



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS BINARIAS,  
TERNARIAS Y CUATERNARIAS ( $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ) A PARTIR DE  
PRECURSORES UNIMOLECULARES TIPO PNC

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. OSCAR LUIS GARCÍA GUZMÁN

Dra. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, JUNIO 2022



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS BINARIAS,  
TERNARIAS Y CUATERNARIAS ( $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ) A PARTIR DE  
PRECURSORES UNIMOLECULARES TIPO PNC

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. OSCAR LUIS GARCÍA GUZMÁN

Dra. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México, junio 2022

## **JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Dra. María de Jesús Rosales Hoz</b>	<b>CINVESTAV, IPN</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dra. Margarita Rivera Hernández</b>	<b>Instituto de Física, UNAM</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dra. América Rosalba Vázquez Olmos</b>	<b>ICAT, UNAM</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dra. Monserrat Bizarro Sordo</b>	<b>Instituto de Inv. en Materiales, UNAM</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Dr. Diego Solís Ibarra</b>	<b>Instituto de Inv. en Materiales, UNAM</b>

**EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO 2-8 DEL EDIFICIO A DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**TUTOR: Dra. Verónica García Montalvo**

**SUSTENTANTE: Oscar Luis García Guzmán**



## AGRADECIMIENTOS

---

A la Universidad Nacional Autónoma de México e Instituto de Química por mi formación académica.

A la UNAM-DGAPA por los fondos otorgados al proyecto PAPIIT “Nuevos compuestos metálicos como precursores para la síntesis de materiales nanoestructurados y compuestos luminiscentes” IN210717.

A la Dra. Verónica García Montalvo por su apoyo y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

Al jurado asignado para la revisión del Proyecto de Investigación.

A los investigadores y técnicos del Instituto de Química/CCIQS de la UNAM:

- \* Al Dr. Jorge Peón Peraltra y a sus alumnos por su asesoría en el manejo del equipo de espectroscopía UV-Vis.
- \* Al M. en C. Simón Hernández Ortega y Dr. Rubén Alfredo Toscano (Difracción de rayos X de monocristal).
- \* A la Dra. Adriana Romo Pérez y a la QFB María del Rocío Patiño Maya<sup>†</sup> (IR).
- \* A la Q. María de la Paz Orta Pérez (IR y análisis elemental).
- \* Al Dr. Francisco Javier Pérez Flores, Dra. María del Carmen García González e Ing. Q. Luis Velasco Ibarra (EI-MS, DART<sup>+</sup>-MS y FAB<sup>+</sup>-MS).
- \* Al Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez, Dra. Ma. Isabel Chávez Uribe, M. en C. Héctor Ríos Olivares, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y Q. María de los Ángeles Peña González (RMN).
- \* A la M. en C. Alejandra Núñez Pineda (TGA/DSC) y Dr. Uvaldo Hernández Baldera (XRD) del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.
- \* Ing. Gladys Edith Cortés Romero, Ing. María Magdalena Aguilar Araiza y José David Vázquez Cuevas (Cómputo).
- \* A la M. en I. Maricruz López López (Disolventes y residuos).
- \* A la Lic. Katy A. Fonseca, Lic. Sandra Guadalupe Rosas Poblano, Fernando Díaz Baez, Fernando Esquivel Quiroz y Maritóna Martínez García (Biblioteca).

A investigadores y técnicos del CINVESTAV Unidad Querétaro:

- \* Al Dr. Omar Jiménez Sandoval, Dr. Sergio Jiménez Sandoval, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo y Abraham Israel Calderón Martínez (Raman y fotoluminiscencia en Estado sólido).
- \* Al Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde (Difracción de rayos X de ángulo rasante).

A los investigadores y técnicos del Instituto de Física de la UNAM:

- \* A la Dra. Margarita Rivera Hernández, Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala y M. en C. R. D. Jaqueline Cañetas Ortega (Microscopía Electrónica).
- \* Al M en C. Manuel Aguilar Franco (programas computacionales).
- \* Al Arq. Diego Armando Quiterio Vargas (Preparación de Muestras).

A Investigadores y técnicos del Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM:

- \* Al Dr. Miguel Muñoz Hernández (XRD).
- \* Al Dr. Nazario López Cruz y Dra. Judith Caballero Jiménez (Entrenamiento en Caja de Guantes).

# ÍNDICE

RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.- ANTECEDENTES .....	1
2.- HIPÓTESIS .....	5
3.- JUSTIFICACIÓN .....	5
4.- OBJETIVOS .....	5
5.- RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	5
5.1.- Síntesis de Protoligandos tipo PNC .....	5
5.2.- Síntesis de Compuestos de Coordinación tipo PNC .....	6
5.3.- Síntesis de Películas Delgadas Binarias, Ternarias y Cuaternarias ( $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ) .....	13
6.- CONCLUSIONES .....	20
7.- BIBLIOGRAFÍA .....	21

## ABREVIATURAS

<b>Á</b>	Ángstrom, $10^{-10}$ m	<b>J</b>	Constante de acoplamiento, Hz
<b>AA-CVD</b>	Depósito químico en fase vapor asistido por aerosol ( <i>aerosol-assisted chemical vapor deposition</i> )	<b>ICDD PDF</b>	Archivo de Difracción de Polvos del Centro Internacional de Datos de Difracción ( <i>International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File</i> )
<b>br</b>	Ancho	<b>m</b>	Multiplete
<b>CVD</b>	Depósito químico en fase vapor ( <i>chemical vapor deposition</i> )	<b>MHz</b>	Megahertz
<b>DSC</b>	Calorimetría de barrido diferencial ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )	<b>nm</b>	Nanómetro, $10^{-9}$ m
<b>dsep</b>	Doble de septupletes	<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>dd</b>	Doble de dobles	<b>PL</b>	Fotoluminiscencia ( <i>photoluminescence</i> )
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón	<b>RMN (NMR)</b>	Resonancia Magnética Nuclear ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
<b>EDX</b>	Análisis por energía de dispersión de rayos X ( <i>energy dispersive X-ray analysis</i> )	<b>s</b>	Singulete
<b>eV</b>	Electronvolts	<b>SSPs</b>	Precursores de una sola fuente, precursores unimoleculares ( <i>single source precursors</i> )
<b>E<sub>g</sub></b>	Brecha prohibida o <i>bandgap</i>	<b>SCXRD</b>	Difracción de rayos X de monocristal ( <i>single-crystal X-ray diffraction</i> )
<b>FESEM</b>	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo ( <i>field emission scanning electron microscopy</i> )	<b>t</b>	Triplete
<b>GIXRD</b>	Difracción de rayos X de ángulo rasante ( <i>grazing incidence X-ray diffraction</i> )	<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
<b>Hz</b>	Hertz	<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-Visible
<b>FT-ATR-IR</b>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (Fourier-transform attenuated total reflection infrared spectroscopy)	<b>μm</b>	Micrómetro
		<b>θ</b>	Ángulo de Bragg
<b>iPr</b>	Isopropilo, $-CH(CH_3)_2$	<b>λ</b>	Longitud de onda

## RESUMEN

En el presente trabajo se expone la síntesis, caracterización y la evaluación térmica como posibles precursores unimoleculares de los compuestos de coordinación tipo PNC  $[M\{Pr_2P(X)NC(S)NC_5H_{10-\kappa^2-X,S}\}_2]$  ( $M = Zn, Cd; X = S, Se$ ); así como la síntesis y caracterización de películas delgadas binarias, ternarias y cuaternarias de calcogenuros metálicos mediante depósito químico en fase vapor asistido por aerosol (AA-CVD).

Los compuestos de coordinación se sintetizaron a partir de la reacción entre  $ZnEt_2$  o  $CdMe_2$  y los ácidos tipo PNC  $Pr_2P(X)NHC(S)NC_5H_{10}$  ( $X = S, Se$ ). Los seis compuestos (protoligandos:  $H-S,S$  y  $H-Se,S$ ; complejos:  $Zn-S,S$ ,  $Zn-Se,S$ ,  $Cd-S,S$  y  $Cd-Se,S$ ) se caracterizaron por FT-IR, RMN multielemental ( $^1H$ -,  $^{13}C\{^1H\}$ -,  $^{31}P\{^1H\}$ - y  $^{77}Se\{^1H\}$ -RMN), análisis elemental, espectrometría de masas y punto de fusión. Se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal para los compuestos  $H-S,S$ ,  $Zn-S,S$ ,  $Cd-S,S$  y  $Cd-Se,S$ . Adicionalmente, el análisis termogravimétrico confirmó la descomposición térmica en un solo paso de los compuestos de coordinación. Los complejos se usaron para el depósito de películas binarias (TF1 y TF8 a partir de  $Zn-S,S$  y  $Cd-S,S$ , respectivamente), ternarias (TF2, TF3 y TF4 a partir de mezclas molares de  $Cd-S,S:Cd-Se,S$ , TF5 a partir de  $Cd-Se,S$  y TF7 a partir de  $Zn-Se,S$ ) y cuaternarias (TF6 a partir de una mezcla molar 1:1 de  $Zn-S,S:Cd-Se,S$ ) mediante AA-CVD a 450 °C. Las películas delgadas se caracterizaron mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X de ángulo rasante (GIXRD), la morfología se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) y las propiedades ópticas se evaluaron por UV-Vis y fotoluminiscencia.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el estudio de las fascinantes propiedades y la gran variedad de posibles aplicaciones de sistemas nanoestructurados como las películas delgadas y los puntos cuánticos (*quantum dots*) es un campo activo dentro de la Química de Materiales. El creciente interés en este tipo de sistemas se debe a que sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas son dependientes del tamaño de partícula [1,2].

Los calcogenuros de cadmio y zinc son una clase típica de materiales semiconductores que han sido extensamente investigados a escala nanométrica. Esta clase de materiales cuenta con propiedades ópticas excepcionales como su alta sensibilidad a la luz y eficiencia cuántica [3a-6]. Además, el amplio rango de la brecha energética o *bandgap* directo de estos materiales abre la posibilidad de su uso en la manufactura de dispositivos optoelectrónicos que respondan a un amplio rango de regiones espectrales. Sin embargo, el rango de respuesta y flexibilidad en la fabricación de dispositivos es limitada por los diferentes *bandgaps* de los materiales individuales. Por lo tanto, el estudio de las disoluciones sólidas de semiconductores nanoestructurados (materiales ternarios y cuaternarios) con estequiometría variable es un campo en crecimiento que permite lograr un control preciso y una modulación continua de los *bandgaps* [7-11].

Diferentes métodos se han utilizado con el fin de depositar películas delgadas de calcogenuros metálicos, dentro de las cuales destaca el depósito químico en fase vapor y su variante metal-orgánico (MO-CVD) utilizando compuestos de coordinación en combinación con la asistencia por aerosol (*aerosol-assisted chemical vapor deposition*, AA-CVD) [21-23]. En particular, el AA-CVD que utiliza precursores de una sola fuente o precursores unimoleculares (*Single Source Precursors*, SSPs) [12] posee ventajas intrínsecas destacables, como la mejor estabilidad al aire y humedad, menor toxicidad y la exclusión de prereacciones [3,13].

En este sentido, el estudio de nuevos precursores unimoleculares para el depósito de películas delgadas es de esencial importancia. El depósito de películas delgadas mediante AA-CVD a partir de compuestos de coordinación con ligandos *N*- calcogenofosfinoilcalcogenoureatos (ligandos tipo PNC) han mostrado resultados prometedores además de que no han sido estudiados extensamente [14,15]. Por tal motivo, en el presente trabajo se estudiará la viabilidad de los compuestos de coordinación tipo PNC con el fin de depositar películas delgadas de calcogenuros metálicos binarios, ternarios y cuaternarios ( $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ) mediante AA-CVD.

## 1.- ANTECEDENTES

### 1.1.- SEMICONDUCTORES

Un semiconductor se define como un material que presenta una resistividad eléctrica en un intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^9$   $\Omega \cdot cm$ , la cual disminuye al aumentar la temperatura. Los semiconductores también se caracterizan por su sensibilidad hacia la luz, efectos de rectificación (conversión de corriente alterna a corriente continua) y una gran dependencia de sus propiedades a la presencia de elementos dopantes [16-18]. Los semiconductores presentan una conductividad intermedia entre los conductores y los aislantes (Figura 1.1) [19]. La conductividad es causada por partículas electrónicas como electrones, huecos o polarones, conocidos como acarreadores de carga, los cuales se generan mediante ionización que puede ser producida térmicamente, por luz, otras partículas, o un campo eléctrico [16].

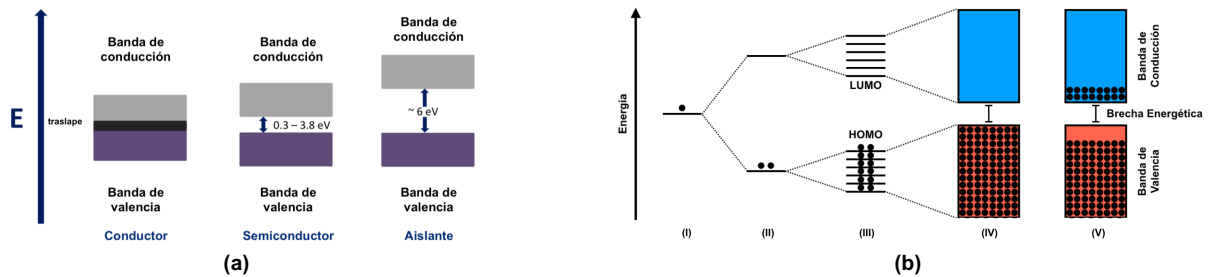


Figura 1.1 (a) Diferencia del *bandgap* entre un conductor, un semiconductor y un aislante; (b) Energía de los orbitales de (I) un átomo aislado, (II) un sistema diatómico, (III) un sistema molecular, (IV) un sólido semiconductor a 0 K y (V) un sólido semiconductor a 300 K.

Los semiconductores se encuentran con diferentes composiciones químicas y una gran variedad de estructuras cristalinas. Estos pueden ser elementos como el Si, Ge, y C; compuestos binarios como GaAs, InP, calcogenuros de zinc y cadmio (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe) y disoluciones sólidas (compuestos ternarios y cuaternarios) como  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  y  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  [20,21].

A escala macroscópica un semiconductor cristalino ideal (sin impurezas y defectos) está constituido por una gran red de átomos ordenados, los cuales forman un conjunto de orbitales moleculares de energía similar, resultando en la formación de una banda continua [22]. A 0 K, todos los electrones ocupan la banda de más baja energía (banda de valencia, BV), dejando a la banda más alta en energía (banda de conducción, BC) vacía. Una de las características que definen a un semiconductor es la brecha energética o *bandgap*,  $E_g$ , la cual es una región prohibida entre la BV y la BC con un intervalo de 0.3-3.8 eV y es característica para cada material. La absorción de luz ocurre cuando un fotón de mayor o igual energía al *bandgap* incide sobre el semiconductor, el electrón experimenta una transición de uno de los niveles ocupados a un nivel dado en la BC, dejando un hueco positivo en la BV y generándose un par electrón-hueco. El electrón y el hueco son movilizados y pueden actuar como acarreadores de carga al imponer una diferencia de potencial. De esta manera existe una interacción electrostática par electrón-hueco (excitón) en el estado de menor energía [23,24]. La emisión radiativa ocurre cuando un electrón se encuentra en la BC y espontáneamente ese se recombina con un hueco localizado en la BV, aniquilándose el par electrón-hueco y emitiendo un fotón.

El *bandgap* es un parámetro fundamental en los semiconductores ya que puede ser modificado por diferentes factores y permite clasificar a los semiconductores en diferentes grupos. Por ejemplo, además de la temperatura, el *bandgap* del semiconductor se ve afectado por el número de acarreadores de carga, por lo que los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Por otra parte, dependiendo del tipo de mecanismo por el cual se lleve a cabo la transición electrónica entre las bandas (BV y BC), los semiconductores pueden clasificar como de *bandgap* directo o indirecto.

De gran importancia en la investigación y la industria es la modulación del *bandgap* y fotoluminiscencia de materiales semiconductores mediante la modificación del tamaño y forma de partícula, la fase cristalina y la composición a escala nanométrica.

## 1.2.- SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS

Los semiconductores nanoestructurados son materiales que tienen un tamaño de partícula en un intervalo de 1 a 100 nm, al menos en una de las tres posibles dimensiones [25,26]. Cuando la partícula es pequeña, generalmente menor a 10 nm, la mecánica cuántica predice un desplazamiento en los niveles de energía debido al confinamiento espacial del par electrón-hueco [27]. En el caso de las propiedades de los excitones en los semiconductores, la escala de longitud característica es dada por el radio del excitón de Bohr ( $a_0$ ), el cual varía de ~2 a ~50 nm, dependiendo del material [28]. Cuando el tamaño de partícula del semiconductor se aproxima a  $a_0$  o es más pequeño, la función de onda del excitón se ve afectada por el confinamiento espacial. Este efecto es conocido como confinamiento cuántico [28-30] y provoca la modificación de los espectros de absorción y emisión. En los primeros la absorción se presenta a mayor energía con respecto al *bandgap* del semiconductor en tamaño volumétrico, así como una serie de transiciones ópticas permitidas entre los niveles discretos de la BV y la BC. Por otro lado, los espectros de emisión muestran un desplazamiento hacia el azul (mayor energía) a medida que la partícula disminuye de tamaño (Figura 1.2).

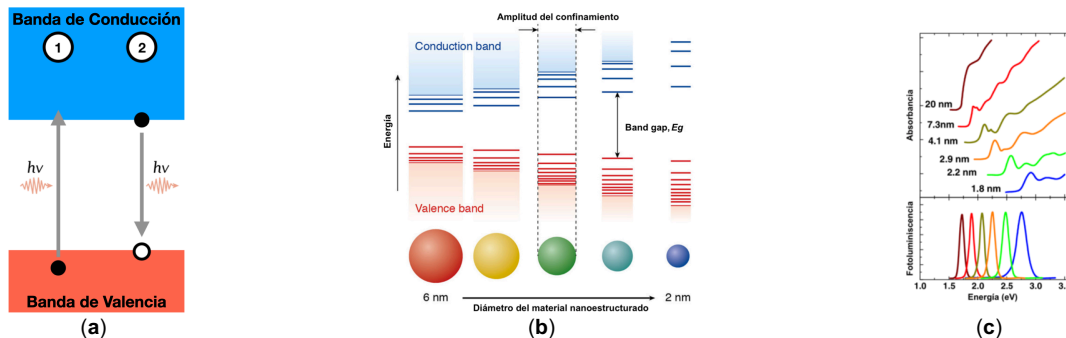


Figura 1.2 (a) Ilustración esquemática de los mecanismos de recombinación electrón-hueco en semiconductores: (1) Absorción y (2) emisión radiativa. (b) Representación esquemática de los efectos del confinamiento cuántico. (c) Espectros de absorción (superior) y emisión (inferior) de puntos cuánticos de CdSe de diferentes diámetros.

### 1.3.- SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS TIPO 12-16

Los semiconductores binarios (MX, M = Zn, Cd, Hg; X = O, S, Se, Te) y multicomponente ( $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $Cd_ySe_{1-y}$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Te$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S_{1-y}Se_{1-y}$ , ...) tipo 12-16 han recibido considerable atención como bloques constructores de celdas solares y dispositivos optoelectrónicos que operan en las regiones del UV al infrarrojo cercano debido a su bajo costo, estabilidad térmica, fácil fabricación y propiedades optoelectrónicas extraordinarias [31-32]. Esta clase de materiales se caracteriza por tener un amplio *bandgap*, por lo que son adecuados para su uso en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos que cubren varios rangos del espectro electromagnético. Además, este tipo de semiconductores se pueden diseñar con el fin de cubrir toda la región visible y la posibilidad de ajustar y adaptar sus propiedades electrónicas.

Sin embargo, las aplicaciones industriales de los semiconductores tipo 12-16 en tamaño volumétrico se han visto mermadas por la gran serie de requisitos que el material debe cumplir como lo son un crecimiento epitaxial y buena calidad del material, control de los defectos y dificultad para doparlos [1]. Esta situación contrasta directamente con los nanomateriales, los cuales presentan una buena cristalinidad y un procedimiento más sencillo para lograr su dopaje, facilitando la investigación de estos y las posibles aplicaciones en una gran variedad de dispositivos.

### 1.4.- SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

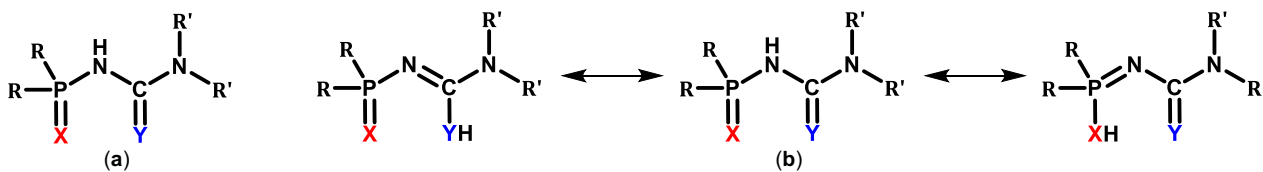
Dentro de los métodos de síntesis de materiales nanoestructurados, los métodos “*bottom-up*” son una estrategia eficiente para el ensamblaje espontáneo de pequeñas moléculas o átomos en nanoestructuras multidimensionales complejas y funcionales, incluyendo ensambles en 0D, 1D, 2D y 3D [33]. Una de las técnicas de crecimiento de materiales nanoestructurados es el depósito químico en fase vapor asistido por aerosol (AA-CVD) a partir de SSPs, el cual permite depositar películas en áreas relativamente extensas a una mayor velocidad mientras que la preexistencia del enlace metal-calcógeno en los precursores unimoleculares ha permitido mejorar la composición del material y disminuir los defectos presentes en éste. Adicionalmente, la naturaleza y diseño molecular de los precursores juega un papel muy importante en la estequiometría y estructura de las nanoestructuras depositadas lo cual permite modular las propiedades físicas que son claves para lograr aplicaciones tecnológicas [34,35]. Entre la gran variedad de compuestos de coordinación utilizados como SSPs [3], algunos ligantes de interés son los ditiocarbamatos ( $[R_2NCS_2]^-$ ) [35], imidodicalcogenofosfinatos ( $[R_2P(X)NP(Y)R_2]^-$  o ligantes tipo PNP) [37-39,43-47] y acilcalcogenoureatos/dicalcogenobiuretos ( $[R_2NC(X)NC(O)R]^-/[R_2NC(X)NC(Y)NR_2]^-$  o ligantes tipo CNC) [40-42a,48-53]. Algunos precursores unimoleculares de zinc y cadmio con ligantes tipo PNP se han utilizado para el depósito de películas delgadas binarias y heteroestructuradas [37-39,43,44]. MO-CVD a baja presión de  $[M\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2\}_2]$  [37] y  $[M\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2\}_2]$  [43] (M = Zn o Cd) permitió depositar películas del MSe en fase hexagonal con una relación M:Se cercana a 1:1 mientras el precursor  $[MeCd(^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2)]_2$  formó películas de CdSe policristalinas que presentaron un ligero enriquecimiento de selenio, todas las películas presentaron trazas de fósforo (hasta 4 %) [38]. Adicionalmente, AA-CVD de los precursores  $Cd(^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2)_2$  [44] y  $Cd(^iPr_2P(S)NP(Se)^iPr_2)_2$  [39] formó películas heterogéneas de CdSe, CdS y/o fosforo de cadmio dependiendo de las condiciones de crecimiento (temperatura y velocidad del flujo de argón), todas las películas presentaron un alto contenido de fósforo entre el 22.5 y el 29.8% y la morfología de las películas fue dependiente de la temperatura. El precursor PNP híbrido  $Ni(^iPr_2P(S)NP(Se)^iPr_2)_2$  [45] permitió depositar películas heteroestructuradas de selenuros de níquel y/o fosfuros de níquel, mientras  $[Ag\{^iPr_2P(S)NP(Se)^iPr_2\}_3]$  [46] y  $Ni(^iPr_2P(Se)NP(Te)^iPr_2)_2$  [47] depositaron  $Ag_2Se$  ortorrómbico y  $Ni_{0.51}Te$  hexagonal, respectivamente. Por otro lado, los complejos de zinc(II), cadmio(II) y plomo(II) con ligantes tipo CNC se han utilizado para obtener películas binarias/ternarias [42,48-50] y nanopartículas [51-53] con buena calidad morfológica. AA-CVD de

Pb(Et<sub>2</sub>NC(X)NC(O)-2-naftoil)<sub>2</sub> (X = S, Se) depositó películas de PbS o PbSe, respectivamente, mientras películas de PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> se obtuvieron mediante la variación de la fracción molar de los dos precursores presentes en disolución [48], asimismo, relaciones molares variables de [Zn{(SCNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> y [Cd{(SCNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> permitió depositar películas ternarias de Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S mediante AA-CVD a 400 °C [42a].

Hoy en día, el depósito de películas delgadas ternarias con metales o calcógenos mixtos se obtienen a partir de 2 o más precursores con el fin de modular la composición y propiedades de los materiales [48,42a,b], sin embargo, el depósito de películas ternarias por CVD a partir de un único precursor es raro. Nomura y colaboradores depositaron películas delgadas CuInS<sub>2</sub> y CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> por MO-CVD a baja presión de los complejos heterobimetálicos [Bu<sub>2</sub>In(μ-S<sup>i</sup>Pr)Cu(S<sub>2</sub>CN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] [42c] y [BuIn(μ-S<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>Cu(S<sub>2</sub>CN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] [42d], respectivamente. Hepp y colaboradores demostraron que los complejos [L<sub>2</sub>Cu(XR)<sub>2</sub>In(XR)<sub>2</sub>] (L = PPh<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub>; X = S, Se; R = Me, Et, CH<sub>2</sub>Ph, Ph) pueden utilizarse en la preparación de películas delgadas policristalinas [42e-h] y nanopartículas [42i,j] ternarias de CuInS<sub>2</sub> y CuInSe<sub>2</sub>. Similarmente, el SSP heterobimetálico [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu(μ-S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)In(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] se usó para obtener nanoesferas de CuInS<sub>2</sub> [42k], mientras la termólisis de [Zn<sub>1.8</sub>Cd<sub>8.2</sub>Se<sub>4</sub>(SePh)<sub>12</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] y [Zn<sub>2.6</sub>Cd<sub>7.4</sub>Se<sub>4</sub>(SePh)<sub>12</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [42l,m] permitió obtener nanopartículas hexagonales de Zn<sub>0.18</sub>Cd<sub>0.82</sub>Se y Zn<sub>0.26</sub>Cd<sub>0.74</sub>Se, respectivamente. Recientemente, AA-CVD del compuesto heteroléptico [(<sup>n</sup>PrNC(S)NMe<sub>2</sub>)Zn{Et<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O}]<sub>2</sub> permitió depositar disoluciones sólidas ZnO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> a 400 °C [42n].

Por otro lado, los complejos con ligantes *N*-calcogenofosfinoilcalcogenoureatos o *N*-calcogenocarbamoilcalcogenoimidofosfinatos (ligantes PNC o [R<sub>2</sub>P(X)NC(Y)NR'<sub>2</sub>], X and Y = O, S) [60b], los cuales son análogos asimétricos de ligantes tipo PNP y CNC, se han utilizado poco como precursores en la síntesis de nanopartículas [54-57] y depósito de películas delgadas [14,15].

Los complejos tipo PNC se pueden sintetizar fácilmente a partir del correspondiente protoligante tipo PNC: R<sub>2</sub>P(X)NHC(Y)NR'<sub>2</sub>, cuya estructura y posibles formas tautoméricas se presentan en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1 Estructuras tautoméricas de los protoligantes tipo PNC.

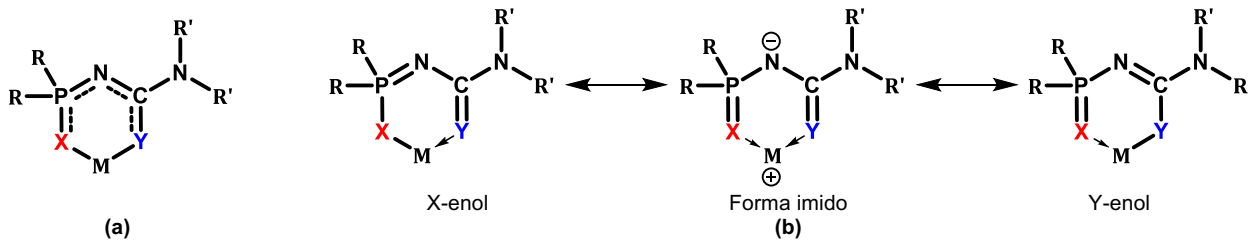
Existen diversos métodos para llevar a cabo la síntesis de esta clase de protoligantes, de los cuales se pueden destacar las siguientes rutas sintéticas:

(a) Adición de aminas (R'<sub>2</sub>NH) a isocalcogenocianatos de calcogenofosforilo o calcogenofosfinilo (R<sub>2</sub>P(X)NCY).

(b) Fosforilación y fosfinilación, (R<sub>2</sub>P(X)Cl), de calcogenoureas (R'<sub>2</sub>NC(Y)NH<sub>2</sub>).

(c) Carbamoilación (R'<sub>2</sub>NC(Y)Cl) de calcogenofosforamidatos y calcogenofosfinamidatos (R<sub>2</sub>P(X)NH<sub>2</sub>).

Los protoligantes PNC son fáciles de desprotonar con alguna base, generando un anión con la carga deslocalizada a lo largo del fragmento XPNCY. Esta clase de aniones actúan como ligantes bidentados, por lo que pueden formar quelatos con una gran variedad de centros metálicos. En la mayoría de los compuestos de coordinación PNC el ligante se coordina bidentadamente a través de los átomos X y Y, presentando el modo coordinación 1,5-X,Y, aunque otros modos de coordinación también son posibles. La deslocalización de la densidad electrónica en los metalociclos se puede representar por tres diferentes formas mesoméricas: X-enol, imido y Y-enol (Esquema 1.2).



Esquema 1.2 Estructuras mesoméricas de los compuestos de coordinación tipo PNC.

Con base en la estructura de los compuestos de coordinación PNC se esperaría que la presencia de carbono en el fragmento XPNCY le confiera rigidez estructural y evite el depósito de fosfuros metálicos observados con los complejos PNP, al mismo tiempo permitirían obtener materiales homogéneos con la buena calidad morfológica observada en los depósitos con precursores CNC.

Por tal motivo, el presente trabajo pretende ampliar los conocimientos tanto en la química estructural de protoligantes y compuestos de coordinación tipo PNC, así como su viabilidad como precursores unimoleculares



adecuados para el depósito de películas delgadas nanoestructuradas binarias, ternarias y cuaternarias ( $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ).

## 2.- HIPÓTESIS

El uso de compuestos de coordinación tipo PNC, con fórmula general  $[M\{Pr_2P(X)NC(S)NC_5H_{10}\}_{2-K^2-X,S}]$  ( $M = Zn, Cd$ ;  $X = S, Se$ ), permitirá obtener películas delgadas de materiales binarios, ternarios y cuaternarios con fórmula general  $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ , en los cuales se modulen las propiedades ópticas y morfológicas de los semiconductores nanoestructurados mediante el control de la temperatura de depósito, los precursores unimoleculares empleados y su relación molar.

## 3.- JUSTIFICACIÓN

Con base en la literatura se conoce que los precursores unimoleculares de Zn(II) y Cd(II) tipo PNP y CNC, los cuales contienen átomos donadores del grupo 16 ( $X = S, Se, Te$ ;  $Y = O, S, Se, Te$ ), pueden depositar los materiales MX, MY o una mezcla de ambos calcogenuros metálicos (fósforo elemental y/o fosfuros metálicos en el caso de los precursores PNP). Asimismo, se ha reportado que si X es más pesado que Y únicamente se deposita MX. Por lo tanto, resulta factible proponer el diseño de una serie de compuestos de coordinación tipo PNC en los cuales se varíe el calcógeno X ( $P(X)NC(S)$ ) de modo que cuando el compuesto se someta a un evento de descomposición térmica, se obtenga el calcogenuro metálico MX.

## 4.- OBJETIVOS

### 4.1.- OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la síntesis de precursores de una sola fuente, con fórmula general  $[M\{Pr_2P(X)NC(S)NC_5H_{10}\}_{2-K^2-X,S}]$  ( $M = Zn, Cd$ ;  $X = S, Se$ ), que conduzcan a la obtención de películas delgadas nanoestructuradas a través del método de AA-CVD a 450 °C.

### 4.2.- OBJETIVOS PARTICULARES

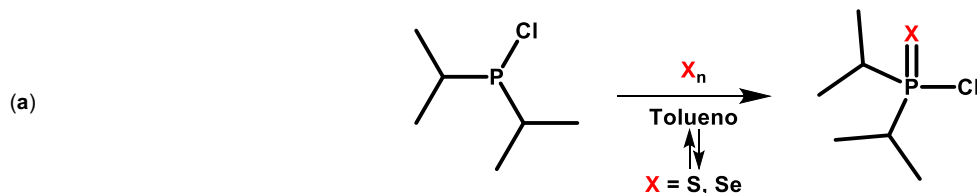
- 4.2.1.- Síntesis y caracterización de los proligantes PNC con fórmula general  $Pr_2P(X)NHC(S)NC_5H_{10}$  ( $X = S, Se$ ).
- 4.2.2.- Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación tipo PNC con fórmula general  $[M\{Pr_2P(X)NC(S)NC_5H_{10}\}_{2-K^2-X,S}]$  ( $M = Zn, Cd$ ;  $X = S, Se$ ).
- 4.2.3.- Estudio de la viabilidad de estos compuestos de coordinación como precursores de una sola fuente.
- 4.2.4.- Síntesis de películas delgadas binarias, ternarias y cuaternarias nanoestructuradas a partir de los precursores unimoleculares sintetizados.

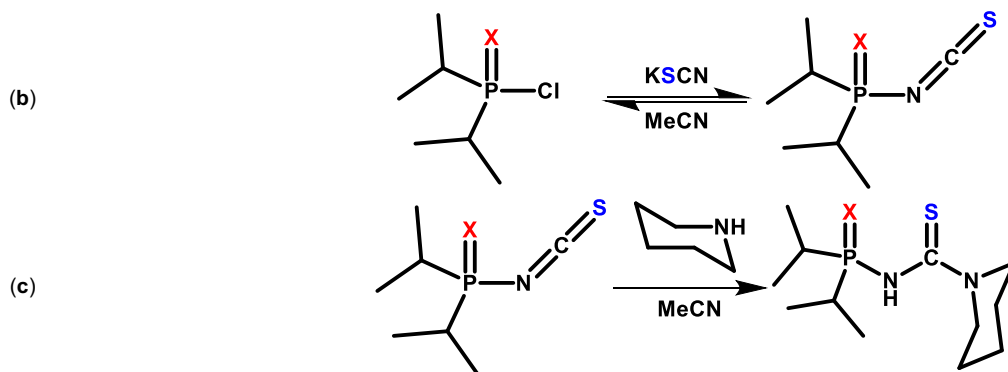
## 5.- RESULTADOS Y ANÁLISIS

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de argón seco usando técnicas Schlenk estándar. Todos los reactivos comerciales se usaron como fueron recibidos, sin tratamientos posteriores. Los disolventes utilizados se secaron y destilaron por métodos estándar previo a su uso.

### 5.1.- Síntesis de Protoligantes tipo PNC.

Se llevó a cabo la síntesis de una serie de protoligantes ácidos tipo PNC con fórmula general  $Pr_2P(X)NHC(S)NC_5H_{10}$  con  $X = S$  (**H-S,S**);  $X = Se$  (**H-Se,S**). Los compuestos se sintetizaron mediante una serie de 3 reacciones consecutivas: el primer paso consistió en una reacción redox (*Esquema 5.1a*) [58,59]; como segundo paso se llevó a cabo una reacción de sustitución nucleofílica utilizando KSCN (*Esquema 5.1b*) [60a]. Finalmente, los protoligantes PNC se obtuvieron al agregar piperidina al seno de la reacción (*Esquema 5.1c*), estos se aislaron utilizando diclorometano y tolueno, precipitándose con *n*-hexano para obtener sólidos finos color blanco.





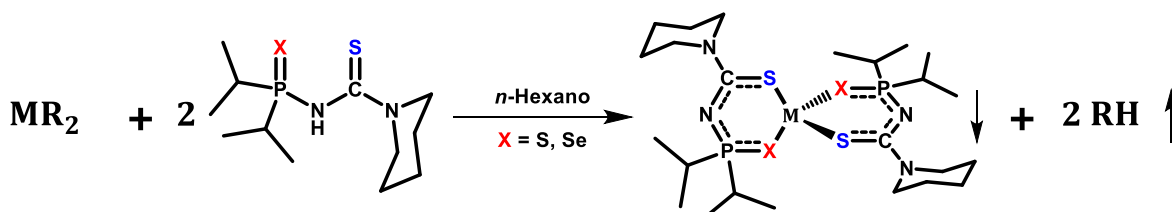
Esquema 5.1 Síntesis de protoligantes ácidos tipo PNC.

**${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  (H-S,S).**  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})$  (8.29 g, 40 mmol) y piperidina (3.95 mL, 40 mmol). Sólido blanco. Rendimiento: 10.51 g (90%). Pr 103-105 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz, ppm):  $\delta = 101.12$  (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz, ppm):  $\delta = 1.16$  (2dd,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^a$   ${}^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$   ${}^3J_{\text{H-P}} = 18$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$   ${}^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$   ${}^3J_{\text{H-P}} = 21$  Hz, 12H), 1.58-1.61 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 3.53 (dsep,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz,  ${}^2J_{\text{H-P}} = 10$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ , 2H), 3.74 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 5.1 (s, NH).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz, ppm):  $\delta = 17.2$  (d,  ${}^2J_{\text{C-P}} = 14.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), 24 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 25.7 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 29.2 (d,  ${}^1J_{\text{C-P}} = 57.2$  Hz  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 49.8 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 177.9 (CS). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3226$  v(NH), 2960, 2944, 2865 v(CH), 1487, 1459, 1296, 1129, 717 v(CN/NH/CS), 932 v(PN), 669 v(PS). DART<sup>+</sup> (m/z): 293 [ ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10} + \text{H}^+$ ]. Microanálisis calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}$ : N = 9.58, C = 49.28, H = 8.62 %. Observado: N = 9.71, C = 49.30, H = 8.75 %.

**${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  (H-Se,S).**  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})$  (10.17 g, 40 mmol) y piperidina (3.95 mL, 40 mmol). Sólido blanco. Rendimiento: 12.22 g (90%). Pr 99-101 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz, ppm):  $\delta = 102.90$  (s) ( ${}^1J_{\text{P-Se}} = -746.9$  Hz).  ${}^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 57.28 MHz, ppm):  $\delta = -453.13$  ( ${}^1J_{\text{Se-P}} = -746.9$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz, ppm):  $\delta = 1.01$  (br, 6H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 1.24 (2dd,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^a$   ${}^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$   ${}^3J_{\text{H-P}} = 18$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$   ${}^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$   ${}^3J_{\text{H-P}} = 21$  Hz, 12H), 3.26 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 3.68 (dsep,  ${}^2J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz,  ${}^2J_{\text{H-P}} = 12$  Hz, 2H,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 5.08 (s, NH).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz, ppm):  $\delta = 17.8$  (d,  ${}^2J_{\text{C-P}} = 14.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), 23.5 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 29.3 (d,  ${}^1J_{\text{C-P}} = 50.2$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 46.3 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 178.7 (CS). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3226$  v(NH), 2959, 2927, 2854 v(CH), 1487, 1443, 1297, 1123, 657 v(CN/NH/CS), 944 v(PN), 539 v(PS). DART<sup>+</sup> (m/z): 342 [ ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10} + \text{H}^+$ ]. Microanálisis calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{SeS}_2\text{P}$ : N = 8.26, C = 42.47, H = 7.43 %. Observado: N = 8.29, C = 42.57, H = 7.48 %.

## 5.2.- Síntesis de compuestos de coordinación tipo PNC.

La síntesis de los compuestos de coordinación ( $[\text{M}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-K}^2\text{-X,S}\}_2]$  con  $\text{M} = \text{Zn}$  y  $\text{X} = \text{S}$  (**Zn-S,S**);  $\text{X} = \text{Se}$  (**Zn-Se,S**); con  $\text{M} = \text{Cd}$  y  $\text{X} = \text{S}$  (**Cd-S,S**);  $\text{X} = \text{Se}$  (**Cd-Se,S**)) se llevó a cabo mediante la reacción entre un equivalente del compuesto organometálico ( $\text{CdMe}_2$  o  $\text{ZnEt}_2$ ) y dos equivalentes del correspondiente protoligante PNC en hexano (Esquema 5.2). La reacción generó la precipitación del bisquelato.



Esquema 5.2 Síntesis de compuestos de coordinación tipo PNC.

**$[\text{Zn}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-K}^2\text{-S,S}\}_2]$  (Zn-S,S).** 1 g (3.4 mmol) de **H-S,S** y (1.7 mmol) de  $\text{ZnEt}_2$ . Sólido blanco. Rendimiento : 0.88 g (80%). Pf 112-114 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 121.65MHz, ppm):  $\delta = 65.20$  (s) ( ${}^1J_{\text{P-C}} = 72$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300MHz, ppm):  $\delta = 1.09\text{-}1.20$  (m, 24H,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), 1.40-1.60 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 2.27 (dsep,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz,  ${}^2J_{\text{H-P}} = 12$  Hz, 4H,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 3.60-3.80 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 3.60-4.0 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 75.56MHz, ppm):  $\delta = 15.58$  (d,  ${}^2J_{\text{C-P}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^a$ ), 15.62 ( $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$ ), 15.70 (d,  ${}^2J_{\text{C-P}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$ ), 15.74 ( $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^a$ ), 24.15 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 24.51 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 29.90 (d,  ${}^1J_{\text{C-P}} = 73$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{Pr}^b$ ), 30.05 (d,  ${}^1J_{\text{C-P}} = 71$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{Pr}^a$ ), 47.88 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 48.60 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 170 (CS). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2965$ , 2932, 2852 v(CH), 1491, 1436, 661 v(CN/CS), 966 v(PN), 610 v(PS). DART<sup>+</sup> (m/z): 648 [ $\text{Zn}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-K}^2\text{-S,S}\}_2 + \text{H}^+$ ]. Microanálisis calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{Zn}$ : N = 8.64, C = 44.47, H = 7.46%. Observed: N = 8.56, C = 44.52, H = 7.53%.

**$[\text{Zn}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-K}^2\text{-Se,S}\}_2]$  (Zn-Se,S).** 1 g (2.9 mmol) de **H-Se,S** y (1.45 mmol) de  $\text{ZnEt}_2$ . Sólido blanco. Rendimiento : 0.98 g (89%). Pf 122-124 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz, ppm):  $\delta = 61.8$  (s) ( ${}^1J_{\text{P-Se}} = -524.31$  Hz).  ${}^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 57.28 MHz, ppm):  $\delta = -330.0$  ( ${}^1J_{\text{Se-P}} = 524.31$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz, ppm):  $\delta = 1.12\text{-}1.20$  (m, 24H,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), 1.23 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 1.33 (br, 8H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 2.21-2.40 (m, 4H,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 3.55 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 3.93 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz, ppm):  $\delta = 16.1$  ( $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), 23.7 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 30.7 ( $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 45.6 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 48.9 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 174.3 (CS). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2961$ , 2928, 2864 v(CH), 1493, 1433, 1408, 1217 v(CN/CS), 968 v(PN), 509 v(PSe). DART<sup>+</sup> (m/z): 742 [ $\text{Zn}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-K}^2\text{-Se,S}\}_2 + \text{H}^+$ ]. Microanálisis calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{SeS}_2\text{P}_2\text{Zn}$ : N = 7.55, C = 38.85, H = 6.52 %. Observado: N = 7.62, C = 38.69, H = 6.65 %.

**$[\text{Cd}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-K}^2\text{-S,S}\}_2]$  (Cd-S,S).** 1 g (3.4 mmol) de **H-S,S** y (1.7 mmol) de  $\text{CdMe}_2$ . Sólido blanco. Rendimiento: 1.09 g (92%). Pf 116-118 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 121.65MHz, ppm):  $\delta = 64.96$  (s) ( ${}^1J_{\text{P-C}} = 72$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300MHz, ppm): (2dd,  $\delta = 1.14$ ,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7$ ,  ${}^3J_{\text{H-P}} = 3$   $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$ ;  $\delta = 1.19$ ,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7$ ,  ${}^3J_{\text{H-P}} = 2$   $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^a$ , 24H), 1.48 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 1.54 (br, 8H,  $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 2.34 (dsep,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  ${}^2J_{\text{H-P}} = 11$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ , 4H), 3.67 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ), 3.96 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 75.56MHz, ppm): (2d,  $\delta = 15.83$ ,  ${}^2J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^b$ ;  $\delta = 15.97$ ,  ${}^2J_{\text{C-P}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}^a$ ), 24.26 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 24.58 ( $\text{CH}_2\text{-piperidina}$ ), 30.49 (d,  ${}^1J_{\text{C-P}} = 72$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{Pr}$ ), 48.19 ( $\text{NCH}_2\text{-piperidina}$ ),



49.12 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 170.1 (CS). FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2965, 2933, 2851$  v(CH), 1493, 1438, 1214, 1124, 659 v(CN/CS), 963 v(PN), 608 v(PS). DART<sup>+</sup> (m/z): 697 [Cd(<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-k<sup>2</sup>-S,S)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>]. Microanálisis calculado para C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 8.06, C = 41.46, H = 6.96%. Observado: N = 8.25, C = 41.33, H = 7.25%.

[Cd(<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-k<sup>2</sup>-Se,S)<sub>2</sub>] (Cd-Se,S). 1 g (2.9 mmol) de H-Se,S y (1.45 mmol) de CdMe<sub>2</sub>. Sólido blanco. Rendimiento: 1.08 g (95%). P<sub>f</sub> 119-121°C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 121.65 MHz, ppm):  $\delta = 60.79$  (s) (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -524.0 Hz). <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 57.28 MHz, ppm):  $\delta = -337.7$  (<sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = 523.0 Hz). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz, ppm): (2t,  $\delta = 1.14$ , <sup>3</sup>J<sub>H-H} = 7, <sup>3</sup>J<sub>H-P} = 7 CH<sub>3</sub>-P<sup>r</sup>;  $\delta = 1.20$ , <sup>3</sup>J<sub>H-H} = 7, <sup>3</sup>J<sub>H-P} = 7 CH<sub>3</sub>-P<sup>r</sup>, 24H), 1.22 (br, 4H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 1.35 (br, 8H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 2.40 (dsep, <sup>3</sup>J<sub>H-H} = 7.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-P} = 11 Hz, CH-Pr, 4H), 3.55 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina), 3.98 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 75.56 MHz, ppm): (2d,  $\delta = 16.16$ , <sup>2</sup>J<sub>C-P} = 4 Hz, CH<sub>3</sub>-P<sup>r</sup>;  $\delta = 16.42$ , <sup>2</sup>J<sub>C-P} = 2 Hz, CH<sub>3</sub>-P<sup>r</sup>), 23.80 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 25.0 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 31.14 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P} = 63 Hz, CH-Pr), 45.80 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 48.88 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 174.19 (CSe). FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2962, 2929, 2864$  v(CH), 1487, 1433, 1404, 1215 v(CN/CS), 966 v(PN), 511 v(PSe). DART<sup>+</sup> (m/z): 789 [Cd(<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-k<sup>2</sup>-Se,S)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>]. Microanálisis calculado para C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 7.1, C = 36.53, H = 6.13%. Observado: N = 7.19, C = 36.39, H = 6.23%.</sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub>

Los prolíngantes (H-S,S y H-Se,S) y compuestos de coordinación (Zn-S,S, Zn-Se,S, Cd-S,S y Cd-Se,S) se caracterizaron espectroscópicamente utilizando resonancia magnética nuclear multielemental (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- y <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-RMN), espectroscopía infrarroja (FT-IR) en modo ATR, difracción de rayos X de monocristal; así como análisis elemental, espectrometría de masas y punto de fusión (P<sub>f</sub>). Adicionalmente, los bisquelatos se caracterizaron utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar su viabilidad como precursores unimoleculares.

Todos los compuestos son solubles en disolventes como diclorometano, tolueno, benceno, acetonitrilo, metanol y THF, y prácticamente insolubles en hexano y agua. Los compuestos H-S,S, Zn-S,S y Cd-S,S son estables al aire y la humedad, sin embargo H-Se,S, Zn-Se,S y Cd-Se,S forman selenio rojo tras un día de exposición al aire y la humedad. Los seis compuestos se pueden almacenar indefinidamente en atmósfera de argón.

**ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.** Los principales modos vibracionales de los protolíngantes H-S,S y H-Se,S y los complejos Zn-S,S, Zn-Se,S, Cd-S,S y Cd-Se,S se enlistan en la *Tabla 5.1*. Los espectros IR de H-S,S y H-Se,S muestran una banda ancha correspondiente al modo vibracional de estiramiento  $\nu$ (N-H) en 3215 y 3227 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, lo cual sugiere que la estructura de los ácidos PNC que prevalece en estado sólido es la forma "amido" (*Esquema 1.1*) [61]. Por otro lado, la vibración  $\nu$ (P-X) se asignó a las bandas en 630 y 538 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La frecuencia de vibración  $\nu$ (P-X) concuerda con un carácter de enlace doble P=X, lo cual es consistente con la existencia de la forma "amido" del compuesto. Para este tipo de compuestos también se puede asignar una banda correspondiente a la vibración  $\nu$ (P-N) en 932 y 944 cm<sup>-1</sup> que se encuentra a menor frecuencia que la banda de vibración  $\nu$ (P=N) que aparece alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup> [62a]. Adicionalmente, se ha observado que en tioureas el estiramiento de la vibración  $\nu$ (C=S) se encuentra fuertemente acoplada a la vibración  $\nu$ (C-N), por lo que varias bandas pueden ser asociadas, al menos parcialmente, con la vibración de estiramiento  $\nu$ (C=S) [62b], observándose una serie de bandas entre 1487 y 657 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibración  $\nu$ (CN/NH/CS).

*Tabla 5.1* Caracterización de los protolíngantes y compuestos de coordinación PNC

Clave/cm <sup>-1</sup>	$\nu$ (NH)	$\nu$ (CH)	$\nu$ (CN/N/CS) X = S, Se	$\nu$ (PN)	$\nu$ (PX) X = S, Se
H-S,S	3215	2960, 2944, 2865	1487, 1459, 1296, 1129, 717	932	630
H-Se,S	3227	2959, 2927, 2854	1487, 1443, 1297, 1123, 657	944	539
Zn-S,S	-	2965, 2932, 2852	1491, 1436, 661	966	610
Zn-Se,S	-	2961, 2928, 2864	1493, 1433, 1408, 1217	968	509
Cd-S,S	-	2965, 2933, 2851	1493, 1438, 1214, 1124, 659	963	608
Cd-Se,S	-	2962, 2929, 2864	1487, 1433, 1404, 1215	966	511

En comparación con los prolíngantes, en los compuestos de coordinación se observa la ausencia del modo vibracional de estiramiento  $\nu$ (N-H), lo cual es consistente con la forma aniónica de los ligantes al coordinarse al centro metálico; además se observa un aumento en la frecuencia de vibración del modo  $\nu$ (P-N) debido a la disminución de la distancia de enlace P-N; por otro lado, la vibración P-X se desplaza a menor frecuencia tras la coordinación causado por el aumento de la distancia de enlace. Estos cambios en las frecuencias de vibración pueden atribuirse a la redistribución de la densidad electrónica debida a la coordinación, generando una deslocalización de 6 electrones  $\pi$  que aumenta o disminuye el orden de enlace en el esqueleto X-P-N-C-S.

**RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LOS PROLÍNGANTES:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN. Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN de H-S,S y H-Se,S muestran un singulete en 101.12 y 102.90 ppm, respectivamente; adicionalmente, el espectro del compuesto H-Se,S muestra dos satélites correspondientes al acoplamiento entre los núcleos de <sup>31</sup>P y <sup>77</sup>Se con <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -746.9 Hz. El espectro de <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-RMN de H-Se,S mostró un doblete con centro en -453.13 ppm y que permitió corroborar <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub>. El desplazamiento químico de ambos protolíngantes, así como la constante de acoplamiento <sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> en H-Se,S, es similar al reportado para los compuestos <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(X)NHC(Y)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> [X = Y = S ( $\delta_{\text{CDCl}_3} = 101.7$  ppm); X = S, Y = O ( $\delta_{\text{CDCl}_3} = 94.3$  ppm); X = S, Y = Se ( $\delta_{\text{CDCl}_3} = 104.4$  ppm), X = Se, Y = S ( $\delta_{\text{CDCl}_3} =$

102.4 ppm)] [14],  $iPr_2P(X)NHP(Y)iPr_2$  [ $X = Y = S$  ( $\delta_{CDCl_3} = 91.2$  ppm) [63];  $X = Y = Se$  ( $\delta_{CDCl_3} = 89.5$  ppm,  $^1J_{P-Se} = -757$  Hz) [64a];  $X = S$  ( $\delta_{CDCl_3} = 92.1$  ppm),  $Y = Se$  ( $\delta_{CDCl_3} = 89.2$  ppm,  $^1J_{P-Se} = -747$  Hz) [64a],  $iPr_2P(X)NHPy$  [ $X = S$  ( $\delta_{CDCl_3} = 104.6$  ppm);  $X = Se$  ( $\delta_{Acetona-d_6} = 102.0$  ppm,  $^1J_{P-Se} = 752$  Hz) [64b] y  $(PhO)_2P(O)NHP(Se)iPr_2$  ( $\delta_{P(Se),CDCl_3} = 89.8$  ppm,  $^1J_{P-Se} = 770.1$  Hz) [59].

Los valores de desplazamiento químico de **H-S,S** y **H-Se,S** indican que la densidad electrónica en el centro de fósforo es ligeramente mayor en el compuesto **H-S,S** con respecto al compuesto **H-Se,S**, lo cual difiere de lo esperado tomando en cuenta que el S es un elemento ligeramente más electronegativo que el Se. La explicación a este fenómeno radica en la hiperconjugación negativa [65], ya que en el sistema P–X es posible el traslape orbital de un orbital p lleno del calcógeno y el orbital de antienlace  $\sigma^*$  del sistema P–N, produciendo una retrodonación de densidad electrónica del calcógeno al fósforo (Figura 5.1) [66]. La retrodonación de densidad electrónica es mayor cuando el traslape orbital se ve favorecido por una menor distancia de enlace, reflejándose en una mayor densidad electrónica en el centro de fósforo del compuesto **H-S,S** en comparación al compuesto **H-Se,S**. La misma tendencia se observó en una serie de ácidos tipo PNC previamente reportados por el grupo de investigación:  $iPr_2P(Se)NHC(S)NC_4H_8$  ( $\delta_{CDCl_3} = 102.4$  ppm) >  $iPr_2P(S)NHC(S)NC_4H_8$  ( $\delta_{CDCl_3} = 101.7$  ppm) >  $iPr_2P(O)NHC(S)NC_4H_8$  ( $\delta_{CDCl_3} = 65.0$  ppm) [14].

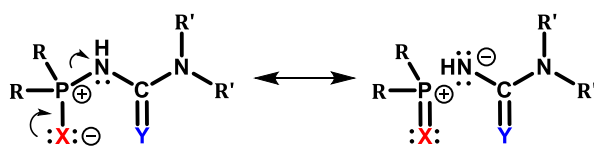


Figura 5.1 Hiperconjugación negativa en protoligantes ácidos tipo PNC.

**$^1H$ -RMN.** Los espectros de  $^1H$ -RMN son muy parecidos entre los compuestos **H-S,S** y **H-Se,S**. Ambos compuestos mostraron las señales, en orden decreciente de desplazamiento químico: (a) un singulete para **NH**; (b) un doble de septupletes correspondiente al **CH** del grupo isopropilo; (c) un multiplete para los **CH<sub>2</sub>** enlazados al N del grupo piperidinilo; (d) dos dobles de dobles asignados a los metilos no equivalentes del grupo isopropilo etiquetados como  $^aCH_3$  y  $^bCH_3$  y (e) los **CH<sub>2</sub>** restantes del grupo piperidinilo. Los valores de desplazamiento químico de los diferentes protones y las constantes de acoplamiento se enlistan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2  $^1H$ -RMN: Desplazamiento químico y constantes de acoplamiento en los protoligantes tipo PNC

Clave	Desplazamiento químico (ppm)					
	$-P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]$	$-P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]$	$-P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]$	–Piperidinilo ( $-H_2C-N-CH_2-$ )	–Piperidinilo ( $-(CH_2)_5-$ )	NH
<b>H-S,S</b>	3.68 (dsep)	1.31 (dd)	1.21 (dd)	3.17 (m)	1.05-0.90 (m)	5.01
<b>H-Se,S</b>	3.74 (dsep)	1.28 (dd)	1.17 (dd)	3.17 (m)	1.00-0.88 (m)	5.22
	Constantes de acoplamiento (Hz)					
	$P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]_2$		$P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]_2$		$P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]_2$	
	$^2J_{H-P}$	$^3J_{H-H}$	$^3J_{H-P}$	$^3J_{H-H}$	$^3J_{H-P}$	$^3J_{H-H}$
<b>H-S,S</b>	9.64	6.92	18.47	6.90	19.93	6.96
<b>H-Se,S</b>	10.00	6.83	19.02	6.86	20.86	6.92

De acuerdo con los resultados de  $^1H$ -RMN los fragmentos metino ( $>CH-$ ) de los dos grupos isopropilo son magnéticamente equivalentes en el tiempo de adquisición del equipo de RMN a temperatura ambiente, estos generan un doble de septupletes debido a un primer acoplamiento con el núcleo de fósforo a dos enlaces de distancia y un segundo acoplamiento con los hidrógenos de los grupos metilo a tres enlaces de distancia. Sin embargo, los fragmentos metilo de cada grupo isopropilo no son magnéticamente equivalente. Comparando el desplazamiento químico de los hidrógenos de los grupos isopropilo de **H-S,S** y **H-Se,S** con los ligantes  $iPr_2P(S)NHC(O)NC_5H_{10}$  (**H-S,O**) y  $iPr_2P(Se)NHC(O)NC_5H_{10}$  (**H-Se,O**) se observa lo siguiente (Tabla 5.3):

Tabla 5.3  $^1H$ -RMN: Desplazamiento químico de los protoligantes **H-S,O** y **H-Se,O**

Clave	Desplazamiento químico (ppm)					
	$-P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]$	$-P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]$	$-P[CH(^aCH_3)(^bCH_3)]$	–Piperidinilo ( $-H_2C-N-CH_2-$ )	–Piperidinilo ( $-(CH_2)_5-$ )	NH
<b>H-S,O</b>	2.98 (dsep)	1.26 (dd)	1.19 (dd)	2.77 (m)	1.00-0.94 (m)	4.93
<b>H-Se,O</b>	3.03 (dsep)	1.21 (dd)	1.14 (dd)	2.80 (m)	1.04-0.92 (m)	5.08

(a) Al mantener constante **X** y sustituir O por S en **Y** se observa que el desplazamiento químico de un metilo ( $-^bCH_3$ ) no varía significativamente mientras el desplazamiento químico del otro metilo ( $-^aCH_3$ ) se desplaza a menor campo.

(b) Si **X** varía de S a Se y **Y** se mantiene constante, ambos metilos se desplazan a mayor campo.

(c) El hidrógeno del grupo metino ( $>CH-$ ) se desplaza a menor campo cuando **Y** pasa de O a S mientras el efecto de cambiar **X** de S a Se es insignificante.

Estas observaciones permiten inferir que los hidrógenos del grupo metilo ( $-^a\text{CH}_3$ ) *anti* al segundo grupo isopropilo presentarán un mayor desplazamiento químico mientras el desplazamiento químico de los hidrógenos del grupo metilo ( $-^b\text{CH}_3$ ) *anti* al fragmento  $-\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  corresponderá al segundo doble de dobles ubicado a campo más alto, adicionalmente se puede inferir que el H del grupo metino se encuentra en posición *anti* a **X**.

Estas observaciones permiten inferir que los proligantes ácidos **H-X,Y** adoptan una conformación predominante en disolución que corresponde al conformero B la cual probablemente se ve favorecida por múltiples interacciones débiles (Figura 5.2). Es importante mencionar que los conformeros A y C se pueden observar en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN pero su abundancia es muy baja con respecto al conformero B.

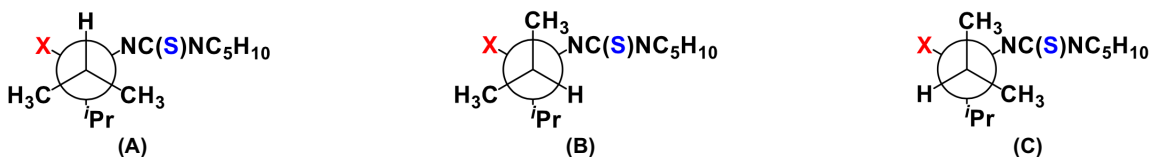


Figura 5.2 Posibles conformeros de los protoligantes ácidos tipo PNC.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos **H-S,S** y **H-Se,S** presentaron las siguientes señales: un singulete correspondiente a los  $\text{CH}_2$  enlazados al N del grupo piperidinilo, un doblete para el  $\text{CH}$  del isopropilo, dos singuletes correspondientes a los  $\text{CH}_2$  del piperidinilo no enlazados a N y dos dobletes correspondientes a los metilos de los isopropilos  $^a\text{CH}_3$  y  $^b\text{CH}_3$ .

Los desplazamientos químicos del carbono tiourea,  $>\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}<$  son 177.9 y 178.7 ppm, respectivamente, los cuales se encuentran a campo bajo en comparación con sus análogos  $>\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}<$  como consecuencia de una mayor polarizabilidad del enlace  $\text{C}=\text{S}$  con respecto al enlace  $\text{C}=\text{O}$ . Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR permiten corroborar la equivalencia magnética entre los metinos de ambos isopropilos mientras los fragmentos metilo no son equivalentes magnéticamente, además, ambos fragmentos presentan multiplicidad debido al acoplamiento magnético con el núcleo de fósforo. Las constantes correspondientes para cada proligante se enlistan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN: Desplazamiento químico y constantes de acoplamiento en los protoligantes tipo PNC

Clave	Desplazamiento químico (ppm)					
	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	-Piperidinilo ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-$ )	-Piperidinilo ( $-(\text{CH}_2)_3-$ )	$>\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}<$
<b>H-S,S</b>	29.2 (d)	17.4 (d)	16.7 (d)	48.9 (s)	25.2 (s), 23.5 (s)	177.9
<b>H-Se,S</b>	29.0 (d)	18.3 (d)	17.2 (d)	48.9 (s)	25.1 (s), 23.4 (s)	178.7
	Constantes de acoplamiento (Hz)					
	$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$		$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$		$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$	
	$^1J_{\text{C-P}}$		$^2J_{\text{C-P}}$		$^2J_{\text{C-P}}$	
<b>H-S,S</b>	58.5		3.8		4.5	
<b>H-Se,S</b>	49.4		2.2		3.8	

La comparación del desplazamiento químico de los diferentes tipos de carbonos en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los ácidos **H-S,S** y **H-Se,S**, **H-S,O** y **H-Se,O** permiten confirmar la distribución espacial de los ligantes.

**RMN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.** Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos **Zn-S,S**, **Zn-Se,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** muestran únicamente un singulete en 65.2, 61.8, 64.9 y 60.7 ppm, respectivamente, lo cual indica la coordinación del ligante aniónico al centro metálico [67–69]. El desplazamiento químico de los singuletes muestran un corrimiento a campo alto con respecto a lo observado con los protoligantes como consecuencia de su desprotonación que provoca un aumento de la densidad electrónica en el átomo de fósforo.

En el caso de los compuestos **Zn-Se,S** y **Cd-Se,S**, el espectro muestra dos satélites correspondientes al acoplamiento de los núcleos de  $^{31}\text{P}$  y  $^{77}\text{Se}$  con  $^1J_{\text{P-Se}} = 524.3$  y  $523.0$  Hz, respectivamente. La disminución en la constante de acoplamiento  $\text{P-Se}$  con respecto a los protoligantes puede atribuirse a una reducción de la interacción entre los espines nucleares al existir un aumento de densidad electrónica en el átomo de fósforo así como un aumento en la distancia de enlace  $\text{P-Se}$ . Adicionalmente, se obtuvieron los espectros de  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos **Zn-Se,S** y **Cd-Se,S** observándose un doblete con centro en -330.0 y -337.7 ppm, respectivamente, y que permitió corroborar  $^1J_{\text{Se-P}}$ .

$^1\text{H}$ -RMN. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de **Zn-S,S**, **Zn-Se,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** mostraron las siguientes señales: (a) un doble de septupletes correspondiente al  $\text{CH}$  del grupo isopropilo; (b) un multiplete para los  $\text{CH}_2$  enlazados al N del grupo piperidinilo; (c) dos dobles de dobles asignados a los metilos no equivalentes del grupo isopropilo

etiquetados como  $^a\text{CH}_3$  y  $^b\text{CH}_3$  y (d) los  $\text{CH}_2$  restantes del grupo piperidinilo. El desplazamiento químico y las constantes de acoplamiento de los diferentes tipos de hidrógenos se enlistan en la *Tabla 5.5*.

*Tabla 5.5*  $^1\text{H}$ -RMN: Desplazamiento químico y constantes de acoplamiento en los compuestos de coordinación tipo PNC

Clave	Desplazamiento químico (ppm)					
	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{Piperidinilo } (-\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-)$	$-\text{Piperidinilo } (-\text{CH}_2)_3-$	
Zn-S,S	2.27 (dsep)	1.09-1.20 (m)		3.60-3.80 (m) 3.80-4.00 (m)	1.40-1.60 (m)	
Zn-Se,S	2.21-2.40 (m)	1.12-1.20 (m)		3.55 (br) 3.93 (br)	1.23 (br) 1.33 (br)	
Cd-S,S	2.34 (dsep)	1.14 (dd)	1.19 (dd)	3.67 (br) 3.96 (br)	1.48 (br) 1.54 (br)	
Cd-Se,S	2.40 (dsep)	1.14 (t)	1.20 (t)	3.55 (br) 3.89 (br)	1.22 (br) 1.35 (br)	
	Constantes de acoplamiento (Hz)					
	$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$		$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$		$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$	
	$^2J_{\text{H-P}}$	$^3J_{\text{H-H}}$	$^3J_{\text{H-P}}$	$^3J_{\text{H-H}}$	$^3J_{\text{H-P}}$	$^3J_{\text{H-H}}$
Zn-S,S	12	9	–	–	–	–
Zn-Se,S	–	–	–	–	–	–
Cd-S,S	11	7	3	7	2	7
Cd-Se,S	11	7	7	7	7	7

En comparación con los espectros de los protoligantes, se puede observar la ausencia del hidrógeno ácido NH ya que el ligante que se coordina al centro metálico es la base conjugada del protoligante. También se observan ligeros cambios en el desplazamiento químico. El CH del isopropilo se desplaza a campo alto mientras los  $\text{CH}_2$  del fragmento piperidinilo se muevan a campo bajo, además de observarse la pérdida de equivalencia magnética de los metilenos ya que el fragmento piperidinilo se ancla. Esto se debe a la redistribución de la densidad electrónica que hay alrededor de los átomos tras formarse el metalociclo de seis miembros.

Análogo al análisis en los protoligantes **H-X,Y**, En **Cd-X,Y** y **Zn-X,Y** se encontró que los fragmentos metilo siguen siendo equivalentes, probablemente atribuido a una rápida inversión en el metalociclo que determina su equivalencia magnética. Por otro lado, los fragmentos metilo continuaron siendo no equivalentes, sin embargo, el desplazamiento químico de éstos no se modificó significativamente al variar los calcógenos X y/o Y, esta información podría indicar que el conformero predominante observado en los protoligantes ya no lo es en los compuestos de coordinación.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **Zn-S,S**, **Zn-Se,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** presentaron las siguientes señales: dos singuletes correspondientes a los  $\text{CH}_2$  enlazados al N del grupo piperidinilo, un doblete para el CH del isopropilo, dos singuletes correspondientes a los  $\text{CH}_2$  del piperidinilo no enlazados a N y dos dobletes correspondientes a los metilos de los isopropilos  $^a\text{CH}_3$  y  $^b\text{CH}_3$ . Los valores de desplazamiento químico de los diferentes tipos de carbono y sus constantes de acoplamiento se enlistan en la *Tabla 5.6*.

*Tabla 5.6*  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN: Desplazamiento químico y constantes de acoplamiento en los compuestos de coordinación tipo PNC

Clave	Desplazamiento químico (ppm)					
	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]$	$-\text{Piperidinilo } (-\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-)$	$-\text{Piperidinilo } (-\text{CH}_2)_3-$	$>\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}<$
Zn-S,S	29.90 (d) 30.05 (d)	15.58 (d) 15.70 (d)	15.62 (s) 15.74 (s)	47.88 (s) 48.60 (s)	24.15 (s) 24.51 (s)	170.00 (s)
Zn-Se,S	30.70 (s)	16.10 (s)		45.60 (s) 48.90 (s)	23.70 (s) 24.80 (s)	174.30 (s)
Cd-S,S	30.49 (d)	15.83 (d)	15.97 (d)	48.19 (s) 49.12 (s)	24.26 (s) 24.58 (s)	170.10 (s)
Cd-Se,S	31.14 (d)	16.16 (d)	16.42 (d)	45.80 (s) 48.88 (s)	23.80 (s) 25.00 (s)	174.19 (s)
	Constantes de acoplamiento (Hz)					
	$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$		$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$		$\text{P}[\text{CH}(^a\text{CH}_3)(^b\text{CH}_3)]_2$	
	$^1J_{\text{C-P}}$		$^2J_{\text{C-P}}$		$^2J_{\text{C-P}}$	
Zn-S,S	73 71		2 2		–	
Zn-Se,S	–		–		–	
Cd-S,S	72		4		2	
Cd-Se,S	63		4		2	

En comparación con los protoligantes, los compuestos de coordinación no muestran una variación significativa en el desplazamiento químico. En los 4 compuestos la señal correspondiente al carbono del fragmento  $\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{N}$

presentó un desplazamiento a campo alto con respecto al carbono del fragmento N–C(S)–N de los ácidos tipo PNC, lo cual indica que tras la coordinación el carbono ha presentado un aumento en la densidad electrónica. El desplazamiento del carbono de la tiourea sigue la siguiente tendencia:  $\delta\text{C}=\text{S}$  (**M-Se,S**) = >  $\delta\text{C}=\text{S}$  (**M-S,S**) = <  $\delta\text{C}=\text{S}$  (**M-O,S**). Esta tendencia es indicativa de un mayor aumento en la densidad electrónica en el carbono del compuesto **M-O,S**. Al aumentar el tamaño del calcógeno X se observa un mayor grado en la deslocalización electrónica a lo largo del fragmento S–C–N–P–X.

Por otro lado, se aprecia un aumento de las constantes de acoplamiento entre fósforo y carbono a un enlace de distancia lo cual puede deberse al aumento del carácter s del enlace, del cual es dependiente este acoplamiento.

**DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL.** Se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal del proligante **H-S,S** y los compuestos de coordinación **Zn-S,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S**. La cristalización se logró mediante la evaporación lenta de disoluciones saturadas de los compuestos en hexano:diclorometano 4:1 a -10 °C.

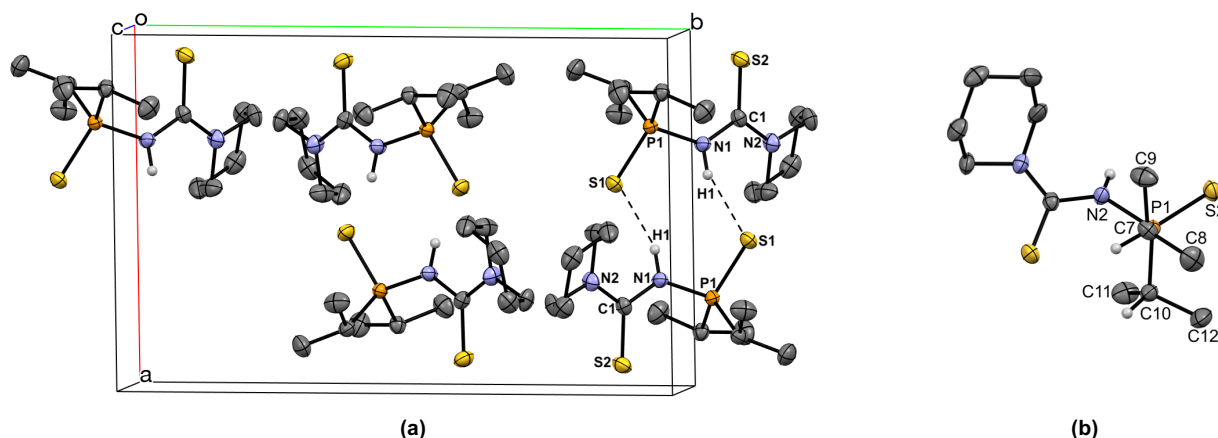


Figura 5.3 (a) Estructura cristalina del compuesto **H-S,S** (150(2) K) con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los hidrógenos de los grupos alquilo han sido omitidos por claridad. Se presentan las principales distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°): P1–S1 1.9590(7), P1–N1 1.6944(16), N1–C1 1.380(2), N1–H1 0.888(9), C1–S2 1.680(2), C1–N2 1.342(2); P1–N1–C1 130.02(4), N1–P1–S1 105.86(6), N1–C1–S2 120.65(14), N2–C1–S2 123.46(15), N1–C1–N2 115.89(17). (b) Confórmero más estable en estado sólido (Confórmero B).

La estructura cristalina de **H-S,S** es monoclinica ( $P2_1/c$ ) y tiene una celda unitaria constituida por 3 moléculas ( $Z = 3$ ) que no presentan interacción alguna (Figura 5.3a). Se observa un arreglo dimérico intermolecular con interacciones tipo puente de hidrógeno N–H...X. La estructura molecular corresponde al tautómero “amido” ( $d_{\text{N1-H1}} = 0.888(9)$  Å), confirmado por IR en estado sólido y también observado en disolución por RMN.

En **H-S,S** los fragmentos P1–S1 y C1–S2 muestran una orientación *anti* con respecto al plano formado por el fragmento P1–N1–C1 y en el cuál los átomos de azufre se encuentran prácticamente coplanares a éste con un ángulo de torsión S1–P1...C1–S2 de 179.63°. Adicionalmente, la distancia de enlace P–S [1.9590(7) Å] se encuentra dentro del intervalo correspondiente a un enlace doble P=S [1.89–1.96 Å] [70], mientras la distancia de enlace P–N [1.6944(16) Å] es muy parecida a la distancia encontrada en compuestos como  $(\text{PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{R}$  [71] y  $\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Pr}_2$  [63]. Sin embargo, esta distancia es mayor a la esperada para un enlace sencillo  $\text{P}^{\text{V}}\text{–N}$  (1.59–1.61 Å) [72] como consecuencia del fenómeno de hiperconjugación negativa. Además de que la hiperconjugación negativa  $n_s \rightarrow \sigma^*_{\text{PN}}$  favorece un aumento en el ángulo de enlace S–P–N [73] debido a que el traslape del orbital  $n_s$  con el orbital de antienlace  $\sigma^*_{\text{PN}}$  es favorable a medida que el ángulo aumenta. La estructura de rayos X de **H-S,S** permitió observar la distribución espacial de los fragmentos metilos previamente observado en disolución por RMN [74].

Las estructuras cristalinas de los compuestos **Zn-S,S** y **Cd-S,S** son triclínicas ( $P-1$ ), mientras que la de **Cd-Se,S** es monoclinica ( $C_{2/c}$ ). Tienen celdas unitarias constituidas por 2, 2 y 4 moléculas, respectivamente. Las estructuras moleculares de los 3 compuestos de coordinación muestran bisquelatos espirocíclicos con una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del centro metálico y dos anillos de seis miembros. **Cd-Se,S** es una molécula centrosimétrica con centro de inversión en el centro metálico, mientras **Zn-S,S** y **Cd-S,S** muestran dos anillos que presentan diferencias espaciales a causa del empaquetamiento. Los ángulos de mordida en **Zn-S,S** son de 110.84(3) y 110.86(4)°, mientras el plano S1–Zn–S2 presenta una desviación de 81.19° con respecto al plano S3–Zn–S4. Por otro lado, los ángulos de mordida en **Cd-S,S** son de 107.11(2) y 106.76(3)° y el plano S1–Cd–S2 presenta una desviación de 78.58° con respecto al plano S3–Cd–S4. Tras la coordinación el ángulo de enlace P–N–C pasa de 130.02(14)° en **H-S,S** a 135.8(3)°/136.2(3)° y 137.55(19)°/139.06(17)° en los compuestos **Zn-S,S** y



**Cd-S,S**, respectivamente. El ángulo de mordida en **Cd-Se,S** es de 105.645(18)°. El plano S1–Cd–Se2 presenta una desviación de 84.29° con respecto al plano S1#–Cd–Se2#.

Las distancias de enlace Zn–S(P) encontradas en **Zn-S,S** son 2.3345(10) y 2.3314(10) Å mientras las distancias de enlace Zn–S(C) presentan valores de 2.3178(11) y 2.3145(11) Å. Estas distancias son comparables a las reportadas para el compuesto  $[Zn\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}_2]$  (2.3143(13)/2.3841(12) y 2.4289(12)/2.3204(12) Å) [14]. Por otro lado, las distancias de enlace Cd–S(P) en **Cd-S,S** son 2.5156(6) y 2.5222(6) Å, mientras las distancias de enlace Cd–S(C) son 2.4966(6) y 2.4993(6) Å, los cuales son comparables a los reportados en los compuestos tipo PNC  $[Cd\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NMe}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}_2]$  (2.5460 y 2.5214 Å) [75],  $[Cd\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NH}(2\text{-MeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4)\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}_2]$  (2.576 y 2.473 Å) [76a],  $[Cd\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NEt}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}_2]$  (2.5367 y 2.5052 Å) [56]. Tras la desprotonación de **H-S,S** y su posterior coordinación a los centros metálicos de Zn(II) y Cd(II) es posible observar cambios importantes en las principales distancias de enlace al observar un aumento en las distancias P–S y C–S y una disminución de las distancias P–N y N–C (Figuras 5.3 y 5.4). Por otro lado, las distancias de enlace Cd–S y Cd–Se en el compuesto **Cd-Se,S** son 2.5056(8) y 2.6326(4) Å, respectivamente, las cuales son comparables con las distancias de enlace observadas en  $[Cd\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-S,Se}\}_2]$  (Cd–S<sub>prom</sub> 2.55 y Cd–Se<sub>prom</sub> 2.61 Å) [14],  $[Cd\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{Ph}\}_2]$  (Cd–S<sub>prom</sub> 2.50 Å, Cd–S<sub>puente</sub> 2.63 Å) [76b],  $[Cd\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{R-}\kappa^2\text{-O,S}\}_2\{(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{R-}\kappa^1\text{-O}\}_2]$  (R = Ph [76b] y p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> [76c], Cd–S<sub>prom</sub> 2.56 Å) y  $[Cd\{R_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})R_2\text{-}\kappa^2\text{-Se,Se}\}_2]$  (R = <sup>i</sup>Pr [64a] y Ph [76d], Cd–Se<sub>prom</sub> 2.63 Å).

Al comparar las distancias de enlace Cd–S(C) en las moléculas **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** con **Cd-O,S** [15] se pone de manifiesto la redistribución de la densidad electrónica al observar el aumento de esta distancia en el siguiente orden d<sub>prom, Cd–S(C)</sub>: **Cd-O,S** (2.46 Å) < **Cd-S,S** (2.49 Å) < **Cd-Se,S** (2.51 Å). La misma tendencia se observa en d<sub>prom, Zn–S(C)</sub>: **Zn-O,S** (2.30 Å) y **Zn-S,S** (2.32 Å) [15]. Esta tendencia también se observa en disolución con el desplazamiento de C(S) a campo bajo en <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN.

Adicionalmente, los compuestos **Zn-S,S** y **Cd-S,S** se constituyen de dos metalaciclos de seis miembros en forma de bote distorsionado, con los átomos de P y S(C) en las posiciones apicales con respecto al pseudo-plano M–S(P)····N–C. En contraste, en **Cd-Se,S** ambos metalaciclos son idénticos, estos presentan una conformación de media silla distorsionada en la cual el átomo de fósforo se ubica en la posición apical (0.898 Å sobre el plano S1–Cd1–Se2 y ángulo de torsión de 24.49°) con respecto al pseudo-plano Se2–Cd–S1–C1–N2.

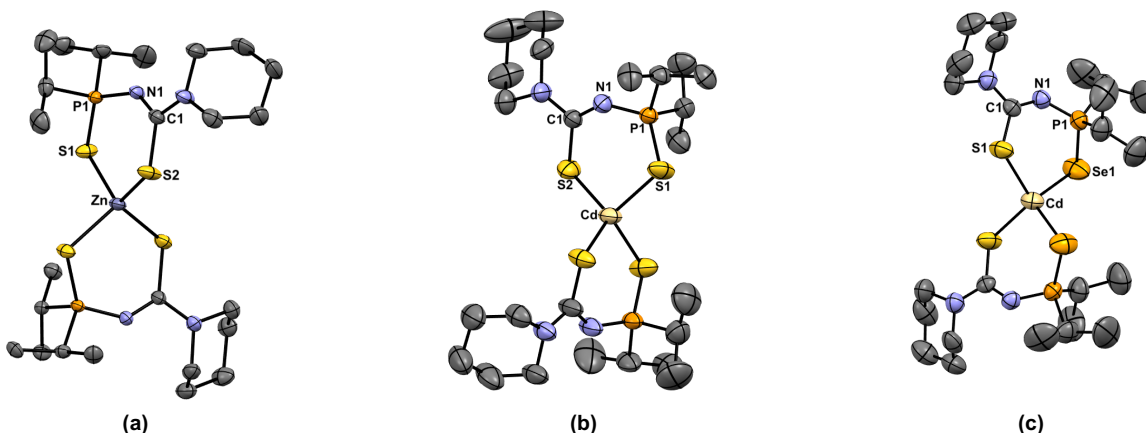


Figura 5.4 Estructuras moleculares de los compuestos de coordinación (a) **Zn-S,S** (150(2) K), (b) **Cd-S,S** (298(2) K) y (c) **Cd-Se,S** (298(2) K) con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los hidrógenos han sido omitidos por claridad. Se presentan las principales distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para **Zn-S,S**: Zn1–S1 2.3345(10), Zn1–S3 2.3314(10), Zn1–S2 2.3178(11), Zn1–S4 2.3145(11), S1–P1 2.0110(12), S3–P2 2.0174(13), P1–N1 1.599(3), P2–N3 1.600(3), N1–C1 1.310(4), N3–C13 1.315(4), C1–S2 1.752(3), C13–S4 1.747(3), C1–N2/N2a 1.369(5)/1.352(8), C13–N4 1.345(5), S2–Zn1–S4 117.46(4), S2–Zn1–S1 110.86(4), S2–Zn1–S3 102.91(4), S4–Zn1–S1 102.10(4), S4–Zn1–S3 110.84(3), S1–Zn1–S3 113.06(4), C1–S2–Zn1 109.01(12), C13–S4–Zn1 110.13(13), P1–S1–Zn1 100.61(5), P2–S3–Zn1 100.67(5), S1–P1–N1 120.83(12), S3–P2–N3 121.17(12), N1–C1–S2 127.6(3), N3–C13–S4 126.6(3), P1–N1–C1 135.8(3), P2–N3–C13 136.2(3). **Cd-S,S**: Cd1–S1 2.5200(7), Cd1–S3 2.5158(6), Cd1–S2 2.4993(8), Cd1–S4/S4(a) 2.526(8)/2.442(9), S1–P1 2.007(1), S3–P2 2.015(1), P1–N1 1.600(2), P2–N3 1.595(2), N1–C1 1.309(3), N3–C13 1.309(3), C1–S2 1.751(2), C13–S4/S4(a) 1.747(7)/1.716(8), C1–N2 1.357(3), C13–N4/N4(a) 1.380(6)/1.483(5), S2–Cd–S4/S4(a) 126.2(2)/116.0(4), S2–Cd–S1 106.75(3), S2–Cd–S3 104.93(2), S4/S4(a)–Cd–S1 100.2(2)/108.3(2), S4/S4(a)–Cd–S3 105.1(2)/107.0(3), S1–Cd–S3 114.05(1), C1–S2–Cd 107.50(8), C13–S4/S4(a)–Cd 106.3(4)/110.0(3), P1–S1–Cd 99.78(3), P2–S3–Cd 99.88(3), S1–P1–N1 121.46(8), S3–P2–N3 121.47(9), N1–C1–S2 127.4(2), N3–C13–S4/S4(a) 126.8(4)/128.7(3), P1–N1–C1 139.1(2), P2–N3–C13 137.6(2). **Cd-Se,S**: Cd–S1 2.5060(9), Cd–Se1 2.6325(4), Se1–P1 2.1654(8), S1–C1 1.750(3), P1–N1 1.597(2), N1–C1 1.313(4), Se1–Cd–S1 105.649(19), S1–Cd–S1# 114.08(5), Se1–Cd–Se1# 116.67(3), Se1#–Cd–S1 107.55(2), C1–S1–Cd 110.35(10), P1–Se1–Cd 90.61(2), Se1–P1–N1 117.33(10), N1–C1–S1 127.1(2), P1–N1–C1 133.3(2).

## EVALUACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN COMO PRECURSORES UNIMOLECULARES.

El estudio del comportamiento térmico de **Zn-S,S**, **Zn-Se,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** se llevó a cabo por análisis térmico simultáneo (análisis termogravimétrico/calorimetría diferencial de barrido) bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de 25 a 700 °C, las gráficas de TGA se muestran en la Figura 5.5 mientras el resumen del análisis por estas técnicas se encuentra en la Tabla 5.7. Los 4 compuestos de coordinación presentaron un intervalo de estabilidad térmica durante el cual se observó un primer proceso endotérmico correspondiente al punto de fusión, adicionalmente en algunos compuestos de coordinación se observó una ligera pérdida de masa (< 2.7 %) probablemente por la evaporación de disolvente y/o sublimación del compuesto de coordinación. A medida que aumentó la temperatura, los compuestos de coordinación presentaron un segundo proceso endotérmico correspondiente a la descomposición de estos y caracterizada por la pérdida rápida de masa en un solo paso en un intervalo de temperaturas entre 200 y 400 °C ( $T_{max} \sim 269-330$  °C). Posterior a la descomposición de los compuestos de coordinación, los residuos de los 4 compuestos continuaron presentando una ligera pérdida de masa a medida que aumentaba la temperatura y los residuos de los compuestos **Zn-Se,S** y **Cd-Se,S** presentaron una segunda pérdida masa correspondiente al 7.5 y 5.4 % a 525 y 654 °C, respectivamente.

Los residuos a 450 °C se encontraron entre el 16.0 y 27.6 % de la masa inicial y correlacionan con el correspondiente sulfuro metálico en el caso de **Zn-S,S** y **Cd-S,S** y el correspondiente selenuro metálico en el caso de **Zn-Se,S** y **Cd-Se,S**.

Como se mencionó previamente, los porcentajes de los residuos finales fueron menores a los valores esperados debido a la pérdida de volátiles. Adicionalmente, las curvas de DSC mostraron en todos los compuestos procesos exotérmicos a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición principal que podrían atribuirse a rearrreglos estructurales y procesos de ordenamiento del material remanente.

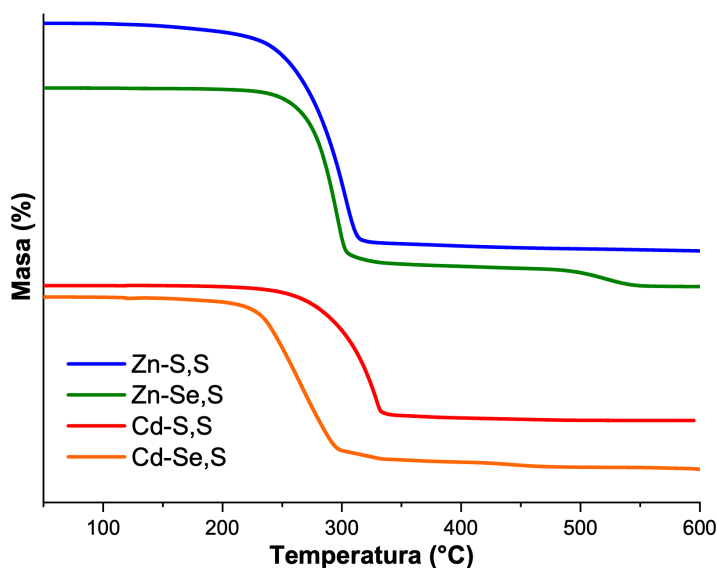


Figura 5.5 Gráficas de TGA de los compuestos de coordinación **Zn-S,S**, **Zn-Se,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S**.

Tabla 5.7 Resultados de TGA y DSC de los compuestos de coordinación **Zn-S,S**, **Zn-Se,S**, **Cd-S,S** y **Cd-Se,S**.

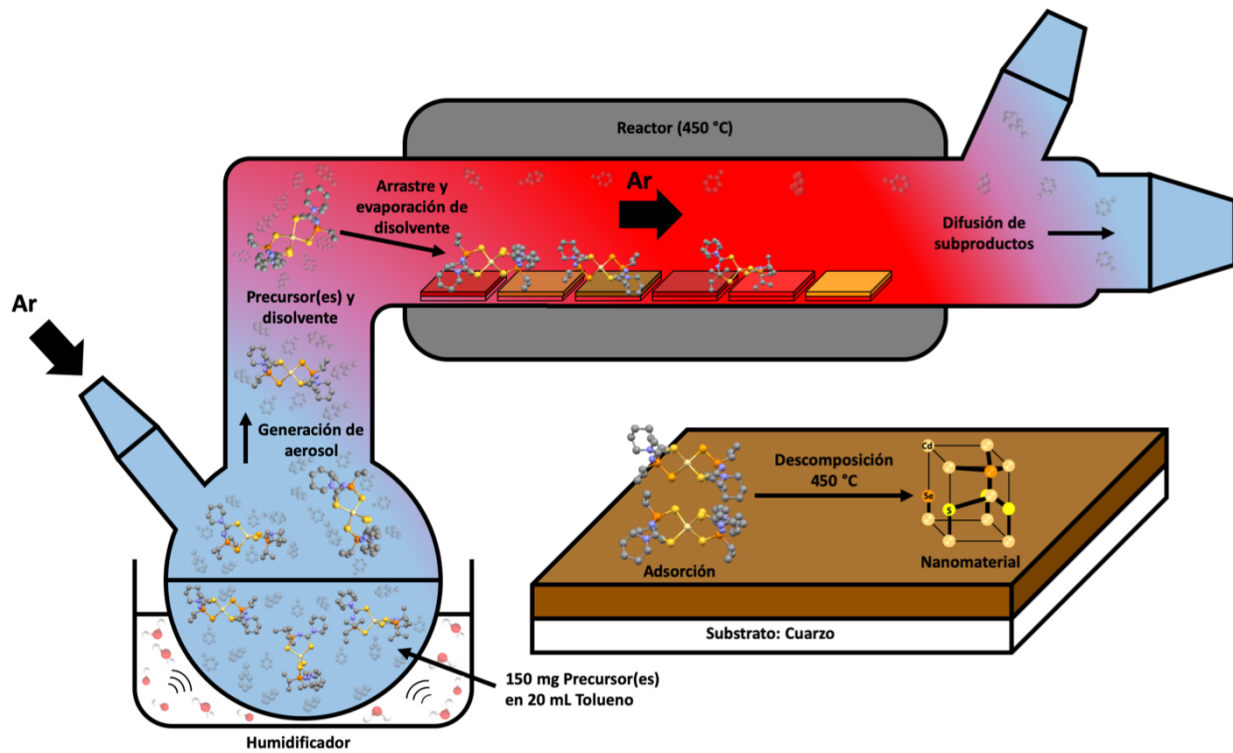
SSP	$P_f$ (°C)	$T_{intervalo}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Residuo a 450 °C (%)
<b>Zn-S,S</b>	112	225-400	300	16.0
<b>Zn-Se,S</b>	123	225-335	298	19.5
<b>Cd-S,S</b>	116	200-350	330	18.3
<b>Cd-Se,S</b>	120	234-340	269	27.6

$T_{max}$ : temperatura con máxima velocidad de descomposición;  $T_{intervalo}$ : intervalo de temperatura de descomposición.

### 5.3.- Síntesis de Películas Delgadas Binarias, Ternarias y Cuaternarias ( $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ).

Las películas delgadas binarias, CdS (TF1) y ZnS (TF8), se depositaron sobre cuarzo mediante AACVD de los precursores unimoleculares **Cd-S,S** y **Zn-S,S** a 450 °C. En cada depósito, ~0.150 g del precursor unimolecular se disolvieron en 20 mL de tolueno en un Schlenk de 250 mL con una entrada de gas que permitió que el gas portador (argón) pasara a la disolución para ayudar al transporte del aerosol. Este matraz se conectó al tubo del reactor mediante un tubo reforzado que se encontraba a 120 °C. El flujo de argón se controló a 250-260 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm por sus siglas en inglés) por medio de un flujómetro electrónico *Bronkhorst*<sup>®</sup>. Se colocaron catorce substratos de cuarzo de 1 cm<sup>2</sup> dentro del tubo de cuarzo del reactor, el cual se colocó en un horno cilíndrico Thermolyne<sup>®</sup> 21100 a 450 °C. La disolución precursora fue colocada en un baño de agua sobre un modulador piezoeléctrico de un humidificador ultrasónico *Vitalys*<sup>®</sup> para generar el aerosol. El aerosol generado fue transferido a la zona caliente del reactor por el argón. Tanto el disolvente como el precursor se evaporaron y el vapor del precursor alcanzó la superficie del substrato calentado en donde se produjeron reacciones térmicamente inducidas y el depósito de la película en un período de 90 min (*Esquema 5.3*).

Las películas ternarias  $\text{CdS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$  (TF5) y  $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$  (TF7) se obtuvieron inesperadamente a partir de un único precursor en cada caso, **Cd-Se,S** y **Zn-Se,S**, mientras las películas ternarias TF2-TF4 se depositaron a partir de disoluciones precursoras que contenían **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** en diferentes relaciones molares. La película cuaternaria  $\text{Zn}_{0.15}\text{Cd}_{0.85}\text{S}_{0.08}\text{Se}_{0.92}$  (TF6) se obtuvo a partir de la disolución precursora de **Zn-S,S** y **Cd-Se,S** en relación molar 1:1. Bajo las condiciones de depósito, todas las películas delgadas (TF1-TF8) mostraron un recubrimiento completo y homogéneo del sustrato obteniéndose películas transparentes y cristalinas. Las 8 películas no presentaron cambios estructurales tras exponerse durante varios meses al aire y humedad. La composición química de todas las películas delgadas así como su distribución elemental se determinó mediante espectroscopía de energía dispersa de rayos X, la morfología se analizó mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión, la fase cristalina y el tamaño de partícula se estableció por difracción de rayos X con ángulo rasante, los modos vibracionales de los materiales se estudiaron por espectroscopía Raman y las propiedades ópticas se demostraron por UV-Visible y fotoluminiscencia.



Esquema 5.3 Equipo de AA-CVD utilizado en la síntesis de películas delgadas.

**ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.** El análisis de difracción de rayos X por ángulo rasante (GIXRD) mostró que las 8 películas (TF1-TF8) eran cristalinas y los materiales presentaban un único patrón de XRD correspondiente a la fase hexagonal o wurtzita. Las fases cristalinas wurtzita (W o hexagonal) y blenda de zinc (BZ o cúbica) son los dos polimorfos comúnmente observados en nanomateriales semiconductores tipo 14, 13-15 y 12-16 debido a la gran libertad de apilamiento de los átomos. La baja energía de la barrera entre el crecimiento que deriva de un empaquetamiento cúbico compacto y uno hexagonal compacto provoca que sea plausible la presencia de ambas formas polimórficas en un material nanoestructurado, lo cual permite que haya un intercambio de las fases durante el crecimiento (politipismo) [86]. La temperatura juega un papel muy importante en la determinación de la estructura cristalina del material en tamaño volumétrico y se vuelve más importante en nanomateriales.

Los parámetros de red calculados  $a$  y  $c$  para las películas **CdS** (TF1),  $\text{CdS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$  (TF5),  $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$  (TF7) y **ZnS** (TF8) y se determinaron a partir de los patrones de XRD para cada película. Los parámetros de red de estas 4 películas concuerdan con los datos reportados para los materiales MS y MSe hexagonales en tamaño volumétrico (CdS:  $a = 4.12$   $c = 6.68$ , carta ICDD PDF No. 80-0006; CdSe:  $a = 4.299$   $c = 7.01$ , carta ICDD PDF No. 08-0459; ZnS:  $a = 3.8$   $c = 6.23$ , carta ICDD PDF No. 75-1534 y ZnSe:  $a = 3.996$   $c = 6.55$ , carta ICDD PDF No. 00-015-0105). Algunas ligeras desviaciones pueden atribuirse a que las 4 películas presentaron contenido de fósforo (2.1-6.4%)



y a que las dos películas obtenidas a partir de un solo precursor **M-Se,S**, **TF5** y **TF7**, también contenían azufre (1.8-15.8%); esto con base en resultados de EDX.

Tabla 5.8 Parámetros de red y tamaño de partícula de los materiales depositados.

Material depositado	Clave	Parámetros de red			Tamaño de partícula (nm)
		a = b (Å)	c (Å)	c/a	
CdS	TF1	4.121	6.684	1.622	17.9
CdS <sub>0.85</sub> Se <sub>0.15</sub>	TF2	4.146	6.777	1.635	11.0
CdS <sub>0.56</sub> Se <sub>0.44</sub>	TF3	4.191	6.850	1.634	24.8
CdS <sub>0.20</sub> Se <sub>0.80</sub>	TF4	4.246	6.941	1.635	20.5
CdS <sub>0.04</sub> Se <sub>0.96</sub>	TF5	4.278	6.989	1.634	18.5
Zn <sub>0.15</sub> Cd <sub>0.85</sub> S <sub>0.06</sub> Se <sub>0.92</sub>	TF6	4.259	6.962	1.635	17.4
Zn <sub>1.41</sub> S <sub>0.40</sub> Se <sub>0.60</sub>	TF7	3.949	6.531	1.654	16.7
ZnS	TF8	3.792	6.198	1.634	16.5

Por otro lado, los patrones de XRD de las películas delgadas ternarias CdS<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> obtenidas a partir de combinaciones molares de los precursores **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** permitió obtener los parámetros de red a y c, los cuales se enlistan en la *Tabla 5.8*. Las gráficas de los parámetros de red a y c en función de la concentración de selenio evidencian una relación prácticamente lineal. Adicionalmente, la razón c/a en función de la concentración de selenio nuevamente se ajusta a una función lineal, lo cual permite concluir que los parámetros de red de las películas delgadas de CdS<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> son compatibles con la ley de Vegard [77,78].

Los patrones de GIXRD de las películas CdS y CdS<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> se presentan en la Figura 5.6. El patrón de GIXRD de la película delgada **TF1** muestra un patrón de difracción correspondiente a la fase hexagonal que coincide con el patrón de difracción del CdS en fase hexagonal. A partir del patrón de difracción se puede inferir que el AA-CVD a 450 °C de **Cd-S,S** permite depositar CdS únicamente en fase hexagonal, es decir, no hay presencia de fase cúbica. Adicionalmente, se puede observar que el material se encuentra preferentemente orientado a lo largo del plano (002). Este ejemplo ha sido reportado recientemente [15]. Otro ejemplo PNC es el compuesto [Cd{Et<sub>2</sub>NC(S)NP(S)(O*i*Pr)<sub>2-k<sup>2</sup>-S,S</sub>}<sub>2</sub>] que se utilizó como SSP para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas esféricas de CdS (capeadas con TOPO) mediante termólisis a 250 °C, con fase hexagonal y tamaño de 5 nm [56]. Compuestos análogos tipo PNP y CNC también se ha utilizado para el depósito de CdS. Cd[{iPr<sub>2</sub>P(S)NP(S)/Pr<sub>2-k<sup>2</sup>-S,S</sub>}<sub>2</sub>] depositó CdS hexagonal a 500 °C, sin embargo, a 525 °C el material se constituyó únicamente de Cd<sub>7</sub>P<sub>10</sub> ortorrómbico y Cd<sub>6</sub>P<sub>7</sub> cúbico [79]. En el caso de los compuestos **Cd-S,S** no se observó depósito de algún fosforo de cadmio a 450 °C [15]. Por otro lado, los derivados CNC, [Cd{Me<sub>2</sub>NC(S)NC(S)NMe<sub>2-k<sup>2</sup>-S,S</sub>}<sub>2</sub>] y [Cd{Et<sub>2</sub>NC(S)NC(S)NEt<sub>2-k<sup>2</sup>-S,S</sub>}<sub>2</sub>], depositaron CdS hexagonal entre 350 y 500 °C [40].

El patrón de difracción de la película CdS<sub>0.04</sub>Se<sub>0.96</sub> (**TF5**) corresponde a la fase hexagonal que se encuentra ligeramente desplazado a la derecha con respecto al patrón de difracción del CdSe ICDD PDF No. 08-0459, mostrando una orientación preferencial es el plano (100). Debido a que el patrón de difracción del CdS hexagonal presenta ángulos de reflexión a mayores 2θ en comparación al CdSe hexagonal, el hecho de observar un ligero desplazamiento a la derecha de todos los planos del patrón de difracción de la película **TF5**, en conjunto con el análisis de EDX, confirma la presencia de azufre en la red cristalina del material. La presencia de un único patrón de difracción confirma la distribución homogénea de los tres elementos (Cd, Se y S) en la red cristalina, de otro modo se observaría una mezcla de dos patrones de difracción CdS y CdSe. Este material obtenido a partir del compuesto **Cd-Se,S** difiere del material obtenido a partir de [Cd{*i*Pr<sub>2</sub>P(Se)NP(S)Pr<sub>2-k<sup>2</sup>-Se,S</sub>}<sub>2</sub>] mediante AA-CVD a 500 y 525 °C y un flujo de argón de 240 sccm: ya que presentó un patrón de difracción mixto correspondiente a CdSe en fase hexagonal y trazas de CdS hexagonal, mientras que a una menor velocidad de flujo de 160 sccm y a 475 y 500 °C se observó que este análogo depositaba películas heterogéneas de CdSe hexagonal y Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub> monoclinico. El depósito del compuesto **Cd-Se,S** no generó ningún fosforo de cadmio, por lo menos en suficiente concentración para ser observada por el patrón de XRD, y se confirmó el depósito de una película delgada homogénea con fórmula CdS<sub>0.06</sub>Se<sub>0.92</sub>, fenómeno que no se había observado hasta donde sabemos al utilizar SSPs híbridos. Cabe resaltar que sólo con compuestos mixtos como [Cd{Et<sub>2</sub>NC(Se)NC(O)C<sub>10</sub>H<sub>7-k<sup>2</sup>-Se,O</sub>}<sub>2</sub>] y [Cd{Et<sub>2</sub>NC(Se)NC(O)C<sub>10</sub>H<sub>7-k<sup>2</sup>-Se,O</sub>}<sub>2</sub>]{S<sub>2</sub>CNEt<sub>2-k<sup>2</sup>-S,S</sub>} se ha reportado el depósito de películas homogéneas de CdS<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> en fase hexagonal con un alto contenido de selenio al variar el precursor utilizado y la temperatura de depósito [80].

Por otro lado, se obtuvieron tres películas ternarias (**TF2-TF4**) a partir de disoluciones de **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** en 3 diferentes relaciones molares previamente descritas en la metodología de la Sección 5.3. Las tres películas mostraron un patrón de difracción constituido por un único conjunto de picos correspondiente a la fase hexagonal, lo cual confirma la presencia de una única fase y la distribución homogénea de los elementos constituyentes en el material; las películas ternarias no mostraron la presencia de picos correspondientes a las fases CdS y CdSe

independientes. Como se puede observar en la Figura 5.6, a medida que la película se enriquece con selenio, todo el conjunto de picos se desplaza hacia la izquierda al mismo tiempo que se observa un cambio en la orientación preferencial del material, pasando del plano (002) al plano (001). La Figura 5.6 muestra únicamente el desplazamiento a la izquierda del plano (002) a medida que aumenta la concentración de selenio en el material, por lo que la posición del pico (002) en los difractogramas se desplaza de 26.72 a 26.59, 26.02, 25.58 y 25.37° a medida que la concentración de Se en  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$  incrementa de 0 (TF1) a 0.15 (TF2), 0.44 (TF3), 0.80 (TF4) y 0.96 (TF5), respectivamente. Aunque los reportes encontrados en la literatura sobre la síntesis de los materiales ternarios  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$  a partir de la mezcla de precursores es todavía escasa [80,81], los resultados reportados han mostrado que las películas obtenidas a partir de la mezcla de precursores como  $[\text{Cd}\{\text{Se}_2\text{CNEt}_2\text{-}\kappa^2\text{-S}_2\text{S}_2\}]/[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{CNEt}_2\text{-}\kappa^2\text{-S}_2\text{S}_2\}]$  también presentan una fase hexagonal y la orientación preferencial se ve modificada al variar la concentración de los calcógenos.

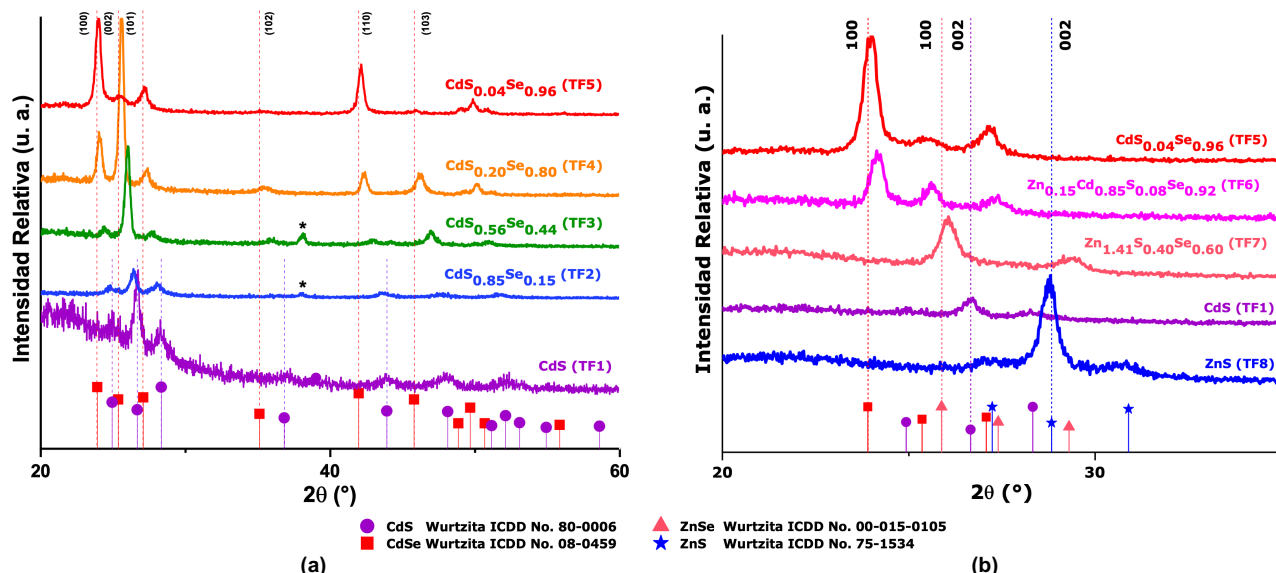


Figura 5.6 (a) Patrones de GIXRD de las películas de  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$  (TF1-TF5). (b) Patrones de GIXRD de las películas de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  (TF6) y  $\text{Zn}_y\text{Se}_{1-y}$  (TF7-TF8).

Por otro lado, en el caso de la película TF7 ( $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$ ) obtenida a partir de **Zn, Se, S**, el patrón de XRD mostró un desplazamiento a mayores valores de  $2\theta$  con respecto al patrón del ZnSe en fase hexagonal, indicando la sustitución de  $\text{Se}^{2-}$  con  $\text{S}^{2-}$  que es consistente con la contracción de la red cristalina. Los patrones de XRD de las películas ternarias  $\text{CdS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$  (TF5) y  $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$  (TF7) se obtuvieron a partir de un único precursor unimolecular, siendo los primeros ejemplos de precursores unimoleculares, hasta donde sabemos, que permiten depositar películas ternarias a partir de un único precursor además de obtener una disolución sólida ya que no hay evidencia de la presencia de selenio y/o sulfuro metálico independientes así como la presencia de fosforos metálicos y/o fósforo elemental. Es importante mencionar que el ZnSe normalmente adopta una estructura de blanda de zinc, por lo que la presencia de azufre y un contenido alto de zinc parecen esenciales para garantizar la fase wurtzita de la película  $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$  (TF7). La película de ZnS (TF8) también adoptó una estructura hexagonal. Aunque la caracterización inequívoca de la fase cristalina es complicada para películas de ZnS altamente orientadas, la fase hexagonal se confirmó en la película TF8 debido a la presencia de las reflexiones (103) y (102) las cuales son únicas para la fase hexagonal. En la película cuaternaria  $\text{Zn}_{0.15}\text{Cd}_{0.85}\text{S}_{0.08}\text{Se}_{0.92}$  (TF6), los parámetros de red calculados a partir del patrón de XRD fueron  $a = 4.259$  y  $c = 6.962$  Å. Estos valores son cercanos los parámetros de red del CdSe puro ya que los elementos Cd y Se se encuentran en mayor concentración en la película. El patrón de XRD de esta película muestra un único patrón correspondiente a la fase hexagonal, con valores de  $2\theta$  muy cercanos a los valores del CdSe. No se observó presencia de MX independientes ni tampoco la presencia de fosforos metálicos y/o fósforo elemental a pesar del contenido de 2.7 % de éste.

**MORFOLOGÍA DE SUPERFICIE.** La superficie de las películas delgadas se estudió por microscopía electrónica. La composición elemental de las 8 películas delgadas se determinó por espectroscopía de energía dispersa (EDX), los porcentajes atómicos se enlistan en la *Tabla 5.9*. Todas las películas presentaron la composición elemental

esperada, en las cuales la reacción estequiométrica metal(es):calcógeno(s) es cercana a 1:1, a excepción de la película **TF7** la cual presentó una relación Zn:calcógenos de 1.41:1 (enriquecimiento metálico).

Inicialmente se esperaba únicamente el depósito de selenuros metálicos a partir de **Cd-Se,S** y **Zn-Se,S**, sin embargo, en ambas películas se observó la presencia de azufre dentro de la red cristalina. Adicionalmente, todas las películas presentaron presencia de fósforo que no superó el 6.4 %.

Es posible observar que en la serie de películas **TF1-TF5** el porcentaje de fósforo se ve influenciado por la relación molar de los precursores unimoleculares **Cd-S,S** y **Cd-Se,S** ya que a medida que aumentó la proporción de **Cd-S,S** se observó un aumento del porcentaje de fósforo.

Tabla 5.9 Composición atómica de las películas delgadas depositadas (TF1-TF8).

Precursor(es)	Material depositado	Clave	Composición Atómica				
			% Cd	% Zn	% S	% Se	% P
<b>Cd-S,S</b>	<b>CdS</b>	<b>TF1</b>	47.9	–	48.3	–	3.8
<b>Cd-S,S:Cd-Se:S 10:1</b>	<b>CdS<sub>0.85</sub>Se<sub>0.15</sub></b>	<b>TF2</b>	47.9	–	41.5	7.3	3.3
<b>Cd-S,S:Cd-Se:S 3:1</b>	<b>CdS<sub>0.56</sub>Se<sub>0.44</sub></b>	<b>TF3</b>	47.8	–	27.6	21.6	3.0
<b>Cd-S,S:Cd-Se:S 1:1</b>	<b>CdS<sub>0.20</sub>Se<sub>0.80</sub></b>	<b>TF4</b>	47.9	–	9.9	39.7	2.5
<b>Cd-Se,S</b>	<b>CdS<sub>0.04</sub>Se<sub>0.96</sub></b>	<b>TF5</b>	47.8	–	1.8	48.3	2.1
<b>Zn-S,S:Cd-Se,S 1:1</b>	<b>Zn<sub>0.15</sub>Cd<sub>0.85</sub>S<sub>0.08</sub>Se<sub>0.92</sub></b>	<b>TF6</b>	40.6	7.3	4.0	45.4	2.7
<b>Zn-Se,S</b>	<b>Zn<sub>1.41</sub>S<sub>0.40</sub>Se<sub>0.60</sub></b>	<b>TF7</b>	–	56.0	15.8	23.9	4.3
<b>Zn-S,S</b>	<b>ZnS</b>	<b>TF8</b>	–	48.9	44.7	–	6.4

Adicionalmente, mediante EDX y microscopía electrónica de barrido y transición se obtuvieron mapeos elementales de las películas delgadas **TF1-TF5** (CdS<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>) (Figura 5.7). Las 5 películas mostraron una distribución homogénea de todos los elementos, lo cual confirma la obtención de disoluciones sólidas en las 4 películas ternarias.

La película delgada de CdS<sub>0.04</sub>Se<sub>0.96</sub> (**TF5**) nuevamente mostró un depósito homogéneo. En una primera imagen es posible observar que la película está constituida por tubos/hilos (Figura 5.7e), sin embargo, al acercarse es posible observar que el depósito está constituido de partículas piramidales de base triangular, la base triangular es indicio del crecimiento de la partícula a lo largo del plano (100), adicionalmente, es posible observar que las partículas piramidales se han aglomerado. Es conocido que el eje *c* de la fase wurtzita está polarizado. El plano basal podría terminar por iones Cd o X, lo cual resultaría en la polarización de las pirámides con el momento dipolar perpendicular al plano basal. La atracción inducida por la polarización entre las pirámides hacen que formen pares en configuraciones punta a punta o plano base a plano base. Las micrografías muestran que las partículas piramidales se aglomeran en filas con configuración tip-to-tip [82]. La misma observación es posible hacer en la película de Zn<sub>1.41</sub>S<sub>0.40</sub>Se<sub>0.60</sub> (**TF7**) ya que la película presenta un patrón hexagonal y una orientación preferencial a lo largo del plano (002) (Figura 5.7).

Pasando a la imagen SEM de la película cuaternaria Zn<sub>0.15</sub>Cd<sub>0.85</sub>S<sub>0.08</sub>Se<sub>0.92</sub> (**TF6**), es posible observar que el material está constituido por partículas esféricas. No fue posible obtener una imagen de mejor calidad de esta película.

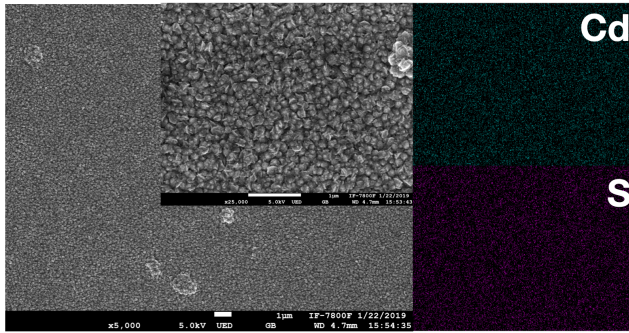
**ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO UV-Vis.** Las mediciones de UV-Vis se realizaron a temperatura ambiente para determinar el *bandgap* ( $E_g$ ) de las muestras. La relación entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) se pueden determinar mediante el uso de la relación de Tauc,  $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/m}$  [83]. Los mejores ajustes se presentaron con  $m = 2$  (*bandgap* directo), y los valores de  $E_g$ , en electronvolts (eV), se estimaron mediante extrapolación de la parte lineal de las gráficas.

La Figura 5.8 muestra las gráficas correspondientes a las películas **TF1-TF5**, en las cuales se observó una disminución del  $E_g$  con el aumento de la concentración de Se.  $E_g$  de CdS<sub>0.04</sub>Se<sub>0.96</sub> es ligeramente superior al valor esperado del CdSe en tamaño volumétrico ( $E_g = 1.73$  eV [89]) debido principalmente a la presencia de azufre y al tamaño nanométrico de las películas, adicionalmente, la película de CdS presentó  $E_g$  interior al esperado para el CdS en tamaño volumétrico ( $E_g = 2.57$  eV [87]) debido principalmente a la presencia de otras entidades y defectos en el material.

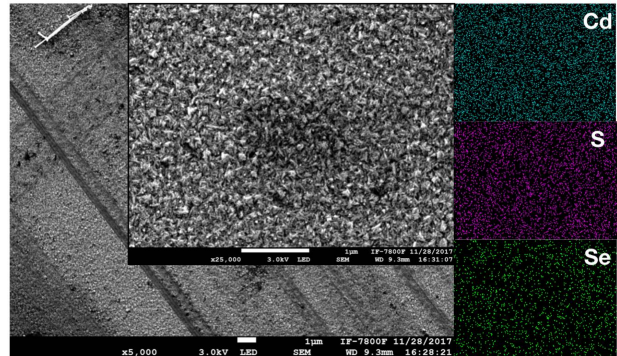
Por otro lado, el  $E_g$  estimado de las películas ZnS y Zn<sub>1.41</sub>S<sub>0.40</sub>Se<sub>0.60</sub> fue 3.90 y 2.81 eV, respectivamente. El  $E_g$  estimado para el ZnS correlaciona con el  $E_g$  esperado para el ZnS hexagonal en tamaño volumétrico ( $E_g = 3.91$  eV [88]), mientras el  $E_g$  del Zn<sub>1.41</sub>S<sub>0.40</sub>Se<sub>0.60</sub> es superior al  $E_g$  del ZnSe esperado ( $E_g = 2.70$  eV [90]) debido principalmente a la presencia de un alto contenido de azufre. La película cuaternaria Zn<sub>0.15</sub>Cd<sub>0.85</sub>S<sub>0.08</sub>Se<sub>0.92</sub> presentó un  $E_g$  de 2.05 eV debido a su alto contenido de cadmio y selenio. Todos los *bandgaps* estimados se corroboraron a partir de la primera derivada de la transmitancia (dT/dE).



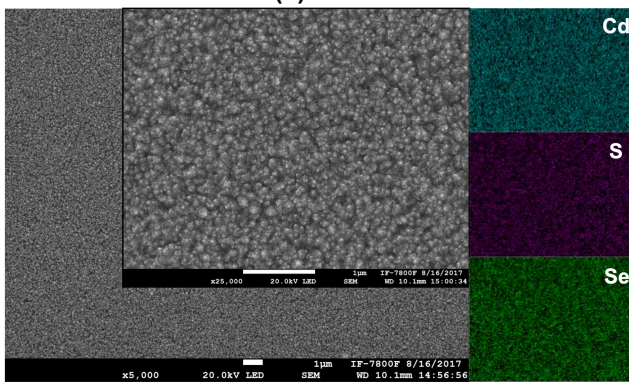
Cabe destacar que todas las películas obtenidas a partir de 2 precursores unimoleculares mostraron una variación continua de la composición, y por lo tanto del bandgap, a lo largo de los 14 substratos, presentado los primeros substratos una mayor composición en selenio en las películas  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$ .



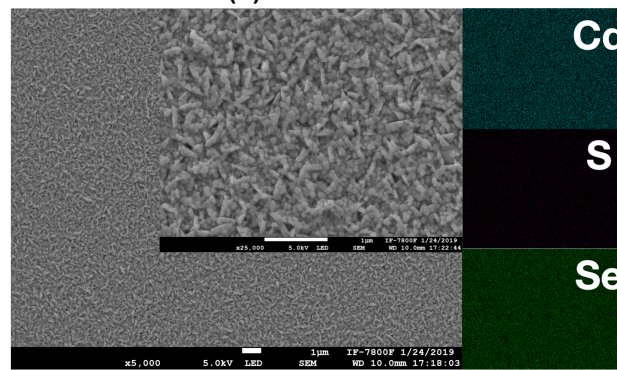
(a)  $\text{CdS}$



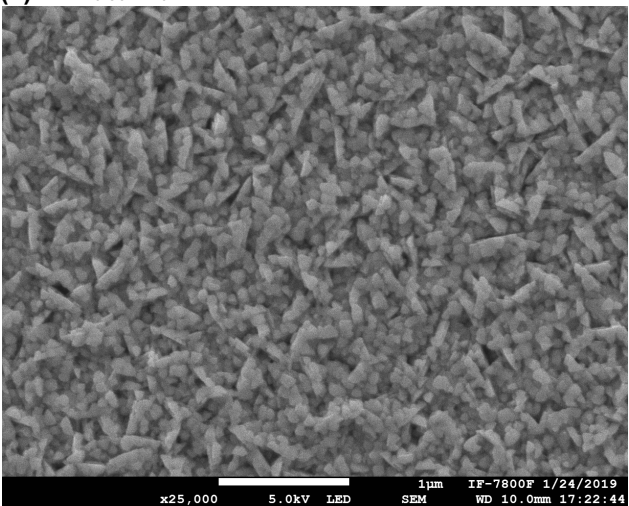
(b)  $\text{CdS}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$



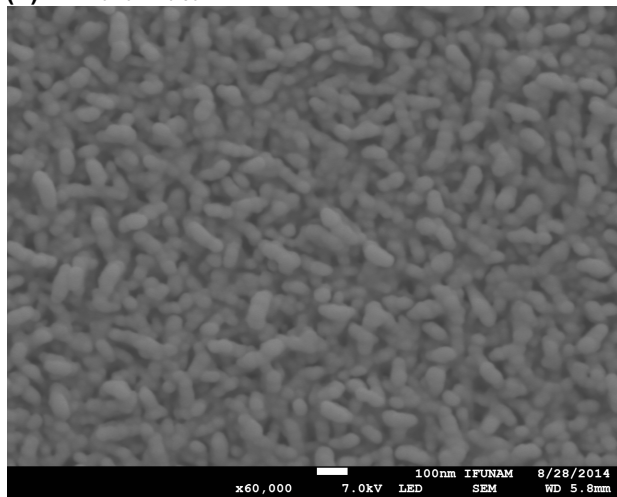
(c)  $\text{CdS}_{0.56}\text{Se}_{0.44}$



(d)  $\text{CdS}_{0.20}\text{Se}_{0.80}$



(e)  $\text{CdS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$



(f)  $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$

Figura 5.7 (a-e) Imágenes STEM y mapeo de análisis elemental de las películas de  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$ . (f) Imagen SEM de la películas de  $\text{Zn}_{1.41}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$ .

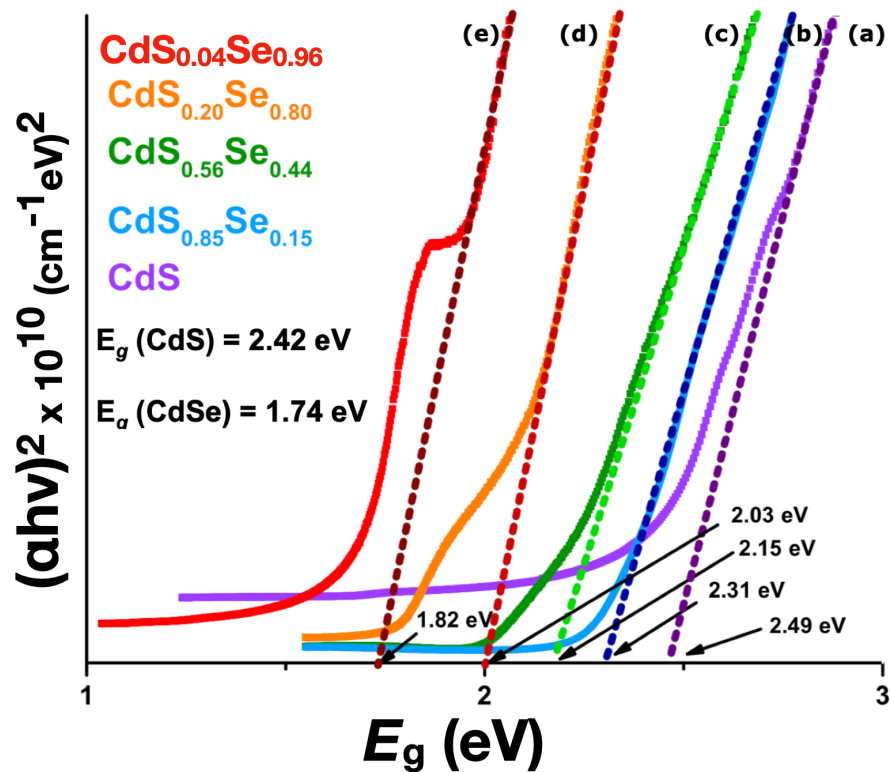


Figura 5.8 Gráficas de Tauc ( $E_g$ ) de las películas ternarias  $CdS_ySe_{1-y}$ .

**ESPECTROSCOPIA RAMAN.** Se analizan únicamente los espectros Raman de las películas **TF1**, **TF3-TF5** obtenidos con un láser de 632.8 nm. Los espectros de las películas **TF2**, **TF6** y **TF7** no mostraron señales probablemente debido a un bajo grosor de la película, la energía del láser y/o la fotoluminiscencia del material que evitó observar las señales.

Los espectros Raman de las cuatro **TF1**, **TF3-TF5** (Figura 5.9) exhibieron un modo óptico longitudinal (LO1) alrededor de  $200\text{ cm}^{-1}$  asignado al CdSe, mientras que el modo óptico longitudinal LO2 alrededor de  $300\text{ cm}^{-1}$  se asignó al CdS. Se observó que, conforme la concentración de Se variaba de 0 a 0.96, LO1 se desplaza a mayores números de onda, mientras LO2 se desplazaba a menores números de onda. Los modos LO1 + LO2 en las películas ternarias (**TF3-TF5**) indicaron que éstas eran disoluciones sólidas. Adicionalmente, los sobretonos de LO1 y LO2 se observaron en todos los espectros.

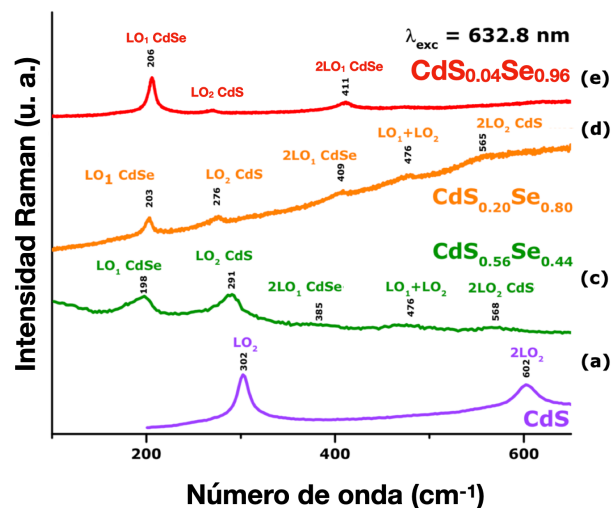


Figura 5.9 Espectros Raman de las películas ternarias  $CdS_ySe_{1-y}$ .

**ESTUDIOS DE FOTOLUMINISCENCIA.** Se obtuvieron espectros de fotoluminiscencia de las películas delgadas a temperatura ambiente utilizando un longitud de excitación de 488 nm. Los espectros de fotoluminiscencia de las películas **TF1**, **TF3-TF5** se muestran en la *Figura 5.10* y muestran bandas anchas con máximos de longitudes de emisión menores los *bandgaps* previamente calculados por UV-Vis. Nuevamente es posible observar un aumento en longitud de onda de emisión a medida que el contenido de selenio disminuye y el contenido de azufre aumenta. Por otro lado, se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de las películas  $Zn_{1.41}S_{0.40}Se_{0.60}$  (**TF7**) y ZnS (**TF8**), los cuales mostraron bandas de emisión muy anchas localizadas en 587 (2.11 eV). Las señales de fotoluminiscencia se pueden descomponer en al menos 3 bandas, las cuales pueden asociarse con diferentes procesos de recombinación radiativos de los acarreadores de carga producidos por irradiación banda-banda [84,85]. Estas bandas pueden ser atribuirse a la generación de trampas dentro de la brecha energética debido a la presencia de vacancias e intersticios de zinc y azufre, así como la presencia de agentes dopantes e impurezas como es el caso del fósforo.

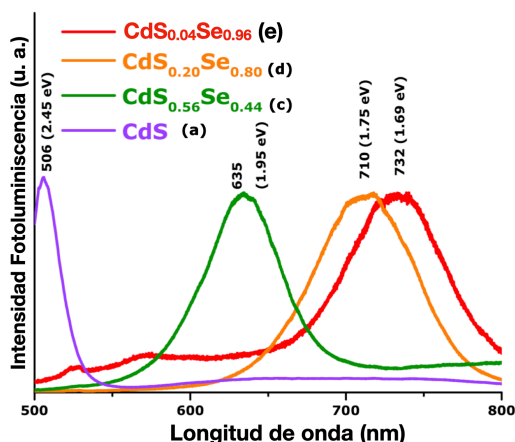


Figura 5.10 Espectros de fotoluminiscencia de las películas ternarias  $CdS_ySe_{1-y}$ .

En resumen, se llevó a cabo el depósito y caracterización de 8 películas delgadas de  $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ : (1) El primer conjunto de películas delgadas consistió en el depósito de 5 películas delgadas de  $CdS_ySe_{1-y}$ . Las películas de **CdS** (**TF1**) y **CdS<sub>0.04</sub>Se<sub>0.96</sub>** (**TF5**) se obtuvieron a partir de un solo precursor unimolecular mientras las películas **TF2-TF4** se depositaron a partir de diferentes relaciones molares de **Cd-S,S** y **Cd-Se,S**. Las 5 películas presentaron una fase hexagonal y una morfología homogénea y nanoestructurada, adicionalmente se confirmó la formación de disoluciones sólidas (**TF2-TF5**) ya que en todos los casos se observó un único conjunto de reflexiones correspondientes con la fase hexagonal, cabe destacar que el patrón de difracción se desplazó a menor  $2\theta$  a medida que el contenido de selenio aumentó en la disolución sólida. Los mapeos elementales por EDX y espectroscopía Raman permitieron corroborar la formación de las disoluciones sólidas. Asimismo, fue posible modular el *bandgap* del material mediante la variación del contenido de azufre y selenio en un intervalo de 1.82 a 2.49 eV. Los espectros de fotoluminiscencia permitieron observar la emisión banda a banda de las 5 películas. (2) En un segundo bloque de películas, a partir de los precursores **Zn-S,S** y **Cd-Se,S** en relación 1:1 fue posible depositar una película cuaternaria de composición  $Zn_{0.15}Cd_{0.85}S_{0.08}Se_{0.92}$  la cual presentó un único conjunto de reflexiones correspondiente a la fase hexagonal, por lo que es posible obtener una disolución sólida. El *bandgap* de este material se estimó en 2.05 eV. (3) Por último, se llevó a cabo el depósito de las películas de  $Zn_{1.41}S_{0.40}Se_{0.60}$  (**TF7**) a partir de únicamente **Zn-Se,S** y **ZnS** (**TF8**) a partir de **Zn-S,S**, que presentaron un único patrón de difracción correspondiente a la fase hexagonal. Cabe destacar que ambas películas presentaron un enriquecimiento por zinc que se reflejó en ligeros desplazamientos en los patrones de difracción además de observar la emisión de luz por parte del material a energías inferiores a las esperadas como consecuencia principalmente de la presencia de vacancias de los calcógenos.

## 6.- CONCLUSIONES

A través de tres reacciones consecutivas, oxidación, sustitución y adición, se logró la síntesis de dos ligandos mixtos tipo PNC con fórmula general  $Pr_2P(X)NHC(S)NC_5H_{10}$  ( $X = S, Se$ ). Los distintos métodos de caracterización mostraron que estas moléculas se encontraban predominante en una estructura tautomérica amido tanto en disolución como en estado sólido.

La formación de los compuestos de coordinación  $[M\{Pr_2P(X)NC(S)NC_5H_{10-k^2-X,S}\}_2]$  ( $M = Zn, Cd$ ;  $X = S, Se$ ) se llevó a cabo mediante la reacción entre el dialquilmetalico correspondiente y el protoligante en relación 1:2. Los métodos de caracterización empleados mostraron la formación de bisquelatos con geometría tetraédrica distorsionada y una redistribución de la densidad electrónica a lo largo de los metalociclos.

Mediante los análisis TGA/DSC simultáneos se corroboró que los complejos descompusieron en un sólo paso generando una masa residual que está relacionada con el respondiente calcogenuro de metalico, mostrando su viabilidad como precursores unimoleculares.

Se llevó a cabo el depósito de 8 películas delgadas mediante AA-CVD a 450 °C a partir de los precursores unimoleculares propuestos. El conjunto de películas consistió de 2 películas binarias MS, 5 películas ternarias  $MS_ySe_{1-y}$  y una película cuaternaria  $Zn_{0.15}Cd_{0.85}S_{0.08}Se_{0.92}$ . Todas las películas presentaron un depósito homogéneo constituido de partículas nanoestructuradas de los calcogenuros metálicos en fase hexagonal, así como la presencia de fósforo no mayor al 6.4 % en todas las películas y la estequiometría nominal esperada en la mayoría de los casos con excepción del enriquecimiento metalico en ZnS y  $Zn_{1.41}S_{0.40}Se_{0.60}$ . El depósito de disoluciones sólidas se corroboró con las técnicas utilizadas. Cabe destacar el depósito de 2 películas delgadas ternarias  $MS_ySe_{1-y}$  a partir de un único precursor unimolecular. Finalmente, la elección del precursor o precursores utilizados permitió la variación de la composición de las películas delgadas y con ello, la modulación de las propiedades ópticas de los materiales semiconductores depositados.

## 7.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Utama, M. I. B.; Zhang, J.; Chen, R.; Xu, X.; Li, D.; Sun, H.; Xiong, Q. *Nanoscale* **2012**, 4, 1422-1435.
- [2] Lu, J.; Liu, H.; Zhang, X.; Sow, C. H. *Nanoscale* **2018**, 10, 17456-17476.
- [3] (a) Malik, M. A.; Afzaal, M.; O'Brien, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417-4446; (b) Knapp, C. E.; Carmalt, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1036-1064; (c) Khan, M. D.; Malik, M. A.; Revaprasadu, N. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 388, 24-47; (d) Fan, D.; Afzaal, M.; Mallik, M. A.; Nguyen, C. Q.; O'Brien, P.; Thomas, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1878-1888; (e) Afzaal, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4031-4040. (f) Baig, N.; Kammakakam, I.; Falath, W.; Kammakakam, I. *Mater. Adv.* **2021**, 2, 1821-1871.
- [4] Afzaal, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4031-4040.
- [5] Jie, J.; Zhang, W.; Bello, I.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T. *Nano Today* **2010**, 5, 313-336.
- [6] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2834-2860.
- [7] Chen, L.-J.; Dai, J.-H. *Opt. Mater.* **2017**, 64, 356-360.
- [8] Mendil, R.; Ayadi, Z. B.; Vázquez-Vázquez, C.; López-Quintela, M. A.; Djessas, K. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2018**, 29, 10656-10662.
- [9] Yang, G.; Zhong, H.; Bai, Z.; Liu, R.; Zou, B. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2, 885-891.
- [10] Zhang, Q.; Xing, X.; Zhou, X.; Ziong, X.; Zhai, T. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1600877-1600883.
- [11] Kwon, S. J.; Jeong, H.-M.; Jung, K.; Ko, D.-H.; Ko, H.; Han, I.-K.; Kim, G. T.; Park, J.-G. *ACS Nano* **2015**, 9, 5486-5499.
- [12] Veith, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 0, 2405-2412.
- [13] Ramasamy, K.; Kuznetsov, V. L.; Gopal, K.; Malik, M. A.; Raftery, J.; Edwards, P. P.; O'Brien, P. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 266-276.
- [14] Rojas-Montoya, I. D.; Santana-Silva, A.; García-Montalvo, V.; Muñoz-Hernández, M.-Á.; Rivera, M. *New J. Chem.* **2014**, 38, 4702-4710.
- [15] Flores-Romero, V.; García-Guzmán, O. L.; Aguirre-Bautista, A.; Rojas-Montoya I. D.; García-Montalvo, V.; Rivera M.; Jiménez-Sandoval, O.; Muñoz-Hernández, M.-Á.; Hernández-Ortega, S. *New J. Chem.* **2020**, 44, 10367-10379.
- [16] [(a) Yu, P. Y.; Cardona, M. (2010) *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* 4a edición. Berlín, Alemania: Springer-Verlag, 1-5.
- [17] Lutz, J.; Schlangenotto, H.; Scheuermann, U.; Doncker, R. D. (2018) *Semiconductor Power Devices: Physics, Characteristics, Reliability* 2a edición. Cham, Suiza: Springer-Verlag, 21-24.
- [18] Böer, K. W.; Pohl, U. W. (2018) *Semiconductor Physics* Cham, Suiza: Springer-Verlag, 3-8.
- [19] Ho, M. Q. (2015) "Colloidal Synthesis and Optical Characterizations of Semiconductor Nanocrystals from Nontoxic Elements" (Tesis doctoral). Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia, Estados Unidos.
- [20] Lisensky, G. C.; Penn, R.; Geselbracht, M. J.; Ellis, A. B. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 151-156.
- [21] Koenig, E.; Jacobs, A.; Lisensky, G. *J. Chem. Educ.* **2017**, 94, 738-742.
- [22] Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3843-3858.
- [23] Gómez, D. E.; Califano, M.; Mulvaney, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4989-5011.



- [24] Smith, A. M.; Nie, S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 190-200.
- [25] Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 724-803.
- [26] Wu, Z.; Yang, S.; Wu, W. *Nanoscale* **2016**, *8*, 1237-1259.
- [27] Winkler, L. D.; Arceo, J. F.; Hughes, W. C.; DeGraff, B. A.; Augustine, B. H. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1700-1702.
- [28] Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13239.
- [29] Groeneveld, E.; Delerue, C.; Allan, G.; Niquet, Y.-M.; Donegá, C. de M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23160-23167.
- [30] Koole, R.; Groeneveld, E.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A.; Donegá, C. de M. (2014) "Size Effects on Semiconductor Nanoparticles". Donegá, C. de M. (Ed.) *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*. Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag, 13-51.
- [31] Liu, Y.; Zapien, J. A.; Shan, Y. Y.; Geng, C.-Y.; Lee, C. S.; Lee, S.-T. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1372-1377.
- [32] Deng, K.; Li, L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2619-2635.
- [33] Xiao, F.-X.; Pagliaro, M.; Xu, Y.-J.; Liu, B. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3088-3121.
- [34] MacInnes, A. N.; Power, M. B.; Hepp, A. F.; Barron, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 95-104.
- [35] L. McElwee-White, *Dalton Trans.* **2006**, 5327-5333.
- [36] Sarker, J. C.; Hogarth, G. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 6057-6123.
- [37] Afzaal, M.; Aucott, S. M.; Crouch, D.; O'Brien, P.; Woollins, J. D.; Park, J.-H. *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 187-189.
- [38] Afzaal, M.; Crouch, D.; Malik, M. A.; Motevalli, M.; O'Brien, P.; Park, J.-H. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 639-640.
- [39] Oyetunde, T.; Afzaal, M.; Vincent, M. A.; O'Brien, P. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1436-1442.
- [40] Ramasamy, K.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, 1145, MM04-40.
- [41] Ramasamy, K.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J.; Helliwell, M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6328-6340.
- [42] (a) Ramasamy, K.; Malik, M. A.; Helliwell, M.; Raftery, J.; O'Brien, P. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1471-1481; (b) M. A. Bhide, C. J. Carmalt and C. E. Knapp, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 5501-5508; (c) R. Nomura, Y. Seki and H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 765-766; (d) R. Nomura, Y. Seki and H. Matsuda, *Thin Solid Films*, 1992, **209**, 145-147; (e) J. A. Hollingsworth, A. F. Hepp and W. E. Buhro, *Chem. Vap. Depos.*, 1999, **5**, 105-108. (f) K. K. Banger, J. D. Harris, J. E. Cowen and A. F. Hepp, *Thin Solid Films*, 2002, **403-404**, 390-395. (g) K. K. Banger, M. H.-C. Jin, J. D. Harris, P. E. Fanwick and A. F. Hepp, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7713-7715. (h) J. A. Hollingsworth, K. K. Banger, M. H.-C. Jin, J. D. Harris, J. E. Cowen, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, W. E. Buhro and A. F. Hepp, *Thin Solid Films*, 2003, **431-432**, 63-67. (i) S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, K. K. Banger and A. F. Hepp, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3142-3147. (j) H. Singh, P. Singh, R. Singh, J. Sharma, A. P. Singh, A. Kumar and A. Thakur, *Heliyon*, 2019, **5**, e02933. (k) M. Nowotny, S. Foro, S. Heinschke, R. C. Hoffmann and J. J. Schneider, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 512-519. (l) M. W. DeGroot, N. J. Taylor and J. F. Corrigan, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5447-5458. (m) M. W. DeGroot, H. Rösner and J. F. Corrigan, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 1547-1554. (n) M. Bhide, K. L. Mears, C. J. Carmalt and C. E. Knapp, *Chem. Sci.*, DOI:10.1039/d1sc01846a.
- [43] M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J.-H. H. Park, J. D. Woollins, P. O'Brien, J.-H. Park and J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 171-177.
- [44] T. Oyetunde, M. Afzaal, M. A. Vincent and P. O'Brien, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 18603-18609.
- [45] A. Panneerselvam, G. Periyasamy, K. Ramasamy, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, N. A. Burton, J. Waters and B. E. van Dongen, *Dalt. Trans.*, 2010, **39**, 6080-6091.
- [46] A. Panneerselvam, C. Q. Nguyen, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 419-427.
- [47] S. D. Robertson, T. Chivers, J. Akhtar, M. Afzaal and P. O'Brien, *Dalt. Trans.*, 2008, 7004-7011.
- [48] T. E. Ezenwa, P. D. McNaughten, J. Raftery, D. J. Lewis and P. O'Brien, *Dalt. Trans.*, 2018, **47**, 16938-16943.
- [49] Z. Ali, N. E. Richey, D. C. Bock, K. A. Abboud, J. Akhtar, M. Sher and L. McElwee-White, *Dalt. Trans.*, 2018, **47**, 2719-2726.
- [50] K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *Dalt. Trans.*, 2010, **39**, 1460-1463.
- [51] S. A. Saah, M. D. Khan, P. D. McNaughten, J. A. M. Awudza, N. Revaprasadu and P. O'Brien, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 16602-16607.
- [52] A. L. Abdelhady, M. A. Malik and P. O'Brien, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2014, **24**, 226-240.
- [53] J. C. Bruce, N. Revaprasadu and K. R. Koch, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1647-1653.
- [54] M. G. Babashkina, D. A. Safin, K. Robeyns and Y. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 1160-1166.
- [55] M. G. Babashkina, D. A. Safin and Y. Garcia, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 2234-2236.
- [56] M. G. Babashkina, D. A. Safin, M. P. Mitoraj, F. Sagan, M. Bolte and A. Klein, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 3287-3296.



- [57] D. A. Safin, P. S. Mdluli, N. Revaprasadu, K. Ahmad, M. Afzaal, M. Helliwell, P. O'Brien, E. R. Shakirova, M. G. Babashkina and A. Klein, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4233–4240.
- [58] Cupertino, D. C.; Keyte, R. W.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4219–4226.
- [59] Necas, M.; Foreman, M. R. St J.; Marek, J.; Woollins, J. D.; Novosad, J. *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1256–1263.
- [60] (a) Montiel-Palma, V.; Huitrón-Rattinger, E.; Cortés-Llamas, S.; Muñoz-Herández, M.-A.; García-Montalvo, V.; López-Honorato, E.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *18*, 3743–3750. (b) Sokolov, F. D.; Brusko, V. V.; Zabirov, N. G.; Cherkasov, R. A. *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 27–42.
- [61] Birdsall, D. J.; Green, J.; Ly, T. Q.; Novosad, J.; Necas, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollis, J. D.; Zak, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1445–1452.
- [62] (a) Emsley, K.; Williams, J. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1576–1581. (b) Postolachi, R.; Danac, R.; Buurma, N. J.; Pui, A. Balan, M.; Shova, S.; Deleanu, C. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17260–17270.
- [63] Cupertino, D.; Keyte, R.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2695–2697.
- [64] (a) Cupertino, D.; Birdsall, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 1–7. (b) Öztopcu, Ö.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7008–7021.
- [65] Kühn, O. (2008) *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag, 7–8.
- [66] Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [67] Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Bolte, M.; Klein, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 678–681.
- [68] Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Bolte, M.; Srebro, M.; Mitoraj, M.; Uthe, A.; Klein, A.; Köckerling, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3142–3153.
- [69] (b) Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Srebro, M.; Kubisiak, P.; Mitoraj, M. P.; Bolte, M.; Garcia, Y. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5321–5327.
- [70] Ritch, J. S.; Chivers, T.; Eisler, D. J.; Tuononen, H. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4643–4653.
- [71] Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Bolte, M.; Garcia, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3223–3232.
- [72] Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Kulcsar, M.; Light, M. E.; Silvestru, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 153–160.
- [73] Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362–7373.
- [74] Jia, G.; Puddephatt, R. J.; Vittal, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 211–217.
- [75] Safin, D. A.; Bolte, M.; Babashkina, M. G.; Kozlowski, H. *Polyhedron* **2010**, *29*, 488–492.
- [76] (a) Safin, D. A.; Babashkina, M. G.; Bolte, M.; Mitoraj, M. P.; Klein, A. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14101–14109. (b) F. D. Sokolov, D. A. Safin, N. G. Zabirov, V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov and I. A. Litvinov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, *5*, 2027–2034. (c) D. A. Safin, A. Klein, M. G. Babashkina, H. Nöth, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, H. Kozlowski, H. Nöth, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov and H. Kozlowski, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1504–1510. (d) V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, M. López-Cardoso, G. Espinosa-Pérez and R. Cea-Olivares, *Dalton Trans.* **1997**, 1025–1029.
- [77] Nourbakhsh, Z. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *505*, 698.
- [78] A.H. Eid, M.B. Seddek, A.M. Salem, T.M. Dahy, *Vacuum* **2009**, *83*, 401.
- [79] Oyetunde, D.; Afzaal, M.; Vincent, M. A.; Hillier, I. H.; O'Brien, P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2052–2054.
- [80] Ezenwa, E. T. (2016) “*N,N*-diethyl-*N'*-naphthoylacetylchalcogoureatometal(II) complexes as precursors for ternary metal chalcogenide thin films via AACVD” (tesis doctoral). The University of Manchester, Manchester, Reino Unido.
- [81] Kevin, P.; Alghamdi, Y. G.; Lewis, D. J.; Malik, M. A. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *40*, 848–854.
- [82] Cheng, Y.; Wang, Y.; Bao, F.; Chen, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9448–9451.
- [83] Hassanién, A. S.; Akl, A. A. *Superlattices Microstruct.* **2016**, *89*, 153–169.
- [84] Zhao, H.; Liu, W.; Zhu, J.; Shen, X.; Xiong, L.; Li, Y.; Li, X.; Liu, J.; Wang, R.; Jin, C.; Yu, R. *High Press. Res.* **2015**, *35*, 9–15.
- [85] Kurbatov, D.; Opamasyuk, A.; Kshnyakina, S.; Myelnik, V.; Nesprava, V. *Rom. Rep. Phys.* **2010**, *55*, 213–219.
- [86] (a) C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 10086–10097. (b) S. Singh and K. M. Ryan, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 3141–3148.
- [87] Abdolahzadeh Ziabari, A.; Ghosi, F. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 249–262.
- [88] Sullivan, H. S. I.; Parish, J. D.; Thongchai, P.; Kociok-Köhn, G.; Hill, M. S.; Johnson, A. L. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2784–2797.
- [89] Siddiqui, F. Y.; Shaikh, S. U.; Desale, D. J.; Upadhye, D. S.; Mahajan, S. V.; Ghule, A. V.; Varshney, P.; Han, S.-H.; Sharma R. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *27*, 404–411.
- [90] Al-Kuhaili, M. F.; Kayani, A.; Durrani, S. M. A.; Bakhtiari, I. A.; Haider, M. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5366–5372.