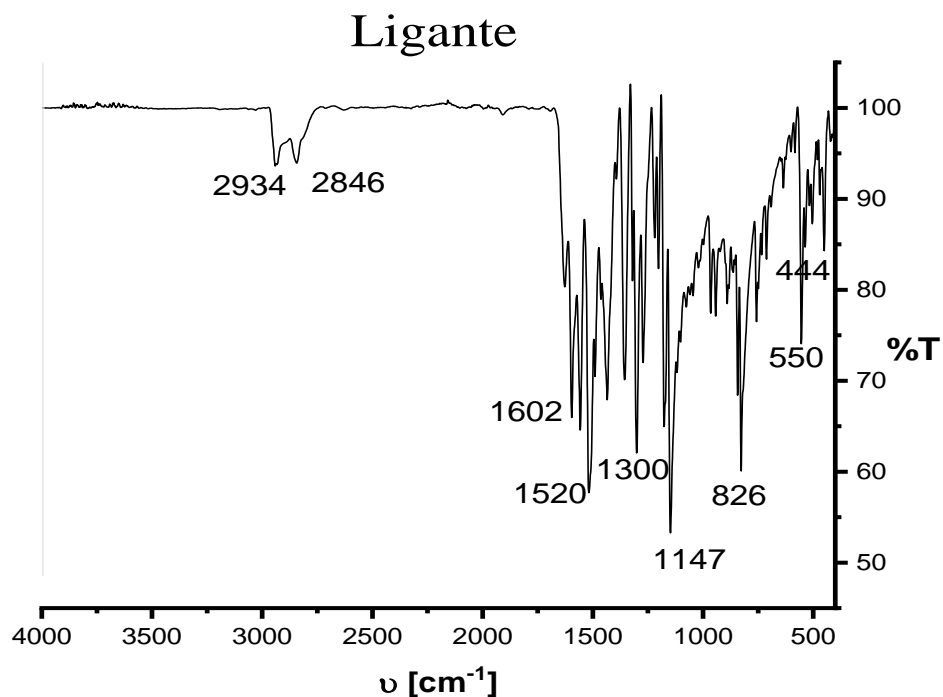


Figura 17. Espectros IR del Ligante (arriba) y el complejo " $\text{SnLPh}_2\text{Cl}_2$ " (abajo).

En la Figura 18, se hace un acercamiento a los espectros para apreciar la señal de interés que se encuentra a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la formación del enlace C=N de la Base de Schiff; también

se observan señales a  $1147\text{ cm}^{-1}$  (ligante) y  $1169\text{ cm}^{-1}$  (complejo) del estiramiento C-O del alcohol aromático, en el que se percibe un cambio en la intensidad de la señal debido a que el oxígeno en el coordinado se encuentra comprometido con el núcleo de Sn.

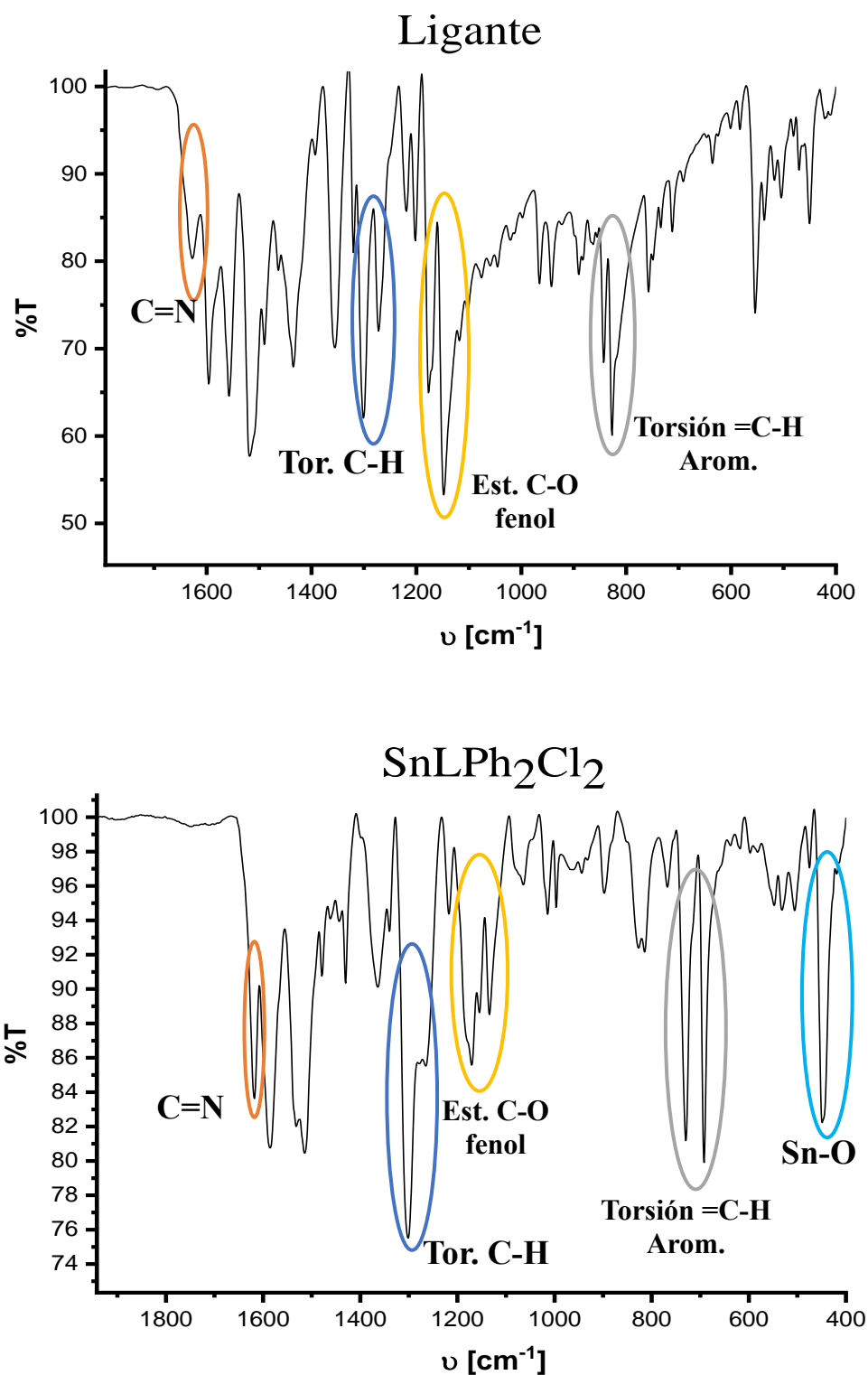


Figura 18. Acercamiento de los espectros IR del ligante y su complejo de  $\text{Sn}^{(IV)}$  ( $\text{SnLPh}_2\text{Cl}_2$ ).

## 7.2.2 $^1\text{H}$ -RMN

En las Figuras 19 y 20 se observa que los diferentes protones en el ligando y en el complejo resuenan en sus posiciones habituales. En particular, se observa una señal en aproximadamente 14 ppm, el cual es característico de grupos hidroxilo que participan en puentes intramoleculares, como ya se había deducido en el IR; en el caso del complejo, esta señal se ve disminuida y ensanchada debido a la deformación del puente de hidrógeno que ocurre durante la complejación.<sup>[43]</sup> Otras señales importantes se van a observar en 8.4 ppm (para el ligante) y 8.3 ppm (para el complejo), las cuales pertenecen a los hidrógenos de la imina; prácticamente ambas señales son iguales, por lo que se puede decir que el nitrógeno del grupo azometino no participa en la coordinación, y se puede confirmar debido a que no aparecen otras señales alrededor de la misma.

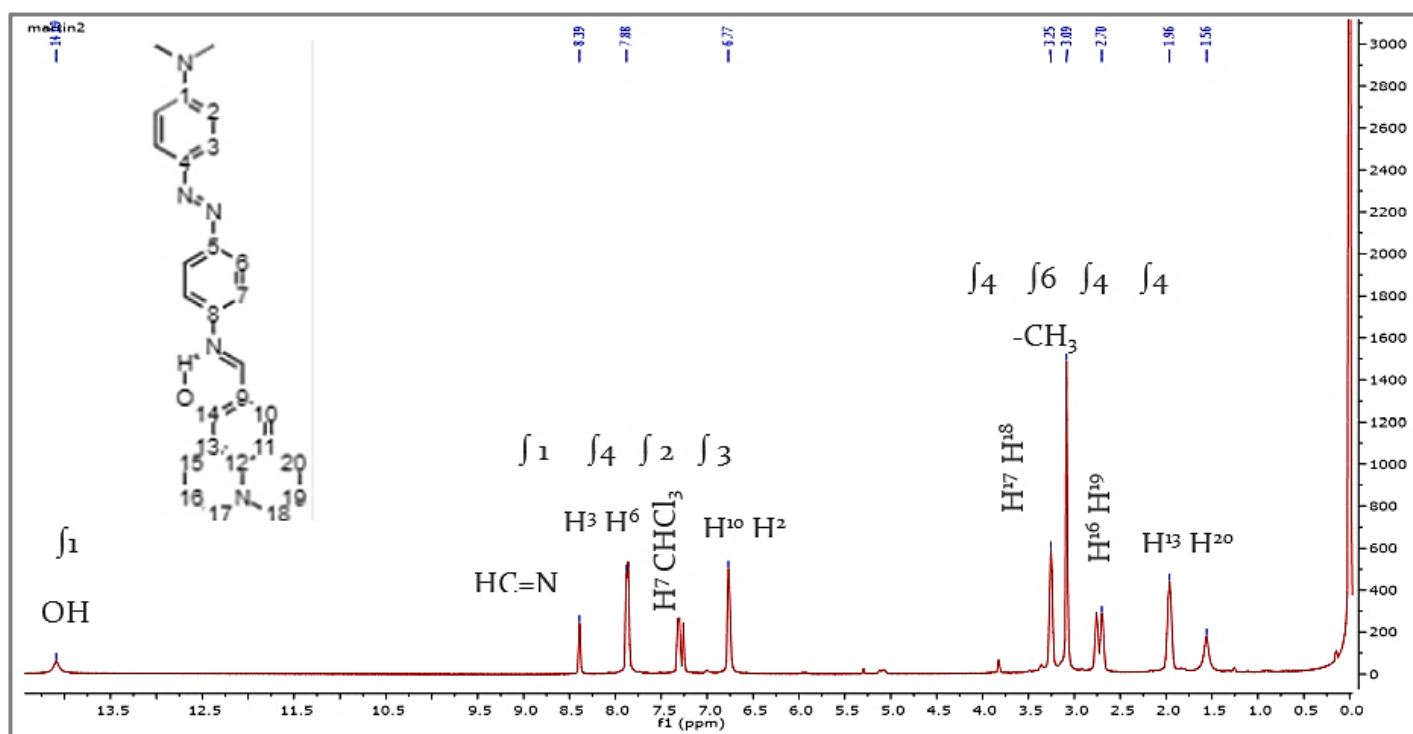


Figura 19. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del ligante.

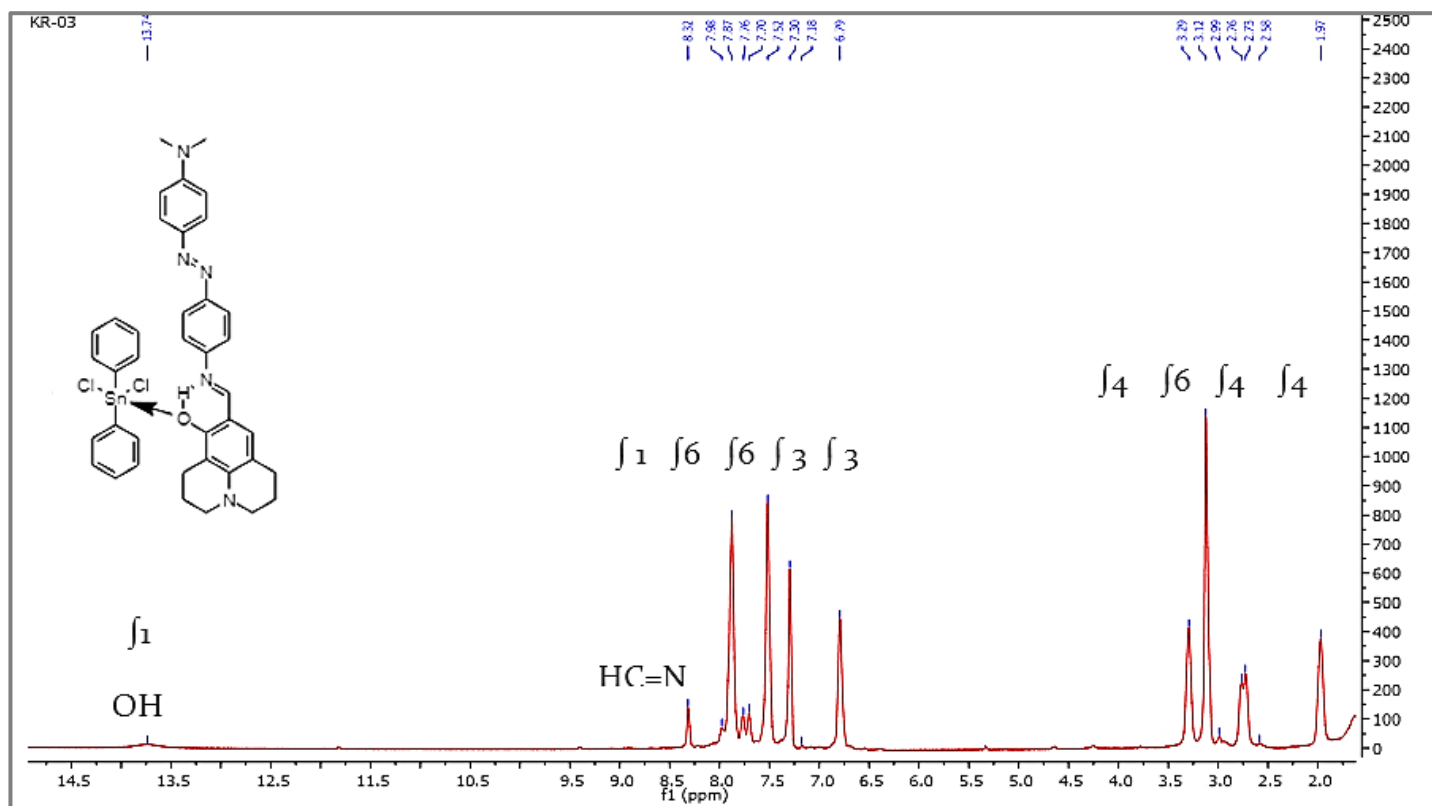


Figura 20. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo de Sn (IV).

### 7.2.3 Cristalografía de Rayos X

El ligante se sometió a una prueba de cristalografía de RX; la *Tabla 2* resume los parámetros cristalográficos encontrados. En la *Figura 21* se muestra el diagrama del arreglo espacial obtenido.

Ligante	
Fórmula empírica	$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}$
Masa molar (g/mol)	439.56
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 21/h
A	13.3402
B	14.3288
C	13.7057
$\beta$ (°)	118.151
V ( $\text{Å}^3$ )	2309.9
Z	4
F(000)	936.0

Tabla 2. Parámetros cristalográficos del ligante.

Se observó que tiene una estructura monoclinica con un grupo espacial  $P2_1/h$ , este dato es importante para poder conocer qué tipo de empaquetamiento se tendría en estado sólido y qué arreglos estructurales podría tener el compuesto al interactuar con otra sustancia o interfase.

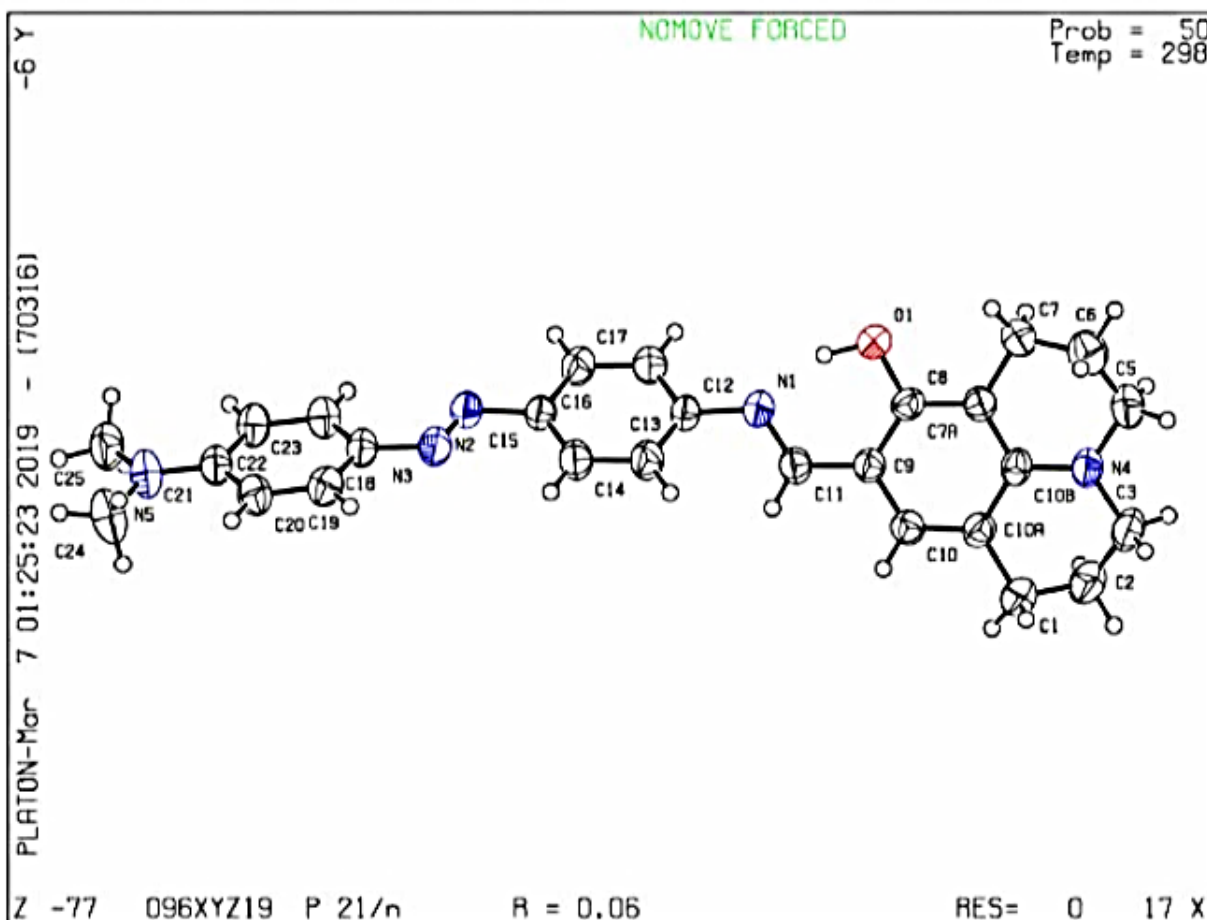
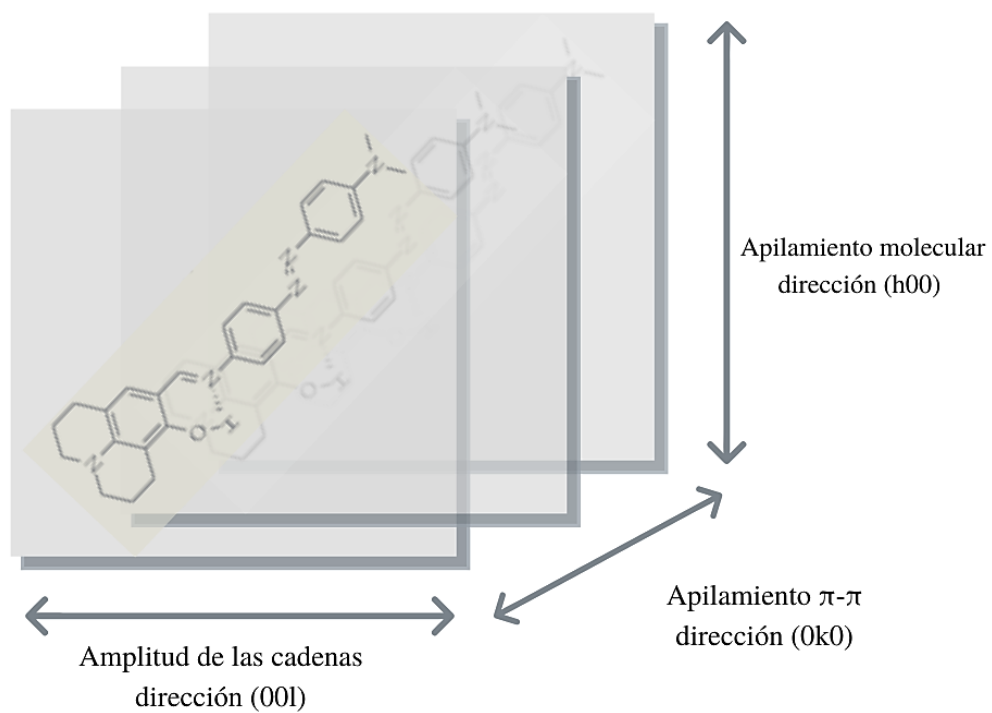


Figura 21. Diagrama de cristalografía de rayos X del ligante.

Los parámetros cristalográficos de la *Tabla 2*, nos ayudan a hacer modelos moleculares de un posible arreglo en el estado sólido, donde el parámetro  $B = 14.3288 \text{ \AA}$  relacionado a la dirección  $(0k0)$ , es importante para predecir las propiedades de transferencia de carga entre monocapas del compuesto cuando es depositado en algún sustrato como se muestra en la *Figura 22*, no obstante también se debe tomar en cuenta la planaridad y la afinidad de la molécula con el sustrato para hacer una predicción más certera de dicho arreglo tridimensional.<sup>[31]</sup>



*Figura 22. Esquema cristalino del ligante en capas en un sustrato.*



## 7.2.4 Propiedades Fotofísicas

Recordaremos que para estudiar las propiedades fotofísicas de los materiales, nos basamos en la espectroscopia Ultravioleta-Visible, ya que nos permite conocer la energía del *band gap* y la capacidad de un material para absorber energía y su dependencia con la energía de transmitancia en la región del visible. Los espectros obtenidos se presentan a continuación:

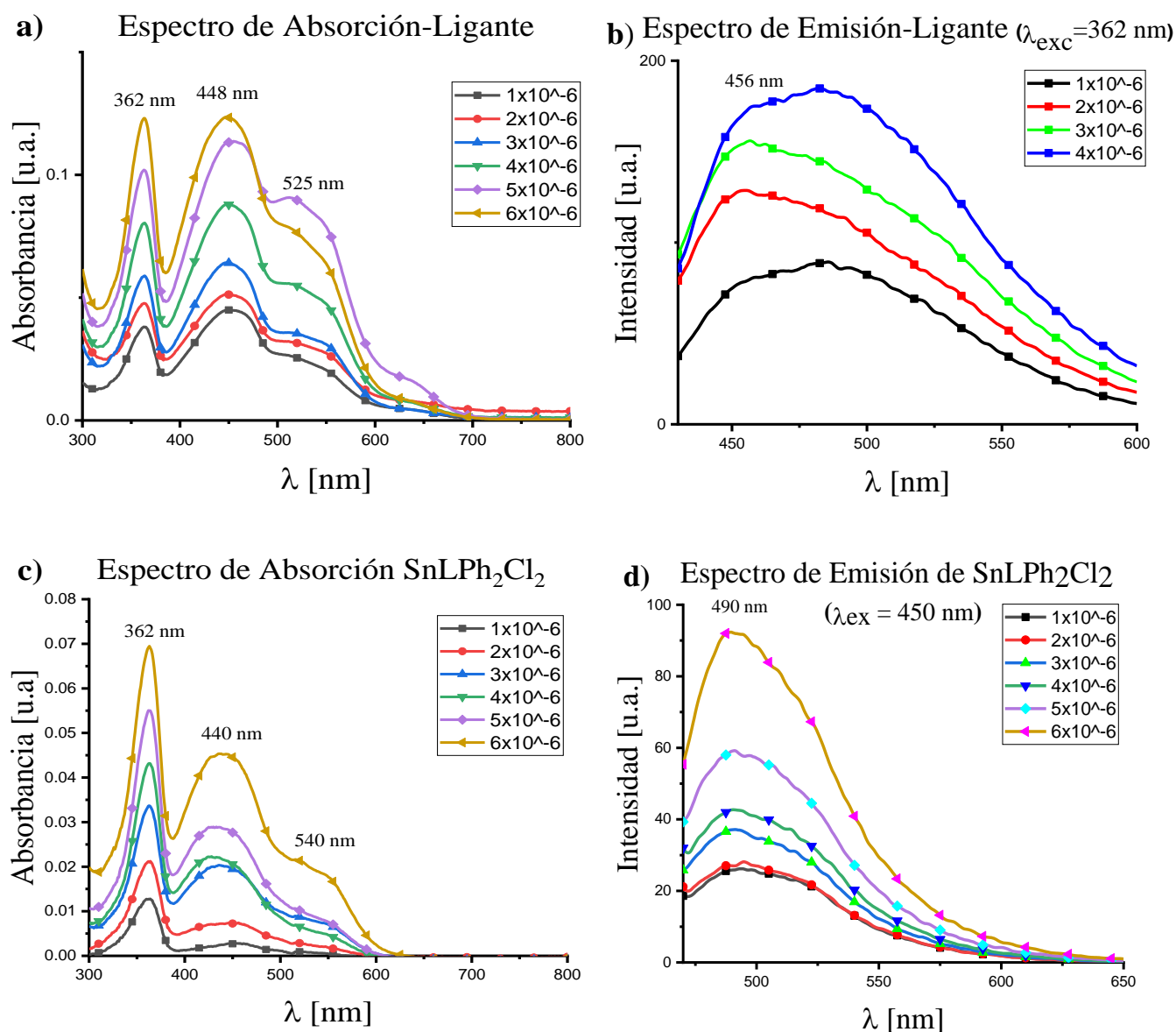


Figura 23. Espectro de absorción a) y emisión b) de Ligante en cloroformo; espectro de absorción c) y emisión d) de complejo (SnLPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) en cloroformo.

En ambos compuestos se aprecia el máximo de absorbancia en 362 nm que se atribuye a la hidroxijulolidina.<sup>[44]</sup> Una segunda señal se observa en 448 nm (ligante) y 440 nm (complejo) debido

a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo azo,<sup>[45]</sup> y por último, encontramos una tercera banda a 525 nm (ligante) y 540 nm (complejo) que se atribuye a los demás sistemas aromáticos.<sup>[45]</sup> El corrimiento de Stokes de la última banda al comparar los espectros de absorción, indican que la coordinación favorece las transiciones electrónicas de los sistemas aromáticos de la molécula ya que disminuye la energía de absorción.

En la tabla 3 se comparan las propiedades ópticas de la base de Schiff y su derivado de estaño, en la cual se observa que dichas características están definidas por el ligante ya que los espectros son parecidos antes y después de la coordinación:

Compuesto	Disolvente	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{Abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{Emi}}$ (nm)	$\epsilon$ (L/mol)	$E_g^{\text{Opt}}$ (eV)
Ligante	CHCl <sub>3</sub>	362, 448, 525	456	12552	2.36
LSnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	362, 440, 540	490	3081.71	2.30

Tabla 3. Propiedades ópticas del ligante y su complejo de Sn (IV).

El band gap va a estar definido por la transición de menor energía, debido a que empíricamente el comportamiento fluorescente de las moléculas se presenta con mayor frecuencia en las transiciones de más baja energía que suelen ser del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , en nuestros compuestos se encuentran en 525 nm para el ligante y 540 nm para el complejo; los cuales se hallan dentro del intervalo de los semiconductores pues el band gap del ligante es de 2.36 eV y el del complejo es de 2.30 eV. Además, se observa que el ligante tiene un mayor coeficiente de absortividad molar, es decir, tiene mejor capacidad para absorber energía comparado con el complejo, lo cual es una característica que se busca en un material para aplicaciones en optoelectrónica, que se describirá a continuación. (Figura 24)

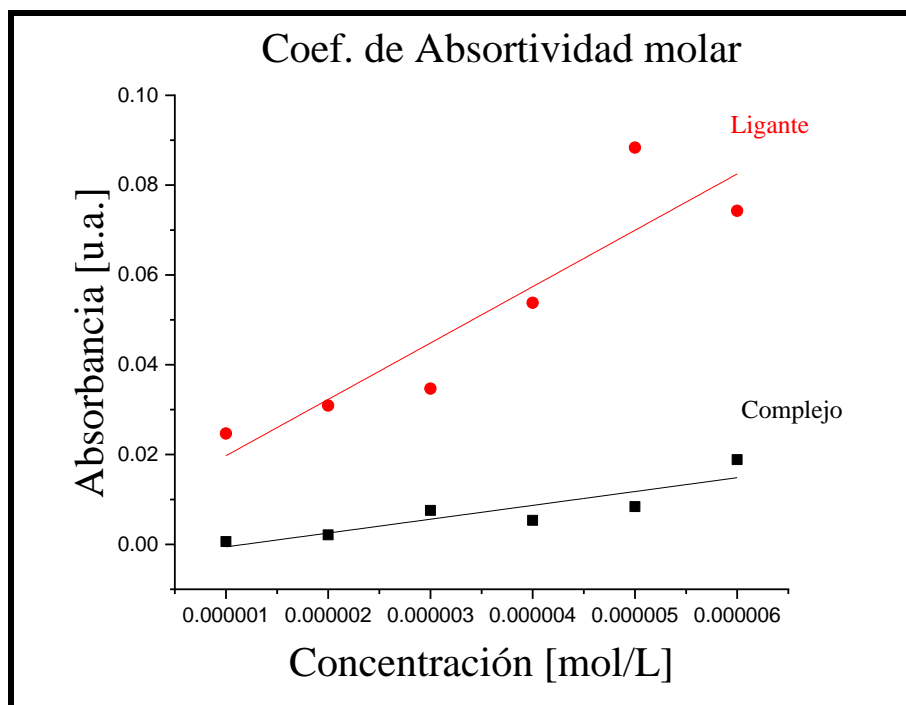


Figura 24. Gráfico para la obtención de los coeficientes de absorción del Ligante y se complejo de Sn (IV).

Se sabe que, en la mayoría de los dispositivos optoelectrónicos orgánicos, el *band gap* no es lo suficientemente pequeño como para permitir que la mayoría de la luz que incide sobre ellos sea absorbida; por lo que un estudio en 2007 demostró que la mayoría de la luz solar se concentra en el visible y el infrarrojo cercano, por lo tanto, las moléculas que se utilizan en optoelectrónica que se usen como sensores deberán tener un espectro de absorción que coincida con el del Sol. De la *Figura 25* se concluye que, las moléculas eficientes deberán poseer un *band gap* de 1.1 eV (1100 nm) para absorber el 77% de la radiación solar en la tierra, y sabiendo que la mayoría de los semiconductores orgánicos poseen un *band gap* mayor a 2.0 eV (600 nm), nos limita a una posible absorción del 30%.<sup>[46]</sup> Afortunadamente, el coeficiente de absorción de los materiales orgánicos es mucho mayor que el de semiconductores inorgánicos cuando elaboramos películas muy delgadas del orden de 100 nm, logrando absorber entre un 60-90% si usamos además, un contacto posterior con propiedades reflectantes.<sup>[47]</sup> Esto explica por qué el hecho de que el ligante tenga un coeficiente de absorción mayor al de su complejo de Sn (IV), lo hace tener mejores características optoelectrónicas hasta el momento.

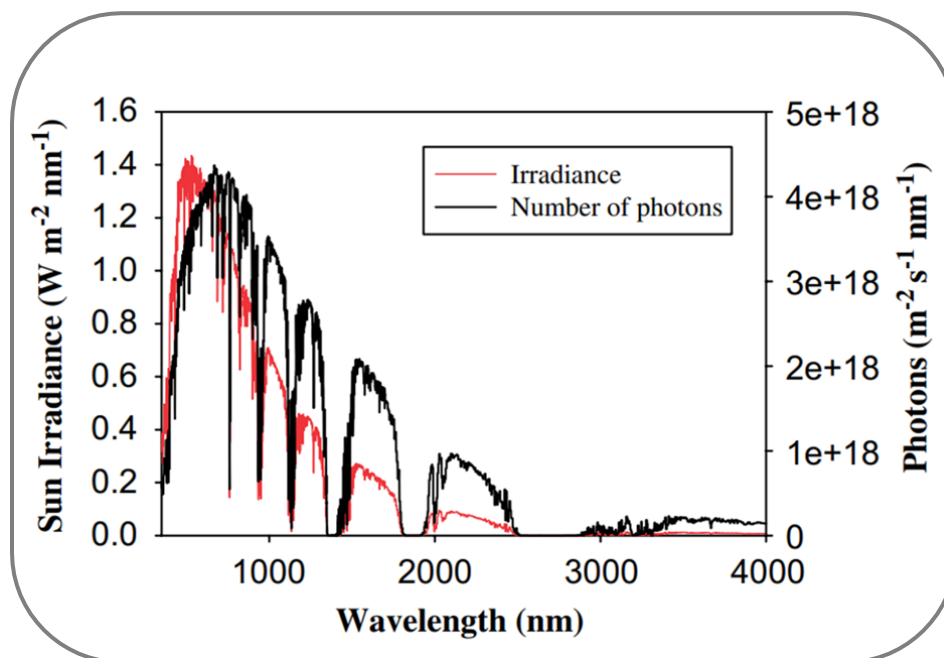


Figura 25. Irradiación solar (rojo) y número de fotones (negro) como función de longitud de onda. [46]

De manera general, nuestros compuestos tienen una buena primera aproximación del *band gap* y coeficiente de absortividad deseado para utilizarlos en optoelectrónica, sin embargo, analizaremos posteriormente sus propiedades fisicoquímicas como películas delgadas para saber si podemos optimizar sus propiedades ópticas con un arreglo en estado sólido.

### 7.2.5 Estudio de películas delgadas

- Espectroscopía UV-vis

Las películas delgadas obtenidas mediante *spin coating* a diferentes rpm se hicieron a 2 condiciones diferentes:

**SC-1:** se refiere al uso del *Spin Coater*, con un depósito de 250  $\mu\text{L}$  de la muestra sobre el sustrato, llevado a 2000 rpm durante 1 minuto.

**SC-2:** se refiere al uso del *Spin Coater*, con un depósito de 100  $\mu\text{L}$  de la muestra sobre el sustrato, llevado a 300 rpm durante 1 minuto.

Lo que se observa en el espectro de absorción (*Figura 26*), es el corrimiento de Stokes de las bandas en ambos compuestos, lo que indica que el arreglo molecular que toman los compuestos en estado sólido favorece la disminución de la brecha energética, haciéndose más evidente en el complejo;

sin embargo, las intensidades de absorción en el complejo disminuyen drásticamente, por lo que a pesar de que el band gap se reduce, su capacidad de absorción también se ve disminuida debido a que la cantidad de moléculas que se encuentran en la película es menor. Como vimos en la sección anterior, un material para aplicaciones en optoelectrónica debe tener un coeficiente de absorción grande para poder absorber energía solar, dicha característica se relaciona directamente con la intensidad de absorción de las bandas, por lo que al disminuir estas últimas, el coeficiente de absorción se verá afectado de manera negativa.

Además, se observa que en el ligante desaparece la última banda de absorción, posiblemente debido a un efecto de saturación electrónica para llevar a cabo dicha transición, debido posiblemente al nuevo arreglo molecular.

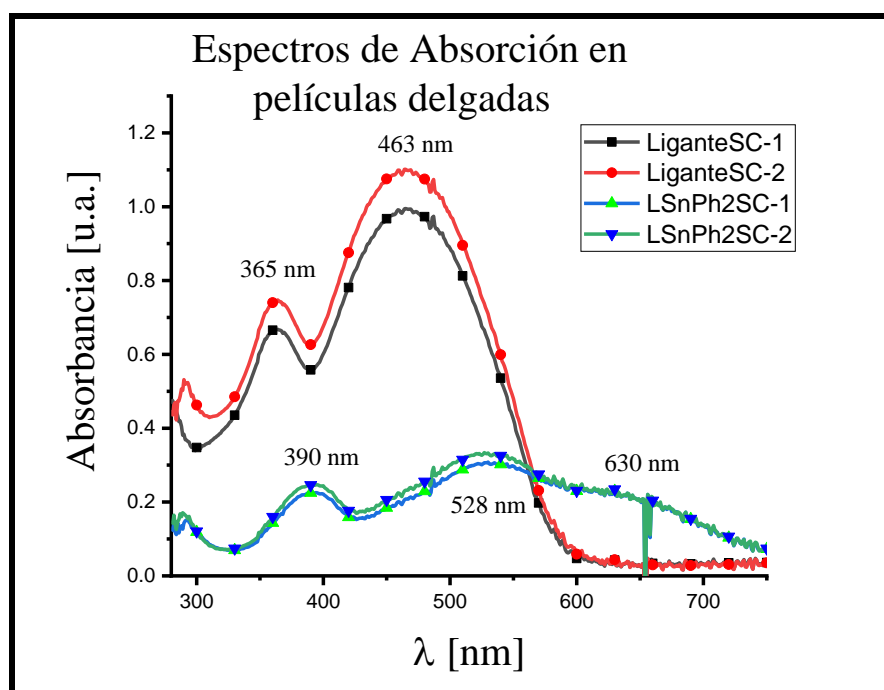


Figura 26. Espectro de absorción de las películas delgadas del ligante y su complejo de Sn (IV). Donde: SC-1 corresponde a 250  $\mu\text{L}$  de muestra centrifugada a 2000 rpm y SC-2 a 100  $\mu\text{L}$  de muestra centrifugada a 300 rpm, ambos casos durante 1 min.

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{Abs}}$ disolución (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{Opt}}$ (eV)
Ligante	365, 463	2.68
LSnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	390, 528, 630	1.97

Tabla 4. Propiedades ópticas del ligante y su complejo de Sn (IV) en películas delgadas.

Así mismo, se observa que, a mayor cantidad de muestra depositada en el sustrato, aumenta la intensidad de absorción en el caso del ligante, por lo que, a estas condiciones las propiedades ópticas se favorecen. Por otro lado, en el caso del complejo, aunque las intensidades de absorción son ligeramente similares, ocurre lo contrario, a mayor concentración, disminuye la capacidad del complejo para absorber fotones; esto quiere decir que la estructura molecular del compuesto de coordinación no favorece un arreglo adecuado en películas delgadas que incrementen las capacidades ópticas de dicho compuesto.

Por otro lado, al realizar las pruebas de fluorescencia, se encontró que, para obtener los espectros de emisión, la  $\lambda_{\text{excitación}}$  cambia con respecto a los máximos de absorción. Esto ocurre debido a los diferentes procesos de relajación que sufren los sistemas electrónicos durante la absorción y la emisión, que pueden ser pérdidas de energía vibracional o transiciones interbanda. Estos fenómenos hicieron que el rendimiento cuántico no se pudiera calcular por un método indirecto, sin embargo, en el **Anexo A** se describe una metodología experimental que considera dichos efectos, y que podría usarse para futura experimentación.

- **Microscopía óptica**

Para conocer más sobre la morfología y topografía de las películas obtenidas, se hizo el análisis por microscopía óptica, en la *Figura 26* se observan las imágenes vistas con un microscopio estereográfico, en donde a simple vista se observa que las películas hechas del *ligante* son más homogéneas que las del *complejo*, esto explica porqué las propiedades ópticas del complejo se ven afectadas al formar películas delgadas, puesto que el arreglo no muestra un ordenamiento óptimo para la transferencia de electrones en estado sólido; sin embargo, es posible que al disminuir las revoluciones por minuto durante el *spin coating*, se puedan obtener películas más uniformes para el caso del complejo.

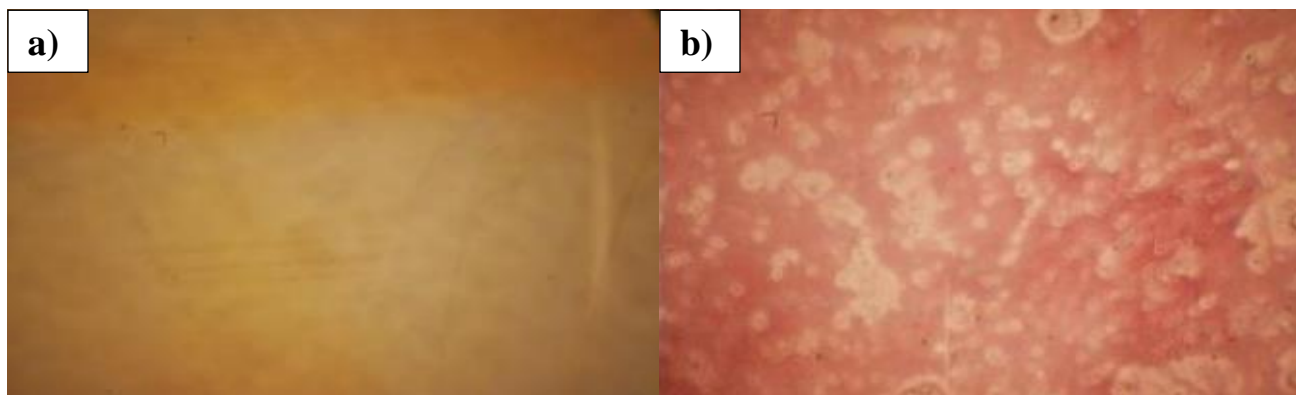


Figura 27. Imágenes estereográficas del Ligante a) y del complejo b)

- **Microscopia Electrónica de Barrido**

Para relacionar las propiedades ópticas con el arreglo molecular de los compuestos en películas delgadas, se estudió la morfología de las películas delgadas con ayuda de un microscopio electrónico de barrido. Para ello, se escogieron las películas del ligante y del complejo que presentaron mayor intensidad de absorción.

Las micrografías obtenidas se muestran a continuación:

**Ligante**

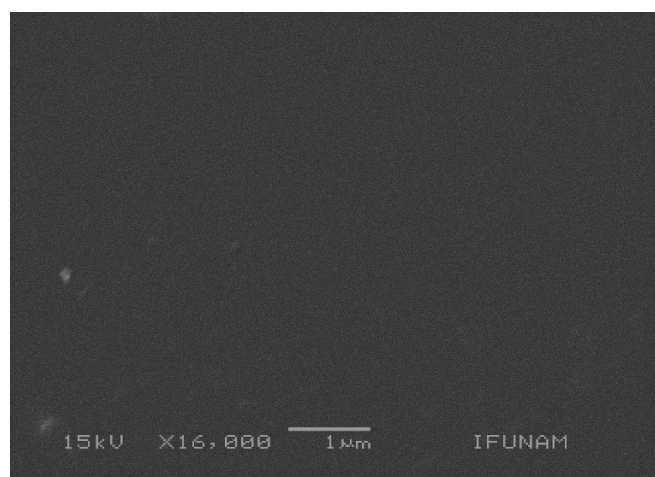
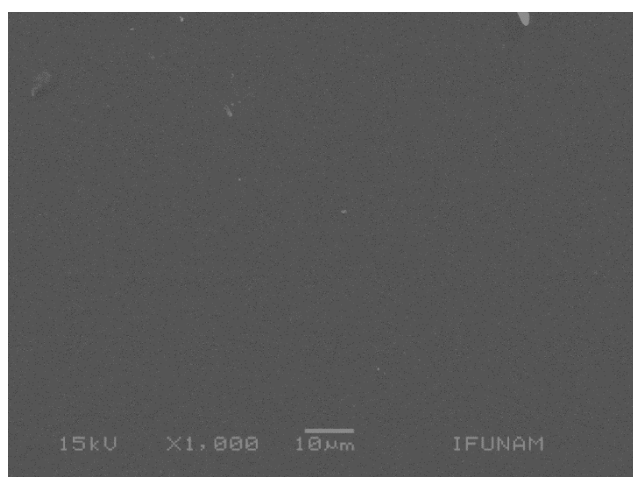


Figura 28.1 Imágenes de SEM, a diferentes aumentos del Ligante.

## Complejo

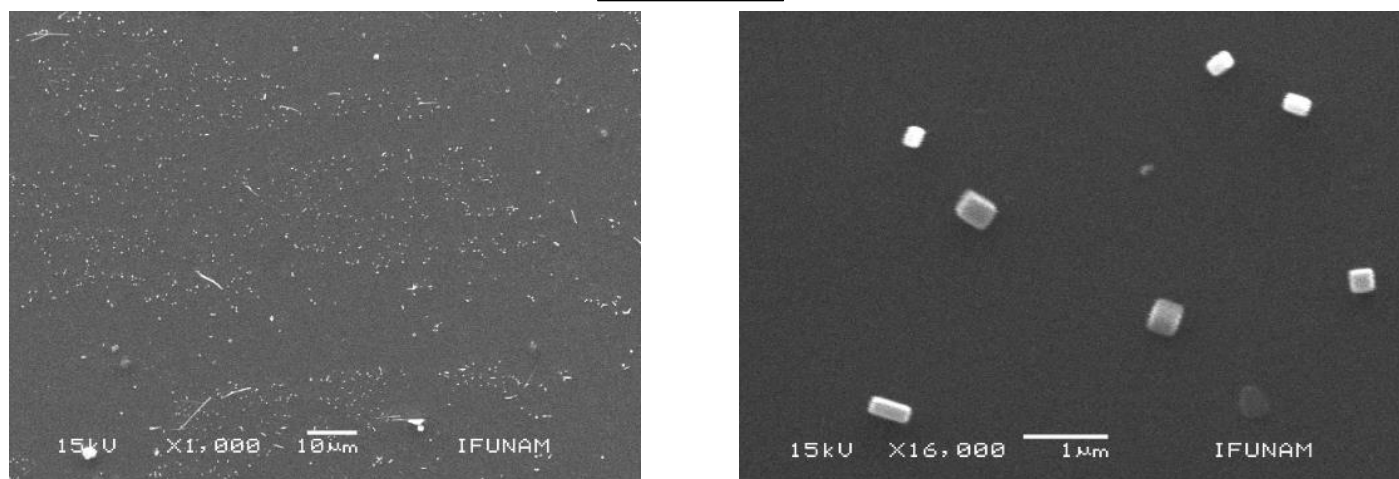


Figura 28.2 Imágenes de SEM, a diferentes aumentos del complejo de Sn (IV)

Como se puede observar en la *Figura 28.1* y *28.2*, las películas del ligante son muy uniformes mientras que las del complejo no, pues hay varios agregados en la superficie, como ya se ha comentado, esto desfavorece las propiedades ópticas del complejo en estado sólido, pues la superficie no es homogénea, provocando que la transferencia electrónica tampoco lo sea y disminuya.

En el año 2013 el término de enlace tetrel (TB) fue empleado por primera vez por A. Bauzá, T.J. Mooibroek, A. Frontera y otros científicos para referirse a la interacción entre un átomo del grupo 14 de la tabla periódica y un anión o base de Lewis. Esta interacción determina la estructura en sólidos cristalinos de derivados de organoestaño.<sup>[48]</sup>

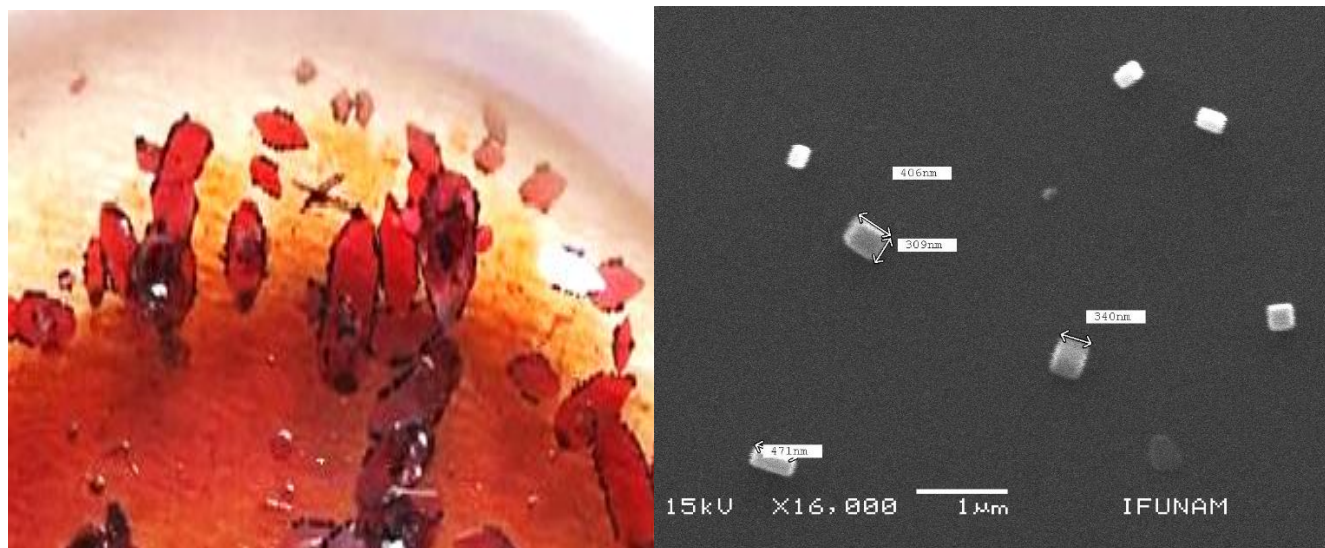
Se ha demostrado tanto teórica como experimentalmente que los elementos del grupo 14 de la tabla periódica son capaces de actuar como sitios electrofílicos y tener interacciones con nucleófilos o pares de electrones libres. Se ha demostrado que los contactos estrechos entre Sn y los átomos que poseen un par solitario son muy comunes.<sup>[49]</sup>

Los enlaces de tipo hueco-s donador (TB) que se forman repercutirán tanto en las conformaciones como en el empaquetamiento de derivados de organoestaño, hecho que ha sido aprovechado en la Ingeniería molecular. Recientemente, se observó que este tipo de interacciones son susceptibles al impedimento estérico y solamente se observan en compuestos de estaño sustituidos por grupos no voluminosos como grupos metilos, porque al cambiarlos por grupos fenilo el acceso al hueco s del átomo de estaño se pierde.<sup>[50]</sup> Las interacciones intermoleculares tipo enlace tetrel se observan también en estructuras cristalinas de derivados de órgano estaño que permiten ensamblajes supramoleculares 1D/2D/3D.



Por lo tanto, los agregados que se formaron pueden deberse a interacciones intramoleculares de tipo tetrel entre los pares de electrones del oxígeno de tipo fenólico del ligante y el Sn que fungió como electrófilo. Por otro lado, las interacciones intermoleculares tipo tetrel también pudieron favorecer la formación de ensamblajes supramoleculares que promueven la formación de agregados. Por lo que como una posible mejora se sugiere utilizar el dióxido de difenil estaño para formar el complejo con el ligante lo que desfavorecería la formación de agregados por interacciones intermoleculares tipo tetrel.

En la *Figura 29* se comparan los cristales de ambos compuestos, los del ligante son de morfología rómbica y laminar, en cambio los cristales encontrados en SEM del complejo presentan una morfología cúbica del orden de nanómetros, estos cambios estructurales son importantes ya que refuerza la hipótesis de porqué las propiedades ópticas del ligante son más favorables comparadas con el complejo, esto quiere decir que, el arreglo cristalino del ligante permite la alta movilidad electrónica y con ello una transferencia electrónica más eficiente, mientras que la estructura cristalina del complejo, que posiblemente se encuentre como agregado molecular, desfavorece dichos procesos.



*Figura 29. Fotografía de cristales del ligante (izq.) y micrografía SEM de cristales del complejo SnLPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (der.).*

- **Microscopía de Fuerza Atómica de películas delgadas**

En la *Figura 30* se observan de lado izquierdo las micrografías de fase de los compuestos (contraste composicional) y del lado derecho las micrografías que muestran la topografía (rugosidad), donde se vuelve a observar que las películas de ligante son más uniformes que las del complejo, puesto que se ven sólo unos cuantos cúmulos de compuesto, mientras que en las películas del complejo

se observan 2 fases que en la topografía se observan mejor como formas cristalinas, lo cual tiene sentido puesto que en SEM también se observaron cristales.

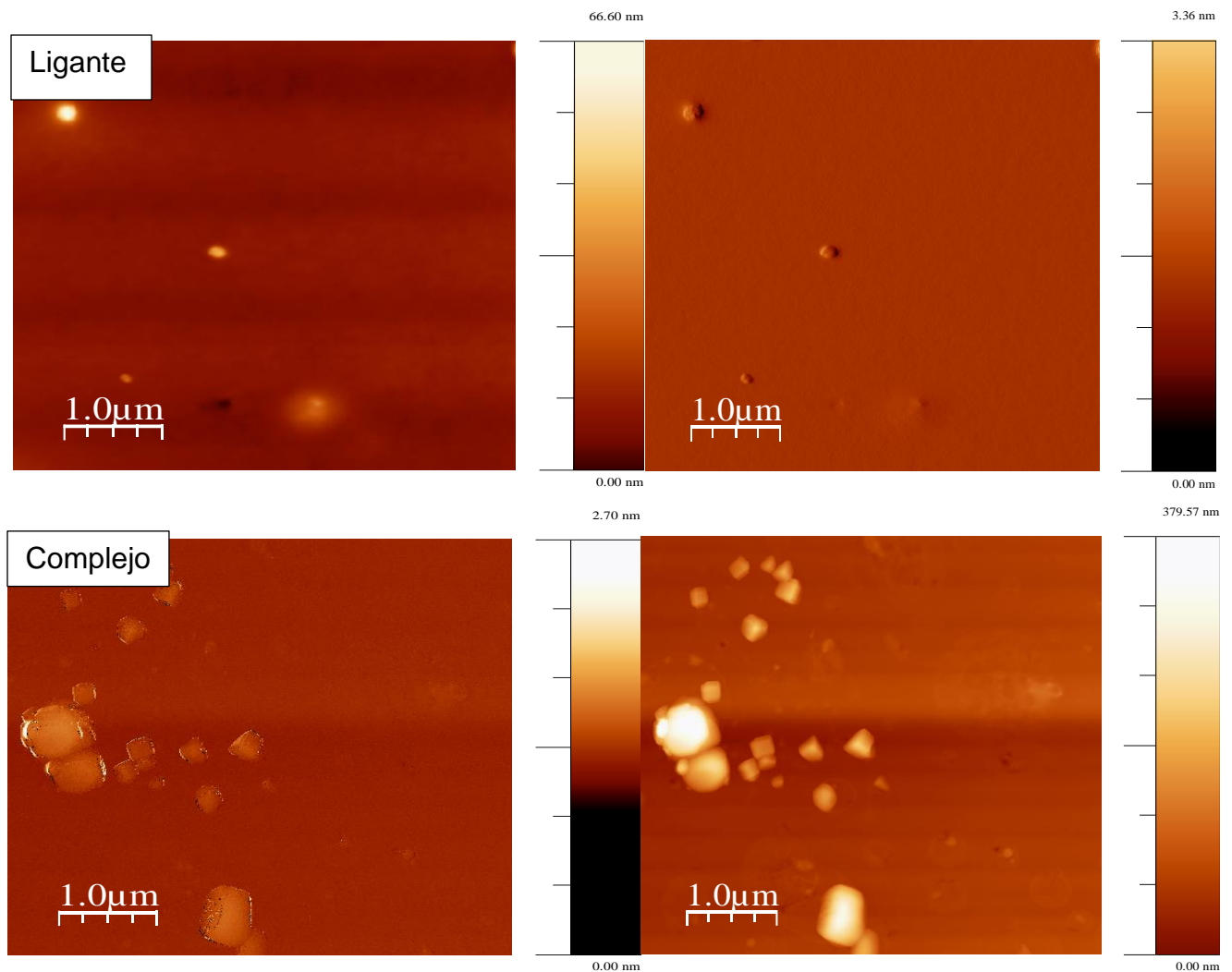


Figura 30. Imágenes de AFM en modo fase y topografía del Ligante (arriba) y su complejo de Sn (IV) (abajo).

A mayor aumento, se tomaron las medidas promedio del grosor de las películas, donde tanto para el ligante como para el complejo, la media del grosor es de 100 nm, lo cual es un espesor que cae en el rango de películas delgadas para aplicaciones en optoelectrónica.<sup>[47]</sup> (Figura 31)

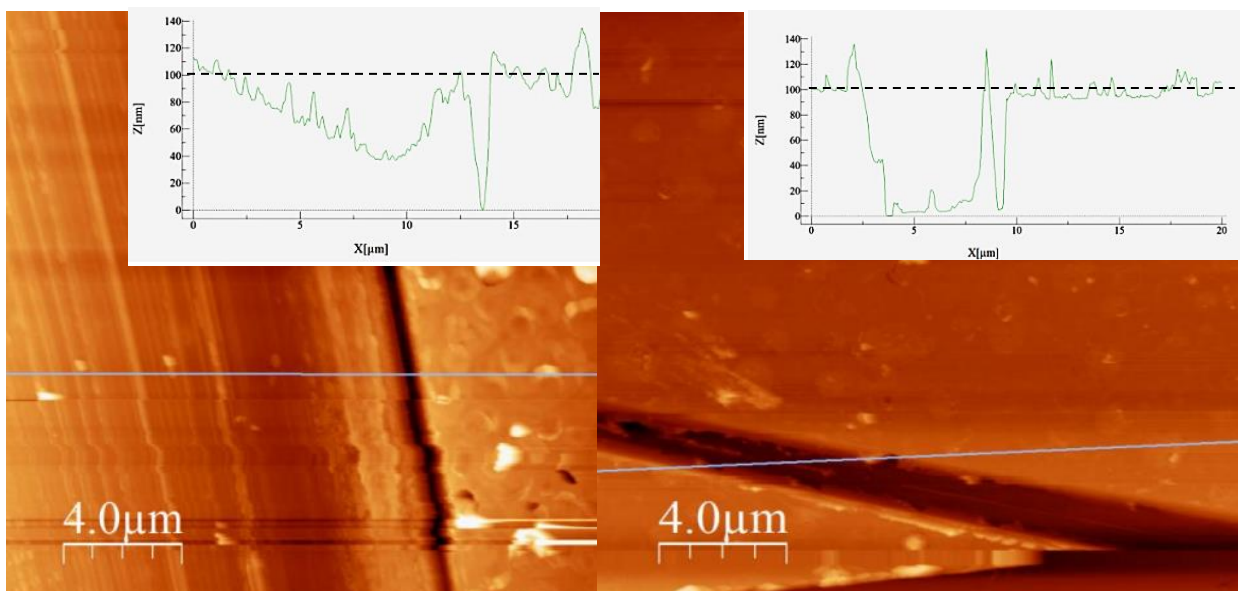


Figura 31. Imágenes de AFM con su respectivo gráfico topográfico del Ligante (izq.) y su complejo de Sn (IV) (der).

## 8 CONCLUSIONES

- Se pudo llevar a cabo la síntesis de una base de Schiff derivada de la N,N-dimetil-4,4'-diazanilina y la 9-formil-8-hidroxijulolidina.
- El ligante tiene una conjugación electrónica lo suficientemente alta para conferirle propiedades luminiscentes, favorecidas a la interacción intramolecular entre el hidrógeno fenólico y el nitrógeno donde se formó la imina correspondiente.
- Se logró coordinar al ligante con el diclorodifenilestaño (IV), dicha coordinación se llevó a través de una interacción entre el estaño y el oxígeno del grupo hidroxilo del ligante.
- El ligante sintetizado y su complejo derivado de Sn (IV) presentan mejores propiedades ópticas en películas delgadas que en disolución, debido al arreglo estructural obtenido por la técnica de SC.

- Se pudo observar en SEM y AFM la cristalización a nanoescala del complejo, donde se observan cristales casi cúbicos, lo que confirma la reacción debido a un cambio en el arreglo cristalino previo.
- El ligante sintetizado y su complejo derivado de Sn (IV) presentan mejores propiedades ópticas en películas delgadas que en disolución, debido al arreglo estructural obtenido por la técnica de SC.
- El ligante es un mejor candidato a tener una posible aplicación a celdas solares ya que tiene un band gap menor, mayor coeficiente de absortividad y la capacidad de formar películas delgadas más homogéneas.

## 9 REFERENCIAS

---

- [1] Pereyre, Michel, Jean-Paul Quintard, and Alain Rahm. "Tin in organic synthesis". *Butterworth-Heinemann*, **2013**., pp: 3-9.
- [2] Davies, Alwyn G. "Organotin chemistry". *John Wiley & Sons*, **2006**. pp: 1-7.
- [3] Awang, N.; Mokhtar, N.; Zin, N. M.; Farahana, K. N. "Antibacterial activity of organotin (IV) methyl and ethyl cyclohex-ylthiocarbamate compounds". *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, 7, 379–383.
- [4] Shneshil, M. A., & Saleem, A. J. "Synthesis and antibacterial activity of some novel Schiff's bases". *Biochem. Cell.* **2018**. Arch, 18(1), 643-647.
- [5] Gerasimchuk Nikolay, Tiffany Maher, Paul Durham, Konstantin V. Domasevitch, Janet Wilking y Andrew Mokhir. "Tin (IV) cyanoximates: synthesis, characterization, and cytotoxicity." *Inorganic chemistry*, **2007**. 46(18), 7268-7284.
- [6] Mishra, N., & Kumar, D. "Coordination chemistry of Schiff base tin complexes". *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2014**. 40(6), 343-357.
- [7] Mejia-Rivera, F. J., Alvarado-Rodríguez, J. G., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Jancik, V., Moreno-Esparza, R., & Pandiyan, T. "Synthesis, X-ray diffraction, and density functional studies of tin (IV) compounds containing a pincer-type SNS ligand". *Structural Chemistry*, **2015**. 26(1), 189-198.
- [8] Greenwood, Norman Neill y Alan Earnshaw. "Chemistry of the Elements". *Elsevier*, **2012**. Cap. 10.
- [9] Hu, L., Wang, H., Xia, T., Fang, B., Shen, Y., Zhang, Q. y Tian, Y. "Two-Photon-Active Organotin (IV) Complexes for Antibacterial Function and Superresolution Bacteria Imaging". *Inorganic chemistry*, **2018**. 57(11), 6340-6348.
- [10] Guzmán-Percástegui, E., Alvarado-Rodríguez, J. G., Cruz-Borbolla, J., Andrade-López, N., Vázquez-García, R. A., Nava-Galindo, R. N., & Pandiyan, T. "Subtle C–H...Hal (Hal= Cl, Br) bonding as predominant synthon in the assembly of supramolecular architectures based on luminescent tin (IV) complexes. Crystallography, Hirshfeld surfaces, DFT calculations, and fluorescence". *Crystal Growth & Design*, **2014**. 14(8), 3742-3757.

- [11] Joffré Encinas, J. E. "Termodinámica de la fusión reductora de estaño". *Revista Metalúrgica UTO*, **2015**. Vol 3.
- [12] Rocha del Castillo." Complejos de Sn (IV) que contienen bases de Schiff de L-dopa y 1,2,4-triazol: síntesis, caracterización y su posible actividad biológica." Tesis para obtener grado de maestría. *UNAM*. **2019**.
- [13] Smith, P.J. "Chemistry of Tin" *Springer Science & Business Media*. **2012**. pág: 32.
- [14] E. Frankland, "On the isolation of organic radicals" *J. Chem. Soc.*, **1849**, 2, 263.
- [15] E. Frankland, "On a new series of organic bodies containing metals" *Phil. Trans.*, **1852**, 142, 417.
- [16] Nicholson, J. W. "The early history of organotin chemistry". *Journal of Chemical Education*, **1989**, 66(8), 621.
- [17] G. B. Buckton, "On the isolation of the organo-metals, mercuric, stannic and plumbic ethyls and observations on some of their derivatives" *Phil. Trans.*, **1859**, 149, 417.
- [18] E. Frankland. "Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten" *Liebigs Ann. Chem.*, **1853**, 85, 329.
- [19] E. A. Letts y J. N. Collie. "On a new method for the preparation of tin tetrethyl" *Phil. Mag.*, **1886**, 22, 41.
- [20] Tabassum, S., Mathur, S., Arjmand, F., Mishra, K., & Banerjee, K. "Design, synthesis, characterization and DNA-binding studies of a triphenyltin(IV) complex of N-glycoside (GATPT), a sugar based apoptosis inducer: in vitro and in vivo assessment of induction of apoptosis by GATPT". *Metallomics*, **2012**, 4(2), 205–217.
- [21] Li, Q.; Yang, P.; Hua, E.; Tian, C. J." Diorganotin (IV) antitumour agents. Aqueous and solid-state coordination chemistry of nucleotides with  $R_2SnCl_2$ ". *Coord. Chem.* **1996**, 40 (3), 227-236.
- [22] Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Couce, M. D.; Ellena, J.; Sanchez, A.; Sanchez, J. L.; Sordo, J.; Taboada, C. "The reaction of dimethyltin (IV) dichloride with Thiamine diphosphate ( $H_2TDP$ ): synthesis and structure of  $[SnMe_2(HTDP)(H_2O)]Cl \cdot H_2O$ , and possibility of a Hitherto". *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (6), 1957-1963.

- [23] Li, Q.; Yang, P.; Wang, H.; Guo, M. J. "Diorganotin (IV) antitumor agent (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>(phen)/nucleotides aqueous and solid-state coordination chemistry and its DNA binding studies". *Inorg. Biochem.* **1996**, 64 (3), 181-195.
- [24] Arakawa, Y. "Invasion of biofunctions by organotins-immune system, brain nervous system and endocrine system" *Biomed. Res. Trace Elem.* **2000**, 11(3), 269-286.
- [25] Munawar, K. S., Haroon, S. M., Hussain, S. A., & Raza, H. "Schiff bases: multipurpose pharmacophores with extensive biological applications". *Journal of Basic and Applied Sciences*, **2018**, 14, 217-229.
- [26] Renard, Laetitia, Hicham Elhamzaoui, Bernard Jousseume, Thierry Toupance, Guillaume Laurent, François Ribot, Hassan Saadaoui et al. "Low-temperature H<sub>2</sub> sensing in self-assembled organotin thin films." *Chemical Communications*, **2011**, 47(5), 1464-1466.
- [27] Elhamzaoui, Hicham, Bernard Jousseume, Hocine Riague, Thierry Toupance, Philippe Dieudonné, Cécile Zakri, Maryse Maugey, and Hassan Allouchi. "Self-assembled tin-based bridged hybrid materials." *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126(26), 8130-8131.
- [28] García-López, M. C., Muñoz-Flores, B. M., Jiménez-Pérez, V. M., 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, 188-196.
- [29] Lakowicz, J. R. "Introduction to fluorescence. In Principles of fluorescence spectroscopy" *Springer, Boston, MA.* **1999** (pp. 1-23).
- [30] EcuRed contributors. "Optoelectrónica orgánica". **2019**, visitado en: [https://www.ecured.cu/index.php?title=Optoelectr%C3%B3nica\\_org%C3%A1nica&oldid=3533756](https://www.ecured.cu/index.php?title=Optoelectr%C3%B3nica_org%C3%A1nica&oldid=3533756)
- [31] Boudaris W., Bryan. "Characterizing device parameters in OPV's" Curso EDx. Archivo PPT recuperado el 20 de febrero de **2020**.
- [32] Ostroverkhova, O. "Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications". *Chemical reviews*, **2016**, 116(22), 13279-13412.
- [33] Wade, L.G., Pedrero, A.M. y García, C.B. "Química Orgánica" Pearson Education. **2004**, pp: 40-46.
- [34] Olsen, E.D. "Métodos ópticos de análisis" Reverté. **2016**, pág: 95.

- [35] Nieto, E., Fernández, J. F., Duran, P., & Moure, C. "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones". *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, **1994**, 33(5), 245-258.
- [36] Spooner, Emma. "Spin Coating: A guide to film thickness." 2019, visitado en: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating-film-thickness>
- [37] E. G. Alfred. "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk", *J. Appl. Phys.*, **1958**, (29), 858–862.
- [38] Charles P. Poole y Frank J. Owens "Introducción a la nanotecnología". Reverté. **2007**, pp. 61-63
- [39] Arvizu, J. A. A. "Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnS depositadas por las técnicas CSVT y rocío químico neumático: estudio comparativo". *Instituto Politécnico Nacional, tesis para recibir el doctorado*. **2016**.
- [40] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis". *Springer*, **2017**, pp: 197-205.
- [41] Rajeshwar, K., de Tacconi, N. R., & Chenthamarakshan, C. R. "Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance". *Chemistry of Materials*, **2001**, 13(9), 2765-2782.
- [42] Rosa, E. M. S. P. "*Estudios conformacionales y estereoelectrónicos en iminas derivadas de 2-amino-2-desoialdosas*". *Universidad de Extremadura, tesis para recibir el doctorado*, **2006**.
- [43] Kumar, S., & Nath, M. "New triphenyltin (IV) complexes of flexible tripodal Schiff base ligands: X-ray structural characterization of  $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_3\text{trensar})$ ". *Journal of Organometallic Chemistry*, **2017**, 848, 10-21.
- [44] Huang, Q., Wang, T., & Xiao, N. "Selective monitoring ATP using a fluorogenic Al (III)-probe complex in aqueous medium". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2020**, 229, 117946.
- [45] Kamei, T., Kudo, M., Akiyama, H., Wada, M., Nagasawa, J. I., Funahashi, M., y Uyeda, T. Q. "Visible-Light Photoresponsivity of a 4-(Dimethylamino) azobenzene Unit Incorporated into Single-Stranded DNA: Demonstration of a Large Spectral Change Accompanying Isomerization in DMSO and Detection of Rapid (Z)-to-(E) Isomerization in Aqueous Solution". *European journal of organic chemistry*, **2007**, (11), 1846-1853.



- [46] Lu, Luyao, Tianyue Zheng, Qinghe Wu, Alexander M. Schneider, Donglin Zhao, and Luping Yu. "Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells." *Chemical reviews*, **2015**, 115(23), 12666-12731.
- [47] Nunzi, J.M. "Organic photovoltaic materials and devices". *C.R. Phys*, **2002**, 3, 523-542.
- [48] Bauzá, Antonio, Tiddo J. Mooibroek, and Antonio Frontera. "Tetrel-bonding interaction: rediscovered supramolecular force?." *Angewandte Chemie International*, **2013**, 52(47), 12317-12321.
- [49] Scilabra, Patrick, Vijith Kumar, Maurizio Ursini, and Giuseppe Resnati. "Close contacts involving germanium and tin in crystal structures: Experimental evidence of tetrel bonds." *Journal of molecular modeling*, **2018**, 24(1), 1-18.
- [50] Ullah, Hussain, Brendan Twamley, Amir Waseem, Muhammed Khawar Rauf, Muhammad Nawaz Tahir, James A. Platts, and Robert J. Baker. "Tin... Oxygen Tetrel Bonding: A Combined Structural, Spectroscopic, and Computational Study." *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17(7), 4021-4027.

## ANEXO A. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO

Este anexo pretende dar una guía breve para poder diseñar una metodología óptima para calcular rendimientos cuánticos por el método indirecto en experimentos semejantes al abordado en este trabajo.

Recordaremos que el **rendimiento cuántico** es la relación entre el número de fotones emitidos y absorbidos, es un parámetro que nos ayuda a caracterizar moléculas por su capacidad de fluorescencia. Existen dos métodos para poder calcularlo, uno absoluto y otro indirecto. Para el primer método necesitamos un fluorímetro con una esfera integradora, lo que muchas veces implica una gran inversión instrumental y económica, por ello es más común calcularlo por el método indirecto con ayuda de una sustancia de referencia, la cual debe tener un rendimiento cuántico bien definido, cercano a uno y absorber en un rango cercano al de la muestra. (Tabla A1)

Compuesto	Conc <sup>a</sup> .	Solvente	E. C.	Compuesto	Conc <sup>a</sup> .	Solvente	E. C.
Bisulfato de quinina	0	1 N ác. Sulfúrico	0.55	Eosina	1 x 10 <sup>-5</sup>	Agua	0.12
Bisulfato de quinina	5 x 10 <sup>-3</sup>	1 N ác. Sulfúrico	0.51	Fluoreno	0	Etanol	0.54
Fluoresceína	0	Agua	0.65	Indol	0	Agua	0.45
Fluoresceína	0	0.1M NaOH	0.92	Mesoporfirina	1 x 10 <sup>-5</sup>	Benceno	0.1
Fluoresceína	0	0.1N NaOH	0.85	Naftaleno	0.001	EPA (77°K)	0.34
Fluoresceína	1 x 10 <sup>-5</sup>	NaOH ac.	0.79	Naftaleno	0	Alcohol	0.12
Acriflavina	0	Agua	0.54	2-Naftilamina	2.7 x 10 <sup>-2</sup>	Benceno	0.486
Antraceno	0	Etanol	0.28	1-Dimetilamino-naftaleno-4-sulfonato	0	Agua	0.48
Antraceno	0	Benceno	0.29	2-Naftol	10 <sup>-3</sup>	Agua pH 10	0.21
Antraceno	10 <sup>-3</sup>	Poli(metil metacrilato)	0.24	Perileno	2 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.8
Antraceno	2 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.241	Perileno	5 x 10 <sup>-4</sup>	Poli(metil metacrilato)	0.87
9-bromoantraceno	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.05	Fenantreno	0	Alcohol	0.1
9,10-dibromoantraceno	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.213	Fenol	0	Agua	0.22
9-cianoantraceno	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.796	Feofitina a	0	Benceno	0.175
9,10-difenilantraceno	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.84	Feofitina a	2.5 x 10 <sup>-6</sup>	Metanol	0.13
9,10-difenilantraceno	10 <sup>-3</sup>	Poli(metil metacrilato)	0.83	Proflavina	10 <sup>-4</sup>	Agua pH 4	0.27
Ácido antranílico	8 x 10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.536	Pireno	10 <sup>-3</sup>	Poli(metil metacrilato)	0.61
Ácido metil antranílico	2.7 x 10 <sup>-2</sup>	Benceno	0.549	Rodamina b	0	Etanol	0.97
Benceno	0.003	EPA (77°K)	0.16	Rodamina b	0	Etanol	0.69
Fluorobenceno	0.0032	EPA (77°K)	0.17	Riboflavina	0	Agua	0.26
Clorofila a	0	Benceno	0.26	Rubreno	1 x 10 <sup>-5</sup>	n-Heptano	1.02
Clorofila a	0	Benceno	0.325	Salicilato de sodio	0	Agua	0.28
Clorofila b	0	Metanol	0.06	Tionina	0	0.1 N ácido sulfúrico	0.024
Clorofila b	0	Etanol	0.095	Trifenileno	9 x 10 <sup>-4</sup>	EPA (77°K)	0.03
Difenilhexatrieno	10 <sup>-3</sup>	Benceno	0.75	Eosina	0	0.1N NaOH	0.23

<sup>a</sup> 0 Indica una absorbancia (densidad óptica) a la longitud de onda de excitación igual o menor a 0.05

Tabla A1. Eficiencias cuánticas de fluorescencia en disolución. [Espectrofluorimetría, en ibt.unam.mx]

Una vez elegida nuestra sustancia de referencia podemos calcular el rendimiento con la ecuación A1:

$$\phi_x = \phi_r \frac{m_x}{m_r} \left( \frac{n_x}{n_r} \right)^2 \quad (\text{Ec. A1})$$

Donde:

$\phi$ : es el rendimiento cuántico

$m$ : es el valor de la pendiente obtenida de los gráficos de Intensidad vs Absorbancia

$n$ : es el valor del índice de refracción

Así mismo, los subíndices  $x$  indican que se refieren a la sustancia problema y el  $r$  a los valores para la sustancia de referencia.

Esta metodología requiere de ciertas características instrumentales para lograr obtener buenos resultados. El requisito principal es que, las medidas de absorbancia y emisión se realicen bajo las mismas condiciones de trabajo; es decir, trabajar a la misma  $\lambda_{\text{excitación}}$ , misma apertura de rendijas, así como, mismas concentraciones. Sin embargo, la técnica de fluorescencia es mucho más sensible que la de absorción, así que puede ocurrir que para medir absorción utilicemos concentraciones que en fluorescencia se detecten como saturadas y produzcan un efecto de autoamortiguación o autoabsorción; o viceversa, que las concentraciones que son idóneas para trabajar fluorescencia, no se perciban en UV-vis porque estaríamos trabajando por debajo del límite de detección.

A diferencia de los espectros de absorción, en los de emisión podemos tener algunas distorsiones que necesitamos corregir para poder obtener resultados independientes del dispositivo y poder hacer una comparación correctamente. Algunas de estas distorsiones provienen del instrumento, por ejemplo, la intensidad de fuente de luz, además de que ninguna lámpara tiene dicha intensidad fija para todas las frecuencias; para corregir este defecto se aplica un haz separador después del filtro o monocromador para dirigir una porción de luz a un detector de referencia. También el porcentaje de fotones detectados varía entre detectores, según la longitud de onda y el tiempo, para ello existen diversos modelos matemáticos para calcularlos. La corrección de estos factores instrumentales es un proceso tedioso, sin embargo, se deben considerar para calcular rendimientos cuánticos.

Por otra parte, tenemos distorsiones de la misma muestra que tienen que ver con si la muestra presenta fotodescomposición, pues de esta manera, la intensidad de fluorescencia disminuirá con el tiempo; otro factor puede ser la dispersión de la luz al interactuar con la muestra, por ejemplo, si ocurre una dispersión del tipo Raman, se produce un estado electrónico virtual debido a la luz de excitación, provocando que los electrones vuelvan a un estado basal diferente al inicial. Por último, debemos recordar trabajar a una concentración adecuada, de tal manera que no se produzca un *quenching* por concentración.